

ECAE 加工对 PP/MMT 复合材料结构和性能的影响

李 红

黄承亚 赵耀明

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

摘要 研究了聚丙烯/蒙脱土(PP/MMT)复合材料经等通道转角挤压(ECAE)加工后的结构与性能,并探讨了 MMT 的变形和分散机理。结果表明,ECAE 加工的巨大剪切力不仅能使 PP/MMT 复合材料的基体产生取向,而且还可使团聚的 MMT 粒子在基体中变形、取向、分散和尺寸减小,且二次 ECAE 加工对 MMT 粒子的分散效果更加显著;PP/MMT 复合材料经一次 ECAE 加工后试样的缺口冲击强度有所提高,而经二次 ECAE 加工后试样的冲击强度显著提高,其中含 2% MMT 的 ECAE-PP/MMT-A 试样的缺口冲击强度达到了 93.1 kJ/m^2 ,为纯 PP 的 19 倍。

关键词 聚丙烯 蒙脱土 复合材料 等通道转角挤压加工 结构 性能

聚丙烯(PP)作为最常用的通用塑料之一,具有较优良的综合性能,但也存在刚性和韧性较低,阻燃性和耐候性较差等不足之处。为了扩大 PP 的应用领域,对 PP 进行改性是提高 PP 性能的有效手段。通常,PP 常用的改性方法有接枝、共聚、共混与填充等。填充改性是 PP 增强的最主要方法之一,一般填充刚性的无机填料可以提高 PP 的拉伸(弯曲)强度、硬度、弹性模量和尺寸稳定性,改善 PP 的阻燃性和耐热性等^[1],蒙脱土(MMT)、碳酸钙、滑石粉、云母等是 PP 常用的填充增强材料,但由于无机填料与 PP 之间往往存在相容性较差,在共混过程中难以分散,必然会造成其复合材料内部产生缺陷,影响了此种复合材料性能的提高甚至还会导致某些性能的下降,因此近年来许多研究者都把目光集中于制备聚合物/纳米无机复合材料^[2-4],而纳米级的无机粒子可以极大地改善与聚合物界面的相容性,从而显著提高复合材料的力学性能。

等通道转角挤压(ECAE)加工是一种新型的聚合物加工方法^[5-7]。笔者尝试利用 ECAE 加工制备 PP/MMT 复合材料,希望借助于 ECAE 固态挤出中的巨大剪切力,在使 PP 发生固体流动的同时,实现 MMT 在 PP 基体中分散成尺寸更小的粒子。

1 实验部分

1.1 原材料

PP: F401,熔体流动速率(MFR)为 $2.5 \text{ g}/10 \text{ min}$,广州石化总厂。

MMT:陕西矿物化工研究所。

1.2 主要实验仪器、设备

双辊开炼机: X-160 型,广东湛江机械厂;

平板硫化机: 25 t,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;

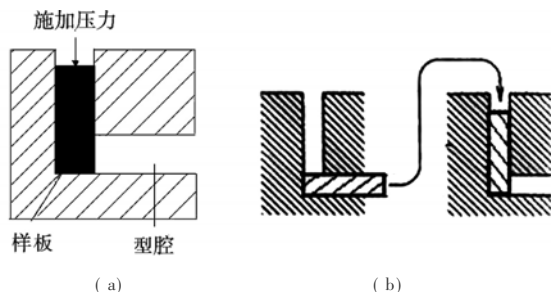
扫描电子显微镜(SEM): JSM-5910 型,美国 TA 公司;

偏光显微镜: JNOEC Nikon-YS2 型,南京光学仪器厂。

1.3 试样制备

(1) 一次 ECAE 加工

将原料 PP 和适量的 MMT 在温度为 180°C 的双辊开炼机中共混,加热塑化,将塑化好的 PP/MMT 熔体于 180°C 的热压机上模压成型,在冷压机上冷却定型,得到 $150 \text{ mm} \times 125 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ 的 PP/MMT 复合材料板材。将所得的 PP/MMT 板材用万能制样机切割成 $125 \text{ mm} \times 25 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ 的坯料,该尺寸与自制的 ECAE 模具型腔尺寸相同。将裁好的 PP/MMT 复合材料坯料放入互为直角的 ECAE 型腔中进行 ECAE 加工,得到一次 ECAE 加工样板,记为 ECAE-PP/MMT。其加工示意图见图 1a。



a—ECAE 加工; b—二次 ECAE 加工

图 1 一次和二次 ECAE 加工示意图

(2) 二次 ECAE 加工及试样尺寸

将经过一次 ECAE 加工的 ECAE-PP/MMT 样板

不改变取向方向,再放入 ECAE 型腔中进行二次 ECAE 加工,得到二次 ECAE 加工样板,记为 ECAE-PP/MMT-A。其加工示意图见图 1b。

将 PP/MMT 板材、ECAE-PP/MMT、ECAE-PP/MMT-A 样板沿挤出方向裁成尺寸为 70 mm × 10 mm × 4 mm 的标准试样。

1.4 性能测试

缺口冲击强度按 GB/T 1843 - 1996 测定;

