

高强超韧高密度聚乙烯/聚丙烯共混物性能与 微相分离结构的研究*

张 弓 傅 强** 申开智 蒋 龙

(四川大学高分子材料科学与工程系 成都 610065)

摘 要 在常规注射过程中,难以获得超高性能的共混体系注射制品,已有的研究表明,采用高剪切注射,可以抬高共混体系的最低临界相容温度曲线(LCST)的位置,增加相容性.当熔体进入模具后,冷却的同时相容性下降,开始相分离,相分离程度发展到某一程度即可获得高性能的制品.对于高密度聚乙烯(HDPE)、聚丙烯(PP)两组分均为结晶型聚合物的共混体系,由于其相形态与结晶形态相互制约、竞争,微相分离程度难以控制,因此对其液-液相形态与结晶过程的控制是获得共混物最终形态与性能的关键.采用振动保压注射成型技术不仅对 HDPE、PP 各自力学性能有明显的自增强作用,而且对 HDPE/PP 共混体系的力学性能也有十分明显的改善. DSC、WAXD、SEM 结果表明共混体系拉伸强度的提高主要取决于试样中串晶数量和大分子链的定向程度,而冲击强度则主要取决于两组分微观的相分离程度. 研究表明, HDPE/PP 含量为 92/8 的试样拉伸强度为 97.1 MPa, 80/20 试样的缺口冲击强度为 45.5 kJ/m², 较静态试样分别提高 4.3 倍和 9.5 倍. 采用振动填充注射技术针对某一组分可以获得高强度、高韧性的共混制品.

关键词 振动填充注射, 高密度聚乙烯, 聚丙烯, 共混, 结晶

在一般条件下多数高分子共混物是热力学不相容的多相体系,而完全相容的两组分共混,通常只能得到两组分性能加和平均值的共混材料.通过剪切作用下的液-液相分离控制共混物的微相分离程度与形态是获得高性能高分子共混材料的重要途径,国外已有不少报道^[1~4],但主要集中在两组分均为非晶聚合物体系,如 PC/ABS,或仅有一组分为结晶聚合物,如 PP/EPR^[5,6].对于两组分均为结晶聚合物的体系,液-液相形态与结晶的相互制约与竞争是控制共混物最终形态与性能的关键因素,因为如果两组分在熔点以上为液-液相容体系,则最终形态将由两组分分别结晶引起的相分离控制,即由结晶动力学和分子扩散速率决定;如果两组分形成共晶(Cocrystallization),将得到固态下完全相容的体系.如果两组分在熔点以上为液-液相分离,降温时,两组分将分别在各自的相区内(Domain)结晶,最终的形态主要由液-液相分离的程度决定.

本文在以往采用振动保压技术控制纯 PP、纯 PE 晶体形态与取向的研究基础上,对 HDPE/PP 共混体系在高剪切作用下相形态、晶态、取向控制方法与技术进行了较深入的探讨.

1 实验部分

1.1 材料

高密度聚乙烯 HDPE(7006A 齐鲁石化,熔体指数 6.8g/10min),聚丙烯(共聚 PP,韩国 1250,熔体指数 1.6g/10min).

1.2 设备及制样方法

TSSJ-25 同向双螺杆挤出机(成都晨光化工研究院生产)制备共混物, SZ-100g 型普通型塑料注射机(南宁第二轻工机器厂生产)注射成型样条,样条为符合 ASTM638M 标准的哑铃形试样,试样试验段尺寸为 40.0mm×6.0mm×3.5mm. 注塑模具及振动填充装置见文献[7~9]. 拉伸强度在 Shimadzu AG-10TA 万能电子拉力机上测量,用悬臂梁冲击测试法进行缺口冲击实验,实验温度为 20℃,因试样测试段有效尺寸不符合标准规范,故测试结果仅作相对比较使用. 在厚度为 3.5mm 的试样侧面中部进行机械缺口加工,缺口为 45°,底部曲率半径 0.25±0.025mm,缺口处试样的剩余厚度为 2.0±0.10mm,缺口冲击强度实验及计算方法同 Izod 标准方法. 用 D/MAX-ⅢA 型 X-射线衍射仪研究试样的晶体结构,在 Perkin-

