

PP/HDPE 复合材料 ECAE 加工后的结构与性能

李 红

黄承亚 赵耀明

(广东工业大学轻化工学院, 广州 510090) (华南理工大学材料学院, 广州 510641)

摘要 研究了不同共混配比的 PP/HDPE 复合材料经等通道转角挤压 (ECAE) 加工后的结构与性能。结果表明, PP/HDPE 复合材料经 ECAE 加工后产生取向, 形成各向异性结构; 当 HDPE 质量分数在 10% 时, ECAE 加工可增加 PP/HDPE 复合材料两组分的界面粘结, 导致其冲击强度显著提高; 当 HDPE 质量分数为 30% 和 50% 时, ECAE 加工可使复合材料两相间的接触面积增加, 结合较紧密, 但界面粘结仍然较弱, 因此其冲击强度提高较小。

关键词 聚丙烯 高密度聚乙烯 复合材料 等通道转角挤压加工 结构 冲击强度

聚乙烯 (PE) 和聚丙烯 (PP) 是产量较大的聚合物品种, PE 具有加工性能好、低温冲击性能优良等优点^[1], PP 具有刚性和耐热好等优点, 理论上可以将 PP 与 PE 按不同比例共混, 调制出满足不同使用要求的聚合物合金料。但由于 PP 与 PE 的熔融温度相差甚大, 即便 PP 与 PE 有相近的溶解度参数^[2], PP 与 PE 的共混相容性也非常不好, 分相情况相当严重。一般情况下, 分相严重的复合材料其物理力学性能都很差, 为了改善 PP/PE 复合材料的相容性和性能, 科学工作者进行了大量的研究, 已有不少相关的文献和资料报道^[1,3-5]。改善不相容共混体系相容性的常用方法是使用增容剂、化学接枝、偶联或物理改性, 最终达到提高两相界面结合力、提高复合材料性能的目标。

等通道转角挤压 (ECAE) 加工是一种新型的聚合物固态加工方式^[6], 其特点是将聚合物在室温下通过两个互成一定角度的等截面模腔通道挤出, 聚合物在通道的转角处受到剪切力作用产生大的塑性形变而取向, 由于通过 ECAE 加工后挤出试样的截面保持不变, 因此 ECAE 加工过程可以反复进行。

笔者利用等 ECAE 加工 PP/HDPE 复合材料, 研究了 ECAE 加工对 PP/HDPE 复合材料结构和性能的影响。

1 实验部分

1.1 原材料

PP: F401, 熔体流动速率 (MFR) 为 2.5 g/10 min, 广州石化总厂;

HDPE: 6098, MFR 为 10.0 g/10 min, 齐鲁石化公司。

1.2 仪器及设备

双辊开炼机: X-160 型, 广东湛江机械厂;

平板硫化机: 25t, 上海第一橡胶机械厂;

电子万能试验机: AG-1 型, 日本岛津制作所;

悬臂梁冲击试验机: XJU-2.75 型、22 型, 北京金海湖试验机厂;

扫描电子显微镜 (SEM): JSM-5910 型, 美国 TA 公司;

偏光显微镜: Nikon-YS2 型, 日本 Nikon 公司;

ECAE 加工装置: 自制。

1.3 试样制备

将一定比例的 PP 和 HDPE 在温度为 180℃ 的双辊开炼机上共混, 将混炼均匀的熔体置于模具中于 180℃ 模压成 150 mm × 125 mm × 10 mm 的 PP/HDPE 试样, 然后冷却定型, 将试样裁切成 125 mm × 25 mm × 10 mm 的 ECAE 加工坯料 (该尺寸与 ECAE 模腔尺寸相同), 再通过互为直角的模腔进行 ECAE 挤出, 得到 PP/HDPE 挤出试样 (简称 ECAE-PP/HDPE), ECAE 加工如图 1 所示。ECAE 加工在室温下进行, 挤出速率 2 mm/min。

