

研究简报

不同管径聚乙烯管的旋转挤出

聂 敏,胡晓阳,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:通过口模旋转挤出制备3种管径聚乙烯(PE)管,系统研究其结构与性能。结果表明,相较于传统挤出PE管内串晶平行与轴向,旋转挤出过程中聚合物熔体的流动是轴向牵引流动和环向拖曳流动的叠加,其方向偏离轴向,可诱导串晶偏离轴向排列,从而提高PE管的环向取向度,实现PE管的环向增强,抑制裂纹在PE管内沿轴向扩展。随PE管管径的增加,在相同旋转角速度下环向流动线速度增大,串晶偏离轴向的夹角增加,环向取向度更高,因而旋转挤出制备的大口径PE管具有更优的性能。

关键词:旋转挤出;聚乙烯管;形态;串晶;取向

聚乙烯(PE)管综合性能优异,广泛应用于输气、排水等领域^[1]。传统PE管挤出过程中聚合物熔体沿轴向牵引,分子链轴向取向,其环向强度低于轴向强度,但PE管在应用过程中受到的环向应力是轴向的2倍,PE管常沿轴向快速开裂^[2,3]。可见,调控PE管内分子链的取向方向,是制备高性能PE管的关键。国内外诸多科学家对此进行了大量研究,发展了许多聚合物管加工新技术,如剪切控制取向挤出^[4]、辊压成型^[5]、振动挤出法^[6]、旋转挤出^[7]等。

针对传统挤出PE管存在的问题,本课题组前期研制了新型聚合物管旋转挤出装置,通过机头内芯棒或口模旋转,在轴向牵引流动的基础上叠加环向拖曳流动,使聚合物管挤出过程中的流动方向偏离轴向,进而形成偏离轴向排列的串晶结构,提高PE管的环向强度和耐开裂性^[8~10]。作为系统研究的一部分,本文进一步通过旋转挤出制备了不同管径的PE管,对比研究了其结构与性能,以期高性能大口径PE管的制备提供理论基础。

1 实验部分

1.1 实验原料

聚乙烯,PE100级管材专用料(YGH041),上海石化公司生产,熔体流动速率(MFR)为0.27g/10min(190℃,5kg)。

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

在PE管挤出过程中,采用自行研制的旋转挤出装置调控口模驱动系统,实现口模以4转/min的速度旋转,改变定径套大小,制备不同管径PE管,其外径分别为20mm、32mm和40mm。作为对比,也制备了传统工艺挤出的PE管。为了简便,口模旋转挤出PE管和传统挤出PE管分别命名为DPE和TPE。在本文研究中采用挤出机为单螺杆挤出机,螺杆直径为45mm,挤出机温度为215℃,口模温度为190℃,PE管的轴向牵引速度为400mm/min。

10.14028/j.cnki.1003-3726.2015.02.007

收稿:2014-05-26;修回:2014-10-06;

基金项目:国家自然科学基金(51127003和51121001);

作者简介:聂敏(1981—),博士,主要从事高分子材料制备和加工新技术方面的研究;

* 通讯联系人,E-mail:qiawang@scu.edu.cn.

1.3 测试与表征

- 1.3.1 扫描电子显微镜(SEM) 沿 PE 管轴向截取矩形试样,放入 1%(wt)高锰酸钾溶液中,在 50℃刻蚀 4h,然后分别用稀硫酸,双氧水,丙酮清洗,经真空干燥、喷金,采用 FEI Inspect F 型扫描电子显微镜观察样品的晶体形态。
- 1.3.2 热收缩性能测试 沿 PE 管轴向截取长 20mm、宽 5mm 矩形试样,沿环向截取 1mm 厚圆环,放入 140℃的烘箱,恒温 30min,观察样品热处理后尺寸变化。
- 1.3.3 同步辐射二维广角 X 射线衍射(2D-WAXD) 样品的取向结构采用同步辐射二维广角 X 射线衍射实验(上海同步辐射光源,BL16B1)进行表征。波长 0.124nm,样品到探测器距离 205mm。
- 1.3.4 力学性能测试 沿 PE 管环向截取 10mm 宽的圆环,采用深圳瑞格尔仪器有限公司 RGL-10 型材料试验机测试试样的环向强度。拉伸速度为 50mm/min。
- 1.3.5 慢速开裂性能测试(SCG) 根据 GB/T 19279-2003 标准,将锥体插入 15cm 长 PE 管,沿其轴向切~10mm 的缺口,放入 5%(wt)OP-10 水溶液,80℃恒温。OP-10 加入的目的是为了加速 PE 管的环境应力开裂。每隔一定时间后,测量裂纹长度。

