

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2013.03.011

# 聚丙烯及其碳酸钙填充体系在外力场下的流变特性

江太君<sup>1</sup>, 张成耀<sup>1</sup>, 刘跃军<sup>2</sup>, 曾广胜<sup>2</sup>

(1. 广州市普同实验分析仪器有限公司, 广东 广州 511400;  
2. 湖南工业大学 包装新材料与技术重点实验室, 湖南 株洲 412007)

**摘要:** 以不同配比的  $\text{CaCO}_3/\text{PP}$  共混物为研究对象, 利用实验室自主研发的多功能全电动聚物流变特性测试仪, 研究了数据提取与处理方法、不同  $\text{CaCO}_3$  填充量及加工工艺参数 (剪切速率、振幅和振动频率) 对体系流变特性的影响, 以及数据提取与处理方法和振动参数对体系流变特性影响的差异性。试验结果表明: 不同的数据提取与处理方法会影响聚合物的表观剪切黏度测试结果, 在稳态条件下有显著差异, 在振动力场作用下这种效应明显减弱; 在低剪切速率区, 共混体系的表观剪切黏度随着  $\text{CaCO}_3$  填充量的增加而升高, 在高剪切速率区,  $\text{CaCO}_3$  填充量的影响程度大大减弱; 共混体系的表观剪切黏度随着振动振幅的增加迅速下降, 而随着振动频率的增加表现出类正弦周期性变化的特征。

**关键词:** 碳酸钙填充聚丙烯混合物; 振动力场; 流变性能; 表观剪切黏度

中图分类号: TQ327.8; TB303

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2013)03-0051-04

## Exploration of Rheological Properties of Calcium Carbonate Particle Filled PP Blends Under Influence of External Force Field

Jiang Taijun<sup>1</sup>, Zhang Chengyao<sup>1</sup>, Liu Yuejun<sup>2</sup>, Zeng Guangsheng<sup>2</sup>

(1. Guangzhou POTOP Experimental Analysis Instrument Co., Ltd, Guangzhou 511400, China;

2. Key Laboratory of Packaging New Material and Technology, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China)

**Abstract:** With the self-made multifunctional all-electronic rheometer for polymer composites, the effects of data collecting and processing method, calcium carbonate filling content and processing parameters (shear rate, vibration amplitude and vibration frequency) on rheological properties of calcium carbonate filled propylene blends were investigated. And the different effects of data collecting and processing methods as well as vibration parameters on rheological properties of the blends were also discussed in details. The experimental results proves that: different methods to collect and process data will result in distinct apparent viscosity deviation at steady shearing state, and is reduced when being subject to vibration force field. Within lower shear rate zone, the apparent viscosity of the blends goes up dramatically with increasing mass ratio of filled calcium carbonate. However, the effect weakens within relatively higher shear rate zone. Besides, the apparent viscosity declines rapidly with vibration amplitude, and exhibits a sinusoidal trend as vibration frequency increases.

**Key words:** calcium carbonate-filled polypropylene blends; vibration force field; rheological property; apparent viscosity

收稿日期: 2012-12-12

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (61174100), 湖南省高校产业化培育基金资助项目 (12CY015)

作者简介: 江太君 (1983-), 男, 湖北襄阳人, 广州市普同实验分析仪器有限公司工程师, 硕士, 主要从事高聚物加工工程及成型设备方面的研究, E-mail: jiangtaijun@126.com

