

复合应力场剪切诱导成型 PP-R 自增强管材的结构与性能研究*

袁 毅¹ 张贤明¹ 崔 爽¹ 申开智^{2**}

(¹ 重庆工商大学机械工程学院 废油资源化技术与装备教育部工程研究中心 重庆 400067)

(² 四川大学高分子科学与工程学院 高分子材料工程国家重点实验室 成都 610065)

摘 要 利用自行设计制造的剪切拉伸双向复合应力场挤管装置生产出了双向自增强的无规共聚聚丙烯(PP-R C180)管材,研究分析了该双向应力场的剪切诱导效应对 PP-R C180 管材的结晶熔融、取向和拉伸强度的影响.结果表明,剪切拉伸双向复合应力场的引入所带来的剪切诱导效应促进了 PP-R C180 分子有序性的增加,使 PP-R C180 体系分子更容易形成分别沿管材周向和轴向方向的取向,因而保持甚至提高了耐热性与结晶速率,降低了结晶度,改变了 PP-R C180 的结晶结构与形态,诱导出了全新的 β 晶,进而改善了管材的强度性能.与常规管材相比,自增强管材在保持其熔点不降低的前提下,使结晶度从常规管材的44.96%降至40.03%,降低了4.93%;轴向强度从常规管材的23.35 MPa最高增强到25.49 MPa,提高了9.2%;周向强度从常规管材的22.71 MPa最高增强到26.54 MPa,提高了16.9%,且增强之后管材的周向强度已经高于了轴向强度,更优化地配置了聚合物材料的性能,更充分地满足了受内压管材使用的现实需求.

关键词 剪切拉伸双向复合应力场, 剪切诱导, 双向自增强, 无规共聚聚丙烯

结晶性 PP 可以呈现 α 、 β 、 γ 、 δ 、拟六方体等5种晶体形态,其中又以 α 和 β 晶较为常见.商品化的 PP 中一般呈现 α 晶型,其是一种稳定的球晶,结构致密,应力集中点多,具有良好的综合性能,但其抗冲击性能相对较差. β 晶的内部排列比 α 晶疏松,对冲击有较好的吸收作用,可制备高抗冲击制品,如蓄电池槽、水管、汽车保险杠等^[1].为提高 PP 的韧性,一般方法是用弹性体来共混改性 PP,但此方法是以牺牲 PP 的其他力学性能为代价的.目前研究的热点是将 PP 中的 α 晶转变为 β 晶和提高 PP 中 β 晶的含量来实现增韧和提高热变形温度^[2,3].故目前最主要的方法还是在 PP 中加入 β 成核剂来诱导 β 晶的稳定生成和保持^[4-14].但至今的报道显示其 β 晶成核剂不如 α 晶成核剂成熟,工业化品种较少,高分子类 β 成核剂尚无工业化品种,目前的 β 成核剂都属于小分子化合物,其在改性 PP 过程中存在团聚作用强、分散性不好和容易从基体中析出等问题;而又与 α 晶不同的是, β 晶在热力学上是准稳定的,在动力学上是不利于生成的一种晶型,在通常的加工或结晶条件下难以获得和保持^[1],但有研究表

明,利用剪切取向^[15]和低频振动场^[16]可获得 PP 的 β 晶.

PP-R C180 是一款用于塑料管材的丙烯-乙烯无规共聚物产品,其聚合物主链上无规则地分布着丙烯和乙烯链段,引入乙烯链段可阻止 PP-R C180 结晶,降低其结晶度,提升冲击强度以更好地应用于塑料管材行业;但其其他的性能将导致下降,如耐热性变差、强度性能下降等.为此,本文借鉴剪切取向与力场诱导 PP β 晶生成的思想,对采用剪切拉伸双向复合应力场剪切诱导成型 PP-R C180 自增强管材进行初步的探讨.

1 实验部分

1.1 实验设备

塑料挤出机, SJ-45B, 上海挤出机械厂; AG-10TA 型电子拉力试验机, 日本岛津; D/MAX-III A 多晶 X 射线衍射仪(WAXD), 日本理学公司; TA2000 示差扫描量热仪(DSC), 美国 TA 公司; X-650 型扫描电镜(SEM), 日立公司.

