

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2018.05.019

高流动抗冲聚丙烯 2240S 及对比牌号结构与性能

焦旗^{1,2,3}, 郑鹏程³, 王居兰³, 田广华³, 金政伟³, 罗春桃³, 崔文龙⁵, 刘白玲^{1,2}, 陈华林^{1,2,4}

(1. 中国科学院成都有机化学研究所, 成都 610041; 2. 中国科学院大学, 北京 100049;

3. 神华宁夏煤业集团有限责任公司煤制油化工研发中心, 银川 750411; 4. 西南民族大学化学与环境保护学院, 成都 610041;

5. 江苏省绿色催化材料与技术重点实验室, 江苏省先进催化与绿色制造协同创新中心, 常州大学, 江苏常州 213164)

摘要: 考察了以煤为原料生产的高流动抗冲聚丙烯 2240S 与其对比牌号石油基聚丙烯 YP 和 AR 偏光显微镜的结晶形貌、液氮淬断样品断口形貌、热力学性能和基本物理性能等。结果表明, 三种样品综合性能相当, 均能满足下游加工应用客户和改性应用客户需求, 但存在一定差异。2240S 刚性好, 弯曲弹性模量达到 1 239 MPa, 但韧性略低, 常温冲击强度 7.0 kJ/m², 需要合理控制乙丙橡胶相的含量, 分布及形态, 提高产品冲击性能; YP 刚性低, 弯曲弹性模量达到 1 091 MPa, 但韧性最好, 常温冲击强度 11.0 kJ/m², 需降低乙烯和乙丙橡胶相含量, 优化产品分子结构, 提高产品刚性; AR 达到刚韧平衡, 弯曲弹性模量为 1 175 MPa, 常温冲击强度 7.9 kJ/m², 乙丙橡胶相粒子大小和分布均匀、综合性能最佳。

关键词: 高流动; 抗冲聚丙烯; 乙丙橡胶; 结构; 性能

中图分类号: TQ325.1+4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2018)05-0089-04

Structure and Properties of High Flow Impact Polypropylene 2240S and Its Comparative Grade Samples

Jiao Qi^{1,2,3}, Zheng Pengcheng³, Wang Julian³, Tian Guanghua³, Jin Zhengwei³, Luo Chuntao³, Cui Wenlong⁵,

Liu Bailing^{1,2}, Chen Hualin^{1,2,4}

(1. Chengdu Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Chengdu 610041, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. R & D Center of Coal to Oil Chemical, Shenhua Ningxia Coal Group Co. Ltd, Yinchuan 750411, China;

4. College of Chemistry & Environment Protection Engineering, Southwest Minzu University, Chengdu 610041, China;

5. Jiangsu Key Laboratory of Advanced Catalytic Materials and Technology, Advanced Catalysis and Green Manufacturing Collaborative Innovation Center, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract : The polarizing microscope crystal morphology, liquid nitrogen quenching fracture morphology, thermodynamic properties and basic physical properties of high flow impact oil based polypropylene 2240S and its comparative grade oil based polypropylenes YP and AR were investigated. The results indicate that the comprehensive performances of three samples could conform to the needs of the processing and the modified application customers, but there are still some differences. The rigidity of 2240S is the best, its flexural modulus is 1 239 MPa, but its toughness is lowest, the room temperature impact performance is 7.0 kJ / m². So 2240S manufacturer need reasonably control the content of ethylene-propylene rubber phase, distribution and morphology to improve the impact performance. The rigidity of YP is lowest, its flexural modulus is 1 091 MPa; but its toughness is the best, the room temperature impact performance is 11.0 kJ / m², so the YP manufacturer need reduce ethylene and ethylene-propylene rubber content, and optimize the molecular structure to improve the product rigidity. AR own the rigid-tough balance, its flexural modulus is 1 175 MPa, the room temperature impact performance is 7.9 kJ / m², so the size and distribution of the EPR particles of AR is uniform, its comprehensive performance is best.

Keywords : high flow ; impact copolymer polypropylene ; ethylene-propylene rubber ; structure ; property

基金项目: 江苏省自然科学基金项目 (BK20140260)

通讯作者: 陈华林, 博士生导师, 研究员, 主要从事高分子材料加工与结构性能研究 E-mail: aofly@163.com

收稿日期: 2018-03-08

引用格式: 焦旗, 郑鹏程, 王居兰, 等. 高流动抗冲聚丙烯 2240S 及对比牌号结构与性能 [J]. 工程塑料应用, 2018, 46(5): 89-92.

