

芯棒与口模反向旋转挤出聚乙烯管结构与性能的研究*

聂 敏 白时兵 王 琪**

(高分子材料工程国家重点实验室(四川大学) 四川大学高分子研究所 成都 610065)

摘 要 采用自行研制的新型旋转挤出装置,通过芯棒与口模同时反向旋转挤出制备聚乙烯(PE)管.结果表明,在口模与芯棒反向旋转挤出过程中,管道内外壁除受到轴向应力作用外,还受到芯棒和口模旋转所施加的环向应力,其合力方向不再是沿管道轴向而是与其有一定的角度.因此,分子链的取向方向和以此链为初级成核点形成的串晶偏离轴向,增强了管道抵抗裂纹增长的能力.将内外壁双冷技术引入旋转挤出过程,可抑制分子链的弛豫,促进此种串晶的形成,提高 PE 管的耐慢速裂纹增长性能.与传统挤出的 PE 管裂纹引发时间 27 h 相比,芯棒与口模反向旋转挤出的 PE 管裂纹引发时间达 82 h,增幅 204%.

关键词 聚乙烯管, 旋转挤出, 耐开裂性, 应力, 温度

聚合物管以其优异的耐腐蚀性、长期稳定性、安装维修方便等优点在管道输送领域占有重要地位.其中,聚乙烯(PE)管综合性能优良,广泛应用于燃气输送、供水、农业灌溉等领域^[1],发展迅猛.作为管道应用的一个关键指标是其长期使用性,但 PE 管在低应力作用下常发生慢速裂纹开裂(SCG),不满足长期使用性能要求.因此,耐慢速裂纹开裂性能优异 PE 管的制备具有重要意义.国内外已进行了大量研究^[2,3],如通过改进聚合方法,合成高性能 PE 管专用树脂 PE100、PE112、PE125 等,或建立 PE 管加工新技术,在加工过程中调控聚合物结构实现其高性能化,如口模拉伸、振动挤出、旋转挤出等.

本课题组利用聚合物结晶对应力、温度场敏感的特点,设计并研制了一套新型的旋转挤出设备^[4].该设备可实现旋转模式的不同组合及旋转速度的调控.利用机头内芯棒和口模旋转产生的环向剪切作用,并通过芯棒内与口模出口处独特的冷却装置,对管道内外壁进行冷却,可实现 PE 管在加工过程中应力场和温度场的调控,从而控制和定构管道内部的结晶和取向结构,制备高性能 PE 管.我们以前的理论分析和实验研究表明旋转挤出可改变聚合物熔体的受力方向,使管道内形成的串晶偏离轴向,提高 PE 管的耐 SCG 性能^[5,6].作为旋转挤出制备高性能 PE 管系统研究工作的一部分,本文重点考察了芯轴与口模反向

旋转挤出和内外壁双冷方式对 PE 管耐 SCG 性能的影响,并采用 SEM,热收缩实验等表征手段考察了管道不同区域的形态结构,探索了聚合物在外场作用下形态结构的形成和演化规律,为 PE 管成型与性能调控提供理论和实验依据.

1 实验部分

1.1 主要原料和实验设备

PE80 级聚乙烯管材专用料(HDPE,TR480),上海金丰石油化工有限公司生产,熔体流动速率(MFI)为 0.14 g/10min (190℃,2.16 kg),重均分子量为 4.5×10^5 ,分子量分布为 6.54,单峰分布.

辛基苯基聚氧乙烯醚(OP-10),成都科隆化工试剂厂生产,分析纯.

1.2 样品制备

应用自行研制的旋转挤出装置,将 PE80 树脂经挤出机(各段温度分别为 170℃、190℃、200℃、215℃、225℃、225℃,螺杆转速 10 r/min)均匀塑化后,挤入旋转机头.此时,芯棒和口模在驱动装置带动下同时反向旋转,对聚合物熔体施以环向应力.在旋转挤出过程中,外壁受水喷淋冷却的同时,从芯棒内的冷却介质通道引入一定量的压缩空气,实现内外壁的快速冷却,定构旋转挤出过程中形成的聚集态结构.通过调节压缩空气速率,可达到控制管道内壁冷却速率的目的.以此方法制备的管道外径 32 mm,壁厚 3 mm,表面平

* 2010-12-03 收稿,2011-01-30 修稿;国家重大基础研究计划(973 计划,项目号 2005CB623808)资助; ** 通讯联系人, E-mail:

qiwang@scu.edu.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2011.10340

整光滑,无缺陷,见图 1.



