

双峰聚丙烯的合成及性能研究^{*}

张广平¹ 朱维平^{2,3} 陆 馨² 俞建勇¹

(1. 东华大学纺织学院, 上海 200051; 2. 华东理工大学聚合物加工研究室, 上海 200237;

3. 扬子石油化工股份有限公司研究院, 南京 210048)

摘要 在小型反应器内合成了双峰聚丙烯 (BMPP) 和含有成核剂的双峰聚丙烯 (BMPP/NA), 考察了试样的结晶、熔融行为和力学性能。BMPP 的结晶温度较均聚 PP 提高 5℃ (降温速率 10℃/min), 结晶速率有一定程度增加; 而 BMPP/NA 的结晶温度较均聚 PP 提高 16.5℃, 且结晶速率明显加快。BMPP 和 BMPP/NA 的拉伸强度和弯曲弹性模量较均聚 PP 有了较大提高。

关键词 双峰聚丙烯 成核 结晶 熔融 力学性能

聚丙烯 (PP) 的密度小、综合力学性能好、易加工、热变形温度高, 且具有良好的化学稳定性和电绝缘性, 加之成本较低, 因而在汽车、家电、化工及包装等领域得到了广泛应用。但是, PP 也有韧性差、尺寸稳定性差和易老化等缺点, 限制了其应用范围。通常采用添加无机填料 (如碳酸钙、滑石粉等)、抗氧剂、紫外线吸收剂、成核剂, 以及与其它高分子材料共混等对 PP 进行改性, 以便使 PP 工程塑料化及高性能化。

分子量分布呈现两个峰值或具有宽分布的聚乙烯 (PE), 很好地解决了普通 PE 的加工性与力学性能相互矛盾的难题, 其制品既有较好的力学性能, 又便于加工, 现已在管道应用等领域获得重要进展^[1, 2]。将这一技术引入 PP 合成用来生产双峰聚丙烯 (BMPP), 可使 PP 的刚性和拉伸性能得以平衡。笔者利用现有 PP 合成反应器和反应工艺试制了 BMPP, 大幅度提高了 PP 的拉伸强度和弯曲弹性模量。并借助热分析手段考察了 BMPP 与含有成核剂的双峰聚丙烯 (BMPP/NA) 的结晶和熔融行为。

1 实验部分

1.1 主要原材料

丙烯单体: 扬子石油化工股份有限公司;

均聚 PP: F401, 粉料, 扬子石油化工股份有限公司;

成核剂: NA9930T, 华东理工大学;

抗氧剂: 1010, 上海汽巴高桥化学有限公司。

1.2 主要设备与仪器

搅拌床反应器: 10 L, 北京化学工业研究院;

半自动压力成型机: 0.25 MN, 上海西玛伟力橡胶机械有限公司;

差示扫描量热仪 (DSC): Pyris 1DSC 型, 美国

Perkin Elmer 公司;

熔体流动速率仪: MD-E 型, 德国 G? TTFFERT 公司;

拉伸强度测试仪: AG5-5 kN 型, 日本岛津公司;

弯曲弹性模量测试仪: AG-5000A 型, 日本岛津公司;

悬臂梁冲击强度测试仪: XJU-22 型, 承德试验机厂。

1.3 材料制备

由注射泵将一定量的丙烯单体泵入搅拌床反应器, 再加入催化剂和助催化剂等, 在聚合反应前 30 min 不加 H₂, 反应温度 58℃; 而后 2 h 加入大量 H₂, 反应温度 90℃, 聚合一定时间后, 排空单体, 放出物料, 制得产物。此时, 测得该产物的熔体流动速率 (MFR) 为 23~28 g/10 min, 凝胶色谱 (GPC) 测定的重均分子量 $\overline{M}_w$ 和数均分子量 $\overline{M}_n$ 之比 $\overline{M}_w/\overline{M}_n = 9.4$, 表明该产物具有很宽的分子量分布, 即生成了 BMPP。另外, 在合成时加入 0.2% 的成核剂, 可制得含有成核剂的双峰聚丙烯 (BMPP/NA)。

将 BMPP、BMPP/NA 和均聚 PP 粉料分别与抗氧剂等混匀后, 在双螺杆挤出机中熔融挤出、造粒, 粒料在半自动压力成型机上模压成薄膜样品。

1.4 DSC 测试

在 N₂ 保护下, 将约 5 mg 样品先以 40℃/min 的升温速率从室温加热至 200℃, 并保温 10 min 以消除热历史; 再以 100℃/min 的降温速率快速降温至设定温度进行等温结晶。结晶完成后降温至 50℃,