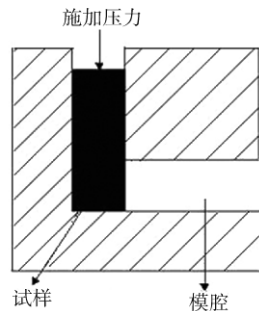


图 1 PP/HDPE 试样的 ECAE 加工示意图

1.4 性能测试

SEM 分析: 将试样先用化学蚀刻剂处理 24~48 h 后再用 H₂O₂、蒸馏水洗涤, 室温下干燥, 真空喷金后用于 SEM 观察试样表面形貌; 冲击断裂试样的形貌观察不需要蚀刻, 真空喷金后直接用 SEM 观察。

缺口冲击强度采用冲击试验机按 GB/T 1043 - 1993 测定,计算公式如下:

$$\sigma = A / bd \tag{1}$$

式中: σ ——缺口冲击强度, kJ/m^2 ;

A ——缺口试样所消耗的功, J ;

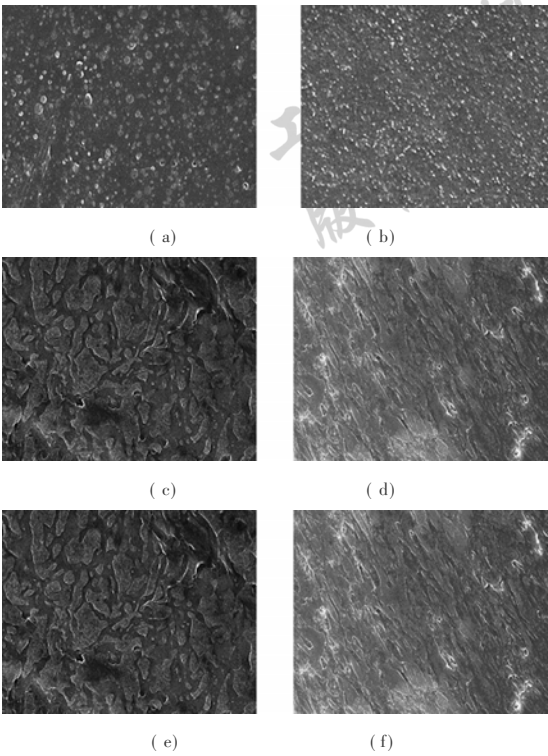
b ——试样宽度, m ;

d ——试样缺口处剩余厚度, m 。

2 结果与讨论

2.1 ECAE 加工对 PP/HDPE 复合材料结构的影响

为考察 ECAE 加工对 PP/HDPE 复合材料结构的影响,对不同共混配比的 PP/HDPE 和 ECAE-PP/HDPE 试样用混酸蚀刻后,再用 SEM 观察,结果如图 2 所示。从图 2 可看出,复合材料经 ECAE 加工后产生了取向排列,与未经 ECAE 挤出加工时相比,HDPE 在 PP 中呈细长形取向排列,取向结果使 PP 和 HDPE 两相接触面积增加且接触较为紧密,尤其是 ECAE-PP/HDPE(90/10) 试样,放大后观察到复合材料两相界面结合良好。



a—PP/HDPE(90/10); b—ECAE-PP/HDPE(90/10);
c—PP/HDPE(70/30); d— ECAE-PP/HDPE(70/30);
e—PP/HDPE(50/50); f—ECAE-PP/HDPE(50/50)

图 2 PP/HDPE 和 ECAE-PP/HDPE 试样的表面 SEM 照片

在笔者先前的研究^[6]中已发现 ECAE 加工可使材料产生取向,PP/HDPE 复合材料经 ECAE 加工后也会产生取向,这是由于 PP/HDPE 复合材料经

ECAE 加工时在模腔的转角处受到剪切作用产生塑性形变而造成的。研究表明,挤出试样的取向方向并不是沿试样的挤出方向而是与挤出方向成一定角度,在本实验条件下,试样的取向方向与挤出方向成约 33°角,如图 3 所示。

