

聚丙烯多层次结构调控:成核作用与合金化研究进展

赵莹¹,刘国明^{1,2},周勇¹,苏允兰¹,董侠^{1,2},王笃金^{1,2*}

(1. 中国科学院化学研究所,北京 100190; 2. 中国科学院大学,北京 100049)

摘要:聚丙烯是目前应用最广泛的通用塑料之一,在国民经济和日常生活中发挥了重要作用。作为半结晶材料,聚丙烯及其合金的性能很大程度上取决于微观结构,包括晶型、结晶度、取向、相形态和尺寸等。本文综述了课题组近年来在聚丙烯及其共混物的结构和性能研究方面的进展,包括聚丙烯/成核剂、聚丙烯釜内合金、聚丙烯/弹性体共混物,以及聚丙烯/刚性粒子复合物等。针对我国聚丙烯树脂产能快速增长但高端聚丙烯树脂缺乏的突出矛盾,深入开展聚丙烯基础结构和性能关系的研究仍具有十分重要的意义。

关键词:聚丙烯; 结晶; 共混物; 增韧; 性能

引言

自从 Ziegler-Natta 催化剂发明以来,聚丙烯在塑料工业中一直占据重要地位。随着煤制烯烃技术的发展,我国聚丙烯的产能持续提升。但是,我国的聚丙烯树脂中低端产品居多,高端专用料缺乏,如高抗冲聚丙烯和高熔体强度聚丙烯等很大程度上需要依赖进口。发展高性能聚丙烯树脂成为我国聚丙烯行业乃至石油化工产业面临的突出问题。

作为一种典型的半结晶高分子材料,聚丙烯的物理机械性能受结晶结构和形貌的影响。实际应用中为了改善聚丙烯的冲击韧性,往往需要调控晶型或加入增韧改性剂,包括弹性体和刚性粒子等。这些多相体系的形貌特征和加工过程中的演化规律,也是控制结构和性能的关键因素。在多相多组分聚丙烯材料的结构研究中,往往需要借助各种先进的表征技术,如热分级、热分析、形态学观察、广角/小角 X 射线散射、固体核磁共振等。

本文总结了课题组近年来在等规聚丙烯(*i*PP)及其合金化材料结构和性能方面的研究进展,包括 *i*PP 晶型控制、*i*PP 釜内合金以及 *i*PP 共混物和纳米复合物等,希望对高性能聚丙烯树脂的开发和应用提供一些参考。

1 *i*PP 结晶结构和晶型控制

1.1 *i*PP 晶体结构

根据分子链结构和结晶条件的不同,*i*PP 可形成多种晶型,包括热力学稳定的单斜晶(α 晶)、亚稳态的三方晶(β 晶)和正交晶(γ 晶)等。另外,在淬冷条件下(冷却速率超过 100K/s),*i*PP 还可形成有序程度介于晶态和无定形态之间的中介相(mesophase)。*i*PP 的 α 晶、 β 晶和中介相的广角 X 射线衍射(WAXD)特征曲线如图 1 所示, α 晶、 β 晶和 γ 晶三种晶型的晶胞参数列在表 1 中。在以上各种晶型中,*i*PP 的分子链均采用 3_1 螺旋构象排入晶格。由于沿分子链方向上高分子链采取 TG^+ 和 TG^- 构象,*i*PP

10.14028/j.cnki.1003-3726.2021.06.004

收稿:2021-01-01;修回:2021-01-29;庆祝胡友良研究员 80 华诞专辑;

基金项目:国家自然科学基金(51820105005, U1510207);

作者简介:赵莹(1971-),女,副研究员,主要从事聚丙烯结晶结构和性能关系、聚烯烃材料加工等研究;

* 通讯联系人:王笃金,E-mail: djwang@iccas.ac.cn.

分子链具有左手与右手两种螺旋。

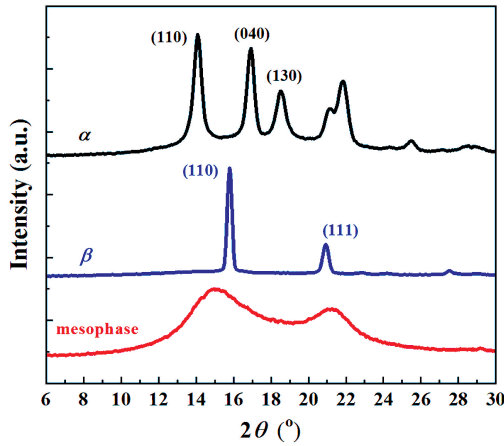


图 1 不同晶型 *iPP* 的 WAXD 曲线

Figure 1 WAXD patterns of different crystal forms of *iPP*

表 1 *iPP* 的晶型和晶胞参数
Table 1 Unit cell parameters of *iPP*

晶型	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)	Ref
α	6.65	20.96	6.50	90	99.3	90	[1]
β	11.03	11.03	6.50	90	90	120	[2,3]
γ	8.54	9.93	42.41	90	90	90	[4]

1.2 *iPP* 成核剂作用机理

iPP 在常规冷却条件下结晶形成的是 α 晶。在实际加工应用中,为了缩短成型周期,同时提高制品的性能(尺寸稳定性、透明性、刚性)等需求,需要添加 α 晶成核剂(α -NA)。 α -NA 是品种最多、应用最广泛的 *iPP* 成核剂,常见的 α -NA 包括有机类成核剂(有机羧酸盐类、山梨醇类、有机磷酸酯盐类、松香酸皂类等)与无机类成核剂(滑石粉、云母等)。与 α 晶相比,亚稳态的 β 晶具有更高的韧性和热变形温度,加入 β 晶成核剂(β -NA)是获得大量 β 晶的高效和简便的方法。常见的 β -NA 包括芳香族双酰胺类、脂肪族二元酸的金属盐类、稀土化合物类等。

附生结晶被认为是高效成核剂与 *iPP* 的重要作用机制之一。然而,附生结晶的实验证据较少,因而缺乏对成核剂的结构设计的理论指导。我们开展了 *iPP* 在 β -NA 表面的附生结晶行为与成核剂晶体结构的关系研究^[5]。通过溶解再结晶的方法,成功培养出 β -NA, *N,N'*-二环己基苯甲酰胺(DCHT)的单晶,并解析了其晶体结构。利用同步辐射微聚焦 X-射线衍射技术(SR- μ XRD),明确了 DCHT(001)晶面和 β -*iPP*(110)晶面存在着分子链内 6.5Å 和分子链间 20Å 两个维度的尺寸匹配。两个维度的晶格匹配的共同作用使得 DCHT 诱导 β 晶成核。分子动力学模拟结果表明,*iPP* 的 3_1 螺旋分子链以类似 β -*iPP* (110)晶面的排布方式在 DCHT(001)晶面上堆砌时,体系能量最低。

