

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2013.10.021

回料对 PVDF 拉伸性能及流动性的影响^{*}

陶振刚, 余匡华, 廖秋慧

(上海工程技术大学材料工程学院, 上海 201620)

摘要: 采用双螺杆挤出机制备不同含量回料的 PVDF 试样, 研究 PVDF 回料对其拉伸性能的影响; 同时通过测定熔体流动速率 (MFR) 和阿基米德螺旋线实验的方法, 从静态、动态两方面研究 PVDF 回料对其流动性的影响。结果表明, PVDF 回料的加入会降低 PVDF 的拉伸性能和流动性能, 随着回料添加比例增大, 其拉伸强度和螺旋线长度呈 S 形降低, MFR 和断裂伸长率也随之下降。综合考虑材料的拉伸性能以及流动性能, 在实际生产中, PVDF 回料含量须控制在 15% 以内。

关键词: PVDF 回料; 拉伸强度; 流动性; 熔体流动速率; 阿基米德螺旋线

中图分类号: TQ327.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2013)10-0087-03

Influence of Recycled PVDF on Its Tensile Strength and Liquidity

Tao Zhengang, She Kuanghua, Liao Qiuhui

(College of Materials Engineering, Shanghai University of Engineering Science, Shanghai 201620, China)

Abstract: PVDF was mixed with different ratios of recycled PVDF by using double screw extruder, the influence of recycled PVDF on tensile properties of PVDF was discussed by tensile test, through the determination of MFR and archimedes spiral test, the effect of recycled PVDF on liquidity of PVDF was also reviewed from static and dynamic aspect. The results show that tensile property and liquidity reduce when recycled PVDF is added, as the content of recycled PVDF grows, the tensile strength and spiral length reduce like an S, MFR and the rupture elongation decrease either. Considering tensile properties and liquidity, the ratio of recycled PVDF should not be more than 15% in practical production.

Keywords: recycled PVDF ; tensile strength ; liquidity ; MFR ; archimedes spiral

聚偏氟乙烯 (PVDF) 分子式如图 1 所示, 分子量为 40~60 万, 外观为半透明或白色粉体或颗粒, 分子链间排列紧密, 又有较强的氢键, 含氧指数为 46%, 不燃, 结晶度为 65%~78%, 密度为 1.17~1.79 g/cm³, 熔点为 172℃, 热变形温度 112~145℃, 长期使用温度为 -40~150℃^[1]。

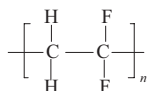


图1 PVDF 分子式

PVDF 作为一种新颖的电功能材料成为近年来应用研究的热点。它具有优良的可加工性能、抗疲劳和蠕变性、耐磨性、柔韧性、很高的抗张强度和耐冲击性强度, 以及耐化学腐蚀性、耐高温性和耐氧化性。PVDF 可用作电缆电线的包覆层, 可作为防腐材料用于化工设备上, 也可作为涂料涂装在铝板、铁板等表面, 显著提高使用寿命。PVDF 可制成压电薄膜, 其压电性能优异, 质轻、耐弯曲, 用于制成各

种传感器, 应用极其广泛^[2-3]。

在我国, 塑料业的回收利用是经济持续发展的必由之路, 因而塑料再生行业前景广阔。将废旧塑料加工成颗粒, 只是改变了其外观形状, 其化学特性并没有改变, 依然具有良好的综合性能, 可满足注塑、吹塑、拉丝、拉管、挤出型材等各种成型技术要求, 因而被大量应用于塑料制品的生产^[4]。

但值得注意的是, 在回料进行破碎等处理后, 须借助加热和剪切力的作用使聚合物熔化、混合, 进行塑化造粒。在此过程中, 聚合物受到高温和剪切应力作用, 分别或同时产生热降解、机械降解和氧化降解, 性能会降低。将回料添加到新料中重新注塑是简单的回收方法, 但此法只是部分循环利用回料,

^{*} 国家自然科学基金项目 (51275283), 上海工程技术大学科研创新项目 (13KY0517), 上海工程技术大学科技成果转化专项资助项目 (2012zh02)

联系人: 陶振刚, 硕士, 主要从事高分子材料加工技术研究

收稿日期: 2013-08-06

并未改变回料本身的性能,不能达到高效循环利用的目的^[5-8]。

综上所述,PVDF的材料性质决定了加入回料会大大影响流动性,但是对于那些对力学性能要求不是很严格的领域(比如塑料包装、玩具等日用塑料),出于产品经济性的考虑会加入一定比例的回料。笔者主要研究不同PVDF回料添加比例对其流动性和力学性能的影响,对相关领域PVDF实际注塑生产有借鉴作用。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PVDF回料:内蒙古万豪氟化工有限公司。

1.2 主要设备及仪器

注塑机:EM150-SVP型,广东震雄集团;

