

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2015.06.019

抗冲共聚聚丙烯 2500H 熔体流变行为研究

焦旗¹, 田广华¹, 杨坚², 黄河¹, 罗春桃¹, 潘强¹, 罗发亮²

(1. 神华宁夏煤业集团煤炭化学工业公司研发中心, 银川 750411 2. 中国科学院化学研究所工程塑料院重点实验室, 北京 100190)

摘要:采用熔体流动速率仪、螺旋流动长度测试模具、毛细管流变仪和旋转流变仪等仪器,研究了抗冲共聚聚丙烯 2500H 及对比牌号 K8303 和 3015 的熔体流变行为。结果表明,2500H 具有较大的分子量和较窄的分子量分布,即分子量大小依次为 2500H > 3015 > K8303,分子量分布宽窄依次为 K8303 > 3015 > 2500H。当剪切速率为 700 s⁻¹ 时,3015 挤出胀大过程出现螺旋畸变现象,而 2500H 和 K8303 均未出现熔体螺旋畸变现象。三个样品的熔体流动速率从大到小依次为 K8303 > 3015 > 2500H,其中 K8303 样品具有更高的熔体流动性。

关键词:抗冲共聚聚丙烯;熔体流变行为;毛细管流变;旋转流变

中图分类号:TQ325.1+4 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-3539(2015)06-0081-05

Study on Melt Rheological Behavior of Impact Copolymer Polypropylene 2500H

Jiao Qi¹, Tian Guanghua¹, Yang Jian², Huang He¹, Luo Chuntao¹, Pan Qiang¹, Luo Faliang²

(1. R&D Center of Shenhua Ningxia Coal Group Coal Chemical Industry Company, Yinchuan 750411, China;

2. CAS Key Laboratory of Engineering Plastics, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

Abstract: The melt flow rate apparatus, spiral flow length test mold, capillary rheometer and rotary rheometer were used to study the melt rheological behavior of the impact copolymer polypropylene 2500H and the contrast grade samples K8303 and 3015. The results indicate that 2500H has the bigger molecular weight and the lower narrow molecular weight distribution. The size of molecular weight in order is 2500H > 3015 > K8303, the molecular weight distribution width in order is K8303 > 3015 > 2500H. When the shear rate is 700 S⁻¹, 3015 happens the spiral deformity while extruding. But there are no spiral deformity in 2500H and K8303. The melt flow rate of three samples from large to small in turn is K8303 > 3015 > 2500H, and K8303 has the highest melt fluidity.

Keywords: impact copolypropylene; melt rheological behavior; capillary rheometer; rotary rheometer

抗冲共聚聚丙烯 (PP)2500H 是经过煤化工工艺路线生产的 PP 产品,其熔体流动速率 (MFR) 较低,常低温冲击性能较高,可用于注塑成型制品,挤出板材、管材等领域,产品市场需求量较大,加工性优良。2500H 产品相当于燕山石化 K8303、扬子石化 K8003 和宁波台塑 3015 等 PP 产品。

PP 的成型加工方法有多种,比较常用的有挤出、注塑、纺丝和吹塑成型等。因而研究 PP 的熔体流变性能对其加工应用具有重要的指导意义,一方面可以帮助熔体加工过程的控制和优化,为模具和设备的设计及加工条件的优化提供理论基础;另一方面可帮助了解分子链结构方面的信息,包括长短支链以及分子量和分子量分布等,对产品生产工艺调整起到技术支持作用^[1-4]。笔者分别从螺旋流动长度、剪切黏度 (η) 与剪切速度 ($\dot{\gamma}$) 的关系,温度、应变、扫描频率等对 η 、弹性模量的影响等方面研究抗

冲共聚 PP 2500H 及其对比牌号样品的熔体流变行为,对指导其加工应用和生产工艺优化具有一定意义。

1 实验部分

1.1 主要原材料

抗冲共聚 PP : K8303,埃克森美孚化工 (新加坡) 有限公司;

抗冲共聚 PP : 3015,台塑聚丙烯 (宁波) 有限公司;

抗冲共聚 PP : 2500H,神华宁夏煤业集团煤炭化学工业分公司烯烃公司。

1.2 主要设备及仪器

旋转流变仪: DHR-2 型,美国 TA 公司;

毛细管流变仪: RH-7 型,英国马尔文公司;