采用超薄切片机切取试样薄片(厚度 10 ~ 20 μm),直接用偏光显微镜观察并拍照;

将缺口冲击试样断面经真空喷金后,直接用 SEM 观察其形貌并拍照。

2 结果与讨论

2.1 ECAE 加工对 PP/MMT 复合材料结构的影响

图 2 和图 3 分别为 PP/MMT 复合材料经 ECAE 加工前后的偏光显微镜照片和 SEM 照片。从图 2 可见,PP/MMT 复合材料基体具有较小的不太完整的球晶结构,经 ECAE 加工后可观察到球晶被拉长的取向排列形态,由于球晶不完整,其界面较为模糊,剪切带也难以辨认(见图 2b)。从图 3a 可清楚地观察到 PP/MMT 复合材料中 MMT 主要以团聚粒子分散在 PP 基体中,经 ECAE 加工后 MMT 粒子发生变形并沿剪切方向取向排列(见图 3b),再经二次 ECAE 加工后已观察不到大的 MMT 粒子,并可清楚地观察到均匀分散的大量长条状 MMT 粒子(见图 3c)。以上现象表明 ECAE 加工不仅能使 PP 基体产生剪切取向,而且还可使 MMT 的团聚粒子发生变形、取向、分散,形成更小尺寸的粒子。

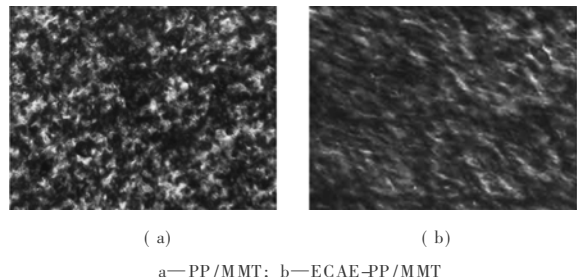


图 2 PP/MMT 和 ECAE-PP/MMT 试样的偏光显微镜照片

2.2 MMT 粒子在 ECAE 加工中的变形和分散机理

本实验所用 MMT 粒子为 5 ~ 10 μm 的团聚体,这种团聚体是由 0.5 ~ 3.0 μm 的次级粒子聚集而成,当 PP 和 MMT 在开炼机中共混复合时受到混炼剪切力的作用,MMT 粒子主要以初级或次级粒子分散于 PP 基体中,粒子尺寸为 0.5 ~ 10.0 μm (见图 3a),形成 PP/MMT 复合材料。当对 PP/MMT 复合

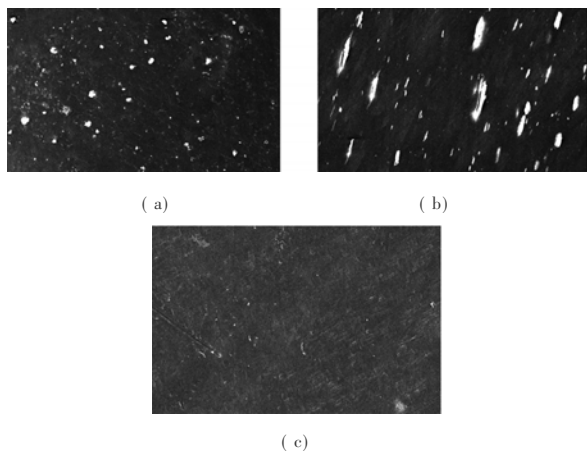


图 3 PP/MMT、ECAE-PP/MMT 和 ECAE-PP/MMT-A 复合材料试样的 SEM 照片

材料进行 ECAE 加工时,这种复合材料在通过型腔转角处受到较大的剪切作用而发生塑性形变,在形变过程中使 PP 在剪切作用下产生滑移,而在 PP/MMT 复合材料中 PP 与 MMT 粒子之间也会发生相互作用,导致 PP 中 MMT 团聚的初级或次级粒子发生形变、取向并分散(见图 3b),进而形成较小尺寸的粒子,经二次 ECAE 加工的剪切作用必然会使已形变、分散的 MMT 粒子进一步形变、取向,进而分散成更小尺寸的粒子(见图 3c)。这种 MMT 变形和分散机理示意图如图 4 所示。

