

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2014.03.018

PP/ EVAC 在拉伸流场中的相形态演变

张鹏飞, 张志强, 李小林, 曾佳, 吴世见

(四川大学高分子科学与工程学院, 成都 610065)

摘要: 将质量比为 70 / 30 的 PP / EVAC 进行共混, 用单螺杆挤出机经收敛形口模挤出, 考察了共混物在挤出方向和不同口模位置处的相形态。结果表明, 经过螺杆剪切作用后, 分散相呈片层状与纤维状结构。该分散相在口模中流动受拉伸流场作用, 片层状分散相演变成截面似“哑铃形”的片层状结构, 其较薄部分持续变薄甚至破裂, 形成尺寸较小的片层状结构; 同时纤维状分散相被拉伸变长, 直径减小。

关键词: 收敛形口模; 相形态; 片层状结构; 纤维状结构

中图分类号: TQ325.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2014)03-0073-04

Morphology Evolution of PP / EVAC Blends Under Elongation Flow Field

Zhang Pengfei, Zhang Zhiqiang, Li Xiaolin, Zeng Jia, Wu Shijian

(College of Polymer Science & Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: Blends of PP and EVAC (mass ratio: 70 : 30) were prepared by single screw extrusion mixing. The blends sustained the stretching effect in convergent die. The morphology of dispersed phases were gained and researched. The results show that after sustained the shearing action, the dispersed phases are lamellar and fibrous structures. Under the elongation flow field, the lamellar structures are stretched to ones with the dumbbell-like sections vertical to extrusion direction. The thinner part of lamel is attenuated continuously until broken into smaller ones. Meanwhile the fibres are stretched and diameter decrease.

Keywords: convergent die ; morphology ; lamellar structure ; fibrous structure

利用聚合物共混, 可以有效克服某些单一组分的局限, 制成的合金或者复合材料可以提高材料的使用性能。对于不相容共混体系而言, 相形态对其性能起着决定性的作用。比如: 对于聚丙烯 / 乙烯 - 乙酸乙酯酯塑料 (PP / EVAC) 体系, 当分散相 EVAC 具有一定长径比的结构时, 其韧性高于具有相同质量共混比的球状结构^[1]。目前制备聚合物共混物应用最广泛的方法是熔融共混。此过程中影响聚合物共混物相形态的因素很多, 如共混物组成、黏度比 (分散相黏度与基体黏度之比)、分散相的弹性、界面张力、加工流场等^[2-6]。熔融共混一般是通过诱导各组分的物理流动来完成的, 不同流动对应着不同流场, 相形态的演变又依赖于加工过程中施加的流场和热历史。V. E. Dreval 等^[7]发现在毛细管入口处, 分散相液滴更易形成纤维状形态, 因为在此处流体从大截面流道进入小截面流道时, 由于流体的黏弹性和流道截面的突然收缩会产生一个拉伸流场。L. Erwin^[8]通过理论计算发现, 对分散相施加相同的变形, 拉伸流场的应变速率明显比剪切流场小。拉伸流场中, 流体内部一个平面上质点间

的距离被拉长, 速度梯度与流动方向一致; 而剪切流场中, 流体内部的一个平面相对另一个平面滑动, 速度梯度与流动方向垂直。分散相在拉伸流场中几乎不发生旋转, 总是沿着最大流场作用力的方向, 更易发生变形与破裂。通过研究拉伸流场中相形态演变过程, 更好地控制共混物在加工后的相形态来提高材料相关使用性能。基于此目的, 笔者选用 PP / EVAC 不相容体系作为研究对象, 研究其在装有收敛形口模挤出机中的相形态演变过程。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PP : T30S, 兰州石化有限公司;

EVAC : FL00018, VAC 含量为 17.5%, 美国埃克森美孚公司;

甲苯: 分析纯, 成都长联化工试剂有限公司。

1.2 主要仪器与设备

毛细管流变仪: CFT500 型, 上海科创橡塑机械

联系人: 张鹏飞, 硕士, 主要从事高分子成型模具及加工新方法研究

收稿日期: 2014-01-07

设备公司;

收敛形口模:自制见图1;