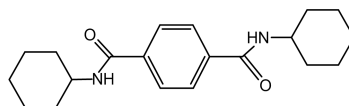


图 2 成核剂 DCHT 的化学结构

Figure 2 Chemical structure of nucleating agent DCHT

1.3 *iPP*/ β 晶成核剂体系的外场诱导结晶

iPP 在加工成型过程中,其熔体不可避免地经历剪切作用,进而影响其结晶动力学、晶型和结晶形

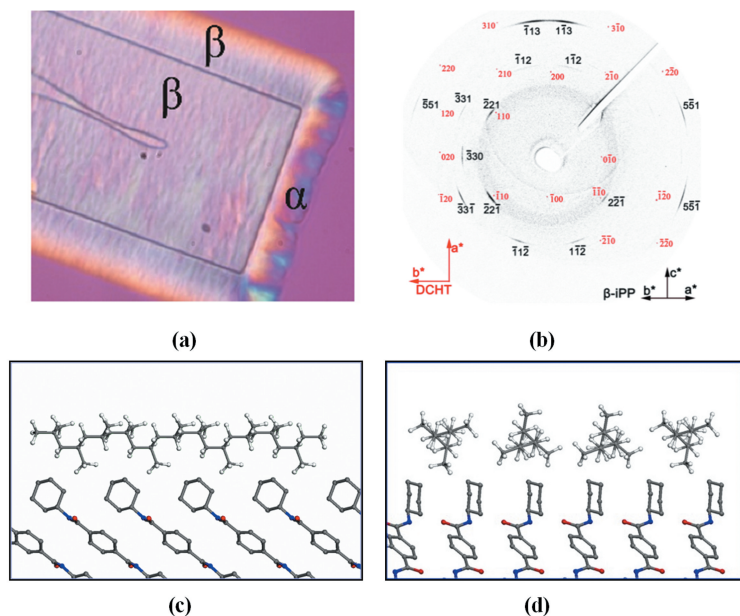


图 3 *i*PP 在 DCHT 单晶表面结晶的 POM 照片(尺寸: $58 * 58 \mu\text{m}^2$)(a), DCHT 单晶和其表面附生结晶的 β 晶的微聚焦 X-射线衍射图案(b), β 晶的(110)晶面内四个 *i*PP 分子链在 DCHT(001)晶面上的堆砌模型 *a* 轴视图(c)和 *b* 轴视图(d)^[5]

Figure 3 POM micrograph of crystallization of *i*PP induced by DCHT single crystal (size: $58 * 58 \mu\text{m}^2$) (a), SR- μ XRD patterns of β -*i*PP epitaxially grown on the surface of DCHT single crystal (b), packing structure for four *i*PP chains in (110) plane of β crystal on DCHT (001) plane viewed from the *a*-axis (c) and *b*-axis (d) of the crystal^[5]

态,最终决定制品性能。以 β 晶为主要晶型的 *i*PP 因其韧性和耐热性提高而受到广泛关注。

研究发现,熔体剪切与 β -NA 可分别诱导 *i*PP 形成 β 晶。剪切诱导 β 晶形成的机理尚不明确,比较普遍的观点认为剪切首先诱导生成取向 α 晶核,由于在一定的温度范围内($100 \sim 140^\circ\text{C}$) *i*PP 的 β 晶生长速率大于 α 晶,在晶体生长过程中将发生 α 晶向 β 晶的转变,从而形成 β 晶。但研究中发现,将剪切作用于 *i*PP/ β -NA 体系时, β 晶含量却较静态结晶时少。Li 等^[6]指出,剪切作用下 α 晶与 β 晶的竞争生长导致了 *i*PP/ β -NA 体系中 β 晶含量降低,但是并未考虑在其所研究的温度范围内 β 晶生长速率大于 α 晶,在剪切作用下有可能发生 α - β 转变。Varga 发现剪切不会诱导无规共聚聚丙烯(PPR)形成 β 晶,且 PPR 中 β 晶生长速率慢于 α 晶^[7]。不同于 *i*PP/ β -NA 体系,将剪切作用于 PPR/ β -NA 可消除 α - β 转变的影响。同时,PPR/ β -NA 在一定条件下会形成 α 、 β 和 γ 三种晶型,展现出更加丰富的多晶型行为。

为了深入理解剪切作用的影响,我们利用 WAXD 原位研究了 PPR/0.1%, wt 庚二酸钙(Ca-Pim)体系在静态及熔体剪切条件下的多晶型行为。结果表明,三种晶型在成核和生长过程中的竞争导致样品在不同的剪切条件下表现出不同的结晶行为。剪切提高体系的整体结晶速率,随剪切应变的增大, β 晶的形成受到强烈抑制,从而明确了剪切抑制 β 晶成核,而 α 和 γ 晶的相对含量可同时得到提高。基于成核动力学研究,我们对此现象提出了解释^[8]。

*i*PP 在拉伸形变过程中发生取向、晶型转变及孔洞化三种现象,且均受到温度的影响。在室温拉伸时, α -*i*PP 中 α 晶会转变成分子链平行于拉伸方向的中介相^[9];在高于 60°C 拉伸时, α 晶表现出 *c* 轴平行于拉伸方向的取向行为^[10]。 β -*i*PP 在室温拉伸时, β 晶也转变成中介相;在高于 60°C 拉伸时, β 晶则转变成 α 晶^[11]。当片晶的塑性形变无法与拉伸应力相适应时,*i*PP 将通过形成孔洞以吸收能量。*i*PP 的孔洞化现象随拉伸温度升高而减弱,高于 70°C 时,将不会产生孔洞。

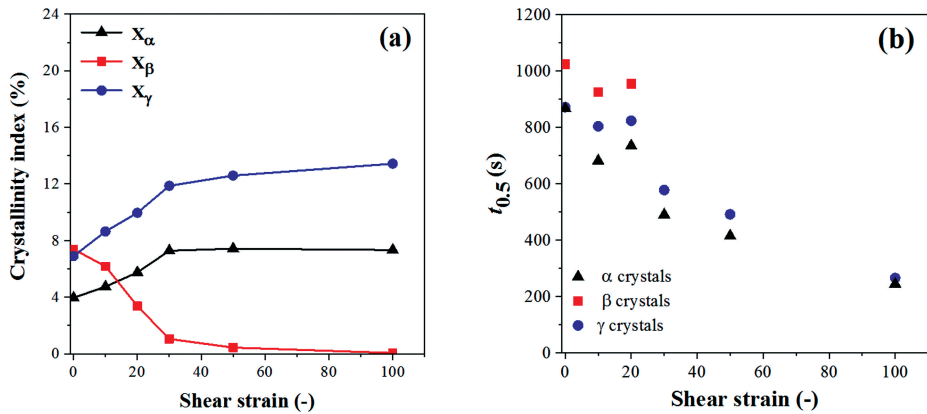


图 4 (a)PPR/0.1wt%Ca-Pim 体系在剪切速率为 $5s^{-1}$, $125^\circ C$ 等温结晶 30min 时, α 、 β 和 γ 含量随剪切应变的变化; (b) α 、 β 和 γ 晶的半结晶时间($t_{0.5}$)随剪切应变的变化^[8]

Figure 4 (a) Crystallinity indexes of different crystal forms in the β -nucleated PPR isothermal crystallization at $125^\circ C$ for 30min under a fixed shear rate ($5s^{-1}$) and different strains. (b) Half crystallization time ($t_{0.5}$) of the α , β and γ crystals in the β -PPR as a function of shear strain^[8]

我们进一步系统研究了初始结构为 β 晶的 PPR(β -PPR)在单轴拉伸过程中微观结构的演变。在形变过程中,晶体取向、晶型转变和孔洞化三者相互联系且具有温度依赖性。在 $30^\circ C$ 拉伸时, β 晶逐渐转变成中介相,法向平行于拉伸方向的 β 片晶优先发生晶型转变,分子链垂直于拉伸方向的 β 晶得以余留。由于 $30^\circ C$ 时分子链运动能力弱,形变过程中孔洞化先于剪切屈服发生,且存在孔洞重新取向的现象。 $100^\circ C$ 拉伸时,在弹性形变区,样品表现出拉伸膨胀行为,子午线方向上片晶的分离导致该方向上长周期增加,而赤道方向上的长周期由于 β 片晶的特殊取向方式而增加;屈服点后, β 晶逐渐转变为 α 晶。由于 $100^\circ C$ 时分子链运动能力增强,形变过程中无孔洞产生, β 晶在全部转变为 α 晶之前在系带分子的作用下发生旋转,使得残留的 β 晶呈现出分子链平行于拉伸方向的取向状态。综合考虑取向、晶型转变、孔洞化等因素,我们提出了形变过程的模型^[12](见图 5)。

