

复合应力场对 PE-HD/PP/SGF 取向结晶的影响^{*}

袁毅 黄朗 徐绍虎

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

申开智

(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制备了双向增强的高密度聚乙烯/聚丙烯/短玻璃纤维(PE-HD/PP/SGF)管材。采用大角 X 射线衍射法和差示扫描量热法研究了该双向应力场对复合体系分子取向行为和结晶行为的影响。结果表明,剪切拉伸双向复合应力场能改善体系分子的取向并促进体系结晶。管材周向晶面的衍射强度提高了近 80%,而轴向晶面提高了 100% 以上; α 晶的结晶度从 65.69% 提高到 66.87%, β 晶的结晶度从 1.39% 提高到 2.17%。

关键词 双向复合应力场 高密度聚乙烯/聚丙烯/短玻璃纤维管材 取向 结晶

近年来,聚烯烃复合材料的结晶行为受到广泛关注^[1-5],而玻璃纤维可大幅度提高聚合物的强度、模量等性能^[6]。研究^[7]表明,纤维及聚合物大分子将沿着流动方向取向,因此玻璃纤维增强成型某些特定类型塑料制品时存在着不足,如增强塑料管材时对管材的周向强度改善不明显,难以满足塑料管材的使用要求。为解决此类问题,可采用形态控制成型技术诱导控制纤维及大分子的取向分布及提升材料的结晶度来实现管材周向性能的改善。由于聚合物熔体受外加应力时,其大分子将通过沿外加应力场方向排列所形成的中心而实现初级成核作用,即线性成核作用,使得大分子因变形伸直而生成原纤,该原纤继续生长,形成沿外加应力场方向的球晶,并且在一定条件下球晶可在垂直于该应力场方向上生长成扁平状。这些结构的形成和保留可使得沿该应力场方向上的性能得到改善^[8-11]。但在不同的条件下,这些聚烯烃大分子的取向结晶行为是不同的^[12]。笔者对在剪切拉伸双向复合应力场下挤出低质量分数(3%)短玻璃纤维(SGF)增强高密度聚乙烯(PE-HD)/聚丙烯(PP)管材的取向结晶行为进行初步的研究。

1 实验部分

1.1 仪器、设备

塑料挤出机: SJ-45B 型,上海挤出机械厂;

多晶 X 射线衍射仪: D/MAX-III A 型,日本理学公司;

差示扫描量热(DSC)仪: TA2000 型,美国 TA 公司。

1.2 原材料

PE-HD: 6100M,北京燕山石油化工股份有限公司;

PP/SGF: SGF 质量分数为 30%,粒料,晨光化工研究院;

原料配比为: PE-HD/(PP/SGF)=9/1。

1.3 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,芯棒上剪切旋转套筒的旋转对物料产生沿周向剪切应力,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。物料在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,其结构原理见图 1。

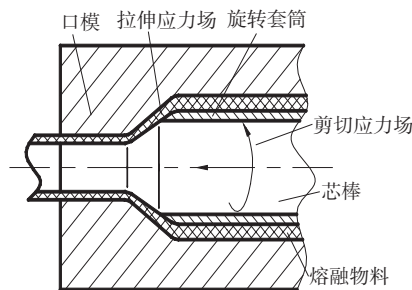


图1 剪切拉伸双向复合应力场挤管原理图

挤出时剪切应力场段温度在 170~210℃ 可调,口模温度为 170℃。螺杆转速为 20 r/min,周向剪

^{*} 国家自然科学基金项目(10590351);重庆市科技攻关计划项目(CSTC,2010AC4062)