^{*} 中石化总公司资助项目 (401038)

收稿日期: 2003-06-17

再以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 200°C , 考察结晶熔融状况。非等温结晶是将熔融保温后的样品以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的降温速率降温至 50°C 。

1.5 力学性能测试

粒料经注塑机制成标准试样, 拉伸强度按 GB/T 1040-1992 测试, 弯曲弹性模量按 GB/T 9341-1988 测试, 悬臂梁冲击强度按 GB/T 1843-1989 测试。

2 结果与讨论

2.1 结晶温度

均聚 PP、BMPP 和 BMPP/NA 试样的降温 DSC 曲线如图 1 所示。由图 1 得到的结晶起始温度 (T_{on})、终了温度 (T_{end})、峰温 (T_{p})、半峰宽 (HW) 和结晶放热 (ΔH) 列于表 1。BMPP 的 T_{on} 和 T_{p} 较均聚 PP 只提高 5°C 左右, HW 差异不大。按 Rybnikar 评价成核效率准则^[3], BMPP 中的高分子链段具有中等成核效率 ($\Delta T = 5 \sim 6.5^{\circ}\text{C}$)。而添加成核剂后, T_{p} 比均聚 PP 的 T_{p} 提高了 16.5°C , 结晶峰变高变窄, HW 降低近 50%, 表明 NA9930T 成核剂在 BMPP 中具有很高的成核效率 ($\Delta T \geq 6.5^{\circ}\text{C}$), 且结晶完成时间将大为缩短。但从结晶放热看, 两种 BMPP 的结晶热与均聚 PP 差异不大, 说明高分子量 PP 链段和成核剂对 PP 结晶度影响较小。

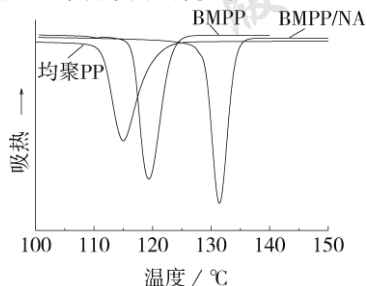


图 1 均聚 PP、BMPP 和 BMPP/NA 降温结晶 DSC 曲线

表 1 均聚 PP、BMPP 和 BMPP/NA 的结晶参数

样品	$T_{\text{on}}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{end}}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{p}}/^{\circ}\text{C}$	$HW/^{\circ}\text{C}$	$\Delta H/\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$
均聚 PP	119.5	111.6	114.9	4.4	102.2
BMPP	123.9	117.0	120.1	4.0	98.3
BMPP/NA	134.1	128.9	131.4	2.9	109.3

2.2 等温结晶行为

对均聚 PP、BMPP 和 BMPP/NA 的等温结晶 DSC 曲线以 $\lg[-\ln(1-X_t)]$ 对 $\lg t$ 作图 (X_t 为结晶时间 t 时刻结晶完成率或相对结晶度), 得到了等温结晶 Avrami 曲线^[4]。图 2 给出 BMPP 的 Avrami 曲线, 均聚 PP 和 BMPP/NA 的曲线相似(未给出)。所

得直线斜率为 n (称 Arrami 指数), 截距为 $\lg K$ (K 为结晶速率常数)。由图 2 可见, BMPP 等温结晶的 Avrami 曲线在 2% ~90% 相对结晶度范围内均表现出很好的线性关系, 说明 BMPP 体系在很宽的结晶度范围内可以由 Avrami 模型描述。

