

丙烯-乙烯共聚物/乙烯-1-辛烯共聚物 层状复合材料的力学性能研究*

沈佳斌 王 明 李 姜 杜 芹 许双喜 陈光顺 郭少云**

(高分子材料与工程国家重点实验室 四川大学高分子材料研究所 成都 610065)

摘 要 利用自主设计的一套可进行微层共挤出的口模,分别制备了2层、16层、32层和64层丙烯-乙烯共聚物(PPE)/乙烯-1-辛烯共聚物(POE)交替层状复合材料。研究了制得的层状复合材料的应力-应变行为,利用等效盒子模型(equivalent box model)描述了层状复合材料与相应的常规PPE/POE共混材料力学行为的区别。通过对共挤出材料和共混材料的拉伸数据进行分析后发现,具有层状结构特别是多层结构的共挤出材料具有比共混材料更为优异的屈服和断裂伸长性能。

关键词 丙烯-乙烯共聚物, 乙烯-1-辛烯共聚物, 多层挤出, 层状结构, 力学性能

聚合物共混复合是聚合物改性和高性能化的简捷途径之一,由聚合物共混物制得的许多制品已得到了广泛应用^[1]。控制共混物的形态结构实现材料性能的设计与调控已成为聚合物领域的重要研究方向之一^[2]。然而,对共混物形态结构的控制在加工过程中常常难以实现,特别是对于大多数互不相容或部分相容的聚合物,通过普通的共混方法很难得到具有双连续相结构的共混物。共挤出技术是近年发展起来的制备聚合物复合材料的方法之一,通过共挤出,可以得到两种或多种聚合物的层状复合材料,该方法已被广泛地用于包装、器皿、电线电缆等诸多领域。然而共挤出需要多台挤出机和较复杂的口模,因而很难得到具有较多层数的复合材料^[3,4]。

近年来,微/纳米层共挤技术(micro-/nanolayer coextrusion)为共混复合材料的形态控制提供了有效途径^[5~7],它是将两种或多种聚合物通过一组分层叠加单元进行共挤出,从而形成几十乃至上千交替层的复合材料。在出模厚度不变的条件下,通过调节各组分的挤出速率以及分层叠加单元的个数,可以使挤出制品每层的厚度达到微米级直至纳米级。而这种微小尺度下层与层的叠加,可以使复合材料的某些性能超过各组分性能的相加,从而实现组分间性能的协同作用。相关实验表明,通过微层挤出制得的多层材料往往具有非常独特

的力学性能^[8~10]、阻隔性能^[11~13]、光学性能^[14,15]以及导电(磁)性能^[16,17]。

本文利用实验室自行设计的一套微纳层共挤出装置,分别制备了2层、16层、32层和64层丙烯-乙烯共聚物(PPE)/乙烯-1-辛烯共聚物(POE)交替重叠层状复合材料,研究了制得的层状共挤出复合材料的拉伸屈服和破坏行为,并通过等效串并联盒子模型描述了层状复合材料与普通的PPE/POE共混材料在力学行为上的差别。

1 实验部分

1.1 原料

丙烯-乙烯共聚物(PPE),EPS30R,密度 $0.897 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$,乙烯的质量分数为6.5%,齐鲁石化公司产品;乙烯-1-辛烯共聚物(POE),Engage 8150,密度 $0.868 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$,辛烯的质量分数为25%,美国DOW化学公司产品。

1.2 微纳共挤出设备

图1是本实验室自主设计的微纳多层共挤出装置示意图,主要有两台挤出机、共挤模头、分层叠加单元、水冷却装置、牵引装置等部分组成。两种高分子熔体分别从两台挤出机挤出,经过不同的流道在共挤模头处合并成一股两层的熔体,然后进入分层叠加单元进行切割分层,最后多层复合材料经定型口模挤出,冷却定型后制得指定层

* 2006-11-07 收稿,2007-02-27 修稿 国家重点基础研究发展计划(973 计划,项目号 2005CB623800),国家自然科学基金(基金号 50603016),高等学校博士学科点专项科研基金(基金号 20050610028)资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: jnic7702@scu.edu.cn

数的复合片材. 分层叠加单元的工作原理如图 2 所示, 两层熔体首先被分割器一分为二, 而后分别进入各自流道, 最后再通过一个叠加器合并在一起, 2 层熔体就变成了 4 层. 这样, 在流经 n 个分

层单元后, 就可以制得 $2^{(n+1)}$ 层的复合材料. 分层单元模具的设计可参见我们申请的发明专利^[18,19].

