

雙螺桿押出機內顆粒填充熱塑性塑膠混煉效率之研究(二)

計畫編號：NSC89-2216-E-029-001

執行期限：88年8月1日至89年7月31日

主持人：王 暉 東海大學化工系

計畫參與人員：鄭智友 東海大學化工系

一、中文摘要

高填充之聚丙烯/碳酸鈣複材以同向雙螺桿押出機製備。對螺桿組合(考慮三種組合)與操作條件對碳酸鈣混煉於聚丙烯之影響進行實驗研究。實驗前以流動網路分析法(FAN)模擬熔融態高分子在雙螺桿內流量與壓降的關係。並且發展出迅速有效之方法以分析複材內碳酸鈣之分散度。由於複材之衝擊強度與破壞韌性受分散度之影響極大，本研究亦以影像分析檢測分散度，並決定衝擊強度與分散度之相關性。

關鍵詞：同向雙螺桿押出機、衝擊強度、分散狀態、流動網路分析法

Abstract

Highly filled CaCO₃/PP compounds were compounded using an intermeshing corotating twin-screw extruder. The effects of screw configuration (three geometries) and operating conditions on the dispersion were investigated. The pressure profile of melt flow in a twin-screw extruder was simulated with flow analysis network (FAN) method. A rapid and reliable method for evaluating the state of dispersion in the composites was developed. Composites' impact strength and toughness, which are sensitive to the dispersion, were correlated to the compounding conditions by image analysis.

Keywords: corotating twin-screw extruder, impact strength, state of dispersion, flow analysis network method

二、緣由與目的

高分子基材透過添加填充劑來達到降低成本和改質的目的，已經應用在高分子加工業中有相當長的一段時間。而對於熱塑性基材添加礦物性填充劑的研究，至今亦有許多學者深入探討。其中常用的礦物性填充劑有：碳酸鈣(Calcium carbonate)、高嶺土(Kaolin)、雲母(Mica)、碳黑(Carbon black)等。此類礦物性填充劑添加於高分子基材中，對基材機械性質的影響因素大致可歸納為下列幾項：填充劑的大小及其分配〔1〕、形狀〔2〕、濃度〔3〕、填充劑的表面處理〔4〕、以及填充劑是否能均勻分散於高分子基材中〔5〕。一般而言，填充劑的粒徑越小則衝擊強度越大；填充濃度越高則衝擊強度越高，但當濃度超越臨界值則衝擊強度反而下跌；填充劑表面經偶合劑處理後亦較未經處理者為高；填充劑若均勻分散於基材中則可視為一連續性複材，衝擊強度亦會比因聚集造成不連續性之複材為佳。因此，除了填充劑本身的性質及其表面特性對複材有影響之外，混煉過程的優劣亦為一影響因素。

而在混煉設備中，單元式同向雙螺桿押出機(modular intermeshing co-rotating twin-screw extruder)為重要性高，應用較廣之雙螺桿押出機。此種機型通常多由數種不同元件(element)所組成，此等元件均互相交合並具備自清(self-

wiping)之功能，而且可在螺桿上安排不同之組合來達成分配式(distributive mixing)及分散式(dispersive mixing)混合的效果。因此如欲選擇最適組合，必須與處理程序，如進料、輸送、熔融、分散、排氣等配合，同時對各元件之功能亦需完全了解。因此利用電腦模擬方法

可幫助我們設計螺桿組態，以達到均勻混煉的目的。而早在1973年Tadmor〔6〕等以FAN法模擬牛頓流體在恆溫狀態下，流道中壓力分布的情形，Szydowski〔7〕與Wang〔8〕等，又以指數流體模擬雙螺桿中kneading disk元件的流動情形，而White〔9〕等，則是在非恆溫下分析螺桿內壓力與溫度的分布。

