

透明聚丙烯结构与性能研究

张雪芹¹, 郎笑梅¹, 薛 山¹, 孙 鑫¹, 李新乐¹, 胡泓梵¹, 辛世焯^{1,2*}

(1. 中国石油天然气股份有限公司石油化工研究院, 北京 102200;

2. 华北电力大学先进材料研究院, 北京 102206)

摘要:通过升温淋洗分级仪(TREF),核磁共振波谱仪(NMR)、凝胶渗透色谱仪(GPC)、差示扫描量热仪(DSC)等多种仪器分析设备对市场主导的茂金属共聚透明聚丙烯试样和普通齐格勒-纳塔(Z-N)催化剂生产的透明聚丙烯产品进行了剖析,从微观结构到聚集态结构的分析结果均表明,催化剂分子结构对聚合物分子链结构的影响颇为显著:单活性中心的茂金属催化剂生产的共聚产品具有相当窄的分子量分布,高刚性、低雾度。共聚少量乙烯单体就可以获得透明聚丙烯优异产品。TREF不同级份组成随温度的升高而呈现结构规整性提高的趋势。文章将茂金属催化剂和Z-N催化剂生产的透明聚丙烯产品进行了物理性能对比,采用茂金属催化剂合成的无规共聚聚丙烯产品其光学性能明显优于由Z-N催化剂合成的产品。

关键词:透明聚丙烯;茂金属催化剂;Z-N催化剂;微观链结构;TREF;GPC;DSC;NMR

透明聚丙烯(TPP)是聚丙烯的一种重要改性品种,其应用范围涵盖从包装材料到医用产品的诸多领域,是目前聚丙烯大家族中发展较为迅速的成员。例如在如医用注射器、药瓶等医药器械,保鲜膜,糖果包装纸等透明包装,以及微波炉餐具、一次性餐盒、透明饮料杯等家庭用品方面具有广泛的用途^[1~5]。茂金属透明聚丙烯(mTPP)是这一家族中的后起之秀,具有高透明度、高模量、高耐热、易加工等特点,是目前国内外聚烯烃公司努力追逐的高性能高附加值聚丙烯产品之一。

透明聚丙烯树脂主要通过三种方法来生产。

一是在等规聚丙烯(*i*PP)中添加透明改性剂。透明改性剂,或称透明成核剂或增透剂,是一种通过改变聚合物聚集态结构来改善聚合物透光性能的添加剂。等规聚丙烯在加工成型过程中生成稳定的 α -晶态结构,结晶度高,结晶尺寸大,对可见光高度折射和散射而显示可见光低透过率。等规聚丙烯加入成核剂后,有效提高了聚集态体系的成核密度,形成了均匀微小、纳米尺度的结晶结构,大大减少了对可见光的折射和散射,从而大幅度增加了聚丙烯制品的透明性。另一方面,此类制品含高剂量的成核剂(最高达2000~3000ppm),成核助剂成本高,制品中成核剂缓慢迁移,制品光学性能不断降低。高温下(部分医用制品和微波炉容器等)由于成核剂迁移造成局部结晶尺度变化,制品的雾度迅速增加,光学性能下降。

二是合成本身具有优异透明性的聚丙烯产品——无规共聚聚丙烯(RCP)。无规共聚聚丙烯是等规聚丙烯的一种延伸产品^[6],它是在等规聚丙烯高分子链的基本结构中随机引入不同种类的烯烃共聚单体分子,对等规聚丙烯高分子微观链结构加以改性,从而得到制品聚集态透明性。聚丙烯具有球晶结构和无定形结构,二者折光指数不同,往往造成雾浊现象,丙烯无规共聚的目的是使用烯烃共聚单体有限地降低其等规度从而改变其结晶尺度,降低球晶尺寸,改善透明度。目前应用最广泛的生产技术是用丙烯同少量乙烯或 α -烯烃共聚,可有效提高*i*PP的韧性和透明性。但这种无规共聚聚丙烯的共聚单体为乙烯时聚合物的正己烷提取物含量会偏高,限制了其在食品及医疗领域的应用。

三是采用茂金属催化剂生产透明聚丙烯产品^[7]。茂金属催化剂拥有单活性中心特征,可以更精确地操控聚合物分子量、分子量分布以及共聚单体在聚合物分子链上的加入方式,从而操控聚合物制品的光

10.14028/j.cnki.1003-3726.2021.06.015

收稿:2020-11-27;修回:2021-03-15;庆祝胡友良研究员80华诞专辑;

作者简介:张雪芹,教授级高级工程师。曾供职于中石化燕山石化和蓝星集团。2011年起在中石油石油化工研究院从事聚合物材料结构与性能解析和表征;

* 通讯联系人:辛世焯,E-mail:xinshixuan@petrochina.com.cn.