## 0 引言

目前,无机填料在塑料工业中的应用显得越来越重要,其主要原因为:相对于聚合物树脂,无机填料价格较低,可以有效降低产品的成本;无机填料的加入在一定程度上提高了产品的物理机械性能<sup>[1]</sup>,如硬度、强度、透明性、尺寸稳定性及耐热性等;在聚合物树脂中加入无机填料可以改变复合材料的流变性能<sup>[1-4]</sup>,使难于加工的材料能适用于特定的加工条件和工艺。在工业生产中,应用较广泛的无机填料是碳酸钙( $\text{CaCO}_3$ )与滑石粉<sup>[2]</sup>。无机填料的添加量随着实际需求、设备及成型工艺与技术的不同而变化,有时高达90%以上。聚丙烯(polypropylene, PP)是工业中应用较广泛且价格相对偏低、性能优良的树脂之一,其广泛应用于工业、民用等领域,对其采用 $\text{CaCO}_3$ 填充改性而获得高性能复合材料的研究较多<sup>[1-7]</sup>。 $\text{CaCO}_3$ 的加入使混合体系熔体的黏度、产品机械性能<sup>[1]</sup>等发生了较大变化。熔体黏度一般用来衡量一定温度下熔体流变性能的好坏,黏度大的熔体流动性能较差,黏度小的熔体流动性能较好。熔体的流变性能直接影响复合材料的制备。因此,研究共混体系的流变特性,进而确定产品生产的最优加工条件,这对复合材料的加工具有重要意义。

影响 $\text{CaCO}_3$ /PP共混体系流变性能的因素较多,如 $\text{CaCO}_3$ 的结构尺寸<sup>[5]</sup>、表面处理<sup>[2]</sup>、物理凝聚状态<sup>[6]</sup>、加工工艺条件<sup>[1,7]</sup>等。近年来,振动力场<sup>[7-8]</sup>对聚合物尤其是复合材料的加工作用明显,特别是对填充体系黏度的影响非常显著。精确预测在振动力场作用下填充体系的流变特性,优化各项振动参数,这对于提高 $\text{CaCO}_3$ /PP共混体系产品的物理机械性能具有重要意义。

本文以不同配比的 $\text{CaCO}_3$ /PP共混物为研究对象,利用实验室自主研发的多功能全电动聚合物流变特性测试仪,研究了数据提取与处理方法、不同 $\text{CaCO}_3$ 填充量及加工工艺参数(剪切速率、振幅和振动频率)对该体系流变性能的影响,以及数据提取与处理方法和振动参数对纯聚丙烯与 $\text{CaCO}_3$ /PP共混物流变特性影响的差异性,以期优化加工工艺参数、改善 $\text{CaCO}_3$ /PP共混物产品的物理机械性能、研究其共混作用机理及共混体系中相分离理论提供试验依据。

## 1 试验部分

### 1.1 材料

$\text{CaCO}_3$ :浙江长兴金石超细粉体有限公司生产,

粒径为过2500目筛;

PP:牌号为X30S,湖南长盛石化有限公司生产,粉料。

### 1.2 设备与仪器

SHR 高速拌料机:瑞安玲珑塑料机械厂生产;

MEDI-25同向双螺杆挤出机:广州市普同实验分析仪器有限公司生产;

HTF90W1注塑机:宁波海天股份有限公司生产;

多功能全电动式聚合物流变特性测试仪(如图1所示):湖南工业大学包装新材料与技术重点实验室自行研发制造。

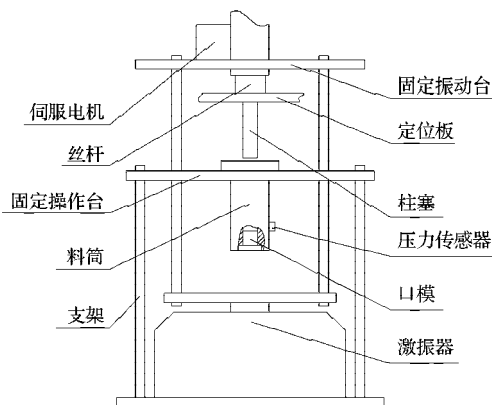


图1 多功能全电动式聚合物流变特性测试仪结构示意图  
Fig. 1 Structure diagram of multifunctional all-electronic polymer rheometer

多功能全电动式聚合物流变特性测试仪利用伺服电机、滚珠丝杆和计算机程序共同控制柱塞的运动,进而控制口模内高聚物熔体所受的剪切速率,具有精度高且运行稳定的优点。通过位于装置下端的激振器可以控制固定振动台的振动,进而转化为对聚合物熔体剪切速率的周期性变化控制,实现振动力场作用下聚合物熔体流变性能的测量。