目前已有许多关于 β -NA 含量对 iPP 和 PPR 力学性能影响的报道,然而, iPP 中 β 晶含量(k_β)与性能之间的定量关系并没有得到深入研究。我们通过改变 β -NA 的种类和含量调节 PPR 样品中的 k_β 值,系统地研究了 PPR/ β -NA 体系力学性能与 k_β 之间的关系^[13],结果如图 6 所示。可以发现曲线中存在一个临界值,当 k_β 值低于临界值时,PPR/ β -NA 样品的冲击强度随 k_β 值增加变化不大;然而,当 k_β 值大于临界值时,随着 k_β 值的增加,样品的冲击强度显著提高,这一临界值与样品的脆-韧转变相对应。

2 聚丙烯釜内合金

聚丙烯釜内合金是指在反应器中通过多级反应直接生成含有多种烯烃均聚物或共聚物组分的聚丙烯多相混合物。按照聚合顺序,首先在催化剂多孔结构中生成均聚聚丙烯骨架,然后乙烯和 α -烯烃单体在多孔聚丙烯颗粒骨架的缝隙中共聚生长,获得组成可调控的聚丙烯釜内合金粒子。釜内合金中, iPP 的立构规整度、结晶度、晶粒尺寸和橡胶相的组成、链结构、含量、分散状态等对其不同尺度上的聚集态结构和亚微观拓扑结构产生影响,并最终决定了材料的物理力学性能。因此,研究釜内合金初生粒子及合金体系在分子链结构、结晶结构以及微米级的相结构等不同尺度上的结构特征,对于了解复杂聚烯烃合金体系的结构-性能关系,指导聚烯烃催化剂制备、高性能聚丙烯树脂的开发具有重要意义。

2.1 釜内合金链结构

聚丙烯釜内合金是一个组成复杂的混合体系。当共聚单体为乙烯时,其可能的组成包括了聚丙烯、聚乙烯、乙丙橡胶、乙烯-丙烯多嵌段共聚物、含有少量乙烯链段的聚丙烯等。因而,研究釜内合金体系链

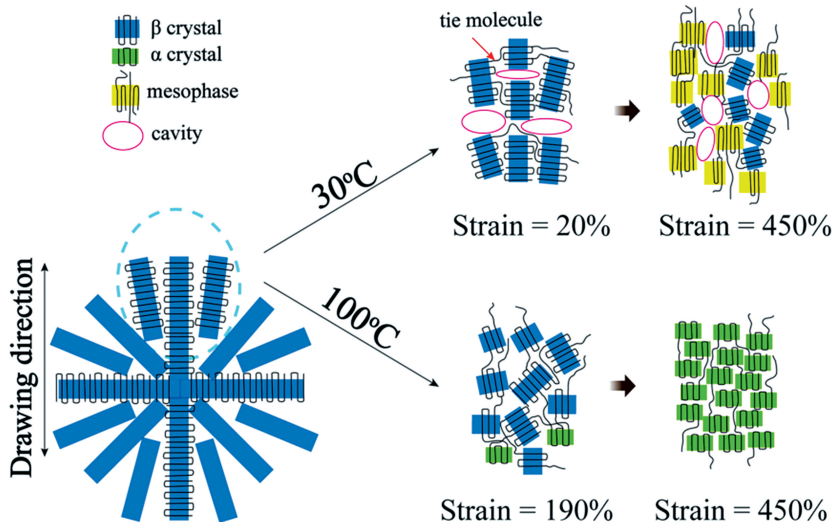


图 5 不同温度拉伸 β -PPR 片晶形变示意图。本模型只关注法向与拉伸方向垂直的片晶在拉伸过程中的结构演化，相应的工程应变标注于图中(示意图中忽略了含量较少的乙烯共聚单元)^[12]

Figure 5 Schematic illustration of the deformation process of β -crystal in β -PPR during uniaxial stretching at different temperatures. This model just focuses on structural evolution of the lamellae with normal perpendicular to the drawing direction. The corresponding strains are shown in the diagram. (The ethylene co-units are not presented due to their low content)^[12]

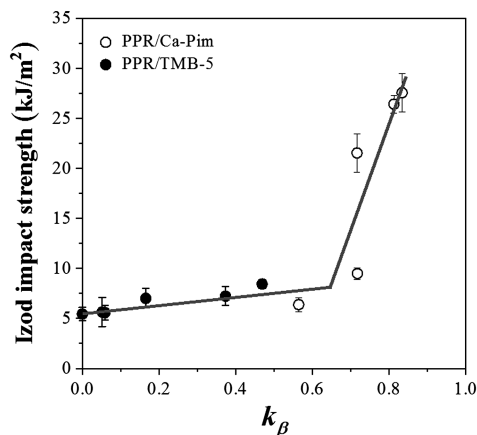


图 6 PPR 样品的悬臂梁缺口冲击强度与 k_β 之间的关系。通过调整 β -NA 的种类和含量,获得不同的 k_β ^[13]

Figure 6 Relationship between the notched Izod impact strength and the k_β of PPR.

The different k_β values were obtained by different β -NA^[13]

结构,不同空间尺度上的微观结构以及各组分之间的相容性,是建立其结构-性能关系的基础^[14,15]。

我们系统研究了共聚单元为乙烯(EP-P)和共聚单元为乙烯和丁烯(EB-P)的两种聚丙烯釜内合金的组成和分子链结构^[16]。对二者进行升温淋洗分级(TREF)制备分级组分,再利用核磁共振对各级分的结构进行了表征。结果表明,EP-P 中包含乙丙无规共聚物、乙烯均聚物(HPE)、较长乙烯链段的乙烯-丙烯共聚物和丙烯均聚物(HPP),以及少量的含较长丙烯链段的丙烯-乙烯共聚物。其中,丙烯单元 P 和乙烯单元 E 的含量相近,均在约 50mol%左右,但乙烯三单元序列 EEE 的含量(29.2mol%)要明显小于丙烯三单元序列 PPP 的含量(37.6mol%),这表明 EP-P 中丙烯形成均聚物和长等规序列共聚物的含量高于乙烯,而乙烯短序列含量高于丙烯。EB-P 中含有 HPP、HPE 和具有不同序列长度的乙烯-丁烯共聚物,

但没有乙丙或丙丁共聚序列,说明丙烯单体都是以均聚形式转化。上述结果说明,通过控制聚合过程中均聚和共聚的反应动力学以及共聚单体的相对含量,可以控制聚丙烯釜内合金的链结构和组成。

2.2 釜内合金初生粒子结构

聚丙烯釜内合金初生粒子的生长机理一直是人们研究的热点,其生长模型主要有“Solid Core Model”、“Polymer Flow Model”、“Multi-grain Model”、“Double-grain Model”等^[17~23]。其中,Cecchin 等提出的粒子增长机理被广泛接受并引用^[22],即在聚丙烯粒子形成过程中,催化剂碎片会迁移到聚丙烯内部小粒子(次级粒子)表面,在第二阶段共聚过程中发挥作用,从而使生成的橡胶相存在于聚丙烯粒子内部的缝隙中。这一模型阐明了橡胶相在聚丙烯次级粒子表面形成的原因,但尚无法解释尺寸均匀的聚丙烯釜内合金初级粒子中为什么会存在不同尺寸的橡胶相。

