

HDPE 在挤出温度条件下流变行为的研究

张延恒 唐 跃

綦黎明

(青岛科技大学机电工程学院, 青岛 266042) (青岛大学医学院附属医院, 青岛 266003)

摘要 利用毛细管流变仪研究了不同温度条件下 HDPE 的流变行为。测定了不同温度条件下 HDPE 的流变特性并绘制了流变曲线。流变曲线的分析表明, HDPE 的流变行为受温度的影响很大, 同时由于该材料本身的特性, 在挤出加工温度条件下, 其流变曲线存在第一及第二光滑区。随剪切速率增加, 表观粘度下降。

关键词 高密度聚乙烯 挤出温度 流变行为

挤出或注射成型加工中, 了解聚合物熔体的流变参数是合理确定螺杆转速、加工温度、保压温度等加工工艺条件, 正确设计设备几何参数以获取制品最佳外观和内在质量的重要保证^[1]。笔者测定了不同温度条件下高密度聚乙烯 (HDPE) 的流变参数, 获得了流变曲线, 为加工工艺条件及设备几何参数的确定提供了可靠的理论数据。

1 实验部分

1.1 原料

HDPE: DGDB2480, 齐鲁石化股份有限公司。

1.2 仪器与设备

采用长春第二材料试验厂生产的熔体流动速率测定仪。流变参数在英国 BOHLIN 仪器公司生产的 Rosand Precision Rheometer C-VOR 型流变仪上进行测定。该流变仪采用了零口模技术, 可消除入口效应, 参数的输入输出由计算机控制。图 1 为仪器测试部分结构示意图。

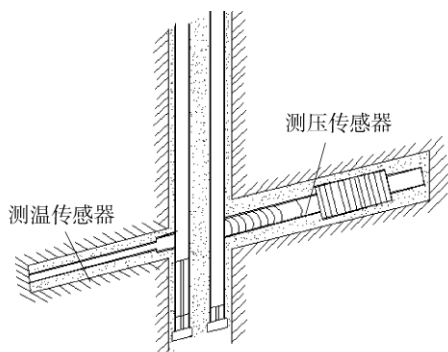


图 1 Rosand 流变仪结构示意图

1.3 测试方法

熔体流动速率采用 GB/T 3682-2000 测定。在 190℃、载荷 5 kg、口模直径 2.095 mm 的条件下分 5 组, 每组分别取 3 个试样, 取样时间 60 s, 取平均值作为组试样的测试值, 测得的熔体流动速率为 1.11 g/10 min。

用 Rosand Precision Rheometer 流变仪测定流变参数的条件为: 毛细管直径为 1 mm, 长径比为 16:1。在 190~230℃ 分 5 个温度点, 每个温度点取 6 种不同的剪切速率进行测试。

2 结果与讨论

2.1 入口效应修正计算

毛细管流变仪是进行高聚物流变行为研究的最常用仪器。由于高聚物熔体为非牛顿流体且具有弹性, 所以该仪器采用的毛细管长径比为 16:1, 在设计上采用了零口模技术, 以消除入口效应, 并进行了非牛顿修正。

Rosand 流变仪计算软件采用如下计算公式:

$$P_0 = P_s - \frac{P_L - P_s}{L_L - L_s} L_s \quad (1)$$

式中: P_0 ——校正压力降, MPa;

P_s ——零口模压力降, MPa;

P_L ——长口模压力降, MPa;

L_L ——长口模长度, mm;

L_s ——零口模长度, mm, $L_s \approx 0$ 。

$$\tau = \frac{(P_L - P_0) r}{2L_L} \quad (2)$$

式中: τ ——剪切应力, MPa;

r ——流变仪毛细管半径, mm。

$$\gamma_n = \frac{(3n+1) \gamma_e}{4n} \quad (3)$$

式中: γ_n ——非牛顿流体的剪切速率, s^{-1} ;

γ_e ——牛顿流体的剪切速率, s^{-1} ;

n ——非牛顿指数。

$$\eta = \frac{\tau}{\gamma} \quad (4)$$

式中: η ——表观粘度, $Pa \cdot s$ 。

2.2 剪切应力与剪切速率的关系

图2为不同温度下HDPE的剪切速率与剪切应力的关系。

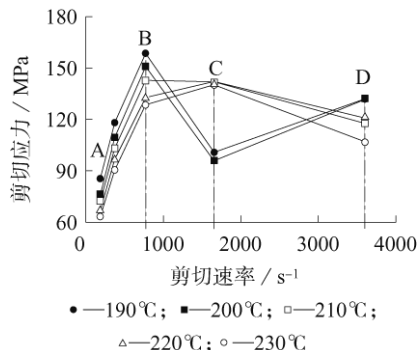


图2 不同温度下剪切速率与剪切应力的关系

由图2可见,在剪切速率较低的AB段,随剪切速率的增加,剪切应力提高,此时挤出过程正常,挤出物料表面光滑,可认为是第一段光滑区。在BC段,当加工温度为190~200℃时,随剪切速率增加,剪切应力下降,在挤出物表面开始出现粗糙和有规则的挤出畸变,相应的在流变曲线上剪切应力出现振荡式下降(图中未显示出),但随剪切速率继续升高,这一现象有所缓解,在CD段达到第二光滑区。而在210~230℃时,剪切应力振荡程度明显减小,与190~200℃时相比,挤出畸变有所缓解,并且在D点以后出现第二光滑区^[2]。

