



Research  
Polymer Engineering—Article

## 面向塑料回收的工业级PP/PE物理合金化技术

瞿金平<sup>\*#</sup>, 黄照夏<sup>#</sup>, 杨智韬<sup>#</sup>, 张桂珍, 殷小春, 冯彦洪, 何和智, 晋刚, 吴婷, 何光建, 曹贤武

National Engineering Research Center of Novel Equipment for Polymer Processing & Key Laboratory of Polymer Processing Engineering of the Ministry of Education & Guangdong Key Laboratory of Technique and Equipment for Macromolecular Advanced Manufacturing, School of Mechanical and Automotive Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 10 July 2020

Revised 24 August 2020

Accepted 6 February 2021

Available online 14 August 2021

#### 关键词

聚丙烯

聚乙烯

物理合金化

蜂窝结构

### 摘要

聚丙烯(PP)和聚乙烯(PE)在日常生活中无处不在。但PP和PE的相容性较差,通过简单熔融共混难以制备具有良好力学性能的合金,为废弃PP、PE的回收再利用带来难题。此外,由于可能存在的环境污染问题,传统的添加相容剂诱导增容的方法也难以得到广泛应用。在本文中,受到中国传统榨油方法的启发,我们报道了一种简单的、可工业化的无添加制备高度取向蜂窝结构PP/PE二元共混物的新技术。由于独特的蜂窝结构,共混物的力学性能高于其亲系材料,也高于采用传统密炼机制备的样品。因此,本文报道的方法不仅可以应用于不相容聚合物体系的物理增容,也可以为无添加、免分拣的废旧塑料回收提供一种新路径。我们期待通过该技术可以实现废弃塑料环境友好且可持续的循环高值利用。

© 2021 THE AUTHORS. Published by Elsevier LTD on behalf of Chinese Academy of Engineering and Higher Education Press Limited Company. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

## 1. 引言

自第二次世界大战首次使用塑料以来,其因价格低廉、高性能、低密度和易加工等优点得到广泛应用,极大地改变了现代生活。然而,最近情况发生了改变,曾经“高值”的塑料不再被认为是金属基材料的轻质化替代。相反,由于良好的化学稳定性导致了严重的后处理问题,塑料被认为是环境污染源之一。目前已经有大量组织表达了对海洋塑料污染的担忧,并指出处理废弃塑料污染问题的难度。其中,由于对环境和人类健康的潜在残留危害,自2020年起,一次性塑料餐具和包装在中国海南省被禁止使用。

尽管多地已采取措施,限制塑料使用,用以解决塑料污染问题,但收效甚微。除此之外,这种限制增量的方式也无法解决目前已经被生产且正在服役中的塑料所造成的污染问题。据报道[1],目前全球未经妥善处置的废弃塑料存量高达57亿吨,造成了严重的环境负担。因此,如何处理如此大量的废弃塑料存量成为学术界和工业界共同面对的难题。

目前,废弃塑料的回收再利用备受关注,原因是该方法可以完美解决这一全球性环境问题。然而,考虑到大多数聚合物之间相容性较弱,如何使不相容的聚合物共混物增容,为高质高效回收再利用带来了巨大的挑战。例如,作为生产量和使用量最大的常规塑料[2],废弃聚丙烯

\* Corresponding author.

E-mail address: [jpqu@scut.edu.cn](mailto:jpqu@scut.edu.cn) (J. Qu).

# These authors contributed equally to this work.

(PP) 和聚乙烯 (PE) 的高值回收再利用一直以来都是业界关注的重点。虽然 PP 和 PE 具有相似的化学结构, 但由于它们之间存在着较大的分子量、分子量分布和晶体结构的差异, 使得两者简单共混时出现严重的相分离现象, 从而导致较差的力学性能。尽管已经有大量关于通过调控 PP 和 PE 相容性以提升其界面强度来实现共混物性能增强的研究, 但是至今为止, 回收废弃混杂 PP 和 PE 的最好方法仍为分选或者添加相容剂[3]。

尽管将混杂废弃物分拣成单一组分的废弃聚合物在工业中被广泛应用于废旧塑料回收, 但是这种方法不仅成本较高而且效率低下[4]。由于分选成本过高且可行性不佳, 在各种塑料再生技术[5-7]中, 将多组分废弃塑料与相容剂混合增容被认为是解决废弃塑料污染的另一途径。在这一领域, 目前已经取得了显著的成果, 多种相容剂被研究人员合成以提升 PP 和 PE 的相容性, 从而实现混合物增容[3-4]。最近, Eagan 等[2]通过针对性合成 PP/PE 嵌段共聚物, 实现了 PP/PE 合金的高效增容和性能强化。尽管取得了一些进展, 但这些添加剂高昂的成本、潜在的毒性以及实验室小规模制备的低效率仍然限制了废旧塑料规模化回收。因此, 高效且环保地制备高性能的 PP/PE 合金仍极具挑战。此外, 根据目前学界对不相容聚合物增容机制的理解, 化学添加剂是必不可少的。然而, 考虑到工业可行性以及环境友好性, 采用物理手段制备高性能 PP/PE 合金相比化学手段来说更有益处。