聚焦以上科学问题,我们系统研究了聚丙烯釜内合金初生粒子的内部微观结构^[24],首次发现了聚丙烯釜内合金粒子的基本结构单元,即直径 200nm 左右的聚丙烯初级粒子。橡胶相从内到外,填充满了聚丙烯初级粒子之间的微孔。实验观察到了釜内合金初生粒子的四级结构,如图 7 所示。

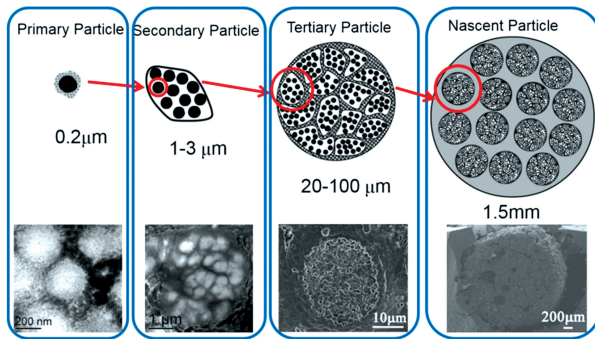


图 7 聚丙烯釜内合金初生粒子四级结构^[24]

Figure 7 Architecture of a nascent EP-P in-reactor alloy particle with quaternary structures^[24]

基于实验观察,提出了聚丙烯釜内合金初生粒子的可能形成机理:在第一步均聚反应中,丙烯单体扩散到多孔的催化剂中,形成了直径为 200nm 左右的聚丙烯初级粒子;催化剂粒子破裂形成多个片段,一个片段催化聚合生成的聚丙烯形成了二级结构,直径为 1~3 μm ;随着聚合的进行,多孔的催化剂破碎,多个片段聚合生成的聚丙烯形成了合金粒子中的三级结构,直径为 20~100 μm ;这些三级结构粒子聚集,构成了一个直径为 0.6~2mm 的釜内合金初生粒子。也就是说,在发生第一步均聚反应时,聚合体系就形成了具有四级结构的微反应器;在第二步乙丙共聚反应时,乙烯和丙烯单体聚合得到的橡胶相均匀分散于聚丙烯基体中,得到釜内合金。

上述机理研究表明,聚丙烯釜内合金在均聚过程即形成具有四级拓扑结构的聚丙烯骨架,一级初生粒子之间孔隙较小,堆砌紧密;二级粒子之间较为松散,孔隙稍大;三级粒子之间则孔隙更大;共聚过程中,橡胶对不同孔尺寸的骨架进行填充,形成不同尺寸。这一粒子生长过程较以往模型对聚丙烯釜内合金粒子的形成有了更深刻的认识。因此,所提出的模型可用于指导催化剂设计,即通过优化设计催化剂载体结构、孔隙率和负载催化剂结构,可调控一段均聚形成的聚丙烯骨架孔隙大小、分布等;改变二段共聚条件,可调控共聚物组成、分布状态等,从而建立起聚丙烯釜内合金链结构和相形态之间的桥梁。

2.3 釜内合金相结构

聚合物共混体系具有微观或者亚微观的多相形态结构是其呈现优异抗冲击性能的必要条件,而形态结构决定于组分之间的相容性和加工工艺条件^[25~27]。研究发现,加工流场显著影响聚丙烯釜内合金相形态结构演化。经过螺杆挤出后[见图 8(c)],釜内合金初生粒子的形态结构被破坏,橡胶相形态以及尺寸发生明显变化,相结构重建,呈现尺寸介于 100~600nm 的椭球状;经过 230 $^{\circ}\text{C}$ 热压处理[见图 8(b)],

釜内合金同样出现分相,且相分离的中间过程被保留下来,橡胶相呈现流动取向长条状。基于对聚丙烯釜内合金相结构演化机理的认识,Dong 等^[28]在乙丙共聚阶段引入了 1,9-癸二烯单体,成功使乙丙橡胶相(EPR)发生交联,使得釜内合金初生粒子中橡胶相结构得以保留,且不随加工过程变化,熔融加工后,橡胶相仍均匀分散于聚丙烯基体中。

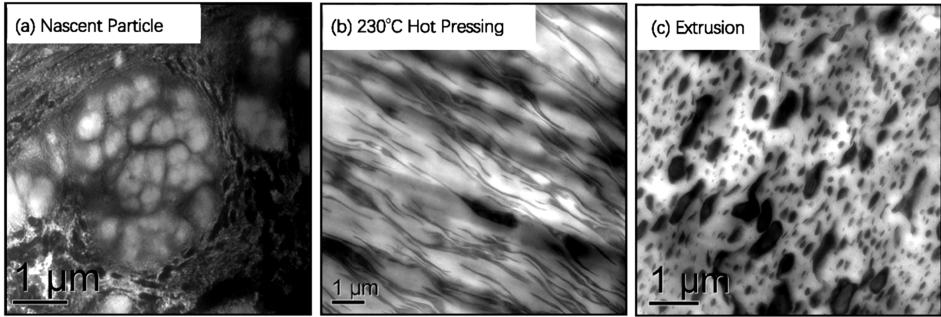


图 8 外场对聚丙烯釜内合金相结构的影响
(a)初生粒子,(b)热压,(c)挤出

Figure 8 Phase microstructure evolution of polypropylene in-reactor alloy with external field:
(a) nascent particle, (b) hot pressing, (c) extrusion

釜内合金组成变化对其相结构也有着显著影响^[16,29]。图 9 是 EP-P 和 EB-P 的淬断面扫描电镜结果。可以看出,EB-P 呈明显的相分离结构,分散相的尺寸约为 1~4μm。而样品 EP-P 的相分离并不明显,其断面明显较 EB-P 更均匀。从二甲苯刻蚀后样品的断面形态来看,EP-P 在几微米数量级尺度上呈典型的双连续相结构。这种相互贯穿的网络结构赋予了材料优异的拉伸性能和抗冲击性能。结合分析型 TREF 和电镜形态结果可以判断,EB-P 分散相是丙烯均聚物(HPP),连续相是乙烯均聚物(HPE)。样品在未经刻蚀之前,分散的 HPP 球形颗粒被 HPE 紧紧包围,连续相和分散相紧密相连,分散相在基体中呈球形均匀分布,相界面模糊,相容性较好。经过二甲苯在室温刻蚀以后,连续相和基质之间出现空隙。这是由于无定形的乙烯-丁烯共聚物组分分散在两相之间,在室温下被二甲苯刻蚀掉。85℃下刻蚀,则可将更长乙烯序列长度的共聚物刻蚀掉,只剩下了球形 HPP 分散相。这种在组成上既有明显的差别,同时在相分布上又有连续性的相形态是聚丙烯釜内合金所特有的结构^[30,31]。