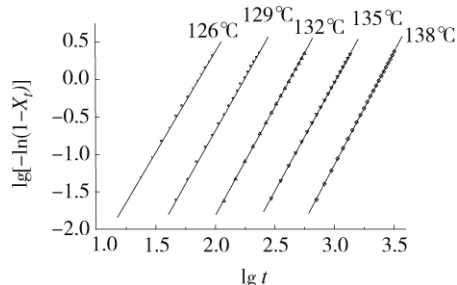


图 2 BMPP 等温结晶 Avrami 曲线

表 2 列出了样品的结晶温度 (T_c)、 n 、 K 及半结晶时间 ($t_{1/2}$)。由表 2 可知, 所有样品的 n 值随温度升高略有增大, 均聚 PP、BMPP 和 BMPP/NA 的 n 平均值分别为 2.6、2.9 和 3.0, n 值均接近 3, 表明 PP 成核机理和生长方式为异相成核三维球晶生长, 高分子量 PP 链段的引入及添加成核剂并不改变其成核和生长机理。由表 2 还可以看出, 随着 T_c 增加, K 值变小, BMPP 的 K 值减小幅度明显较均聚 PP 大, K 值温度相关性要大些。 T_c 升高, $t_{1/2}$ 变大, 说明随结晶温度增加, 结晶速率变慢。按照 Hoffman 等温结晶理论, 结晶过程主要受成核过程控制。

表 2 均聚 PP、BMPP 和 BMPP/NA 的等温结晶参数

试样	$T_c/^{\circ}\text{C}$	n	K/s^{-n}	$t_{1/2}/\text{min}$
均聚 PP	123	2.49	1.4×10^{-5}	1.2
	126	2.47	9.1×10^{-6}	2.3
	129	2.61	6.0×10^{-6}	4.2
	132	2.62	1.1×10^{-6}	10.6
	135	2.65	1.4×10^{-7}	21.2
BMPP	126	2.70	9.3×10^{-5}	1.1
	129	2.83	4.3×10^{-6}	2.6
	132	2.90	2.3×10^{-7}	6.3
	135	2.90	1.8×10^{-9}	15.4
	138	3.01	6.0×10^{-11}	35.8
BMPP/NA	135	2.86	5.0×10^{-5}	0.5
	138	2.96	1.9×10^{-6}	1.3
	141	3.11	3.6×10^{-8}	3.6
	144	3.08	3.3×10^{-9}	8.4
	147	3.37	2.4×10^{-11}	20.7

同时, 在相同结晶温度下, BMPP 比均聚 PP 的 $t_{1/2}$ 减小, 表明高分子量链段的引入使结晶速率明显变快, 高分子量链段在 PP 基体中起到了异相成核

作用。而同时加入成核剂得到的 BMPP/NA, 更使 $t_{1/2}$ 大大减小, 结晶速率大为加快。例如, 在结晶温度 135℃, BMPP/NA 的结晶速率 ($1/t_{1/2}$) 为 2 min^{-1} , 是 BMPP 的 31 倍, 均聚 PP 的 42 倍。结晶温度的提高和结晶速率的加快, 可以使模具温度设定得较低, 缩短成型周期。

将不同温度下等温结晶后的 BMPP 和 BMPP/NA 以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率扫描, 得到如图 3 所示的熔融热流图。由图 3 可以看出, 两体系的热流图有较大差异。BMPP 热流图上有两个熔融放热峰, 第一个峰在 $150\sim 160^\circ\text{C}$, 对应 PP 的 β 晶熔融^[5, 6], 第二个峰在 $164\sim 169^\circ\text{C}$, 对应 PP 的 α 晶熔融。随着 T_c 升高, β 峰和 α 峰移向高温, 且 β 峰强度增大。这主要是由于结晶在较高温度下进行, 分子链活动性增强, 晶体生长得较完整, 尺寸分布较窄的缘故。BMPP 中高分子量 PP 链段可以诱导 β 晶的生长。

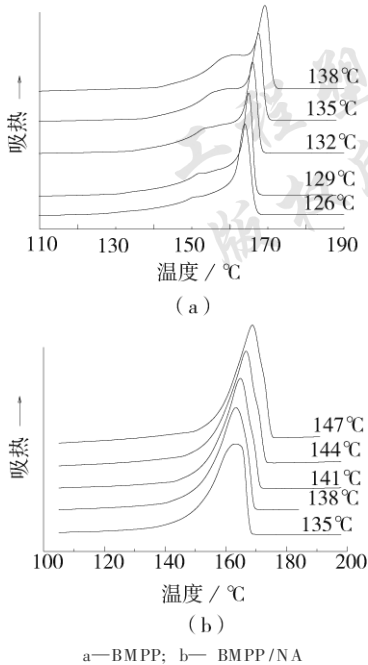


图 3 BMPP 和 BMPP/NA 等温结晶后的熔融 DSC 曲线

对于 BMPP/NA 体系, 只有 PP 的 α 晶熔融峰, β 晶熔融峰消失, 且 α 峰形较为对称。这可能是因为 NA9930T 成核剂是一个 α 晶成核剂, 而其成核能力比 BMPP 中高分子量 PP 链段强得多, 使 PP 在较高温度下快速生长成 α 球晶, 抑制了 β 晶生长; 另一