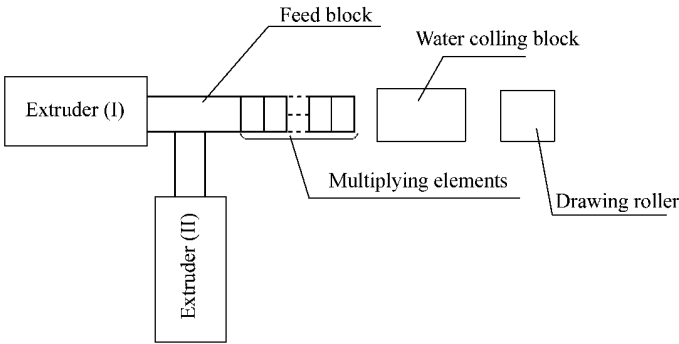


Fig. 1 Schematic diagram of microlayer coextrusion system

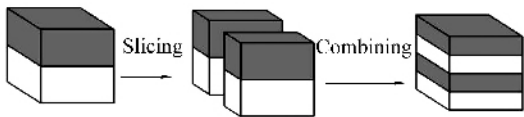


Fig. 2 Schematic diagram of multiplying elements

1.3 试样制备

层状复合材料片材的制备是将 PPE 和 POE 通过图 1 所示的多层挤出装置挤出, 通过调节两台挤出机的转速来计量两组分的含量和层厚, PPE 的挤出温度为 180℃, POE 的挤出温度为 200℃, 共挤模头的温度为 190℃. 在共挤口模上不添加分层叠加单元时, 可制得 2 层复合片材. 在共挤口模上分别添加 3, 4, 5 个分层叠加单元时, 可制得 16, 32 和 64 层交替重叠的复合片材.

共混物片材的制备是将 PPE 和 POE 按一定比例在捏合机中混合均匀后, 在双螺杆挤出机中熔融共混, 从加料口到口模的设置温度分别是 160℃, 180℃, 200℃, 200℃, 190℃, 190℃, 然后经口模挤出成片材, 供性能测试用.

1.4 测试与表征

1.4.1 SEM 分析 将 32 层 PPE/POE 复合材料横截面浸入正庚烷中刻蚀 8 min, 以刻蚀掉 POE 相, 然后进行干燥和真空喷金处理, 置于 JSM-5900LV 型(日本)扫描电镜观察刻蚀表面的层状结构. 扫描电镜照片显示出 PPE/POE 层状交替结构(图 3).

1.4.2 组分含量分析 将试样置于水和异丙醇的混合溶液中, 当试样处于悬浮状态时, 测定溶液密度, 即为试样密度, 测试温度为室温. 密度计

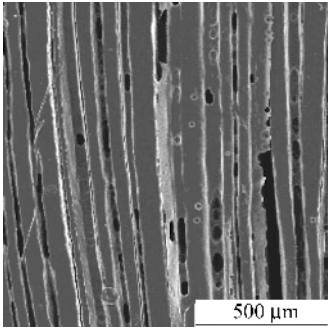


Fig. 3 SEM micrograph of PPE/POE 32-layer composite

测试范围为 0.800 ~ 0.900 g/cm³. 利用加和原理计算组分含量. POE 的体积分数 (V_{POE}) 可以通过下式求得:

$$V_{\text{POE}} = (\rho_{\text{C}} - \rho_{\text{PPE}}) / (\rho_{\text{POE}} - \rho_{\text{PPE}})$$

式中 ρ_{PPE} 为 PPE 的密度 ($0.897 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$), ρ_{POE} 为 POE 的密度 ($0.868 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$).

试样的组成和编号列于表 1 中.