Fig. 1 The photograph of the PE pipe obtained via rotation extrusion

1.3 SEM 检测

将样品用金相砂纸仔细打磨,放入 1 wt% 高锰酸钾和浓硫酸、浓磷酸组成的混合溶液中,在 50℃ 刻蚀 3 h,然后依次用冷的稀硫酸、30% 双氧水和蒸馏水洗涤样品以除去残留的高锰酸钾^[7]. 刻蚀样品清洗干净后,经真空干燥、喷金,用 Inspect F (FEI) 型扫描电镜在 10 kV 工作电压下进行观察.

1.4 热收缩性能测试

从制备的 PE 管的轴向方向,分别在管道内外壁处截取长 × 宽 × 高为 20.0 mm × 0.7 mm × 0.5 mm 的矩形试样,将其放入 145℃ 甘油中,恒温,直到其尺寸不再变化,测量加热前后样品轴向尺寸的变化.

1.5 慢速开裂性能测试

根据 GB/T 19279-2003 标准,采用锥形实验来评估 PE 管的耐 SCG 性能. 锥形实验方法如下:

直接从 PE 管切取一定长度的管环,然后以一定的速度将一锥体压入管环内. 在被锥体完全绷紧的管道一端,沿整个壁厚加工轴向长度为 (10 ± 1) mm 的缺口,然后将其垂直放入装有 5 wt% OP-10 的表面活性剂水溶液的水槽中,并保持 (80 ± 1) ℃ 的恒温. 每隔一段时间将试样从槽内取出,测量裂纹长度. 以裂纹长度对负载时间作图,并将曲线外推到与时间轴相交. 交点定义为裂纹引发时间. 锥形测试结束后,用 Inspect F (FEI) 型扫描电镜观察样品表面纤维形貌.

2 结果与讨论

图 2 是传统挤出 PE 管刻蚀后沿轴向方向内外表面的扫描电镜照片. 从图中可以看出,PE 管内外壁晶体结构不同. 在内层,片晶散乱,无规地堆砌在一起,为球晶结构;在外层,不仅存在球晶结构,还存在沿轴向方向排列的串晶结构. 在传统 PE 管挤出过程中,聚合物仅受到轴向应力作用,其分子链沿轴向取向. 但内外壁冷却速度的差异却使两者形成不同的晶体结构. 在管道外壁,聚合物熔体经水喷淋快速冷却,在轴向应力作用下取向的分子链及时冻结并在随后的结晶过程中作为初级成核点诱使周围无规取向分子在其上附生长,形成与轴向平行排列的串晶. 而内壁的聚合物熔体仅以热传导方式逐渐冷却,取向分子在冻结前将弛豫回到无规取向状态,因而仅有球晶生成.

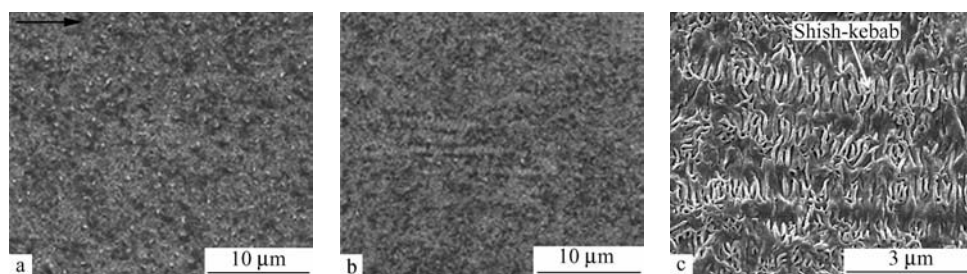


Fig. 2 SEM photos of the etched PE pipe produced by the convention extrusion

a) At the inner surface; b) At the outer surface; c) The cluster-like crystalline at the outer surface; The direction of arrows shows the axial direction.