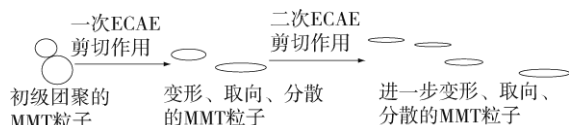


图 4 MMT 粒子在 ECAE 剪切作用下的形变和分散示意图

2.3 ECAE 加工对 PP/MMT 复合材料缺口冲击强度的影响

PP/MMT 复合材料的缺口冲击强度与 MMT 含量的关系如图 5 所示。图 5 表明,在实验范围内 PP/MMT 复合材料的缺口冲击强度随着 MMT 含量的增加而变化不大,但经一次 ECAE 加工后,试样的缺口冲击强度均有所提高,而经二次 ECAE 加工后,试样的缺口冲击强度显著提高,其中含有 2% (质量分数) MMT 的 ECAE-PP/MMT-A 试样的缺口冲击强度达到了 93.1 kJ/m^2 ,是纯 PP 缺口冲击强度(4.8 kJ/m^2)的 19 倍。

PP/MMT 复合材料经 ECAE 加工后,试样缺口冲击强度的提高归因于 ECAE 加工不仅可使 PP/MMT 复合材料的 PP 基体发生取向,而且能使 MMT 粒子也发生形变、取向和分散,这些分散成较小尺寸

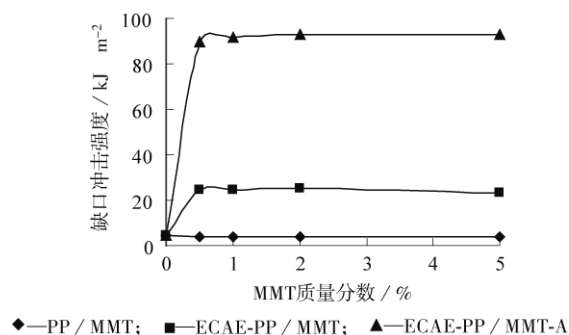
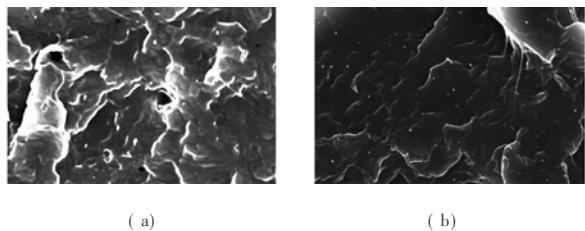


图 5 经 ECAE 加工前后 PP/MMT 复合材料的缺口冲击强度

的 MMT 粒子具有较大的比表面积, 且与 PP 基体发生界面结合, 当受到外力作用时可以更好地分散和传递应力, 并引发基体生成更多银纹, 同时吸收大量的冲击能量, 使 PP 基体的韧性增加, 即缺口冲击强度提高。经二次 ECAE 加工使分散得更小尺寸的 MMT 粒子在 PP 基体中起到了更好的增强与增韧作用。复合材料的取向与分散, 以及小尺寸的 MMT 粒子这两个因素的共同作用使得 ECAE-PP/MMT-A 复合材料的缺口冲击强度显著提高, 这与结构分析结果一致。

2.4 ECAE 加工对 PP/MMT 复合材料形态结构的影响

图 6 是 PP/MMT(98/2)、ECAE-PP/MMT(98/2) 复合材料试样冲击断面的 SEM 照片。PP/MMT 复合材料试样的断口轮廓清晰, 断裂表面光滑平整, 表现为脆性断裂特征, 并可观察到粒径较大的 MMT 粒子及 MMT 粒子脱离后的孔洞(见图 6a); ECAE-PP/MMT 复合材料试样的冲击断面具有鱼鳞状片层断裂特征, 难以观察到表面有裸露的 MMT 粒子, 粒子尺寸比 PP/MMT 复合材料的显著减小, 由于较小的 MMT 粒子在 PP 中得到更好的分散, 当受到冲击时有利于微裂纹(银纹)的形成, 导致此种复合材料的缺口冲击强度提高。

