

正弦脉动流场对 PP/EPDM 共混物界面相容性的影响^{*}

瞿金平 俞国华 曹贤武 刘国强 何光健

(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 使用自行设计的恒速型毛细管动态流变仪进行 PP/EPDM 共混物的动态挤出,通过 DSC 测试共混物的熔点,运用 Huggins 参数对界面状况进行表征。发现共混物的相容性与正弦脉动流场的频率、振幅呈现一定的响应规律。正弦脉动流场促进了大分子链段之间的穿插运动,使得分散相分布更为均匀,从物理场的角度对共混物起到了增容作用。

关键词 正弦脉动流场 聚合物 共混物 界面 相容性

聚合物共混物由于技术上和经济上的优势,在聚合物材料的研究和开发方面占有重要的地位。但聚合物共混物常因相容性差、两相间界面能高,导致结合力低而使性能下降。对于大多数聚合物共混物,各组分间是热力学不相容的,不相容的聚合物共混物分散相相畴粗大、两相之间的界面作用薄弱,力学性能很差、没有实用价值^[1,2]。通过不同的加工条件来改善制品的微观结构、提高制品的使用性能已成为一个重要的研究方向。徐僖等^[3]拓宽了辐射技术在高分子材料方面的应用范围,提出通过电子束、 γ 射线、紫外线、微波辐射等物理技术在聚烯烃分子链上引入含氧极性基团,解决了聚烯烃共混复合材料的界面增容。杨慧丽等^[4]研究了聚丙烯(PP)/异氰尿酸三烯丙酯(TAIC)/聚乙烯(PE)共混体系的辐射增强相界面反应,增强了不相容共混物相间的粘结,改善了共混物的相容性。将振动场引入到聚合物熔体之中,使聚合物熔体产生振动,借助于熔体的振动作用,可以改变熔体的流动状态,从而达到控制制品微观结构的目的^[5~10]。笔者提出并发展的聚合物动态成型加工是一种迅速发展的新技术^[11],该技术的关键在于将振动场引入聚合物加工的全过程,发明并研制成功塑料电磁动态塑化挤出机^[12]。邓杰^[13]在 SDJJ260 型电磁动态挤出机上研究了振动场对共混物界面相容性的影响。

作为电磁动态理论的进一步应用,笔者通过在传统的毛细管流变仪上叠加正弦脉动场自行研制了毛细管动态流变仪^[14,15]。该设备使得聚合物熔体在恒速挤出的过程中同时具有流动方向上的振动流动。这种流场可以避免螺杆剪切场形成的复杂流动和异形流场干扰,可以方便地定量研究振动力场的频率、振幅对共混物界面相容性的影响,并分析其内在关系,为开发聚合物新型成型设备提供依据。

1 实验部分

1.1 原材料

PP: T30S, 粒料, 中国石化武汉凤凰股份有限公司;

(乙烯/丙烯/二烯)共聚物(EPDM): Nordel IP, 粒料, 美国 Dow Chemical 公司。

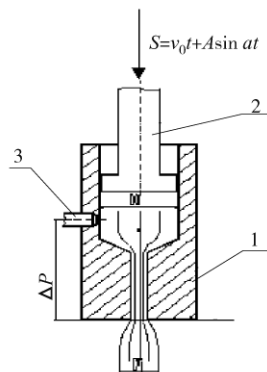
1.2 共混物制备

PP/EPDM 共混比(质量)分别为 90:10、85:15、80:20、75:25、70:30, 使用科亚公司产 TE 双螺杆配料混炼挤出机挤出造粒。

1.3 实验设备及测试

(1) 毛细管动态流变仪

图 1 为毛细管动态流变仪测量原理图,在此设备上进行振动力场作用下聚合物熔体的动态流变试验。柱塞杆的运动是恒速 v_0 叠加正弦振动 $A \sin \omega t$ 构成的脉动振动,通过安装在毛细管入口处的压力传感器和柱塞杆上的位移传感器,可以测得对柱塞杆施加振动后在挤出过程中柱塞杆的位移波动和料



1—料筒; 2—柱塞杆; 3—压力传感器

图 1 毛细管动态流变仪示意图

^{*} 国家“十五”攻关项目(2001BA310A021)

收稿日期: 2004-02-18

筒内熔体的压力波动,如图 2 所示。以下均以 A 代表振幅, F 代表频率。

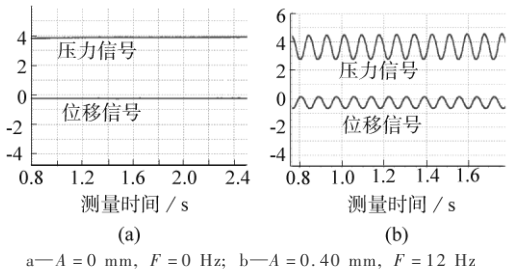


图 2 在线测量数据显示曲线

(2) 差示扫描量热(DSC) 测试

采用 Netzsch DSC204 型热分析仪测定, 升温区间为 25 ~220℃, 氮气流速 70 mL/min, 升温速率 10℃/min, 样品用量 5 mg 左右。