收稿日期: 2011-08-18

切套筒转速在 0~25 r/min 变化。周向剪切套筒转速为 0 时成型的管材为常规管材。

2 结果与讨论

2.1 复合应力场对分子取向的影响

选取温度为 170℃ 且转速为 10 r/min 条件下所得增强管材与常规管材试样进行大角 X 射线衍射(WAXD)分析,结果见图 2。

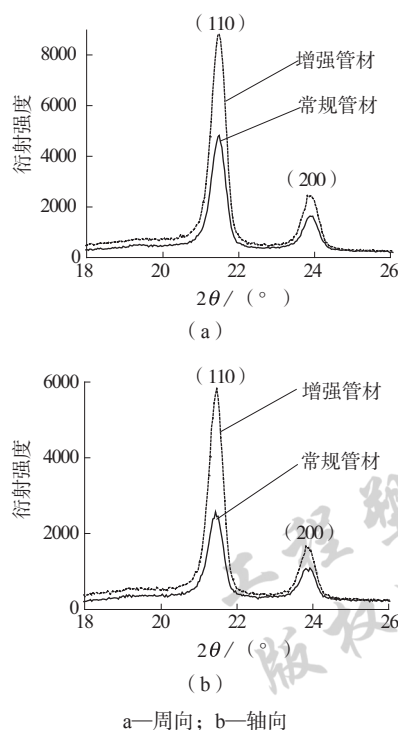


图2 管材的WAXD曲线

从图2可知,在管材周向,增强管材在(110)晶面上的衍射强度比常规管材高了近80%;在(200)晶面上的衍射强度比常规管材高了30%以上。在管材轴向,增强管材在(110)晶面上的衍射强度比常规管材高了100%以上;在(200)晶面上的衍射强度比常规管材高了近50%。因此无论在管材周向或轴向,增强管材的(110)和(200)晶面上的衍射强度都高于常规管材,表明增强管材分子的取向得到了较好改善。说明剪切拉伸双向复合应力场的引入改善了PE-HD/PP/SGF管材在周向和轴向的取向。

2.2 复合应力场对结晶度的影响

选取温度为 170℃ 且转速为 10 r/min 条件下所得增强管材与常规管材试样,使用 DSC 仪,在氮气保护下,以 10℃/min 的速率升温至 200℃,恒温 3 min 后,以 10℃/min 的速率降温至 40℃,计算出其结晶熔融焓,并采用式(1)计算出管材试样各晶

型的结晶度并对比分析,结果如表1所示。

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

式中: α_c ——结晶度;

ΔH_f ——结晶熔融焓;

ΔH_{fc} ——结晶度为 100% 的相同聚合物的结晶熔融焓。

表1 管材的结晶度

管材类型	晶体类型	结晶度/%
增强管材	α	66.87
	β	2.17
常规管材	α	65.69
	β	1.39

由表1可知,增强管材中 α 晶的结晶度从常规管材的65.69%提高到66.87%; β 晶的结晶度从常规管材的1.39%提高到2.17%。表明在增强管材中已经产生了剪切诱导结晶,使 α 晶和 β 晶的结晶度都得到了提高。说明剪切拉伸双向复合应力场的引入促进了PE-HD/PP/SGF管材的结晶。

3 结论

在剪切拉伸双向复合应力场中,PE-HD/PP/SGF管材在周向和轴向的取向都得到了改善,增强管材晶面的WAXD衍射强度最高提高了100%以上;同时复合应力场促进了管材结晶,提升了管材中各晶体的结晶度。

参考文献

- [1] Chen Xiaolei, Wang Lumin, Liu Yongli, et al. Nonisothermal crystallization kinetics of high-density polyethylene / barium sulfate nanocomposites [J]. Polymer Engineering & Science, 2009, 49 (12): 2342-2349.
- [2] Lonkar S P, Morlat-Therias S, Caperaa N, et al. Preparation and nonisothermal crystallization behavior of polypropylene / layered double hydroxide nanocomposites [J]. Polymer, 2009, 50 (6): 1505-1515.
- [3] Zhang Hongfeng, Zhang Qingbo, Sun Caiying. Nonisothermal crystallization kinetics of polypropylene / polyethersulfone blend [J]. Polymer Bulletin, 2008, 60 (2-3): 291-300.
- [4] Pitt Supaphol, Pakin Thanomkiat, Jirawut Junkasem, et al. Non-isothermal melt-crystallization and mechanical properties of titanium (IV) oxide nanoparticle-filled isotactic polypropylene [J]. Polymer Testing, 2007, 26 (1): 20-37.
- [5] Mohammad Razavi-Nouri, James N Hay. Evaluation of the crystallization kinetics and melting of polypropylene and metallocene-prepared polyethylene blends [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2007, 104 (1): 634-640.
- [6] 郑艳红, 沈志刚, 蔡楚江, 等. 废印刷电路板非金属粉增强及磨碎玻璃纤维增强聚丙烯力学性能[J]. 复合材料学报, 2009, 26 (2):

