

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2018.05.021

# 两种共聚聚丙烯 PPH-M12N 流变性能的对比

李伟<sup>1</sup>, 崔梦杰<sup>1</sup>, 张云奎<sup>2</sup>, 刘静文<sup>1</sup>, 张杰<sup>2</sup>, 李荣勋<sup>1</sup>

(1. 青岛科技大学高性能聚合物及成型技术教育部工程研究中心, 山东青岛 266042; 2. 黄河三角洲京博化工研究院, 山东滨州 256600)

**摘要:**应用旋转流变仪、转矩流变仪、螺纹圈、熔体流动速率(MFR)仪等测试手段,研究了两种管材用新型聚丙烯(PP)(丙烯与1-辛烯分段共聚物,PPH-M12N-1与PPH-M12N-2)与一种对比牌号PP的MFR、转矩流变性能、损耗模量与储能模量、复数黏度等性能。研究表明,三种PP的分子链结构及流变性能均有所差异,PPH-M12N-1(丙烯:1-辛烯=4:1)比PPH-M12N-2(丙烯:1-辛烯=3:2)具有更高的熔体质量流动速率和加工流动性(PPH-M12N-1的MFR为3.34 g/10 min, PPH-M12N-2的MFR为1.24 g/10 min),尤其是PPH-M12N-1的零剪切黏度(PPH-M12N-1零剪切黏度为2087 Pa·s, PPH-M12N-2的零剪切黏度为3478 Pa·s)更低,适合复杂条件下的成型加工,PPH-M12N-2的成型加工性能与对比牌号聚丙烯相近。

**关键词:**聚丙烯;流变性能;转矩流变;旋转流变

**中图分类号:** TQ325.1+4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2018)05-0098-05

## Comparison of Rheological Properties of Two Copolymers of Polypropylene PPH-M12N

Li Wei<sup>1</sup>, Cui Mengjie<sup>1</sup>, Zhang Yunkui<sup>2</sup>, Liu Jingwen<sup>1</sup>, Zhang Jie<sup>2</sup>, Li Rongxun<sup>1</sup>

(1. Engineering Research Center of High Performance Polymer and Molding Technology, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China; 2. Yellow River Delta Jingbo Chemical Research Institute, Binzhou 256600, China)

**Abstract:** The rotating rheometer, torque rheometer, thread circle, melt flow rate meter were used to study the rheological properties, melt flow rate, torque rheological properties, loss modulus and storage modulus, complex viscosity of the two kinds of new pipe type PP (segmented polymerization by propylene and 1-octene with different content, PPH-M12N-1 and PPH-M12N-2) and another pipe type PP as comparing sample. The results indicate that there are some differences in the molecular chain structure and the rheological properties of the three PP. PPH-M12N-1 (propylene:1-octene=4:1) has a higher melt mass flow rate and processing fluidity than PPH-M12N-2 (propylene:1-octene=3:2) (The melt flow rate of PPH-M12N-1 is 3.34 g/10 min, and the melt flow rate of PPH-M12N-2 is 1.24 g/10 min). In particular, the zero shear viscosity of PPH-M12N-1 is lower (The zero shear viscosity of PPH-M12N-1 is 2087 Pa·s, and the zero shear viscosity of PPH-M12N-2 is 3478 Pa·s.) and it is suitable for molding under complex conditions. The processing properties of PPH-M12N-2 are similar as the comparing sample.

**Keywords:** polypropylene; rheological property; torque rheometer; rotating rheometer

聚丙烯(PP)原料来源丰富、价格低廉、成型加工性能好,是一种具有优良综合性能并且应用范围广泛的通用塑料<sup>[1]</sup>,也是当今发展最快的五大通用塑料之一。但PP的性能也存在着某些缺陷,如抗冲击强度低,抵抗外力作用的能力差,加工注塑过程中制品容易收缩等<sup>[2]</sup>,这在很大程度上限制了PP的应用范围<sup>[3]</sup>。通过化学或物理改性能够提高PP的