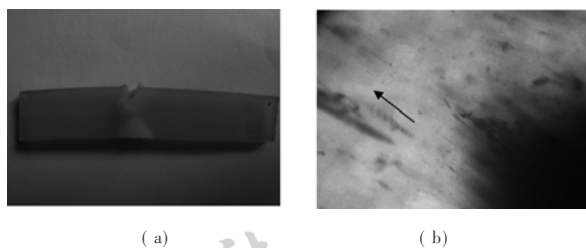


a—PP/MMT(98/2); b—ECAE-PP/MMT(98/2)

图 6 PP/MMT、ECAE-PP/MMT 试样冲击断面的 SEM 照片

经二次 ECAE 加工的 ECAE-PP/MMT-A 复合材料试样在冲击实验中一般不能被冲断, 仅在缺口附近形成应力发白区。图 7 为 ECAE-PP/MMT-A 复合

材料冲击试样及其应力发白区的偏光显微镜照片。从图 7a 可清楚观察到缺口附近明显的应力发白现象。通常应力发白是由于在结构内部产生了银纹所致。这些银纹在扩散过程中会吸收大量的能量而使缺口冲击强度显著提高^[8-9]。从图 7b 可以看到, 银纹的扩散方向(箭头所指方向)为沿试样的取向方向, 这是因为平行排列的分子间结合力在取向方向较弱的缘故。



(a) 冲击试样; b—应力发白区

图 7 ECAE-PP/MMT-A 冲击试样及其应力发白区的偏光显微镜照片

3 结论

(1) ECAE 加工的巨大剪切力不仅能使 PP/MMT 复合材料的基体产生取向, 而且还可使团聚的 MMT 粒子在 PP 基体中变形、取向、分散和尺寸减小, 且二次 ECAE 加工对 MMT 粒子的分散效果更加显著。

(2) PP/MMT 复合材料经一次 ECAE 加工后试样的缺口冲击强度有所提高, 经二次 ECAE 加工后试样的缺口冲击强度显著提高, 其中含 2% MMT 的 ECAE-PP/MMT-A 复合材料试样的缺口冲击强度高达 93.1 kJ/m^2 , 为纯 PP 缺口冲击强度 (4.8 kJ/m^2) 的 19 倍。其缺口冲击强度的提高可归因于 PP 基体的取向和 MMT 粒子的变形、取向和分散。

参考文献

- [1] Pukanszky B. Particulate filled polypropylene: Structure and properties[M] // Karger-Kocsis J. Polypropylene 3: Structure, blends and composites. USA: [s. n.], 1995: 1-70.
- [2] 马继盛, 张世民, 漆宗能, 等. 插层聚合聚丙烯-蒙脱土纳米复合材料的微观结构形态[J]. 高等学校化学学报, 2002, 23(4): 734-738.
- [3] Nam P. H., Maiti P., Okamoto M., et al. A hierarchical structure and properties of intercalated polypropylene/clay nanocomposites[J]. Polymer, 2001, 42: 9633-9640.
- [4] Manias E., Touny A., Wu L., et al. Polypropylene/montmorillonite nanocomposites: Review of the synthetic routes and materials properties[J]. Chem Mater, 2001, 13: 3516-3523.
- [5] Sue H J., Chris K Y L. Control of orientation of lamellar structure in linear low density polyethylene via a novel equal channel angular extrusion process[J]. Journal of Materials Science Letters, 1998,

- 17:853-856.
- [6] Xia Z Y, Sue H J, Hsieh A J. Impact fracture behavior of molecularly orientated polycarbonate sheets[J]. J of Applied Polymer Science, 2001, 79(11) : 2 060-2 066.
- [7] 李红. 聚丙烯及其复合材料的等通道转角挤压加工及结构与性能[D]. 广州: 华南理工大学, 2005.
- [8] Usuki A, Kato M, Okada A, et al. Synthesis of polypropylene-clay hybrid[J]. J Appl Polym Sci, 1997, 63(1) : 137-139.
- [9] Hasegawa N, Kato M, Usuki A, et al. Preparation and mechanical properties of polypropylene-clay hybrids using a maleic anhydride-modified polypropylene oligomer[J]. J Appl Polym Sci, 1998, 67(1) : 87-99.

