

等通道转角挤压加工对聚丙烯性能的影响

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 研究了模压成型聚丙烯(PP)经等通道转角挤压(ECAE)加工后的性能。研究表明,一次和二次ECAE加工对PP结晶度和密度的影响较小。PP经一次和二次ECAE加工后其缺口冲击强度均有所提高,且经二次A路径的ECAE加工后试样的缺口冲击强度显著提高,约为PP的18倍;经C路径的二次ECAE加工后试样为各向同性材料,其缺口冲击强度较PP有所提高,拉伸强度下降,断裂伸长率提高,表现出很好的延伸性。

关键词 聚丙烯 等通道转角挤压加工 性能

聚丙烯(PP)是一种用途广泛的通用型热塑性塑料,具有价格低廉、力学性能优良、成型加工容易等特点^[1~4],同一品种的PP由于加工条件不同,其力学性能会有很大差异。当PP分子发生取向时,材料的力学性能变化尤为显著,如普通PP材料的拉伸强度为30 MPa左右,而PP纤维的拉伸强度达到200 MPa,双向拉伸PP薄膜(BOPP)的拉伸强度也可达到200 MPa^[1],这说明高取向的PP材料有极好的力学性能。为了使PP中的分子高度取向,通常采用拉伸的加工方法来实现,作为代价,PP的取向度越高,其横截面必然越小,所以目前人们只能制备一维(纤维)或二维(薄膜)高取向的PP制品,块体PP还难以制得高取向结构。等通道转角挤压(ECAE)是一种新的聚合物固态加工方法^[5,6],用ECAE方法加工PP主要是利用ECAE的巨大剪切力使PP产生塑性形变和取向,同时使PP制品截面保持不变,克服了传统拉伸加工中取向度与制品横截面这一对矛盾,可得到高取向、高性能的PP块体材料。笔者研究了ECAE加工对PP力学性能的影响。

1 实验部分

1.1 原材料

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

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: 25t, 上海第一橡胶机械厂生产;
电子万能试验机: AG-1 型, 日本岛津制作所;
悬臂梁式冲击试验机: XJU-2.75 型、22 型, 北京金海湖试验机厂;

差示扫描量热(DSC)仪: DSC Q10 型, 美国 TA 公司;

扫描电子显微镜(SEM): JSM-5910 型, 美国 TA 公司;

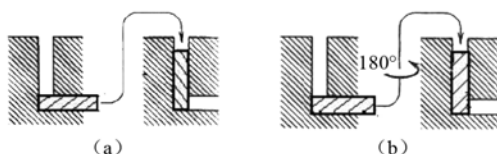
ECAE 模具: 自制。

1.3 试样制备

将原料PP在温度180℃的双辊开炼机上加热塑化,将塑化好的PP熔体于180℃的平板硫化机上模压成型,然后冷却定型,得到150 mm×125 mm×10 mm的PP板材。将所得PP板材用万能制样机切割成125 mm×25 mm×10 mm(与ECAE模腔尺寸相同)的坯料。将裁好的PP坯料放入互为直角的ECAE模腔中进行ECAE挤出,得到一次ECAE挤出样板(ECAE-PP)。

选择路径A和路径C对ECAE-PP样板进行二次ECAE加工,路径示意图见图1。其加工方法是,将ECAE-PP样板不改变取向方向而再放入ECAE模腔中按路径A进行二次ECAE挤出,制得ECAE-PP-A样板;将ECAE-PP样板旋转180°而再放入ECAE模腔中按路径C进行二次ECAE挤出,制得ECAE-PP-C样板。

将PP板材和ECAE-PP、ECAE-PP-A、ECAE-PP-C样板沿挤出方向裁切成尺寸为70 mm×10 mm×4 mm的标准试样。



a—路径A; b—路径C

图1 对PP进行ECAE加工路径示意图

1.4 性能测试

拉伸强度按GB/T 1042-1992测定;缺口冲击

强度按 GB/T 1843 - 1996 测定;

热性能采用 DSC 仪测定, 温度扫描范围为室温~200 ℃, 升温速率 10 ℃/min, N₂ 气氛;

密度采用浸渍法按照 ASTM D 792 - 91 测定;

将冲击试样脆断, 断裂面经真空喷金后, 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 热性能、结晶度和密度的影响

表 1 列出 PP、ECAE-PP、ECAE-PP-A、ECAE-PP-C 试样的 DSC 分析数据及密度。从表 1 可看出, ECAE 加工对 PP 试样结晶度、熔融温度、熔融焓和密度的影响较小。