为了能够通过物理手段制备高性能 PP/PE 合金, 我们从中国古老手工技术中获得了灵感。作为中国明代著名的科学先驱, 宋应星在《天工开物》中介绍了多种传统的日常制造技术[8], 其中详细介绍了中国古法榨油的过程, 即对大豆施加循环瞬时压力从而得到大豆油。受到该方法的启发, 我们尝试在聚合物共混物中引入循环瞬态压力, 从而实现对其结构和性能的精准调控。在本文中, PP 和 PE 被选择作为研究对象来探究循环瞬态压力的影响。如图 1 所示, 我们提出了一种可用于工业规模化生产的瞬态应力加工 (ISTSP) 新技术, 通过自制的偏心转子挤出机 (ERE) 产生循环瞬态压力, 在无需任何添加剂的条件下实现 PP/PE 物理合金化。ERE 的详细说明见附录 A 中的图 S1。

## 2. 实验部分

### 2.1. 原料

PP 的牌号为 FC801 (中国石油化工股份有限公司生产), 熔融指数 (MFI) 为  $8.0 \text{ g} \cdot (10 \text{ min})^{-1}$  ( $230 \text{ }^\circ\text{C}$ ,

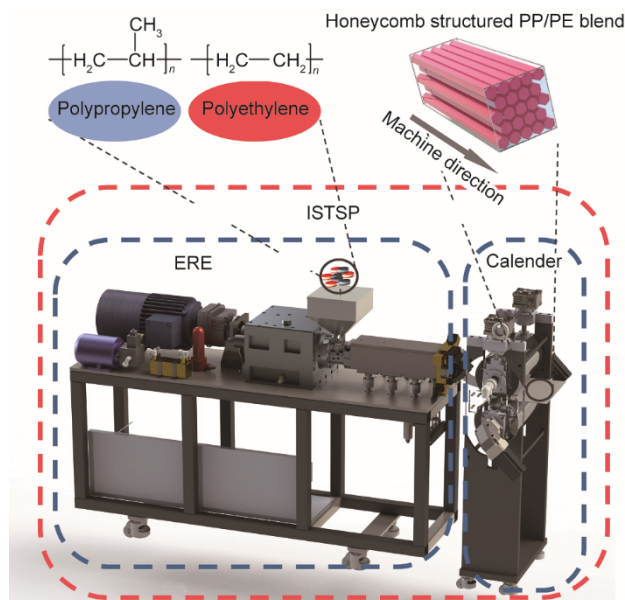


图 1. 基于 ISTSP 技术的 PP/PE 物理合金化示意图。

2.16 kg, ASTM D-1238)。PE 的牌号为 HMA-025 (德国埃克森美孚公司生产), MFI 为  $8.2 \text{ g} \cdot (10 \text{ min})^{-1}$  ( $190 \text{ }^\circ\text{C}$ , 2.16 kg, ASTM D-1238)。所有材料均未作任何处理。

### 2.2. 基于 ERE 的 PP/PE 共混物制备

在加工之前, PP 和 PE 粒料均采用真空烘箱进行干燥以去除其中可能存在的水分。随后按照 50/50 的质量比混合后加入挤出机喂料口。实验过程中, 挤出机从进料口到口模的温度分别设置为  $140 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $220 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $220 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $215 \text{ }^\circ\text{C}$ , 挤出速度保持为  $50 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ , 口模为 1 mm 厚的片状模头, 冷却方式为冷却水冷却。为了研究在平行于挤出方向 (MD) 和垂直于挤出方向 (TD) 上结构的区别, 分别沿着 MD 和 TD 方向进行扫描电子显微镜 (SEM) 样品的切割制备。

### 2.3. 基于剪切流变的 PP/PE 共混物制备

为了对比 ISTSP 技术与传统挤出成型技术的区别, 采用剪切流变仪[德国 Brabender 密炼机 (MIX)]进行对照组样品的制备。与 ERE 样品的制备方式一致, 在共混前, PP 和 PE 粒料采用真空烘箱进行干燥, 然后以 50/50 的质量比进行混合后加入密炼机进行共混。密炼机加工条件: 温度为  $190 \text{ }^\circ\text{C}$ , 密炼机转子转速为  $50 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ , 共混时间为 8 min, 共混后所得的 PP/PE 共混物浸入冷水中进行冷却。在制备过程中, PP/PE 共混扭矩-时间关系被记录在附录 A 中的图 S2 中。后续 SEM 表征和力学测试的样品为在 45 MPa 和  $190 \text{ }^\circ\text{C}$  条件下模压 6 min 制得的。