* 1999-02-01 收稿, 1999-06-09 修稿; 国家自然科学基金(基金号 59773025)及香港蒋氏工业慈善基金(基金号 RC96105)资助项目;

** 通讯联系人

Elmer DSC-2 上进行 DSC 测试,升温速度 10℃/min. 共混体系试样冲击断面喷金处理后,用 Hitachi X-650 型扫描电镜观察断面形貌.

注塑及振动保压实验的工艺参数注射机注射压力 120MPa,占最大注射压力的 90%,注射速度 80cm³/s,占最大流量的 90%. 注射机保压压力 50MPa,模具温度为 25℃,口模温度 190℃,热流道板温度 200℃,振动保压施压小活塞压力为 2.5MPa,活塞进退频率 0.3Hz,振动保压熔体最高压力 20MPa,冷却保压时间 2.0min.

2 结果与讨论

2.1 振动保压对 HDPE/PP 共混体系力学性能的改进

HDPE/PP 共混体系在静态和振动保压剪切力场中的结果见图 1 和图 2. 对于静态保压试样,拉伸强度从纯 HDPE 的 24.7MPa 缓慢上升到纯 PP 的 35.2MPa,呈近似线性上升趋势,在 PP 含量为 8% 和 15% 处出现回落. 静态试样的缺口冲击强度在 PP 含量为 20% 内随 PP 含量呈缓慢上升趋势,随后缓慢增加至 90% 处的最高值 18.0kJ/m²,在 95% 处出现下降,后反弹,再下降至纯 PP 对应的 3.7kJ/m².

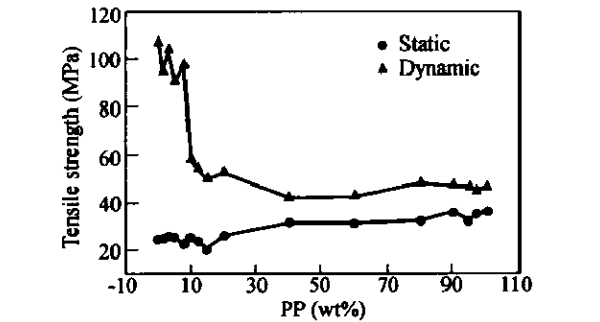


Fig. 1 Tensile strength of HDPE/PP blend versus PP content

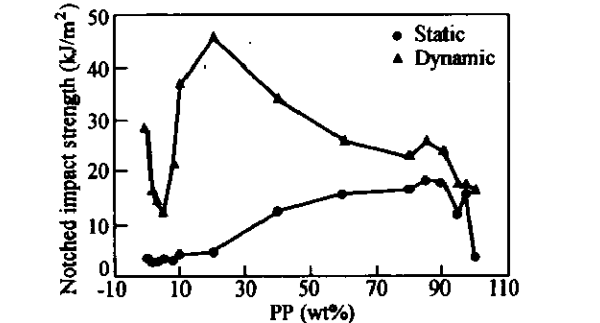


Fig. 2 Notched impact strength of HDPE/PP blend versus PP content

对于振动保压试样,当 PP 含量在 8% 以内时,拉伸强度从纯 HDPE 的 106.3MPa 振荡下行至 97.1MPa,然后急剧下降至 PP 含量 15% 对应的 49.7MPa,之后拉伸强度随 PP 含量变化不大. 缺口冲击强度从纯 HDPE 的 28.2kJ/m² 急剧下降至 PP 含量为 5% 对应的 12.2kJ/m²,之后迅速回升至 PP 含量为 20% 对应的最高值 45.5kJ/m²,后下降,在 90% 处稍有回升,再下降至纯 PP 对应的 16.3kJ/m².

