

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2023.05.017

高熔体强度聚丙烯的结构与性能

魏红悦, 史为轩, 赵世成

(华东理工大学化工学院, 上海 200237)

摘要: 为了揭示高熔体强度聚丙烯(HMSPP)的结构特征及其对性能的影响,研究了两种商业级长支链型高熔体强度聚丙烯(LCB-HMSPP)和一种线性聚丙烯(PP)的流变学行为、熔体强度、力学性能,并结合高温凝胶渗透色谱(GPC)与三检测器联用技术探究了HMSPP的基本结构,在此基础上分析了表征PP长链支化结构的方法。结果表明,LCB-HMSPP中存在支化结构,和线性PP相比,LCB-HMSPP具有较高的分子量和较宽的分子量分布。LCB-HMSPP具有明显不同于线性PP的流变学特征,与线性PP相比,LCB-HMSPP出现剪切变稀现象,零剪切黏度变大,松弛时间变长,表现出明显的拉伸应变硬化行为,且应变硬化程度与GPC测得的支化程度及熔体强度结果相对应,即应变硬化程度与熔体强度呈正相关。另外,长支链结构对于改善PP的力学性能有积极作用,尤其能够显著提高PP的韧性。

关键词: 聚丙烯;长支链;流变行为;熔体强度;应变硬化

中图分类号: TQ325.1+4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2023)05-0104-06

Structure and Properties of High Melt Strength Polypropylene

Wei Hongyue, Shi Weixuan, Zhao Shicheng

(School of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract : In order to reveal the structural characteristics of high melt strength polypropylene (HMSPP) and its influence on the properties, the rheological behavior, melt strength, and mechanical properties of two commercial grade long branched high melt strength polypropylene (LCB-HMSPP) and one linear polypropylene (PP) were investigated, and the basic structure of HMSPP was investigated by combining high temperature gel permeation chromatography (GPC) with triple detector coupling technique. On this basis, a method to characterize the long-chain branched structure of PP was analyzed. The results show that there is a branched structure in LCB-HMSPP, which has a higher molecular weight and a wider molecular weight distribution compared to linear PP. Compared with linear PP, LCB-HMSPP shows shear thinning, larger zero-shear viscosity, longer relaxation time, and obvious tensile strain hardening behavior, and the degree of strain hardening corresponded to the branching measured by GPC and melt strength results, which means that the degree of strain hardening is positively correlated with the melt strength. In addition, the long branched structure has a positive effect on improving the mechanical properties of PP, especially it can significantly improve the toughness of PP.

Keywords : polypropylene ; long branch chain ; rheological behavior ; melt strength ; strain hardening

聚丙烯(PP)是一种在机械、纺织、电器、建筑、食品等多个行业都有重要应用的通用塑料^[1-3]。但是,普通PP一般都是线性结构,相对分子量较窄,加工软化点和结晶相的熔点很接近,因此熔体强度很低,加工温度区域非常窄,这就导致其在挤出发泡过程中出现泡孔塌陷、厚壁容器在热成型时出现壁

厚不均匀以及在挤出涂布压延时会产生边缘卷曲、收缩等情况^[4],大大制约了它的使用范围。

高熔体强度聚丙烯(HMSPP)就是为解决以上问题开发出的PP新产品。HMSPP熔体强度较高,存在应变硬化现象,加工温度范围较宽,被广泛应用于热成型、挤出发泡、涂覆和吹塑^[5-7]等工艺,用于生

基金项目: 国家自然科学基金项目(21878089)

通信作者: 赵世成,教授,主要研究方向为聚烯烃高性能化研究

收稿日期: 2023-03-03

引用格式: 魏红悦,史为轩,赵世成.高熔体强度聚丙烯的结构与性能[J].工程塑料应用,2023,51(5):104-109.

Wei Hongyue, Shi Weixuan, Zhao Shicheng. Structure and properties of high melt strength polypropylene[J]. Engineering Plastics Application, 2023, 51(5): 104-109.