锥形双螺杆挤出机:SJSZ20/40型,武汉怡扬塑料机械有限公司;

切料机:自制;

热压、冷压平板硫化机:QLB-D350×350×2型,上海第一橡胶机械厂;

冲片机:CP-25型,台湾高铁科技股份有限公司;

拉伸试验机:TCS-2000型,台湾高铁科技股份有限公司;

熔体流动速率(MFR)测定仪:ZXNR-400A型,上海左科仪器设备有限公司。

1.3 实验方案

实验方案如图2所示。

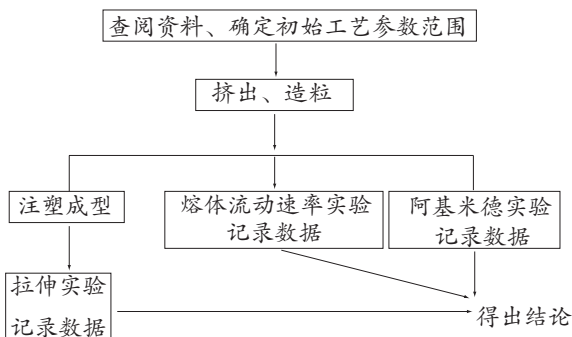


图2 实验方案图

2 结果与讨论

2.1 PVDF回料对拉伸性能的影响

通过不同PVDF回料比例的拉伸实验,得出应力—应变曲线如图3所示。

从图3可以看出,拉伸性能随着PVDF回料的增加是呈下降趋势的,且当回料比例超过20%,材

料只发生塑性变形。

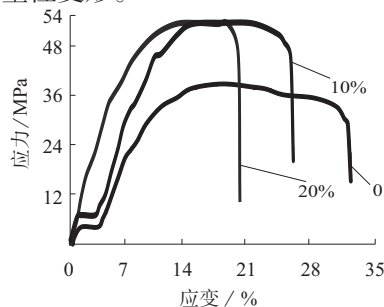


图3 PVDF回料比例不同时PVDF的应力—应变曲线

图4为拉伸强度、断裂伸长率与PVDF回料含量的关系曲线。

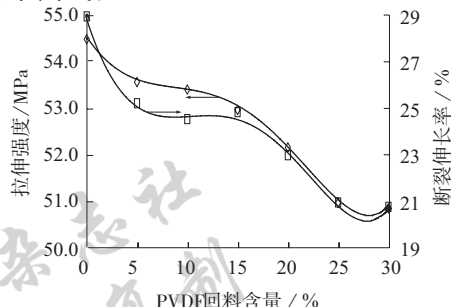


图4 拉伸强度、断裂伸长率与PVDF回料含量关系曲线

从图4可以看出:

(1) 无回料的PVDF拉伸性能明显比添加了回料的PVDF拉伸性能好,且在测试范围内,随着回料含量的增加,PVDF拉伸强度呈S形下降,降低的速度先小后大,断裂伸长率随回料的增加大体上呈S形降低趋势,略有波动。

(2) 当回料含量低于10%时,材料的拉伸强度和断裂伸长率降速较慢;当回料含量超过10%时,拉伸强度剧烈降低;回料含量在10%~15%之间时,断裂伸长率随回料的增加略有增加。

(3) 当回料含量超过25%时,随着回料含量增加,其拉伸强度降速开始减小;当回料超过15%时,断裂伸长率剧烈降低,回料超过25%时,随着回料的增加,断裂伸长率降速减缓。

(4) 比较两条曲线斜率可知,回料对拉伸强度影响较小,对断裂伸长率的影响较大。

(5) 在实际生产中,若只考虑PVDF拉伸性能,回料比例不宜超过15%。

2.2 PVDF回料对流动性的影响

图5为MFR、螺旋线长度与PVDF回料含量的关系曲线。从图5可以看出:

(1) 添加少量的回料后,PVDF的流动性与新料相比,显著降低。

(2) 在测试范围内, MFR 值随回料的增加近似呈线性下降, 回料加入越多, 降低速度越快, 同时, 螺旋线流动长度随回料的增加呈 S 形下降趋势。

(3) 当回料低于 10% 时, 螺旋线流动长度近似呈直线下降, 降速显著, 当回料为 10%~20% 时, 流动长度降速缓慢。

(4) 当回料超过 20% 时, 螺旋线长度剧烈降低, 回料达到 25% 时, 降低速度达到最大。

(5) 回料含量由 20% 增加到 25% 时, 其螺旋线长度减少了 100 mm, 可见, 在实际生产中, 为保证流动性, 回料比例不宜超过 20%。

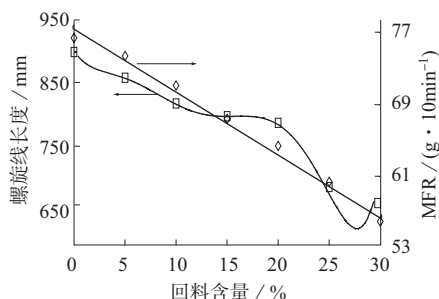


图5 MFR,螺旋线长度与PVDF回料含量关系曲线

3 结论

(1) 当回料比例超过 10% 时, 拉伸强度明显降低, 当回料比例超过 15% 时, 断裂伸长率明显降低, 且回料对 PVDF 拉伸强度的影响较小, 对断裂伸长率的影响较大。