1.2 实验原料

PP-R C180, 熔融指数为 0.32 g/10min, 乙烯

* 2011-05-03 收稿, 2011-07-22 修稿; 国家自然科学基金(基金号 10590351)和重庆市科技攻关计划(项目号 CSTC, 2010AC4062)资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: kzshen8888@163.com

doi:10.3724/SP.J.1105.2012.11139

共聚组分的含量为 3%, 扬子石油化工股份有限公司.

1.3 管材试样成型工艺及原理

挤出模具为管材模, 内径为 30 mm, 外径为 35 mm. 物料在挤出过程中顺序通过周向剪切应力场和轴向拉伸应力场. 在剪切应力场中, 芯棒上的剪切旋转套筒的旋转对物料产生沿周向的剪切应力, 该转速可进行调节; 从剪切段进入口模段的圆环形流道的断面尺寸不断缩小对物料产生沿轴向的拉伸应力. 塑料熔体在流经这两个应力场时依次受到周向剪切作用和轴向拉伸作用后通过口模而成型为管材. 其结构原理如图 1 所示.

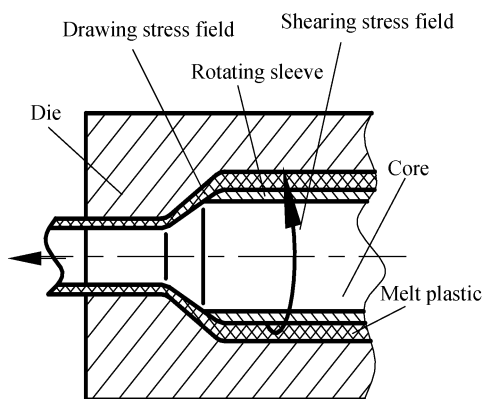


Fig. 1 Schematic of the structure and principle of shearing-drawing two-dimensional compound stress field pipe-extrusion die

挤出时剪切应力场段温度为 160℃, 口模温度为 160℃. 螺杆转速为 20 r/min, 周向剪切套筒转速在 0 ~ 70 r/min 之间变化, 将周向剪切套筒转速为 0 时成型的管材定为常规管材. 当管材成型完全, 出口模后立即进入室温水浴中淬冷定型.

1.4 分析测试

采用日本岛津的 AG-10TA 型万能电子拉力试验机进行 PP-R C180 管材的拉伸强度测试, 测试标准为 ASTM638; 测试时的拉伸速度为 100 mm/min; 管材周向拉伸强度测试试样为从管上截取的圆环试样, 其形状尺寸如图 2(a) 所示, 轴向拉伸强度测试试样取成直条形, 其形状尺寸如图 2(b) 所示.

从试样芯层距表面 1.1 mm 处切取 0.3 mm 厚薄片, 切成粉末后使用美国 TA 公司的 TA2000 示差扫描量热仪 (DSC) 在氮气保护下, 以 10K/min 的速率升温至 200℃, 恒温 3 min 后, 以 10K/min 的速率降温至 40℃, 测出其结晶熔融潜热, 并

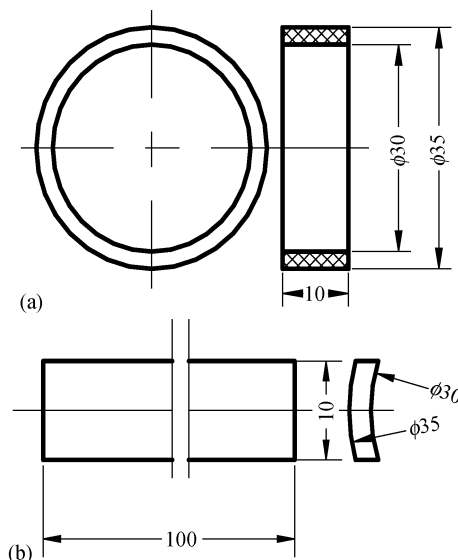


Fig. 2 Schematic of the sample for tensile strength
a) Sample for circular tensile strength; b) Sample for axial tensile strength

采用如下公式(1)计算管材试样的结晶度并对比分析:

$$\alpha_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_{fc}} \times 100\% \quad (1)$$

式中 α_c 为结晶度; ΔH_f 为结晶熔融潜热; ΔH_{fc} 为结晶度为 100% 的相同高聚物标准的熔融潜热.

