

振动力场下PP增强管材的制备及性能研究^{*}

陈开源 步玉磊 周南桥 刘 斌 唐海龙 翟 丽

(华南理工大学聚合物新型成型装备国家工程研究中心, 聚合物成型加工工程教育部重点实验室, 广州 510640)

摘要 采用电磁动态塑化挤出机挤出聚丙烯(PP)管材,通过爆破压力测试、拉伸性能测试、差示扫描量热(DSC)分析和X射线衍射(XRD)分析研究了振动频率和振幅对PP管材结构与力学性能的影响。力学性能测试结果表明,振动挤出PP管材的周向强度有了显著提高,实现了管材的双向自增强。与稳态挤出的PP管材相比,振动挤出PP管材的爆破压力最大提高了27.03%,轴向拉伸屈服强度最大提高了7.3%。DSC分析和XRD分析表明,振动挤出的PP管材结晶度提高,熔点升高,结晶完善,晶粒变小,有利于管材力学性能的提高。

关键词 聚丙烯 管材 振动力场 力学性能

近年来,通过改变成型方法和加工工艺来改变聚合物的凝聚态结构,进而考察其对聚合物力学性能影响的研究一直是材料加工学的热门课题之一。熔体振动成型加工技术就是在成型加工过程中施加振动力场以影响聚合物熔体的性能和凝聚态结构。许多学者将振动技术引入到聚合物挤出成型过程中,并进行了大量细致的研究。他们认为振动力场不仅可以改变聚合物熔体的流变性能,而且对聚合物制品的凝聚态结构、力学性能、表面质量等都有重大的影响^[1-8]。

华南理工大学瞿金平教授成功研制出电磁动态塑化挤出机^[9-11]。该新型挤出机通过螺杆的轴向振动,将振动力场引入到聚合物的输送、熔融、塑化整个过程,改变了聚合物的塑化挤出机理。由于螺杆的轴向振动在聚合物熔体的主要剪切流动上叠加一个附加的周期性变化的流动,改变了聚合物塑化挤出中的流动状态,影响了制品成型、固化定型过程,从而可以控制制品的凝聚态结构,提高制品的性能和外观质量,产生自增强作用。

塑料管材在建筑、市政建设、水利工程、农田灌溉、物流输送等领域有着广泛和重要的应用。与铸铁管、混凝土管等相比,塑料管材具有质量轻、流动阻力小、不易结垢和生苔、耐腐蚀性好、密封性好、安装方便、维修费用少、节省能耗等优点。

笔者利用电磁动态塑化挤出机挤出聚丙烯(PP)管材,将振动力场引入管材塑化挤出的全过程,研究了振动力场对管材结构与性能的影响。

1 实验部分

1.1 原材料

PP: EP240H, 粒料, 熔体流动速率(230℃、2.16 kg)为1.8 g/10 min, 瑞士巴塞尔公司。

1.2 主要设备及仪器

电磁动态塑化挤出机: SJDD-260型, 螺杆直径30 mm, 长径比为23, 自制;

螺旋芯棒式机头: 自制;

真空定径箱、牵引设备: 张家港市万塑机械有限公司;

螺管激振装置: SV-2000型, 自制;

轴振动检测器: JX5021A型, 广州精信仪表电器有限公司;

试压泵: 40-SY型, 长沙市试压泵厂;

电子万能试验机: 5566型, 美国Instron公司;

差示扫描量热(DSC)仪: DSC204C型, 德国Netzsch公司;

X射线衍射(XRD)仪: D/max-III A型, 日本理学公司。

1.3 试样制备

将电磁动态塑化挤出机从料筒段到机头四段温度分别设定为190、225、225、220℃, 螺杆转速为65 r/min。先在稳态条件下即螺杆不做轴向振动时挤出PP管材, 然后对螺杆施加轴向振动, 即在动态条件下挤出PP管材。得到的管材制品外径为32 mm, 壁厚为2.4 mm。