HDPE在挤出温度范围内流变行为比较复杂,存在着两个光滑区,这主要与熔体的粘弹性、分子链的取向及工艺条件等因素有关^[3]。因而在进行挤出加工时应合理选择挤出温度及剪切速率,以保证挤出质量。

2.3 表观粘度与剪切速率的关系

图3为不同温度下HDPE的剪切速率与表观粘度的关系。

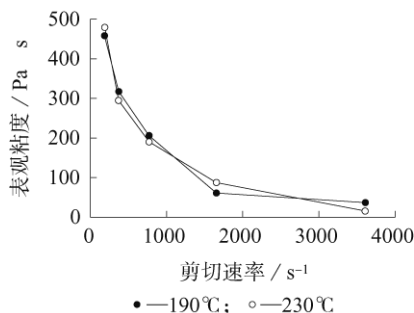


图3 不同温度下HDPE的剪切速率与表观粘度的关系

由图3可见,随剪切速率增加,HDPE的表观粘度下降。当剪切速率相同时,粘度随温度的变化趋

势有所不同,这说明HDPE的表观粘度与温度变化紧密相关,因而在进行挤出加工时应选择合理的加工温度。

2.4 不同温度下非牛顿指数与剪切速率的关系

图4为不同温度下非牛顿指数和剪切速率的关系。

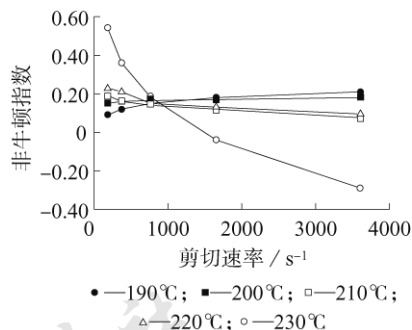


图4 不同温度下非牛顿指数和剪切速率的关系

由图4可见,在190~200℃时HDPE熔体的非牛顿指数随剪切速率增大缓慢提高,在剪切速率大于 771 s^{-1} 后非牛顿指数的变化趋于平稳。在210~220℃时,熔体的非牛顿指数随剪切速率增大逐渐减小,同样在剪切速率大于 771 s^{-1} 后变化趋于平缓。当温度升至230℃时,非牛顿指数随剪切速率的增加明显下降。

非牛顿指数的变化幅度大,表明当温度升高时熔体的非牛顿指数受剪切速率的影响较大。在这种条件下挤出时,容易使挤出物失去挺性,但对注射加工则是较为合适的温度。

3 结论

(1) 在挤出温度范围内,HDPE的剪切应力随剪切速率增大而提高,但在190~200℃下存在一个较大的波动区,使加工过程不稳定,产生有规则的畸变。

(2) HDPE的非牛顿指数随剪切速率的变化而变化,并受温度条件影响;温度在190~200℃时,随剪切应力增大,非牛顿指数有所提高;剪切速率大于 771 s^{-1} 时非牛顿指数的变化趋于平稳。当温度在210~220℃时,非牛顿指数随剪切速率的提高有所降低,在230℃时这种降低趋势非常明显。

参考文献

- 1 金日光. 高聚物流变学及其在加工中的应用. 北京: 化学工业出版社, 1986.
- 2 吴其晔, 巫静安. 高分子材料流变学导论. 北京: 化学工业出版社, 1994.
- 3 张留成. 高分子材料导论. 北京: 化学工业出版社, 1993.

STUDY ON THE RHEOLOGICAL BEHAVIORS OF HDPE UNDER THE
CONDITION OF THE EXTRUSION TEMPERATURE

Zhang Yanheng, Tang Yue

(Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

Qi Liming

(Hospital Attached to the Medical College of Qingdao University, Qingdao 266003, China)

ABSTRACT The rheological behaviors under the condition of the extrusion temperature of high-density polyethylene (HDPE) are studied by capillary rheometer. The results show that the rheological behaviors are greatly influenced by the temperature and it also exists the first and second clean area in the extrusion processing.

