

动态挤出 HDPE/CaCO₃ 体系的聚集态结构与力学性能研究*

周南桥 徐 文 张志洪

(华南理工大学聚合物新型成型装备国家工程研究中心, 广州 510640)

摘要 利用 SJDD-260 型电磁动态塑化挤出机在不同的振动条件下分别挤出组分不同的微米级 CaCO₃ 填充高密度聚乙烯 (HDPE) 体系, 运用不同的测试方法对 HDPE/CaCO₃ 体系聚集态结构和力学性能进行分析, 研究了振动场对 HDPE/CaCO₃ 体系的聚集态结构和力学性能的响应规律, 并对此响应规律进行了解释。

关键词 动态挤出 高密度聚乙烯 微米 CaCO₃ 填充体系 力学性能 聚集态结构

在聚合物加工时加入一定量的无机填料, 不仅能降低聚合物制品的成本, 而且可赋予聚合物许多优良性能, 扩大其应用范围, 因此聚合物填充体系在塑料制品加工中占有很大比例, 其中 CaCO₃ 是塑料工业中应用最为广泛的一种填料^[1~4]。

笔者利用 SJDD-260 型电磁动态塑化挤出机在不同的振动条件下挤出 CaCO₃ 填充高密度聚乙烯 (HDPE) 体系, 并对 HDPE/CaCO₃ 体系的聚集态结构和力学性能进行了测试与分析, 研究了 HDPE/CaCO₃ 体系在振动力场作用下的聚集态结构和力学性能的响应规律, 并解释其原因, 从而进一步完善电磁动态成型理论, 以指导实际生产。

1 实验部分

1.1 原材料

HDPE: 5000S, 熔体流动速率为 0.8968 g/(10 min), 湖南石油化学有限公司;

微米级 CaCO₃: BT-3, 广东恩平燕华化工实业有限公司。

1.2 设备及仪器

电磁动态塑化挤出机: SJDD-260 型, 自制;
高速混合机: GH-10DY 型, 北京市塑料机械厂;

压光机: 自制;
台式电子万能材料试验机: 5566 型, 美国 Instron 公司;

摆锤冲击试验机: POE2000 型, 美国 Instron 公司;

差示扫描量热 (DSC) 仪: DSC204C 型, 德国 Netzch 公司;

扫描电子显微镜 (SEM): XL-30 型, 荷兰飞利浦电子光学有限公司。

1.3 试样制备

将 CaCO₃ 放入烘箱中, 在 75℃ 下干燥 2 h, 然后

以质量分数分别为 20%、30%、40% 的配比与 HDPE 在高速混合机中混合 5 min, 得到 HDPE 与 CaCO₃ 的初步混合物, 经造粒、烘干后加入到电磁动态塑化挤出机上进行塑化, 经由片材口模后呈片状挤出, 再由压光机冷却定型后制得厚度均一的 CaCO₃ 含量不同的 HDPE/CaCO₃ (80/20、70/30、60/40) 片材, 最后裁切成试样。

挤出片材过程中的振动参数如表 1 所示。

表 1 挤出 HDPE/CaCO₃ 片材的振动参数

项目	频率 f/Hz				
	0	2	6	10	14
振幅 $A/\mu\text{m}$	0	80	80	40 60 80 100	80

1.4 性能测试

力学性能: 拉伸性能按 GB/T 16421-1996 测试, 拉伸速率 100 mm/min; 冲击性能按 GB/T 16420-1996 测试。环境温度均为 23℃, 湿度均为 55%, 每种振动条件下挤出的片材沿着纵向和横向各裁 5 个试样进行测试, 取测试结果平均值作为该种振动条件下纵向和横向的最后结果。

聚集态结构: DSC 测试在 N₂ 气氛下以 10℃/min 速率从 30℃ 升温至 180℃, 试样质量 4~6 mg; SEM 分析将试样在液氮中脆断, 断面喷金后观察。

