

正弦脉动流场对 CaCO_3 在 PP 熔体中的分散作用^{*}

刘国强 瞿金平 杜立刚 曹贤武 俞国华

(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 使用自制的毛细管动态流变仪挤出聚丙烯(PP)与 CaCO_3 混合料,研究了振动参数对 CaCO_3 在 PP 中分散效果的影响。试验发现,随着振动频率和振幅的增加, CaCO_3 的平均粒径逐渐变小,因而证明了振动力场的引入有效地促进了 CaCO_3 的分散。

关键词 正弦脉动流场 毛细管动态流变仪 CaCO_3 聚丙烯 分散

用无机填料对聚合物进行填充是聚合物改性的重要方法。其中 CaCO_3 是最重要的塑料填料之一,其消耗量占全部填料的 75%。在塑料中加入 CaCO_3 ,不但可以降低成本,提高制品的耐热性、电镀性或印刷性,而且还可以减小制品的尺寸收缩率,提高尺寸稳定性^[1]。但 CaCO_3 极性较强、易结团,难以在非极性塑料中均匀分散,特别是使用粒径较小的 CaCO_3 对聚丙烯(PP)进行增韧增强改性时,由于 CaCO_3 的团聚体在加工时不易被打散,在 PP 基体中分散不均,从而影响了 PP/ CaCO_3 复合材料的力学性能^[2~5]。对于同一配方,不同的混合工艺和混合设备对材料的最终性能有很大的影响^[6],但是目前在无机粒子填充改性聚合物的研究中针对加工工艺和设备影响的研究甚少。

瞿金平等^[7~9]首先提出“聚合物动态成型加工技术”新概念并研制成功了塑料电磁动态塑化挤出机。在该设备中电磁场引起的周期性机械振动力场被引入聚合物塑化挤出加工的全过程,这不仅改善了挤出时的混合特性,提高了制品的性能,而且也较大地降低了设备的制造成本,减小了设备的体积和质量,降低了能耗。此后,华南理工大学先后研制成功了聚合物电磁动态混炼机、注塑机等一系列新型的聚合物加工设备。卿艳梅^[10,11]、徐百平^[12]分别在该大学开发的料筒可剖分式电磁动态单螺杆挤出机、平行异向双螺杆挤出机上的试验表明,振动力场的引入有效地促进了 CaCO_3 在低密度聚乙烯(LDPE)中的分散和分布,并使粒径分布更均匀,改善了 CaCO_3 填充 LDPE 体系的挤出混合性能。彭响方等^[13]利用该大学研制的恒压毛细管动态流变仪对 CaCO_3 填充 PP 体系进行了动态挤出和稳态挤出对比试验,结果发现适当的振动力场作用能有效促进 CaCO_3 在 PP 熔体中的分散,改善填充体系的混合程度。

虽然以上研究都得出了振动力场能有效促进 CaCO_3 在聚合物中分散的结论,但都没有较系统地研究振动频率和振幅的改变对 CaCO_3 在聚合物中分散的影响规律。笔者采用与实际挤出过程相近的恒速毛细管动态流变仪,研究了在不同振动频率和振幅下 CaCO_3 填充 PP 体系中 CaCO_3 的分散规律。

1 实验部分

1.1 原材料

PP: T30S, 粒料, 熔体流动速率为 3.2 g/10 min, 中国石化武汉凤凰股份有限公司;

CaCO_3 : MLT-2500C, 粉料, 平均粒径 1.53 μm , 已表面处理, 东莞梅立泰化工有限公司。

1.2 仪器及设备

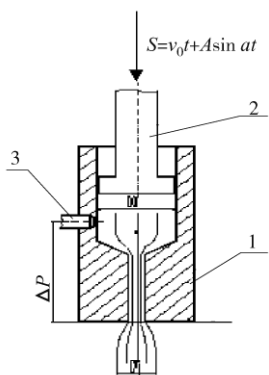
图 1 为华南理工大学聚合物新型成型装备国家工程研究中心自行研制的恒速毛细管动态流变仪的示意图。在此设备上可进行振动力场作用下聚合物熔体的动态流变试验。柱塞杆的运动 S 是恒速 v_0 叠加正弦振动 $A \sin at$ 构成的脉动振动, 通过安装在柱塞杆上的位移传感器和毛细管入口处的压力传感器, 可以分别测得对柱塞杆施加振动后在挤出过程中柱塞杆的位移波动和料筒内熔体的压力波动。在料筒上装有热电偶和加热套以控制机筒内的温度。同时系统还配有该中心自行开发的数据采集系统, 可将挤出过程中传感器所采集的压力数据和位移数据显示在程序的图形界面中, 并可存储和分析处理。塑化造粒采用德国 Brabender 公司的双螺杆挤出机; 断面观察采用荷兰 Philip 公司的 XL-30 型扫描电子显微镜(SEM)。