采用日本理学公司的 D/MAX-III A 多晶 X 射线衍射仪 (WAXD) 进行管材晶面衍射分析. $\text{CuK}\alpha$, 扫描速度为 0.06 (°)/s, 管压为 45 kV, 管流为 40 mA. 制样时直接从管材样品上截取整个壁厚的 10 mm × 10 mm 试样, 标记出轴向方向以区别其轴周向方向并双面磨平后用于测试.

采用日立公司 X-650 型扫描电镜 (SEM) 进行管材微观形貌观察. 在管材试样中间截取一小块样品, 在厚度方向上粗磨至平整, 随后精磨和抛光处理, 然后将抛光表面浸泡在 $\text{KMnO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ 的蚀刻液中蚀刻 24 h, 最后样品经 30% 的 H_2O_2 、去离子水和丙酮清洗后晾干, 所有操作过程中的介质和环境温度不超过 45℃. 表面经真空镀膜后进行形貌观察.

2 结果与讨论

2.1 剪切诱导对结晶结构的影响

选取常规管材和剪切旋转套筒的转速为 10 r/min 时的自增强管材, 分别沿其轴向和周向取样进行 WAXD 测试, 结果如图 3(a)、3(b) 所示.

图 3 显示, 在 10° ~ 25° 的 2θ 衍射角范围内,

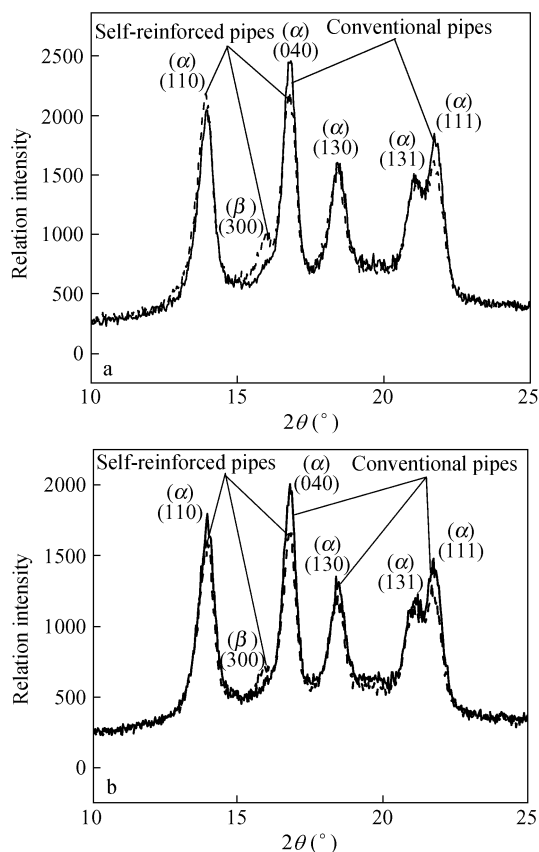


Fig. 3 WAXD curves of PP-R C180 pipes

a) Circular WAXD curves; b) WAXD curves of PP-R C180 pipes

无论是管材轴向方向上或是周向方向上,常规管材都只有 5 个主要的衍射峰,分别是位于 14.1° 附近的 (110)、 16.9° 附近的 (040)、 18.4° 附近的 (130)、 21° 附近的 (131) 和 21.9° 附近的 (111) 5 个晶面产生的衍射峰,表明常规管材只有单斜晶的 α 晶存在;而自增强管材除具有前述 5 个主要衍射峰外,在位于 2θ 衍射角的 16° 附近均出现了一个明显的 (300) 晶面特征衍射峰,此是对应 β 晶的特征衍射峰,表明在剪切拉伸双向复合应力场中,PP-R C180 体系中已经有剪切诱导的 β 晶生成,即剪切拉伸双向复合应力场剪切诱导了 PP-R C180 中的 α 晶向 β 晶转变,但从 (300) 晶面的衍射强度与其他晶面的衍射强度对比后可发现 β 晶的生成量相对来说还是比较少的,其原因应为剪切拉伸双向复合应力场诱导 PP-R C180 中的 α 晶向 β 晶转变是在较高的温度环境下进行,因而所得到的 β 晶由于其热力学上的准稳定性在随后又大量熔融回复及未能得到充分的生长所致.图 3 还显示,在管材轴向方向上,常规管材的 5 个 α 晶的特征衍射峰的强度均是大于自增强管材