2 结果与讨论

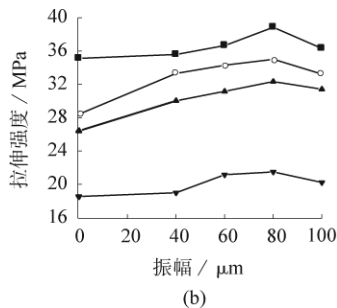
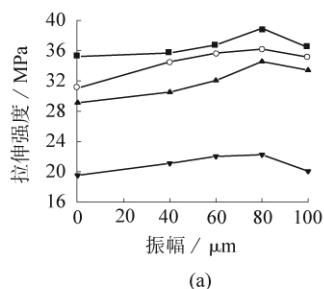
2.1 振动力场对 HDPE/CaCO₃ 体系力学性能的影响

(1) 拉伸强度

图 1、图 2 示出 CaCO₃ 含量不同时 HDPE/CaCO₃ 体系纵横向拉伸强度与振幅和频率的关系。

* 国家自然科学基金资助项目 (10472034)、国家自然科学基金重大项目 (10590351)

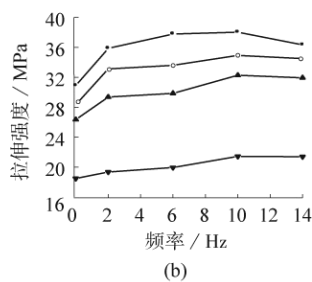
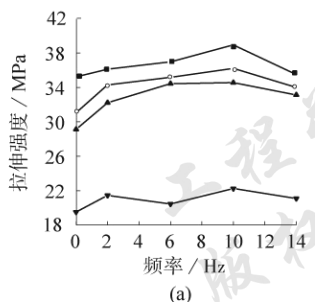
收稿日期: 2005-11-16



■—纯HDPE; ○—CaCO₃ 20%; ▲—CaCO₃ 30%; ▼—CaCO₃ 40%

a—纵向; b—横向

图1 在频率 10 Hz 下 CaCO₃ 含量不同时纵横向拉伸强度与振幅的关系



■—纯HDPE; ○—CaCO₃ 20%; ▲—CaCO₃ 30%; ▼—CaCO₃ 40%

a—纵向; b—横向

图2 在振幅 80 μm 下 CaCO₃ 含量不同时纵横向拉伸强度与频率的关系

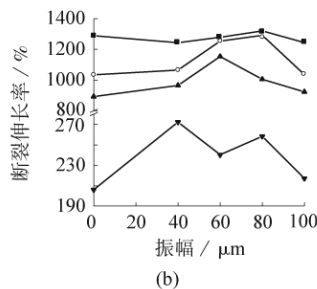
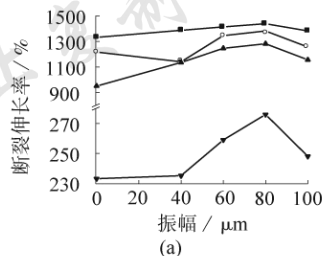
从图1、图2可以看出,无论在稳态还是在动态条件下挤出的HDPE/CaCO₃体系的纵横向拉伸强度都比纯HDPE的低,并且拉伸强度随着CaCO₃含量的增加而减小。当CaCO₃含量达到40%时,HDPE/CaCO₃体系的纵横向拉伸强度已明显降低。这是因为在填充聚合物材料的受力截面上基体树脂的面积必然小于纯树脂构成的材料,而且基体大分子与填

料小分子之间的作用力远低于纯基体大分子之间的作用力,所以在外力作用下基体树脂被从填料颗粒表面拉开,一般填充聚合物材料的拉伸强度较未填充体系有所降低。填料粒径越大,含量越高,拉伸强度就越小。

由图1、图2还可看出,HDPE/CaCO₃体系的拉伸强度对于振动力场的响应存在一定的规律性。在振动挤出时,3种HDPE/CaCO₃体系的纵、横向拉伸强度都有一个最大值,即振动参数与拉伸强度有一个最佳匹配关系。HDPE/CaCO₃体系的横向拉伸强度增加率比纵向的要大。横向拉伸强度增大是由于塑化挤出过程中,聚合物大分子链沿螺槽方向流动取向与螺杆轴向振动使大分子链沿轴向方向取向,其结果导致大分子链发生多向取向,形成网络结构^[5]。