KEYWORDS high-density polyethylene, extrusion temperature, rheological behavior

新型抗菌包装袋在成都投产

西南交大材料学院在 ZnO 晶态复合抗菌剂的基础上,近日又开发出一种新型抗菌包装袋,其抗菌率可达 99% 以上。目前,该产品已在成都交大晶宇科技有限公司投产,并已申请国家发明专利。据介绍,ZnO 晶态复合抗菌剂具有无色特性,加入基材中不会改变基材的颜色,因此可制成透明的 PC、PE 抗菌材料。除此之外,由于 ZnO 晶态本身的多功能特性,加入 ZnO 晶态复合抗菌剂后的塑料包装袋具有强度高、保鲜性好等特性,用途广泛。

(华文)

分子组装抗菌技术问世

分子组装抗菌技术从根本上改变了传统抗菌材料的缺陷和不足,它将抗菌功能团通过化学键牢固地链接到基体树脂上。经过分子组装抗菌化技术处理的 ABS、PP、PE、PVC 和 PA 等塑料原料,其树脂自身就带有了抗菌功能。同其它抗菌方法相比,分子组装抗菌化技术优势在于不仅赋予了材料高效广谱抗菌、效果持久、使用安全、性能稳定等优点,而且提高和改善了材料的加工性能和力学性能,扩大了应用范围,有效地提高了抗菌材料的实用价值。

众所周知,采用 PP-R(无规共聚聚丙烯)、PP-B(嵌段共聚聚丙烯) 等 PP 制造上水管、取代镀锌管已成为我国建筑选材的大势所趋。但同时也出现了一个新问题,就是真菌的滋生。当此类上水管使用 1 个月以上时,内壁就会出现滑、粘的现象,那是真菌寄生的结果。饮水机可以定期清洗,而埋在地下的水管却无法清洗。解决这一问题目前尚无其它有效的办法。这是目前国内 PP-R、PP-B 上水管不能在抗菌方面有所作为的原因。而经分子组装抗菌化技术处理的这种 PP 管材不仅保证了饮用水的安全性,又保证了抗菌作用的持久化。

我国每年用于药品和食品的 BOPP 塑料包装消耗量巨大,抗菌防霉、卫生安全是这类产品的基本要求。工业实践证明分子组装抗菌技术,不仅可以胜任 BOPP 的抗菌重任,满足 BOPP 制品加工过程中苛刻的工艺要求,而且由于组装上去的抗菌官能团具有很强的极性,因而还赋予塑料包装薄膜表面较高的极性和中等抗静电性能,不仅可以省去必须在薄膜芯层中添加的抗静电剂,还为包装材料的印刷和染色提供了更多便利。

由华东理工大学研发的分子组装抗菌化技术是一项具有国际领先水平的技术,有着极为广阔的工业化应用前景,已申请了 3 项国内发明专利和 1 项国际 PCT 专利,其中国内有 2 项专利已获准授权。经过两年多的基础研究和工业化应用开发与实验,该技术已具备了商业化应用推广的基础。

(李闻芝)

亚普轿车塑料油箱产量全国领先

扬州亚普公司是国内的汽车塑料油箱开发和制造基地,目前在上海、唐山、武汉、长春等地已拥有 8 家子公司。随着我国轿车工业的飞速发展,该公司轿车塑料油箱的生产也保持了高速增长势头,去年轿车塑料油箱产量 50 万只,占全国的 60%。

在激烈的市场竞争中,亚普始终依靠科技进步并注重与国际接轨,不仅拥有国内最为先进的开发手段和国内唯一的成套检测设备,还通过了德国莱茵公司对 TS16949 质量体系、ISO 14001 环境管理体系的审核,以及 QS 9000 和 VDA 6.1 质量体系和上海大众“A”级产品的复审。由于公司在生产中全部采用国外先进的多层共挤、氟化、单层塑料油箱加工工艺,从而满足了国际上最为严格的环保要求。

去年,该公司在获得了桑塔纳、帕萨特、奥迪 A6、别克、GL8 商务车等 8 种轿车塑料油箱配套权基础上,今年又获得了 POLO、高尔等轿车的油箱独立配套权。

(孙化奎)

玻璃钢门窗生产线落户北京

北京地区首家引进国外技术设备建设的玻璃钢门窗生产线,已在北京建工集团第一构件厂正式投产。

该玻璃钢生产线由中外四方共同投资 4000 多万元,占地 5000 m²,所生产的以玻璃钢为型材的门窗被世界公认为第五代产品,具有很高的技术附加值。与目前人们广泛使用门窗相比,玻璃钢门窗型材除具有塑料型材的一些共性外,还具有很多优于 PVC 塑钢产品的特点,如质轻高强、尺寸稳定、耐腐蚀、耐老化、寿命长、保温隔音效果显著等。该产品被国际建筑界普遍看好,被称之为 21 世纪建筑门窗的“绿色产品”,是我国鼓励生产和重点推广的产品。

预计,该生产线年产中、高档玻璃钢门窗 10 万 m²,这个数字是北京市场销售量的几十分之一。据了解,玻璃钢门窗的价格高于标准塑钢门窗的 10%。

(郝益)