2.2 静态保压试样 DSC、WAXD、SEM 结果与力学性能的关系

HDPE/PP 不同组分静态及振动保压试样 DSC 曲线如图 3、图 4 所示,HDPE/PP 含量为 90/10 静态及振动保压试样剪切层、芯层 WAXD 曲线如图 5 所示,80/20 试样的 SEM 照片如图 6 所示.

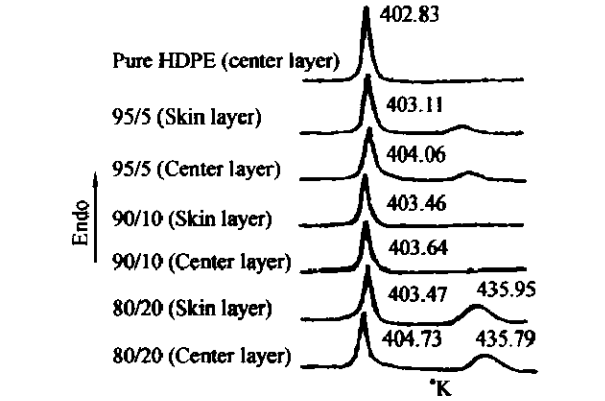


Fig. 3 DSC endotherms of HDPE/PP blends prepared by static packing

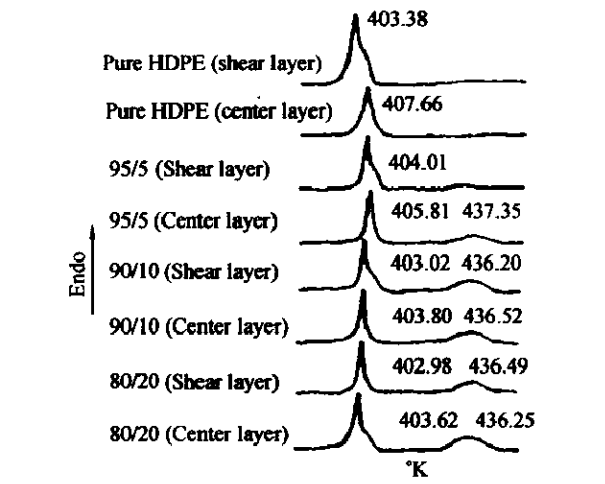


Fig. 4 DSC endotherms of HDPE/PP blends prepared by oscillating packing

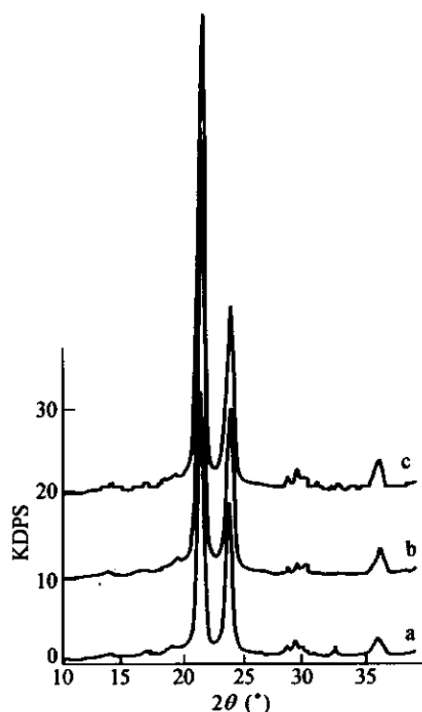


Fig. 5 WAXD curves of HDPE/PP(90/10 wt%) specimen
a) In shear layer prepared by oscillating packing
b) In center layer prepared by static packing
c) In center layer prepared by oscillating packing