### 2.4. 表征

PP/PE 合金的形貌采用场发射扫描电镜 SEM (3700 N,

Hitachi, Japan) 进行观测, 工作电压和距离分别为 5 kV 和 13 mm。在表征前, 样品被浸入液氮中至少 30 min, 然后进行冷冻脆断, 最后喷金。PP/PE 合金中分散相和连续相尺寸及其分布采用 ImageJ 软件进行分析。对于每个样品, 从 5~10 张 SEM 图像中选择至少 100 个随机计数, 确定其尺寸平均值。

PP/PE 合金的微观形貌及其模量采用原子力显微镜 (AFM; Dimension FastScan AFM, Bruker, USA) 在量化纳米力学 (QNM) 模式下测得, 测试过程中所使用的探针的弹性系数为  $138 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$ , 数据采用 Nanoscope 软件进行分析。

制品的取向情况采用傅里叶变换红外 (FT-IR) 光谱仪 (Nicolet Nexus 670, Thermal Scientific, USA) 在偏光透射模式下进行。扫描次数为 64 次, 扫描范围为  $400\sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ , 分辨率为  $8 \text{ cm}^{-1}$ 。

拉伸性能采用 Instron 万能试验机 (5566, Instron, USA) 进行表征, 在室温下进行, 拉伸速度为  $20 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ 。试样为标准哑铃型拉伸样条, 尺寸如附录 A 中的图 S3 所示。对每个样品, 至少测试 4 根样条以获得拉伸性能平均值。

动态热力学性能分析采用美国 TA 公司的动态热力学分析仪 (DMA) Q800 进行测试。测试采用拉伸模式, 测试频率为 1 Hz, 温度范围为  $-70\sim 100 \text{ }^\circ\text{C}$ , 加热速率为  $3 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。试样尺寸为  $35 \text{ mm}\times 10 \text{ mm}\times 1 \text{ mm}$  (见附录 A 中的图 S3)。

热重分析 (TGA) 使用德国 Netzsch 公司的 TG 209 分析仪在  $30\sim 600 \text{ }^\circ\text{C}$  温度范围及氮气气氛下进行, 加热速率为  $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , 试验样品质量为  $6\sim 10 \text{ mg}$ 。

### 3. 结果与讨论

采用不同方法制备的 PP/PE 共混物相形态如图 2 (a) ~ (c) 所示。根据文献[4,9-10]报道, 由于较弱的相容性和较差的界面黏着力, PP/PE 共混物通常呈现连续-分散结构或共连续结构。与文献报道一致, 基于稳态剪切流场的密炼机制备的 PP/PE 共混物表现出典型的共连续结构, 如图 2 (a) 所示。与由密炼机制备的样品不同, 采用 ISTSP 技术制备的 PP/PE 合金 (ISTSP PP/PE) 表现出完全不同的相形态。在 TD 方向[图 2 (b)], ISTSP PP/PE 呈现出高度有序且类似蜂窝结构的六边形结构。

据我们所知, 这是首次在 PP/PE 合金或任何其他聚合物合金中获得这种蜂窝形态的报道。众所周知, 在自然界中蜜蜂可以在蜂巢中构筑大量六边形棱柱状结构。除了蜂

窝, 在植物[11]、人体[12]和各种天然材料[13]中也观察到了类似的六边形蜂窝结构。受这种自然进化结构的启发, 研究人员发现蜂窝结构能够以最小的材料密度表现出优异的力学性能。除此之外, 蜂窝结构还具有一些额外的功能优势, 如光学特性、导电和导热等[14]。由于蜂窝结构表现出优越的拓扑结构优势, 研究人员开发了多种方法制造人造蜂窝[15]。然而, 以上报道均处于实验室阶段, 制造规模较小和效率较低, 且主要依赖化学处理, 极大地限制了人造蜂窝的推广和应用[16]。与目前文献报道的先进人造蜂窝工艺较低的产量 (一次产出 7 g) 相比, ISTSP 采用的是工业级挤出机, 使用直径为 40 mm 的转子可每小时产出超过 80 kg 的人造蜂窝状 PP/PE 共混物, 且无需任何添加剂。基于以上分析, 我们认为 ISTSP 可以高效地且以工业化规模制造有机人造蜂窝, 而且相比现有的制造工艺更加简单和高效。

此外, 根据图 2 (b) 中 SEM 图像, 可以测得 ISTSP 技术制备的蜂窝结构 PP/PE 合金的平均蜂窝壁厚和孔径分别为  $(100 \pm 25) \text{ nm}$  和  $(680 \pm 264) \text{ nm}$  [图 2 (d)], 表明所制备的人造蜂窝结构为纳米尺度。图 2 (e) 所示的 ISTSP PP/PE 合金模量图像 (QNM 模式[17]) 进一步证实了纳米尺度蜂窝结构的形成。此外, 由于 PP 和 PE 的模量不同, QNM 模量图能够清楚地区分人造纳米蜂窝结构中的蜂窝芯和蜂窝壁分别为 PP 相和 PE 相。