2 结果与讨论

图 1 是口模旋转速度为 4r/min 时制备的不同管径 PE 管的 SEM 照片。可以清楚的看到:相较于传统挤出 PE 管内串晶平行轴向排列^[2],旋转挤出可诱使串晶偏离轴向,且随制备 PE 管管径的增大,串晶偏离轴向的夹角增加。如,旋转挤出 PE 管的管径为 20mm 时,串晶偏离轴向的夹角为~20°,当管径增加为 40mm 时,夹角变为~60°。

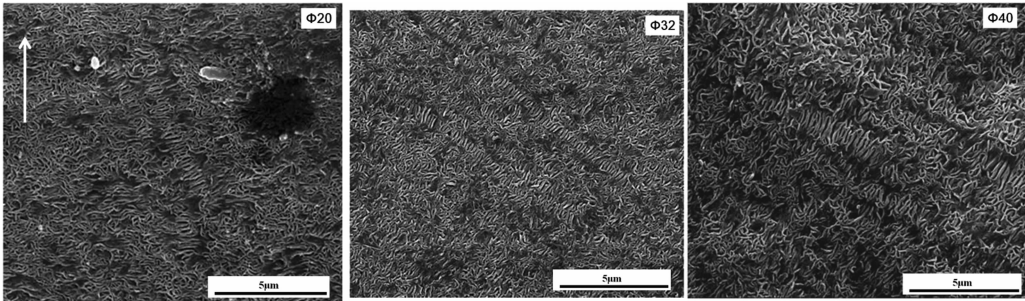


图 1 旋转挤出制备的不同管径 PE 管的 SEM,箭头方向代表挤出方向

Figure 1 SEM photos of die rotation extruded PE pipes with different diameters. The direction of arrow showed the axial direction

图 2 是旋转挤出制备的不同管径 PE 管的 2D-WAXD。可以看出,旋转挤出 PE 管内分子链偏离轴向,且随管径的增加,偏离轴向夹角增大,这与 SEM 结果一致。

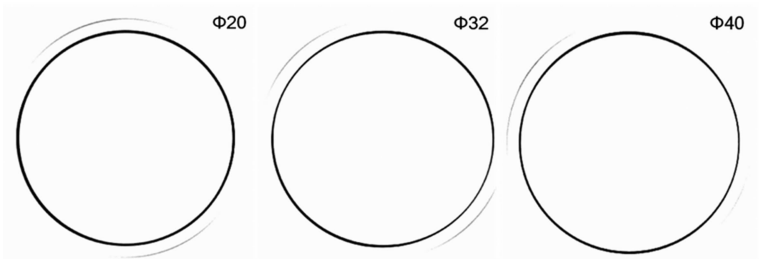


图 2 旋转挤出制备的不同管径 PE 管的 2D-WAXD

Figure 2 2D-WAXD patterns of die rotation extruded PE pipes with different diameters

已证实,在流动场作用下,聚合物分子链可沿流动方向伸直,并聚集在一起形成 shish,在随后的结晶过程中,这些 shish 将作为模板诱导周围分子链附生结晶,最终形成各向异性的串晶结构^[11,12]。可见,聚合物熔体的流动方向决定了串晶的排列方向。在 PE 管传统挤出过程中,聚合物熔体沿轴向牵引流动,串晶平行轴向排列。在旋转挤出过程中,聚合物熔体的流动受轴向牵引流动和口模旋转施加的环向拖曳流动的共同作用,是一种螺旋流动,其方向偏离轴向^[10]。因而,形成的串晶偏离轴向排列。另一方面,聚合物熔体的环向流动速度等于旋转速度与 PE 管半径的乘积。在相同的旋转速度下,PE 管管径越大,其环向流动速度越大。在本文研究中口模旋转速度为 4r/min,因此当直径为 20mm、32mm 和 40mm PE 管旋转挤出时聚合物熔体的环向速度分别为 251mm/min、402mm/min 和 502mm/min。可见,在相同的牵引速度下,随管径的增加,环向速度与轴向速度的比值增加,因而 PE 管内串晶偏离轴向的夹角增大。这与 SEM 结果相符。