1.4.3 拉伸性能测试 将样品制成哑铃型样条, 按 GB/T 16421 ~ 1996 标准在 Instron 4302 型万能材料试验机上进行拉伸测试. 每个试样测试 5 个样条, 测试结果取其平均值. 拉伸速度为 500 mm/min, 实验温度 23℃, 湿度 55%.

2 结果与讨论

由表 1 所列数据可知, 与一般 PPE/POE 共混物相比, 层状 PPE/POE 复合材料的屈服强度和断裂伸长率明显偏高, 随着复合层数的增加, 其屈服强度进一步提高, 当 POE 的用量约为 50% 时, 64 层的层状复合材料的屈服强度约是一般共混物屈

服强度的 2 倍。

由应力-应变行为曲线可以看出(图 4,图 5),在 PPE 中加入约 13% 的 POE 时,64 层层状复合材料呈现明显的高强高韧性的破坏行为(E1),其屈服强度和断裂伸长率明显高于相应的共混物(图 4) 当 POE 的体积分数达到 50% 时(如图 5),2 层(B4)和 64 层(E2)层状复合材料的屈服峰依然很明显,是高强度的弹性材料,而共混样(A5)几乎无屈服峰。

Table 1 Tensile properties of co-extruded and blended samples				
Sample code	Volume fraction of POE (%)	Yield Strength (MPa)	Elongation at break (%)	
Neat samples	PPE	0	28.0	189
	POE	100	—	> 750
	A1	10.3	24.7	232
Blends	A2	17.2	18.0	547
	A3	24.1	16.6	485
	A4	37.9	10.0	644
	A5	51.7	8.9	635
	A6	72.4	—	657
	B1	13.8	23.6	562
	B2	34.5	17.3	630
2-Layer samples	B3	44.8	15.9	695
	B4	51.7	14.0	794
	B5	65.5	10.9	810
16-Layer samples	C1	27.6	21.5	538
	C2	41.4	17.3	657
	C3	62.1	10.5	643
32-Layer samples	D1	20.7	23.3	585
	D2	58.6	10	629
	D3	79.3	4.8	618
64-Layer samples	E1	13.8	26.7	614
	E2	48.3	16.6	718
	E3	55.2	13.7	552
	E4	79.3	5.9	629

