

PP/PE 熔体流动速率比与共混体系力学性能的关系^{*}

李炳海 陈 勇 安 峰

(青岛科技大学高分子科学与工程学院, 青岛 266042)

摘要 选择不同熔体流动速率(MFR)的乙-丙共聚型聚丙烯(PP)和聚乙烯(PE), 分别配混出一系列不同熔体流动速率比($R_M = MFR_{PP}/MFR_{PE}$)的共混体系。深入探讨了共聚 PP/PE 共混体系的力学性能与 PP 和 PE 间 R_M 的关系。结果表明, 在适宜的 R_M 范围内, PE 能对乙-丙共聚型 PP 具有良好增韧增强效果。在 $0 < R_M < 25$ 范围内, 共混体系表现出脆-韧转变特征。大多数共混体系在 $5.0 < R_M < 15$ 范围内的拉伸屈服强度、冲击强度、断裂伸长率和弯曲强度均有明显提高, 体系综合力学性能最优。 $R_M > 25$ 后, 体系性能劣化。

关键词 共聚 PP PE 共混 熔体流动速率比

许多研究^[1,2]表明, PP 与 PE 属热力学不相容体系。在实际加工过程中, 二者的共混熔体可看作由两种高分子构成的悬浮体系。在剪切拉伸流场作用下, 连续相 PP 通过二者相界面传递的应力使分散相 PE 发生形变、破裂、凝聚至冻结成型。体系最终所形成的结构决定了共混物的宏观力学性能, 其中分散相的良好变形分散及其与基体的粘结是保证体系性能优化的关键, 而连续相和分散相间熔体粘度的匹配及其二者间的相容性对产物形态结构的形成至关重要^[3~11]。不相容高分子共混物通过熔体共混形成的形态发展主要有如图 1 所示的四个步骤: 固体物料到熔体聚合物的熔融/塑化; 聚合物熔体到薄片或细小纤维的伸长/变形; 小粒子的破碎及小粒子凝聚成大粒子^[9~11]。

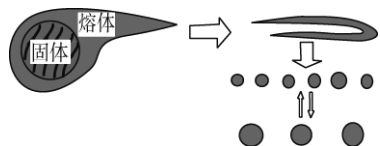


图 1 不相容高分子共混物熔体共混过程中的形态发展

其中条状物的形变和破裂主要由变形方式、分散相和基体间的粘度比 λ 和界面张力数 κ 所控制, 见式(1)、式(2):

$$\lambda = \eta / \eta_p \quad (1)$$

$$\kappa = \eta_p \gamma d / \nu \quad (2)$$

式中: η ——分散相粘度;

η_p ——基体粘度;

γ ——剪切速率;

d ——粒子直径;

ν ——界面张力系数。

研究表明适宜的 λ 范围和大的 κ 值有利于分散相在基体中的变形和分散, 且对体系的力学性能产生影响。笔者基于这一点考虑, 探讨了共混物

MFR 与宏观力学性能的关系, 发现该共混体系的力学性能与作为连续相的 PP 和作为分散相的 PE 间的熔体流动速率比值(即 $R_M = MFR_{PP}/MFR_{PE}$)存在一定规律性。在适宜的 R_M 范围内, PE 对基体 PP 具有良好的增韧增强效果。这不仅为 PP/PE 共混体系的结构研究提供了基础, 而且对其应用具有一定的指导作用。

1 实验部分

1.1 主要原料

共聚 PP: PP-1, MFR 为 0.30 g/10 min, 大韩石油化工有限公司;

PP-2、PP-3、PP-4, MFR 分别为 0.36、1.85、9.45 g/10 min, 北京燕山石油化工股份有限公司。

上述几种共聚 PP 的主要力学性能指标见表 1。

表 1 几种共聚 PP 的主要力学性能指标

PP 牌号	乙烯摩尔分数/%	拉伸屈服强度/MPa	弯曲强度/MPa	缺口冲击强度/kJ·m ⁻²	断裂伸长率/%
PP-1	10.0	29.3	38.0	59.0	250
PP-2	9.5	28.7	36.4	54.0	340
PP-3	10.5	28.5	45.0	12.5	220
PP-4	9.0	28.5	46.0	11.0	190