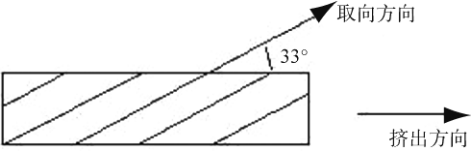


图 3 ECAE 加工中试样取向方向与挤出方向示意图

2.2 ECAE 加工对 PP/HDPE 复合材料冲击性能的影响

经 ECAE 加工后 ECAE-PP/HDPE 复合材料产生取向结构而呈现各向异性,为了探讨各向异性复合材料的冲击性能,按图 4 分别沿试样挤出方向裁取了纵向面 ECAE-PP/HDPE-Y 试样和沿取向方向裁取了取向面 ECAE-PP/HDPE-O 试样进行了测定,结果见表 1。

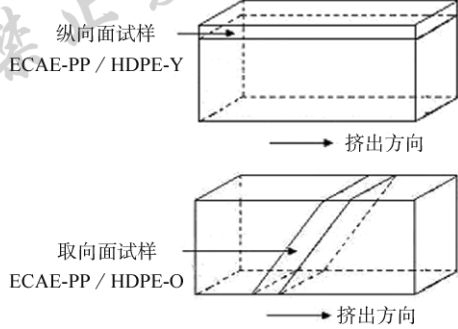


图 4 ECAE-PP/HDPE 冲击强度测试试样截取示意图

表 1 PP/HDPE 复合材料 ECAE 加工前后的缺口冲击强度

材料	缺口冲击强度 / $\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$
PP	4.80
PP/HDPE(90/10)	7.54
ECAE-PP/HDPE(90/10) -Y	17.82
ECAE-PP/HDPE(90/10) -O	91.91
PP/HDPE(70/30)	6.42
ECAE-PP/HDPE(70/30) -Y	9.01
ECAE-PP/HDPE(70/30) -O	31.51
PP/HDPE(50/50)	4.85
ECAE-PP/HDPE(50/50) -Y	6.27
ECAE-PP/HDPE(50/50) -O	26.82

从表 1 可知,当在 PP 中加入 HDPE 后,PP/HDPE 复合材料的冲击强度随 HDPE 加入量的增加呈现出先上升后下降的趋势,当 HDPE 的质量分数为 10% 时 PP/HDPE 复合材料有最高的冲击强度,表明 HDPE 在一定用量范围内对 PP 有增韧作用。这是由于 HDPE 的加入使 PP 的球晶细化,而细化

的球晶有助于冲击强度的提高^[4,7],但如果在 PP 中加入过多的 HDPE 时,HDPE 与 PP 出现严重相分离情况,导致冲击强度降低。PP/HDPE 复合材料经 ECAE 加工后,ECAE-PP/HDPE-Y 和 ECAE-PP/HDPE-O 试样的冲击强度都有所提高,且当 HDPE 质量分数为 10% 时,ECAE-PP/HDPE(90/10)-O 的缺口冲击强度提高显著,达到 91.91 kJ/m^2 ,是纯 PP 的 19 倍,是 ECAE 加工前的 12 倍。

PP/HDPE(90/10) 复合材料经 ECAE 挤出后的高冲击强度与 HDPE 在 PP 基体中的分散和挤出取向有关。按聚合物材料的增韧理论^[8-12],复合材料中的分散相对脆性材料基体的裂纹增长有终止作用,但分散相的尺寸在 $0.5 \mu\text{m}$ 左右时效果才较好,由图 2 可见 PP/HDPE(90/10) 复合材料中 HDPE 分散相的尺寸符合这一要求,经 ECAE 挤出后,PP/HDPE(90/10) 复合材料中的 HDPE 相发生取向,由颗粒状的形态变为长条形,大大增加了与基体 PP 的接触面积,从而提高了与 PP 基体的结合强度,导致 HDPE 与 PP 相容性的改善,所以 ECAE-PP/HDPE(90/10) 复合材料的冲击强度大幅提高。