产汽车、泡沫食品包装和体育器材等领域。目前的研究结果表明,具有高的分子量、宽的分子量分布和长支链(LCB)结构的PP熔体强度都会得到较大改善^[8],尤其长支链的存在对改善PP熔体强度的作用更加明显。但是,目前LCB-HMSPP的结构特征及其对性能的影响还没有系统研究,探究LCB-HMSPP的结构与性能对于设计制备高性能的HMSPP具有重要的指导意义。

笔者系统研究了两种商业级长支链型高熔体强度PP和一种线性PP的流变学行为、熔体强度、力学性能,并结合高温凝胶渗透色谱(GPC)与三检测器联用技术探究了HMSPP的基本结构,在此基础上分析了表征PP长链支化结构的方法。

1 实验部分

1.1 主要原料

等规PP(iPP):040,中海石油中捷石化有限公司;
LCB-HMSPP(编号HMSPP-1):WB140,北欧化工有限公司;

LCB-HMSPP(编号HMSPP-2):6302E1,埃克森美孚化工有限公司。

1.2 实验仪器与设备

熔体流动速率(MFR)仪:MI-4型,德国高特福公司;

GPC仪:PL-GPC 220型,安捷伦科技有限公司;
旋转流变仪:MCR-302型,安东帕(上海)商贸有限公司;

旋转流变仪:Haake Mars III型,塞默飞世尔科技(中国)有限公司;

注塑机:EM120-V型,震雄机械(深圳)有限公司;

电子万能试验机:CMT4204型,美特斯工业系统(中国)有限公司;

电子简支梁冲击试验机:XJJD-5型,承德市金建检测仪器有限公司;

缺口制样机:JJANM-21型,承德市金建检测仪器有限公司;

熔体强度仪:GottfertRHEOTENS71.97型,德国高特福公司。

1.3 试样制备

根据GB/T 17037.1-2019在注塑机上制备三种PP树脂的拉伸、弯曲标准样条,注塑机的三段温度控制在230~240℃范围内,模具温度控制在40℃,

注塑压力为65 MPa,注射时间为10 s,保压与冷却时间分别为22 s和40 s;在注塑后的1~4 h内,将部分弯曲标准样条在缺口制样机上铣出标准“V”形缺口(缺口类型为ISO 179-1:2010中的A型),即为简支梁冲击标准样条。

1.4 性能测试与表征

(1) 相对分子量测试。

选用1,2,4-三氯苯作为流动相,在GPC仪中测试样品的数均分子量(M_n),重均分子量(M_w)以及分子量分布MWD(M_w/M_n),液相温度为150℃,流动速率为1.0 mL/min。该设备还配备了示差折光检测器,黏度检测器与激光光散射检测器,可以对样品的特性黏度、均方回转半径等参数进行测试。检测器用分子量为75 kg/mol的线性聚苯乙烯进行标定。

(2) 流变性能测试。

在MCR-302旋转流变仪上测试样品的动态流变性能,夹具选用直径为25 mm、上下间距为1 mm的平行板,在试样的线性黏弹区内进行小振幅振荡剪切动态频率扫描,角频率 ω 的扫描范围设置为0.01~100 rad/s。

在200℃条件下,将样品热压成尺寸为20 mm×10 mm×1 mm的样条。在试验温度为190℃,拉伸速率分别设定为0.1,0.3,1 s⁻¹的条件下,使用Hakke旋转流变仪测试样条的拉伸流变性能。

(3) MFR测试。

按照GB/T 3682-2008,在230℃,2.16 kg载荷下,使用MFR仪测定样品的MFR。

(4) 熔体强度测试。

样品的熔体强度采用熔体强度仪测试,聚合物熔体从毛细管中挤出,熔体束在一对辊轮的牵引下向下移动,由于辊轮与力值测量系统直接相连,因此可直接测定牵引辊轮上各样品的熔体拉伸强度。测试温度为190℃,辊轮转速以6 mm/s²的加速度不断提高。