学性能。茂金属催化剂制备的 mTPP 拥有分子量分布窄、结晶度较高、结晶微小而在制品中分布均匀、透明性和光泽度优异、耐冲击性能和弹力优秀等特性。茂金属催化剂可将 1-己烯和 1-丁烯等共聚单体引入等规聚丙烯链中形成等规-无规聚丙烯多嵌段共聚物^[8~13],该共聚物可用于生产具有特殊光学性能和热封性能流延膜等特殊制品,具有独特的使用价值。茂金属催化剂生产的等规聚丙烯具有较高的韧性,可抽取物少,适合制作食品包装膜和食品器皿。

以上第一、二种透明聚丙烯通常采用 Z-N 催化剂配合适当的均聚或共聚工艺生产。茂金属透明聚丙烯(mTPP)是目前得到的透明性最好的产品,如果把 PET 透明度定为 100%,高结晶的等规聚丙烯(*i*PP)为 47%,用成核剂生产的透明聚丙烯为 89%,茂金属聚丙烯均聚物的透明度为 93%,mTPP 无规共聚物的透明度可达 96%。目前国内外聚烯烃公司均在努力开发高透明性的 mTPP 产品。

文献中对抗冲共聚聚丙烯进行过较多详尽的组成、结构和物理性能等分析报道^[14~19],对透明聚丙烯材料缺少系统的分析数据。本文对茂金属催化剂生产的共聚聚丙烯试样进行了 TREF、GPC、NMR、DSC、SSA 剖析,从微观结构到聚集态结构的分析结果均表明,催化剂结构对聚合物分子微观结构的影响甚为显著:单活性中心的茂金属催化剂生产的共聚产品具有相当窄的分子量分布、高刚性、低雾度。共聚少量乙烯单体就可以获得透明聚丙烯优异产品。文章将对代表性茂金属催化剂和 Z-N 催化剂生产的透明聚丙烯产品进行物理性能对比。

1 实验部分

1.1 实验材料

试样 A,K4912 燕山石化公司,Z-N 催化剂合成的无规共聚聚丙烯;试样 B,RC213M,德国巴塞尔公司,茂金属催化剂合成的无规共聚聚丙烯。

1.2 透明聚丙烯试样分析测试方法

1.2.1 微观结构测试 (1)升温梯度淋洗分级(TREF)技术是根据结晶性聚合物的结晶能力进行分级和表征的一项分析(分析型 TREF)和制备(制备型 TREF)技术,在聚烯烃非均匀性表征和窄组成分布试样的分析和制备中有重要应用^[20]。

聚烯烃通常为半结晶材料,分子链的一级结构特征直接对产品的物理化学性能和用途产生影响。本文 TREF 分析采用 Polymer Char 公司的 CRYSTAF-TREF300 全自动升温梯度淋洗分析仪进行测试,在淋洗液出口安装有高灵敏度的红外检测器,可同时检测两种波长的红外吸收,测量组分的组成和浓度。

在实验中,首先将聚烯烃试样溶解于邻二氯苯中,溶解温度为 150℃,聚烯烃热溶液导入装有特殊填料的淋洗柱内。温度降至 120℃,以 1℃/min 速度降温至 35℃,在降温过程中聚合物的不同结晶组分在不同温度区间缓慢结晶出来,上述各结晶组分在第二次升温过程中以邻二氯苯淋洗,升温速率为 1℃/min,用红外检测器在线检测淋洗液浓度。由 TREF 实验得到的谱图呈现出淋洗温度与结晶组分浓度关系的信息,该信息可大致得到不同微观结构的组分个数,从而为进一步的制备分级(使用制备型 TREF)提供准确的分级温度和各个结晶组分含量的基本参数。

(2)现代核磁共振(NMR)观测分子结构的方法,是将试样置于强磁场下,使原子核自旋能级发生塞曼裂分,大多数核自旋会处于低能态,当额外施加一定频率的电磁波来干涉低能态的核时,不同自旋状态的核会吸收某一定频率的射频辐射转向高能态-磁共振吸收,高能态核再回到平衡低能态时同时释放出相应的射频信号,这就是 NMR 信号。利用这样的过程进行分子科学研究(例如分子结构、分子组成、动态、相互作用等)即核磁共振波谱学^[21]。

本文对透明聚丙烯试样进行核磁共振波谱测试研究采用德国 Bruker 公司 DMX400 型核磁共振碳谱仪,¹H 和 ¹³C 原子核磁共振频率分别为 400MHz 和 100.6MHz。为准确定量测定透明聚丙烯高分子链