1.4 性能测试与表征

爆破压力测试: 管材有效长度为600 mm, 环境温度为23℃, 介质为水。先将压力升高到2.6 MPa, 保压1 h, 继续加压, 直到管材爆破。

拉伸性能按GB/T 8804-2003测试, 拉伸速度为100 mm/min, 环境温度为23℃。

DSC分析: 试样质量为4~6 mg。在氮气保护

^{*} 国家自然科学基金重大项目(10590351)

收稿日期: 2009-02-20

下以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率在 $25 \sim 200^{\circ}\text{C}$ 区间升温一次。相应的试样结晶度 X_c 按式 (1) 计算:

$$X_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: ΔH_f ——试样的熔融焓;

ΔH_f^0 ——100% 结晶试样的熔融焓, 209 J/g 。

XRD 分析: 采用广角 X 射线衍射 (WAXD) 法可确定试样的晶粒尺寸、结晶度、结晶结构等数据, 根据谢乐 (Scherrer) 公式计算垂直于 h, k, l 晶面的晶粒尺寸 $L_{hkl}^{[12]}$:

$$L_{hkl} = \frac{0.9 \lambda}{B \cos \theta} \quad (2)$$

式中: λ ——入射 X 射线的波长, 0.15406 nm ;

B —— h, k, l 峰的半高宽;

θ ——衍射峰对应的 2θ 角的半角值。

2 结果与讨论

2.1 力学性能

(1) 振动力场对管材爆破压力的影响

振动力场对 PP 管材爆破压力的影响如图 1 所示。从图 1 可以看出, 振动挤出的 PP 管材的爆破压力比稳态条件下制备的管材得到了明显提高。未施加振动时, 管材爆破压力为 3.7 MPa , 当振动频率为 10 Hz 、振幅为 $100 \mu\text{m}$ 时, 爆破压力达到最大值 4.7 MPa , 提高了 27.03% 。在实验范围内, 当振幅或者振动频率一定时, 随着振动频率或者振幅的增加, 振动挤出管材的爆破压力呈先增加后减小趋势, 但均大于稳态条件下的爆破压力。

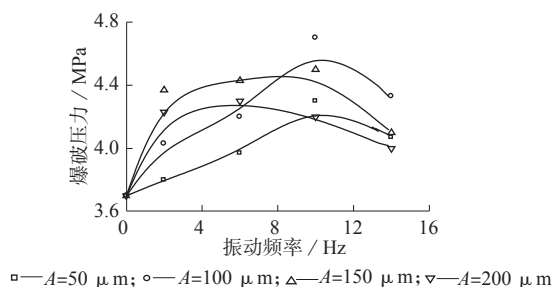


图 1 振动力场对 PP 管材爆破压力的影响 (A 为振幅)

由塑料管材的普通挤出成型过程可知, 聚合物大分子链在挤出成型过程中由于流动、拉伸牵引产生了取向作用, 结果管材的轴向强度远大于周向强度。分析表明, 对于承受内压力的管材, 管材的周向应力为轴向应力的 2 倍^[4]。所以塑料管材受内压力时, 应力最大的周向正好是管材强度最弱的方向。因此为了提高塑料管材的强度, 首先必须提高管材的周向强度。振动挤出管材爆破压力的显著提高说

明管材的周向强度得到提高, 而这对于管材的使用具有重要的意义。

(2) 振动力场对管材轴向拉伸屈服强度的影响

振动力场对 PP 管材轴向拉伸屈服强度的影响如图 2 所示。由图 2 可看出, 振动挤出 PP 管材的拉伸屈服强度相对于稳态挤出管材都有了不同程度的提高。稳态挤出管材的拉伸屈服强度为 19.26 MPa , 当振动频率为 10 Hz 、振幅为 $200 \mu\text{m}$ 时, 拉伸屈服强度达到最大值, 为 20.66 MPa , 提高了 7.3% 。从图 2a 可以看出, 施加振动后, 相同振幅条件下随着振动频率的增加, 拉伸屈服强度先增大后减小, 在振动频率为 10 Hz 时达到极值。从图 2b 可以看出, 当振动频率为 2 Hz 时, 随着振幅的增加拉伸屈服强度几乎呈直线增加; 当振动频率为 10 Hz 时, 随着振幅的增加, 在 $0 \sim 100 \mu\text{m}$ 振幅内拉伸屈服强度快速增加, 继续增加振幅, 拉伸屈服强度增加缓慢。