的,表明常规管材中的 α 晶结晶分子在管材轴向向上的取向是大于自增强管材的,如图 3(b) 所示;而在管材周向上,虽然 α 晶的其它 4 个特征衍射峰的强度均是常规管材大于自增强管材的,但自增强管材在 (110) 晶面上的衍射强度已经大于了常规管材的衍射强度,如图 3(a) 所示,表明剪切拉伸双向复合应力场的引入促使 PP-R C180 体系分子在管材周向方向上的 (110) 晶面上的取向度得到了增强,且在该晶面上的取向度已经大于了常规管材的取向度. β 晶的生成有利于管材韧性的改善,而沿管材周向方向上的取向分子的形成有利于改善管材的周向强度,促进管材性能的合理分配和材料的有效利用.

2.2 剪切诱导对结晶熔融的影响

选取常规管材和剪切旋转套筒的转速为 10 r/min 时的自增强管材,分别进行 DSC 分析,其升温曲线如图 4 所示,性能分析数据如表 1 所示.

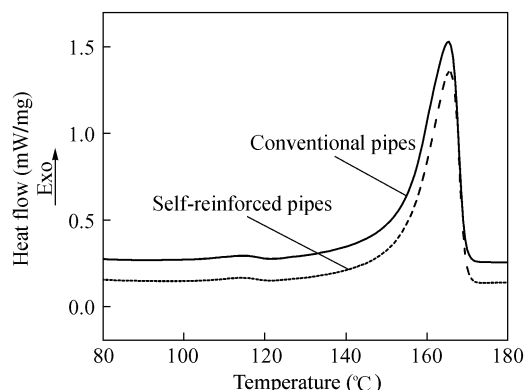


Fig. 4 DSC curves of PP-R C180 pipes

Table 1 DSC results of PP-R C180 pipes

Pipe type	ΔH_f (J/g)	T_m ($^\circ\text{C}$)	ΔT ($^\circ\text{C}$)	α_c (%)
Self-reinforced	83.65	165.51	15.45	40.03
Conventional	93.98	165.29	15.9	44.96

图 4 显示,增强管材的熔融峰不仅没有向低温漂移,而且还有轻微的高温漂移,从表 1 中的熔点也表明了这一点,即增强管材的熔点不仅不比常规管材的低,而且还提升了 0.22°C ,说明剪切应力场的引入促使高分子链有序性增加,即熵减少,因而使熔点 T_m 上升,保持了其耐热性能不致降低.表 1 中同时显示增强管材的熔程 ΔT 变窄了 0.45°C ,表明自增强管材内 PP-R C180 的结晶速率有所加快,这同样应是剪切应力场的引入促

使高分子链有序性增加,即熵减少效应的结果;表 1 还显示自增强管材的结晶度 α_c 从常规管材的 44.96% 降至 40.03%,降低了 4.93%,这是由于剪切应力场的引入诱导了 α 晶向 β 晶转变的结果,结晶度的降低有利于改善管材的抗冲击性能.

2.3 剪切诱导对微观形貌的影响

选取常规管材和剪切旋转套筒的转速为 10 r/min 时的自增强管材,分别进行 SEM 分析,其结果如图 5 所示.