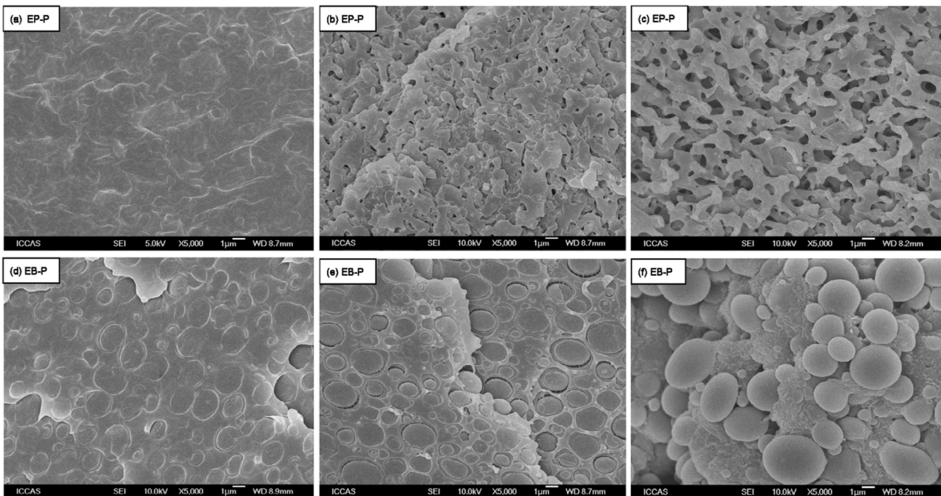


图 9 EP-P 和 EB-P 的淬断面扫描电镜照片。放大倍数为 5000
(a,d)未刻蚀,(b,e)在室温下刻蚀,(c,f)在 85℃刻蚀^[16]

Figure 9 SEM micrographs of fracture surface of EP-P and EB-P at magnification of 5000:
(a, d) unetched, (b, e) etched at room temperature, (c, f) etched at 85℃^[16]

利用固体核磁共振技术进一步研究了聚丙烯釜内合金 EB-P 的分子链动力学、相容性以及微相分离结构。结果表明,软相线形低密度聚乙烯(LLDPE)组分分布在硬相 HPE 基质和 HPP 分散相之间,起到相容剂的作用。LLDPE 中间相的厚度在 298K 时是 7.7nm,在 333K 时是 9.4nm。当温度升高时,由于软相和硬相之间的过渡相熔融,导致软相的厚度增加。最后,基于固体核磁的实验结果,提出了聚丙烯釜内合金样品的微相分离结构模型(见图 10)^[29]。

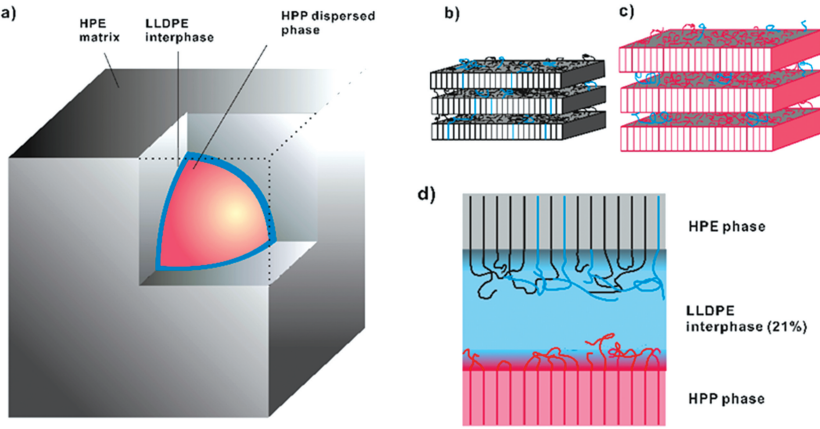


图 10 聚丙烯釜内合金微观相形态模型

(a)釜内合金在微米级的结构。(b)HPE 相的片晶结构,其中黑色线条对应 HPE,

蓝色线条对应 LLDPE。(c)HPP 的片晶结构,红色线条表示 HPP 分子链。(d)LLDPE 中间相的微观结构^[29]

Figure 10 Schematic illustration of the suggested model for the heterogeneous micro-phase structures of PP in-reactor alloy
(a) Phase structure of PP in-reactor alloy at length scale of several microns. (b) Lamellae structure in HPE phase. The black lines represent HPE molecules, while blue lines represent LLDPE molecules. (c) Lamellae structure of HPP component in the alloy. The red lines represent HPP molecules. (d) The microstructure of LLDPE interphase^[29]

2.4 釜内合金的力学性能

由于釜内合金的多相结构可从海岛相到双连续相变化,相尺寸可实现可控调节,聚丙烯和橡胶相可良好相容。两种典型聚丙烯釜内合金(EP-P 和 EB-P)都是由 MgCl₂ 负载的 Ziegler-Natta 球形催化体系合成的。EP-P 因具有双连续相结构,表现出优异的抗冲击性能,常温和低温冲击测试时均发生部分断裂;而具有良好界面相容性的 EB-P 海岛相结构则同时具有优良的韧性和一定的刚性。二者可用于提高聚丙烯基体的抗冲击性能和制品的成型收缩率等。其基本的物理参数和力学性能见表 2。

表 2 聚丙烯釜内合金的物理性质和力学性能^[16]

Table 2 Physical and mechanical properties of polypropylene in-reactor alloy^[16]

样品名称	共聚单体 种类	熔指(g/10min) (230℃/2.16kg)	密度 (kg/m ³)	悬臂梁缺口冲击强度 (kJ/m ²) (ISO 180)		弯曲模量 (MPa) (ISO 178)	断裂应变 (ISO 527-1, -2)
				20℃	-40℃		
				EP-P	乙烯		
EB-P	丁烯	7.5	890	NB	10	470	>500%

①样品在测试时未发生断裂

3 聚丙烯共混物

3.1 聚丙烯/弹性体共混物

20 世纪 90 年代,Dow 化学公司开发了限定几何构型催化(CGCT)技术,实现了乙烯-丁烯、乙烯-己

烯、乙烯-辛烯共聚物的商业化^[32~34]。这类共聚物的分子量分布窄,共聚单元分布均匀,透明性好,加工性能优异,因此在增韧 *i*PP 方面得到了大量应用。我们系统研究了 *i*PP/乙烯-辛烯无规共聚物(EO)的相形态和力学性能的关系^[35~37]。*i*PP/EO(60/40)共混体系在 200℃ 退火不同时间后相形态的演化如图 11 所示。可以看出,相畴尺寸随退火时间的延长而增大,在前 15min 可以观察到双连续相结构,随退火时间延长,这种结构逐渐转变为海-岛结构。

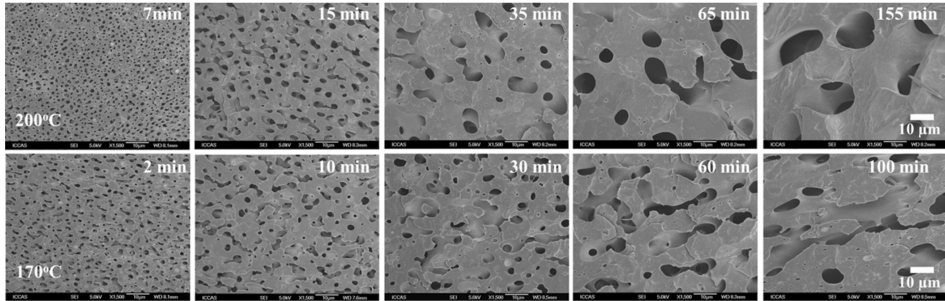


图 11 *i*PP/EO (60/40)共混物在 200℃ 和 170℃ 退火不同时间后的 SEM 照片^[35]

Figure 11 SEM images of phase structure evolution of *i*PP/EO (60/40) blend annealing at 200℃ and 170℃^[35]