通过对 ISTSP PP/PE 样品沿 MD 方向的低温淬断面进行分析, 可以发现存在大量高度有序排列的纤维, 如图 2 (c) 所示。利用偏振 FT-IR 计算可得 PP 纤维的总体取向度约为 25%、晶区取向度约为 32% [共混物中 PP 和 PE 的结晶信息见附录 A 中的 S1 部分和图 S4 (a)、(b)], 进一步确认了共混物中高度取向结构的形成。除 PP 相外, 偏振 FT-IR 光谱显示  $920 \text{ cm}^{-1}$  和  $930 \text{ cm}^{-1}$  特征峰沿不同偏振角度呈现不同的强度 (见附录 A 中的图 S5), 表明共混物中 PE 相也存在取向。除高度取向结构外, 统计表明图 2 (c) 的 SEM 中的纤维长度均超过  $100 \text{ }\mu\text{m}$ , 可以计算得到纳米尺度蜂窝结构 PP/PE 合金中的蜂窝芯长径比大于 150。根据文献调研, 发现这是首次报道具有高度定向、高长径比纳米尺度蜂窝结构的 PP/PE 共混物, 表明该样品可能会在导电、导热等领域具有良好的拓扑学优势。

上述表征表明, 通过使用 ISTSP 技术能够以工业化规模制备具有高度取向、纳米尺度蜂窝结构的 PP/PE 共混物。接下来对其形成机制进行研究。在图 3 中, 提出了由 ISTSP 技术提供的拉伸流场下高取向纳米蜂窝结构的可能形成机制。图 3 (a) 为 ISTSP 中转子的工作过程 (详细信息见参考文献[18-19]): 在 ERE 运行过程中, 转子处于绕