(2) 断裂伸长率

图3、图4示出CaCO₃含量不同时HDPE/CaCO₃体系纵横向断裂伸长率与振幅和频率的关系。



■—纯HDPE; ○—CaCO₃ 20%; ▲—CaCO₃ 30%; ▼—CaCO₃ 40%

a—纵向; b—横向

图3 在频率 10 Hz 下 CaCO₃ 含量不同时纵横向断裂伸长率与振幅的关系

从图3、图4可以看到,在稳态和动态挤出时,HDPE/CaCO₃体系的纵横向断裂伸长率都随着CaCO₃含量的增加而减小,当CaCO₃含量达到40%时,其纵横向断裂伸长率显著降低,这与填充体系的纵横向拉伸强度随CaCO₃含量变化的规律一致。这是因为一般情况下,填充体系受到拉伸应力时因填料的存在而使得断裂伸长率均有所下降。对于同一种填充体系来说,填料含量越少,其在聚合物基体

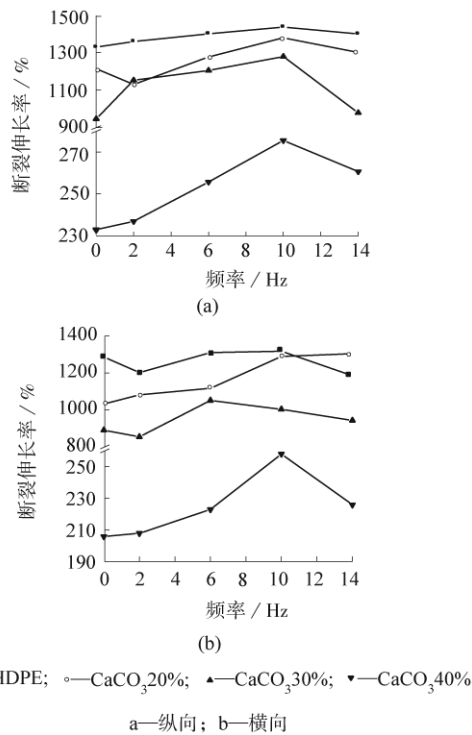


图 4 在振幅 80 μm 下 CaCO_3 含量不同时
纵横向断裂伸长率与频率的关系

中分布得越均匀, 填充体系的断裂伸长率越大。由图 3、图 4 还可看出, 纯 HDPE 和 HDPE/ CaCO_3 体系的纵横向断裂伸长率都随着振幅和频率的增加基本呈现先增大后减小的趋势。

(3) 冲击强度

图 5、图 6 分别示出频率 10 Hz(振幅 80 μm) 时不同振幅(频率) 下 HDPE/ CaCO_3 (80/20) 体系的纵横向冲击强度。

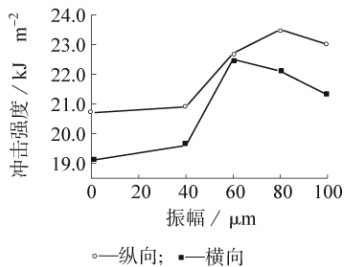


图 5 频率 10 Hz 时不同振幅下 HDPE/ CaCO_3 体系的
纵、横向冲击强度

从图 5 和图 6 可以看到, 在动态挤出时, HDPE/ CaCO_3 体系的纵向和横向冲击强度都比稳态时要大, 动态挤出对 HDPE/ CaCO_3 体系纵横向的冲击强度都有积极的影响, 当在频率 10 Hz 下挤出时, HDPE/ CaCO_3 的纵向冲击强度在振幅为 80 μm 处达到最大值, 横向冲击强度在振幅为 60 μm 处达到最大值; 纵向冲击强度最大可提高 14%, 横向冲击强

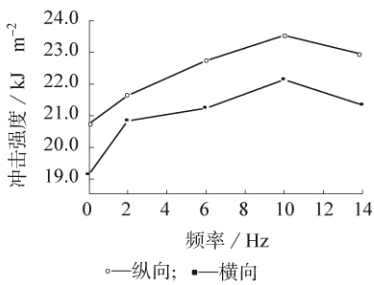


图 6 振幅 80 μm 时不同频率下 HDPE/ CaCO_3
体系的纵、横向冲击强度

度最大可提高 18%。

总结以上 HDPE/ CaCO_3 体系在不同振动条件下的力学性能测试结果, 引入振动力场后 HDPE/ CaCO_3 体系的纵横向拉伸强度和冲击强度最大增加比率如表 2 所示。