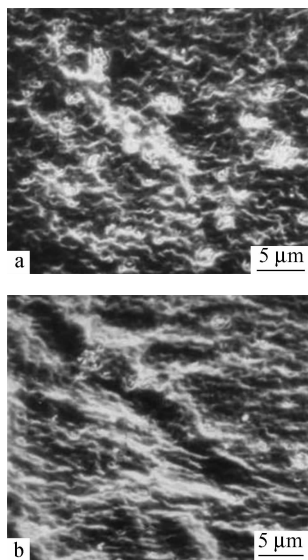


Fig. 5 SEM micrographs of PP-R C180 pipes
a) Conventional pipe; (b) Self-reinforced pipe

图 5 显示,PP-R C180 常规管材基本上是由没有变形取向且无规散排列分布的晶片组成,其晶片厚度在 $0.5 \mu\text{m}$ 左右.而自增强管材内的晶片厚度在 $0.45 \mu\text{m}$ 左右,相比常规管材已有所细化,且更加均匀一致,有了一定程度的取向并被拉长变形而形成了更规整有序的排列分布.表明剪切应力场的引入促进了 PP-R C180 晶片的均匀细化,诱导了分子取向,因而提升了管材的强度性能,特别是其周向强度性能.

2.4 剪切诱导对管材强度的影响

选取常规管材和自增强管材进行轴向和周向的拉伸强度测试分析,其结果如图 6 所示.

图 6 显示,PP-R C180 体系管材的轴向和周

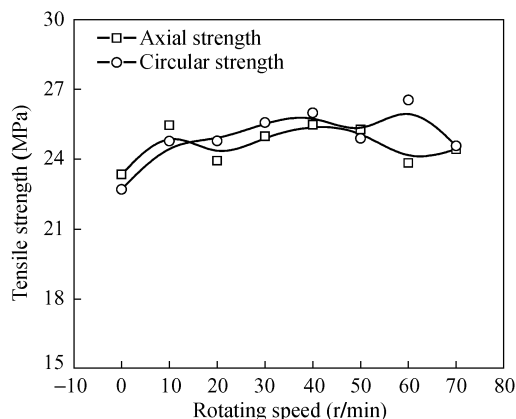


Fig. 6 Tensile strength of PP-R C180 pipes

向强度都得到了增强,其轴向强度从常规管材的 23.35 MPa 最高增强到 25.49 MPa,提高了 9.2%;周向强度从常规管材的 22.71 MPa 最高增强到 26.54 MPa,提高了 16.9%,且增强之后管材的周向强度已经高于了其轴向强度,从而更优化地配置了聚合物材料的性能,更充分地满足了受内压管材使用的现实需求.表明剪切应力场的引入可同时改善管材的轴周向的强度性能.这同样应是由于剪切应力场的引入促使了高分子链有序性增强而更容易沿管材的轴周向取向的结果.

3 结论

剪切拉伸双向复合应力场的引入所带来的剪切诱导效应促进了 PP-R C180 分子有序性的增加,使 PP-R C180 体系分子更容易形成沿管材周向和轴向方向上的取向,因而保持甚至提高了耐热性与结晶速率,降低了结晶度,并改变了 PP-R C180 的结晶结构与形态,诱导出了全新的 β 晶,进而可改善管材的强度性能.与常规管材相比,自增强管材在保持其熔点不降低的前提下,使结晶度降低了 4.93%;轴向强度最高提高了 9.2%;周向强度最高提高了 16.9%;且增强之后管材的周向强度已经高于了轴向强度,更优化地配置了聚合物材料的性能,更充分地满足了受内压管材使用的现实需求.