PE: HDPE-1, MFR 为 4.00 g/10 min, 齐鲁石油化工股份有限公司;

HDPE-2、HDPE-3, MFR 分别为 0.10、0.02 g/10 min, 上海石油化工股份有限公司;

UHMWPE(M-1): MFR 为 0 g/10 min, 齐鲁石油化工股份有限公司。

1.2 试样制备

(1) 不同种类 PP 配混 混炼 制备不同

* 国家自然科学基金资助项目(20074019)

收稿日期: 2003-02-25

MFR 的系列 PP 料。

(2) 不同种类 PE 配混 混炼 制备不同 MFR 的系列 PE 料。

(3) PP、PE 配混 单螺杆挤出造粒 注塑标准试样 性能测试。

注塑机温度设定:一区 150℃;二区 200℃;三区 230℃;四区 230℃。

1.3 性能测试及表征

拉伸屈服强度按 GB/T 1040 - 1992 测试,拉伸速度 50 mm/min;

简支梁缺口冲击强度按 GB/T 1043 - 1993 测试;

弯曲强度按 GB/T 1042 - 1979 测试。

MFR: PP 和 PE 的 MFR 测定均在 230℃、2160 g 条件下进行,注射温度也控制在 230℃左右。通过分别配混不同种类的 PP 与 PE,试验中得到了 0 ~ 100 范围的 R_M 值,其中 $R_M = 0$ 和 $R_M = 100$ 的两端点为近似值。

2 结果与讨论

2.1 PP/HDPE - 2 共混体系的力学性能与二者 R_M 间的关系

选取 MFR = 0.10 g/10 min 的 HDPE - 2 作为分散相,通过与具有不同 MFR 的 PP 配混获得不同 MFR 值的系列 PP。试验中得到的 PP/HDPE - 2 共混体系的力学性能与二者 R_M 间的关系曲线如图 2 所示。图中的强度纵坐标代表拉伸屈服强度、弯曲强度和缺口冲击强度。

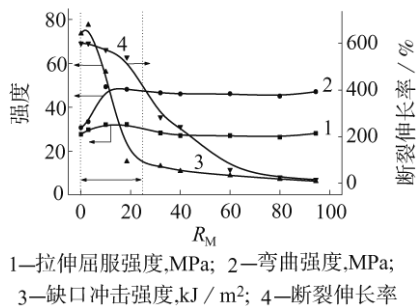


图 2 PP/HDPE - 2 共混体系的力学性能与二者 R_M 间的关系

由图 2 可见,表征共混物强度及刚韧性的主要力学性能指标在 $0 < R_M < 25$ 的区间范围内表现为一转变区。在该区域内,随 R_M 的增大,拉伸屈服强度平缓提高,在 $R_M = 15$ 左右达到最高后逐渐降低;弯曲强度迅速提高至 $R_M = 15$ 左右的最大值后维持较高的平台区;缺口冲击强度和断裂伸长率则随 R_M 的增加由 $R_M = 0$ 附近的最高值迅速降低,在 $R_M > 25$

后其变化趋平缓至最低。

从整体上看,此共混体系力学性能的变化在 $0 < R_M < 25$ 范围内体现出聚合物脆 - 韧转变特征。共混物在韧性提高的同时,其刚性下降,这也与一般的橡胶增韧 PP 的改性规律相符。但在 $5.0 < R_M < 15$ 范围内,材料的强度和刚性达到最高,同时韧性指标也保持在较高水平。这说明在 $5.0 < R_M < 15$ 范围内,由于 PP 和 PE 组分间的熔体粘度较匹配,并且作为分散相的 PE 与共聚 PP 中的 PE 链段所具有的一定相容性降低了二者间的界面张力,增强了界面应力的传递,这不仅有利于 PE 在基体中的变形分散,还大大增强了分散相和连续相间的界面粘结,体系综合力学性能表现最优。

2.2 PP/PE 共混体系力学性能与 PP 种类及 R_M 的关系

采用四种共聚 PP 分别与不同 MFR 的 PE 共混,得到了 PP - 1/PE、PP - 2/PE、PP - 3/PE、PP - 4/PE 四个体系(分别以 a、b、c、d 表示)的力学性能与 R_M 的关系曲线。以下分别就这四个体系的拉伸屈服强度、弯曲强度、缺口冲击强度和断裂伸长率四项力学性能与 PP 种类及 R_M 的关系进行分析。