这种偏离轴向排列串晶结构将影响 PE 管内分子链沿轴向和环向的取向度。取向分子在加热到其熔融温度以上时将回复到无规取向状态,沿取向方向的尺寸将减小。取向度越高,尺寸减小越明显。因此,比较热收缩前后样品尺寸变化可以表征去取向度。为此,本文采用热收缩实验进一步证实旋转挤出 PE 管轴向和环向的取向变化。在测试轴向热收缩时,所有样品的初始长度均为 20mm。如图 3 所示,旋转挤出制备的小口径 PE 管轴向收缩明显,环向几乎不发生变化,随着管径的增大,轴向收缩变小,环向收缩增大。当管径为 40mm 时,环向收缩率高达 21.2%。这表明串晶偏离轴向夹角越大,PE 管环向取向度越高。

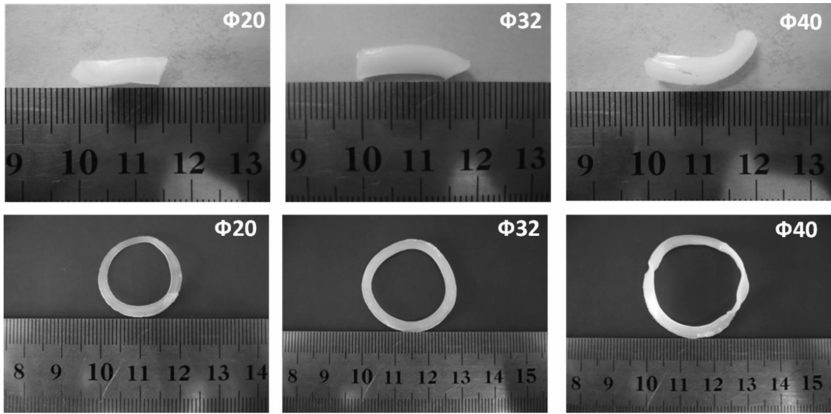


图 3 热收缩实验后旋转挤出 PE 管条和环的照片

Figure 3 The photographs of the strips and rings of die rotation extruded PE pipes after thermal shrinkage experiments

在应用过程中,PE 管主要所受环向应力作用。因此,提高 PE 管的环向强度是制备高性能 PE 管的关键。图 4 是采用传统挤出和旋转挤出制备的不同管径 PE 管的环向强度。从图中可以看出,传统挤出的不同管径 PE 管的环向强度几乎一样。相反,管径对旋转挤出 PE 管的性能影响较大。相较于传统挤出 PE 管,旋转挤出制备的 PE 管具有较高的环向强度,随管径的增大,PE 管的环向强度进一步增加。当旋转挤出 PE 管的管径为 40mm 时,其环向强度高达 38.6MPa,相较于传统挤出制备 PE 管的 22.8MPa,提高了 69.3%。

一般而言,分子链的取向可提高取向方向的力学性能^[13]。在传统挤出过程中,聚合物熔体沿轴向流动,分子链轴向取向,制备的 PE 管环向强度较低。本文采用本课题组自行研制的旋转挤出装置,在 PE 管挤出过程中,通过口模的旋转,在轴向牵引流动的基础上叠加环向拖曳流动,使聚合物熔体的流动方向偏离轴向,形成偏离轴向取向的串晶结构。热收缩实验表明,偏离轴向串晶的形成可提高 PE 管环向取向度。因而,旋转挤出 PE 管的环向拉伸强度高于传统挤出 PE 管。随着管径的增大,旋转挤出制备的 PE 管内串晶偏离轴向的夹角增大,环向取向度提高,因此,大口径旋转挤出 PE 管具有更高的环向强度。

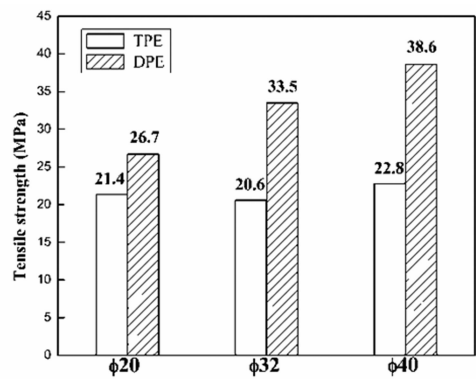


图 4 传统挤出和旋转挤出 PE 管的环向强度

Figure 4 Hoop strength of the convention extruded and die rotation extruded PE pipes

旋转挤出 PE 管具有更优的环向强度,可抑制裂纹以“竹子劈裂”的形式沿轴向扩展。图 5 是 PE 管裂纹长度与时间的关系曲线,其斜率可评估 PE 管的耐裂纹增长能力。图中 TPE 代表传统挤出 PE 管, DPE_x 代表旋转挤出 PE 管,其中 x 为 PE 管管径。可以看出,传统挤出 PE 管的裂纹增长速率最高,为 0.22mm/h,旋转挤出可以提高 PE 管的耐裂纹增长性,管径越大,裂纹增长速度越低。当管径为 40mm 时,旋转挤出制备的 PE 管的裂纹增长速度减小至 0.10mm/h。可见,旋转挤出制备的大口径 PE 管具有较高的环向强度,因而其抗裂纹增长性能更好。