(5) 力学性能测试。

将注塑得到的所有标准样条在室温条件下放置48 h消除内应力,之后进行力学性能表征。拉伸性能和弯曲性能的测试采用电子万能试验机,简支梁缺口冲击强度的测试采用电子简支梁冲击试验机。按GB/T 1040.2-2022测试拉伸性能,按GB/T 9341-2008测试弯曲性能,按ISO179-1:2010测试冲击性能,摆锤能量为0.5 J。

2 结果与讨论

2.1 基本结构表征

选取了 iPP 与两种 LCB-HMSPP (HMSPP-1 和 HMSPP-2) 进行对比研究, 三种样品的分子量分布曲线如图 1 所示, 其 M_n , M_w 以及分子量分布 MWD (M_w/M_n) 等数值见表 1。相较线性 PP, HMSPP 有更高的 M_w 和更宽的分子量分布, 特别是高分子量部分的比重, HMSPP-1 和 HMSPP-2 都明显大于 iPP, 其中, HMSPP-1 的分子量分布曲线整体更偏向高分子量部分。

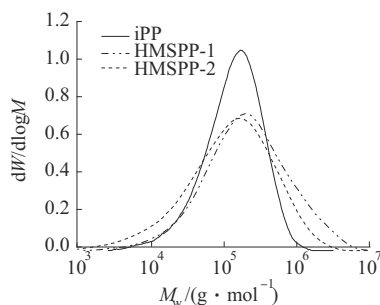


图1 不同样品的相对分子质量分布曲线

表1 不同样品的物性参数

样品	MFR/ [g·(10 min) ⁻¹]	M_w / (g·mol ⁻¹)	M_n / (g·mol ⁻¹)	M_w/M_n	α
iPP	4.5	202 053	81 162	2.5	0.71
HMSPP-1	1.8	495 447	82 124	6.0	0.54
HMSPP-2	2.0	280 956	39 772	7.1	0.64

大多数聚合物的特性黏度与聚合物的相对分子质量之间的关系可以用 Mark-Houwink 方程^[9-10]来表示, 其公式为:

$$[\eta] = KM_w^\alpha \quad (1)$$

其中, $[\eta]$ 为聚合物的特性黏度, K 和 α 为 Mark-Houwink 参数, α 可用来表征聚合物支化程度。相同分子量时长链支化聚合物的特性黏度低于线性聚合物, 线性聚合物 α 值约为 0.70, 支化聚合物 α 值偏离线性的越高, 即 α 越小, 其支化程度越高。利用 GPC-三检测器联用技术分析得到了图 2 的拟合曲

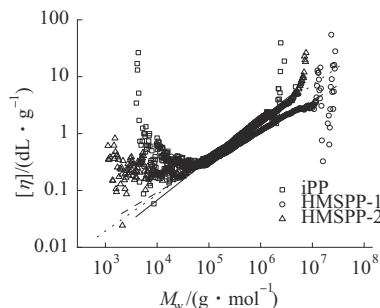
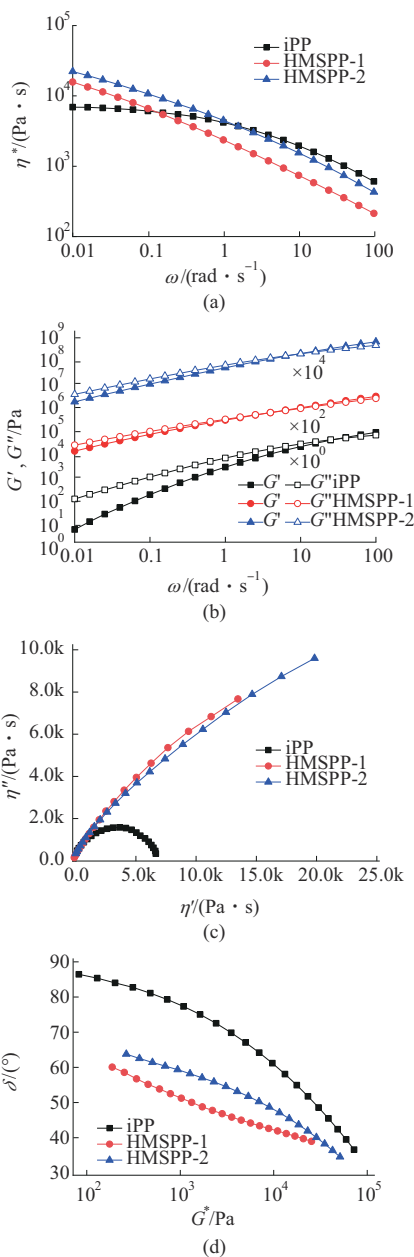