2.2.1 PP/PE 体系的拉伸屈服强度与 PP 种类及 R_M 的关系

图 3 为四种 MFR 值不同的 PP/PE 共混物拉伸屈服强度随 PP 种类及 R_M 的变化曲线。由图 3 可见,a、b、c 三体系的拉伸屈服强度变化趋势相近,均有明显的最高值。在 $0 < R_M < 25$ 范围内,随 R_M 的增大,拉伸屈服强度值先提高后降低。当 $R_M > 25$ 后,变化趋缓。但三者亦存有差异,就基体 PP 来说,虽然 PP - 1 的 MFR 最小,拉伸屈服强度值最高,但其改性后拉伸屈服强度提高的程度低于 PP - 2 和 PP - 3,曲线变化趋势也较平缓。而 PP - 3 的拉伸屈服强度虽然较低,但与 PE 共混后在 $R_M = 15$ 附近出现了 32.1 MPa 的最高值。这说明此类共混体系拉

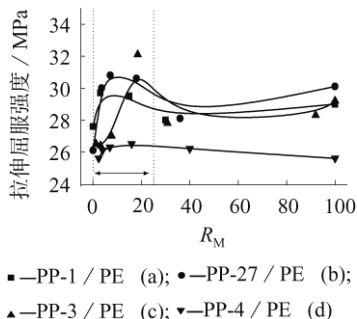


图 3 PP/PE 体系的拉伸屈服强度与 PP 种类及 R_M 的关系

伸屈服强度提高的程度并不与基体 PP 拉伸屈服强度值的大小成正比。与前三者相比, PP-4/PE 体系的拉伸屈服强度在 $0 < R_M < 25$ 范围内的变化平缓, 没有明显的极值, 与其基体 (PP-4) 相比, 共混体系的拉伸屈服强度反而明显降低。

2.2.2 PP/PE 体系的弯曲强度与 PP 种类及 R_M 的关系

四体系的弯曲强度与 PP 种类及 R_M 的关系曲线如图 4 所示。在 $0 < R_M < 25$ 范围内, 各体系的弯曲强度均随 R_M 的增大而迅速提高, 其后保持较高的平台区。其中 c 的位置最高, 且在 $R_M = 15$ 附近出现了 48.0 MPa 的最高值。a 的起始位置最低, 但当 $R_M > 25$ 后, 曲线位置上抬。与各基体 PP 的弯曲强度相比, a、b、c 三体系的改性效果较好, 在 $R_M > 10$ 后, 改性体系的弯曲强度均有不同程度的提高, 但 d 的弯曲强度比 PP-4 本身有明显下降, 显然, 该共混体系的刚性因 PE 的加入而降低。

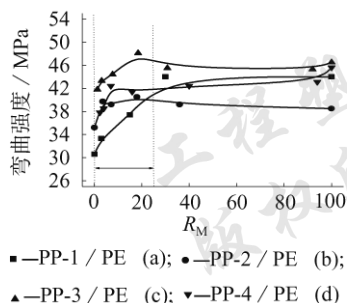


图 4 PP/PE 体系的弯曲强度与 PP 种类及 R_M 的关系

2.2.3 PP/PE 体系的缺口冲击强度与 PP 种类及 R_M 的关系

图 5 描绘了四体系的常温缺口冲击强度随 PP 种类及 R_M 的变化。与拉伸屈服强度及弯曲强度的变化趋势相似, 各体系的缺口冲击强度在 $0 < R_M < 25$ 范围内具有转变特点, 但与前二者存在较大差异。图 5 中由上到下四条曲线按各体系基体 PP 的冲击强度值的大小而上下排布, 即 $a > b > c > d$ 。其中 a、b 的变化趋势相仿, 随 R_M 的增大, 其强度先增至最高值后平缓降低, 在 $R_M = 30$ 左右共混物的冲击强度值与其基体的接近; R_M 继续增大, 共混物的冲击强度低于基体, 改性效果下降, 但由于其基体本身具有较高的冲击强度, 曲线仍保持较高值。c、d 二体系的变化趋势相近, 但与 a、b 不同的是, 随 R_M 的增大, 其冲击强度由 $R_M \rightarrow 0$ 处的最高值迅速降低, 在 $R_M = 10$ 左右时, 就已基本降至最低值。其中 c 的平台区值与其基体接近, 而 d 的冲击强度不仅