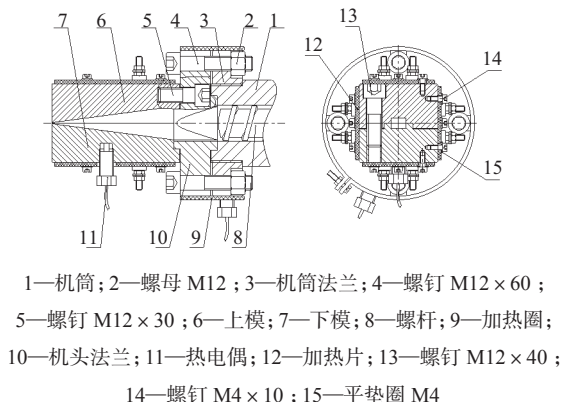


图1 收敛形口模结构图

单螺杆挤出机: SJ-30/25型, 成都市锦江区精塑机械厂;

扫描电子显微镜 (SEM): JSM-7500F型, 日本 JEOL 电子株式会社。

1.3 试样制备

按质量比 PP/EVAC=70/30 称取 PP 和 EVAC, 并进行粗混。加入安装了收敛形口模的单螺杆挤出机料斗中, 螺杆转速为 9 r/min 的挤出机和收敛形口模的各段温度设置见表1。在稳定挤出 8 至 10 min 后停机, 快速拆卸收敛形口模, 置于冷水中冷却, 待试样冻结后, 取出凝料, 在液氮中脆断后, 置于 50℃ 的甲苯中刻蚀 4 h。

表1 挤出机和收敛形口模的各段温度设置

项目	料筒			收敛形口模	
	加料段	压缩段	均化段	联接法兰	拉伸部分
温度/℃	160	190	220	220	220

1.4 性能测试与表征

流变性能测试: 采用毛细管流变仪, 在 220℃ 下测试原料 PP 和 EVAC 的表观黏度。

SEM 测试: 对刻蚀后试样的观察面进行真空喷金处理, 利用 SEM 观察其微观形貌。

2 结果与讨论

2.1 原料的流变性能

聚合物共混体系的微观形貌与组分之间的黏度比密切相关。对于二元共混体系, 其两相界面的形态结构与其熔体在流动场中的黏弹性有关。但在确定两种流体之间界面的平衡形状方面, 黏度起着主要作用。一般情况下, 黏度较小的组分形成连续相, 把黏度大的组分包裹起来。当两种聚合物的黏度相近时, 能获得分散均匀的共混体系, 这就是聚合物共混过程中的“等黏度原则”。图2是原料

PP 和 EVAC 在共混加工温度 (220℃) 下的剪切黏度 (η) 随剪切速率 ($\dot{\gamma}$) 的关系曲线。可以看出, PP 和 EVAC 在较大的 $\dot{\gamma}$ 范围内 (20~280 s⁻¹) 都表现出典型的非牛顿流体行为, 即 η 随 $\dot{\gamma}$ 的增大而降低。由实验结果得出: 在测试的 $\dot{\gamma}$ 范围内分散相与基体相黏度比 ($\eta_{\text{EVAC}}/\eta_{\text{PP}}$) p 随 $\dot{\gamma}$ 的变化趋势, 如图3所示。在 220℃ 下, EVAC 与 PP 的 p 在 1.0~1.3 的范围内且接近于 1。M. V. Tesbrenko 等^[9] 报道称: 当 EVAC 与 PP 的 p 接近 1 时, 分散相就将形成均一的纤维结构。K. Min 等^[10] 在研究 PE/PS 共混物挤出形态时也发现: 当其 p 在 0.7 到 1.7 之间时, 液滴分散相转变为弯曲的微纤结构。