联系人: 焦旗,硕士,主要从事聚烯烃材料加工与结构性能研究

收稿日期: 2015-03-26

MFR 仪: Haake-swo556-0031 型, 德国哈克公司。

1.3 试样制备与性能测试

(1) 按照 GB/T3682-2000 标准测试 MFR, 测试温度为 230℃, 载荷为 2.16 kg。

(2) 螺旋流动长度测试方法。

通过注塑机将 PP 样品完全塑化后, 以 8 MPa 和 12 MPa 的压力分别注入螺旋模具, 观察熔融状态的样品在阿基米德螺旋形的半圆槽内流动情况, 最终测得 PP 样品的螺旋流动长度。

(3) 毛细管流变仪测试方法。

首先, 将毛细管测试仪料筒温度升到 200℃, 然后往料筒里加入一定量的样品完全熔融, 消除热历史, 等待控制料筒和样品温度稳定在 200℃, 通过活塞将样品挤出, 同步对活塞推力和料筒内压强进行测量。测试过程均采用恒压模式, 设定八个试验点, 测定 20~10 000 s⁻¹ 范围内的剪切速率 γ 与 η 的关系, 毛细管测试仪下端口模分别采用 32 mm×1 mm 毛细管口模和零口模。按此方法, 分别在 210℃ 和 230℃ 下, 对 PP 样品进行 γ 与 η 的关系测试。

最后, 在 200℃ 下设置剪切速率 γ 分别为 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900, 1 000 s⁻¹, 考察直径为 1 mm 的毛细管样品挤出胀大直径和 γ 的关系。

(4) 旋转流变仪测试方法。

通过旋转流变仪, 进行振荡频率扫描和稳态剪切扫描, 考察测试样品 η 、储能和损耗模量、剪切角频率 (ω) 之间的关系。旋转流变测试中使用的样品夹具为平行板夹具, 直径为 25 mm, 板间距为 1 mm, 试验温度分别设为 180℃ 和 200℃。样品测试前均对其进行了 2 min 试验温度恒温热处理。

2 结果与讨论

2.1 MFR 和螺旋流动长度分析

表 1 为三个 PP 样品的 MFR 测试结果。一般而言, 聚合物分子量较高其流动性较差, 分子量分布越宽其流动性越佳^[5-6]。

表 1 三个样品的 MFR(2.16 kg, 230℃)

项目	K8303	3015	2500H
MFR/ [g·(10 min) ⁻¹]	4.98	2.70	2.23

从表 1 可知, 在相同的测试条件下, 三个 PP 样品的 MFR 从大到小依次为 K8303 > 3015 >

2500H, 表明 K8303 样品具有更高的熔体流动性; 2500H 和 3015 的熔体流动性比较接近。同时, 该结果也粗略地表明三个样品的分子量大小顺序依次为 K8303 < 3015 < 2500H^[7]。

图 1 和图 2 为三个 PP 样品分别在注塑压力 8 MPa 和 12 MPa 下的螺旋线流动长度。由图 1 可以看出, 三个样品的注塑温度和压力增大, 样品的螺旋流动长度变长明显增加, 2500H 随温度提高螺旋流动长度增加的幅度略小, 说明 2500H 的熔体流动性对于温度的敏感性略弱于 K8303 和 3015。同时由此可知, 通过提高注塑压力和注塑温度可以增强 PP 的熔体加工流动性。

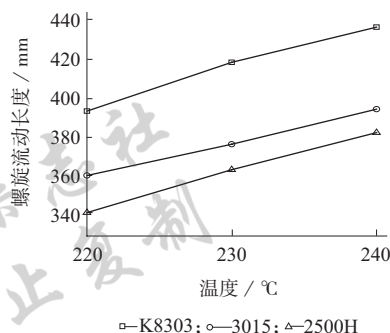


图 1 PP 在注塑压力 8 MPa 下的螺旋流动长度

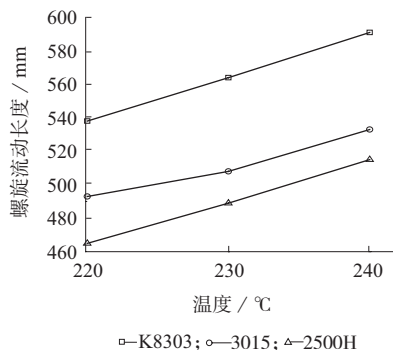


图 2 PP 在注塑压力 12 MPa 下的螺旋流动长度

2.2 毛细管流变测试分析

图 3~图 5 为三个 PP 样品分别在 200, 210, 230℃ 下 η 随 γ 变化的关系。分子量大小对 PP 熔体的流动行为影响很大, 分子量越大, 熔体的 η 越大, MFR 较低。从图 3 中起始的 η 推算样品的分子量, 三个样品的分子量大小变化趋势为 2500H > 3015 > K8303。从图 3~图 5 可知, 三个样品均表现为典型的剪切变稀过程, 随着 γ 的增加, η 显著下降, 在 γ 较高时, 其剪切变稀的程度为 K8303 > 3015 > 2500H。 η 与分子量分布有关, 分子量分布越宽, 熔体的 η 下降越快, 流动行为非牛顿性强, 可以推测