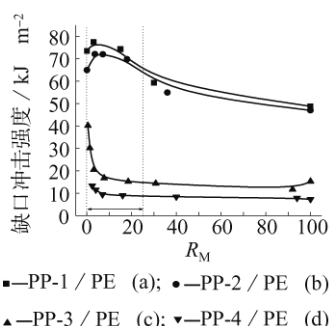


图 5 PP/PE 体系的缺口冲击强度与 PP 种类及 R_M 的关系

低于其基体, 且随 R_M 的增大继续下降, 说明改性效果劣化。

2.2.4 PP/PE 体系的断裂伸长率与 PP 种类及 R_M 的关系

四体系的断裂伸长率与 PP 种类及 R_M 的关系曲线如图 6 所示。从图 6 可以看出, PE 对共聚型 PP 具有良好的增韧效果, 表现最突出的是共混物的断裂伸长率由于 PE 的加入有显著提高。其中 a、b 二体系在 $R_M = 0 \sim 15$ 范围内出现了断裂伸长率大于 700% 的现象。a、b、c 三体系在 $R_M = 5 \sim 15$ 范围达到最高值; 而 d 与前三者不同, 其断裂伸长率在 $R_M = 0 \sim 10$ 范围内迅速降低, 随着 R_M 的进一步增加, 变化趋于平缓, 其最高值低于 500%。

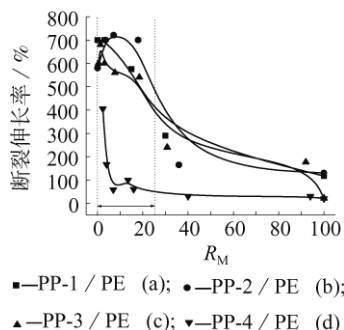


图 6 PP/PE 体系的断裂伸长率与 PP 种类及 R_M 的关系

综上所述, 在 $0 < R_M < 25$ 范围内, 大多数共聚 PP/PE 共混体系的拉伸屈服强度、弯曲强度、断裂伸长率和缺口冲击强度随 PE 的加入有较大幅度的提高, 说明此时作为分散相的 PE 在基体中得到良好的分散且与基体 PP 具有牢固的结合, 因而对 PP 起到了良好的增韧效果。而在 $5 < R_M < 15$ 范围内, PE 不仅能显著提高 PP 基体的韧性, 其强度和刚性也有明显提高, 这与一般的橡胶改性 PP 规律是不同的, 此时共混体系可能形成较特殊的结构。当 $R_M > 25$ 后, 由于此时 PE 和 PP 的熔体粘度差异太大, 二者间的界面应力不能对分散相实施有效的分散变形作用, 就如水流中的石子一样, PE 相只能以较大的

粒子形态存在于 PP 中。此时共混物所表现出的基本上是基体的性能。改性体系的性能较差甚至出现由于分散差所导致的 PE 和 PP 间界面应力集中效应的加剧,从而引起体系性能的劣化。

3 结论

(1) 利用 PE 对共聚 PP 共混改性时,PP 和 PE 间熔体粘度的合理匹配非常重要。在 $0 < R_M < 25$ 范围内,PP/PE 共混改性体系的力学性能表现出脆-韧转变特征;在 $5 < R_M < 15$ 范围内,体系综合力学性能最优; $R_M > 25$ 后,体系力学性能下降。

(2) PE 对较广 MFR 范围的共聚 PP 均有一定增韧增强效果,但对 MFR 值较小的 PP 改性效果较突出;当基体 PP 的 MFR 值过大时,效果不明显甚至使体系性能劣化。

(3) 共聚 PP/PE 共混改性体系中,作为分散相的 PE 与共聚 PP 中的 PE 链段具有良好相容性,降低了二者间的界面张力,从而有利于分散相的变形分散及其与基体的粘结。