(2) 由应力—应变曲线可以看出, 当回料比例超过 20% 时, 拉伸时, PVDF 制品只发生塑性变形, 无弹性变形, 说明当回料的添加比超过 20% 时, 已使 PVDF 材料性能发生改变。

(3) 在实际生产中, 综合考虑拉伸性能以及流动

性, PVDF 回料比例应低于 15%。

参考文献

- [1] 张士林, 范孜娟. 聚偏氟乙烯树脂性能和加工应用 [J]. 工程塑料应用, 2005, 33(4): 67-68.
Zhang Shilin, Fan Zijuan. Properties of polyvinylidene fluoride and its application [J]. Engineering Plastics Application, 2005, 33(4): 67-68.
- [2] 山东大学压电铁电物理教研室. 压电陶瓷及其应用 [M]. 济南: 山东人民出版社, 1973: 93-152.
PZT ferroelectric physics teaching and research section of shandong university. Piezoelectric ceramics and its application [M]. Jinan: Shandong People's Publishing House, 1973: 93-152.
- [3] 韩冬冰, 王慧敏. 高分子材料概论 [M]. 北京: 中国石化出版社, 2005: 188-189.
Han Dongbing, Wang Huimin. Introduction to polymer materials [M]. Beijing: China Petrochemical Press, 2005: 188-189.
- [4] 佚名. 塑料回料行业前景广阔 [J]. 沿海企业与科技, 2004(12): 21.
Anonymity. Bright prospect of plastics recycling industry [J]. Coastal Enterprises and Science & Technology, 2004(12): 21.
- [5] Antal Boldizar, Kenneth Moller. Degradation of ABS during repeated processing and accelerated ageing [J]. Polymer Degradation and Stability, 2003, 81: 359-366.
- [6] Arostegui A, Sarrionandia M, Aurrekoetxea J, et al. Effect of dissolution-based recycling on the degradation and the mechanical properties of acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer [J]. Polymer Degradation and Stability, 2006, 91: 2768-2774.
- [7] Boronat T, Segui V J, Peydro M A, et al. Influence of temperature and shear rate on the rheology and processability of reprocessed ABS in injection molding process [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2009, 29: 2735-2745.
- [8] Louche H, Piette-Coudol F, Arriux K, et al. An experimental and modeling study of the thermomechanical behavior of an ABS polymer structural component during an impact test [J]. International Journal of Impact Engineering, 2009, 36: 847-861.

俄罗斯 Biaxplen 新设 BOPP 生产线

俄罗斯大型 BOPP 生产商 Biaxplen 不久前宣布, 公司在其 Novokuybyshevsk 工厂新增一条 BOPP 薄膜生产线, 但并未公开具体投资金额。该工程目前已进入施工阶段, 计划产能为 30 500 t/a, 预计将于明年正式投产运营。

目前, Biaxplen 的 BOPP 年产量为 11.1 万 t。Biaxplen 称, 新建生产线产品的主要目标市场为俄罗斯和独联体国家。

(工程塑料网)

树脂世界 500 强企业落户郑州

今后, 汽车后备箱盖可望由树脂产品替代金属产品。不久前, 国内首家“轻量树脂后尾门”生产企业——日立化成工业(郑州)汽车配件有限公司正式落户经开区, 这标志着以“轻量树脂后尾门”产品为代表的技术及生产线正式进军

中国市场。

日立化成工业(郑州)汽车配件有限公司是世界 500 强日立化成工业株式会社出资兴建的一家外商独资企业, 是一家现代化汽车配件企业。“轻量树脂后尾门”融合了高端的“材料技术”和“加工技术”, 打破了传统金属材质后尾门的生产技术, 它的生产使汽车后尾门轻量化, 减轻了汽车的自重, 节省了燃料, 起到了很好的节能减排作用。该产品是由高性能复合树脂加工而成, 相对金属材质的后尾门, 其流线型、弧形度的设计会更加流畅。经过各项碰撞测试, 在安全系数方面其碰撞强度等同金属材质后尾门。“轻量树脂后尾门”目前主要客户有日产、丰田、本田等汽车制造公司, 预计到 2014 年达到年产 25 万台的供货量, 2015 年实现销售收入达 8 亿人民币。

(中国化工信息网)