三个样品分子量分布大小顺序为 K8303 > 3015 > 2500H。在 PP 产品挤出、注塑加工时, $\eta \sim \dot{\gamma}$ 关系曲线中高剪切速率范围变化 ($10^2 \sim 10^4 \text{ s}^{-1}$) 对 PP 加工影响最敏感,在此范围内表观粘度越低的越有利于加工应用。由图 3~图 5 可知,在三个 PP 样品高剪切速率范围变化时 $\eta \sim \dot{\gamma}$ 变化趋势接近,由此表明三个 PP 样品的加工应用性能相近。

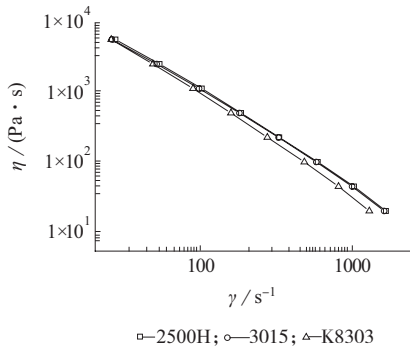


图 3 PP 在 200℃下 η 随 $\dot{\gamma}$ 的变化曲线

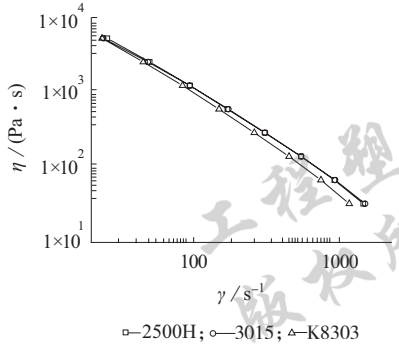


图 4 PP 在 210℃下 η 随 $\dot{\gamma}$ 的变化曲线

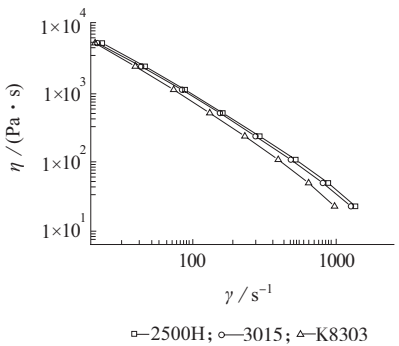


图 5 PP 在 230℃下 η 随 $\dot{\gamma}$ 的变化曲线

表 2 为三个样品在 200℃以熔融状态经 1 mm 直径毛细管挤出时的挤出胀大直径。通过毛细管挤出胀大实验可知,在实验测试的范围内,2500H 的挤出长大直径略小于 3015 和 K8303,当剪切速率达到 10^3 s^{-1} 时 2500H 和 K8303 均未出现熔体螺纹畸变现象,说明 2500H 和 K8303 加工稳定性较好;而 3015 在剪切速率为 700 s^{-1} 时即出现熔体螺纹畸变

现象,表明 3015 加工稳定性较差些。通常,PP 熔体高速挤出的螺纹畸变与材料的结构及本征性质有关,当材料熔体黏度大,弹性强,分子链结构规整性差及支化程度高时,容易出现螺纹畸变现象^[8]。

表 2 不同样品挤出胀大直径 mm			
剪切速率 / s^{-1}	K8303	3015	2500H
100	1.21	1.22	1.12
200	1.24	1.26	1.2
300	1.28	1.28	1.26
400	1.29	1.31	1.27
500	1.31	1.36	1.28
600	1.32	1.38	1.3
700	1.34	1.39*	1.32
800	1.36	1.42*	1.34
900	1.4	1.45*	1.37
1 000	1.4	1.51*	1.39

注:表中“*”数据出现了螺纹畸变现象。

2.3 旋转流变测试分析

(1) 旋转流变仪动态频率扫描分析。

在进行动态频率扫描之前,首先进行了应变扫描确定线性黏弹区。图 6 为三个样品的应变扫描曲线。从图 6 中可以看出,三个样品的储能模量 (G') 在很大的应变范围内保持不变,说明样品的线性黏弹区范围很广。为了动态剪切实验的准确性,在动态扫描测试中所使用的应变均为 5%。