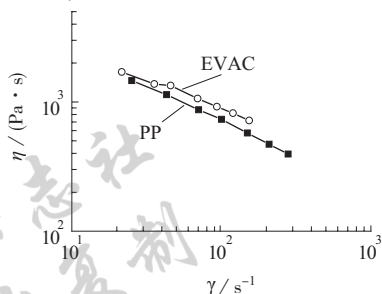


图2 原料的 η - $\dot{\gamma}$ 关系曲线

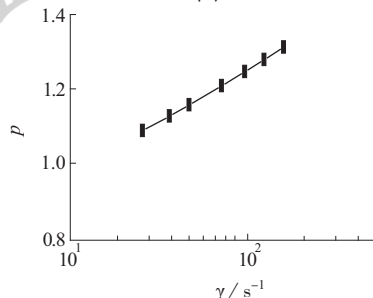
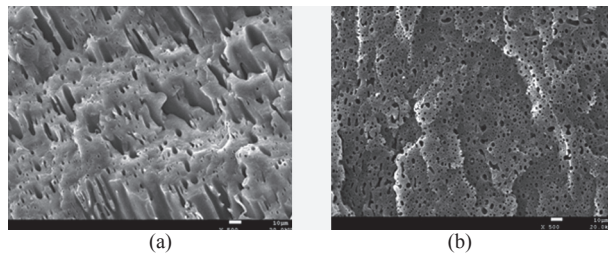


图3 PP/EVAC 共混体系的 p 随 $\dot{\gamma}$ 变化关系曲线

图4是经收敛形口模挤出前、后的试样断面 SEM 图。



a—挤出前; b—挤出后

图4 经收敛形口模挤出前后的试样断面 SEM 图

图4a是挤出机螺杆头部共混物垂直挤出方向断面 SEM 图。共混物经过螺杆剪切之后, EVAC 分散相是以纤维状结构为主并带有部分片层状结构分布在 PP 基体中。这可能是由于 EVAC 分散相受到剪切应力作用形成的纤维状结构在剪切作用下碰撞

团聚,并且该工艺条件下的单螺杆挤出机中剪切流场不够强烈,分散相尺寸得不到足够细化,大尺寸纤维状结构团聚依旧可以形成片层状结构。当剪切分离与团聚达到平衡,最终形成同时具有纤维状与片层状结构的分散相。观察图 4b 可以发现,分散相 EVAC 是以纤维状结构分布于基体 PP 中,片层状结构消失了,且在垂直于挤出方向截面上分布比较均匀。

2.2 PP/EVAC 体系的相形态发展

为全面了解楔形流道内的 PP/EVAC 体系相形态的演变过程,将收敛形口模中熔体流层分为三层,即芯层、中层以及表层,分别考察不同熔体流层的相形态。为了方便试样记录和描述,将对所有试样进行统一编号,如图 5 所示。

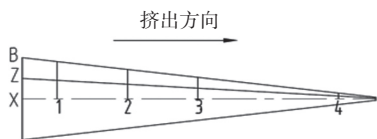


图 5 不同位置处的试样编号

编号说明如下:

(1) 沿挤出方向不同位置的试样用图中所示的相应数值表示。

(2) 相形态冻结后的楔形试样沿挤出方向同一位置不同层:表层用 B 表示,中层用 Z 表示,芯层用 X 表示。

(3) 垂直于挤出方向的断面用 V 表示,平行于挤出方向的断面用 H 表示。

例如:3XV 表示收敛形口模内中编号 3 位置芯层(X)处垂直于流动方向(V)的断面。

共混物熔体从单螺杆挤出机料筒挤出,经过机头法兰的过度孔进入收敛形口模。观察 SEM 图(见图 6、图 7),由位置 1,2 处垂直于挤出方向的 SEM 图可以看出:剪切形成的片层状结构受到拉伸流场的作用产生了形变。芯层处片层状分散相在垂直于挤出方向的截面上演变出两边厚中间薄、类似于“哑铃形”的形状。当到达位置 2 处时,片层状结构变薄变宽。中层处片层状分散相的尺寸较芯层处大。当到达位置 3 处时,片层状结构也变薄并且出现了数量不多具有“哑铃形”截面的片层状结构。黄汉雄等^[11]对楔形流道内的拉伸应变速率分布情况进行研究,发现楔形流道中心上的拉伸应变速率最大,越靠近流道壁拉伸应变速率越小。对于聚合