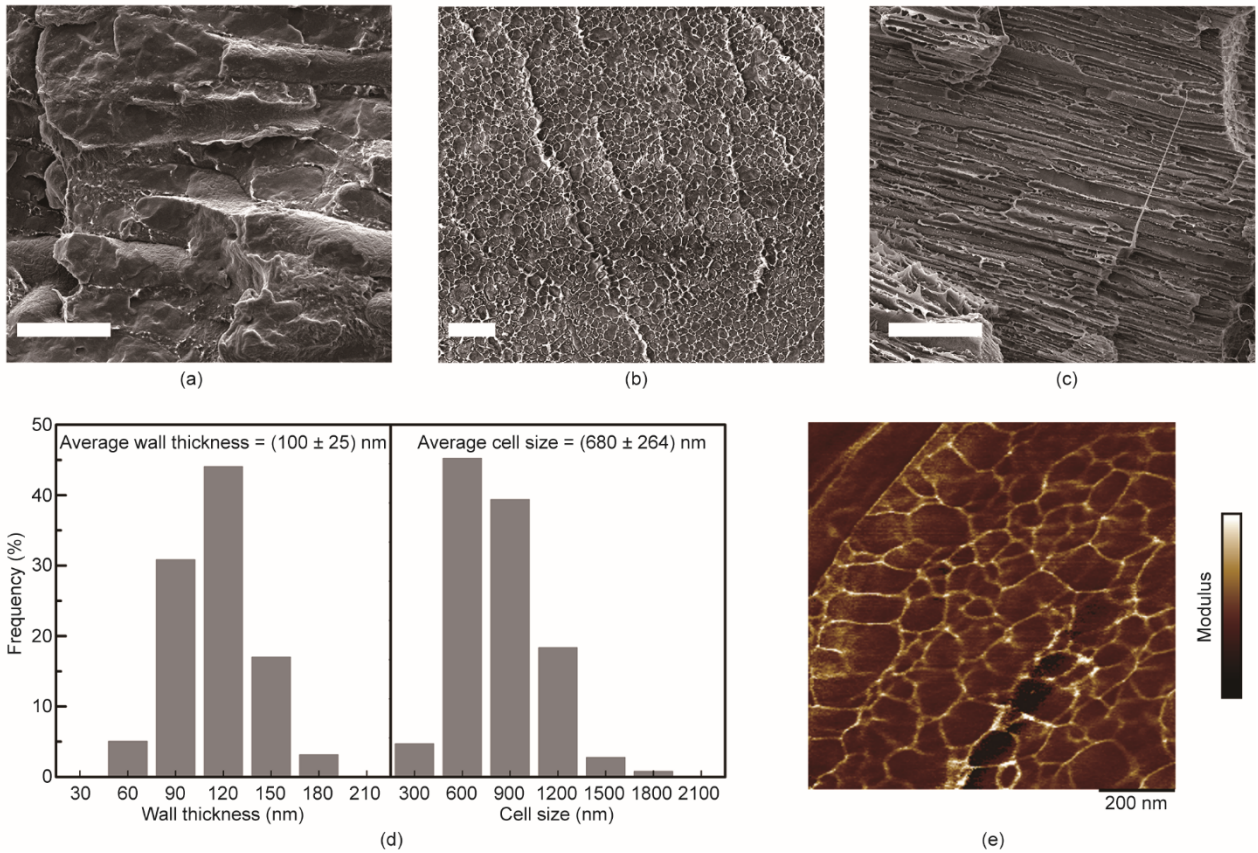


图2. PP/PE 共混物的形态表征。(a) 密炼机制备的 PP/PE 合金的 SEM 图像。(b) ERE 制备的 PP/PE 合金在 TD 方向上的 SEM 图像。(c) ERE 制备的 PP/PE 合金在 MD 方向上的 SEM 图像。(a) ~ (c) 中的标尺为  $20 \mu\text{m}$ 。(d) 从 TD 方向上的 SEM 图像测量的 ISTSP PP/PE 共混物的蜂窝壁和孔尺寸分布。(e) ISTSP PP/PE 共混物的 QNM 模量图像，显示蜂窝壁和蜂窝细胞分别属于 PE 相和 PP 相。

自身轴线自转和定子轴线往复直线运动的复合运动，在这个过程中聚合物熔体收到周期性的拉伸、压缩作用，即物料所受的压力为周期性的增大和缩小，类似于榨油过程中的循环瞬态压力。根据转子、定子和驱动结构的设计，转子在定子中每旋转一圈都会经历这样一个“拉伸-压缩”单元（ECU），与此同时，物料的微观结构也会因受到 ECU 的作用而发生改变。

结合实验研究和理论分析，在利用 ISTSP 技术制备共混物的过程中，可将 PP/PE 合金的形态随着 ECU 的循环分为五个阶段[图 3 (b)]。在第一阶段，PP/PE 熔体呈现典型的连续-分散结构，各种形状的液滴（即分散相）随机分布在基体中[4]。在这种形态中，PE 是分散相，而 PP 是连续相。在第二阶段，ECU 和热力学共同作用促使 PE 液滴迅速变成球形，形成海-岛状结构。对熔体持续施加循环拉伸-压缩作用将诱导 PP/PE 形态转变为第三阶段，在此阶段中，球形 PE 液滴被拉伸成棒状。在第三阶段，相比于前两个阶段，由于拉伸力场是沿着 MD 方向施加的，因此，熔体中的 PE 微棒沿着 MD 方向取向，表现出

较强的各向异性。随着进一步的 ECU 循环，拉伸力场会导致 PE 微棒相互连接，并形成纤维形态（第四阶段）[20]。由于拉伸力场位于 MD 方向，因此，拉伸诱导的 PE 原纤维主要沿着这个方向排列。随着熔体不断被推向口模，越来越多的纤维形成并相互接触，最终达到第五阶段。在挤出过程中，相互接触的纤维之间的界面力与沿 MD 方向的拉伸力相结合，诱导 PP/PE 共混物形成蜂窝结构，该过程与天然蜂窝的形成类似[16,21]。

为了证实以上 ISTSP 作用下 PP/PE 共混物形态演变假设，采取骤冷拆机的方式进行原位取样实验验证。通过沿 ERE 设备 MD 方向的不同位置取样，表征 PP/PE 共混熔体的微观结构（详细信息见附录 A 的 S2 部分和图 S6）。图 3 (c) 为沿料斗到口模方向取样的 PP/PE 共混物的 SEM 图像，从左到右的 SEM 图像显示 PP/PE 合金经历越来越多的 ECU。如红色虚线所示，液滴到纤维的形态演变为上述提出的从第一阶段到第四阶段转变提供了明确证据。此外，值得注意的是，在第一阶段和第二阶段分散相呈随机分布[图 3 (c)]，在经历更多 ECU 后分散相呈现高度取向

的相形态（第三阶段和第四阶段）。此外，由前文阐述的纳米尺度蜂窝结构形成机制可知，拉伸流动的强度会影响最终合金的形态。为了验证以上论述，我们设计和制造了另一台ERE设备，用于降低其中的拉伸流场强度（详细说明见附录A中的S2部分和图S7）。与本文中的ISTSP PP/PE合金[图2（b）]相比，新ERE设备制备的样品显示出完善的微尺度蜂窝结构，表明更强的拉伸流场强度有利于蜂窝结构的形成（见附录A中的图S8）。此外，还表征了不同组分比和转速下ISTSP PP/PE合金的结构（如见附录A中的图S9所示），发现通过ISTSP可以在较宽的组分比和转速范围内实现蜂窝结构的构筑。

力学性能对于评估制品的性能至关重要，图4是使用ERE和密炼机制备PP/PE合金的应力-应变曲线。由于合金具有高度取向结构，力学性能测试分别沿着MD和TD方向进行。通常，具有理想的分散性和界面黏着力的二元共混物拉伸强度遵循混合规则（ROM）。根据该规则，质量比为50/50的PP/PE合金的理论预测拉伸强度（ $\sigma_{rom}$ ）为28 MPa（见附录A中的S3部分）[2,4]。