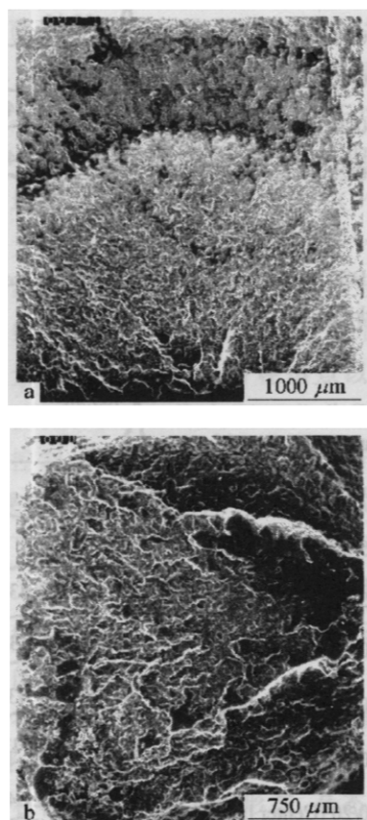


Fig. 6 SEM micrograph of notched impact split surface of the HDPE/PP(80/20 wt%) specimen
a) Static packing
b) Oscillating packing

从图3中可以看到静态纯HDPE的DSC曲线具有一个熔融峰,对应的峰值温度为402.8K(129.8℃)。随着PP含量的增加,总体趋势表现为HDPE对应的焓值逐渐降低,PP对应的焓值逐渐增加,其变化同组分含量之间基本为线性关系,但有一明显例外出现在HDPE/PP含量为90/10处。因为从HDPE/PP含量为95/5试样的DSC曲线中已经可以看到PP的熔融峰,其焓值为3.36J/g,则在90/10处PP的熔融峰应该面积增加、焓值更高,但熔融峰却消失了。观察HDPE的DSC曲线,其焓值为188.91J/g,接近纯HDPE的焓值192.50J/g,比HDPE/PP为95/5焓值177.20J/g更高。这说明10%的PP中绝大部分可能参与了HDPE的结晶过程,HDPE与PP是否形成了共晶结构,还需进一步验证,此时力学性能提高很少。随着PP含量的进一步增加,PP的熔融峰再次出现,其DSC焓值逐渐升高。HDPE的焓值除在纯HDPE处与10%处的焓值接近处,其余均呈线性下降趋势,说明PP与HDPE的相分离程度增加,对应试样的拉伸强度和冲击强度按低于线性加和平均值的方式缓慢增加。

从HDPE/PP组分为80/20静态试样冲击断面SEM照片图6a中可见,出现了纯HDPE和PP断面没有的多层结构。在以前的聚烯烃自增强研究中^[8-10]发现多层结构只出现在振动剪切试样的剪切层中,是振动剪切引起的分层冷却现象的宏观表现,静态试样中不存在该结构^[10]。此多层结构的出现是高压、高剪切注射成型条件所引起的不同应力场的宏观表现。在相邻的不同应力强度区域间界面结合薄弱,缺陷集中,所以拉伸强度和缺口冲击强度均较低。

2.3 振动保压试样力学性能与DSC、WAXD、SEM曲线的关系

振动保压成型试样的DSC曲线如图4所示。其纯HDPE的剪切层DSC曲线同静态试样相比出现了一个明显的突起部分,使熔融峰底部加宽。此情况的出现是因为HDPE的大分子链在振动应力场中被诱发生成了串晶结构,通过分峰计算可以看到串晶峰的峰值温度在407K(134℃)附近。由于剪切层冻结快,串晶结构数量不多,主要为被大量细化的球晶结构,使试样的剪切层宏观状态表现为透明状态,断裂方式为韧性断裂。对比图4中纯HDPE试样芯层的DSC曲线,只有一个峰,峰值温度为407.66K,因为芯层中大分子链最