图2 不同样品的 $[\eta]$ 与 M_w 的关系

线, 计算所得 α 列于表 1。iPP 和两种 HMSPP 的 α 值分别为 0.71, 0.54 和 0.64。HMSPP-1 和 HMSPP-2 的 α 值均低于 iPP, 说明二者都存在支化结构。其中 HMSPP-1 的 α 值最低, 说明其支化度最高。

2.2 流变性能分析

聚合物的流变行为对聚合物的分子结构十分敏感^[11], 因此可以用流变分析来有效表征支化聚合物。图 3 为样品的动态流变性能曲线。由图 3a 可知, 在低频区, iPP 出现了牛顿平台区, 这是 PP 的线性链结构导致的, 而 HMSPP-1 和 HMSPP-2 低频区



a— η^* 随 ω 变化曲线;b— G' 和 G'' 随 ω 变化曲线;
c— η'' 随 η' 变化曲线;d— δ 随 G^* 的变化曲线

图3 样品的流变曲线

的复数黏度值(η^*)相对于 iPP 明显增大,且出现了明显的剪切变稀现象。与相似分子量的线性聚合物相比,极少量长支链结构的存在可改变零剪切黏度(η_0)和剪切稀化程度^[12],样品的黏度可以通过交叉方程拟合,如下式:

$$\eta^* = \frac{\eta_0}{1 + (\lambda\omega)^n} \quad (2)$$

其中, η_0 为零剪切黏度, λ 为松弛时间, n 为剪切稀化指数。这些参数的拟合的结果列于表2中。由表2可见,HMSPP-1和HMSPP-2的 η_0 和 λ 值均比iPP大,而 n 值低于iPP,这是长链支化聚合物典型的流变特征。

表2 不同样品的流变学参数

样品	$\eta_0/(\times 10^4 \text{ Pa} \cdot \text{s})$	λ/s	n	G' 的末端斜率	G'' 的末端斜率
iPP	0.74	0.58	0.56	1.68	0.99
HMSPP-1	4.36	320.95	0.50	0.75	0.62
HMSPP-2	5.42	230.50	0.45	0.80	0.68

对于线性PP,其储能模量 G' 和损耗模量 G'' ,在低频区满足 $G' \propto \omega^2$, $G'' \propto \omega$ 。而对于LCB-HMSPP,模量的变化会偏离上述的关系式,且随着支化程度的提高,模量的末端斜率逐渐减小^[13]。根据图3b拟合的末端斜率数据列于表2中。由表2可知,iPP的 G' 关于 ω 的曲线的末端斜率为1.68,接近2, G'' 关于 ω 的曲线的末端斜率为0.99,接近1,展示了典型的线性聚合物的末端流动行为。而HMSPP-1和HMSPP-2却偏离了末端行为, G' 关于 ω 的曲线的末端斜率从1.68分别降为0.75和0.80, G'' 关于 ω 的曲线的末端斜率从0.99分别降为0.62和0.68,这种非末端行为的出现说明支化结构的相互缠结导致了更长的松弛时间。图3b中HMSPP-1和HMSPP-2样品的 G' 及 G'' 乘以了相应倍数。从图3b还可观察到,两种LCB-HMSPP的 G' 逐渐与 G'' 平行,这是由于支链结构增加了分子链间的摩擦,增加了分子链的松弛时间。