1.4 动态挤出

毛细管规格为 1 mm ×45 mm, 当毛细管流变仪料筒的温度升到 220℃后, 将一定量的共混粒料加入料筒中, 用柱塞压实, 保温 5 min, 然后施加一定频率和振幅的机械振动, 并保持 5 min。开动柱塞液压, 以 600 mm/min 的速度挤出, 挤出过程中保持振动的振幅和频率不变。

2 结果与讨论

2.1 理论基础

聚合物共混物中共混自由能 $\Delta G_m = \Delta H_m - T \times \Delta S_m$, 两组分具有相容性的充分必要条件是 $\Delta G_m < 0$ 。而对于聚合物共混物 $\Delta S_m \approx 0$, 于是 ΔH_m 越小, 相容性越好, 而 $\Delta H_m = RTN\Phi_1\Phi_2X_2$, 因此共混物两相间相互作用能参数 X 可作为衡量该体系的相容性的参数之一, X 值越小, 相容性越好。

Nishi 等应用 Flory-Huggins 晶格理论, 推导出可结晶聚合物的熔点 T_m 随非晶组分的混入而下降, 熔点下降与聚合物的相互作用能参数 X 的关系式为^[16, 17]:

$$T_m^0 - T_m = -T_m^0(V_1/\Delta H_1)B\Phi_2^2$$
$$B = RT(X_2/V_2)$$

(1)

式中: V_1 和 V_2 ——分别为结晶和非结晶聚合物的链节的摩尔体积;

ΔH_1 ——结晶组分的物质的量熔融热;

Φ_2 ——非晶组分的体积分数;

B ——与单位体积内聚能有关的参数;

T_m^0 ——结晶聚合物的熔点;

T_m ——结晶-非结晶共混物中结晶聚合物的熔点。

因为 T_m 、 V_1 、 V_2 、 ΔH_1 、 R 、 T 均为常数, 所以可令

$$K = -T_m^0(V_1/\Delta H_1)B$$

式(1)可变换为式(2)形式:

$$(T_m^0 - T_m)/\Phi_2 = K\Phi_2$$

(2)

故可推知: $X_2 \propto B \propto K$

所以可由 K 的变化推断出 X 的变化, 且 X 与 K 同号。

2.2 DSC 测试结果

DSC 测试数据见表 1。从表 1 可以看出, 随着振动的引入和振幅的增加, 共混物结晶组分 PP 的熔点降低。

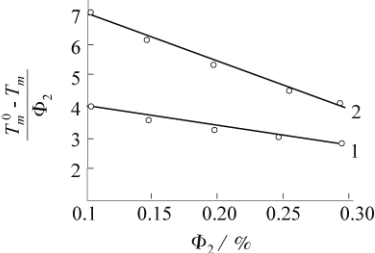
表 1 共混物中 PP 的熔点 ℃

共混条件	EPDM 质量分数(Φ_2)				
	10%	15%	20%	25%	30%
初始共混物	167	167	166.9	166.9	166.9
动态挤出 $A=0.15$ mm, $F=14$ Hz	166.6	166.5	166.4	166.3	166.1
动态挤出 $A=0.30$ mm, $F=14$ Hz	166.3	166.1	166	165.9	165.7

注: 纯 PP 熔点 $T_m^0=167.0$ ℃。

采用表 1 数据作 $(T_m^0 - T_m)/\Phi_2$ 对 Φ_2 曲线, 如图 4, 由式(2)可知直线的斜率为 K 值。

由表 1 及图 4 可以看出: ① 不同共混比的 PP/EPDM 初始共混物中 PP 的熔点几乎不变, 根据公式(2)可以推知 X 约等于零, 两者相容性不好; ② PP/EPDM 共混物动态挤出后, 共混物中的 PP 熔点均有降低, 在振动频率和共混比保持不变的情况下, 随着振幅的增加熔点下降得较多; ③ 从图 4 中两条直线的斜率可以看出, 动态挤出的 PP/EPDM 共混物的 X 均为负值, 振幅越大, X 值越小, 说明正弦脉动流场改善了聚合物共混物的相容性, 在保持振动频率不变的情况下, 振幅越大, 相容性越好。



1— $A=0.15$ mm; 2— $A=0.30$ mm

图 4 PP/EPDM 共混物的 $(T_m^0 - T_m)/\Phi_2$ 对 Φ_2 曲线

结晶度的计算公式为:

$$X_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_{fc}} \times 100\%$$

式中: $\Delta H_{fc}=209.00$ J/g, 为 PP 100% 结晶的熔融热焓。根据测得的 PP/EPDM 共混物的熔融热焓可计

算共混物中 PP 的结晶度,见表 2。

表 2 共混物中 PP 的结晶度 %

动态挤出条件	EPDM 质量分数(Φ_2)				
	10%	15%	20%	25%	30%
$A=0.15\text{ mm}, F=14\text{ Hz}$	40.1	37.2	36.3	33.3	32.2
$A=0.3\text{ mm}, F=14\text{ Hz}$	39.3	36.3	35.4	32.8	31.3