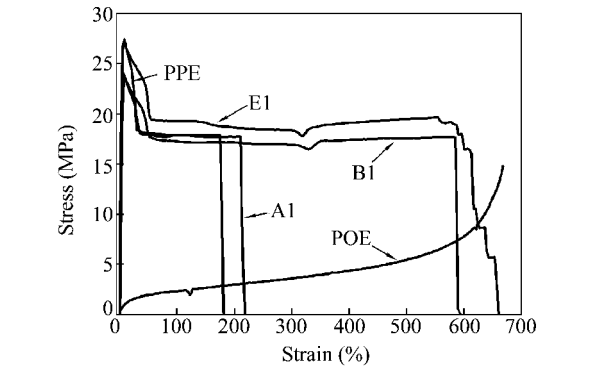


Fig. 4 Stress-strain curves of various samples with 13% POE

为了分析多组分复合体系中各组分含量对材料弹性模量、屈服强度、断裂强度等力学性能的贡献,许多研究者试图通过建立数学模型来对其进

行讨论。

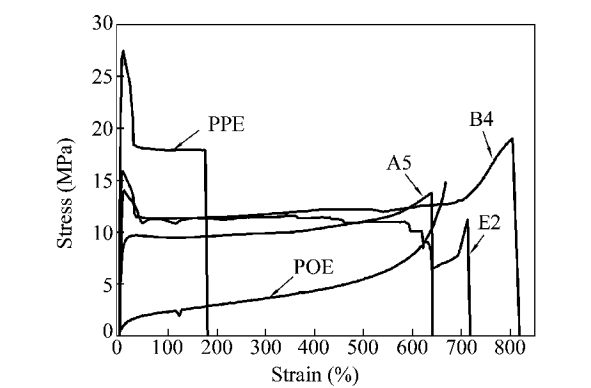


Fig. 5 Stress-strain curves of various samples with 50% POE

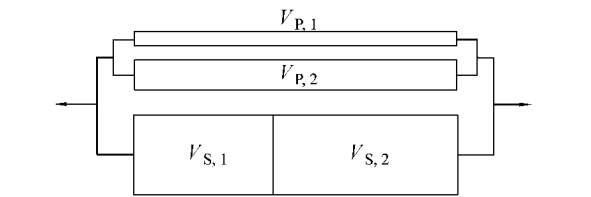


Fig. 6 Equivalent box model

等效盒子模型(equivalent box model)^[20,21](如图 6)是在 Takayanagi 的单参数盒子模型^[22]基础上建立的.Tomlins 等认为两相组分对整个复合材料而言,某些部分是以并联的形式受到拉伸力的作用(如图 6 上半部分所示),而某些区域则以串联的形式受到拉伸(如图 6 下半部分所示).并联使各组分具有相同的应变,因而它们对力学性能的贡献是满足加和原理的(如方程 1),又由于力是平行于两相界面的,故并联形式的力学性能与界面强度无关.而串联使各组分受到的应力相同,因而它们对力学性能的贡献则符合反加和原理(如方程 2),但串联形式的相界面垂直于受力方向,因而,其力学性能将受界面强度的影响。

$$M_p = (M_1 \cdot V_{p,1} + M_2 \cdot V_{p,2}) / V_p$$

1

$$M_s = V_s / [(V_{s,1} / M_1) + (V_{s,2} / M_2)]$$

2

其中,下标 1,2 分别表示相 I 和相 II ;下标 p,s 表示并联形式和串联形式 ;M 表示拉伸性能, V_p , V_s 分别是并联形式和串联形式在复合材料中的体积分数 ; $V_{p,1}$, $V_{p,2}$ 表示相 I 和相 II 在并联形式中的体积分数,而 $V_{s,1}$, $V_{s,2}$ 则表示相 I 和相 II 在串联形式中的体积分数.这几种体积分数有如下关系 :

$$V_{p,1} + V_{p,2} = V_p, V_{s,1} + V_{s,2} = V_s$$

$$V_{p,1} + V_{s,1} = V_1, V_{p,2} + V_{s,2} = V_2$$

$$V_1 + V_2 = V_p + V_s = 1$$

3

Kolarik 认为^[20],对于聚合物两相复合材料而言,如果相Ⅰ的屈服强度小于相Ⅱ的屈服强度,即 $Y_1 < Y_2$,那么,该复合材料的屈服强度(Y_c)可以用方程(4)来分析.

$$Y_c = (Y_1 \cdot V_{p,1} + Y_2 \cdot V_{p,2}) + A \cdot Y_1 \cdot V_s \tag{4}$$

其中, Y_1 和 Y_2 分别表示相Ⅰ和相Ⅱ的屈服强度; A 表示相界面的粘接强度,如果两相没有粘接,则 $A = 0$,串联部分将不会影响复合材料屈服强度的大小,如果粘接强度很强($A = 1$),以致应力可以在两相间很好地传递,那么,串联部分的屈服强度将由屈服强度较小的相决定.

但在实际应用中,要想直接确定并(串)联形式中各相的含量以及整个体系中串并联所占的比例几乎是不可能的.根据 DeGennes 和 Wu 等利用逾渗理论(percolation theory)提出的计算两相共混体系弹性模量的普适方程,Kolarik 推导出了 $V_{p,1}$ 和 $V_{p,2}$,即

$$V_{p,1} = [(V_1 - V_{1,cr})/(1 - V_{1,cr})]^{T_1} \tag{5a}$$

$$V_{p,2} = [(V_2 - V_{2,cr})/(1 - V_{2,cr})]^{T_2} \tag{5b}$$

其中, $V_{i,cr}$ 表示临界体积分数, T_i 表示临界普适常数,在三维点阵中算得的理论值约为 1.8.如果定义 $V_{p,i}$ 与 V_i 的比值为第*i*相在体系中沿受力方向上的连续程度, C_i ,那么,