综合性能或某方面的性能,扩大其应用范围<sup>[4]</sup>;对其流变性能进行研究,也是目前高分子材料成型加工领域研究的重点。

周持兴<sup>[5]</sup>在聚物流变实验与应用一书中,详细介绍了各种流变仪在聚合物成型加工应用中的原理以及实际应用。重点介绍了聚合物熔体流变实验与应用,为聚物流变学的实际研究应用做了非常

**基金项目:** 国家重大科学仪器设备开发专项项目(2012YQ230043)

**通讯作者:** 崔梦杰,硕士,主要致力于聚合物功能化改性技术的研究 E-mail: cuimengjie8590@163.com

**收稿日期:** 2018-02-28

**引用格式:** 李伟,崔梦杰,张云奎,等. 两种共聚聚丙烯 PPH-M12N 流变性能的对比[J]. 工程塑料应用,2018,46(5): 98-102.

Li Wei, Cui Mengjie, Zhang Yunkui, et al. Comparison of rheological properties of two copolymers of polypropylene PPH-M12N[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(5): 98-102.

重要的工作;吴其晔<sup>[6]</sup>对聚物流变理论进行了深入的研究,为实际应用提供了理论指导;焦奇,田广华等<sup>[7]</sup>通过流变仪详细研究了中熔均聚 PP1100N 的流变性能。

PPH-M12N 是山东京博集团开发的一种管材用新型共聚 PP。产品为丙烯与 1-辛烯的分段共聚物,在立式搅拌釜中通过应用齐格勒-纳塔催化剂聚合而成,具有高弹性模量、高硬度、低收缩率和高抗冲性等特点。笔者研究了配比不同的两种新型 PP 与一种对比牌号 PP 的流变以及加工性能,以期能够对下游客户的生产以及加工提供一定的指导。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原材料

PP: PPH-M12N-1(丙烯:1-辛烯=4:1),山东京博控股股份有限公司;

PP: PPH-M12N-2(丙烯:1-辛烯=3:2),山东京博控股股份有限公司;

PP: P340,辽通化工有限公司。

### 1.2 主要设备及仪器

熔体流动速率(MFR)仪: MTM1000 型,深圳三思纵横科技股份有限公司;

转矩流变仪: PolyLab OS 型,德国哈克公司;

旋转流变仪: ARES-G2 型,美国 TA 公司;

注射成型机: J110EL-3 型,株式会社日本制钢所。

### 1.3 性能测试

(1) MFR 测试: 按照 ASTM D1238 标准进行测试,实验温度为 230℃,砝码质量为 2.16 kg;

(2) 用注塑机将聚合物塑化后,分别在 8, 10, 12 MPa 的压力下注入螺旋模具,熔体在螺旋圈流动,测试聚合物的螺旋流动长度;

(3) 转矩流变仪: 测试样品质量为 47 g,测试温度为 190℃,转速为 30 r/min;

(4) 旋转流变仪: 选用的夹具为平行板夹具,夹具直径为 25 mm,板间距为 500 μm,采用频率扫描振荡测试,频率范围为 0.1~100 rad/s,测试温度为 190℃。

## 2 结果与讨论

### 2.1 MFR 分析

表 1 为三种 PP 的 MFR。由表 1 可知,京博生产的两种新型 PP 的 MFR 均高于辽通石化的 P340,说明这两种新型 PP 具有更好的加工流动性能,更有助于提高成型加工效率,降低加工成本。其中,PPH-M12N-1 的加工流动性优于 PPH-M12N-2,这

是因为 PPH-M12N-1 的丙烯含量较高,辛烯含量相对较低,较高的丙烯链段含量导致 PPH-M12N-1 仍具有更好的结晶能力,而 PPH-M12N-2 的辛烯含量相对较高,丙烯含量较低,从而降低了 PPH-M12N-2 的结晶能力。

表 1 三种 PP 的 MFR

| 项目                            | PPH-M12N-1 | PPH-M12N-2 | P340 |
|-------------------------------|------------|------------|------|
| MFR/(g·10 min <sup>-1</sup> ) | 3.34       | 1.24       | 0.56 |