Jiao Qi, Zheng Pengcheng, Wang Julian, et al. Structure and properties of the high flow impact polypropylene 2240s and its comparative grade samples[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(5): 89-92.

聚丙烯 2240S 是以煤为原料,经煤气化制甲醇生产丙烯和乙烯,丙烯和乙烯聚合生产的一种共聚聚丙烯产品牌号^[1-3]。该产品具有高流动性,优异的刚韧平衡性,通常用作洗衣机专用料生产洗衣机各部件,也用作生产汽车保险杠改性基础料等领域,应用领域广泛,市场需求量大。但由于聚丙烯 2240S 为国内煤化工工艺首次生产的高流动性抗冲聚丙烯产品,该产品生产难度大,工艺控制要求高,经过前期下游加工应用市场应用反馈,该产品与其对应的市场对比牌号聚丙烯 AR564,聚丙烯 YPZ630 和聚丙烯 EP5648R 等产品存在差异。

为更好地了解聚丙烯 2240S 与市场对比牌号产品性能之间的差异,指导实际生产,提升产品品质,笔者研究了聚丙烯 2240S、聚丙烯 AR564 和聚丙烯 YPZ630 的产品结构与性能,主要讨论了三种产品的结晶形态,橡胶相形态以及力学性能等,以期对聚丙烯 2240S 生产工艺优化和产品质量提升提供指导和帮助。

1 实验部分

1.1 主要原材料

聚丙烯: 2240S, 神华宁夏煤业集团烯烃一分公司;

聚丙烯: AR564, 中沙住友公司生产;

聚丙烯: YPZ630, 中石化扬子石化公司生产。

1.2 主要仪器及设备

熔体流动速率 (MFR) 仪: MFI-2322 型, 承德金建检测仪器有限公司;

差示扫描量热 (DSC) 仪: 200F3 型, 德国耐驰公司;

热失重 (TGA) 仪: 209F3 型, 德国耐驰公司;

注塑机: BT80V- II 型, 博创机械股份有限公司;

万能材料试验机: 5966 型, 美国 INSTRON 公司;

简支梁冲击仪: 9050 型, CEAST 公司;

相差偏光显微镜 (PLM): OLYMPUS BX51 型, 日本奥林巴斯公司;

扫描电子显微镜 (SEM): HITACHI S-4800 型, 日本日立公司;

红外光谱仪: NICOLET 6700 型, 美国热电公司。

1.3 性能测试

MFR 测试: 按照标准 GB/T 3682-2000 进行测试;

DSC 测试: 按照 GB/T 19466.3-2004 进行测试;

拉伸屈服应力: 拉伸速率 50 mm/min, 标按照

GB/T 1040.2-2006 进行测试;

弯曲强度及弯曲弹性模量: 按照 GB/T 9341-2008 进行测试;

简支梁缺口冲击: 按照 GB/T 1043.1-2000 进行测试;

洛氏硬度: 按照 GB/T 3398.1-2008 进行测试;

红外光谱: 按照 GB/T 6040-2002 进行测试;

模塑收缩率: 按照 GB/T 17037.4-2003 进行测试;

乙烯含量: 按照 GB/T 6040-2002 进行测试;

灰分: 按照 GB/T 9345.1-2008 进行测试。

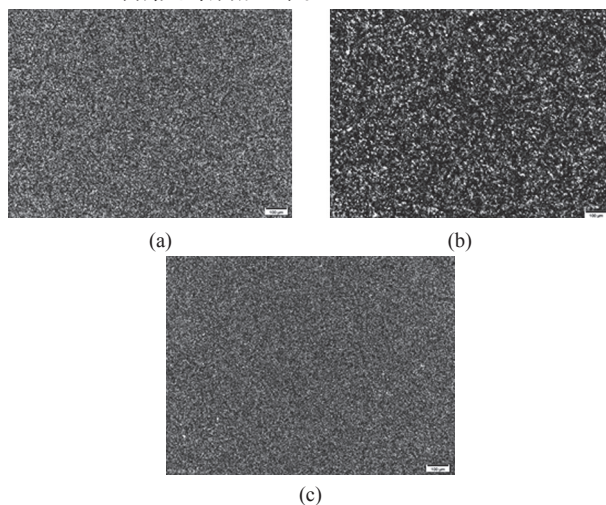
结晶形貌: 用无水乙醇清洗玻璃载片, 放置在加热热台上, 待热台温度达到 200℃ 时, 取适量样品放置在热台载玻片上, 另用一载玻片盖压在热台上的样品, 待温度恒定, 恒温 5 分钟, 降温至 100℃, 待样品完全充分结晶, 通过 PLM 观察拍照。