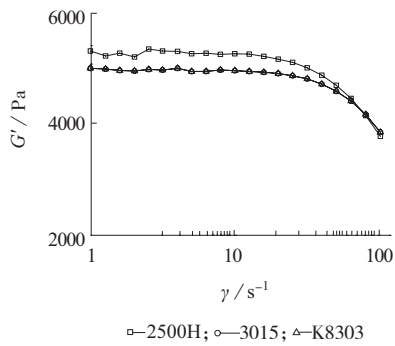


图 6 PP 的应变扫描曲线

图 7 为在 180℃下三个 PP 样品的储能模量 G' , 损耗模量 G'' 随 ω 的变化曲线。

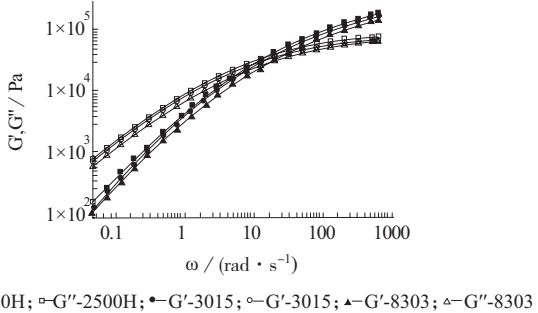


图 7 PP 的 G' , G'' 随 ω 的变化曲线

从图 7 可以看出,通过对比不同样品的 G' 与 G'' 交点位置可以分析样品之间分子量及分子量分布之间的差异,可以发现三个 PP 样品模量大小依次是 2500H > 3015 > K8303,这是由三个样品的分子量差别引起的,其对应的分子量大小顺序为 2500H > 3015 > K8303。 G' 与 G'' 交点处所对应的扫描频率与高分子链的松弛特性有关,一般而言高分子材料熔融状态下, G' 与 G'' 交点是高分子材料熔体的黏弹性性能转变的临界点,其对应的是大分子链段的流动性能。低频扫描区与大分子链段形成响应,高频扫描区与小分子链段形成响应。从图 7 可以看出,三个样品 G' 与 G'' 交点对应的频率从大到小依次是 K8303 > 3015 > 2500H,同时也可以看出这种趋势随温度升高而减弱。三个样品 G' 与 G'' 交点对应的样品分子量分布大小依次是 2500H > 3015 > K8303,说明三个样品中 2500H 的分子量分布较窄。

图 8 为在 200℃ 下三个 PP 样品的复数黏度 η^* 随 ω 的变化曲线。从图 8 可以看出,在 200℃ 下三个样品复数黏度均随剪切角频率的增大而降低,整体变化趋势是一致的,略有差异;随着温度的升高,三个样品的复数黏度均有所降低。这是由于随着剪切角频率和温度的变化,不同大小分子链段间相互阻碍作用减弱,分子链段变得活跃起来,导致样品的黏度减小。总体而言,三个 PP 样品在相同测试条件下,表现出来的动态剪切流变性能相当。

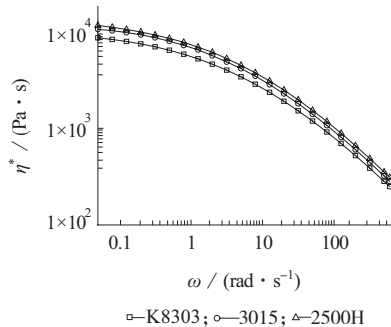


图 8 PP 的 η^* 随 ω 的变化曲线

图 9 为在 $\omega=0.5$ rad/s 时,三个不同样品的复数黏度 η^* 随温度的变化。在低频率区, η^* 的大小也可以体现出样品分子量及分子结构的差别。分子量越大,低频区的 η^* 越大,但是分子链的支化结构会降低分子链的缠结,使体系的黏度有所下降。同时由于橡胶相具有较好的流动性,也会影响到体系的 η^* 。在三个不同的实验温度下,三个样品的 η^* 从大到小依次是 2500H > 3015 > K8303,对应的是