由于较差的界面导致相分离，使用密炼机制备的PP/PE共混物表现出与 $\sigma_{rom}$ 的较强负偏差，并在屈服点发生脆性断裂。其抗拉强度（ $\sigma$ ）、断裂应变（ $\varepsilon$ ）和杨氏模量（ $E$ ）分别为22 MPa、16 %和357 MPa，这与Eagan等[2]

报道的一致。此外，我们也对由传统双螺杆挤出机制备的对照样品进行了测试，对照样品显示出类似的拉伸行为（如附录A中的图S10）。与由密炼机制备的样品不同，ISTSP PP/PE合金沿MD方向的拉伸性能显著提高，与理论预测的 $\sigma_{rom}$ 相比，拉伸行为发生了明显的脆性-韧性转变。具体而言，MD方向上的 $\sigma$ 、 $\varepsilon$ 和 $E$ 值分别为35 MPa、56%和586 MPa，比使用密炼机制备的样品分别提高了1.6倍、3.5倍和1.6倍。拉伸性能的增强源于高度取向、蜂窝结构和纳米限域效应的协同作用。有趣的是，我们测试得到纯PP和PE的 $\sigma$ 值分别为30 MPa和26 MPa（见附录A中的图S11），表明ISTSP PP/PE合金比其单个亲系组分具有更高的拉伸强度。据我们所知，这是首个在质量比为50/50条件下，聚合物不相容共混体系的拉伸强度高于其亲系材料拉伸强度的报道。因此，从工业应用角度来看，PP/PE共混物力学性能的增强使其具有取代应用于汽车和铁路等领域的传统金属材料的可能性。

此外，由于具有高度取向的蜂窝结构，ISTSP PP/PE表现出较强的各向异性，其沿着TD方向的拉伸性能如图4所示： $\sigma$ 约为28 MPa，与 $\sigma_{rom}$ 相近。进一步分析应力-应变曲线，可以发现沿着TD方向的拉伸行为表现出明显的脆性断裂行为，即在屈服处断裂，这与由密炼机制备的样品类似。以上断裂行为的变化说明蜂窝结构的形成无法改

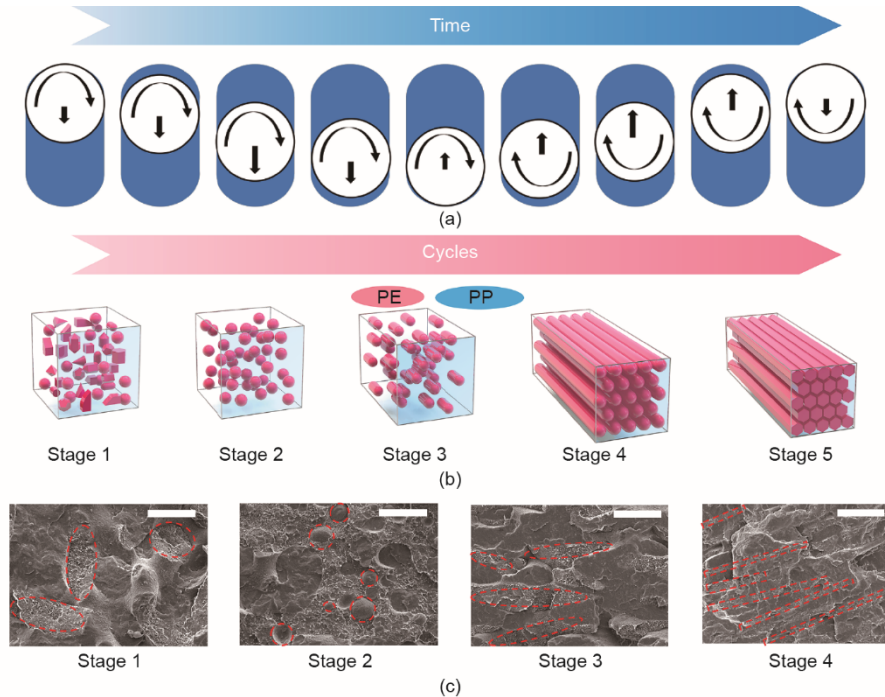


图3. ISTSP下PP/PE共混物熔体形态演变机制。(a) ERE中的转子运动示意图，该运动可在加工过程中产生周期性的ECU，从而实现ISTSP。(b)在ISTSP下制备的五个阶段的样品形态：第一阶段为连续-分散结构；第二阶段为海-岛结构；第三阶段为微棒结构；第四阶段为纤维结构；第五阶段为高度有序的蜂窝结构。(c) ISTSP制备的PP/PE合金沿着料斗到模具方向上的SEM图像，显示出以下微观结构：连续-分散结构（第一阶段）、海-岛结构（第二阶段）、微棒结构（第三阶段）和纤维结构（第四阶段）（比例尺为25  $\mu\text{m}$ ）。附录A中的图S3提供了详细的取样过程。