1.3 试样制备

将 PP 和 CaCO_3 按 80/20 的质量比配好混匀,

^{*} 国家 863 项目(2002 AA333100)

收稿日期: 2004-02-16



1—料筒; 2—振动加压系统; 3—压力传感器

图 1 毛细管动态流变仪示意图

然后在双螺杆挤出机上进行塑化造粒, 挤出机各段温度分别设为 170、190、210、210、200℃ (口模温度), 螺杆转速为 90 r/min。将所得粒料在烘箱中于 80℃ 烘 4 h。

将一定量烘干的物料加入图 1 所示的毛细管动态流变仪的料筒中并压实保温 30 min, 料筒温度设为 220℃。在所设定的频率和振幅下挤出已熔融的物料, 挤出速率设为 600 mm/min, 在达到稳定挤出后用数据采集系统采集实时压力和振动位移信号, 采集时间为 3 s。收集挤出试样并编号放好。

1.4 试样测试

将不同的振幅和频率下从毛细管动态流变仪中挤出的试样置于液氮中脆断, 对新鲜断面进行喷金处理, 并用 SEM 观察断面形貌, 研究不同振幅和振动频率下 CaCO₃ 在 PP 基体中的分散情况。

2 结果与讨论

2.1 振幅的影响

图 2 为在毛细管动态流变仪上不施加振动即稳态挤出时挤出物的 SEM 断面形貌。由图 2 可以看出, 挤出物中有一些较大的 CaCO₃ 团聚体, 其一维尺寸达 7~9 μm, 这说明在试验条件下稳态剪切场并不能使 CaCO₃ 团聚体很好地分散。

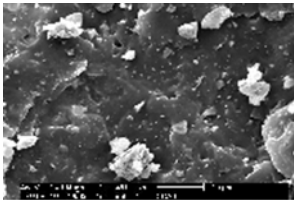
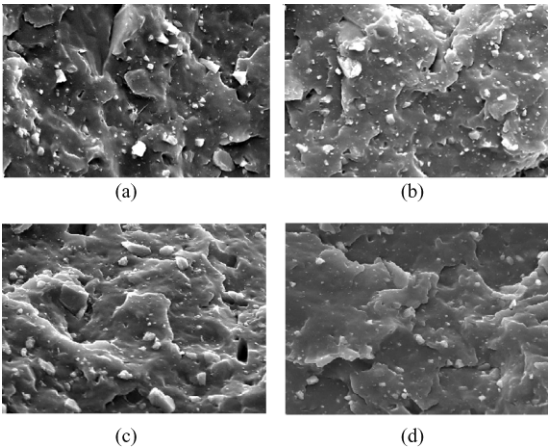


图 2 稳态挤出物的 SEM 照片

图 3 为在毛细管动态流变仪上施加频率 12 Hz、振幅分别为 0.10、0.15、0.25、0.40 mm 时挤出物的 SEM 断面形貌。



a—0.10 mm; b—0.15 mm; c—0.25 mm; d—0.40 mm

图 3 频率 12 Hz 时不同振幅下挤出物的 SEM 照片

由图 3 可以看出, 图 3a~图 3d 中并无图 2 中那么多的较大 CaCO₃ 团聚体存在, CaCO₃ 的颗粒都较小, 且较均匀。特别是在振幅为 0.40 mm 时 (见图 3d), 无大的 CaCO₃ 团聚体存在, CaCO₃ 已非常均匀地分散在 PP 基体中。

按照文献[14], 可用平均粒径来表示分散相的分散程度:

$$\overline{d_A} = \frac{\sum n_i d_i^3}{\sum n_i d_i^2}$$

(1)