相态结构: 将样品进行 220℃ 模压至厚度 1 mm 的薄片, 将薄片放置于液氮进行冷却脆断, 用二甲苯溶剂进行充分刻蚀, 溶掉乙丙橡胶粒子的分散相, 对脆断刻蚀样品的表面进行喷金, 通过 SEM 观察拍照。

2 结果与讨论

2.1 结晶形态

图 1 分别是三种聚丙烯样品 2240S, AR564 和 YPZ630 的偏光结晶照片。



a—2240S ; b—AR564 ; c—YPZ630

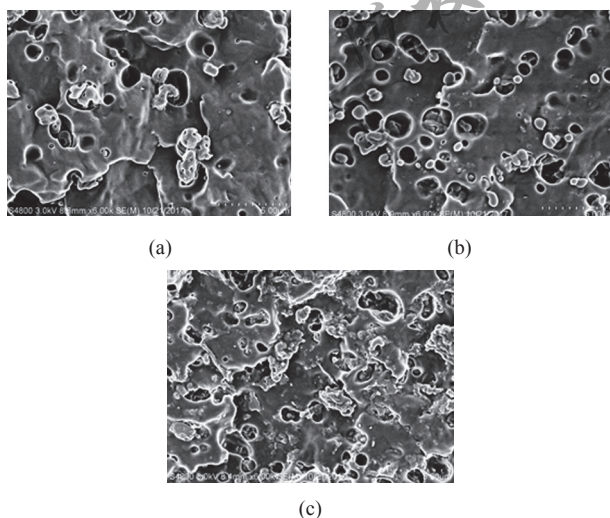
图 1 聚丙烯偏光结晶形态

三种样品结晶照片中, 球晶均发生了细化, 分布均匀, 与常见的 α 型晶型相比, 所有样品球晶变的更加细碎, 球晶边界模糊不清, 十字消光结构不明显。这样的球晶结构对于样品的力学性能十分有益,

尤其利于改善样品的冲击性能^[4,5]。通常,抗冲共聚聚丙烯中含有乙丙橡胶相共聚物,高效成核剂等起到异相成核作用,加速了聚丙烯球晶结晶速率,提高结晶效率,从而对材料的力学性能、热学性能和雾度等性能提升有所帮助。

2.2 淬断断口形貌

图 2 分别是三种聚丙烯样品 2240S, AR564 和 YPZ630 经液氮淬断,在二甲苯溶剂中充分刻蚀的断口形貌。三种样品断口表面连续相主要为聚丙烯组分,空洞为被刻蚀掉的乙丙橡胶粒子所致,表面不规则的团聚物为乙烯-丙烯的嵌段共聚物或聚乙烯。其中,乙丙橡胶相作用主要是改善聚丙烯韧性,当样品收到外力冲击时,橡胶相会吸收大量冲击能量,提高材料的韧性,特别是低温抗冲击强度。乙烯-丙烯的嵌段共聚物在乙丙橡胶相与聚丙烯基体中起增容作用^[6-10]。从图 2 中可以看出,聚丙烯 2240S 乙丙橡胶粒子较少,分布不均匀,样品冲击性能相对较差,需要调整优化产品聚合工艺条件,控制产品橡胶相粒子数量,大小和分布保持均匀,才能保证产品具有较好的常温和低温冲击性能;聚丙烯 AR564 和 YPZ630 相对 2240S 而言,橡胶相粒子数量较多,大小及分布较为均匀,对应其常温和低温冲击性能都比 2240S 高。



a—2240S ; b—AR564 ; c—YPZ630

图 2 聚丙烯相态结构形貌

2.3 热性能

通常, MFR 对聚丙烯产品加工成型有一定影响,尤其对于轻量化和薄壁化注塑产品, MFR 越高,产品流动性越好,越利于注塑加工。表 1 为三种牌号聚丙烯热性能。从表 1 可知, MFR 方面从大到

小依次为 YPZ630, 2240S, AR564, 作为高流动性抗冲共聚聚丙烯而言, 三种样品 MFR 均在 25 g/10 min 以上, 均能满足下游加工用户需求。