表 1 PP 不同 ECAE 加工试样的 DSC 数据和密度

试 样	熔融温度 /℃	熔融焓 /J · g ⁻¹	结晶度 / %	密度 / g · cm ⁻³
PP	159.66	70.55	34	0.905
ECAE-PP	160.78	79.13	38	0.907
ECAE-PP-A	161.61	68.01	33	0.901
ECAE-PP-C	161.03	71.07	34	0.903

2.2 ECAE 加工对 PP 缺口冲击强度的影响

图 2 示出 PP、ECAE-PP、ECAE-PP-A 试样和 ECAE-PP-C 试样的缺口冲击强度。从图 2 可知, PP 经一次和二次 ECAE 加工后其缺口冲击强度都有所提高, 特别是经二次 A 路径的 ECAE 加工后试样的缺口冲击强度显著提高, 约为 PP 的 18 倍。由于 ECAE 加工试样的结晶度和密度变化不大, 缺口冲击强度的提高主要受取向结构的影响。研究表明^[7,8], PP 经一次 ECAE 加工后产生取向, 采用二次 A 路径的 ECAE 加工可使 PP 已有的取向结构进一步取向; 采用二次 C 路径的 ECAE 加工可使 PP 已有的取向结构解取向。由于 ECAE-PP-A 试样的取向程度大于 ECAE-PP 试样, 导致了 ECAE-PP-A 试样的缺口冲击强度高于 ECAE-PP 和 ECAE-PP-C 试样。

值得注意的是, ECAE-PP-C 试样虽与 PP 相似,

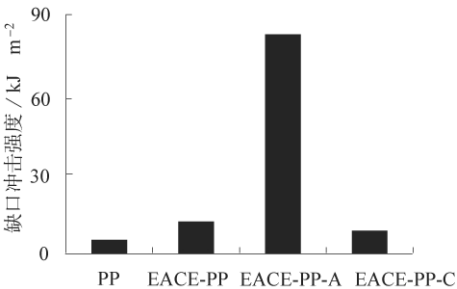
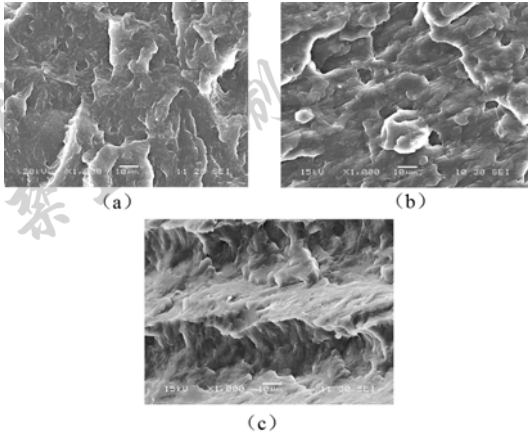


图 2 PP 和经 ECAE 加工的 3 种 PP 的缺口冲击强度

也为各向同性^[7,8], 但其缺口冲击强度比 PP 有所提高, 这是因为经 ECAE 加工后 PP 的球晶结构得到了细化, 而细化的球晶有助于缺口冲击强度的提高。图 3 为 PP 和 ECAE-PP-C 试样冲击断裂面的 SEM 照片。由图 3 可观察到不同的断裂形貌: PP 试样的断裂面属于典型的脆性断裂, 整个断面形貌特征相同(见图 3a); ECAE-PP-C 试样则发生解取向, 为各向同性材料, 但该试样的断裂面存在两种断裂形貌: 图 3b 为靠近缺口处的断裂形貌, 表现为脆性断裂; 图 3c 为离缺口较远处的断裂形貌, 呈现出冷拉形变特征, 在断裂面上分子受到强行拉伸而形成山峰样形态, 同时吸收冲击能量, 但这种形变粗糙, 各区域的受力并不均匀, 属于半脆性断裂形貌, 所以 ECAE-PP-C 试样的缺口冲击强度比 PP 有所提高。

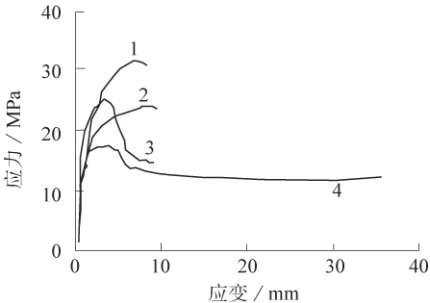


a—PP; b—ECAE-PP-C; c—ECAE-PP-C

图 3 PP 和 ECAE-PP-C 试样冲击断面的 SEM 照片

2.3 ECAE 加工对 PP 拉伸性能的影响

图 4 为 PP、ECAE-PP、ECAE-PP-A、ECAE-PP-C 试样的拉伸应力 - 应变曲线。从图 4 可知, PP 的应力 - 应变曲线表现为脆性断裂, 无明显的屈服点, 断裂面垂直于拉伸方向; ECAE-PP 试样的应力 - 应变曲线存在屈服点, 拉伸屈服强度和断裂强度低于 PP