图 5 为不同 PP/HDPE 和 ECAE-PP/HDPE-Y 冲击试样的断面 SEM 照片。由图 5a 可见,HDPE 呈颗粒状分散相分布在 PP 基体中,分散相尺寸在 $0.5 \mu\text{m}$ 左右,分布均匀,断面无明显分散相粒子脱空现象,说明 HDPE 与 PP 的界面有一定的结合强度,试样的冲击断面有较多凹凸不平,但断裂表面光滑,为准韧性断裂面,所以 PP/HDPE(90/10) 复合材料的冲击强度比纯 PP 有所改善。

将 PP/HDPE(90/10) 试样进行 ECAE 挤出后,其纵向面 ECAE-PP/HDPE(90/10)-Y 试样的冲击断面形貌已有韧性断裂特征,断裂表面纹理细腻且可观察到分散相 HDPE 在 ECAE 挤出后形成纤维状结构并牢固地锚固在 PP 基体中,形成增强相,HDPE 相与 PP 基体结合良好,无明显脱空(图 5b),表明试样在冲击断裂过程中消耗了大量冲击能量,因此复合材料有较高的冲击强度。

由图 5c、5d 可见,当 HDPE 的质量分数为 30% 时,其相尺寸为 $10 \mu\text{m}$ 左右,虽然试样的断面形貌有韧性断裂特征,但过大的分散相尺寸引起应力集中和界面破坏导致复合材料的冲击强度损失不少,冲击断面界面脱空现象明显,尽管 ECAE 挤出有助于 HDPE 取向及界面结合强度提高,但从冲击断面照片上仍可清晰看到大量的取向 HDPE 棒状物拔出

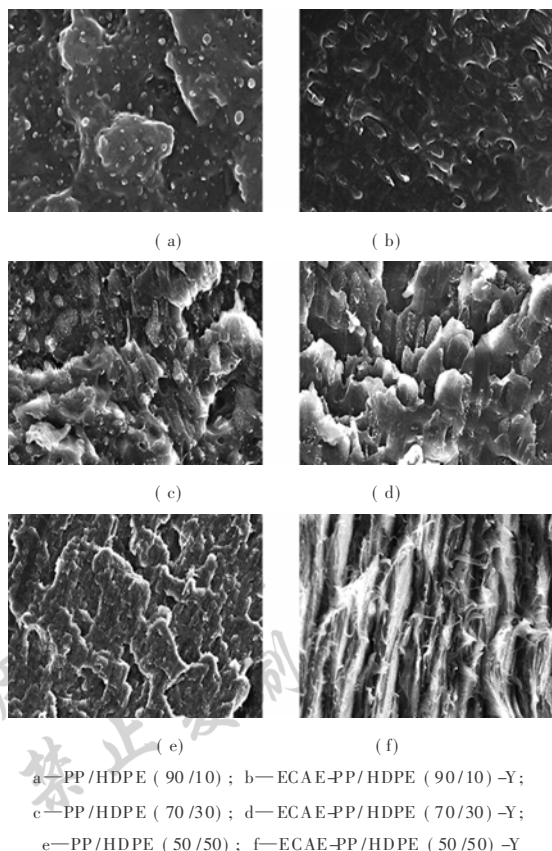


图 5 PP/HDPE 和 ECAE-PP/HDPE-Y 试样冲击断面的 SEM 照片
a—PP/HDPE(90/10); b—ECAE-PP/HDPE(90/10)-Y;
c—PP/HDPE(70/30); d—ECAE-PP/HDPE(70/30)-Y;
e—PP/HDPE(50/50); f—ECAE-PP/HDPE(50/50)-Y

同样,当 HDPE 的质量分数为 50% 时,复合材料中 HDPE 和 PP 已成为共连续相(图 5e、5f),这种不相容的共连续相将会使复合材料的性能进一步降低。PP/HDPE(50/50) 试样的冲击断面呈片状形式断裂,不相容的组分呈大片光滑剥离,这种大面积不相容界面的存在导致复合材料的冲击强度进一步降低,虽然经过 ECAE 加工后复合材料中形成取向结构,但不相容两相的宏观相分离使分子取向对材料力学性能的贡献大打折扣,结果使得复合材料的冲击强度降低。从表 1 还可以看到,即使 ECAE-PP/HDPE(50/50)-Y 的冲击强度下降,但也比未取向的 PP/HDPE(50/50) 试样的冲击强度要高,ECAE 加工对提高材料的冲击性能有一定贡献。