熔体相分离对 *i*PP/EO 共混体系力学性能的影响如图 12 所示。拉伸性能在整个退火的时间范围内呈显著下降的趋势。从力学性能下降的斜率可以分析相分离速度的快慢,在退火的早期,相分离的速度比较快,随着退火时间的延长,*i*PP 富集相和 EO 富集相的浓度逐渐接近平衡共存浓度,所以相分离的速度下降。图 12(a)的结果表明,拉伸断裂伸长率和断裂强度均随退火时间的延长而不同程度地下降,而屈服强度基本不受相分离过程的影响。如图 12(b)所示,冲击强度受分相的影响极为明显,在各个温度下,冲击强度随时间均呈指数下降,这与弹性体的含量较大及相区尺寸的增长较明显有关。

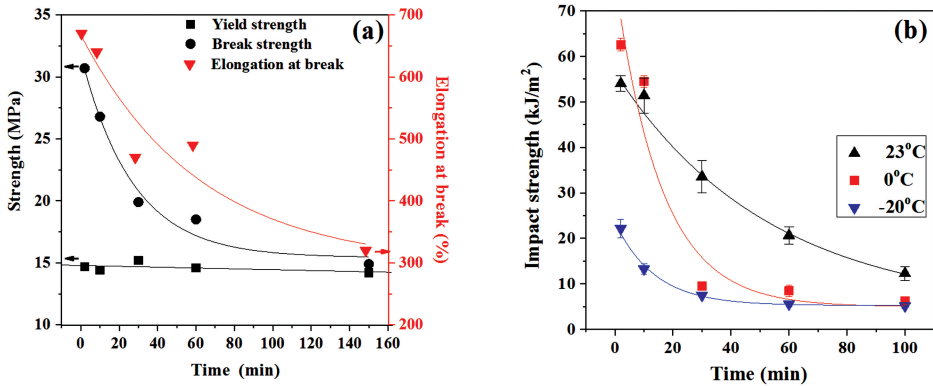


图 12 *i*PP/EO (60/40)共混物(a)在 200℃ 退火 2, 10, 30, 60, 100min 后的拉伸性能和 (b)在 23℃, 0℃ 和 -20℃ 下测试的冲击强度^[35]

Figure 12 Mechanical properties of *i*PP/EO (60/40) blend (a) tensile properties annealing at 200℃ for 2, 10, 30, 60 and 100min and (b) impact strength tested at 23℃, 0℃ and -20℃ for *i*PP/EO (60/40)^[35]

图 13 显示了含有 40% EO 弹性体的 *i*PP/EO 共混物样品的冲击断面形貌。由于样品在 200℃ 退火过程中形态的演化较明显,相畴尺寸随退火时间延长而增大,退火时间为 2min 的样品的冲击断面显示其断裂方式以韧性断裂为主;而退火时间为 100min 的样品即使在较高的温度下(如 23℃)测试,也会发生脆性断裂而非韧性屈服。

针对无规共聚物熔点低的缺陷,Dow 化学公司又开发了链穿梭聚合技术,成功制备了烯烃嵌段共聚物(OBC)^[38],其硬段为共聚单元含量少的聚乙烯结晶段,软段是共聚单元含量高的非晶段。同传统的无规共聚物弹性体相比,OBC 同时具有高的熔点和低的玻璃化转变温度^[38-39]。因此,OBC 克服了传统无

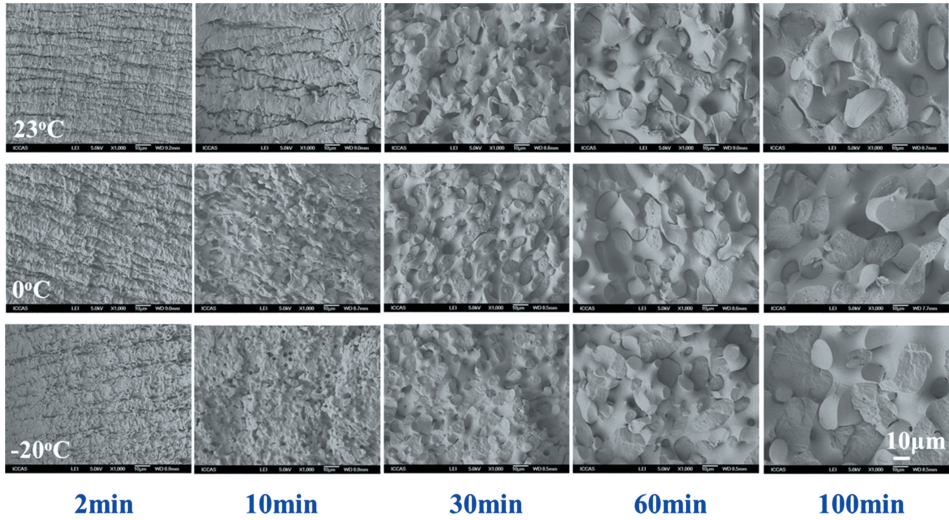


图 13 *i*PP/EO (60/40)共混物在 200℃退火 2, 10, 30, 60 和 100min 后,在 23℃, 0℃和 -20℃下冲击后的 SEM 断面形貌

Figure 13 SEM images of fractured surfaces of *i*PP/EO (60/40) after annealing at 200℃ for various time and then impacted at 23℃, 0℃ and -20℃

规共聚物的耐热性低的缺点。同时,由于 OBC 软段的玻璃化转变温度低,满足弹性体的要求。

我们系统研究了 *i*PP/OBC 共混物的相容性、力学性能和形变机理^[40~42]。表 3 总结了 OBC 样品的参数,从 OBC-1 到 OBC-3,具有相似的密度和分子量,但软段辛烯含量逐渐升高。共混物中 *i*PP 基体的熔融指数为 35g/10min(230℃/2.16kg)。图 14(a)是工程应力应变曲线。同纯 *i*PP 相比,*i*PP/OBC 共混物断裂伸长率增加,屈服应力降低。弹性体的加入,使共混物的屈服变得不明显。随着应变的增加,出现应变硬化现象,拉伸应力增大直至断裂。这些结果同已有的报道相一致^[37,43,44]。从 *i*PP/OBC-1 到 *i*PP/OBC-3,断裂应力和断裂伸长率增加。可以看出共混物的屈服应力比纯 *i*PP 低,不同共混物的屈服应力也有所区别,这可能是由于不同 OBC 本身模量不同造成的。样品的悬臂梁缺口冲击强如图 14(b)所示。纯 *i*PP 的冲击强度较低,只有约 2kJ/m²。弹性体的加入增加了共混物的冲击强度,表明 OBC 可以有效提高聚丙烯的韧性。从 *i*PP 到 *i*PP/OBC-2,冲击强度逐渐增加,而 *i*PP/OBC-3 的冲击强度急剧增加。在弹性体增韧聚合物中,冲击强度由弹性体尺寸(弹性粒子间距)和界面粘结决定^[45~47]。从 *i*PP/OBC-1 到 *i*PP/OBC-3,弹性体相区尺寸减小,这可能是韧性提高的原因之一。

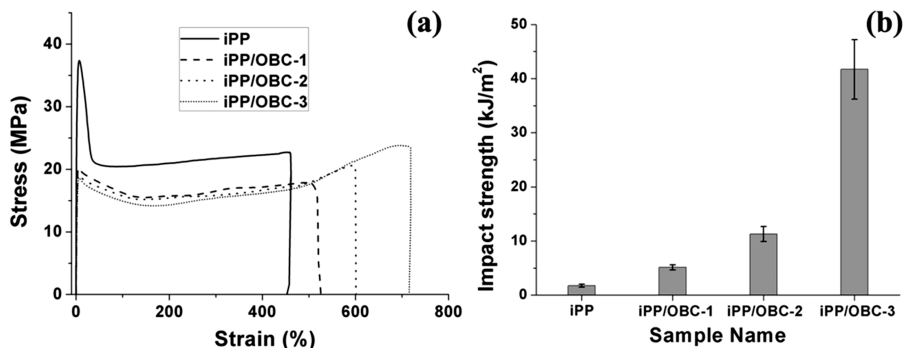
表 3 OBC 样品的参数
Table 3 Characteristics of OBC samples