所有样品的熔融温度相近均在 165℃ 左右, 无明显差异; 而聚丙烯结晶温度一般在 110℃ 附近, 从表 1 可知三种样品中 YPZ630 结晶温度最高为 123.4℃, AR564 最低为 118.9℃, 2240S 居中, 由此可推断三种样品应该都使用了高效成核剂, 使得其结晶温度提高了近 10℃。一般而言, 聚丙烯结晶温度越高, 制品加工成型速度快, 翘曲变形小, 尺寸稳定好; 同时, 成核剂对于聚丙烯刚性和韧性均有不同程度的影响。

表 1 聚丙烯热性能

项目	2240S	AR	YP
熔体流动速率 / [g · (10min) ⁻¹]	29.4	25.4	31.7
结晶温度 /℃	121.0	118.9	123.4
熔融温度 /℃	166.1	165.4	164.1
氧化诱导期 /min	8.8	8.5	5.2
热分解温度 /℃	441.5	445.0	436.4

一般而言, 氧化诱导期用来考察试样在高温通氧条件下热氧老化性能。由于氧化诱导期的测试结果与样品的选取有关, 测试结果往往需要取平均。从表 1 可以看到, 三种样品的氧化诱导期均大于 5 min, 均能满足下游加工用户使用要求, 2240S 和 AR564 样品的抗热氧老化性能更佳, 这与样品的抗氧化助剂体系有关, 热氧化性能越好制品抗热氧老化的使用寿命越长, 同时对下游加工用户而言加工工艺温度窗口的选择空间更大。

从表 1 可知, YPZ630 起始分解温度在 436.4℃, AR564 起始分解温度在 445℃, 2240S 起始分解温度在 441.5℃ 之间。所有样品起始分解温度远远高于产品加工最高温度 300℃, 由此可见, 所有样品在加工过程中, 热稳定性性能都能满足加工使用要求, 产品不会出现因热降解而引起产品性能的大幅下降。

2.4 基本物理性能

表 2 为三种牌号聚丙烯基本物理性能。从表 2 可以看到, 三种样品的常温冲击性能均在 7.0 kJ/m² 以上, YPZ630 最高达到 11.0 kJ/m², AR564 居中, 2240S 常温冲击性能较低; 低温冲击方面, YPZ630 也是最高达到 5.8 kJ/m², AR564 和 2240S 低温冲击性能相当。对于下游加工用户而言, 冲击性能保证在常温冲击 7.0 kJ/m² 以上, 最好能够到

9 kJ/m²,较高的冲击性能对于下游加工企业而言,加工成型的制品不会因韧性不够而发脆破裂,高韧性也是下游加工用户对原材料的重要需求。

刚性方面,2240S样品弯曲弹性模量均超过1200 MPa,刚性最好;AR564和YPZ630弯曲弹性模量均低于1200Mpa,AR564刚性居中,YPZ630刚性偏低。一般而言,材料的刚性和韧性是一对矛盾体,材料刚性越高,韧性相对越低。由此可知,2240S刚性最好,韧性相比偏低;YPZ630刚性最低,韧性相比最好;AR564刚性和韧性居中,刚韧平衡。拉伸屈服强度和断裂强度方面,2240S和AR564均达到26Mpa,YPZ630拉伸性能偏低。断裂伸长率方面,AR564最好,该产品具有较好的延展性;2240S和YPZ630断裂伸长率相近。

表2 聚丙烯基本物理性能

项目	2240S	AR	YP
拉伸屈服应力 /MPa	26.3	26.5	23.7
断裂拉伸应变 /%	94	460	77
弯曲弹性模量 /MPa	1239	1175	1091
简支梁缺口冲击 (23℃) / (kJ·m ⁻²)	7.0	7.9	11.0
简支梁缺口冲击 (-20℃) / (kJ·m ⁻²)	4.1	4.3	5.8
水平方向模塑收缩率 /%	1.1	1.1	1.3
垂直方向模塑收缩率 /%	1.3	1.3	1.5
灰分 / × 10 ⁻⁶	355	3160	862
乙烯含量 /%	10.4	7.1	11.8

模塑收缩率方面,三种样品水平和垂直方向的收缩率较低,大小相近,对注塑加工制品而言,有利于产品加工尺寸稳定性。

从表2可以看到,三种样品灰分从高到低依次为:YPZ630, AR564, 2240S。结合结晶形貌、结晶温度、力学性能和灰分,可推断三种样品使用了无机,有机或二者复配的高效成核剂,从而使得三种样品均有优异的力学性能和结晶形态。