变PP/PE合金在TD方向的拉伸行为，但它可以有效地将不相容PP/PE共混物的力学性能增强至理论值，即可以增强PP/PE间的界面作用力。

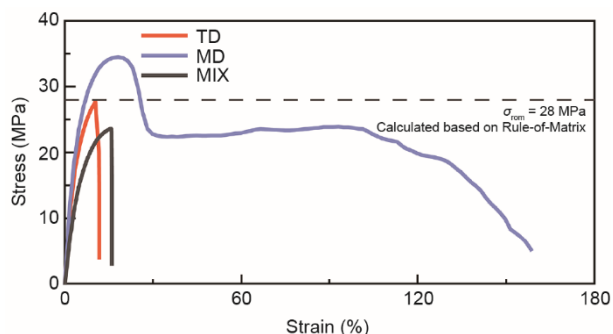


图4. 使用MIX和ISTSP制备的PP/PE合金的力学性能。在 $100\% \text{ min}^{-1}$ 的应变速率下，测试由MIX和ISTSP制备的PP/PE合金在不同方向上的应力-应变曲线（见附录A中的图S9）。虚线对应根据ROM理论预测的拉伸强度（ $\sigma_{\text{nom}} = 28 \text{ MPa}$ ）（见附录A中的S3部分）。

为了研究界面间相互作用增强的机理，对ISTSP样品和由密炼机制备的样品进行动态力学分析（DMA），结果如附录A中图S12所示。结果清楚地显示，ISTSP样品中PE的玻璃化转变温度（ $T_g$ ）低于由密炼机制备的样品中PE的 $T_g$ ，表明ISTSP样品中PE分子链的运动能力得到增强。因此，综合考虑ISTSP样品中PE的 $T_g$ 变化和纳米尺度，我们认为蜂窝结构中的PE相受到纳米限域效应影响。而纳米限域效应已经被广泛报道并用于增强分子链运动能力和改善不相容复合材料的相容性[22–23]。因此，我们认为纳米限域效应增容是TD方向上界面增强的主要原因。

一般来说，对于特定材料，其强度的增加总是伴随着韧性的下降，这使得平衡这些相互制约的性能成为材料设计和制造过程中面临的长期挑战[24–25]。在本研究中，ISTSP PP/PE合金在表现出优异的拉伸强度的同时，其断裂强度（ $1210 \text{ MJ} \cdot \text{m}^{-3}$ ）比由密炼机制备的样品大4.6倍。同步提升的强度和韧性说明了纳米尺度蜂窝结构独特的优势。此外，相比由密炼机制备的样品，ERE挤出PP/PE合金也表现出更强的热稳定性，这也归因于蜂窝结构的存在（如附录A中的图S13）。

#### 4. 结论

综上所述，为了提供一种环保的回收利用PP和PE的方法，我们提出了ISTSP技术；通过自主研发的ERE设备制备了一种具有高度取向和纳米尺度的蜂窝结构的PP/PE合金。与使用密炼机制备的样品相比，由ISTSP技术制备

的PP/PE合金的拉伸断裂行为表现出脆性-韧性转变，同时力学性能得到增强。由于高度取向、蜂窝结构和纳米限域效应的协同作用，ISTSP PP/PE合金的拉伸强度超过了其亲系组分的拉伸强度。我们相信，本研究可以极大地促进不相容聚合物原位合金的发展，而且ISTSP技术可用于废旧塑料无添加、免分拣的高值化再制造。

#### 致谢

感谢国家自然科学基金重点项目(51435005)、国家自然科学基金项目(51403068)、博士后基金项目(2019M625863)、国家重点研发计划项目(2020YFC808202)的资助。特别感谢广东星联科技有限公司在制造ERE设备过程中提供的帮助，感谢成伟华、毋济海、邹新良、陈瑜在本实验中给予的帮助。

#### Authors' contributions

Jinping Qu, Zhaoxia Huang, and Zhitao Yang devised the original concept and cowrote the manuscript. Zhaoxia Huang fabricated the samples and performed the characterizations. Jinping Qu, Zhaoxia Huang, Zhitao Yang, Guizhen Zhang, and Xiaochun Yin designed the ERE used in this work. Zhaoxia Huang, Hezhi He, and Yanhong Feng analyzed the SEM data. Gang Jin helped the tensile tests. Ting Wu, Guangjian He, and Xianwu Cao were responsible for the FT-IR and AFM results. All authors proofread and commented this manuscript.

#### Compliance with ethics guidelines

Jinping Qu, Zhaoxia Huang, Zhitao Yang, Guizhen Zhang, Xiaochun Yin, Yanhong Feng, Hezhi He, Gang Jin, Ting Wu, Guangjian He, and Xianwu Cao declare that they have no conflict of interest or financial conflicts to disclose.

#### Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.eng.2021.02.021>.