表 2 各填充体系主要力学性能的最大增加比率 %

填充体系	拉伸强度增加比率		冲击强度增加比率	
	横向	纵向	横向	纵向
HDPE/ CaCO_3 (80/20)	23	16	18	14
HDPE/ CaCO_3 (70/30)	22	14		
HDPE/ CaCO_3 (60/40)	15	13		

2.2 振动力场对 HDPE/ CaCO_3 体系聚集态结构的影响

(1) DSC 分析

图 7 为频率 10 Hz 时不同振幅下 HDPE/ CaCO_3 (80/20) 体系的 DSC 曲线。图 8 为振幅为 80 μm 时不同频率下 HDPE/ CaCO_3 (80/20) 体系的 DSC 曲线。图 9 为不同振动条件下 CaCO_3 含量不同时 HDPE/ CaCO_3 体系的 DSC 曲线。

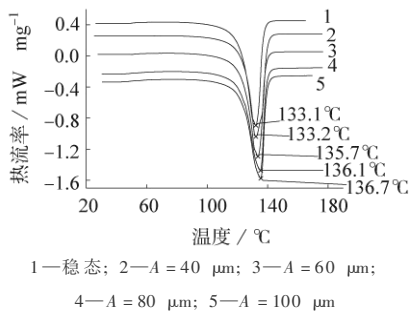


图 7 频率 10 Hz 时不同振幅下 HDPE/ CaCO_3 体系的 DSC 曲线

从图 7 ~图 9 可以看到, 动态挤出相对稳态挤出来, 其熔点大体上都有所提高。从图 8 可以看到, 在振幅 80 μm 下动态挤出 HDPE/ CaCO_3 (80/20) 体系时, 其熔点随着频率增加而存在最大值。从图 9 可以看到, 随着振幅和频率的增加, HDPE/ CaCO_3 (70/30) 体系和 HDPE/ CaCO_3 (60/40) 体系的熔点大体上呈上升趋势。

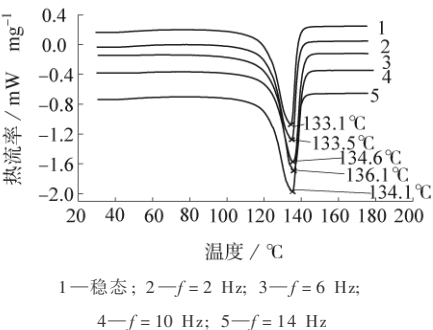


图 8 振幅 80 μm 时不同频率下 HDPE /CaCO₃ 体系的 DSC 曲线

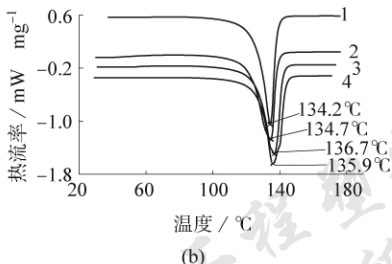
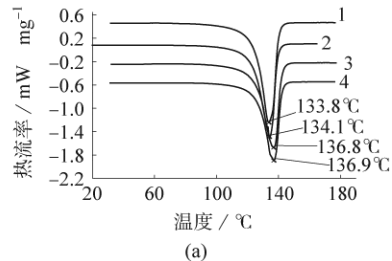


图 9 不同振动条件下 CaCO₃ 含量不同时 HDPE /CaCO₃ 体系的 DSC 曲线

表 3 ~表 6 分别列出不同振动条件下 CaCO₃ 含量不同时 HDPE /CaCO₃ 体系的 DSC 吸热量和结晶度。

从表 3 ~表 6 可以看到,3 种 HDPE /CaCO₃ 体系在动态加工时的结晶度比稳态加工时均有所提高,

表 3 频率 10 Hz 时 HDPE /CaCO₃ (80/20) 体系的吸热量和结晶度

项目	振幅 / μm				
	0	40	60	80	100
吸热量 / J · g ⁻¹	131.5	132.0	132.9	134.8	135.0
结晶度 / %	56.1	56.3	56.7	57.5	57.6