后冻结,剪切过程可以持续到较长时间,所以串晶结构最为完善,晶粒粗大,宏观表现为不透明,断裂方式为脆性断裂,该结构导致 HDPE 振动保压成型试样拉伸强度大幅提高。

当 PP 含量为 5% 时,剪切层中 HDPE 的 DSC 峰底部出现加宽现象,而 PP 的 DSC 峰很微小,峰变宽现象并不明显,向高温方向偏移很小,所以我们认为此时 HDPE 串晶含量不高。由于该 PP 为共聚级,大分子链中含有乙烯嵌段成分,更容易参与 HDPE 的结晶过程,在冷却过程中 PP 先期结晶成为晶核,作为成核剂诱导 HDPE 附在其上进行结晶。极少量的 PP 球晶干扰了 HDPE 大分子链在剪切力场中生成串晶的进程,芯层中 HDPE 的 DSC 曲线上没有发现峰变宽现象,但 PP 的 DSC 峰已经可以看到,其焓值为 2.27 J/Gram ,峰值温度为 437.35K 。这是因为芯层的冷却较为缓慢,PP 在剪切应力的作用下,结晶过程延长,对 HDPE 大分子链的结晶过程干扰更为明显,HDPE 在结晶过程中将没有形成晶核的 PP 排挤出来,出现了晶区的微相分离。HDPE 与 PP 出现的这种微相分离,使共混体系的冲击强度开始得到改善。

当 PP 含量增加到 10% 时,剪切层中 HDPE 的 DSC 曲线底部又出现了明显的突起,峰底部明显变宽,同时 PP 的 DSC 曲线面积增加,焓值为 2.90 J/Gram ,峰值温度为 436.2K 。此含量的 PP 对 HDPE 大分子链串晶生成数量的贡献较 5% 时要更多一些,一部分 PP 成为了晶核,参与了 HDPE 的结晶过程,另一部分与 HDPE 呈微相分离关系。对比图 5 中 WAXD 曲线 a 和 b 可以发现:剪切层的大分子取向程度低于静态试样的取向程度,这也证明了少量的 PP 干扰了 HDPE 的取向过程,降低了 HDPE 大分子链的取向程度。

从振动保压试样芯层 WAXD 曲线图 5c 中可以看到,HDPE 衍射峰的强度最高,大分子链取向

程度最高,结合 DSC 结果,我们认为此含量的振动保压试样芯层中,主熔融峰为 HDPE、PP 串晶结构中附着在晶轴上产生的片晶、球晶的熔融峰。这可以从图 5c 中 HDPE 衍射峰面积最大得到证实,振动保压试样剪切层的 DSC 峰底部突起部分则是串晶中由伸直链晶体组成的晶轴的熔融峰。在振动保压试样的 WAXD 曲线中,均可以看到 PP 的特征峰(图 5a,5c),但静态试样中 PP 的特征峰则十分微弱(图 5b),这说明振动保压可以使 PP 同 HDPE 在宏观层次上实现相分离,结合试样的 WAXD 峰变宽和 DSC 峰分离现象,可以推论 PP 和 HDPE 在晶体这一微观结构层次上可能既产生了共结晶,又实现了晶区间的微相分离。

图 6a、6b 是 HDPE/PP 组分为 80/20 的振动保压和静态试样冲击断面全景扫描电镜照片,可见振动保压试样剪切层中的应力分层宏观现象消失了。这一现象表明,研究中采用的低压振动保压方式可以降低 HDPE 和 PP 的应力场区域宏观分离程度。从图 1 和图 2 中可以看到在 HDPE/PP 为 95/5 至 80/20 区域内,振动保压试样的拉伸强度和缺口冲击强度大幅提高,在组分为 20/80 和 10/90 区域也有类似结果,但幅度较小。随着 PP 含量的增加,相分离程度逐渐增大,而与之对应的拉伸强度处于中部低值,冲击强度下降明显,剪切流动层分布不断加宽,使芯层变为细线或消失。