EFFECTS OF EQUAL CHANNEL ANGULAR EXTRUSION(ECAE) PROCESSING ON THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF PP/MMT COMPOSITES

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 properties of PP/MMT composites prepared by equal channel angular extrusion(ECAE) processing were investigated. The deformation and dispersion mechanism of MMT were discussed. The results showed that the shear force in ECAE processing not only led PP/MMT composites to an orientation state but also led MMT to deformation, orientation and dispersion, the size decreasing. The effect of second ECAE processing on the disperse of MMT particles was especially remarkable. The impact strength of PP/MMT was increased after first ECAE processing, and improved remarkably after second ECAE processing. The impact strength of ECAE-PP/MMT-A(98/2) was 93.1 kJ/m^2 that was 19 times of PP.

KEYWORDS PP, MMT, composites, equal channel angular extrusion processing, structure, property

大庆石化成功生产出线性茂金属聚乙烯粒料

最近大庆石化公司成功生产出牌号为 HPR18H10AX 的线性茂金属聚乙烯粒料。该产品的研制成功填补了国内生产线性茂金属聚乙烯的空白。

据悉,该公司的线性低密度聚乙烯装置于 1988 年 7 月投产,以钛系催化剂生产颗粒状或粉末状线性低密度聚乙烯树脂。2001 年这套装置进行了较大规模的技术扩建改造,引进了生产均聚聚乙烯和共聚聚乙烯牌号 22 个,曾生产 9 个,自开发新产品 4 个,该装置常年生产 DFDA-7042 产品。今年再次进行了改造,采用美国 Univation 公司的专利技术和专有茂金属催化剂来生产线性茂金属聚乙烯粒料。(代)

南开大学开发出新型环状碳酸酯催化剂

南开大学将一种新型固体催化剂用于制备环状碳酸酯,大大简化了工艺流程,产品无需经过分离、纯化过程,其纯度就可高达 99% 以上。这种高分子负载催化剂可做到“一相反应、两相分离”,大大降低了生产成本。目前这种新工艺已引起业界的极大关注。

据了解,环状碳酸酯如碳酸丙烯酯是一种高效溶剂。在 高分子工业方面可用作聚合物的溶剂和增塑剂。(改塑网)

Vestamid 尼龙 12 制成的新一代快速连接器

Click Automotiva 公司是巴西汽车快速连接器的市场领导者。该公司向德固赛公司高性能聚合物业务部授予奖项,以感谢其在开发新一代快速连接器过程中提供的技术支持。在该公司的 2 年研发体积更小、效率更高的新型 4GA 快速连接器过程中,德固赛高性能聚合物业务部不仅提供 Vestamid L1833(尼龙 12)、Vestamid X7373(尼龙 12)及 Vestamid DX9300(尼龙 612)材料,而且还提供了全面的技术支

持。这三类 Vestamid 材料都具有良好化学性能,而这正是汽车燃油管路的基本要求。Vestamid L1833 是一种玻璃纤维含量为 23% 的增强尼龙 12 材料,极好地兼顾了刚性与韧性,非常适合于制造连接器外壳。Vestamid X7373 在注射成型中的循环时间极短,可用于制造 O 形圈间的垫片;而护圈则由热变形温度相对较高、且弹性很好的 Vestamid DX9300 制成。(夏雨禾)

汽车业拉动热塑性弹性体需求迅速增长

据了解,受汽车业的推动,热塑性弹性体的需求增长迅速,现已逐步替代现有塑料制品。

最近在新加坡召开的热塑性弹性体创新会议上, Nexant ChemSystems Inc. 公司合伙人 Sam Angove 表示,预计 2006 ~ 2011 年聚烯烃类热塑性弹性体(POE)的全球平均年增幅将达 10.3%,今年的全球 POE 需求将为 41.2 万 t,高于去年的 36.5 万 t。从现在起到 2011 年复合热塑性聚氨酯橡胶(TPO)需求的年增长率将达 4.5%,而今年的 TPO 需求将达 60.4 万 t,高于去年的 57.6 万 t。预计 2006 ~ 2011 年热塑性硫化橡胶(TPV)需求的年增长率 7.6%,而今年的 TPV 需求为 23.1 万 t,高于去年的 21 万 t。Angove 说,去年有 50% 的 TPV 需求来自汽车领域,20% 来自建筑业,消费品占 10%,电线电缆占 5%,其余为其它应用。(中聚网)

中蓝晨光新材料基地落成

中蓝晨光化工研究院将投资 26 亿元在四川新津建立新材料基地。该基地为特种纤维产业化基地,建成投产后,预计将实现年销售收入 30 亿元,年利润 8.3 亿元,年税收 3 亿元。据了解,基地建设分三期进行,一期建设投资约 3.5 亿元,建成后可实现年销售收入 6.5 亿元。(中国石油化工)