1—PP; 2—ECAE-PP-A; 3—ECAE-PP; 4—ECAE-PP-C

图 4 PP、ECAE-PP、ECAE-PP-A 及 ECAE-PP-C 试样的应力 - 应变曲线

试样; ECAE-PP-A 试样的应力 - 应变曲线与 PP 相似, 表现为脆性断裂, 但断裂强度低于 PP。ECAE-PP 和 ECAE-PP-A 试样的拉伸强度均小于 PP, 这是因为虽然这些试样中都存在取向结构, 但经研究发现试样中分子的取向方向并不与挤出方向一致, 在拉伸实验时外拉伸方向必然与试样分子取向方向存在一定的夹角, 因而导致了屈服降现象的产生^[9]。

从图 4 还可以看出, ECAE-PP-C 试样的应力 - 应变曲线与 PP 的应力 - 应变曲线完全不同, 该试样的应力 - 应变曲线有明显的屈服现象, 而且拉伸屈服强度仅为 17.2 MPa, 只有 PP 试样拉伸强度的 55%; 该试样有很好的断裂伸长率, 在拉伸过程中出现细颈冷拉现象, 表现出韧性延性断裂特征。这些特性与试样的晶体结构变化和取向有直接的关系, PP 球晶在受到二次 C 路径的 ECAE 往复剪切作用时, 虽然取向结构消失, 但 PP 的大球晶和晶片被挤压碾碎而成为小球晶和碎晶, 这些小球晶和碎晶在拉力的作用下容易发生位移和重新取向排列, 所以其应力 - 应变曲线表现为较低的屈服强度和较大的断裂伸长率。

上述研究表明, 当采用不同的路径进行 ECAE 加工和采用不同的加工次数时, PP 的拉伸强度和缺口冲击强度均有所不同, 因此可通过改变 ECAE 加工路径的方式得到不同性能的材料, 这正是 ECAE 加工的独特之处。

3 结论

一次和二次 ECAE 加工对 PP 热性能和密度的影响较小。PP 经一次和二次 ECAE 加工后其缺口冲击强度都有所提高, 尤其是经二次 A 路径 ECAE

加工的 ECAE-PP-A 试样的缺口冲击强度显著提高, 约为 PP 的 18 倍; 经 C 路径二次 ECAE 加工的 ECAE-PP-C 试样为各向同性材料, 其缺口冲击强度较 PP 有所提高, 拉伸强度下降, 断裂伸长率提高, 表现出很好的延伸性。

采用不同的路径进行 ECAE 加工和采用不同的加工次数时, PP 的拉伸强度和缺口冲击强度均有所不同, 因此可通过改变 ECAE 加工路径的方式得到不同性能的材料, 这正是 ECAE 加工的独特之处。

参考文献

- [1] Song J, Prox M, Weber A, et al. Polypropylene: Structure, Blends and Composites [M]. London: Chapman & Hall, 1995: 273 - 295.
- [2] 朱照男. 聚丙烯塑料的应用与改性 [M]. 北京: 轻工业出版社, 1988: 2 - 3.
- [3] 何叶尔·李力, 关肇基. 聚丙烯树脂的加工与应用 [M]. 北京: 中国石化出版社, 1994: 1 - 12.
- [4] 安峰, 陈勇, 李炳海. β 晶型聚丙烯的研究进展 [J]. 合成树脂及塑料, 2003, 20(3): 43 - 51.
- [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, et al. Dynamic mechanical behavior of oriented semicrystalline polyethylene terephthalate [J]. J of Polym Sci: Part B: Polym Phys, 2001, 39(12): 1394 - 1403.
- [7] 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.
- [8] 李红, 黄承亚, 赵耀明. PP 及 PP/HDPE 复合材料的等通道转角挤压加工 [J]. 塑料工业, 2006, 34(增刊): 166 - 169.
- [9] I. M. 沃德著. 固态高聚物的力学性能 [M]. 第 2 版. 徐懋, 译. 北京: 科学出版社, 1988: 417 - 424.

EFFECTS OF EQUAL CHANNEL ANGULAR EXTRUSION PROCESSING ON PROPERTIES OF POLYPROPYLENE

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 properties of polypropylene (PP) by equal channel angular extrusion (ECAE) processing were investigated. The results showed that the effects of ECAE processing on density and crystallinity of PP were minor. The impact strength of PP after 1st and 2nd ECAE processing increased, especially by route A ECAE processing, which was 18 times of that of pure PP. The specimen by route C ECAE processing was isotropic and its impact strength increased, tensile strength decreased, elongation at break improved and showed good.

KEYWORDS polypropylene, equal channel angular extrusion processing, property