### 2.2 螺旋圈流动分析

螺旋圈流动分析是表征聚合物在注塑过程中的流动性能分析<sup>[8]</sup>。螺旋圈流动分析是在聚合物加工条件下对聚合物的加工流动性能的测试,可以直观地得出聚合物成型加工性能的难易,对指导生产加工有非常大的指导意义<sup>[9]</sup>。测试温度为 190℃,分别在 8, 10, 12 MPa 的压力下注入螺旋模具,得到的结果见表 2。

表 2 三种 PP 的螺旋圈流动长度

| 样品         | 8MPa 下流动长度/mm | 10MPa 下流动长度/mm | 12MPa 下流动长度/mm |
|------------|---------------|----------------|----------------|
| PPH-M12N-1 | 495           | 584            | 643            |
| PPH-M12N-2 | 361           | 453            | 516            |
| P340       | 349           | 437            | 504            |

表 2 是三种不同牌号 PP 在相同温度不同压力下,经过注塑机注射到螺旋圈中的流动长度,由表 2 可知,在相同的温度和压力下,PPH-M12N-1 的流动长度远远大于 PPH-M12N-2 与 P340 的流动长度,PPH-M12N-2 与 P340 的流动长度相近,而 PPH-M12N-2 的流动长度略大。螺旋圈的测试,正好与 MFR 的结果相对应。三种 PP 均为部分结晶高聚物,PPH-M12N-1 由于 1-辛烯含量低,因此聚合物的晶区部分含量较高,远大于其它两种 PP。当聚合物熔融时,晶区部分决定了聚合物的流动性能,当聚合物的晶区部分含量高时,晶区大多聚集在一起,晶区熔融难度较低,但是当晶区部分含量较低时,晶区大多分散在非晶区中,这时晶区熔融的难度就会上升。

### 2.3 转矩流变分析

转矩流变可以记录物料在密闭腔内对转子产生的反扭矩以及温度随时间的变化,可研究物料在加工过程中的分散性能、流动行为以及结构变化,同时也可以作为生产质量控制的有效手段<sup>[5]</sup>。物料的填充量为密闭腔的 70%,转子的转速为 35 r/min,设定温度值为 190℃,得到的扭矩随时间的曲线如图 1 所示,图 2 是混合室温度随时间变化图。

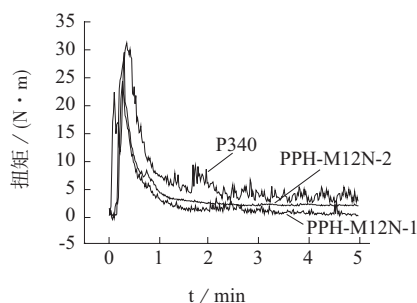


图1 PP 扭矩随时间变化图

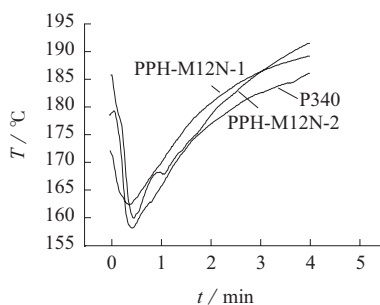


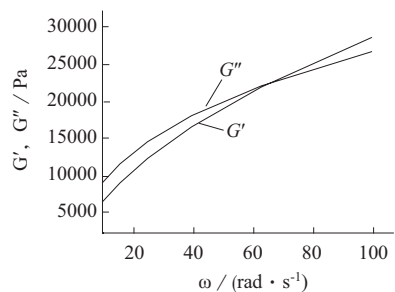
图2 混合室温度随时间变化图

由图1、图2可以看出,在实验的第一阶段,转矩曲线上出了一个尖锐的加料转矩峰,温度曲线则在相应位置出现了大幅度的下降,其原因是固体聚合物粒子加入到混合器中后,受热转子的作用,粒子表面首先熔融,黏连在一起的粒子对自由旋转的转子产生了非常大的阻碍作用,从而导致转矩急剧上升;而聚合物的熔融过程需要吸收大量的热量,因此混合室的温度急剧下降;当聚合物粒子完全熔融后,转矩开始下降。由上面两个图可以清楚的看到,PPH-M12N-1的加料峰最低,而且平衡之后转矩也最低,PPH-M12N-2与P340的平衡转矩相差不多,正好对应了MFR以及螺纹圈的测试结果,PPH-M12N-1的成型加工性能最好,流动性能最佳。这是因为PPH-M12N-1结晶程度高,晶区熔融之后聚合物的流动性能比较好,晶区部分越大,链段的缠结较少,聚合物的流动性能越好。