三、實驗方法

(一)、實驗材料：

- 基材：聚丙烯由永嘉公司提供，批號為1040，密度0.904g/cm³，熔點165°C。
- 填充劑：填充劑：碳酸鈣由位於瑞士之Omya公司提供，商品名Hydrocarb 900G，平均粒徑0.8μm，密度2.7g/cm³。
- 偶合劑：鈦系偶合劑，由美國Kenrich公司提供，商品名LICA12，與碳酸鈣表面處理濃度為0.3wt%，係交由台灣增格公司處理。
- 安定劑：由妙春(EVERSPRING)實業提供，型號為EVERNOX-10，熔點112°C~113°C，添加濃度為0.2wt%。

(二)、實驗步驟：

- 混煉實驗：以雙螺桿押出機(由澤機公司製造，型號為ZPT30，螺桿直徑30mm，L/D=36)，實驗所使用的螺桿組態如圖五，並於模頭裝壓力感測器，由Dynisco公司所製造，型號為TPT432A-1M-6/18，螺桿轉速為60RPM，8段加熱片溫度設定分別為：180°C、185°C、190°C、195°C、200°C、200°C、200°C、200°C。模頭200°C。聚丙烯流量為30g/min，分別混煉添加碳酸鈣濃度5、10、15、20、25、35vol%之複材，並經由切粒機切粒。
- 製作衝擊試片：以熱壓機(駿鋒精機製造)壓製成衝擊試片，長5mm、寬12.5mm、厚度3mm，且衝擊測試採用有刻痕的衝擊試驗(Izod notch test)，以鑽石刀片厚度為0.15mm的切割機(駿鋒精機製造)，分別切入深度為1、2、3mm的刻痕，刻痕缺口為U字形，寬度為0.21mm，刻痕末端的曲率半徑為0.085mm，可以將其視為銳角的刻痕進行衝擊測試。
- 影像處理：截取衝擊後試片之斷面約2mm，並以真空烘箱乾燥12小時，以真空噴射鍍膜儀(JBS E5150 sputter coater)在衝擊斷面鍍上一層黃金薄膜，以掃描式電子顯微鏡(TOPCON ABT-150S SEM)15KV的電子束捕捉二次電子為影像，並以拍立得相機拍下，再利用掃描器將影像傳入電腦以影像處理軟體(Optimas 5.1a)進行影像分析，分別統計

出碳酸鈣顆粒的平均粒徑，粒徑分佈等。

四、結果與討論

(一)、螺桿組態之混練效率分析

本研究考慮三類型之螺桿組態，並配合不同之第二進料口。混練實驗並未考慮將聚丙烯與碳酸鈣同時由主進料口進料，主因為聚丙烯之塑膠粒與碳酸鈣粉體不易在固態時均勻混合，而且由於不能即時將聚丙烯熔融，因此無法濕潤碳酸鈣顆粒之表面，容易使粉體顆粒發生聚集現象。

另外在所有的組態中均包含兩區混煉段，而第一區（距主進料口較近）之混煉段通常稱為熔融勻化區。至於第二區（距主進料口較遠）之混煉段通常稱為混合勻化區。同時這三種螺桿組態分別標識為組態 I、II、III。

組態 I 將第二進料口安排在熔融勻化區之後，主要是希望聚丙烯在混入碳酸鈣之前能夠完全熔融，進而將碳酸鈣顆粒完全濕潤，而達成混合目的。而在熔融勻化區之捏合元件安排方面，亦特別組合較厚之元件，及左旋元件，以達成熔融之目的。另外在混合勻化區則選擇較薄之元件亦未搭配左旋元件，主要在使碳酸鈣顆粒能夠均勻分布於熔融基材內。

至於模擬結果則顯示在熔融勻化區有一小段之背壓效果，但在混合勻化區卻無背壓段，而一直到接近模頭之輸送區才出現由模頭阻力所產生之背壓段。由此壓力分布趨勢可推測，在熔融勻化區應為全填滿之狀態，因此聚丙烯應已完全熔融。但在混合勻化區則為半填滿之狀態，因此不能完全發揮捏合元件之勻化功效。