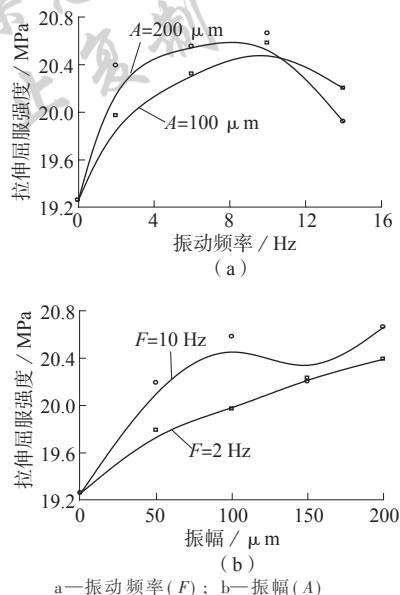


图 2 振动力场对 PP 管材拉伸屈服强度的影响

综上所述可知, 振动力场的引入对 PP 管材的力学性能产生了重要影响。振动挤出的管材的爆破压力得到了明显的提高, 而且轴向拉伸屈服强度同时得到提高, 这说明可以通过振动挤出获得双向自增强的管材。

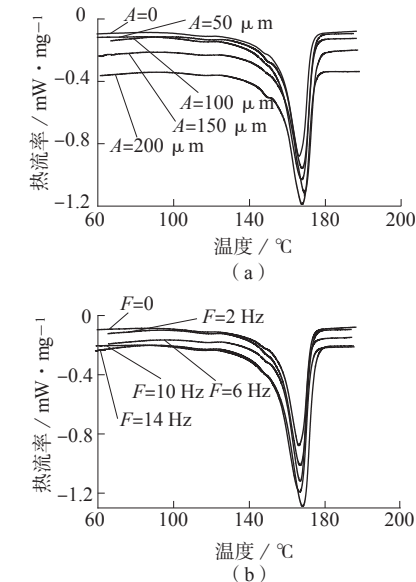
2.2 DSC 分析和 XRD 分析

为了能从制品的内部结构来解释振动力场对 PP 管材力学性能的影响, 对试样做了 DSC 分析和 XRD 分析。

(1) DSC 分析

图 3 为不同振动条件下的 DSC 熔融曲线。从

图3可以看出,振动力场作用使PP的熔点向高温漂移。当振动频率为14 Hz、振幅为100 μm时,熔点为169.2℃,比稳态时的166℃提高了3.2℃,这说明振动挤出的PP管材可以获得更完善的结晶结构。



a—振动频率(F)为10 Hz; b—振幅(A)为100 μm

图3 不同振动条件下的DSC熔融曲线

表1、表2列出了不同振动条件下试样的熔融焓(吸热量)和结晶度。从表1和表2可以看出,振动挤出PP的熔融焓和结晶度均有所提高。当振动频率为2 Hz、振幅为100 μm时,结晶度达到33.03%,比稳态挤出时提高了7.9%,这说明振动力场可以使PP结晶时更容易形成晶核,晶体数量增多,结晶度得到提高。结晶度的提高有利于试样拉伸屈服强度增加,这与管材拉伸性能测试得到的结果一致。

表1 振动频率10 Hz时不同振幅下试样的熔融焓和结晶度

振幅 / μm	$\Delta H_f / J \cdot g^{-1}$	$X_c / \%$
0	63.97	30.61
50	69.0	33.01
100	67.48	32.29
150	64.81	31.01
200	66.82	31.97

表2 振幅100 μm时不同振动频率下试样的熔融焓和结晶度

振动频率 / Hz	$\Delta H_f / J \cdot g^{-1}$	$X_c / \%$
0	63.97	30.61
2	69.03	33.03
6	65.50	31.34
10	67.48	32.29
14	65.02	31.11