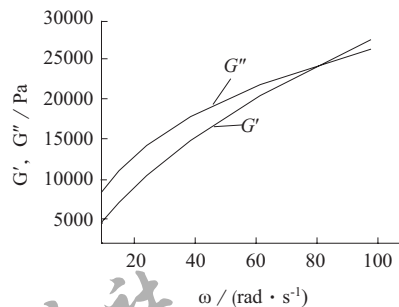
## 2.4 旋转流变分析

### (1) 动态剪切流变性能。

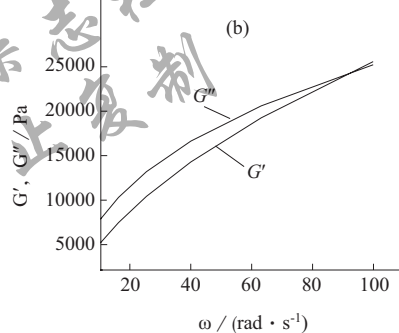
旋转流变仪是现代流变仪的重要组成部分,依靠夹具的旋转运动来产生简单的剪切流动,来模拟产生剪切力,可以用来快速确定材料的黏性、弹性等各方面的流变性能<sup>[5]</sup>,笔者采用旋转流变仪中的频率扫描测试模式,将形变量控制在5%,温度恒定为190℃,施加不同频率的正弦变形,在每个频率下进行一次测试。得到产品的储能模量 $G'$ 、损耗模量 $G''$ 和复数黏度随剪切速率的变化曲线如图3所示。



(a)



(b)



(c)

a—PPH-M12N-1 ; b—PPH-M12N-2 ; c—P340

图3 三种PP的模量随频率变化曲线

由图3可清楚地看到, $G'$ 与 $G''$ 的交点 PPH-M12N-1 < PPH-M12N-2 < P340,由于分子量分布的不同导致了储能模量和损耗模量在不同的频率相交。因此用交点处模量的大小来定义流变多分散性指数PI。PI越小,分子量分布越窄;PI越大,分子量分布越宽(经大量实践证明,流变多分散性指数PI有严格的限制范围,它只适用于齐格勒-纳塔催化合成的PP样品)。因此,PPH-M12N-1, PPH-M12N-2, P340的分子量分布的大小为 P340 > PPH-M12N-2 > PPH-M12N-1。正好符合前面测试的结果,当储能模量与损耗模量的交点越小时,分子量分布越窄,在相同的外界条件下,聚合物的流动性能较好,越有利于成型加工。

图4为PPH-M12N-1, PPH-M12N-2与P340在相同温度(190℃)的复数黏度( $\eta^*$ )随剪切速率的变化曲线,由图4可以清楚地看到,相同温度下,

3 种 PP 的复数黏度均随剪切速率的增大而减小,变化趋势是相同的。并且在速率的高频范围内,分子量分布的变宽对黏度有一个显著的影响:分子量分布越宽,剪切变稀行为开始出现的频率更低,在图上的表现就是一开始的黏度高。当剪切速率不断增大时,三种 PP 的分子缠结开始解缠,流动阻力开始变小,黏度降低,由此可见三种 PP 的动态剪切流变性能差别不大。总之,通过分析动态剪切流变性能测试结果可以说明三种 PP 的分子链段结构差别不大,只是在分子量大小和分子量分布上有一些差别。