### 1.3 共混物的制备

分别按 $\text{CaCO}_3$ 填充质量分数为0.1, 0.2, 0.3, 0.4的配比,将混合粒料放入高速拌料机中混合均匀,再将混匀的粒料在同向双螺杆挤出机中挤出造粒。

挤出条件如下:各区温度分别为165, 175, 185, 195, 205, 205, 205, 200, 200, 195 °C,螺杆转速为600 r/min,主机频率为12 Hz,喂料频率为5 Hz。

### 1.4 流变性能测试

将通过双螺杆挤出机挤出造粒后得到的 $\text{CaCO}_3$ /PP共混物粒料放入多功能全电动式聚合物流变特性测试仪的料筒中,在温度为200 °C,振动频率分别为4, 8, 12, 16, 20 Hz,振幅分别为0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25, 0.30, 0.35 mm的振动条件下,测试 $\text{CaCO}_3$ /PP共混物在不同剪切速率及相同剪切速率不同振动条件

下的表观剪切黏度。

### 1.5 试验数据的处理

为了精确测定聚合物熔体的流变特性参数,需要在设备运行稳定后,随机提取若干组值,再取其平均值,最后得到聚合物熔体的流变特性参数。图2是CaCO<sub>3</sub>/PP共混体系在振幅为0.25 mm、振动频率为20 Hz、轴向剪切速率为400 s<sup>-1</sup>的条件下提取并经过计算机转换计算处理后的600个数据点,提取频率为100 Hz。

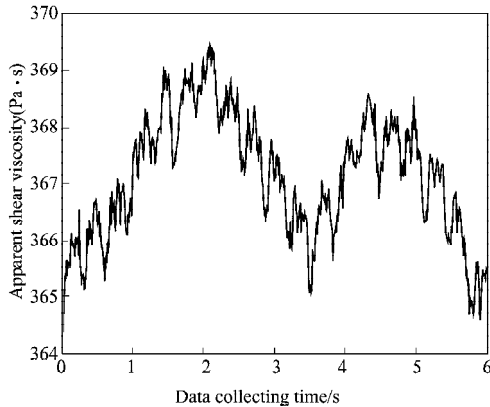


图2 实验数据的提取与处理

Fig. 2 Collecting and processing of experimental data

## 2 结果及讨论

### 2.1 数据提取与处理的影响

由于高聚物熔体可压缩性能的存在,柱塞在料筒中的轴向位置不同,对物料的作用也存在差异。图3是对相同物料在稳态及相同剪切速率不同振动条件下提取的原始数据,其中,提取频率为100 Hz,单组数据点个数为600个。

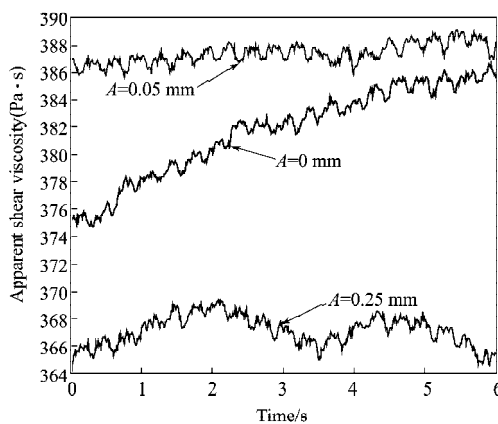


图3 不同条件下测试点位置对表观黏度的影响

Fig. 3 Effect of test point location on apparent viscosity

从图3中可以看出,在稳态条件( $A=0$  mm)下,所提取的结果随时间呈线性上升,即柱塞离口模的

距离越近,所测得的压力值及表观剪切黏度越大。这是因为高聚物熔体是可压缩的,柱塞在接近口模的区域对高聚物熔体的剪切作用加强,高聚物熔体再次被“压实”而出现“增稠”的现象。而在振动条件( $A=0.05$  mm,  $A=0.25$  mm)下,只要振动处于稳定状态,且提取的数据个数足够多(一般1个振动周期可提取的数据为5~10个,至少需提取1个完整周期的数据),测得结果偏差受柱塞位置的影响就不大。因此,在使用该设备进行不同条件下聚合物熔体流变特性研究并进行比较时,一定要注意数据点提取的位置和频率。