組態 II 將第二進料口安排在熔融勻化區之前，主要是希望在聚丙烯半熔之際，混入碳酸鈣，能夠有部分濕潤之效果，然後混合物在進入熔融勻化區之後能夠同時熔融基材，進而將碳酸鈣顆粒完全濕潤，一併達成混合目的。而在熔融勻化區之捏合元件安排方面，亦特別組合三組之捏合元件，使此區有足夠之長度，以達成熔融與混合之目的。另外在混合勻化區則選擇搭配不同斜角之元件，但未搭配左旋元件，主要在使碳酸鈣顆粒能夠均勻分布於熔融基材之內。

至於模擬結果則顯示在熔融勻化區，及在混合勻化區均無背壓段，而一直到接近模頭之輸送區才出現由模頭阻力所產生之背壓段。由此壓力分布趨勢可推測，在熔融勻化區，及在混合勻化區均為半填滿之狀態，因此不能完全發揮捏合元件之混合勻化功效。

組態 III 亦將第二進料口安排在熔融勻化區之前，而熔融勻化區之組合與組態 II 完全一樣，主要亦是希望在聚丙烯半熔之際，混入碳酸鈣，能夠有部分濕潤之效果，然後混合物在進入熔融勻化區之後能夠同時熔融基材，進而將碳酸鈣顆粒完全濕潤，一併達成混合目的。但在熔融勻化區之捏合元件安排方面，除了組合兩組之捏合元件，同時亦特別搭配一左旋之捏合元件，及一左旋之螺旋元件，使此區能夠產生足夠之背壓效應，以達成混合勻化，及分散聚集顆粒之目的。

至於模擬結果則顯示在熔融勻化區，並無任何背壓段產生，但是在混合勻化區則有明顯之背壓效應，然後一直到接近模頭之輸送區才出現由模頭阻力所產生之背壓段。由此壓力分布趨勢可推測，僅在熔融勻化區為半填滿之狀態，但在

混合勻化區則有大部分之長度為全填滿之狀態，因此能夠完全發揮捏合元件之混合分散及勻化功效。

(二)、分散狀態之檢測

圖四為掃描式電子顯微鏡 (SEM) 觀察衝擊斷面之顯微結構，此複材係由組態 I 所混練。從圖中可以清楚觀察到在室溫下之衝擊斷面為不規則層狀脆性破壞，並無展延破壞之特性。

同時碳酸鈣顆粒隨機分布於基材內，然而亦可觀察到有較大之聚集顆粒存在於斷裂面上。另外由於許多顆粒浮現於斷裂面上，亦可推測雖經 LICA12 處理，但是顆粒與基材之界面作用應該並不理想。除了界面作用外，顆粒的聚集狀態亦為影響機械性質之重要因素。一般而言，聚集情況越嚴重，則顆粒粒徑越大，而衝擊強度會越差。本研究使用影像處理之統計軟體，分析統計複材之衝擊斷面上，碳酸鈣顆粒之平均粒徑，及粒徑分布等。圖五為體積濃度 20% 複材之粒徑分布，其平均粒徑為 $0.957\mu\text{m}$ ，較混煉前之平均粒徑 $0.8\mu\text{m}$ 為大。其原因應係由組態 I 所混練之複材內顆粒分散不佳所導致。

圖六為由組態 II 所混練複材之掃描式電子顯微鏡衝擊斷面。從圖中亦可清楚觀察到在室溫下之衝擊斷面為不規則層狀脆性破壞，與圖四並無特別之差異。圖七為體積濃度 20% 複材之粒徑分布，其平均粒徑為 $0.796\mu\text{m}$ ，較混煉前之平均粒徑 $0.8\mu\text{m}$ 並無差異，此結果可以顯示組態 II 之混煉效果較組態 I 為佳。

圖八為由組態 III 所混練複材之掃描式電子顯微鏡衝擊斷面。從圖中亦可清楚觀察到在室溫下之衝擊斷面為不規則層狀脆性破壞，與圖四及圖五並無特別之差異。圖九為體積濃度 20% 複材，經由三種不同組態之粒徑分布，由此圖可清楚觀察到組態 III 所混練之複材有較多之小粒徑顆粒（在 $1\mu\text{m}$ 左右），並且也有較少之大粒徑顆粒（約大於 $2\mu\text{m}$ ），而由組態 III 所混練複材之平均粒徑為 $0.688\mu\text{m}$ ，較混煉前之平均粒徑 $0.8\mu\text{m}$ 為低，此結果可以顯示組態 III 在三種組態中有最佳之混煉效果。