传统方法挤出的 PE 管内串晶平行于管道轴向排列,其轴向性能较优,但是塑料管在实际使用中环向受力是轴向的 2 倍,因此这种取向晶体结构不利于 PE 管的实际应用^[8]. 已证实,分子链的取向是串晶形成的前提条件,其取向方向为串晶

的排列方向,而分子链的取向方向与外加力场方向相同^[9]. 为了改变串晶的排列方向,调控聚合物熔体的受力方向是一种有效的方法. 据此,本课题组设计并制造了一套新型旋转挤出设备. 采用此设备,通过芯棒和口模的旋转,可对聚合物熔体

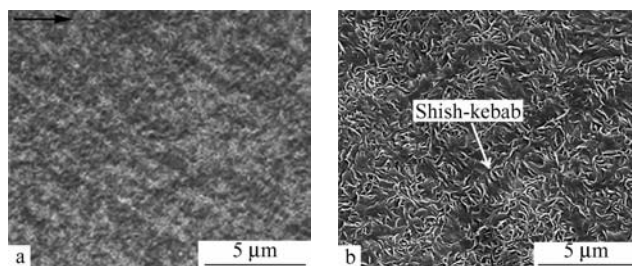


Fig. 3 SEM photos of the etched PE pipe obtained when mandrel and die rotated oppositely at the speed of 5 r/min
a) At the outer surface; b) At the inner surface; The direction of arrows showed the axial direction.

施加环向应力,改变其受力方向,从而达到调控 PE 管内晶体形态的目的. 图 3 为口模与芯棒以 5 r/min 的速度反向旋转挤出 PE 管经刻蚀后的 SEM 照片. 不难看出,其内外壁均含有串晶且串晶以相对于轴向较大角度分布在管道中. 内壁处相对于轴向的夹角为 41° ,而外壁处夹角也高达 43° . 外加应力对结晶的影响主要体现在它可促使分子链沿其受力方向平行排列形成串晶. 在口模与芯棒反向旋转挤出过程中,管道内外壁除受到轴向应力作用外,还受到芯棒和口模旋转所施加的环向应力作用,见图 4. 由于轴向应力与环向应力相互垂直,此时合力 τ 与管道轴向的夹角 θ 为:

$$\theta = \arctan\left(\frac{\tau_{\text{hoop}}}{\tau_{\text{axial}}}\right)$$

其中, τ_{axial} 为轴向应力, τ_{hoop} 为环向应力.

由上式知,聚合物熔体所受合力方向不再是沿管道轴向方向而是与其有一定的角度. 因此,分子链的取向方向与轴向有一定夹角. 随之,以取向分子链为初级成核点形成的串晶偏离轴向. 由于芯棒与口模反向旋转,内外壁所受环向应力方向相反,因此,两者串晶偏离轴向方向相反.

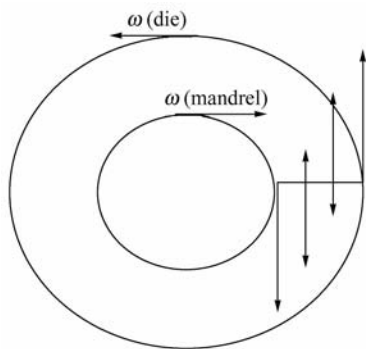


Fig. 4 Schematic of stress profiles in mandrel and die rotation in the opposite direction

但对比管道内外壁串晶含量可知,内壁仅含有少量的串晶,主要表现为无规取向的球晶形态.

众所周知,串晶的形成是应力诱导分子链的取向与其弛豫竞争的结果^[10]. 较快的冷却速度可使聚合物熔体在高温停留的时间较短,因而可减弱分子链的弛豫运动. 由此可推之,快速冷却有利于取向分子链的固定,进而促进串晶的形成. 相反,在慢速冷却条件下,分子链弛豫剧烈,取向分子在冻结前将弛豫回到无规取向状态,不利于串晶的形成. 在上述实验过程中,外壁处聚合物熔体受水喷淋快速冷却,形成的串晶能有效定构,而内壁仅通过热传导慢速冷却,应力诱导取向的分子链易通过热运动弛豫,因此形成的串晶数量较少. 为了促进管道内壁串晶的形成,我们将内外壁双冷技术与旋转挤出相结合,加快管道内壁冷却,进一步调控和定构 PE 管的结晶与取向结构. 图 5 描述了在口模与芯棒反向旋转挤出时内壁冷却速度对管道内壁形成的晶体形态的影响. 从图可以观察到,在冷却速度较小时,内壁所含串晶较少. 随着冷却速度增大,串晶数目也增加. 该结果表明快速冷却确实有利于促进串晶的生成.