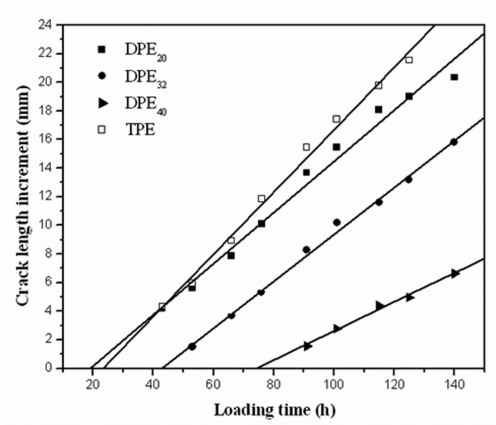


图 5 锥形实验过程中传统挤出和旋转挤出 PE 管裂纹的增长曲线

Figure 5 Crack length increment during cone testing for the convention extruded and die rotation extruded PE pipes with different diameters

3 结论

本文对比研究了旋转挤出不同管径 PE 管的结构与性能。结果表明,由于旋转挤出过程中聚合物熔体的流动是轴向牵引流动和环向拖曳流动的叠加,其方向偏离轴向,因而可诱导 PE 管内串晶偏离轴向排列,提高 PE 管的环向取向度。在相同旋转速度下,管径越大,环向速度与轴向速度的比值越高,串晶偏离轴向的夹角越高。因而,PE 管具有更高的环向取向度。作为结果,相较于传统挤出,旋转挤出 PE 管的环向强度和耐裂纹增长性更优,且随管径的增大,提高幅度更大。这表明旋转挤出技术更有利于制备高性能大口径 PE 管。

参考文献：

[1] 王占杰. 中国水利, 2012, 6(0): 66~68.

[2] Nie M, Wang Q, Bai S, Li Z, Huang A. J Macromol Sci, Part B, 2013, 53(2): 205~216.

[3] Singh P N, Jha P K. Elementary Mechanics of Solids. 2rd Edh, New Delhi: Wiley Eastern Ltd, 1980.

[4] Allan P S, Bevis M J, Gibson J R, May C J, Pinwill I E. J Mater Process Tech, 1996, 56(1/4): 272~281.

[5] Teoh S H, Ong E H. Polymer, 1995, 36(1): 101~107.

[6] Chen K Y, Zhou N Q, Liu B, Wen S P. Polym Int, 2009, 58(2): 117~123.

[7] Gross B. GB946371, 1964.

[8] 王琪, 张杰, 郭岳, 白时兵, 华正坤. ZL200810045785. 9, 2010.

[9] Guo Y, Wang Q, Bai S. Polym Plast Tech Eng, 2010, 49(9): 908~915.

[10] 王琪, 聂敏, 白时兵, 郭岳, 张杰. 高分子通报, 2014, (2): 1~9.

[11] 张晓黎, 陈静波, 邱碧薇, 谢英. 高分子通报, 2009, (3): 42~49.

[12] Kimata S, Sakurai T, Nozue Y, Kasahara T, Yamaguchi N, Karino T, Shibayama M, Kornfield J A. Science, 2007, 316(5827): 1014~1017.

[13] Kmetty Á, Bárány T, Karger-Kocsis J. Prog Polym Sci, 2010, 35(10): 1288~1310.

Rotation Extrusion of Polyethylene Pipes with Different Diameters

NIE Min, HU Xiao-yang, WANG Qi*

(State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering, Polymer Research Institute of Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: In this paper, polyethylene (PE) pipes with three diameters were prepared via die rotation extrusion and a thorough research was done on their microstructures and properties. The experimental results showed that compared to shish-kebab parallel to axial direction of PE pipe prepared by convention extrusion, hoop drag flow caused by die rotation was superimposed on axial traction flow during die rotation extrusion and the polymer flow direction was off the axial direction of the pipe so that the direction of shish-kebab alignment deviated from the axial direction to increase hoop orientation of the PE pipe and improve significantly the hoop strength and suppress the crack growth along the axial direction. With the increasing diameter of the PE pipe, hoop linear velocity went up at the same angular velocity and the angles of shish kebab deviated from the axial direction became larger so more improvement was achieved in the PE pipe with the longer diameter.

Key words: Rotation extrusion; Polyethylene pipe; Morphology; Shish-kebab; Orientation