

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2015.11.008

等规聚丙烯的口模可拉性

曾佳,刘义,张鹏飞,吴世见

(四川大学高分子科学与工程学院,成都 610065)

摘要:采用口模拉伸技术成功制备了实际拉伸比达 16 以上的等规聚丙烯自增强线材,考察了拉伸温度、名义拉伸比、拉伸速度与实际拉伸比的相互关联性,获得了等规聚丙烯的口模拉伸特性。研究表明,提高拉伸温度或减小名义拉伸比,可拉伸速度均提高,对于名义拉伸比为 3 和 5 的口模,当拉伸温度分别提高至 115℃和 150℃时,拉伸速度可达到装置极限拉伸速度 22 000 mm/min;实际拉伸比随名义拉伸比的提高而增大;当拉伸温度小于 115℃时,实际拉伸比随拉伸速度的提高而增大,当拉伸温度达 115℃以后,提高拉伸速度,实际拉伸比则增大到一定值后趋于稳定。

关键词:口模拉伸;可拉性;聚丙烯;自增强

中图分类号:TQ327.9 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-3539(2015)11-0035-04

Drawability of Isotactic Polypropylene by Die Drawing

Zeng Jia, Liu Yi, Zhang Pengfei, Wu Shijian

(College of Polymer Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract : Self-reinforced polypropylene wires with actual draw ratio of more than 16 were prepared by die drawing. The correlation of draw temperature, nominal draw ratio, draw speed and actual draw ratio were researched, which showed the drawability of isotactic polypropylene. The results show that maximal draw speed could be increased by decreasing nominal draw ratio or increasing draw temperature. For nominal draw ratio of 3 and 5 respectively, when draw temperature reach 115 °C and 150 °C respectively, the maximum draw speed 22 000 mm/min of the device could be obtained. The actual draw ratio of self-reinforced wires increase with increasing nominal draw ratio. When draw temperature is less than 115 °C, actual draw ratio increase with increasing draw speed, after rising to the draw temperature, actual draw ratio increase with increasing draw speed firstly and tending to be stable later.

Keywords : die drawing ; drawability ; polypropylene ; self-reinforced

对聚合物进行固态加工,通常可以获取聚合物分子链沿外力择优取向的结构,从而大幅度提高聚合物的强度与模量^[1]。常见的聚合物固态加工方法包括自由拉伸^[2]、固态挤出^[3]、口模拉伸^[1]、辊压^[4]。根据在加工过程中聚合物所受主要力场的不同,可将固态加工方法分为两类^[5]:1) 固态挤出与辊压,在加工过程中聚合物主要受压应力作用,便于制备大截面尺寸、低微孔率与高取向的制品。但是,加工过程中由于高的压应力会在聚合物内部产生很大的流动应力,相应的加工外力较大,所以该类方法的加工速度往往很低;2) 自由拉伸与口模拉伸,在加工过程中聚合物主要受拉应力作用,可以达到较高的加工速度。自由拉伸虽然可在高拉伸速度下制备高取向的制品,但是无法控制最终制品的截面尺寸。而口模拉伸结合了自由拉伸和固态挤出的优点,在高拉伸速度下也能稳定可控地制备高取向与大截面

尺寸的制品。

图 1 为利用口模拉伸技术制备线材的示意图。

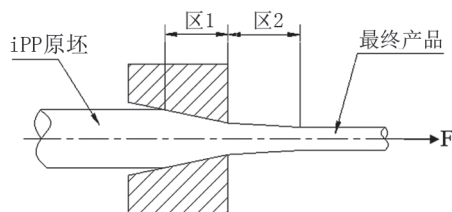


图 1 口模拉伸过程示意图

由图 1 可知,在加热口模的出口端对等规聚丙烯 (i-PP) 施加拉力,迫使其通过锥形口模内的区 1 产生形变,接着聚合物离开口模进入区 2 进一步产生形变,到达某一距离后,线材的截面尺寸不再发生改变。在此过程中, i-PP 球晶内部晶片由于外力的