- 59-66.
- [7] Fu ShaoYun, Mai YiuWing, Lauke Bernd, et al.Synergistic effect on the fracture toughness of hybrid short glass fiber and short carbon fiber reinforced polypropylene composites [J].Materials Science and Engineering A,2002,323 (1-2): 326-335.
- [8] Asano Tsutomu, Imaizumi Kiyomasa, Tohyama Norihide, et al.Investigation of the melt-crystallization of polypropylene by a temperature slope method [J].Journal of macromolecular science. Physics,2004,43 (3): 639-654.
- [9] Rossana Iervolino, Elvira Somma, Maria Rossella Nobile, et al.The role of multi-walled carbon nanotubes in shear enhanced crystallization of isotactic poly (1-butene) [J].Journal of Thermal Analysis and Calorimetry,2009,98 (3): 611-622.
- [10] 袁毅,申开智.双向自增强 PE-HD 管材的制备及其增强效果的研究 [J].中国塑料,2009,23 (6): 78-80.
- [11] 袁毅,申开智.双向应力场对 PE-HD1158 管材力学性能的影响 [J].合成树脂及塑料,2009,26 (4): 64-66.
- [12] 樊在霞,张瑜,陈艳模.冷却方式对 GF/PP 复合纱针织物复合材料基体结晶结构的影响 [J].复合材料学报,2007,24 (3): 52-58.

EFFECT OF COMPOUND STRESS FIELD ON MOLECULE ORIENTATION AND CRYSTALLINITY OF PE-HD/PP/SGF PIPES

Yuan Yi, Huang Lang, Xu Shaohu

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

Shen Kaizhi

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

ABSTRACT By shearing-drawing two-dimensional compound stress field die developed by the authors, two-dimensional reinforcement / high density polyethylene / polypropylene / short glass fiber (PE-HD / PP / SGF) pipes were extruded.The effect of two-dimensional compound stress field on molecule orientation and crystallinity of these pipes was studied by wide-angle X-ray diffraction (WAXD) and differential scanning calorimetry (DSC).The results indicated that the shearing-drawing two-dimensional compound stress field could improve the molecule orientation and crystallinity of these pipes.The maximum diffraction strength of the circular crystal plane of these pipes increased by 80% approximately and the maximum of the axial was about 100%.The crystallinity of α -crystal increased from 65.69% to 66.87%, and β -crystal increased from 1.39% to 2.17%.

KEYWORDS two-dimensional compound stress field, PE-HD / PP / SGF pipe, orientation, crystallinity

我国塑料机械产业发展前景可期

塑料机械产业是 21 世纪充满朝气前景光明的产业,它作为高分子复合材料的工作母机,对整个塑料工业的发展起到非常重要的作用,直接影响着国民经济各行各业的发展。目前塑料机械已广泛应用于国防、航空航天、石油化工、通讯、建筑材料、包装、农业等国民经济各行业。塑料机械制造水平的高低,已成为衡量一个国家装备制造水平的重要标志之一,随着科学技术的不断进步,以及循环经济与新型工业化的大趋势,塑料机械行业越来越受到世界各国的重视。

我国塑料机械行业呈现良好发展态势。据塑料机械工业协会统计,2010 年,我国塑料机械制造工业总产值达 421.06 亿元,同比增长 63%,塑料机械制造工业销售产值 400.65 亿元,同比增长 60%。依据塑料机械产业“十二五”发展规划,“十二五”期间,我国塑料机械行业平均每年将增长 12% 以上,全行业工业总产值和销售总额均达到 500 亿元以上,并力争到 2015 年使我国塑料机械出口达到 100 亿元以上,行业发展前景可期。

尚普咨询机械行业分析师指出,塑料机械作为塑造未来世界的工作母机,行业将迎来大发展:

(1) 大飞机、大轮船、新能源汽车等新兴产业、以及建筑、

家电等支柱产业的快速发展,为塑料机械产业发展营造了良好环境;

(2) 轻量化、环保化将是汽车材料技术未来发展的主要方向,减轻汽车自身的重量是降低汽车排放,提高燃烧效率的最有效措施之一,增加塑料类材料在汽车中的使用量将成为关键;

(3) 生物医学材料是一类具有特殊性能的材料,随着老龄化人口的增加,心脏起搏器、人工膝关节等生物材料和植入体的需求将不断增加,再加上由于现代工业、交通、体育事业的发展,创伤治疗也需要大量的生物材料,生物医学材料的需求将日益升温,这为我国塑料机械行业发展提供了强劲动力。

尚普咨询发布的《2010 年中国塑料机械设备市场分析报告》指出,与欧美发达国家相比,我国塑料机械产业在发展理念、控制水平和效益节能等方面还存在一定差距。“十二五”期间,我国塑料机械产业亟须大力调整产品结构,淘汰落后产能,提升产品附加值,鼓励企业自主创新,提高国际竞争力,全力满足市场需求,大力生产高效节能型塑料机械产品,创造出更高的经济效益和社会效益。

(经济网)