三种样品中的乙烯含量各不相同,YPZ630最高达到11.8%,2240S次之10.4%,AR564最低7.1%。通常,抗冲共聚聚丙烯中乙烯含量越高对应的乙丙橡胶含量越高,样品的冲击性能越高。但过高的乙烯含量会造成乙丙橡胶含量过高,导致聚丙烯刚性下降。从表2可以发现,YPZ630中乙烯含量最高,常温 and 低温冲击性能最高,但刚性最低;AR564中乙烯含量最低,冲击性能和刚性居中,达到力学刚韧平衡;而2240S中乙烯含量虽然含量居中,但其冲击性能最低,刚性最高。由此可知,三种样品中AR564中乙烯和丙烯分子结构设计更合理,

力学性能最好;2240S和YPZ630需要进一步优化分子结构,保证其力学刚韧平衡性。

3 结论

整体而言,三种高流动性抗冲共聚聚丙烯综合性能相当,均能满足下游加工应用客户和改性应用客户需求,但存在一定差异。

(1) 2240S刚性好,但韧性略低;YPZ630刚性低,但韧性最好;AR564达到刚韧平衡,综合性能最佳。

(2) 对于2240S而言,需要合理控制分子结构,提高丙烯和乙烯反应生成的乙丙橡胶组分含量,使得乙丙橡胶粒子大小和分布更均匀,达到产品力学刚韧平衡。

(3) YPZ630也需要合理控制分子结构,降低乙烯含量,提高产品模量,保证产品刚韧平衡。

参考文献

- [1] 姚敏. 神华集团煤制聚丙烯的开发生产、应用及发展[J]. 神华科技, 2012, 10(4): 3-4.
Yao Min. Production application and development of Shenhua Group coal-based polypropylene[J]. Shenhua Science and Technology, 2012, 10(4): 3-4.
- [2] 吴秀章. 煤制烯烃及下游产品市场需求与加工技术分析[J]. 神华科技, 2011, 9(4): 70-75.
Wu Xiuzhang. The Process Analysis Technology of Downstream Production of CTO[J]. Shenhua Science and Technology, 2011, 9(4): 70-75.
- [3] 袁炜, 纳丽丽, 田广华, 等. 不同成核剂对煤基抗冲聚丙烯的结晶形态及性能的影响[J]. 塑料工业, 2012, 40(9): 77-80.
Yuan Wei, Na Lili, Tian Guanghua, et al. Effect of different nucleating agents on crystal morphology and properties of coal-based impact polypropylene[J]. China Plastics Industry, 2012, 40(9): 77-80.
- [4] Kambour R P, Russell R R. Electron microscopy of crazes in polystyrene and rubber modified polystyrene: use of iodine-sulphur eutectic as a craze reinforcing impregnate[J]. Polymer, 1971, 12(4): 237-246.
- [5] 韩明哲, 张海峰, 杜振义, 等. 高流动性抗冲共聚聚丙烯树脂的开发[J]. 合成树脂及塑料, 2007, 24(6): 10-14.
Han Mingzhe, Zhang Haifeng, Du Zhenyi, et al. Development of high flowability impact propylene copolymer[J]. China Synthetic Resin and Plastics, 2007, 24(6): 10-14.
- [6] Matsuo M. Observation of crazes in ABS-polymer and high-impact polystyrene under the electron microscope[J]. Polymer, 1966, 7(8): 421-425.
- [7] Moskowitz H D, Turner D T. Metallographic characterization of

(下转第102页)

- [9] 吴其晔,张萍,杨文君,等. 高分子物理学[M]. 北京高等教育出版社,2011:273-275.
Wu Qiye, Zhang Ping, Yang Wenjun, et al. Polymer physics[M]. Beijing Higher Education Press, 2011:273-275.
- [10] 梁晓坤,罗筑,杨乐. 熔融支化法制备长支链聚乙烯的流变性能与结构表征[J]. 高分子材料科学与工程,2017,33(11):61-66.
Liang Xiaokun, Luo Zhu, Yang Le. Rheological properties and structural characterization of long-chain branched polyethylenes prepared by melt branching[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2017, 33(11):61-66.
- [11] Golriz M, Khonakdar H A, Morshedien J. Thermorheological behavior of peroxide-induced long chain branches linear low density polypropylene[J]. Thermochim Acta, 2014, 34:6 281-6 290.
- [12] Mei Y F, Guo B H, Xu J. Detection of long-chain branches in polypropylene via rheological measurements[J]. chin chem Lett, 2016, 27:588-592.
- [13] 梁晓坤,袁霞,魏江涛,等. 聚合物长支链的表征[J]. 塑料,2015, 44(6):23-28.
Liang Xiaokun, Yuan Xia, Wei Jiangtao, et al. Characterization for long-chain branching of polymer[J]. Plastic, 2015, 44(6):23-28.