方面, 在 $122\sim 138^\circ\text{C}$ 范围内, β 晶生长速度比 α 晶生长速度快, 超过 138°C , 将主要生长为 α 晶^[7]。由图 3 还可看出, 所有样品的 α 晶熔融峰温度在 $164\sim 170^\circ\text{C}$, 差异不大。

2.3 力学性能

均聚 PP、BMPP 及 BMPP/NA 的力学性能对比如表 3 所示。由表 3 可以看出, BMPP 的拉伸强度比均聚 PP 增大约 40%, 弯曲弹性模量提高近 20%, 冲击强度变化不大。表明 BMPP 中少量高分子量 PP 链段的存在对 PP 起到了增强作用。而 BMPP/NA 在使拉伸强度增加 30% 的同时, 可使弯曲弹性模量提高近 45%。由此可见 NA9930T 成核剂对 BMPP 具有很好的成核效果, BMPP 中高分子量 PP 链段与成核剂的协同作用提高了 PP 的拉伸强度和刚性。

表 3 均聚 PP、BMPP 和 BMPP/NA 的力学性能

项目	均聚 PP	BMPP	BMPP/NA
拉伸强度 /MPa	30.2	42.2	39.1
弯曲弹性模量 /MPa	1588	1867	2296
冲击强度 /J · m ⁻¹	19.7	21.4	18.0

3 结论

双峰聚丙烯的结晶温度和结晶速率较均聚聚丙烯有一定程度提高, 而添加成核剂的双峰聚丙烯增加幅度更为明显, 在提高力学性能的同时又缩短了成型周期。另外, 双峰聚丙烯和添加成核剂的双峰聚丙烯较均聚聚丙烯的拉伸强度和弯曲弹性模量有了较大提高。

参考文献

1 宋玉春, 李扬. 双峰分子量分布聚乙烯的研究进展. 当代石油石化, 2002, 10(7): 34
2 陈乐怡. 第二代聚烯烃技术. 石化技术, 1997, 4(1): 52
3 Rybníkar F. Efficiency of nucleating additives in polypropylene. J Appl Polym Sci, 1969, 13: 827
4 Avrami M. Kinetics of phase change B. General theory. J Chem Phys, 1939, 7: 1103
5 黄美荣, 李新贵, 戚慰光, 等. β 晶型等规聚丙烯的成核剂结构特征. 高分子材料科学与工程, 1994 (3): 62
6 朱维平, 张广平, 俞建勇, 等. 高相对分子量聚丙烯的成核行为. 中国塑料, 2003, 17(4): 24
7 Mubarak Y, Martin P J, Harkin-Jones E. Effect of nucleating agents and pigments on crystallization, morphology, and mechanical properties of polypropylene. Plast Rubber Compos, 2000, 29: 307

STUDY ON THE SYNTHESIS AND PROPERTY OF BIMODAL POLYPROPYLENE

Zhang Guangping¹, Zhu Weiping^{2,3}, Lu Xin², Yu Jianyong¹

(1. College of Textiles, Donghua University, Shanghai 200051, China; 2. Polymer Processing Lab, East China University of Science and

Technology, Shanghai 200237, China; 3. Research Institute of Yangzi Petrochemical Corp., Nanjing 210048, China)

ABSTRACT Bimodal polypropylene (BMPP) and nucleated bimodal polypropylene (BMPP/NA) were synthesized in a small stirred bed reactor, and the crystallization, melt behavior and mechanical properties of the samples were investigated. The crystallization temperature of BMPP increases by 5 °C at a cooling rate of 10 °C/min and the crystallization rate increases to some extent compared with homopolypropylene; moreover, the crystallization temperature of BMPP/NA increases by 16.5 °C and the crystallization rate increases markedly. The tensile strength and flexural elastic modulus of BMPP and BMPP/NA increase greatly compared with that of homopolypropylene.