联系人:曾佳,硕士,主要从事高分子材料成型设备及模具研究

收稿日期:2015-08-26

作用逐渐滑移、分离与解理,取向排列形成微纤结构。

由于经口模拉伸后制品的截面尺寸比口模出口截面尺寸小,导致制品的实际拉伸比 R_A 与口模的名义拉伸比 R_N 不同,两种拉伸比的定义如下:

$$R_A = \text{原坯截面面积} / \text{产品截面面积} \quad (1)$$

$$R_N = \text{原坯截面面积} / \text{口模出口截面面积} \quad (2)$$

笔者将研究口模拉伸制备 i-PP 自增强线材,考察拉伸过程中拉伸温度、 R_N 、拉伸速度与 R_A 的相互关联性,即探讨 i-PP 的口模可拉性。

1 实验部分

1.1 原料

i-PP: T30S, 熔体流动速率为 3.0 g/(10 min), 兰州石化公司。

1.2 主要设备与仪器

单螺杆挤出机: SJ-30/25 型, 成都市精塑机械厂;

口模拉伸装置: 自制;

电子拉力机: AGS-J 型, 岛津公司, 拉伸夹具为自制。

1.3 i-PP 自增强线材的制备

通过单螺杆挤出机制备直径为 3.5 mm 的 i-PP 原坯, 室温冷却后将原坯前端通过自由拉伸获取预增强的小截面段便于穿过口模, 然后将其放入装置中的加热部分进行加热, 加热足够长的时间以便让其达到指定温度, 在拉伸速度为 10 mm/min 下对原坯进行口模拉伸, 待预增强段完全通过口模后, 提高拉伸速度使其达到实验预设值, 从而获取 i-PP 自增强线材。

1.4 性能测试

按 GB/T1040-2006 进行拉伸强度测试。

2 结果与讨论

2.1 拉伸速度对口模拉伸 i-PP 自增强线材的影响

图 2 是使用 $R_N=5$ 的口模在拉伸温度为 70℃ 下制备 i-PP 自增强线材的 R_A 与拉伸速度之间的关系曲线图。从图 2 可以看出, 随着拉伸速度的增大, R_A 也随之增大。当拉伸速度达到 300 mm/min 时, 自增强线材的 R_A 达到 8.8, 拉伸速度进一步增大时, 自增强线材于口模出口处发生断裂。这是因为结晶聚合物内部无定形区中的系带链起着连接晶片的作用, 随着拉伸速度提高, 这些系带链沿着拉伸方向取向而“绷紧”^[6], 从而外力能更有效传递到晶片上, 使得晶片剪切变形剧烈。具体表现形式为自增强线

材变形时的流动应力增大, 负载提高, 宏观上表现出自增强线材直径减小, R_A 增大。拉伸速度继续提高后, 来不及响应发生断链滑移的分子链数量增加, 当流动应力超过自增强线材取向增强部分的断裂强度时随即断裂。

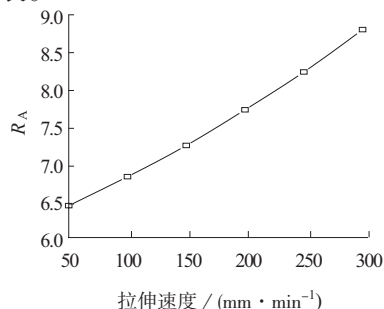


图2 i-PP 自增强线材的 R_A 与拉伸速度的关系曲线

2.2 R_N 对口模拉伸 i-PP 自增强线材的影响

图 3 是在拉伸温度为 70℃ 下, 分别使用 R_N 为 3 和 5 的口模制备 i-PP 自增强线材的 R_A 与拉伸速度关系曲线图。从图 3 中可以发现, 在相同拉伸速度下, 利用 $R_N=5$ 的口模制备自增强线材的 R_A 较大。但是利用 $R_N=5$ 的口模制备自增强线材时, 可拉伸速度仅能达到 300 mm/min, 此时 R_A 达到 8.8, 而利用 $R_N=3$ 的口模却能达到 1800 mm/min, 相应的 R_A 达到了 10.6。这是因为聚合物在变形过程中, 内部流动应力随应变速率提高而增大, 使用锥形口模进行口模拉伸时, 聚合物的应变速率在口模出口处达到最大, 导致此处产生了相当大的流动应力^[7-10]。由于在相同拉伸速度下, 自增强线材在 $R_N=5$ 的口模出口处产生的应变速率较大, 更容易发生断裂, 导致其可拉伸速度较小。