$$C_1 = V_{p,1}/V_1 = [(V_1 - V_{1,cr})/(1 - V_{1,cr})]^{T_1}/V_1 \tag{6a}$$

$$C_2 = V_{p,2}/V_2 = [(V_2 - V_{2,cr})/(1 - V_{2,cr})]^{T_2}/V_2 \tag{6b}$$

显然,只有当 $V_{1,cr} < V_1 < (1 - V_{2,cr})$ 或 $V_{2,cr} < V_2 < (1 - V_{1,cr})$ 时,方程(5)和(6)才都有解,且 $0 \leq C_1 \leq 1, 0 \leq C_2 \leq 1$ 而当 $0 < V_1 < V_{1,cr}$ (或 $0 < V_2 < V_{2,cr}$)时,两相体系中只有第Ⅱ(或Ⅰ)相是连续的,即 $V_{p,1} = 0, V_{s,1} = V_1, C_1 = 0, 0 < C_2 \leq 1$ (或 $V_{p,2} = 0, V_{s,2} = V_2, C_2 = 0, 0 < C_1 \leq 1$).

而对于理想的层状材料而言,若不考虑层间的扩散作用,从几何上分析,两相将完全按并联形式受到拉伸力的作用,即 $V_{p,1} = V_1, V_{p,2} = V_2, C_1 = C_2 = 1$,因而,各相对拉伸性能的贡献应该符合加和原理.我们借助等效盒子模型和 Kolarik 方程对其力学强度进行了模拟.

图 7 是共混样和 2 层共挤出样的屈服强度与 POE 体积分数的关系曲线.图中的实线是我们在

不考虑 POE 屈服强度的情况下,用方程(4)和方程(5)拟合的共混样屈服强度随 V_{POE} 变化的曲线,从图上可以看到,该曲线较好地预测了共混样屈服强度的变化趋势.对于 2 层共挤出样而言,图中的虚线是按加和原理进行拟合的曲线,显然,实验值和预测值是比较吻合的.

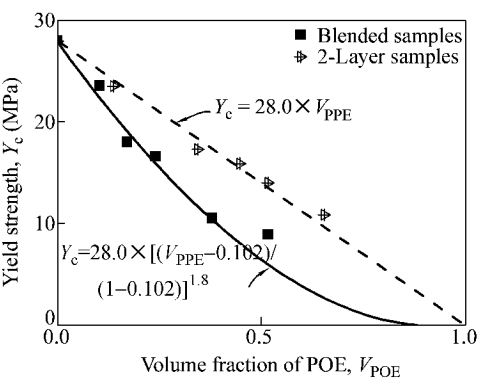


Fig. 7 The effect of volume fraction of POE on the yield strength of composites

为了进一步说明 PPE 在共混和 2 层共挤出体系中的分布情况,我们用方程(6)做出了 PPE 的连续程度(C_{PPE})随 POE 体积分数变化的曲线(图 8).从图中可以看到,对于共混样来说,随着 POE 含量的增加, C_{PPE} 值是逐渐降低的,这表明 PPE 在体系中拉伸方向上的连续性受到了破坏,并联形式所占的体积($V_{p,PPE}$)减少,串联形式的体积($V_{s,PPE}$)增加,因而也就使 C_{PPE} 越来越小于 1.至于 2 层共挤出样,POE 含量的增加对 C_{PPE} 的影响并不明显,基本都分布在 $C_{PPE} = 1$ 的附近,这说明 V_{POE} 的变化不会影响材料的层状结构,2 层共挤出样符合并联模型.

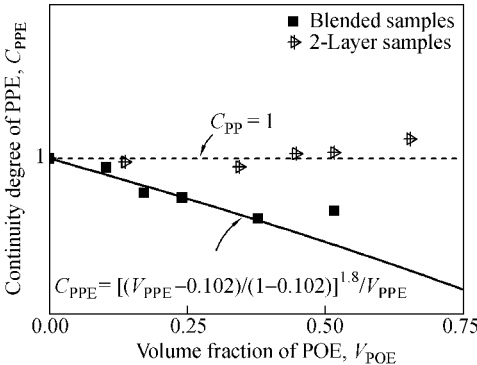


Fig. 8 The effect of volume fraction of POE on the continuity degree of PPE

图 9 是 POE 含量对 16 层、32 层和 64 层层状复合材料屈服强度的影响。从图中同样可以看到,材料的屈服强度都大致分布在按加和原理计算得到的理论值附近。这也可以说明在经过数个分层叠加单元后挤出得到的材料,仍具有较完整的层状结构。另外,我们还注意到,当 POE 含量较少时,材料的屈服强度均不同程度的高于用加和原理预测的理论值,其中 64 层的偏离最为明显。但随着 POE 体积分数的增加,偏离程度降低,实验值逐渐接近理论值。