KEYWORDS bimodal polypropylene, nucleation, crystallization, melting, mechanical property

欢迎订阅《塑料工业》杂志

《塑料工业》创刊于1970年,是国内外公开发行的专业技术期刊,全国中文核心期刊,美国化学文摘(CA)收录核心期刊,中国科学引文数据库来源期刊。

《塑料工业》以促进塑料工业的发展,提供最前沿的相关技术与最新信息,准确报道国内外塑料工业的发展趋势为办刊宗旨,全面、快速、翔实地报道有关塑料原料、塑料改性、加工助剂、成型加工、合成工艺、新技术、新产品的生产及应用等领域的技术动态及发展方向,每年还提供一篇介绍国外塑料工业最新发展动态的文章。

《塑料工业》每期刊载数十页印刷精美、信息丰富的彩色、黑白广告,为各企业和科研院所进一步实现科技成果产业化架起了一座桥梁。

《塑料工业》为月刊,每月20日出版,国内邮发代号62-71,全国各地邮局均可订阅,也可直接汇款到我刊编辑部订阅,定价10元/本,全年120元。

地址:四川成都市人民南路四段30号 邮编:610041

电话:028-85570801 85558516 传真:028-85570801

网址:www.plast-ind.com.cn

E-mail: office@plast-ind.com.cn

《中国塑料》征订启事

《中国塑料》是国家科委和国家新闻出版署批准的全国性科学技术期刊,国内外公开发行,由中国塑料加工工业协会、轻工业塑料加工应用研究所主办。属全国中文核心期

刊,中国科技论文统计与分析源期刊,美国工程索引(EI)、美国化学文摘(CA)收录。

《中国塑料》为月刊,每月26日出版。《中国塑料》全国统一刊号为CN11-1846,国内邮发代号为82-371,全国各地邮局均可订阅,全年定价:192元。逾期未订者可直接向本杂志社订阅;国外读者请向中国国际图书贸易总公司订阅,地址:北京市车公庄西路35号(邮编:100044)

地址:北京海淀区阜成路11号《中国塑料》杂志社

邮编:100037

联系电话:(010)68457902 68905253

传真:(010)68424051

http://www.plaschina.com.cn

E-mail: chinplas@public.bta.net.cn

德可生物降解PLA将工业化

德国柏林的Ems Inventa-Fischer公司计划将聚乳酸(PLA)可生物降解聚合材料进行工业化生产。

生产方法是将玉米、黑麦或小麦通过连续发酵转化成乳酸,再聚合制成PLA,最高可年产10万t,生产成本为1.25欧元/kg,与其它工业用可降解塑料相比具有很强的价格竞争力。产品可用于制造可生物降解的食品包装盒和包装袋。

该公司将与投资方合作在德国东部投资3000万美元建设一座产能3000t/a的示范工厂,并准备扩增产能至2.5万t/a,建设期18个月。据该公司市场营销部负责人称,公司正与中国几家客户进行谈判,讨论技术授权事宜。(兴鹤)

专营进口橡塑新材料——广州智达公司——提高企业产品的高性能价格比的专家

* (乙烯/乙酸乙烯酯)共聚物(E/VAC)

E/VAC/CO E/nBA/CO三元共聚物

用途:塑料和橡胶共混改性。涂覆、吹塑、注塑或挤出制品,三元共聚物主要用于改性PVC和ABS。

* (乙烯/丙烯酸乙酯)共聚物(E/EAK,俗称EEA)

用途:包装材料、医疗用品、EEA热熔胶粘合剂、管材制造、共混改性。

* 苯乙烯嵌段共聚物(SBS,SEBS,SIS)

用途:胶粘剂,塑料和橡胶改性、沥青改性、各种弹性橡胶制品。

* 无定形烯烃共聚物(APAO)

用途:卫生用品粘合剂、压敏胶类、沥青卷材改性、橡塑改性。

* 高分子量聚异丁烯(PIB)

用途:作粘合剂及密封材料、防老化性物体、矿物油增粘添加剂,电绝缘材料,改善橡塑制品的低温性能。

* 三元乙丙橡胶(EPDM)

* 聚烯烃弹性体(POE)

用途:改性PP、PE、PC,用于提高塑料的抗冲击强度和柔韧性。

* (乙烯/丙烯酸)共聚物(E/AK,俗称EAA)

用途:电缆屏蔽带,塑料改性、热封复合,可降解淀粉基塑料。

* 聚乙烯蜡(PEX)

用途:橡塑加工填充剂、分散剂、内润滑油剂等。

本公司产品品种繁多,详细资料请来电索取,欢迎垂询!

地址:广州市流花路61号前座二楼

邮编:510160

传真:020-36237426

电话:020-36234969

手机:13600008131

13602809980

联系人:廖先生