将取向分子加热到其平衡熔点之上时,分子链运动能力增强,其取向分子链将回归到无规取向状态. 这将导致样品沿取向方向的尺寸减小. 收缩程度越大,表明取向度越高. 因此,通过对比加热前后样品的尺寸可表征其取向度. 图 6 为经 145°C 热处理后传统挤出管和口模与芯棒反向旋转速度为 5 r/min 时挤出的 PE 管沿轴向方向的热收缩图. 所有试样在加热前均为同样尺寸的矩形样条,其轴向长度为 20 mm. 热处理后,旋转挤出管内外壁处试样的轴向长度分别为 22.4 mm 和 24 mm,大于传统挤出管的 8 mm 和 5.8 mm. 可明显看出,旋转挤出管内外壁轴向尺寸不仅没有收缩,反而有所增大. 这意味着与传统挤出相比,旋转挤出可改变管内分子链的取向方向,使其沿轴向取向的趋势减弱.

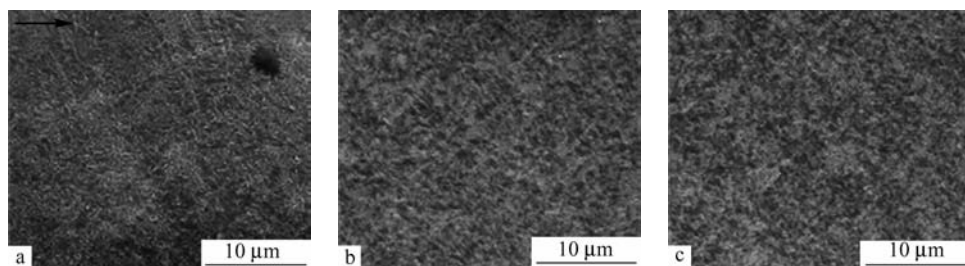


Fig. 5 SEM photos of the etched inner surface in the PE pipe obtained when mandrel and die rotated oppositely at the speed of 5 r/min and the inner cooling rate: (a) 1 K/s, (b) 1.5 K/s, (c) 2.0 K/s, respectively
The direction of arrows showed the axial direction.

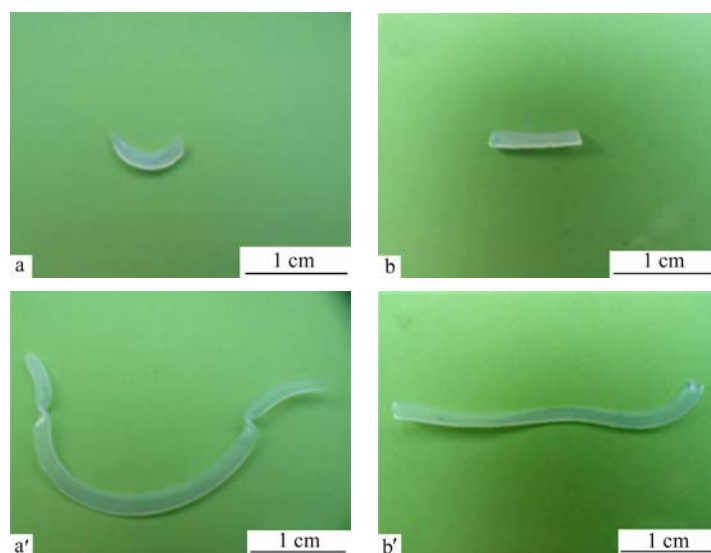


Fig. 6 The photographs of the strips from the rotation pipe and the conventional pipe along the extrusion direction after 30 min annealing at 145°C

a) and b) were the strips from the outer and inner surface of the conventional pipe after annealing; a') and b') were the strips from the outer and inner surface of the rotation pipe.

传统挤出 PE 管由于仅受到轴向应力作用, 管道内部形成的串晶与轴向平行, 分子链沿轴向取向. 热处理后, 其试样沿轴向方向的尺寸明显减小. 而口模与芯棒反向旋转可在管道内外壁均产生较大的环向应力, 因而诱使内外壁处形成的串晶均相对于轴向成较大角度排列在管道中, 分子链沿轴向取向的趋势减小而具有极大环向取向特征. 热处理后, 这种环向取向特征分子链弛豫回到无规取向状态, 样品长度有所增长.