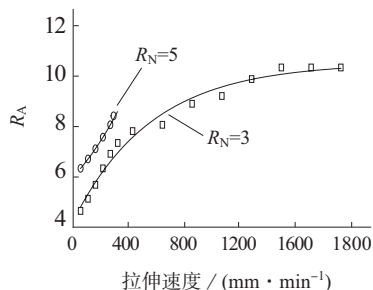


图3 i-PP 自增强线材的 R_A 与拉伸速度的关系曲线

2.3 拉伸温度对口模拉伸 i-PP 自增强线材的影响

图 4 是在不同拉伸温度下, 使用 $R_N=5$ 的口模制备 i-PP 自增强线材得到的 R_A 与拉伸速度之间的关系图。从图 4 可以发现, 拉伸温度显著地影响着自增强线材的可拉伸速度。在拉伸温度 70℃ 下, 自增强线材可拉伸速度仅能达到 300 mm/min, 当拉伸温度提高后, 可拉伸速度也相应提高, 在拉

伸温度 150℃下,拉伸速度达到装置极限拉伸速度 22 000 mm/min 时,自增强线材仍未断裂。这是因为聚合物的变形过程是一种松弛过程,而拉伸温度对聚合物链段的松弛过程有显著的影响,当聚合物在拉伸过程中链段运动的松弛时间与拉伸速度相适应时,塑性形变能够顺利进行。提高拉伸温度时,链段松弛时间变短,能够及时响应来适应更高的拉伸速度,所以拉伸温度的提高能够显著提升最大拉伸速度。

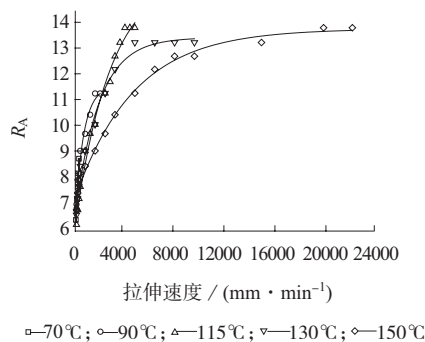


图4 i-PP 自增强线材的 R_A 与拉伸速度的关系

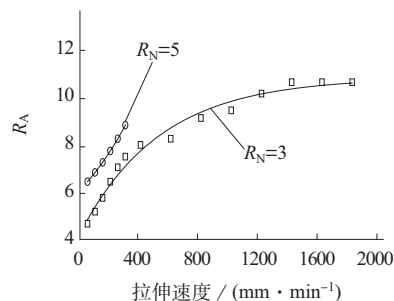
2.4 口模拉伸 i-PP 自增强线材加工工艺

通过以上研究发现,在口模拉伸过程中,在一定的拉伸温度下, R_N 与拉伸速度一起决定了 i-PP 自增强线材的 R_A ,而不同的拉伸温度对拉伸速度的影响又是显著的,并间接影响着 R_A ,所以得到在不同拉伸温度与不同 R_N 的口模下, R_A 与拉伸速度的关系是很有实际意义的。图5为在 $R_N=3, 5, 6, 7, 9$ 五个口模下, i-PP 自增强线材分别在 70, 90, 115, 130, 150℃五个拉伸温度下的 R_A 与拉伸速度之间的关系曲线图。

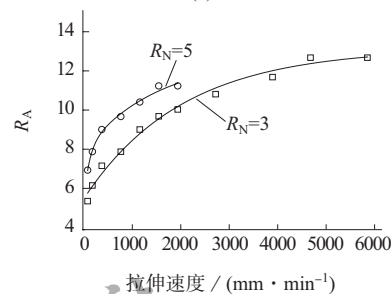
当拉伸温度为 70℃时(见图 5a),使用 $R_N=3$ 和 5 的口模进行实验时,可以成功进行拉伸,可拉伸速度与相应的 R_A 已在上文详述(见 2.2 小节)。 $R_N=6, 7$ 和 9 口模在拉伸的起始阶段即拉伸速度为 10 mm/min 下就发生断裂,不能进行拉伸。