(三)、衝擊強度之分析

圖十為由三種組態所混練之複材，在不同切口深度下所測得之衝擊能量對截面積之圖。其中橫軸之 $BD\phi$ ，B 表試片厚度，D 表試片寬度， ϕ 表特定衝擊測試之幾何校正係數。而切口深度分別為 1、2、3mm。由圖可知，在相同切口深度時，組態 III 有最高之衝擊能量，由此亦可推斷由組態 III 所得之複材，有最佳之混煉狀態，而由圖九之粒徑分布圖亦可知組態 III 所得之複材內之顆粒有最小之平均粒徑。

現將各組態之平均粒徑與斷裂韌性列於表一，斷裂韌性即為圖十中各直線之斜率。由表一可明顯得知組態 III 之複材有最小之平均粒徑，及最大之斷裂韌性。

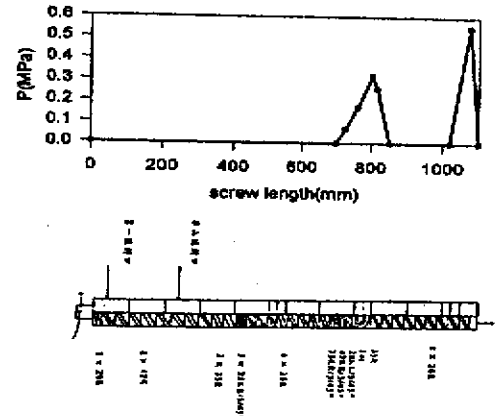
| | 組態 I | 組態 II | 組態 III |
|---------------------------------|-------|-------|--------|
| 平均粒徑 (μm) | 0.957 | 0.796 | 0.688 |
| 斷裂韌性 (kJ/m^2) | 0.71 | 0.91 | 1.03 |

五、結論

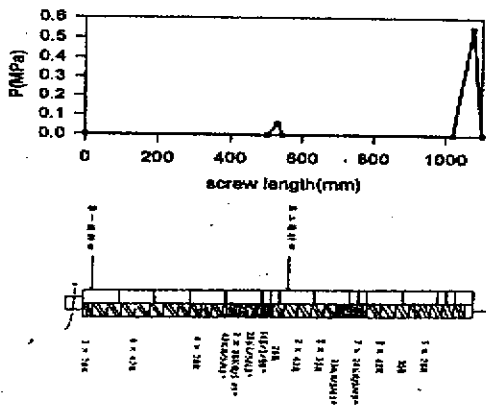
- (1) 在混練段之後加上左旋螺旋元件，使其在全填滿的狀態之下，有助其混練的能力。
- (2) 第二進料口之位置可以設計在熔融勻化區之前，可以使填充顆粒通過較長之勻化段，以達到混練勻化之效果。
- (3) 碳酸鈣的分散效果越佳，平均粒徑越小，衝擊強度越高，斷裂韌性也越大。
- (4) 偶合劑 LICA12 可改善碳酸鈣與聚丙烯的黏著性，並且減少填充顆粒的聚集現象，有助於顆粒在基材中之分散狀態。