SEM 照片与热收缩实验表明口模与芯棒反向旋转可使 PE 管内外壁处串晶较大偏离轴向, 且其数量随冷却速度的增加而增多. 这种串晶方向及数量的变化对管道的耐 SCG 性能必将产生极大影响. 图 7 为口模与芯棒反向旋转所制备 PE 管和传统挤出管的裂纹增量与加载时间的关系曲线. 从图中可以看出, 与传统挤出 PE 管相比, 口

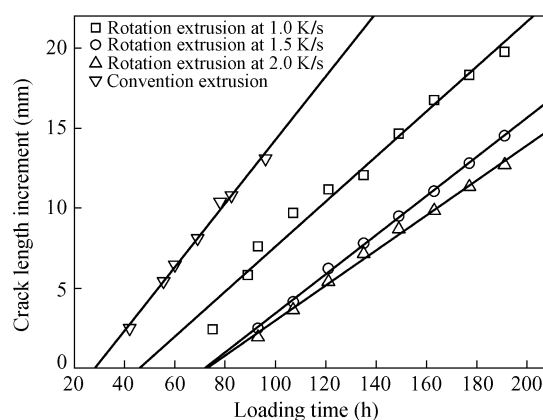


Fig. 7 Crack length increment during cone testing for the convention extruded PE pipe and the PE pipes prepared by at different inner wall cooling rates when mandrel and die rotated oppositely at the speed of 5 r/min

模与芯棒反向旋转制备的 PE 管有更长的裂纹引

发时间,且其裂纹引发时间随着内壁冷却速度的升高而增长.当冷却速度从 1 K/s 提高到 2K/s 时,其裂纹引发时间也从 46 h 提高到了 72 h.

管道开裂后,其断裂表面的纤维结构可进一步表征管道的开裂机理.图 8 分别为传统挤出管和口模与芯棒以 5 r/min 速度反向旋转时所制备的 PE 管在开裂后的断裂面形貌.由图可知,传统

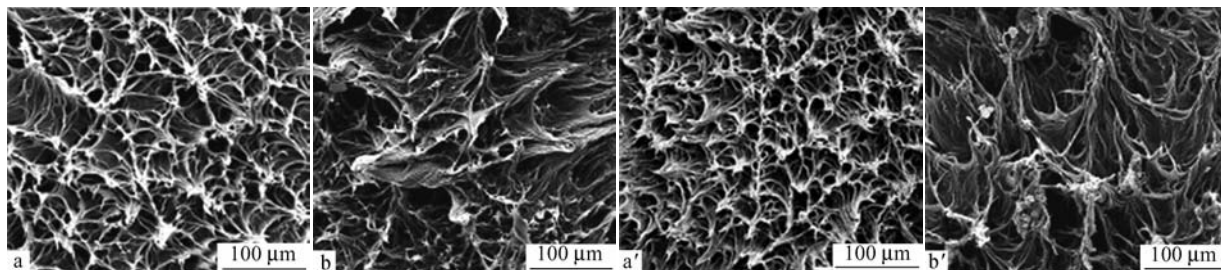


Fig. 8 SEM photos of fracture zone

a) and a') were from the inner and outer surface of the convention extruded PE pipe; b) and b') were from the inner and outer surface of the rotation extruded PE pipe

管道的耐 SCG 性能取决于材料中系带分子链(tie molecular chain)的解缠速度. Brown 等的研究表明^[12],当分子链取向方向与外力方向平行时,系带分子链可更有效的承载外力作用,其解缠速度更慢.此时,材料的耐 SCG 性能最好.在 PE 压力管的使用中,管道所受环向应力是轴向的 2 倍.管道具有较高环向取向度是制备优异耐 SCG 性能 PE 管的关键.尽管如此,在传统挤出过程中,分子链沿轴向取向,管道环向取向度低.这显然不利于管道的实际应用.当芯棒与口模反向旋转挤出时,聚合物熔体受到环向应力作用,管道最终生成串晶的方向偏离轴向,因而分子链表现出具有轴向取向和环向取向的多轴取向特征,其环向取向度增加,管道对 SCG 的抵抗能力也增强.另一面,管道内串晶的方向对裂纹的扩展也有较大影响.在传统挤出过程中,串晶沿轴向方向排列,裂纹以“竹子劈裂”的形式,沿晶体间隙扩展,增长较快.芯棒与口模反向旋转挤出能改变串晶的方向,使其向环向方向偏移,因而串晶对裂纹的扩展有较大阻碍作用,裂纹不再沿晶体间隙扩展,增加了管道对 SCG 的抵抗能力.综上,芯棒与口模反向旋转制备所得 PE 管具有更优异的耐 SCG 性.同时,快速冷却可抑制分子链的弛豫,有利于这种串晶的生成,增加其含量.因此,随冷却速度的增加,管道耐 SCG 性能进一步提高.