表 4 振幅 80 μm 时 HDPE /CaCO₃ (80/20) 体系的吸热量和结晶度

项目	频率 / Hz				
	0	2	6	10	14
吸热量 / J · g ⁻¹	131.5	132.4	133.8	134.8	133.1
结晶度 / %	56.1	56.5	57.1	57.5	56.8

表 5 不同振动条件下 HDPE /CaCO₃ (70/30) 体系的吸热量和结晶度

项目	振动参数			
	稳态	f = 10 Hz A = 40 μm	f = 10 Hz A = 80 μm	f = 14 Hz A = 80 μm
吸热量 / J · g ⁻¹	116.5	116.7	118.1	118.8
结晶度 / %	56.8	56.9	57.6	57.9

表 6 不同振动条件下 HDPE /CaCO₃ (60/40) 体系的吸热量和结晶度

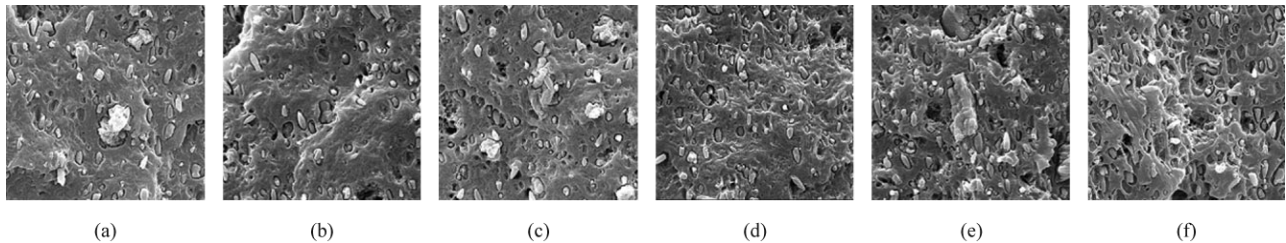
项目	振动参数			
	稳态	F = 10 Hz A = 40 μm	F = 10 Hz A = 80 μm	F = 14 Hz A = 80 μm
吸热量 / J · g ⁻¹	100.4	100.6	101.6	102.0
结晶度 / %	57.1	57.2	57.8	58.0

CaCO₃体系的结晶度随着 CaCO₃ 含量的增加而提高。这是因为振动可以对大分子链起到解缠的作用,因此施加振动后可以使 CaCO₃填充体系的粘度降低。J. P. Ibab 等的研究表明,降低熔体粘度有利于成核和结晶^[4]。从实验结果来看,动态挤出对聚合物填充体系的结晶度影响较小。

(2) SEM 分析

图 10 为 CaCO₃ 含量不同 HDPE /CaCO₃ 体系的稳态和动态液氮脆断面 SEM 照片。

从图 10 可以看到,图 10a 和图 10c 中 CaCO₃ 团



a—HDPE /CaCO₃ (80/20), 稳态断面; b—HDPE /CaCO₃ (80/20), 动态断面; c—HDPE /CaCO₃ (70/30), 稳态断面; d—HDPE /CaCO₃ (70/30), 动态断面; e—HDPE /CaCO₃ (60/40), 稳态断面; f—HDPE /CaCO₃ (60/40), 动态断面;

图 10 HDPE /CaCO₃ 体系的稳态、动态液氮脆断面 SEM 照片

聚现象比较严重,但是施加振动后,这种 CaCO₃团聚现象明显减小(见图 10 b、图 10 d)。当 CaCO₃ 含量

达到 40% 后,团聚现象非常严重(见图 10e),而施加振动后能够打散这些团聚在一起的 CaCO₃ 粒子,使

其团聚现象有所减少(见图 10f)。这是由于 CaCO_3 粒子的粒径一般很小,其表面能较高,很容易发生团聚现象, CaCO_3 填充体系混合效果的好坏在很大程度上取决于混合设备及混合工艺。在挤出的过程中,施加振动力场后,螺杆转动形成的剪切力场与螺杆轴向振动所形成的轴向剪切力场迭加,即形成复合剪切力场,使得 CaCO_3 粒子能被复合剪切力场分散、均匀分布。因此使 CaCO_3 粒子在聚合物基体中均匀分布,从而使聚合物填充体系的力学性能得到改善。