### 2.2 不同质量配比的影响

图4为不同CaCO<sub>3</sub>填充质量比的混合物在相同温度(200 °C)且无振动的稳态条件下表观剪切黏度与表观剪切速率间的关系。

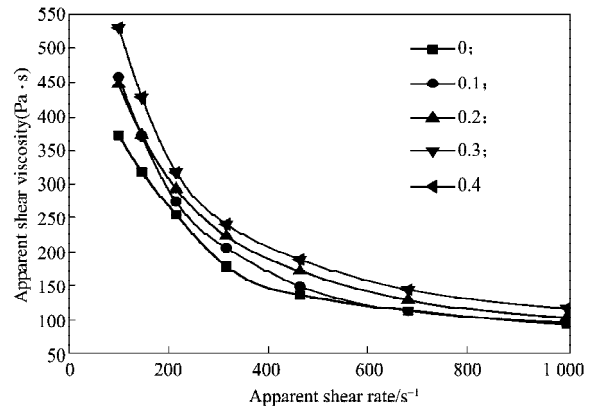


图4 不同质量对比对表观剪切黏度的影响

Fig. 4 Effect of mass ratio on apparent shear viscosity

从图4中可以看出,随着CaCO<sub>3</sub>填充量的增加,CaCO<sub>3</sub>/PP共混体系的表观黏度逐渐上升,且在低剪切速率条件下表现更为突出,在高剪切速率下,这种差距随剪切速率的增大慢慢缩小。随着剪切速率的持续增加,混合体系的整体黏度下降,表现出明显的剪切变稀现象,而无机填料的含量对混合物表观剪切黏度的影响减弱。不同质量配比的混合物中,CaCO<sub>3</sub>颗粒所呈现的凝聚状态也不一样。对于高填充质量配比的共混物,CaCO<sub>3</sub>颗粒所占体积增加,颗粒与颗粒间、颗粒与PP高分子链间的相互作用(主要是摩擦阻力)增强,流动性能变差,黏度升高。

由于共混体系黏度升高对产品加工性能影响较大,这就需要更高的温度、压力等外加条件来适应特定的加工工艺,甚至需要改变加工设备或改变加工方法,从而间接地增加了产品的生产成本。为了解决这个问题,振动力场被引入聚合物填充体系的加工工艺过程。

### 2.3 振幅的影响

图5为相同CaCO<sub>3</sub>填充量、相同振动频率不同振幅的振动条件下, CaCO<sub>3</sub>/PP共混体系表观剪切黏度随振幅的变化关系。由图5可知, 共混体系的表观剪切黏度随着振动振幅的增加迅速下降, 当振幅为0.05 mm时, 表观剪切黏度为387.4 Pa·s, 当振幅为0.25 mm时, 表观剪切黏度降至358.2 Pa·s, 降幅达7.6%, 相对于稳态时的381.7 Pa·s, 降低了6.2%。

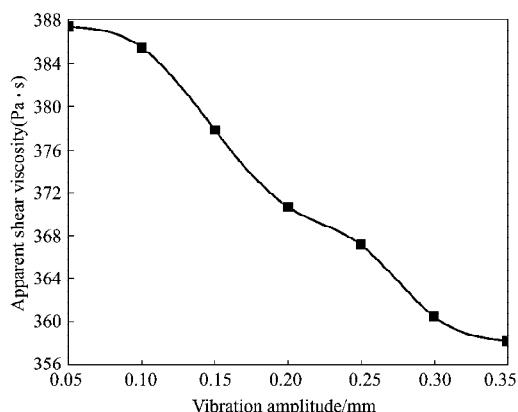


图5 振幅对表观剪切黏度的影响

Fig.5 Effect of vibration amplitude on apparent shear viscosity

与纯PP相比, CaCO<sub>3</sub>/PP共混体系的表观剪切黏度还受到填充CaCO<sub>3</sub>颗粒与PP高分子链及链段间相互作用的影响。振动力场的引入改变了填充粒子与周围高聚物熔体的作用。在剪切力作用下, 粒子与熔体间存在速度差, 粒子周围存在负压空间<sup>[9]</sup>, 这使粒子邻近的高分子链及链段的扩散和蠕动加强, 粒子对周围高分子起到了隔离的作用, 从而减小了高分子链及链段间的相互缠绕, 改善了填充体系的流动性能, 使共混体系表观剪切黏度降低。