## References

- [1] Geyer R, Jambeck JR, Law KL. Production, use, and fate of all plastics ever made. *Sci Adv* 2017;3(7):e1700782.
- [2] Eagan JM, Xu J, Di Girolamo R, Thurber CM, Macosko CW, LaPointe AM, et al. Combining polyethylene and polypropylene: enhanced performance with PE/iPP multiblock polymers. *Science* 2017;355(6327):814–6.
- [3] Meran C, Ozturk O, Yuksel M. Examination of the possibility of recycling and utilizing recycled polyethylene and polypropylene. *Mater Des* 2008;29(3):701–5.
- [4] Teh JW, Rudin A, Keung JC. A review of polyethylene-polypropylene blends and their compatibilization. *Adv Polym Technol* 1994;13(1):1–23.
- [5] Rahimi A, García JM. Chemical recycling of waste plastics for new materials production. *Nat Rev Chem* 2017;1(6):1–11.
- [6] Pivnenko K, Eriksen MK, Martín-Fernández JA, Eriksson E, Astrup TF. Recycling of plastic waste: presence of phthalates in plastics from households and industry. *Waste Manage* 2016;54:44–52.
- [7] Zhao Y, Lv X, Ni H. Solvent-based separation and recycling of waste plastics: a review. *Chemosphere* 2018;209:707–20.
- [8] Song, Y. T'ien-Kung K'ai-Wu: Chinese technology in the seventeenth century. University Park: Pennsylvania State University Press; 1966.
- [9] Noel III OF, Carley JF. Morphology of polyethylene-polypropylene blends. *Polym Eng Sci* 1984;24(7):488–92.
- [10] Tripathi SN, Rao GSS, Mathur AB, Jasra R. Polyolefin/graphene nanocomposites: a review. *RSC Adv* 2017;7(38):23615–32.
- [11] Gibson LJ. The hierarchical structure and mechanics of plant materials. *J R Soc Interfaces* 2012;9(76):2749–66.
- [12] Nedjari S, Awaja F, Altankov G. Three dimensional honeycomb patterned fibrinogen based nanofibers induce substantial osteogenic response of mesenchymal stem cells. *Sci Rep* 2017;7:15947.
- [13] Xiong W, Gao Y, Wu Xu, Hu X, Lan D, Chen Y, et al. Composite of macroporous carbon with honeycomb-like structure from mollusc shell and NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanowires for high-performance supercapacitor. *ACS Appl Mater Interf* 2014;6(21):19416–23.
- [14] Wahl L, Maas S, Waldmann D, Zürbes A, Frères P. Shear stresses in honeycomb sandwich plates: analytical solution, finite element method and experimental verification. *J Sandw Struct Mater* 2012;14(4):449–68.
- [15] Zuo D, Zhang L, Yi C, Zuo H. Effects of compatibility of poly(L-lactic-acid) and thermoplastic polyurethane on mechanical property of blend fiber. *Polym Adv Technol* 2015;25(12):1406–11.
- [16] Chisca S, Musteata VE, Sougrat R, Behzad AR, Nunes SP. Artificial 3D hierarchical and isotropic porous polymeric materials. *Sci Adv* 2018; 4(5): eaat0713.
- [17] Pittenger B, Erina N, Su C. Quantitative mechanical property mapping at the nanoscale with PeakForce QNM. Report. Santa Barbara: Bruker Nano Surfaces Division; 2010.
- [18] Zhang G, Wu T, Lin W, Tan Y, Chen R, Huang Z, et al. Preparation of polymer/clay nanocomposites via melt intercalation under continuous elongation flow. *Compos Sci Technol* 2017;145:157–64.
- [19] Qu J, Zhang G, Yin X, inventors; South China University of Technology, Guangzhou Huaxinke Enterprise Co., assignees. Volume pulsed deformation plasticating and conveying method and device by eccentric rotor. United States patent US 20170080619. 2017 Mar 23.
- [20] Zhou S, Huang H, Ji X, Yan D, Zhong G, Hsiao BS, et al. Super-robust polylactide barrier films by building densely oriented lamellae incorporated with ductile in situ nanofibrils of poly (butylene adipate-co-terephthalate). *ACS Appl Mater Interfaces* 2016;8(12):8096–109.
- [21] Thompson DW. On growth and form. New York: Dover Publications; 1942.
- [22] Shin K, Obukhov S, Chen JT, Huh J, Hwang Y, Mok S, et al. Enhanced mobility of confined polymers. *Nat Mater* 2007;6(12):961–5.
- [23] Rittigstein P, Priestley RD, Broadbelt LJ, Torkelson JM. Model polymer nanocomposites provide an understanding of confinement effects in real nanocomposites. *Nat Mater* 2007;6(4):278–82.
- [24] Ritchie RO. The conflicts between strength and toughness. *Nat Mater* 2011;10(11):817–22.
- [25] Wang Y, Chen M, Zhou F, Ma En. High tensile ductility in a nanostructured metal. *Nature* 2002;419(6910):912–5.