Axel 开发新型具有防静电性能的注塑工艺助剂

阿克塞尔 (Axel) 塑料研究实验室是一家专有模具和辅助添加剂的制造商,已经开发出一种具有防静电性能的新型工艺助剂。

Mold Wiz INT-34KF 是一种 100% 活性添加剂,可直接用于树脂。据报道,该种添加剂可在不变色或减少透明度的情况下改善、润滑树脂的流动填充。推荐使用聚乙烯,聚丙烯,包括 TPO, TPE, TPV, TPU, 尼龙、苯乙烯塑料、工程热塑性塑料和 PET。MoldWiz INT-34KF 的其他优点包括高温相容性,如 PA、PPA 和其他工程树脂。

而另一助剂 intas-34kf 是改性聚合物和有机成分的协同混合,不会影响任何粘结、印刷或电镀。阿克塞尔说, intas-34kf 通常不需要外部的脱模剂,因而降低了成型机器的周期、温度和压力,同时减少或消除了焊缝。据了解, INT-34KF 不含硅树脂、硬脂酸盐或蜡。(中塑在线)

UAM 回收商用飞机的碳纤维

通用资产管理公司 (UAM) 已经完全回收商用飞机的碳纤维。可持续发展的这一步使 UAM 成为全面回收飞机的全球专家。

为了说明这一成就, UAM 在为期三天的 MRO 美洲会议上展示了由商用飞机的碳纤维增强聚合物 (CFRP) 制造的 3D 打印引擎支架。所得到的第二代碳纤维材料适合作为工业用原材料。因为汽车和其他制造行业需要使用具有成本竞争力的碳纤维,它成为高级增材制造供应链的可行供应。

在构成飞机的所有结构元件中,碳纤维是最难回收的。过去十五年的努力并没有产生一个可行的解决方案,完全将碳纤维的循环经济重新带回到制造业。现在,它的成功打开了航空界之外的可能性,为航空器的整体可回收性铺平了道路。UAM 在退役飞机使用 CFRP 方面的专有工程是 UAM 创新技术团队正在开发的未来产品的先驱。碳纤维复合材料的使用呈上升趋势,因为今天的现代飞机由大约 50% 的复合材料制成,1970 年代飞机制造所用碳纤维材料少于 1%。

“作为世界第一,这一成就超越了航空。UAM 是唯一一家从生命终结的飞机收割 CFRP 以重新引入制造业的公司。我们是一家创新科技公司,很荣幸被公认为回收和可持续发展的领导者,” Wright 女士说。“这种独特的专有工艺是飞机可回收利用性的第一个行业。我们的应用程序的可能性仅限于自己的想象力。UAM 及其母公司飞机回收国际有限公司 (ARI) 仍然致力于成为全面飞机回收解决方案的全球领导者。”

通过证明航空部件能够从废旧飞机的复合材料中重新诞生,在未来 20 年内将退役的 12 000 架飞机的选择与这种进步无垠。发动机架的交付是在航空工业中使用可持续数字制造解决方案的可行性的有形证据。UAM 将在 MRO 美洲之后的几个月内与航空和非航空公司讨论回收机会和利益。(复合材料网)

(上接第 92 页)

- rubber-modified poly(methyl methacrylates)[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1974, 18(1):143-154.
- [8] Seward R J. The observation of crazes in high-impact polystyrene by electron microscopy[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1970, 14(3):852-858.
- [9] Cai Hongjun, Luo Xiaolie, Ma Dezhu, et al. Structure and properties of impact copolymer polypropylene.I.Chain structure[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1999, 71(1):93-101.
- [10] 郑强,谭洪生,谢侃,等. 抗冲共聚聚丙烯的组成、链结构及相形

态研究进展[J]. 高分子材料科学与工程,2006,22(5):23-26.

- Zheng Qiang, Tan Hongsheng, Xie Kan, et al. Advance in research of composition and chain structure and phase morphology of impact polypropylene copolymer[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2006, 22(5):23-26.
- [11] 谭捷,蔡伟,易志勤,等. 高流动性共聚聚丙烯 HHP10 的研发[J]. 塑料科技,2012,40(6):54-57.
- Tan J, Cai W, Yi Z Q, Liang P, et al. Research and development of high flowability impact propylene copolymer HHPI0[J]. Plastics Science and Technology, 2012, 40(6):54-57.