物共混,应变速率的大小会影响分散相的最终形状和尺寸。到达位置 1 处的共混物已经历过一段拉伸流场的作用。芯层处的拉伸应变速率最大,演变过后的分散相尺寸较中层处明显小。然而,观察到位置 1,2 处的表层分散相主要是以数量较多的纤维状和少量片层状结构分布并贯穿在基体中,结构尺寸最小。如果收敛形口模中只存在拉伸流场,那么表层处分散相尺寸应该是最大的。所以收敛形口模内不仅有拉伸流场,在靠近壁面处存在着强烈的剪切流场,分散相既受到拉伸作用又受到剪切作用,其形态演变较为剧烈,演变进程加快,尺寸得到明显细化。

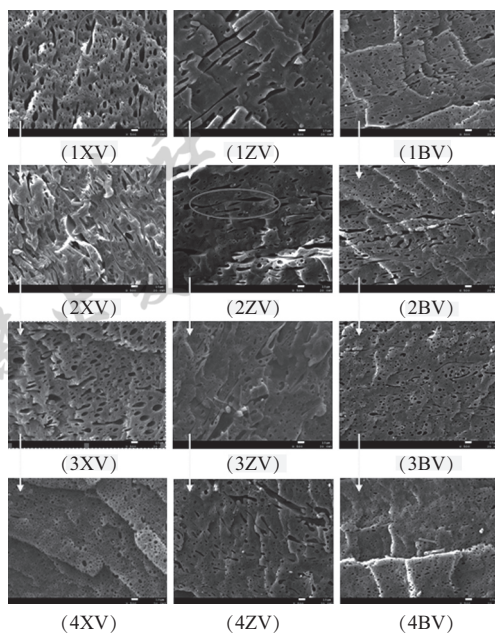


图 6 垂直挤出方向不同位置的断面 SEM 图

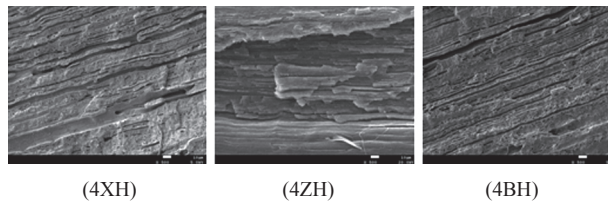


图 7 平行挤出方向不同位置的断面 SEM 图

当共混物熔体到达位置 3 处时,芯层与中层上分布的片层状和纤维状分散相尺寸减少。这是因为具有“哑铃形”截面的片层状分散相在流场作用下,被逐渐拉伸细化,其较薄部分持续变薄直至破裂,进而生成更薄更窄的片层状结构。伴随着熔体的流动,纤维状分散相也在不断细化。直径较大的纤维状结构受到拉伸作用变长,直径减小。表层上片层状分散相数量下降,尺寸减小,主要是由于剪切流场作用时间增加所致。

共混物熔体到达位置4处时,芯层处分散相全都演变成细小的纤维状结构,其直径尺寸趋于相近,在截面上分布也比较均匀。中层处分散相依旧存在一定数量的片层状结构,并且部分片层状结构具有“哑铃形”的截面,有进一步分裂的趋势。表层分散相中的片层状结构基本消失。

最后,共混物从收敛形口模中挤出。从图4b观察到:EVAC分散相以纤维状结构分散在基体PP中,基本观察不到片层状结构。这是因为片层状分散相随着熔体流动重复上演细化破裂的过程,直至生成直径比较大的片层状结构(即纤维状结构)。从图7可以发现,沿着挤出方向出现了一些球状分散相。这可能是由于在拉伸的过程中,某些小直径的纤维因毛细管不稳定发生破裂,生成了更小的球形分散相。

3 结论

(1) 经过收敛形口模中拉伸流场的作用,分散相EVAC尺寸得到细化,片层状结构全部消失,以纤维状结构和少量的球状结构分散在基体PP中。

(2) 观察收敛形口模中不同位置处的试样相形态,得到了分散相EVAC在拉伸流场中的形态演变过程:分散相EVAC是以纤维状和片层状结构进入收敛形口模。大尺寸的片层状分散相在拉伸流场作用下发生变形,其垂直于流动方向的截面演变为“哑铃形”。随着熔体向前流动,已变形的片层状分散相被继续拉长,截面较薄处继续变薄。当薄到一定程度时,分散相会破裂成较小的片层状结构。片层状结构随着熔体流动重复该细化破裂的过程直至生成纤维状结构。同时纤维状分散相受到拉伸作用变长,其直径不断减小。在拉伸过程中,伴随着直径较小的纤维因毛细管不稳定发生破裂,生成了更小的球形分散相。

参考文献

- [1] 张学东,刘浙辉,刑志光,等.共混条件对PP/EVAC结构形态及性能的影响[J].工程塑料应用,1996,5(1):19-21.