共混体系拉伸强度的提高取决于试样中串晶数量和大分子链定向程度,而冲击强度则取决于两组分相分离的程度。这种相分离程度包含两个方面的内容,即宏观的两相分离和由液-液相分离程度决定的晶区间的微相分离。共混体系的宏观相分离可以有效地吸收冲击能量,达到增韧的目的,但是却使拉伸强度降低,这是共混改性中最普遍的问题,而利用振动保压剪切力场则可以针对某一组分较好地控制其晶区间的微相分离,实现既增强、又增韧的目的。

REFERENCES

- 1 Hindawi I A, Higgins J S, Weiss R A. *Polymer*, 1992, 33: 2522~2529
- 2 Sovboda P, Kressler J, Inoue T J. *Macromol Sci, Phys*, 1996, B35: 505~525
- 3 Inoue T. *Polymer*, 1995, 36: 87~91
- 4 Kamoto M. *Polymer*, 1995, 36: 87~91
- 5 Wu S J. *Appl Polym Sci*, 1988, 35(2): 549~560
- 6 Wang C L, Wang S J, Qi Z N. *J Polym Sci, Polym Phys*, 1996, 34(1): 193~199
- 7 Shen Kaizhi(申开智), Guan Qing(官青). *Application of Engineering Plastics(工程塑料应用)*, 1995, 23(1): 12~14
- 8 Guan Qing, Shen Kaizhi. *Journal of Applied Polymer Science*, 1995, 55: 1797~1804

9 Guan Qing(官青), Shen Kaizhi(申开智). *Acta Polymerica Sinica*(高分子学报), 1996, (3): 378~380

10 Zhang Gong(张弓), Jiang Long(蒋龙), Shen Kaizhi(申开智), Guan Qing(官青). *Acta Polymerica Sinica*(高分子学报), 1998, (5): 591~594

THE HIGH MECHANICAL PROPERTIES AND MICRO-PHASE SEPARATION OF HIGH DENSITY POLYETHYLENE AND POLYPROPYLENE BLENDS

ZHANG Gong, FU Qiang, SHEN Kaizhi, JIANG Long

(*Department of Polymer Material Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065*)

Abstract The improvement of mechanical properties of high-density polyethylene (HDPE) and polypropylene (PP) blends was studied by controlling the phase compatibility versus phase separation. In the original injection molding processes, super mechanical properties of blend specimens have not been got easily. Researches have been carried out in injection molding with high shear injection conditions. It has been pointed out that the compatibility of blends will increase under the strong shear in injection processes due to the raise of LCST curve. After the melt is injected into the cold mold, its temperature and compatibility decrease simultaneously, phase separation takes place and becomes frozen in the specimen. High mechanical properties will be got when the phase separation develops to some extent, but it is difficult to control the phase compatibility and separation. The special method of oscillating packing injection molding under low pressure provides a condition to control the phase separation degree. Because the phase morphology and crystal morphology of HDPE/PP blends compete with each other, it is difficult to control the micro-phase separation. In this paper, the fine structure combined with the micro-phase separation and orientation were controlled by using that special injection method and high strength and high toughness blends were obtained. DSC and WAXD results indicate that the improvement of tensile strength is dependent on the number of shish-kebab crystals and the degree of macromolecule orientation caused by the oscillating packing injection molding. SEM results indicate that the impact strength is dependent on the degree of macro- and micro-phase separation. The high tensile strength 97.1MPa and high toughness 45.5kJ/m² of HDPE/PP blends were achieved when the PP content in the blends was 8% and 20%, respectively. Which are 4.3 times and 9.5 times as high as the corresponding values of their static specimens respectively. The future work will be carried out to investigate the phase morphology and crystal morphology as well as the possibility of cocrystallization of PP and HDPE under oscillating packing injection conditions.

Key words Oscillating packing injection, HDPE/PP blends, Phase separation, Crystallization