式中: $\overline{d_A}$ ——平均粒径;

d_i ——分散相 i 的粒径;

n_i ——分散相 i 的粒子数。

根据式(1)分别统计计算图 2 及图 3 中 CaCO₃ 的平均粒径, 其大小随施加在毛细管动态流变仪上振幅的变化关系如图 4 所示。由图 4 可以看出, 随着振幅的增大, CaCO₃ 的平均粒径逐渐变小。施加振动后的平均粒径均不足稳态挤出时粒径的一半, 特别是当振幅达到 0.4 mm 时平均粒径只有 1.92 μm。这表明在试验所观察的范围内振幅的增大有效地促进了 CaCO₃ 在 PP 中的分散。

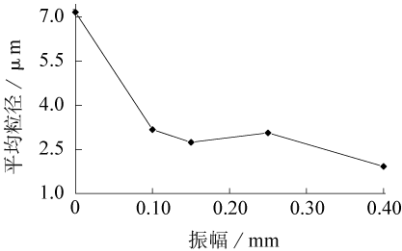


图 4 频率 12 Hz 时不同振幅下 CaCO₃ 的平均粒径变化

2.2 振动频率的影响

图 5 为在毛细管动态流变仪上施加振幅 0.15

mm、振动频率分别为 8、14、18 Hz 时挤出物的 SEM 断面形貌。和图 2 相比,图 5 中较大的 CaCO_3 团聚体个数已经大为减少,且 CaCO_3 的粒径变小。同稳态挤出相比,施加振动对 CaCO_3 的分散起到了促进作用,特别是当振动频率达到 18 Hz 时, CaCO_3 的粒径已经比较均匀了。同样,根据式(1)分别统计计算图 5 中 CaCO_3 的平均粒径,粒径大小和振动频率的变化关系如图 6 所示。由图 6 可以看出,随着振动频率的增大, CaCO_3 的平均粒径也是逐渐减小。在振动频率达到 18 Hz 时 CaCO_3 的平均粒径仅为 $2.15 \mu\text{m}$ 。这表明在试验的范围内,振动频率的增大也有效促进了 CaCO_3 在 PP 中的分散。

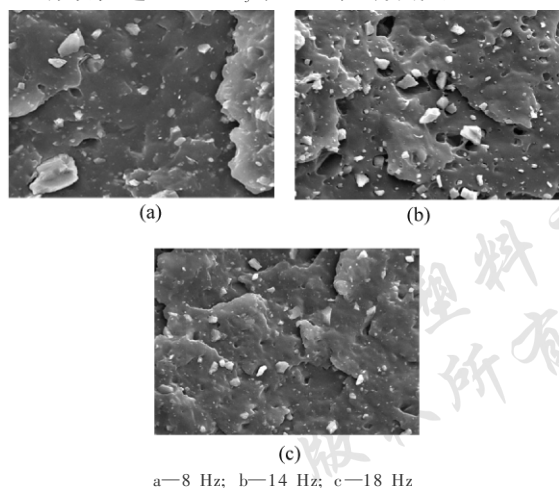


图 5 振幅 0.15 mm 时不同频率下挤出物的 SEM 照片

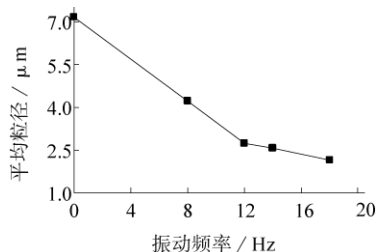


图 6 振幅 0.15 mm 时不同振动频率下 CaCO_3 的平均粒径变化

2.3 影响机理

对于 CaCO_3 填充 PP 体系,在 CaCO_3 粒子足够小时,可认为它在 PP 熔体中处于悬浮状态,在脉动剪切力场中, CaCO_3 粒子将获得瞬时冲量,但每个粒子获得的瞬时冲量有可能不同,这种瞬时冲量差会使粒子与粒子分开,分开瞬时粒子周围形成了负压空间,其位置、大小、负压值的不同会造成粒子在瞬时冲量作用下位移的方向各异,因而使粒子在 PP 熔体中趋于均匀分散^[15]。