参考文献

1 Wignall G D. Structural characterization of semicrystalline polymer blends by small-angle neutron scattering. *Polymer*, 1982, 23(7): 957

2 Rajasekaran J J, Curro J G. Theory for the phase behavior of polyolefin blends: application to the polyethylene/isotactic polypropylene blend. *Macromolecules*, 1995, 28(20): 6843

3 Utracki L A, Shi Z H. Development of polymer blend morphology during compounding in a twin-screw extruder. Part 1: droplet dispersion and coalescence—a review. *Polym Eng Sci*, 1992, 32(24): 1824

4 陈勇,李炳海.柔性高分子原位成纤机理的分析. *塑料*, 2001, 30(6): 43

5 吴培熙,张留成.聚合物共混改性.北京:中国轻工业出版社,1991.

6 Pieroni P, Ercoli D, Goizueta G, et al. Impact strength and morphology of PP/LLDPE/EPDM blends: effect of elastomer viscosity and content. *J Elastomers and Plastics*, 1999, 31(1): 72

7 Paul S, Kale D D. Impact modification of polypropylene copolymer with a polyolefinic elastomer. *J Appl Polym Sci*, 2000, 76(9): 1480

8 Bains M, Balke S T, Reck D, et al. The compatibility of linear low density polyethylene-polypropylene blends: viscosity ratio plots. *Polym Eng Sci*, 1994, 34(4): 1260

9 Taylor G I. The viscosity of a fluid containing small drops of another fluid. *Proc Roy Soc (London)*, 1932, A138: 41; 1934, A146: 501

10 Cartier H, Hu G H. Morphology development of in situ compatibilized semicrystalline polymer blends in a co-rotating twin-screw extruder. *Polym Eng Sci*, 1999, 39(6): 996

11 Scott C E, Macosko C W. Morphology development during the initial stages of polymer-polymer blending. *Polymer*, 1995, 36(3): 461

CORRELATION BETWEEN THE MECHANICAL PROPERTIES AND THE MELTING FLOW RATE RATIO OF PP/PE BLENDS

Li Binghai, Chen Yong, An Feng

(College of Polymer Science and Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

ABSTRACT A series of PP (propylene-ethylene copolymer)/PE (high density polyethylene) blends with different melting flow rate ratio ($R_M = MFR_{PP}/MFR_{PE}$) were obtained by matching PP and PE with different melting flow rates (MFR). The correlations between the mechanical properties and the R_M of PP/PE were investigated. It showed that within some range of R_M , PP could be remarkably toughened and strengthened by PE. For $0 < R_M < 25$, the resulting blends exhibited the behavior of ductile-brittle transition. The tensile strength, the bending strength, the elongation at break and the notched impact strength of the most blends were all improved significantly when $5.0 < R_M < 15$, and the blends had the optimum combined property. At high R_M values ($R_M > 25$), the performance deteriorated.

KEYWORDS copolymerized PP, polyethylene, blending, melting flow rate ratio

帝人推出改性聚碳酸酯新牌号

日本帝人化成公司根据市场和用户需求,近日开发出无机填充增强新牌号 DN-1500B 系列聚碳酸酯(PC)产品。

与原无机填充增强合金牌号 TN-3800B、TN-3900B 和 TN-3900 系列牌号相比,该产品具有更优良的成型加工性能;与玻纤增强牌号比,其各向异性小,即纵向和横向力学性能差别小,且尺寸稳定性高,适于做各种办公自动化设备机架。

另外,该公司还开发出无卤阻燃 PC/PVC 合金 Multilon

TN-7000 系列新产品,与以前的无卤阻燃合金 TN-3800 系列产品比,成型时放出气体少,附着模具残余量大为减少。而且其阻燃性比以往有所提高,并具有良好的流动性,特别适于大型办公室自动化设备机架、台板等的薄壁化产品。

目前帝人化成公司 PC 产品已形成四大系列产品:增强牌号、合金牌号、阻燃牌号和特殊牌号,每系列中又细分出更多产品,如增强牌号中也有阻燃级产品。合金牌号有三种:PC/ABS、PC/PBT、其他合金,特殊牌号则包括耐折、电磁波屏蔽、光反射和特殊无机填充高刚性等 4 种产品。(周塑)