### 2.4 振动频率的影响

图6是相同CaCO<sub>3</sub>填充量、相同振动振幅不同振动频率的振动条件下, CaCO<sub>3</sub>/PP共混体系表观剪切黏度随振动频率变化的关系曲线。

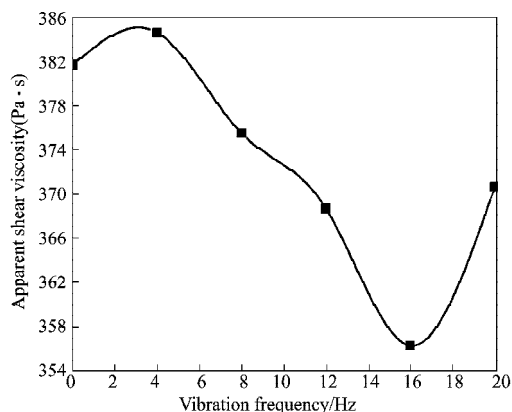


图6 振动频率对表观剪切黏度的影响

Fig.6 Effect of vibration frequency on apparent shear viscosity

从图6中可以看出, 振动频率对CaCO<sub>3</sub>/PP共混体系表观剪切黏度的影响与振幅不一样, 在一定频率范围内, 表观剪切黏度随振动频率的增加而迅速下降, 而在较宽速率范围内则表现出类正弦型周期性变化。由图6还可看出, 当振动频率为4 Hz时, 表观剪切黏度为384.7 Pa·s; 当振动频率为16 Hz时, 表观剪切黏度降至356.2 Pa·s, 降幅为7.4%, 这与振幅的影响差不多。但是超过一定频率(16 Hz)后, 表观剪切黏度会上升, 当振动频率为20 Hz时, 表观剪切黏度上升至370.6 Pa·s。

由上文2.3可知, 振动力场的作用加强了无机填料与高分子链及链段的运动, 也就是说, 振动力场为混合体系各组分的微观运动提供了能量。振动频率越高, 外场加载到该体系上的能量就越高, 自然会极大降低CaCO<sub>3</sub>/PP共混体系的表观剪切黏度。但是, 其中的高聚物组分是一种典型的黏弹性流体, 具有明显的应力松弛与滞后特性, 不同频率的能量冲击也会使其表观剪切黏度表现出周期性的变化。因此, 在聚合物动态成型过程中, 最佳振动参数的选择与聚合物的种类、含量等特性有关。

## 3 结论

1) 对于所采用的自制流变性能测试装置, 柱塞在料筒中的位置对稳态条件下的测试结果具有一定影响, 具体表现为: 在稳态条件下, 柱塞越接近口模, 测试结果越偏大; 在振动条件下, 这种影响大大减弱, 几乎可以忽略;

2) CaCO<sub>3</sub>/PP共混体系表观剪切黏度随着CaCO<sub>3</sub>填充量的增加而升高, 同时还受到剪切速率的影响, 在高剪切速率下, CaCO<sub>3</sub>填充量的影响大大减弱;

3) CaCO<sub>3</sub>/PP共混体系表观剪切黏度随着振幅的增加而降低, 随着振动频率的增加在一定范围内降低, 且在大频率范围内呈现类正弦型周期性变化的特征。

### 参考文献:

- [1] Nhol Arnab Chandra, Sati Bhattacharya. Melt Strength of Calcium Carbonate Filled Polypropylene Melts[J]. Polymer International, 2002, 51: 1385-1389.
- [2] Samsudin M S F, Mohd Ishak Z A, Jikan S S, et al. Effect of Filler Treatments on Rheological Behavior of Calcium Carbonate and Talc-Filled Polypropylene Hybrid Composites[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 102: 5421-5426.

(下转第68页)