同时,和普通毛细管流变仪相比,毛细管动态流变仪是在稳态剪切场上叠加了一个正弦的剪切场,

从而使物料从毛细管动态流变仪里挤出时的速度也是正弦脉动的。这样在正弦振动速度增加的半个周期内可以使熔体在毛细管中流动时形成拉伸流动。文献[16]认为拉伸流动可以使高聚物中的分散相结块减小得更多更快。文献[15]指出在相同的变形速率下,拉伸流动时作用在聚合物熔体中两个分散相颗粒的力是剪切流动时作用力的两倍。如果增加振动的强度,即增加振动的振幅或频率,就可以在流场中引发更为强烈的拉伸流动,从而使 CaCO_3 分散相的粒径减小得更多,这与试验结果是相符的。

3 结论

在毛细管动态流变仪中挤出聚丙烯与 CaCO_3 混合料时,可将螺杆剪切产生的混合效应分离出去,施加的正弦振动能有效地促进 CaCO_3 在聚丙烯中的分散。在试验范围内,随着振动频率和振幅的增加, CaCO_3 的平均粒径均逐渐变小,其机理可认为是在振动力场下 CaCO_3 粒子的瞬时冲量各向异性扩散行为及振动在流场中引发的拉伸流动的作用促进了 CaCO_3 的良好分散。

参考文献

- 刘英俊,刘伯元. 塑料填充改性. 北京:中国轻工业出版社,1998.
- Zuiderduin W C J, Westzaan C, Hu J, et al. Toughening of polypropylene with calcium carbonate particles. *Polymer*, 2003, 44: 261
- Thio Y S, Argon A S, Cohen R E, et al. Toughening of isotactic polypropylene with CaCO_3 particles. *Polymer*, 2002, 43: 3661
- Fekete E, Molnar S, Kim G M, et al. Aggregation, fracture initiation, and strength of PP/ CaCO_3 composites. *J Macromol Sci-Phys*, 1999, 38(5&6): 885
- 杨军,刘万军,陈广新,等.超细碳酸钙填充聚丙烯的拉伸和结晶行为的研究. *高分子材料科学与工程*, 2002, 18(2): 115
- 耿孝正. 聚合物加工中固相的分散及填充改性混合设备的选用. *中国塑料*, 2002, 16(9): 1
- 瞿金平. 聚合物塑化挤出新概念. *华南理工大学学报(自然科学版)*, 1992, 20(4): 1
- 吴宏武,周南桥,何和智,等.电磁动态塑化挤出机性能的研究. *中国塑料*, 1996, 10(1): 53
- 瞿金平. 聚合物挤出成型新方法与新设备. *中国塑料*, 1997, 11(3): 69
- 卿艳梅,周南桥,彭响方.电磁动态塑化挤出机熔体混合性能的研究. *塑料工业*, 2003, 31(3): 49
- 卿艳梅. 振动力场作用下熔体混合的理论与实验研究: [硕士学位论文]. 广州:华南理工大学, 2001.
- 徐百平. 振动力场作用下平行异向双螺杆挤出机混合过程与机理研究: [博士学位论文]. 广州:华南理工大学, 2003.
- 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
- 耿孝正,张沛. 塑料混合及设备. 北京:中国轻工业出版社, 1993.

- 15 廖芹,瞿金平,任鸿烈,等. 振动力场作用及其 CaCO_3 填充体系下聚合物挤出的信息控制与优化. 塑料工业, 2002, 30(2): 28

- 16 Tadmor Z, Gogos C G. Principles of Polymer Processing. New York: Wiley Interscience, 1979.

DISPERSION OF CaCO_3 IN MELTED PP UNDER SINE PULSATING FLOW FIELD

Liu Guoqiang, Qu Jinping, Du Ligang, Cao Xianwu, Yu Guohua

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

ABSTRACT Polypropylene(PP) and CaCO_3 blends were extruded in self-made dynamic capillary rheometer, and the effects of vibrating parameters on the dispersion of CaCO_3 in melted PP were studied. The results indicated that average diameter of CaCO_3 tended to decline with the increase of vibrating amplitude and vibrating frequency, which proved vibration field effective to accelerate the dispersion of CaCO_3 in PP.