(2) XRD 分析

表3列出了稳态挤出和不同振动条件下PP的

XRD分析结果。从表3可以看出,振动挤出的PP试样的晶粒尺寸变小,晶粒得到细化,有利于PP力学性能的改善。

表3 稳态挤出和不同振动条件下挤出PP试样的晶粒大小

振动频率 / Hz	振幅 / μm	晶面	晶粒大小 / nm
0	0	110	15.60
		040	15.93
		130	14.65
6	150	110	14.99
		040	14.76
		130	13.55
10	100	110	14.63
		040	15.87
		130	13.37
14	200	110	14.96
		040	15.72
		130	13.04

综上所述可知,引入振动力场后,PP的熔点升高,结晶度提高,晶粒细化,对应试样的拉伸屈服强度和爆破压力都有所提高。这些现象表明,振动挤出可以在一定程度上改变PP的凝聚态结构,这对于改善制品的力学性能是有利的。但是,制品力学性能的提高不仅与结晶度的大小及晶体形态有关,还与加工过程中分子链的取向等因素有关。电磁动态塑化挤出机通过螺杆引入振动力场后,聚合物分子链及链段容易发生解缠作用,其缠结程度会降低,分子链及链段向各个不同方向移动的能力提高。因此,分子链不仅在流动方向取向,而且在周向取向程度得到提高,这就是管材周向强度得以大幅度提高的缘故。

3 结论

通过螺杆轴向振动引入振动力场后,PP管材的周向强度和轴向拉伸屈服强度得到提高,实现了管材的双向自增强。与稳态挤出相比,振动挤出PP管材的爆破压力最大提高了27.03%,轴向拉伸屈服强度最大提高了7.3%。DSC和XRD分析结果表明,振动力场使PP管材的结晶度提高,熔点升高,结晶完善,晶粒细化。PP管材力学性能的改善是由于振动力场提高结晶度、改善分子链的取向及改善晶体形态等共同作用的结果。

参考文献

[1] Isayev A I, Wong C M, Zeng X. Effect of oscillations during extrusion on rheology and mechanical properties of polymers[J]. Adv Polym Tech, 1990, 10(1): 31 - 45.

[2] Fridman M L, Peshkovsky S L. Molding of polymers under conditions of vibration effects[J]. Adv Polym Sci, 1990, 93: 43 - 79.

[3] Ibar J P. Control of polymer properties by melt vibration technolo-

- gy: A review[J]. Polym Eng Sci, 1998, 38(1): 1-20.
- [4] Jiang Long, Shen Kaizhi, Ji Jiliang, et al. A mandrel-rotating die to produce high-hoop-strength PP pipe by self-reinforcement[J]. J Appl Polym Sci, 1998, 69: 323-328.
- [5] 蒋龙,申开智,吉继亮.高耐压 PP 自增强管挤出系统及试样的结构与性能[J]. 高等学校化学学报, 1998, 19(4): 638-641.
- [6] Cao Yurong, Li Huilin. Influence of ultrasound on the processing and structure of polypropylene during extrusion[J]. Polym Eng Sci, 2002, 42(7): 1534-1540.
- [7] 高雪芹,申开智,陈长森.振动挤出对 PP 力学性能及凝聚态结构的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2006, 22(2): 197-200.
- [8] Gao Xueqin, Zhang Jie, Chen Changsen, et al. Effect of vibration extrusion on high-density polyethylene[J]. J Appl Polym Sci, 2007, 106: 552-557.
- [9] 瞿金平.电磁动态塑化挤出方法及设备:中国,90101034[P]. 1992-11-25.
- [10] Qu Jinping. A method and equipment for the electromagnetic dynamic plasticating extrusion of polymers: US, 5217302[P]. 1993-06-08.
- [11] 瞿金平.聚合物塑化挤出新概念[J]. 华南理工大学学报:自然科学版, 1992, 20(4): 1-8.
- [12] 张美珍.聚合物研究方法[M]. 北京:中国轻工业出版社, 2005.