六、參考文獻

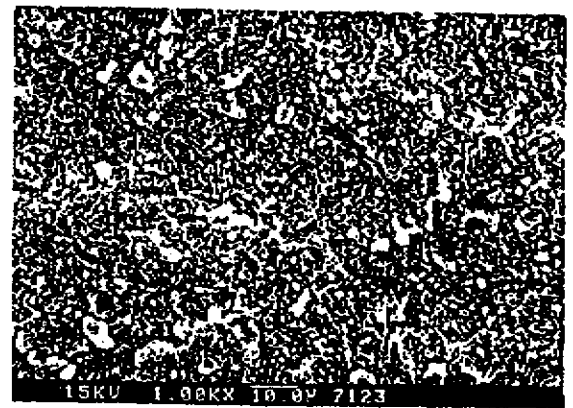
1. E. Nezbedova, J. Poneicky and M. Sova, *Acta Polymerica*, 41(1990)
2. M. Fujiyama, *Intern. Polym. Processing*, 358(1992)
3. S.N. Maiti, P.K. Mahapatro, *J. Appl. Pol. Sci.*, 42, 3101(1991)
4. P. Bajaj, N.K. Jha. and R.K. Jha, *Pol. Eng. Sci.*, 29, 8(1989)
5. Y. Suetsugu, *Intern. Polymer Processing*, 184, vol.5(1990)
6. Z. Tadmor and I. Klein, *Polymer Processing*, 184, vol.5(1990)
7. W. Szydowski and J.L. White, *Journal of Non-Newtonian Fluids Mechanics*, 28, 29(1998)
8. Y. Wang, J.L. White and W. Szydowski, *International Polymer Processing*, 4, 262(1989)
9. Z. Chen and J.L. White, *Inter. Pol. Proc.*, 4, 310(1994)



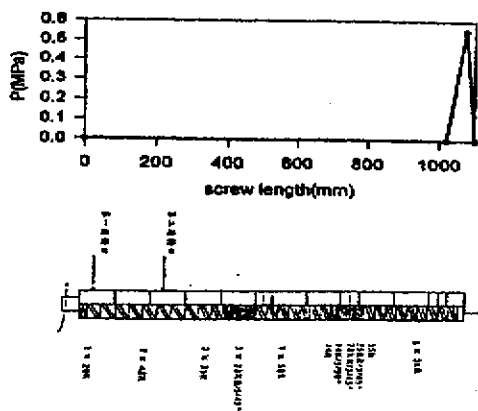
圖三 雙螺桿組態 III 的螺桿組態與壓力分佈圖



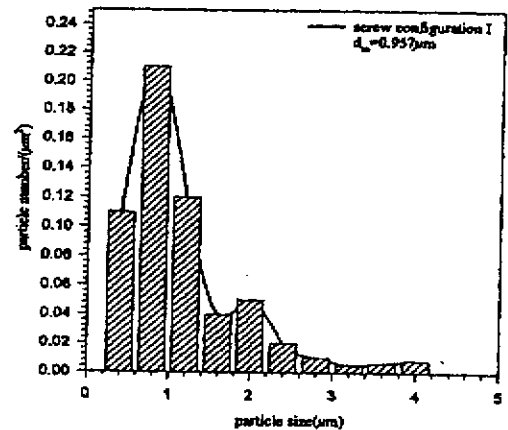
圖一 雙螺桿組態 I 的螺桿組態與壓力分佈圖



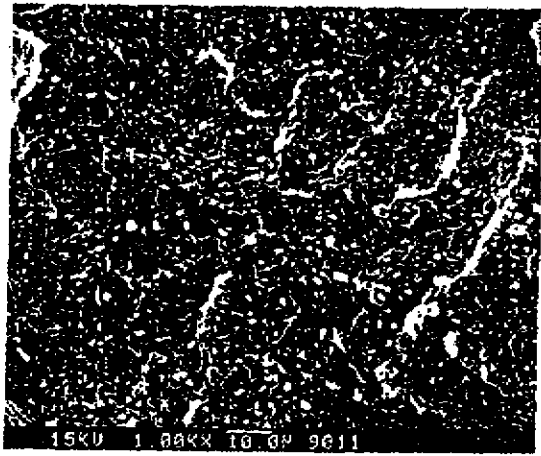
圖四 雙螺桿組態 I 混練有處理 Omya 碳酸鈣，體積濃度為 20 vol% 的衝擊斷面