3 结论

(1) 在动态挤出的情况下,HDPE/ CaCO_3 体系的力学性能如拉伸强度、断裂伸长率和冲击强度等均有所提高,并且随着振幅、频率的增加,大部分呈现先增加后减小的趋势。振动力场对试样横向力学性能的影响比对纵向的影响更为显著,即轴向振动有利于提高试样的力学均匀性。 CaCO_3 含量越小,受到振动力场的作用时,HDPE/ CaCO_3 体系的力学

性能增幅越大。

(2) 动态挤出相对稳态挤出来说,HDPE/ CaCO_3 体系的熔点大体上都有所提高,结晶度也有所提高,但提高幅度不大。在相同的加工条件下,HDPE/ CaCO_3 体系的结晶度随着 CaCO_3 含量的增加而提高。

(3) 振动有利于打散团聚在一起的 CaCO_3 粒子,使 CaCO_3 团聚现象有所减小,即振动有利于 CaCO_3 粒子的分散。

参考文献

- 1 瞿金平,吴启保,彭响方,等.振动力场下填充聚合物挤出过程研究.工程塑料应用,2000,28(3):10
- 2 彭响方,瞿金平.振动力场作用下聚合物填充体系挤出混合特性.塑料工业,1999,27(2):41
- 3 Gale M. Compounding with single screw extruders. Adv Polym Tech, 1997, 16(4):251
- 4 Ibab J P. Control of polymer properties by melt vibration technology. Polymer Engineer and Science, 1998, 38(1):1
- 5 周南桥,罗卫华,占国荣,等.振动力场对 m-LLDPE 薄膜拉伸强度的影响.中国塑料,2005,19(2):62

STUDY ON AGGREGATION STRUCTURES AND MECHANICAL PROPERTIES OF HDPE/ CaCO_3 SYSTEM BY DYNAMIC EXTRUSION

Zhou Nanqiao, Xu Wen, Zhang Zhihong

(National Engineering Research Center of Novel Equipment for Polymer Processing,
South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

ABSTRACT Micron CaCO_3 filling high density polyethylene(HDPE) systems of different components were prepared by using electromagnetic dynamic plasticizing extruder at different vibration conditions. The mechanical properties and aggregation structures of HDPE/ CaCO_3 systems were analyzed by different testing methods. The responding rules of vibration force field on the mechanical properties and aggregation structures of HDPE/ CaCO_3 systems were studied, and the rules were explained.

KEYWORDS dynamic extrusion, high density polyethylene, micron CaCO_3 , filling system, mechanical property, aggregation structure

发展塑料要重视回收问题

塑料产业在电子、汽车等产业高速发展拉动下,一直保持不低于 15% 的年均增长速度。但是,在环保呼声一浪高过一浪,电子垃圾等产生的环境污染越来越成为公众关注焦点的今天,如果不能处理好塑料回收问题,将对整个塑料产业发展产生根本性的负面影响。

汽车、电子产业作为塑料应用的重要亮点,其塑料部件的回收更是各方关注的焦点。与废弃塑料薄膜、塑料瓶等的回收相比,汽车和电子用塑料回收更为困难,因此各国纷纷制定了相应的法律法规。我国在“再生利用通则”(讨论稿)中也初步规定了家用电器中所用塑料的回收率。

要达到所规定的回收率,必须靠多方面的努力。首先要要求生产厂商在产品开发时就要充分考虑其可回收性,这也对塑料部件的生产者提出了更高要求。要求所有部件回收方

便、成本低,这也对塑料行业提出了新的材料性能要求,即在满足产品性能要求的同时,还要考虑原料组成的单纯性和添加剂的成分,以满足回收要求。其次要提高再生料质量。我国汽车用塑料年消费量已达 40 万 t,电子电气及家电配套用塑料年消费量已达 100 多万 t,这些产品报废后成为废塑料的重要来源。再次,要从政策入手,加大回收监管力度。我国目前对废旧塑料的回收处理尤其是电子类垃圾的管理几乎完全处于失控和无序状态,由于缺乏立法支持及政策补贴,导致正规回收企业利润微薄而丧失积极性,而使个体回收企业空前繁荣,但这些小企业产品质量较低,且会造成环境污染。

总之,废旧塑料的回收问题如得不到很好解决,将会严重影响我国塑料产业的可持续发展。只有各方努力,塑料产业才能协调发展,实现良性循环。

(小美)