当拉伸温度为 90℃时(见图 5b), $R_N=3$ 和 5 的口模可以成功地进行拉伸,其余口模依旧不能进行拉伸。使用 $R_A=5$ 的口模拉伸时,可拉伸速度达到 2000 mm/min,此时 R_A 为 11.3;对于 $R_N=3$ 的口模,可拉伸速度达到了 6000 mm/min,此时 R_A 为 12.8。与拉伸温度为 70℃时相比,可以看出拉伸温度的提高显著地提高了可拉伸速度。

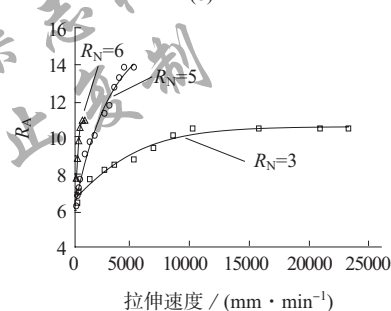
当拉伸温度为 115℃时(见图 5c), $R_N=3$ 和 5 的口模可拉伸速度进一步提高,分别达到装置的极限速度 22 000 mm/min 与 4800 mm/min,此时



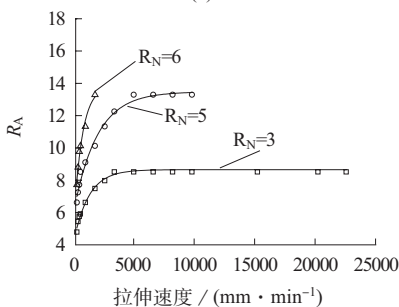
(a)



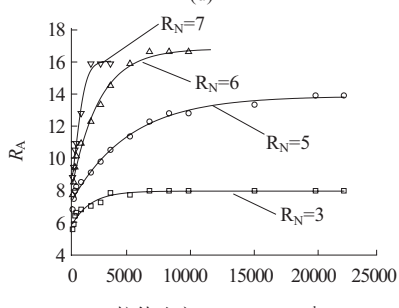
(b)



(c)



(d)



(e)

a—70℃; b—90℃; c—115℃; d—130℃; e—150℃

图5 i-PP 自增强线材的 R_A 与拉伸速度的关系

R_A 分别为 10.5 与 13.7。其中对于 $R_N=3$ 的口模,拉

伸速度达到 8 800 mm/min 以后, R_A 出现了平台保持在 10.5。这是因为随着拉伸速度提高导致大量的热传递到变形区域 2,从而使此区域更加容易发生变形,而本实验所用口模拉伸装置,口模出口处距自增强线材牵引辊入口处的距离是固定不变的,当拉伸速度提高到临界值后,变形区域 2 处的自由冷拉引起的变形还没来得及完成,自增强线材已经进入牵引辊上不再变形,所以 R_A 不再提高。此外,在此拉伸温度下, $R_N=6$ 的口模可以实现拉伸,其可拉伸速度达到 800 mm/min,此时 R_A 为 10.9。其余口模在该温度仍不能进行拉伸。

当拉伸温度为 130℃时(见图 5d),能够成功进行拉伸的口模依旧是 $R_N=3, 5, 6$ 。 $R_N=3$ 的口模拉伸速度可以达到装置的极限速度 22 000 mm/min,最大 R_A 为 8.8; $R_N=5$ 的口模的可拉伸速度提高到 8 800 mm/min,最大 R_A 为 13.3; $R_N=6$ 的可拉伸速度达到 1 200 mm/min,最大 R_A 为 13.3。

当拉伸温度为 150℃时(见图 5e),除 $R_N=9$ 的口模仍不能进行拉伸外,其余口模都能成功进行拉伸。在此温度下, $R_N=3$ 和 5 的口模拉伸速度能够达到装置的极限速度 22 000 mm/min,最大 R_A 分别是 7.97 和 13.9。 $R_N=6$ 口模的可拉伸速度为 10 800 mm/min,最大 R_A 为 16.6,也是整个口模拉伸实验过程中出现的最大 R_A 。 $R_N=7$ 的口模成功进行了拉伸,可拉伸速度达到 3 200 mm/min,最大 R_A 达到了 15.8。