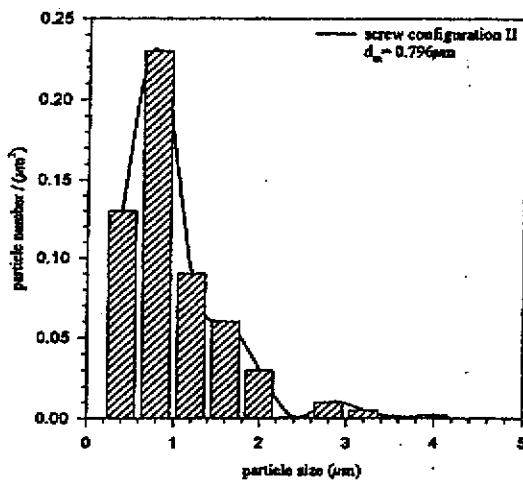
圖二 雙螺桿組態 II 的螺桿組態與壓力分佈圖



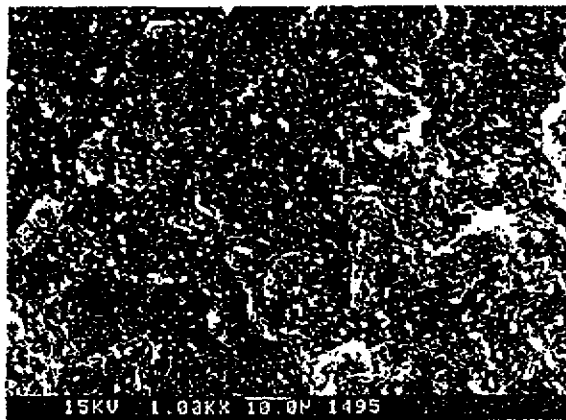
圖五 雙螺桿組態 I 混練有處理 Omya 碳酸鈣，體積濃度為 20 vol% 粒徑分佈圖



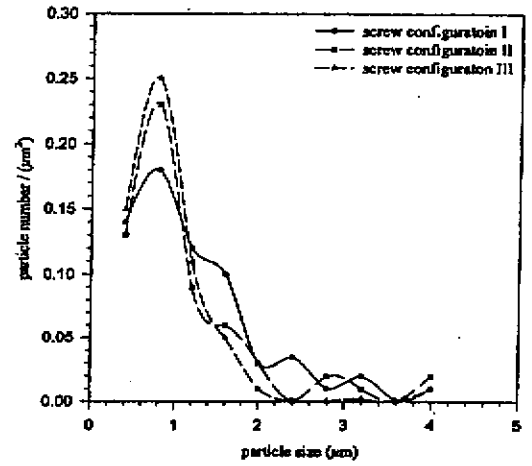
圖六 雙螺桿組態 II 混練有處理 Omya 碳酸鈣，體積濃度為 20 vol % 的衝擊斷面



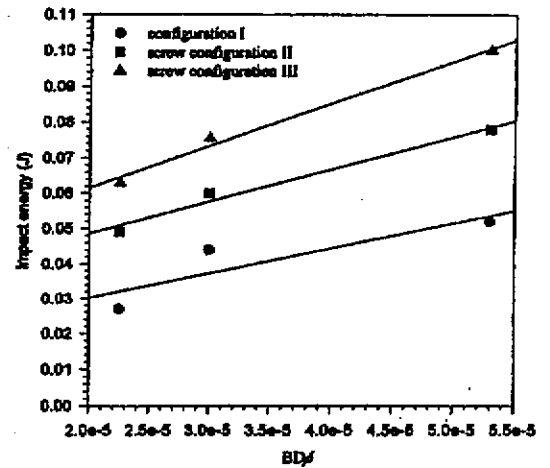
圖七 雙螺桿組態 II 混練有處理 Omya 碳酸鈣，體積濃度為 20 vol % 的粒徑分佈



圖八 雙螺桿組態 III 混練有處理 Omya 碳酸鈣，體積濃度為 20 vol % 的衝擊斷面



圖九 不同雙螺桿組合混練有處理 Omya 碳酸鈣，體積濃度 20 vol % 的粒徑分佈圖



圖十 不同雙螺桿組合混練有處理 Omya 碳酸鈣，體積濃度 20 vol % 的衝擊能與 BDφ 的關係