Zhang Xuedong, Liu Zhehui, Xing Zhiguang, et al. Effects of blending conditions on microstructure and property of PP / EVAC blends[J]. Engineering Plastics Application, 1996, 5(1):19-21.

- [2] Gonzalez N R, Favis B D, Carreau P J, et al. Factors influencing the formation of elongated morphologies in immiscible polymer blends during melt processing[J]. Polymer Engineering & Science, 1993, 33(13):851-859.
- [3] Sundararaj U, Macosko C W. Drop breakup and coalescence in polymer blends:the effects of concentration and compatibilization[J]. Macromolecules, 1995, 28(8):2 647-2 657.
- [4] Huitric J, Médéric P, Moan M, et al. Influence of composition and morphology on rheological properties of polyethylene / polyamide blends [J]. Polymer, 1998, 39(20):4 849-4 856.
- [5] Lepers J C, Favis B D. Interfacial tension reduction and coalescence suppression in compatibilized polymer blends[J]. AIChE Journal, 1999, 45(4):887-895.
- [6] Willemse R C, Posthuma de Boer A, Van Dam J, et al. Co-continuous morphologies in polymer blends the influence of the interfacial tension[J]. Polymer, 1999, 40(4):827-834.
- [7] Dreval V E, Vinogradov G V, Plotnikova E P, et al. Deformation of melts of mixtures of incompatible polymers in a uniform shear field and the process of their fibrillation[J]. Rheologica Acta, 1983, 22(1):102.
- [8] Erwin L. Theory of laminar mixing[J]. Polymer Engineering and Science, 1978, 18:1 044-1 048.
- [9] Tsebrenko M V, Rezanova N M, Vinogradov G V. Rheology of molten blends of polyoxymethylene and ethylene-vinyl acetate copolymer and the microstructure of extrudates as a function of their melt viscosities[J]. Polymer Engineering and Science, 2004, 20(15):1 023-1 028.
- [10] Min K, White J L. Development of phase morphology in incompatible polymer blends during mixing and its variation in extrusion[J]. Polymer Engineering and Science, 1984, 24(17):1 327-1 336.
- [11] 黄汉雄,易玉华.聚合物熔体收敛流动的可视化实验与理论研究[J].合成树脂及塑料,1998,15(2):24-28.
- Huang Hanxiong, Yi Yuhua. Visualization and theoretical analysis on converging flow of polymer melt[J]. China Synthetic Resin and plastics, 1998, 15(2):24-28.

俄大学生发明可溶解环保塑料薄膜

据俄塔社报道,俄罗斯喀山国立研究理工大学的学生伊万·扎哈罗夫研发出一种可溶解环保塑料薄膜,可代替传统的聚乙烯材料,缩短溶解时间,且不会造成土地污染。

据扎哈罗夫介绍,这种塑料薄膜是以普通淀粉为材料制成的,将它放入水中,经过一昼夜时间就会完全分解,并在分解过程中产生对人体无害的水、氮气及二氧化碳。

技术科学博士、喀山国立研究理工大学教授阿尔伯特·卡纳尔斯基表示,扎哈罗夫的研究成果对环保领域而言

意义重大,鉴于聚乙烯材料在自然界的降解时间非常长,使用基于高分子材料领域的生物可降解材料代替聚乙烯材料已经成为全世界的发展趋势,而伊万·扎哈罗夫在这个方面取得了巨大的成果。(工程塑料网)

德国公司开发耐温变聚氨酯密封材料

德国 Freudenberg-NOK 密封科技公司推出一款新型聚氨酯密封材料,其具有优良抗水性和耐温变性能。这款新型聚氨酯密封材料具有低温灵活、高温稳定的特征,不但适宜于热带地区,也适用于阿拉斯加等寒冷地带。(工程塑料网)