旋转速度的快慢直接关系聚合物熔体环向受

PE 管的内外表面均为细而短的纤维构成,而当芯棒与口模反向旋转挤出时,PE 管内外壁处纤维聚集成束,呈现为又粗又长结构特征.这表明两种方法制备的 PE 管对抗裂纹扩展的能力不同. Garcia 等证实粗、长纤维的形成能有效抵御管道裂纹的增长^[11].这从另外一个方面证实了芯棒与口模反向旋转挤出确实可提高 PE 管的耐 SCG 性能.

力的大小,影响串晶偏离轴向的程度.已经证实聚合物所受环向应力与旋转速度成正比^[13].随着旋转速度的增加,施加到聚合物熔体上的环向应力增强.在轴向应力不变的情况下, τ_{hoop}/τ_{axial} 比值增大,聚合物熔体所受合应力与轴向的夹角增加.因此,分子链的取向方向以及以此取向分子为初级成核点形成的串晶相对于轴向的夹角也随之增大.为了增大 PE 管内串晶与轴向的夹角,我们进一步研究了口模与芯棒以 10 r/min 速度反向旋转挤出 PE 管的结构与性能.图 9 为 PE 管经刻蚀后的 SEM 照片.与图 2 相比,其内外壁处串晶偏离轴向的程度增加.内壁处串晶与轴向的夹角为 54°,而外壁处也高达 59°,表明高的旋转速度确实有利于增大串晶与轴向的夹角.

随着串晶与管道轴向的夹角增大,串晶对裂纹的增长阻碍作用增强,分子链也表现出更高的环向取向特征,因而管道的耐慢速裂纹增长性进一步提高(图 10),其裂纹引发时间高达 82 h.与传统挤出的 PE 管裂纹引发时间 27 h 相比,增幅 204%.

3 结论

本文采用自行研制的新型旋转挤出装置,通过芯棒和口模同时反向旋转挤出成功制备了耐 SCG 性优异的 PE 管.结果表明,在口模与芯棒反向旋转挤出过程中,管道内外壁除受到轴向应力

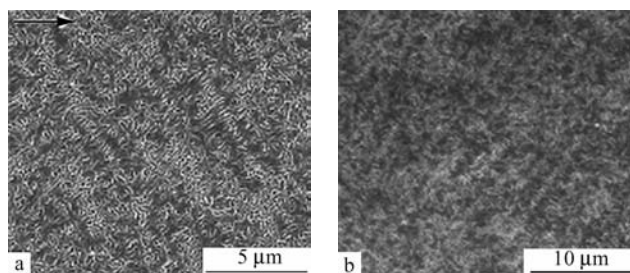


Fig. 9 SEM photos of the etched PE pipe obtained when mandrel and die rotated oppositely at the speed of 10 r/min
a) At the outer surface; b) At the inner surface; The direction of arrows showed the axial direction.

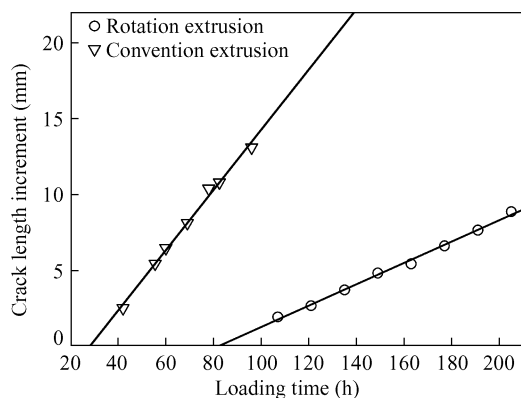


Fig. 10 Crack length increment during cone testing for the convention extruded PE pipe and the PE pipe prepared by mandrel and die rotating oppositely at the speed of 10 r/min