注:纯 PP 结晶度为 42.3 %。

从表 2 看出,①加入 EPDM 后 PP 的结晶度有了明显降低;②PP/EPDM 共混物动态挤出过程中频率不变、振幅增大时,共混物中 PP 组分的结晶度降低。可以理解为由于振动力场的作用使得两相之间的湿润性和接触性变好,相容性得到提高,非晶组分对结晶组分的结晶性能的影响大大加强。这与表 1 中 PP/EPDM 共混物中可结晶的聚合物 PP 的熔点 T_m 随非晶组分 EPDM 的混入而下降的结果一致。

3 结论

在正弦脉动流场作用下,PP/EPDM 共混物受到振动力场的影响,共混组分分子链的活动能力增加,随着振动频率或振幅的增加,高分子链相互扩散的几率增加,两相穿插作用的界面面积增大,从而增加了两相的相容性、使共混物中结晶组分的熔点降低,结晶度下降。

参考文献

1 Favis B D, Willis J M. Phase size /composition dependence in blends. Experimental and theoretical considerations. Journal of Polymer Science, 1990, 28: 2259

2 You Changjiang. Role of non-reactive copolymeric compatibilizers. Polymeric Materials Science & Engineering, 1993(2): 1

3 徐僊,雷景新. 紫外线辐照 HDPE/PA6 共混物界面相互作用的研究. 高分子材料科学与工程, 1997, 13(1): 38

4 杨慧丽,徐俊,姚占海. 辐射增强共混物相容性的研究. 合成橡胶工业, 1997, 20(5): 292

5 Anon. Multiple live feed injection molding. Adv Polym Tech, 1997, 16(4): 347

6 Kech A, Muller U, Osterloh S, et al. Lamellae formation and deformation of isotactic polypropylene due to push-pull processing. J Polym Eng, 2002, 22(3): 177

7 Reis R L, Cunha A M, Allan P S, et al. Structure development and control injection-molded hydroxylapatite-reinforced starch/EVOH composites. Adv Polym Tech, 1997, 16(4): 263

8 Isayev A I, Wong C M, Zeng X. Flow of thermoplastics in an annular die under orthogonal oscillations. Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, 1990, 30(3): 375

9 Ibar J P. Control of polymer properties by melt vibration technology: A review. Polym Eng Sci, 1998, 38(1): 1

10 Kalay G, Bevis M J. Processing and physical property relationships in injection molded isotactic polypropylene: Mechanical properies. J Polym Sci Pol Phys, 1997, 35(2): 241

11 瞿金平, 塑化挤出新概念. 华南理工大学学报(自然科学版), 1992, 20(4): 1

12 瞿金平, 电磁动态塑化挤出方法及设备. 中国专利, 90101034. 0, 1990-02-26

13 邓杰. 振动力场下聚合物多组分狭缝流场混炼效果的光散射测量与表征: [硕士学位论文]. 华南理工大学, 2003.

14 彭响方, 瞿金平, 周南桥, 等. 聚合物动态挤出流变行为研究. 中国塑料, 2000, 14(1): 42

15 刘跃军. 振动力场下聚合物熔体粘弹行为的研究: [博士学位论文]. 广州: 华南理工大学, 2002.

16 汪昆华, 罗传秋, 周啸. 聚合物近代仪器分析. 北京: 清华大学出版社, 1991.

17 唐德敏, 许晓秋, 冯建新, 等. PP/EPDM 共混体系界面的研究. 中国塑料, 1998, 12(3): 59

EFFECT OF INTERFACE COMPATIBILITY OF PP/EPDM BLENDING SYSTEM UNDER SINE PULSATING FLOW FIELD

Qu Jinping, Yu Guohua, Cao Xianwu, Liu Guoqiang, He Guangjian

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

ABSTRACT The self-made capillary dynamic rheometer was employed to dynamically extrude PP/EPDM blends. The samples extruded were tested by differential scanning calorimeter (DSC), and Huggins parameter was used to characterize the status of interface. It was found that the blending system's compatibility responded to the sine pulsating flow field's frequency and vibration amplitude with certain regulation. The sine pulsating flow field promoted interpenetrating movement between macromolecule chain segments, made dispersed phase distribute more equality, and had compatibilizing effect on blending system in physics field.

KEYWORDS sine pulsating flow field, polymer, blending system, interface, compatibility

沈阳将推广使用新型 PE 管材

沈阳市自来水公司日前传出消息,一种新型的 PE 上水管材将取代以往易生锈、抗腐蚀能力弱的铁管材,在沈阳市大面积推广应用。这种新型 PE 管材是采用抗腐蚀、高密度

的材料加工而成。它属于自身焊接的管材,使以往铁管材接头的繁琐程序得到简化,同时减少渗漏。近期,PE 管材将在沈阳市的部分小区开始试点,然后逐步在全市范围内推广。
(苏文)