基于以上 5 个不同拉伸温度及 5 个不同 R_N 口模的实验研究,得到了 i-PP 自增强线材的加工工艺图,而各拉伸温度下线材达到的最大拉伸强度见表 1。由表 1 中数据可知, i-PP 自增强线材拉伸强度能达到 500 MPa 以上,已非常接近 45[#] 钢,充分说明了口模拉伸技术的潜在价值。

表 1 i-PP 在不同温度时的拉伸强度最大值

拉伸温度 /℃	70	90	115	130	150
拉伸强度最大值 /MPa	505	563	519	527	520

3 结论

(1) 名义拉伸比减小以及拉伸温度提高都能显著提高可拉伸速度,对于名义拉伸比为 3 和 5 的口

模,当拉伸温度分别提高至 115℃和 150℃时,拉伸速度可达到装置极限拉伸速度 22 000 mm/min。

(2) 实际拉伸比随名义拉伸比的提高而增大;当拉伸温度为 70℃与 90℃时,在能够稳定连续的拉伸条件下,实际拉伸比随拉伸速度提高而增大,当拉伸温度到达 115℃以后,实际拉伸比随拉伸速度提高先增大后趋于稳定,最大实际拉伸比达到 16.6。

参考文献

- [1] Coates P D, Ward I M. Drawing of polymers through a conical die[J]. Polymer, 1979, 20(12): 1 553-1 560.
- [2] Capaccio G, Crompton T A, Ward I M. The drawing behavior of linear polyethylene. I. Rate of drawing as a function of polymer molecular weight and initial thermal treatment[J]. Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition, 1976, 14(9): 1 641-1 658.
- [3] Coates P D, Ward I M. Hydrostatic extrusion of polyoxymethylene [J]. Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition, 1978, 16(11): 2 031-2 047.
- [4] Bigg D M, Smith E G, Epstein M M, Fiorentino R J. Properties of uniaxially oriented high-density polyethylene tape produced by solid state rolling[J]. Polymer Processing Engineering, 1983, 1: 309.
- [5] Mohanraj J, Bonner M J, Barton D C, et al. Analysis and design of profiled dies for the polymer wire die-drawing process[J]. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part E: Journal of Process Mechanical Engineering, 2007, 221(1): 47-60.
- [6] Peterlin A. Molecular model of drawing polyethylene and polypropylene[J]. Journal of materials science, 1971, 6(6): 490-508.
- [7] Ward I M, Mohanraj J, Barton D C. Analysis and design of profiled dies for polymer wire die drawing process[J]. Plastics, Rubber and Composites, 2008, 37(7): 301-304.
- [8] Gibson A G, Ward I M. The manufacture of ultra-high modulus polyethylenes by drawing through a conical die[J]. Journal of Materials Science, 1980, 15(4): 979-986.
- [9] Mohanraj J, Bonner M J, Barton D C, et al. Physical and mechanical characterization of oriented polyoxymethylene produced by die-drawing and hydrostatic extrusion[J]. Polymer, 2006, 47(16): 5 897-5 908.
- [10] Mohanraj J, Barton D C, Ward I M. Damage in large scale solid state deformation of thermoplastic polymers at elevated temperatures and varying strain rates[J]. Plastics, Rubber and Composites, 2008, 37(1): 13-22.

青岛塑料行业协会 15 家塑料企业落户安顺产业园

不久前,青岛安顺产业合作项目集中签约仪式在安顺市西秀区举行,青岛市塑料行业协会的 15 家企业将集体进驻安顺,落户青岛安顺共建产业园。

据了解,这 15 家企业均为青岛市塑料行业协会的会员

企业,拟在青岛安顺共建产业园投资 3 亿元,占地约 300 亩,新建巴斯夫全生物降解地膜产品的相关配套项目,项目主要涉及塑料新材料、改性材料、工程塑料、塑料门窗、管材、塑料制品加工等,项目建成后将解决上千人就业及带动安顺市塑胶制品的发展。(慧聪塑料网)