图3c展示了三种样品的Cole-Cole图^[14],即用测得的 η'' (η^* 的虚部)对 η' (η^* 的实部)作图,该图能更明显地展现长支链的链松弛过程。从图3c可见,iPP和两种HMSPP的流变曲线差异明显,iPP由于其线性链结构而几乎呈现半圆形,HMSPP-1和HMSPP-2的Cole-Cole曲线高于iPP,并且在高黏度下表现出更明显的上翘,说明存在更长松弛时间的长链支化结构。

Van Gorp-Palmen (vGP)图即采用相位角 δ 对复数模量 G^* 作图,消除了不同材料的差异,可以更直观地分析聚合物的结构差别^[15]。从图3d可以看出,对于iPP,在低模量区 δ 接近 90° ,而HMSPP-1和HMSPP-2的模量曲线移向更低相位角,尤其是HMSPP-1的偏离程度更高。

PP的拉伸流变行为在压延、吹塑、挤出涂覆和发泡等成型加工过程中起着极其关键的作用。应变硬化是指在一定拉伸速率下熔体的拉伸黏度随着拉伸应力或时间变化急剧上升的行为^[16],较强的拉伸应变硬化能力是熔体强度提高的重要表现。拉伸流变测试对有长链支化结构的HMSPP具有很高的灵敏性,改变拉伸速率,三种样品的瞬态拉伸黏度 η_E^+ 随时间 t 的变化趋势如图4所示。由图4可知,HMSPP-1和HMSPP-2均发生了明显应变硬化行为,而线性结构iPP行为不明显,说明长支链结构会引起熔体拉伸黏度应变硬化,且HMSPP-1的应变硬化程度高于HMSPP-2,与前面GPC的结果相对应。

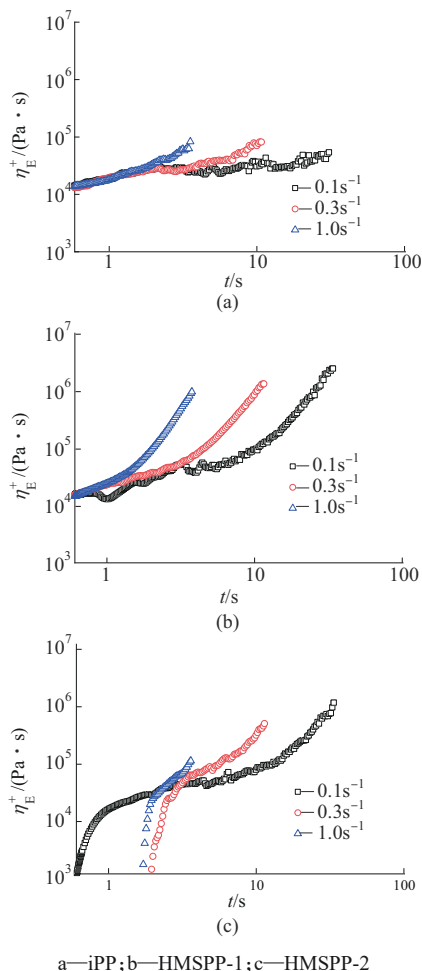
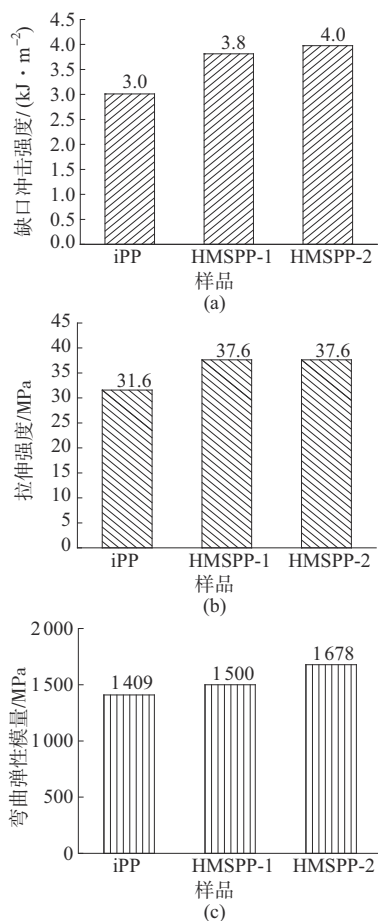