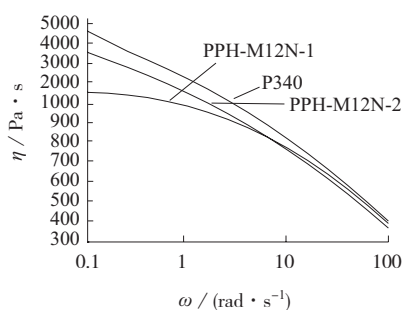


图4 物料的复数黏度随频率的变化曲线

### (2) 稳态剪切流变性能。

一般的零剪切黏度的测试费时长,而且精度也不能保证,测试成本高。利用经验公式可以方便的估计聚合物的零剪切黏度,而不用花费大量的时间做低频或低剪切速率的测试,并且估算的结果与在低频下测试的结果是基本一致的(适用于齐格勒-纳塔催化合成的样品)。

经计算,当  $\omega$  为 0.01 时,PPH-M12N-1 的  $\eta_0$  为 3321.3 Pa·s, PPH-M12N-2 的  $\eta_0$  为 4103.2 Pa·s, P340 的  $\eta_0$  为 4305.8 Pa·s。通过公式计算的结果可以非常明确的看到,三种产品的零剪切黏度大小为 P340 > PPH-M12N-2 > PPH-M12N-1。这一点符合 MFR 以及转矩流变仪的测试结果,PPH-M12N-1 由于其较小的分子量分布,其黏度对于剪切速率的敏感性相对较弱,而 PPH-M12N-2 与 P340 的敏感性较强。

## 3 结论

通过对 PPH-M12N-1, PPH-M12N-2 与 P340 三种 PP 产品进行加工流变性能分析,得出如下结论:

(1) 三种 PP 产品的流变性能存在一定的差异,PPH-M12N-1 的成型加工性能最好,PPH-M12N-2 与 P340 的成型加工性能相差不大,但是与 PPH-M12N-1 有一定差距。

(2) 三种 PP 产品中的分子量分布 PPH-M12N-1 < PPH-M12N-2 < P340。

(3) 通过实验证明,三种 PP 产品的流变性能存在一定的差异,这主要是因为三种 PP 产品的微观结构存在一定的差异,总体来说,就是 PP 链段的差异。

京博生产开发的两种 PP 可以在其对比试样的下游加工领域进行应用,这也是下一步研发的重点。

## 参考文献

- [1] Douglas P, Albadarin A B, Ala' a H, et al. Thermo-mechanical properties of poly  $\epsilon$ -caprolactone/poly L-lactic acid blends: addition of nalidixic acid and polyethylene glycol additives[J]. Journal of the mechanical behavior of biomedical materials, 2015, 45:154-165.
- [2] Ko S W, Gupta R K, Bhattacharya S N, et al. Rheology and physical characteristics of synthetic biodegradable aliphatic polymer blends dispersed with MWNTs[J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2010, 295(4):320-328.
- [3] Yonggang Shanguan, Yihu Song, Mao Peng, et al. Formation of  $\beta$ -crystal from non-isothermal crystallization of compression-molded isotactic polypropylene melt[J]. European Polymer Journal, 2005, 41(8):1766-1771.
- [4] Yuan Qiang, Wei Jiang, An Lijia, et al. Effects of reinforcement filler and temperature on the stability of  $\beta$ -crystal in glass bead filled Polypropylene[J]. Materials Science & Engineering, A: Structural Materials: Properties, Microstructure and Processing, 2006, 415(1-2):297-303.
- [5] 周持兴. 聚合物流变实验与应用[M]. 上海: 上海交通大学出版社, 2003:98-114.
- [6] 吴其晔, 巫静安. 高分子材料流变学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2002:16-35.
- [7] 焦旗, 田广华, 杨坚, 等. 中熔均聚聚丙烯 1100N 流变性能研究[J]. 工程塑料应用, 2016, 44(5):78-81.
- [8] 杨坤坤, 罗发亮, 黄河, 等. 煤基均聚聚丙烯 1100N 与市场同类石油基产品链结构组成与性能对比分析研究[J]. 塑料工业, 2014, 42(10):85-89.

- [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, Morshedian 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.