样品名称	密度 (g/cm ³)	熔指 ^① (g/10min)	数均分子量 (kg/mol)	软段内辛烯含量 ^② (%,mol)	硬段内辛烯含量 ^② (%,mol)	硬段含量 (%,wt)	X _c , ΔH ^③ (%,wt)
OBC-1	0.867	0.32	76	22.6	1.13	16	10
OBC-2	0.863	0.32	78	29.7	1.60	15	7.8
OBC-3	0.863	0.34	74	35.7	2.06	18	7.8

①熔指测试条件, 190℃/2.16 kg;②由¹³C NMR 测定;③结晶度由 DSC 测得焓值确定。

3.2 聚丙烯/刚性粒子共混物

由于纳米粒子所具有的尺寸效应、大的比表面积以及强的界面相互作用,纳米复合材料的性能优于相同组分常规复合材料。在半结晶聚合物纳米复合材料中,纳米粒子的加入对聚合物的结晶行为产生较大的影响,进而影响材料的性能。一方面,少量纳米粒子的加入起到异相成核的作用,对于具有多晶型的

图 14 *iPP/OBC* 的(a)拉伸性能和(b)冲击性能^[40]Figure 14 (a) Tensile and (b) impact properties of *iPP/OBC* blends^[40]

聚合物,也可能诱导基体产生新的晶型。另一方面,纳米粒子对聚合物分子链的运动也产生一定的抑制作用,从而降低球晶生长速率。聚合物的结晶速率受成核速率与生长速率的控制,纳米粒子对聚合物的结晶行为影响实际上是以上两种作用的综合效果^[48,49]。

我们系统研究了碳酸钙(CaCO_3)粒子尺寸、含量及表面特性对 *iPP* 结晶性能的影响^[50]。当 CaCO_3 粒子的浓度达到临界值时,*iPP* 复合物出现双结晶峰;并且随着 CaCO_3 粒子含量增大,高温结晶峰的焓值增加。不同 CaCO_3 粒子填充 *iPP* 出现双结晶峰的临界含量顺序为: nano- CaCO_3 < micro- CaCO_3 < 硬脂酸改性 nano- CaCO_3 。在相同粒子含量条件下,三种粒子成核能力强弱排序为未改性 nano- CaCO_3 > micro- CaCO_3 > 硬脂酸改性 nano- CaCO_3 。Chan 等同样发现 nano- CaCO_3 对 *iPP* 具有成核效应^[51]。Mitsuiishi^[52] 和 Premphet^[53] 等也发现硬脂酸包覆的 CaCO_3 对 *iPP* 的成核有抑制作用。*iPP* 复合材料中出现双结晶峰与晶型无关,而与加入的 CaCO_3 粒子的异相成核能力和受限的 *iPP* 链段的含量相关。

另外,我们系统研究了拉伸温度和 SiO_2 粒子尺寸对 *iPP* 在拉伸过程中结晶和取向结构的影响^[54]。当样品在较低温度(35°C)下拉伸时,*iPP* 和 *iPP/SiO}_2* 复合材料的 α 晶型转变为中介相,而在高温(90°C 、 120°C)拉伸可以抑制缺陷的出现,保持晶体结构的完善。红外光谱结果表明,拉伸温度对纯 *iPP* 取向没有明显影响,而 *iPP/纳米 SiO}_2* 复合材料在高温(90°C)拉伸的晶体取向高于纯 *iPP*,微米 SiO_2 粒子(平均粒径 $d > 1\mu\text{m}$)增强的 *iPP* 复合材料在不同拉伸温度下的取向均低于纯 *iPP*。

通常,加入少量的纳米粒子即可大幅度提高 *iPP* 的力学性能。但由于纳米粒子比表面积大,表面能高,且未改性纳米粒子表面含有丰富的极性基团,与 *iPP* 相容性不佳,直接共混易发生团聚,材料易发生应力开裂。因此,必须对纳米粒子进行表面改性,一方面可以降低纳米粒子的表面能,促进纳米粒子在 *iPP* 熔体中的均匀分散,另一方面可以改善两相之间的界面粘接性能。Wu 等^[55] 将硬脂酸包覆的 CaCO_3 与 *iPP* 进行熔融共混,制备的样条在 150°C 退火 2h 后发现冲击强度提高了 3.5 倍。同样,我们利用硬脂酸钙改善了纳米碳酸钙(CaSt-nano-CaCO_3)在 *iPP* 基体中的分散状态,提高了其与 *iPP* 相容性,提高了复合物的断裂伸长率和弯曲性能,冲击性能也得到小幅提高。同时,*iPP/CaSt-nano-CaCO}_3* 复合材料的加工流动性也优于同等粒子含量的 *iPP/nano-CaCO}_3* 复合材料^[56]。

4 展望

聚丙烯树脂是石油化工的重要产品,如何进一步提高其性能,以适应更多的应用环境是重要的课题。未来值得进一步研究的问题主要有:(1)深化成核剂的诱导成核机理研究,建立成核效率与其分子结构、晶体结构之间的关系;(2)进行催化剂创新,控制共聚聚丙烯的分子链结构和相态结构,赋予其加工流动性、刚性和韧性的更好平衡;(3)在工业聚合过程中,实现长链支化来提高聚丙烯的熔体强度;(4)深入理解无规共聚聚丙烯和抗冲共聚聚丙烯的组成、链结构与其加工流动性、微观聚集态结构和物理机械性能

的复杂关系;(5)解决无机纳米粒子分散问题,提高纳米粒子与聚丙烯界面相容性;(6)探索聚丙烯制品的回收利用新方法。

参考文献:

- [1] Natta G, Corradini P. *Nuovo Cim*, 1960, 15(1): 40~51.
- [2] Meille S V, Briuckner D R F S, Lovinger A J, Padden F J. *Macromolecules*, 1994, 27(9): 2615~2622.
- [3] Dorset D L, McCourt M P, Kopp S, Schumacher M, Okihara T, Lotz B. *Polymer*, 1998, 39(25): 6331~6337.
- [4] Valdo Meille S, Bruckner S. *Nature*, 1989, 340(6233): 455~457.
- [5] Wang Z, Yang W, Liu G, Müller A J, Zhao Y, Dong X, Wang K, Wang D. *J Polym Sci Part B: Polym Phys*, 2017, 55(5): 418~424.
- [6] Chen Y H, Mao Y M, Li Z M, Hsiao B S. *Macromolecules*, 2010, 43(16): 6760~6771.
- [7] Varga J, Schulek-Tóth F. *J Thermal Anal*, 1996, 47: 941~955.
- [8] Zhang C, Liu G, Zhao Y, Wang K, Dong X, Li Z, Wang L, Wang D. *Polym Crystal*, 2020, 3(2): e10105.
- [9] Saraf R F, Porter R S. *Polym Eng Sci*, 1988, 28(13): 842~851.
- [10] Martin J, Ponçot M, Hiver J M, Bourson P, Dahoun A. *J Raman Spectrosc*, 2013, 44(5): 776~784.
- [11] Zhang C, Liu G, Song Y, Zhao Y, Wang D. *Polymer*, 2014, 55(26): 6915~6923.
- [12] Zhang C, Liu G, Jiang Q, Yang J, Zhao Y, Wang D. *RSC Adv*, 2015, 5(55): 44610~44617.
- [13] Zhang C, Liu G, Jiang Q, Zhao Y, Wang D. *J Appl Polym Sci*, 2016, 133(5): 42930.
- [14] Cai H, Luo X, Ma D, Wang J, Tan H. *J Appl Polym Sci*, 1999, 71(1): 93~101.
- [15] Chen Y, Chen Y, Chen W, Yang D. *Eur Polym J*, 2007, 43(7): 2999~3008.
- [16] Zhu H, Monrabal B, Han C C, Wang D. *Macromolecules*, 2008, 41(3): 826~833.
- [17] Cecchin G, Morini G, Pelliconi A. *Macromol Symp*, 2001, 173(1): 195~210.
- [18] Schmeal W R, Street J R. *AIChE J*, 1971, 17(5): 1188~1197.
- [19] Kakugo M, Sadatoshi H, Yokoyama M, Kojima K. *Macromolecules*, 1989, 22(2): 547~551.
- [20] McKenna T F, Soares J B P. *Chem Eng Sci*, 2001, 56(13): 3931~3949.
- [21] Smolná K, Gregor T, Buráň Z, Kosek J. *Macromol Mater Eng*, 2016, 301(4): 390~400.
- [22] Cecchin G, Marchetti E, Baruzzi G. *Macromol Chem Phys*, 2001, 202(10): 1987~1994.
- [23] Du J, Niu H, Dong J Y, Dong X, Han C C. *Adv Mater*, 2008, 20(15): 2914~2917.
- [24] Zhou Y, Niu H, Kong L, Zhao Y, Dong J Y, Wang D. *Polymer*, 2009, 50(19): 4690~4695.
- [25] Li R, Zhang X, Zhao Y, Hu X, Zhao X, Wang D. *Polymer*, 2009, 50(21): 5124~5133.
- [26] Chen Y, Chen Y, Chen W, Yang D. *J Appl Polym Sci*, 2008, 108(4): 2379~2385.
- [27] Urdampilleta I, González A, Iruin J J, de la Cal J C, Asua J M. *Macromolecules*, 2005, 38(7): 2795~2801.
- [28] Shi J, Dong J Y. *Polymer*, 2016, 85: 10~18.
- [29] Zhu H, Graf R, Hou G, Zhao Y, Wang D, Spiess H W. *Macromol Chem Phys*, 2010, 211(10): 1157~1166.
- [30] Tan H S, Li L, Chen Z N, Song Y H, Zheng Q. *Polymer*, 2005, 46(10): 3522~3527.
- [31] D'Orazio L, Mancarella C, Martusceli E, Cecchin G, Corrieri R. *Polymer*, 1999, 40(10): 2745~2757.
- [32] Bensason S, Minick J, Moet A, Chum S, Hiltner A, Baer E. *J Polym Sci Part B-Polym Phys*, 1996, 34(7): 1301~1315.
- [33] Bensason S, Stepanov E V, Chum S, Hiltner A, Baer E. *Macromolecules*, 1997, 30(8): 2436~2444.
- [34] Bensason S, Nazarenko S, Chum S, Hiltner A, Baer E. *Polymer*, 1997, 38(15): 3913~3919.
- [35] Pang Y Y, Dong X, Zhao Y, Han C C, Wang D J. *Polymer*, 2007, 48(21): 6395~6403.
- [36] Pang Y, Dong X, Liu K, Han C C, Chen E, Wang D. *Polymer*, 2008, 49(19): 4259~4270.
- [37] Pang Y Y, Dong X, Zhang X Q, Liu K P, Chen E Q, Han C C, Wang D J. *Polymer*, 2008, 49(10): 2568~2577.
- [38] Arriola D J, Carnahan E M, Hustad P D, Kuhlman R L, Wenzel T T. *Science*, 2006, 312(5774): 714~719.
- [39] Wang H P, Khariwala D U, Cheung W, Chum S P, Hiltner A, Baer E. *Macromolecules*, 2007, 40(8): 2852~2862.
- [40] Liu G, Zhang X, Li X, Chen H, Walton K, Wang D. *J Appl Polym Sci*, 2012, 125(1): 666~675.
- [41] Liu G, Zhang X, Liu C, Chen H, Walton K, Wang D. *J Appl Polym Sci*, 2011, 119(6): 3591~3597.
- [42] Liu G, Zhang X, Liu Y, Li X, Chen H, Walton K, Marchand G, Wang D. *Polymer*, 2013, 54(4): 1440~1447.
- [43] Mader D, Thomann Y, Suhm J, Mulhaupt R. *J Appl Polym Sci*, 1999, 74(4): 838~848.
- [44] Yang J H, Zhang Y, Zhang Y X. *Polymer*, 2003, 44(17): 5047~5052.

- [45] Jang B Z. *J Appl Polym Sci*, 1985, 30(6): 2485~2504.
- [46] Wu S H. *Polymer*, 1985, 26(12): 1855~1863.
- [47] Wu S. *J Appl Polym Sci*, 1988, 35(2): 549~561.
- [48] Avella M, Cosco S, Di Lorenzo M L, Di Pace E, Errico M E, Gentile G. *Eur Polym J*, 2006, 42(7): 1548~1557.
- [49] Yuan Q, Awate S, Misra R D K. *Eur Polym J*, 2006, 42(9): 1994~2003.
- [50] Li L Z, Zhang X Q, Su Y L, Li R B, Zhu H J, Zhou Y, Zhao Y, Wang D J. *Plast Rubber Compos*, 2010, 39(9): 425~429.
- [51] Chan C M, Wu J S, Li J X, Cheung Y K. *Polymer*, 2002, 43(10): 2981~2992.
- [52] Mitsubishi K, Ueno S, Kodama S, Kawasaki H. *J Appl Polym Sci*, 1991, 43(11): 2043~2049.
- [53] Premphet K, Horanont P. *J Appl Polym Sci*, 1999, 74(14): 3445~3454.
- [54] Zhang X Q, Xing Q, Li R B, Wang R, Wang D J. *Chinese J Polym Sci*, 2013, 31(2): 275~284.
- [55] Lin Y, Chen H B, Chan C M, Wu J S. *Macromolecules*, 2008, 41(23): 9204~9213.
- [56] Li L Z, Zhang X Q, Luo F L, Zhao Y, Wang D J. *Acta Polymerica Sinica*, 2011, (10): 1218~1223.

Research Advances of Multiscale Structure Mediation of Polypropylene: Nucleation Effect and Blending

ZHAO Ying¹, LIU Guo-ming^{1,2}, ZHOU Yong¹, SU Yun-lan¹, DONG Xia^{1,2}, WANG Du-jin^{1,2*}

(1. *Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China*;

2. *University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*)

Abstract: As one of the most broadly applied general plastics, polypropylene (PP) has played a significant role in the economy and everyone's daily life. The performance of PP and its blends are determined largely by the microstructure and morphology, including the crystal type, crystallinity, orientation, phase morphology. We summarized the research advances in our group regarding the structure and property relationship of PP and its blends. The topics cover the PP/nucleating agents, PP in-reactor alloys, PP/elastomer blends, and PP/rigid particle compounds. There is a clear mismatch between the rapid growth in productivity of PP general grade resins and the shortage of high-end PP resins. It is essential to continue the study of the basic structure and properties relationship of PP materials.

Key words: Polypropylene; Crystallization; Blends; Toughening; Property