PP/HDPE 复合材料经 ECAE 加工后,在取向方向裁取的 ECAE-PP/HDPE-O 试样有很高的缺口冲击强度,通常试样在冲击试验中不会被冲击断裂。当 HDPE 的质量分数为 10% 时,ECAE-PP/HDPE(90/10)-O 试样的缺口冲击强度高达 91.9 kJ/m^2 ,比纯 PP 试样高 18 倍,比未经 ECAE 加工的 PP/

HDPE(90/10) 试样高 11 倍, 如此高的冲击性能主要是来源于试样中的分子取向排列和两相的相容性。在 ECAE-PP/HDPE-O 试样的缺口处, 分子取向方向与缺口相垂直, 当外力(冲击力)作用在缺口处时, 外力作用的方向与取向的分子相互垂直, 当外力沿缺口方向前进时, 受到取向分子的阻挡使外力方向发生偏转, 引起应力分散, 从试样的断裂形貌中可看到试样的断裂纹路程呈之字型, 可以证明取向分子对应力的偏转和分散作用。

当用少量 HDPE 与 PP 共混时, 均匀分布的 HDPE 微小分散相还可起到增韧 PP 作用, 其原理是当受到外力作用时, 分散相的应力集中作用导致材料中产生微裂纹(银纹), 同时分散相又起到微裂纹的终止作用, 防止微裂纹在材料中发展成大的裂纹。聚合物材料在受到外力冲击时在受力处的应力发白现象便是形成大量银纹的宏观表现, 应力发白区域尺寸也是材料冲击性能好坏的有效判断方法。

图 6 为 ECAE-PP/HDPE-O 试样的缺口冲击断裂照片。由图 6a 可见, ECAE-PP/HDPE(90/10)-O 冲击试样在缺口附近有一条短的之字裂纹, 并在裂纹附近有应力发白区域, 表明试样在受外力冲击时裂纹增长遇到取向的分子, 受阻后发生偏转, 并在裂纹附近形成大量微裂纹(应力发白区或银纹区), 银纹区的形成要吸收大量的冲击能量, 结果使材料的冲击性能大大提高。ECAE-PP/HDPE(70/30)-O 和 ECAE-PP/HDPE(50/50)-O 试样在冲击试验后也有之字形裂纹(图 6b、6c), 且 ECAE-PP/HDPE(50/50)-O 试样的之字裂纹稍大些, 这是由于受外力冲

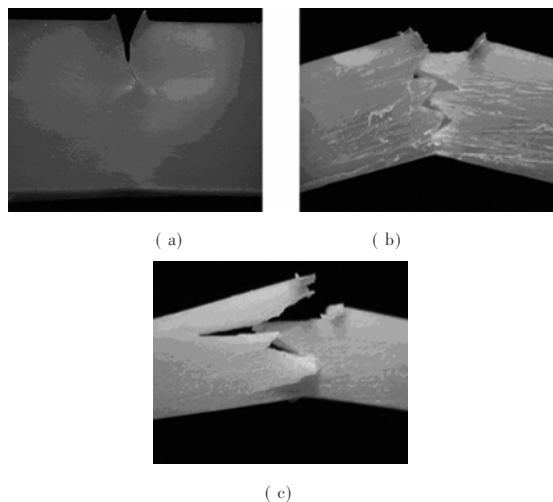
击时, 试样内部的取向结构阻断了裂纹的直线增长方向, 裂纹增长方向发生偏转使结合较弱的两相界面裂开, 复合材料中 HDPE 含量越大分散相的尺寸也越大, 导致形成的之字型裂纹也越大, 当然这种宏观分相的复合材料不能有效引发基体中的微裂纹(银纹)的形成, 所以其冲击强度并不高。