三个样品的分子量大小顺序是 2500H > 3015 > K8303,这说明 K8303 分子量较小,其熔体流动性较好。

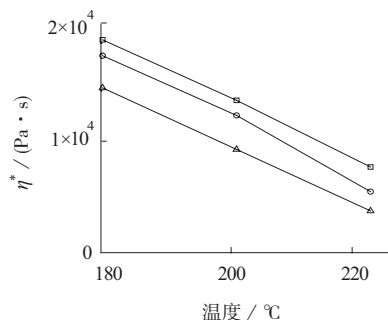


图 9 PP 的 η^* 随温度的变化曲线

(2) 旋转流变仪稳态剪切扫描分析。

图 10 为三个 PP 样品在 200℃ 下的 $\eta \sim \dot{\gamma}$ 曲线。Graessly 从理论和试验上建立了零剪切黏度速率下单分散高聚物起始分子量之间的关系^[9-10],在旋转流变仪稳态剪切扫描测试分析时,如果将旋转剪切速率设定尽可能小,最终获得的剪切黏度 η 可以近似认为是零切黏度。经过对旋转流变测试得到的三个样品的零切黏度,判断出它们之间的相对分子量之间的大小关系等信息。如图 10 所示,在尽可能小的剪切速率下 (< 0.01 s⁻¹),三个样品的零切黏度大小依次是 2500H > 3015 > K8303,对应的分子量大小顺序也是 2500H > 3015 > K8303。

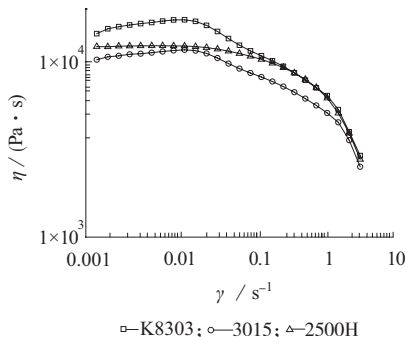


图 10 PP 的 η 随 $\dot{\gamma}$ 的变化曲线

3 结论

(1) 三个样品的 MFR 从大到小依次为 K8303 > 3015 > 2500H,其中 K8303 样品具有更高的熔体流动性。

(2) 3015 在剪切速率为 700 s⁻¹ 时即出现熔体螺纹畸变现象,而 2500H 和 K8303 均未出现熔体螺纹畸变现象。

(3) 从不同流变行为测试手段推得的三个样品的分子量大小和分布结果一致,2500H 具有较高分子量和较窄分子量分布。即分子量大小依次为

2500H > 3015 > K8303,分子量分布宽窄依次为 K8303 > 3015 > 2500H。

参考文献

- [1] 张小虎. 聚丙烯及其纳米复合材料结构与流变性能的关系 [D]. 兰州: 兰州大学, 2010:1-31.
Zhang Xiaohu. The relationship between the structure and rheological behavior of PP and its nanocomposite[D]. Lanzhou: Lanzhou University, 2010:1-31.
- [2] 王松杰, 张晓黎, 申长雨, 等. 聚丙烯剪切流变测试与分析 [J]. 现代塑料加工应用, 2010, 22(2):53-54.
Wang Songjie, Zhang Xiaoli, Shen Changyu, et al. Testing and analyse of shear rheological behavior for polypropylene[J]. Modern Plastics Processing and Applications, 2010, 22(2):53-54.
- [3] 张群安, 史政海. 聚丙烯共混体系的流变性能及界面研究 [J]. 南阳师范学院学报, 2006, 5(9):47-49.
Zhang Qunan, Shi Zhenghai. Study on rheological and interface characteristics of polypropylene blend[J]. Journal of Nanyang Normal University, 2006, 5(9):47-49.
- [4] 朱杰, 吕瑞华, 李春, 等. 加工条件对聚丙烯釜内合金结构及性能影响 [J]. 东华理工学院学报, 2013, 36(3):328-331.
Zhu Jie, Lv Ruihua, Li Chun, et al. Inquiring the impact of the processing condition upon the structure and properties of PP alloys[J]. Journal of East China Institute of Technology (Natural Science Edition), 2013, 36(3):328-331.
- [5] 李建, 王经逸, 房尔园, 等. 新型高流动聚丙烯注塑专用料分子量及流变性能研究 [J]. 橡塑技术与装备, 2011, 37(12):1-5.
Li Jian, Wang Jingyi, Fang Eryuan, et al. Research of the molecular weight and rheological properties on new high-fluid polypropylene which used in injection molding[J]. China Rubber / Plastics Technology & Equipment, 2011, 37(12):1-5.
- [6] 吕英斌, 杨军忠, 周春怀. 高流动性 PP 增韧体系流变性能的研究 [J]. 合成树脂及塑料, 2001, 18(2):6-9.
Lv yingbin, Yang Junzhong, Zhou Chunhui. Rheological properties of toughened PP blend[J]. China Synthetic Resin and Plastics, 2001, 18(2):6-9.
- [7] 王全华, 付中玉. 熔融指数对聚丙烯熔体流动性及纤维强度的影响 [J]. 北京服装学院学报, 2004, 24(4):28-29.
Wang Quanhua, Fu Zhongyu. The influence of melt index on flowing behavior of polypropylene and the tenacity of the produced fibers[J]. Journal of Beijing Institute of Clothing Technology (Natural Science Edition), 2004, 24(4):28-29.
- [8] 王占杰, 王宁, 张昊, 等. 不同结构 PP 熔体的高速挤出畸变行为 [J]. 合成树脂及塑料, 2010, 27(4):59-63.
Wang Zhanjie, Wang Ning, Zhang Hao, et al. Distortion behavior of polypropylene melts with different structures through high speed extrusion[J]. China Synthetic Resin and Plastics, 2010, 27(4):59-63.
- [9] Graessly W W. Viscosity of entangling polydisperse polymers[J]. Chem Phys, 1967, 47:1 942.
- [10] Graessly W W. Linear viscoelasticity in entangling polymer systems [J]. Chem Phys, 1971, 54:5 143.