作用外,还受到旋转所施加的环向应力,其合力方向不再是沿管道轴向而是与其有一定的角度.因此,分子链的取向方向以及以此取向分子为初级成核点形成的串晶偏离轴向.将内外壁双冷技术引入旋转挤出过程,可抑制分子链的弛豫,促进此种串晶结构的形成,提高 PE 管的耐慢速裂纹增长性.随冷却速度和旋转速度的增加,形成的串晶数量增多且串晶偏离轴向的程度增大,PE 管的耐 SCG 性进一步提高.与传统挤出的 PE 管裂纹引发时间 27 h 相比,芯棒与口模反向旋转挤出的 PE 管裂纹引发时间可高达 82 h,增幅 204%. 这为制备综合性能优异的 PE 管提供新设备、新思路、新技术.

REFERENCES

- 1 Stewart R. Plast Eng, 2005, 61: 14 ~ 21
- 2 DesLauriers P J, McDaniel M P, Rohlfing D C. Polym Eng Sci, 2005, 45: 1203 ~ 1213
- 3 Chung B, Zachariades A E. Polym Eng Sci, 1989, 29: 1511 ~ 1515
- 4 Wang Q, Zhang J, Guo Y, Bai S B, Hua Z K. CN patent, ZL200810045785. 9. 2008-08-12
- 5 Guo Yue (郭岳). Effect of Rotational Extrusion on the Structure and Properties of HDPE Pipes (旋转挤出加工对 HDPE 管结构和性能影响的研究). Doctoral Dissertation of Sichuan University (四川大学博士学位论文), 2010
- 6 Nie M, Wang Q, Bai S B. Polym Eng Sci, 2010, 50: 1743 ~ 1750
- 7 Olley R H, Bassett D C. Polymer, 1982, 23: 1707 ~ 1710
- 8 Dong Xiaoli (董孝理). The Stress Breakage and Countermeasure of Pressurized Plastic Pipes (塑料压力管的力学破坏和对策) [M]. Beijing (北京): Chemical Industry Press (化学工业出版社), 2006. 7 ~ 29
- 9 Jerschow P, Janeschitz-Kriegl H. Int Polym Process, 1997, 12: 72 ~ 77
- 10 Azzurri F, Alfonso G. Macromolecules, 2008, 41: 1377 ~ 1383
- 11 Garcia R A, Carrero A, Aroca M, Prieto O, Dominguez C. Polym Eng Sci, 2008, 48: 925 ~ 933
- 12 Lu X C, Zhou Z Q, Brown N. Polym Eng Sci, 1994, 34: 109 ~ 115
- 13 Middleman S. Fundamentals of Polymer Processing (聚合物加工基础) [M]. Trans by Zhao Delu (赵得禄), Xu Zhenmiao (徐振淼). Beijing (北京): Science Press (科学出版社), 1984. 102 ~ 109

STRUCTURE AND PERFORMANCE OF POLYETHYLENE PIPE PREPARED BY MANDREL AND DIE OPPOSITE ROTATION EXTRUSION

NIE Min, BAI Shibing, WANG Qi

(*The State Key Lab. of Polymer Materials Engineering, Polymer Research Institute of Sichuan University, Chengdu 610065*)

Abstract In order to overcome the shortcomings of the conventional extrusion technologies and to prepare polyethylene (PE) pipes with higher performances, our research group designed and manufactured a novel rotation extrusion processing system. The effect of mandrel and die opposite rotation extrusion on PE pipe's microstructure and resistance to slow crack growth was studied. The experimental results showed that when the mandrel and die rotated in the opposite directions during the extrusion process of PE pipes, apart from the axial stress, the pipes were also subjected to the hoop stress, both of which could set up a tangential stress relative to the axial direction, so as to induce the shish-kebab crystal direction deviate from the axial direction. When a double cooling mode of both inner and outer walls was introduced into rotation extrusion, the relaxation of the oriented molecule could be slowed down and the shish-kebab structure in the PE pipe could be fixed. As a result, the PE pipe with better resistance to slow crack growth was prepared. Compared to the PE pipe produced by the conventional extrusion, the crack initiation time of the PE pipe manufactured by the novel method increased by 204% from 27 h to 82 h.

Keywords Polyethylene pipe, Rotation extrusion, Slow crack growth, Stress, Temperature