3 结论

PP/HDPE 复合材料经 ECAE 加工后产生取向, 且取向方向与挤出方向成约 33° 角。对 ECAE-PP/HDPE 试样表面和冲击断面形貌的 SEM 分析可知, 当 HDPE 质量分数为 10% 时, ECAE 加工可增加 PP/HDPE 复合材料两组分的界面粘结, 导致其冲击强度提高, 尤其是 ECAE-PP/HDPE-O 试样的缺口冲击强度提高显著, 达到 91.91 kJ/m^2 , 是纯 PP 的 19 倍, 是 ECAE 加工前 PP/HDPE(90/10) 试样的 12 倍; 当 HDPE 质量分数为 30% 和 50% 时, ECAE 加工可使复合材料两相间的接触面积增加, 结合较紧密, 但界面粘结仍然较弱, 因此, 其冲击强度提高较小。

参考文献

- [1] 田春野, 杨其, 曾邦禄, 等. PP/LLDPE 共混体系的研究[J]. 塑料工业, 2003, 31(8): 25-28.
- [2] A. E. 涅斯捷罗夫. 聚合物物理化学手册(第一卷)[M]. 同家宾译. 北京: 中国石化出版社, 1995: 229-241.
- [3] Poon B C, Chum S P, Hiltner A, et al. Adhesion of polyethylene blends to polypropylene[J]. Polymer, 2004, 45: 893-903.
- [4] 曹民干, 乔雷. 聚丙烯/聚乙烯共混合金中聚乙烯的含量对性能的影响[J]. 绝缘材料, 2003(6): 25-27.
- [5] 李炳海, 陈勇, 安峰. PP/UHMWPE 共混物力学性能的研究[J]. 塑料工业, 2003, 31(7): 9-13.
- [6] 李红. 聚丙烯及其复合材料等通道转角挤压加工及结构与性能[D]. 广州: 华南理工大学, 2004: 12.
- [7] 封朴. 聚合物合金[M]. 上海: 同济大学出版社, 1997: 154-157.
- [8] Jiang W, Tjong S C, Li R K Y. Brittle-tough transition in PP/EPDM blends: Effects of interparticle distance and tensile deformation speed[J]. Polymer, 2000, 41(9): 3479-3482.
- [9] Li W D, Li R K Y, Tjong S C. Fracture toughness of elastomer-modified polypropylene: Material characterisation[J]. Polymer Testing, 1998, 16(6): 563-574.
- [10] Tam W Y, Cheung T, Li R K Y. An Investigation on the impact fracture characteristics of EPR toughened polypropylene[J]. Polymer Testing, 1996, 15(4): 363-379.
- [11] Sugimoto M, Ishikawa M, Hatada K. Toughness of polypropylene[J]. Polymer, 1995, 36(19): 3675-3682.
- [12] Yokoyama Y, Ricco T. Toughening of polypropylene by different elastomeric systems[J]. Polymer, 1998, 39(16): 3675-3681.



a—ECAE-PP/HDPE(90/10)-O; b—ECAE-PP/HDPE(70/30)-O;
c—ECAE-PP/HDPE(50/50)-O

图 6 ECAE-PP/HDPE-O 试样的缺口冲击断裂照片

STRUCTURE AND PROPERTY OF PP/HDPE COMPOSITES BY EQUAL CHANNEL ANGULAR EXTRUSION PROCESSING

Li Hong

(College of Light Chemical Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510090, China)

Huang Chengya, Zhao Yaoming

(College of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China)

ABSTRACT The structure and property of PP/HDPE composites by equal channel angular extrusion(ECAE) processing were investigated. The results showed that ECAE processing could lead PP/HDPE composites to an orientation state and formed anisotropy. When the content of HDPE was 10%, ECAE processing not only improved the interfacial adhesion between PP and HDPE but also increased impact strength remarkably; when the content of HDPE was 30% or 50%, ECAE processing increased the contact area, while the interface cohesion was faintish, so the impact strength of PP/HDPE composite only increased lightly.