KEYWORDS sine pulsating flow field, dynamic capillary rheometer, CaCO_3 , polypropylene, dispersion

关于举办“2004 年中国工程塑料加工应用技术研讨会”并征集论文的通知

各有关单位:

为推动我国工程塑料加工应用技术进步,根据中国工程塑料工业协会的工作计划,中国工程塑料工业协会加工应用专委会将于 2004 年 9 月 25 日~30 日在成都举办“2004 年中国工程塑料加工应用技术研讨会”。会议期间将进行技术、学术和市场信息交流,科研成果发布,技术转让洽谈,四川大学高分子材料科学与工程学院应届毕业生供需双方信息交流,并将组织代表到四川大学高分子材料国家重点实验室等多处参观。会议将出版一本内容丰富、印刷精美的《论文集》,并向论文作者支付稿酬。特向国内外从事工程塑料研究、生产、加工、应用、设备制造等工作的领导、专家、企业家、工程技术人员征集论文,征集科研成果,并诚邀大家踊跃参加会议。现将有关事项通知如下:

一、技术(学术)交流内容及征集论文

1. 技术(学术)交流主题:优化塑料性能与成型加工控制。
2. 技术(学术)交流及讲座内容:(1)材料性能及评价;(2)材料改性技术进展;(3)塑料成型加工控制新技术;(4)塑料模具设计加工新技术;(5)工程塑料应用最新成果。
3. 征文范围:有关工程塑料的合成、改性、增强、增韧、共混、着色、配混、生产、加工、应用、测试、模具、加工设备、文献综述、供需市场及预测等方面的技术(学术)论文。
4. 征集论文截至 2004 年 7 月 31 日为止。论文打印排版格式请参照《工程塑料应用》杂志,《论文集》中的优秀论文将在协会会刊《工程塑料应用》上发表。应征论文请尽快寄至或发 E-mail 至《工程塑料应用》杂志社。

二、征集科研成果

大会将在“研讨会”会场周边展示技术和市场信息、科研成果、技术转让项目等内容,并组织发布、洽谈和交易。请各单位将最新的科研成果项目名称和简介速发传真或发 E-mail 至《工程塑料应用》杂志社。

三、征集《论文集》广告

大会将以优惠价格为各单位在《论文集》上刊登广告。广告价目为:封二、前插 1、目次前页 1000 元/版,封三 900

元/版,封底 1200 元/版,彩色插页 800 元/版,黑白插页 300 元/版。请各单位尽快与杂志社联系广告刊出事宜。

四、会议日程

1. 9 月 25 日全天 代表报到(晚上召开专委会会议)。
2. 9 月 26 日全天 开幕式,特邀报告,技术(学术)和市场信息交流。晚上,四川大学高分子材料科学与工程学院应届毕业生供需双方信息交流。
3. 9 月 27~30 日 ①部分代表参加科研成果发布、技术转让洽谈会;②部分代表参观四川大学高分子材料国家重点实验室;③部分代表参观九寨沟、黄龙等;④部分代表参观峨眉山、乐山等。

五、会议报到

1. 会议地点:成都珠峰宾馆(地址:成都市顺城大道 288 号)。
2. 报到时间:2004 年 9 月 25 日全天。
3. 乘车路线:①火车站:乘 1 路、55 路、48 路、56 路到珠峰宾馆下车。②飞机场:乘民航专车到岷山饭店转乘 61 路、16 路、50 路到珠峰宾馆下车。③特殊情况请联系以下人员:宾馆总台:028-86539001(2,3,4);四川大学:吴智华 028-85461716;专委会:孙安垣 0-13506407890。
4. 会务费(含住宿费全部费用):参观 2 日,会员单位每位代表 1200 元,非会员单位每位代表 1400 元。参观 4 日,会员单位每位代表 1600 元,非会员单位每位代表 1800 元。

请您及时与我们联系。

联系人:李桂珍 邮编:250031

通讯地址:山东省济南市 108 信箱杂志社

电话:0531-5816706-802 5930478-6057 5947355

传真:0531-5816706-808 5947355

E-mail: master@engplastics.net

网址: www.engplastics.net

中国工程塑料工业协会加工应用专委会
四川大学高分子材料科学与工程学院

2004 年 3 月 28 日