图4 PP样品在不同拉伸速率下拉伸黏度随时间的变化

2.3 力学性能

图5为iPP与两种LCB-HMSPP(HMSPP-1和HMSPP-2)力学性能的比较。由图5可以看出,HMSPP-1和HMSPP-2的缺口冲击强度、拉伸强度和弯曲弹性模量均明显高于iPP,其中,缺口冲击强度的比较更明显。这是由于长支链结构使得分子链之间缠绕更加紧密,使冲击能量可以更好地传递和驱散,另外分子间相互作用力增强,链段之间难以滑移^[18],使其难以断裂,所以长支链型的HMSPP相对于iPP的缺口冲击强度会有明显提升。



a—缺口冲击强度;b—拉伸强度;c—弯曲弹性模量

图5 不同PP样品的力学性能

2.4 熔体强度

聚合物的熔体强度可以反映聚合物熔体的抗熔垂性和抗延展性,也是聚合物加工过程中的重要参数^[17]。图6为三种样品在相同测试条件下的熔体强度曲线。从图6可知,HMSPP-1具有最高的熔体强度,熔体强度随拉伸比均匀增加,在拉伸比为5.5附近时曲线开始出现振荡,直到断裂。而熔体强度次之的HMSPP-2在拉伸比小于3的阶段熔体强度

随拉伸比均匀增加,之后曲线开始走平,在拉伸比约为4.5时开始振荡直至断裂。两种HMSPP在熔体强度和熔体延展性之间拥有很好的平衡,即在保持较高的熔体强度下,仍具有很好的拉伸比。iPP的熔体强度最小,约为0.016 N。

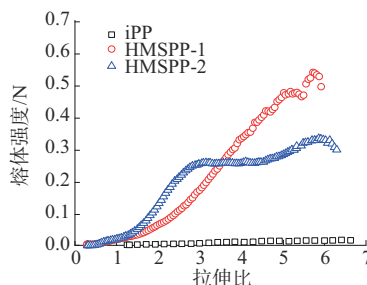


图6 不同样品的熔体强度曲线

3 结论

(1) 采用高温GPC-三检测器联用的方法比较了iPP与两种LCB-HMSPP(HMSPP-1和HMSPP-2),印证了HMSPP中长支链结构的存在,支化程度HMSPP-1>HMSPP-2。

(2) 与线性PP相比,HMSPP具有明显不同的流变学特征:HMSPP的 η^* 在整个角频率范围内表现为剪切变稀,零剪切黏度变大,分子链松弛时间变长, G' 和 G'' 在低频区存在非线性PP的末端行为,Cole-Cole图和vGP图分别直观反映了松弛机制差异和结构差异;在拉伸流变试验中,LCB-HMSPP呈现出显著的拉伸应变硬化特征。

(3) 长链支化PP的熔体强度和力学性能明显优于线性PP,同时具有较好的熔体延展性,熔体强度的大小顺序依次为HMSPP-1>HMSPP-2>iPP。

参考文献

- [1] Saikrishnan S, Jubinville D, Tzoganakis C, et al. Thermo-mechanical degradation of polypropylene (PP) and low-density polyethylene (LDPE) blends exposed to simulated recycling[J]. Polymer Degradation and Stability, 2020, 182. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2020.109390.
- [2] Zhang B, Fu Z, Fan Z, et al. Preparation and characterization of high MFR polypropylene and polypropylene/poly(ethylene-co-propylene) in-reactor alloys[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2016, 133(8). DOI:10.1002/app.42984.
- [3] Weingart N, Raps D, Lu M, et al. Comparison of the foamability of linear and long-chain branched polypropylene—the legend of strain-hardening as a requirement for good foamability[J]. Polymers, 2020, 12(3). DOI:10.3390/polym12030725.
- [4] 韩琛,陈月芬.高熔体强度PP开发及应用研究进展[J].化工管理, 2020(13):83–84.
Han Chen, Chen Yuefen. Development and application of high melt