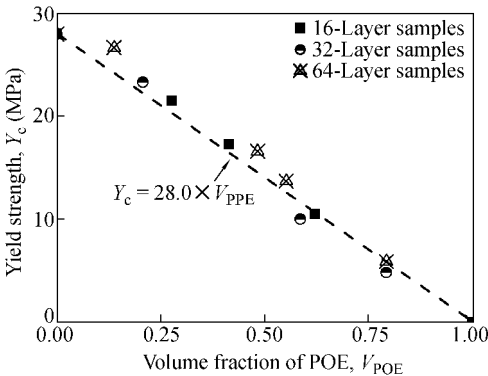


Fig. 9 The effect of volume fraction of POE on the yield strength of composites

从表 1 所列数据还可以看到,相近组分的共混样和共挤出样相比,特别是当 POE 含量不是很高时,层状复合材料的断裂伸长率普遍高于共混样,这也可以用前面的模型进行解释,即在共混体系中,PPE 和 POE 对复合材料性能的贡献包括串联形式和并联形式。而在串联形式中,当受到拉伸

力作用时,由于在力的作用方向上既有 PPE 也有 POE,因而力的传递将受到两相界面强度的影响。虽然 PPE 和 POE 的界面作用较强,但与同种相相比,这种作用也是有限的。而对 PPE/POE 层状材料而言,其断裂伸长率之所以会有如此大的提高,还与其界面间两相分子链的作用有关。当 PPE 的分子链受力开始滑移时,POE 的分子链会通过这种界面的作用阻碍滑移的发生,从而使材料的伸长率得以显著提高。但随着应变的继续增大,界面间的作用最终仍将无法避免 PPE 层的断裂,从而导致材料所受应力的降低,表现在应力应变曲线上就是多个台阶(图 4,5)。倘若此时 POE 层并没有完全被拉断,那么,当应力应变曲线降到最低点后又会逐渐上升(如图 5 中 E2 的曲线),表现为 POE 相的拉伸行为。

综上所述,通过将 PPE/POE 共混材料与具有不同层数的 PPE/POE 层状复合材料的拉伸性能进行对比后发现,用具有分层叠加单元的口模制备的多层样品具有更高的屈服强度和断裂伸长率,分析认为,在 PPE/POE 层状复合材料中,POE 层和 PPE 层始终交替出现,并且层厚和层数可调节,PPE 层能赋予复合材料高强度和高刚性,POE 层赋予复合材料很好的柔韧性,表现出即使橡胶含量高达 50% 时,复合材料仍呈现明显的塑料屈服现象,这是一般共混方法尚难达到的。这为高强高韧复合材料的制备提供了新的有效途径,同时为共混物的形态调控提供了有效方法,具有重要的应用前景。

REFERENCES

1 Paul D R,Barlow J W.J Macromol Sci Rev Macromol Chem,1980,(1) 109 ~ 168
2 Yang Hong(杨红),Wang Yong(王勇),Na Bing(那兵),Cao Wen(曹文),Li Jiang(李江),Zhang Qin(张琴),Du Rongni(杜荣妮),Fu Qiang(傅强). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2007,(3) 209 ~ 218
3 Qin Xiaonan(秦晓南),Jiang Bo(江波). China Rubber/Plastics Technology and Equipment(橡塑技术与装备),2006,(27) 1 ~ 6
4 Zhou Hongzhi(周宏志),Jiang Bo(江波),Xu Shuhua(许澍华). China Rubber/Plastics Technology and Equipment(橡塑技术与装备),2004,(30) 4 ~ 14
5 Baer E,Hiltner A,Keith H D. Science,1987,235 1015 ~ 1022
6 Mueller C D,Nazarenko S,Ebeling T,Schuman T L,Hiltner A,Baer E. Polym Eng Sci,1997,(37) 355 ~ 362
7 Jarus D,Hiltner A,Baer E. Polym Eng Sci,2001,(41) 2162 ~ 2171
8 Shin E,Hiltner A,Baer E. J Appl Polym Sci,1993,(47) 269 ~ 288
9 Schrenk W J,Alfrey T. Polym Eng Sci,1969,(9) 393 ~ 399
10 Sung K,Hiltner A,Baer E. J Mater Sci,1994,(29) 5559 ~ 5568
11 Sekelik D J,Stepanov E V,Nazarenko S,Schiraldi D,Hiltner A,Baer E. J Polym Sci B Polym Phys,1999,(37) 347 ~ 857
12 Hua Y S,Prattipati V,Mehtab S,Schiraldia D A,Hiltner A,Baer E. Polymer,2005,(46) 2685 ~ 2698
13 Liu R Y F,Hu Y S,Hibbs M R,Collard D M,Schiraldi D A,Hiltner A,Baer E. J Appl Polym Sci. 1998,(4) 1615 ~ 1642