REFERENCES

- 1 Hu Jianshe (胡建设), Kong Bo (孔波), Sun Jing (孙静), Lü Hailong (吕海龙), Li Hao (李浩). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2010, (9): 1100 ~ 1107
- 2 Huo H, Jiang S C, An L J. Macromolecules, 2004, 37: 2478 ~ 2483
- 3 Zhang P Y, Liu X X, Li Y Q. Mater Sci Eng A - Struct, 2006, 434: 310 ~ 313

- 4 Feng Jiachun(冯嘉春), Chen Mingcai(陈鸣才), Huang Zhitang(黄志镗). Chem J Chinese U (高等学校化学学报), 2001, 22: 154 ~ 156
- 5 Chen H B, Karger K J, Wu J S, Varga J. Polymer, 2002, 43: 6505 ~ 6514
- 6 Torre F J, Cortazar M, Gomez M A, Ellis G. Polymer, 2003, 44: 5209 ~ 5217
- 7 Zhang Y F, Xin Z. J Polym Sci Part B: Polym Phys, 2007, 45: 590 ~ 596
- 8 Su Z Q, Dong M, Guo Z X, Yu J. Macromolecules, 2007, 40: 4217 ~ 4224
- 9 Rachida K, Rosario B. Macromolecules, 2007, 40: 6871 ~ 6878
- 10 Dou Q. J Appl Polym Sci, 2008, 107: 958 ~ 965
- 11 Xiao W C, Wu P Y, Feng J C. J Appl Polym Sci, 2008, 108: 3370 ~ 3379
- 12 Hu Jianshe(胡建设), Kong Bo(孔波), Chao Chunying(钞春英), Sun Jing(孙静). Chem J Chinese U (高等学校化学学报), 2009, 30: 1253 ~ 1255
- 13 Song B, Wang Y, Bai H W, Liu L, Li Y L, Zhang J H, Zhou Z W. J Therm Anal Calorim, 2010, 2: 563 ~ 570
- 14 Bao R Y, Yang W, Tang X G, Xie B H, Yang M B. J Macromol Sci Part B: Phys, 2011, 1: 62 ~ 74
- 15 Sun X, Li H, Wang J. Macromolecules, 2006, 39: 8720 ~ 8726
- 16 Li Youbing(李又兵), Gao Xueqin(高雪芹), Yuan Yi(袁毅), Shen Kaizhi(申开智). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2007, (12): 1111 ~ 1111

STRUCTURE AND PROPERTIES OF TWO-DIMENSIONAL SELF-REINFORCED PP-R PIPES EXTRUDED BY USING SHEARING-DRAWING COMPOUND STRESS FIELD DIE

YUAN Yi¹, ZHANG Xianming¹, CUI Shuang¹, SHEN Kaizhi²

(¹ Engineering Research Center for Waste Oil Recovery Technology and Equipment of Education,
College of Mechanical Engineering, Chongqing Technology and Business University, Chongqing 400067)

(² The State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering, College of Polymer Science and
Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065)

Abstract By using a shearing-drawing two-dimensional compound stress field die developed by the authors, two-dimensional self-reinforcement polypropylene random copolymer (PP-R C180) pipes were extruded. The tensile strength, molecule orientation and crystal melting were studied. The results indicate that the molecule degree of order is improved by shear-inducement of shearing-drawing two-dimensional compound stress field. The orientation of molecule is easier along the circular and axial directions of PP-R C180 pipes respectively. The heat resistance and crystallization velocity are kept, and even improved. The degree of crystallinity is reduced. The self-reinforced PP-R C180 pipes show different crystallization structure and morphology. β -phase is induced in the self-reinforced pipes. The tensile strength is improved too. The crystallinity decreases from 44.96% of conventional pipes to 40.03% of self-reinforced pipes. The best axial tensile strength of self-reinforced pipes is 25.49 MPa, but that of the conventional pipes' is 23.35 MPa. And that the circular tensile strength increases from 22.71 MPa of conventional pipes to 26.54 MPa of self-reinforced pipes at the most and the improvement is 16.9%. At the same time, the melting point of self-reinforced pipes is kept, even higher than that of the conventional pipes'. Moreover, the circular tensile strength of self-reinforced pipes is higher than the axial tensile strength and it rather satisfies the requirement of pipes.

Keywords Shearing-drawing two-dimensional compound stress field, Shear-inducement, Two-dimensional self-reinforcement, PP-R