- strength PP[J]. Chemical Management, 2020(13):83–84.
- [5] 佟旭. 高熔体强度聚丙烯的开发及应用市场观察[J]. 石化技术, 2019, 26(5):1–3.
- Tong Xu. Development and marketing investigation of high melt strength polypropylene[J]. Petrochemical Industry Technology, 2019, 26(5):1–3.
- [6] 孟鸿诚, 郭鹏, 吕明福, 等. 高熔体强度聚丙烯的应用及市场分析[J]. 石油化工, 2018, 47(8):896–900.
- Meng Hongcheng, Guo Peng, Lyu Mingfu, et al. Application and marketing analysis of high melt strength polypropylene[J]. Petrochemical Technology, 2018, 47(8):896–900.
- [7] 崔玉龙, 马竞夫. 高熔体强度聚丙烯的性能及其制备工艺研究进展[J]. 合成树脂及塑料, 2016, 33(3):67–70.
- Cui Yulong, Ma Jingfu. Properties and preparation process of high melt strength polypropylene[J]. China Synthetic Resin and Plastics, 2016, 33(3):67–70.
- [8] 郭鹏, 徐耀辉, 吕明福, 等. 高熔体强度聚丙烯及发泡珠粒的制备与研究[J]. 化学通报, 2015, 78(2):164–169.
- Guo Peng, Xu Yaohui, Lyu Mingfu, et al. Fabrication and investigation of high melt strength polypropylene and its foams[J]. Chemistry, 2015, 78(2):164–169.
- [9] Zhao W, Huang Y, Liao X, et al. The molecular structure characteristics of long chain branched polypropylene and its effects on non-isothermal crystallization and mechanical properties[J]. Polymer, 2013, 54(4):1 455–1 462.
- [10] Scholte T G, Meijerink N L J, Schoffeleers H M, et al. Mark – Houwink equation and GPC calibration for linear short - chain branched polyolefines, including polypropylene and ethylene – propylene copolymers[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1984, 29(12):3 763–3 782.
- [11] Su F H, Huang H X. Supercritical carbon dioxide-assisted reactive extrusion for preparation long-chain branching polypropylene and its rheology[J]. Journal of Supercritical Fluids, 2011, 56(1): 114–120.
- [12] Tian J, Yu W, Zhou C. The preparation and rheology characterization of long chain branching polypropylene[J]. Polymer, 2007, 48 (7):2 186–2 186.
- [13] Sugimoto M, Suzuki Y, Hyun K, et al. Melt rheology of long-chain-branched polypropylenes[J]. Rheologica Acta, 2006, 46(1): 33–44.
- [14] Tian J, Yu W, Zhou C. The preparation and rheology characterization of long chain branching polypropylene[J]. Polymer, 2006, 47 (23):7 962–7 969.
- [15] Kempf M, Ahirwal D, Cziep M, et al. Synthesis and linear and nonlinear melt rheology of well-defined comb architectures of PS and PpMS with a low and controlled degree of long-chain branching[J]. Macromolecules, 2013, 46(12):4 978–4 994.
- [16] Kashyap T, Venerus D C. Stress relaxation in polymer melts following equibiaxial step strain[J]. Macromolecules, 2010, 43 (13):5 874–5 880.
- [17] Su F H, Huang H X. Rheology and melt strength of long chain branching polypropylene prepared by reactive extrusion with various peroxides[J]. Polymer Engineering and Science, 2010, 50 (2):342–351.
- [18] Liang Y, Jensen R E, Pappas D D, et al. Toughening vinyl ester networks with polypropylene meso-fibers: Interface modification and composite properties[J]. Polymer, 2011, 52(2):510–518.