STUDY ON PREPARATION AND PROPERTIES OF ENHANCED PP PIPE UNDER VIBRATION FORCE FIELD

Chen Kaiyuan, Bu Yulei, Zhou Nanqiao, Liu Bin, Tang Hailong, Zhai Li

(National Engineering Research Center of Novel Equipment for Polymer Processing, The Key Laboratory of Polymer Processing Engineering of Ministry of Education, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

ABSTRACT The polypropylene (PP) pipes were extruded by an electromagnetic dynamic plasticating extruder. The influences of vibration frequency and amplitude on the mechanical properties and microstructure of PP pipe were investigated by using bursting pressure testing, tensile testing, DSC analysis and XRD analysis. The mechanical properties testing results showed that the hoop strength of PP pipes increased significantly, and the biaxial self-reinforcement pipes could be obtained. Compared with the conventional specimens, the maximum increment of bursting pressure and tensile yield strength was 27.03% and 7.3%, respectively. DSC and XRD analysis showed that the PP pipes obtained by vibration extrusion had higher crystallinity, higher melting temperature, more perfect crystals and smaller crystal sizes. All these were very useful in enhancing the mechanical properties of PP pipes.

KEYWORDS polypropylene, pipe, vibration force field, mechanical property

RTP 开发不含十溴联苯醚的阻燃 TPE

全球热塑性工程塑料生产商 RTP 公司开发了一种不含十溴联苯醚阻燃热塑性弹性体(TPE),符合 RoHS 检测标准。这种产品满足了电器和电子元件及其它产品制造商的要求,可以达到欧洲 RoHS 标准中关于废除使用十溴联苯醚的标准。

RTP 公司负责 TPE 业务的技术市场经理 Paul Killian 表示,由于 RoHS 标准的实施,全球用户都在寻找一种不含十溴联苯醚组份的塑料,用于电器和电子产品的生产。基于我公司先进的阻燃技术,RTP 可以提供各级别不含十溴联苯醚的 TPE 树脂。这是 RTP 在这个领域处于世界领先地位。”

阻燃 TPE 通常用于电子工业,用于连接配件和消除应力构件。Killian 还说: RTP 公司的阻燃 TPE 具有很强的粘合性,可以用于多重冲击或过成型技术,同时满足两种关键性能要求。这类产品的 UL94 易燃级别为 V-0(1.5 mm)。RTP 公司的很多 TPE 树脂已经获得了 UL 的黄卡认证。”

Killian 还说:“此外,我们的阻燃 TPE 树脂可以通过改性调整其颜色和导电性,同时满足 RoHS 标准要求。”这使得 RTP 公司可以扩展产品的应用领域,推动这类材料向更多市场进军,以一种产品为更多用户解决问题。”

RTP 公司的阻燃 TPE 包括热塑性聚氨酯弹性体(TPUR

-RTP1200 系列)、聚酯嵌段共聚物热塑性弹性体(TEEE-RTP1500 系列)、苯乙烯嵌段共聚物热塑性弹性体(TES-RTP2700 系列)、热塑性聚烯烃弹性体(TEO-RTP2800 系列)。(中色网)

塑料抗氧化测试有了国家标准

全国塑料标准化技术委员会合成树脂和通用试验方法分会(TC15/SC4)日前在北京召开了国家标准制定和宣贯工作会议。石油化工研究院制定的国家标准《塑料——差示扫描量热法(DSC)第六部分:氧化诱导时间和氧化诱导温度的测定》在大会上进行了宣贯。

为满足塑料测试方法趋向统一使用国际标准的需要,2007 年 1 月,石油化工研究院大庆化工研究中心科研人员开始了塑料氧化诱导时间和氧化诱导温度标准化研究与实验验证工作,并邀请 13 家单位参加了标准的制定工作。2008 年 10 月,国家质量监督检验检疫总局批准了该标准。

塑料的氧化诱导时间和氧化诱导温度是评价塑料抗氧化性能的一项重要指标,目前我国尚没有通用的此类国家标准。该项标准的宣贯不仅解决了以往不同试验方法测试结果差异大、试验数据没有可比性的矛盾,还可提高各类非结晶或半结晶聚合物的产品质量和技术水平,为其产品加工和改性研制提供技术参数。(中化)