KEYWORDS PP, HDPE, composite, equal channel angular extrusion processing, structure, impact strength

欧洲阻隔性 PET 容器需求快增

德国从事专业包装市场研究的 Schunwald 咨询公司在其 2008 年 6 月中旬发布的研究报告中称,今后 5 年欧洲对阻隔性聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)容器的需求每年将以 9% 的速度增长,将从 2007 年的 29 亿个提高到 2012 年的 45 亿个。

据称,阻隔性 PET 瓶仅占欧洲 PET 瓶市场的 2.5%,但阻隔性 PET 瓶需求的增速将比整个 PET 瓶市场的增速快 50%。

据悉,2007 年欧洲阻隔性 PET 瓶最大的用途是啤酒包装领域,消费了约 16 亿个阻隔性 PET 瓶,占整体市场份额的 55%;其次的用途是浆液和浆液饮料包装领域,共消费了 10.5 亿个阻隔性 PET 瓶,占 36% 的市场份额;用于矿泉水包装的瓶子约 2.5 亿个,占市场份额的 9%。

据称,上述应用中,接近 80% 的阻隔性 PET 瓶采用了多层或单层复合技术,另有 6.7 亿个阻隔性 PET 瓶采用了涂层技术。专家预计,将来采用多层技术所占市场份额将减少,采用单层复合和涂层技术将增多。(中化报)

2008 年塑料橡胶行业展览会(部分)一览表

举办时间	展会名称	展会地点
2008 年 7 月 28 日 - 30 日	2008 中国(上海)塑料再生利用产业展览会	上海光大会展中心
2008 年 7 月 28 日 - 30 日	2008 中国(广州)国际软管展及产业发展论坛	广州锦汉展览中心
2008 年 7 月 28 日 - 31 日	第十届中国青岛国际塑料橡胶工业展览会	青岛国际会展中心
2008 年 7 月 29 日 - 31 日	2008 华南国际汽车零部件制造装备展览会	广州国际会议展览中心(琶洲)
2008 年 8 月 7 日 - 9 日	2008 (苏州) 国际塑料机械及橡胶工业展	苏州高新国际会展中心
2008 年 9 月 3 日 - 5 日	第七届中国国际聚氨酯展览会	上海新国际博览中心
2008 年 9 月 3 日 - 6 日	第五届华东连系工业展——华东(苏州)国际橡胶胶及包装技术设备展览会	苏州高新国际会展中心
2008 年 9 月 10 日 - 12 日	2008 江苏国际塑料橡胶工业展览会	南京国际博览中心
2008 年 9 月 10 日 - 12 日	2008 山东国际塑料工业展览会	济南国际会展中心
2008 年 9 月 17 日 - 19 日	2008 年第二届中国(上海)国际改性塑料工业展览会	上海新国际博览中心
2008 年 9 月 17 日 - 19 日	第三届中国国际新型阻燃技术、阻燃材料工业展览会	上海新国际博览中心
2008 年 10 月 14 日 - 16 日	中国国际塑料橡胶注射成型工业展览会	天津·滨海国际会展中心
2008 年 10 月 22 日 - 25 日	第四届中国(佛山)机械装备展览会及第六届中国(陈村)机床及橡塑设备博览会	顺德陈村顺联国际机械博览中心
2008 年 10 月 27 日 - 29 日	第三届大京九国际塑胶工业交易会	广东·常平会展中心
2008 年 10 月 28 日 - 30 日	第四届中国(天津)国际橡塑胶及包装技术设备展览会	天津国际展览中心
2008 年 10 月 28 日 - 30 日	2008 上海塑料助剂及橡胶助剂工业技术展览	上海国际展览中心
2008 年 11 月 6 日 - 9 日	第十届中国塑料博览会	浙江·余姚·中塑国际会展中心
2008 年 11 月 19 日 - 22 日	2008 第十届东莞国际橡塑胶及包装展览会	广东现代国际展览中心(东莞厚街镇)
2008 年 12 月 3 日 - 5 日	2008 第九届中国国际塑料、橡胶工业展览会	北京·中国国际展览中心
2008 年 12 月 20 日 - 22 日	08 年粤东国际塑料机械及原料采购会	汕头市林百欣国际会展中心