SABIC 推出创新材料, 引领飞机轻量化变革

SABIC 创新塑料业务部在 2015 汉堡飞机内饰博览会上, 展示了一系列新型并充满创意的产品和创新客户解决方案。

SABIC 展台重点展示了业界领先的 LEXAN 板材产品组合——CLEAR LEXAN XHR2000 板材, 该材料被提名为“材料和部件”组的“水晶机舱奖”最终入围产品。

CLEAR LEXAN XHR2000 无涂层板材具有 80% 的透光率, 是目前符合 OSU 标准的所有板材中透光率水平最高的, 符合 OSU65 / 65 热释放量要求和典型的火焰、烟雾和毒性 (FST) 要求 (FAR25.853, BSS7239, ABD0031)。

通过功能涂层、与其他薄膜复合等二次后处理工艺, 可以实现稳定的垂直燃烧性能, 并进而增强设计灵活性、耐化学腐蚀性和耐划伤性特性。

与之相比, CLEAR LEXAN XHR2HC1 和 LEXAN XHR2HC2 板材提供了单面或双面硬涂层板材选择。由于使用了涂层, 它们满足行业 60 s 垂直燃烧性能、烟雾密度、OSU65 / 65 热释放量标准和 OEM 毒性要求。

此外, SABIC 还将利用自身材料重点推出一系列创新客户解决方案。其中包括: 采用 SABIC LEXAN LIGHT F6L306 板材制成的座椅靠背。该产品的密度为 0.85 g /

cm³, 是目前市场上最轻的热塑性板材选择, 质量比 PVC / PMMA 板材产品轻达 40%。这种材料符合典型的行业 FST 和波音 / 空中客车要求, 可热成型为复杂的 3D 形状零件, 壁厚可达 0.6 mm。

采用 SABIC ULTEM 9085 树脂制成的纤维编织成的 3D 打印经济舱座椅原型。这种座椅由 Stratasys 采用 SABIC ULTEM 9085 树脂打印而成。ULTEM 9085 树脂非常适合进行 3D 打印, 符合 FAR 25.853 和 OEM 毒性要求, 具有吸水性和设计灵活的特点。利用 3D 打印可以快速完成 Studio Gavari 设计的原型设计, 使座椅的部件数量少于 15 个。

一系列采用 ULTEM 纤维制成的导汗、减震和隔音材料, 之所以选择 ULTEM 材料, 是因为它吸水率低、耐热性强并符合行业和 OEM 标准、隔音、重量轻和可重复利用。

一种由 LEXAN CFR5630 树脂制成的灯具型材。LEXAN CFR5630 树脂是一种 PC 共聚物, 是生产透镜、挤出照明型材、LED 灯具和座椅部件的首选材料。这种材料具有稳定的抗紫外线性能, 采用新一代无氯、无溴的薄壁阻燃技术, 现在提供各种透明等级和多种颜色, 并提供五种不同光扩散效果。它符合 FAR 25.853 要求 (烟雾 Ds<200, 火焰 VB<60 秒), 同时符合 OEM 毒性要求。因此, 它是灯具型材和镜头盖的替代材料。
(雅氏橡塑网)