14 Hu Y S,Rattipati V,Hiltner A,Baer E,Mehta S.Polymer,2005,(46) 5202 ~ 5210

15 Schrenk W J,Alfrey T.Coextruded multilayer polymer films and sheets (Chapter 15) .In Polymer Blends,Vol.2. Paul D R,Newman S,Eds. New York : Academic Press,1978 157 ~ 159

16 Nazarenko S,Hiltner A,Baer E. J Mater Sci,1999,(34) 1461 ~ 1470

17 Nazarenko S,Dennison M,Schuman T,Stepanov E V,Hiltner A,Baer E. J Appl Polym Sci,1999,(73) 2877 ~ 2885

18 Guo Shaoyun(郭少云),Wang Ming(王明),Shen Jiabin(沈佳斌),Xu Shuangxi(许双喜),Du Qin(杜芹) . Chinese Invention Patent(中国发明专利) . Application Number(申请号) 200610022348.6.2006-11-29

19 Guo Shaoyun(郭少云),Wang Ming(王明),Shen Jiabin(沈佳斌),Xu Shuangxi(许双喜),Du Qin(杜芹) . Chinese Practical New-type Patent(中国实用新型专利) .200620036431.4.2006-11-29

20 Kolarik J. Polym Eng Sci,1996,(36) 2518 ~ 2524

21 Kolarik J. Polymer,1996,(37) 887 ~ 891

22 Takayanagi M,Minami S,Uemara S. J Polym Sci,1964,C5 113 ~ 122

STUDY ON THE MECHANICAL PROPERTIES OF PROPYLENE-ETHYLENE COPOLYMER/ETHYLENE-1-OCTENE COPOLYMER STRATIFIED COMPOSITES

SHEN Jiabin, WANG Ming, LI Jiang, DU Qin, XU Shuangxi, CHEN Guangshun, GUO Shaoyun
(The State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering, Polymer Research Institute of Sichuan University, Chengdu 610065)

Abstract A set of microlayer coextrusion system was designed to prepare 2-layer,16-layer,32-layer and 64-layer composites.The blended materials were also prepared by conventional blending technology to study the effects of phase morphologies on properties of blends.The SEM micrographs showed that the multiplying elements acted as the function of delamination and multiplication. For investigating the mechanical properties of stratified and blended samples,an equivalent box model was introduced, and a series of corresponding tensile tests were performed. Both the theoretical and experimental results showed that with the same volume fraction of POE (V_{POE}),the stratified composites,especially multilayer samples,had higher yield strength and a comparable elongation at break comparing with those of the blends. According to stress-strain curves,it was illustrated that the yield phenomena behaved more evidently for 64-layer samples than for blends,which almost had no yield peak,when V_{POE} approached to 50% . By studying the effect of layer numbers on tensile properties,it was found that when V_{POE} was not too great,the yield strength was even larger than theoretical values acquired by an additive principle. Those distinct characteristics of multilayer materials in the aspect of mechanical properties might provide a novel approach to produce high-performance composites.

Key words Propylene-ethylene copolymer, Ethylene-1-octene copolymer (POE), Microlayer coextrusion, Stratified structure, Mechanical property