中炭原子的空间排列方式和取向,实验选用反转门控去耦合^[22]核磁共振波谱技术,溶剂为氘代邻二氯苯,测试温度 135℃,信号接收时间(A)为 5 ms,延迟时间 10 s,扫描次数 5000~10000 次以保证足够高的信号与噪声比。

(3)凝胶渗透色谱(GPC),又称为尺寸排除色谱(Size Exclusion Chromatography,简称 SEC),是基于分子尺寸大小排阻的分离机理^[23]。聚合物真溶液通过具有分子筛性质的固定相时,聚合物分子按相对分子质量和分子体积大小不同顺序排列,并以此来分离和分析具有相同化学性质的聚合物同系物。由 GPC 谱图可以得到聚合物的数均分子量,重均分子量以及分子量组成的宽窄分布,该数据为聚合物材料的后加工设计提供必要的依据。

本文采用西班牙 Polymer Char 公司的 GPC2k 高温凝胶渗透色谱仪,以邻二氯苯为溶剂,配制 0.2% (wt)浓度的透明聚丙烯试样溶液,邻二氯苯为流动相,流速为 1 mL/min。透明聚丙烯试样溶液经 0.45 μm 滤膜过滤后进行分析测试。

1.2.2 透明聚丙烯聚集态结构分析 (1)差示扫描量热分析(DSC),是将试样置于特定的气氛下,改变其温度或者维持在固定一个温度环境中去观察试样的形态变化及能量变化状况。当试样发生物理变化现象如熔融、蒸发、结晶、相转变等,或化学变化如氧化、热分解时即由灵敏探测器记录试样的吸热或放热过程^[24]。

本文采用德国耐驰仪器公司的 DSC-209F1 差示扫描量热仪对试样进行分析测量。试样由室温以 10℃/min 升到 200℃,等温 5min 消除热历史,然后以 10℃/min 降温至室温,等温 5min 后由室温以 10℃/min 升到 200℃。报告数据采用第二次升温曲线。DSC 谱图直观呈现出试样的熔融温度、结晶温度,通过计算可得到熔融焓,结晶焓等信息,通过计算还可以判断试样结晶速率的快慢,可为后加工工艺提供参数设定的理论依据。

(2)逐级自成核退火热分级技术(Successive Self-nucleation and Annealing, SSA),是根据聚合物内部链结构差异、导致不同链结构部分在形成晶体时具有各自特定的结晶温度进行试样热分级。因此使试样在不同温度下等温结晶,就可以把链结构不同的部分分成不同的结晶组分。具体方法是首先在高于聚合物熔点(ca 20~30℃)恒温一定时间,然后以一定的速度降温到试样的起始等温结晶温度 T_1 ,再次恒温一定时间(一般 5~60min 不等);然后以 10℃/min 速度降至室温,再以一定的速度(通常为 10℃/min)升温到聚合物熔点下的一个等温结晶温度(T_2 , $T_2 < T_1$)下进行一定时间的恒温处理。重复相同的操作,调节每次恒温处理的温度间隔,最后以 1/min 的升温速度得到热分级处理的结果^[25,26]。本文采用等温时间为 5min,温度范围为 140~80℃,温度间隔选择 10℃。

1.2.3 透明聚丙烯物理机械性能测试 mTPP 的冲击强度使用锡莱-亚太拉斯(深圳)有限公司的 92T 型冲击测试仪测试,采用标准:GB/T1873—2008;mTPP 的拉伸、弯曲、压缩等性能使用美国 Instron 公司的 INSTRON5566 万能材料试验机测试,采用标准:GB/T 1040.2—2006;mTPP 的热变形温度使用承德盛检测设备公司的 XRW-300D 热变形温度测试仪测试,采用标准:GB/T 1634.1—2004。

2 结果与讨论

2.1 分析型 TREF 和 SSA 测试结果

2.1.1 分析型 TREF 测试结果 从图 1(a)中可见,茂金属聚丙烯试样 B 在整个分子量范围内的淋出温度相对集中,谱峰分布很窄,只在 70~110℃有一个尖峰。试样总组成集中在 80~100℃之间。表明聚合物组成分布很均匀,没有低温级分,且最高的淋出温度与 Z-N 催化剂相比较低,说明其分子间的等规分布比较均匀。图 1(b)所示 Z-N 催化剂生成的聚丙烯无规共聚物试样 A 的 TREF 谱图显示明显不同的结晶性,也就是明显不均匀的等规度分布,高等规度分子组分在 90~100℃呈现一个窄分布的尖峰,在 50~90℃区间出现的宽峰是等规度由小到大渐变的聚丙烯分子。

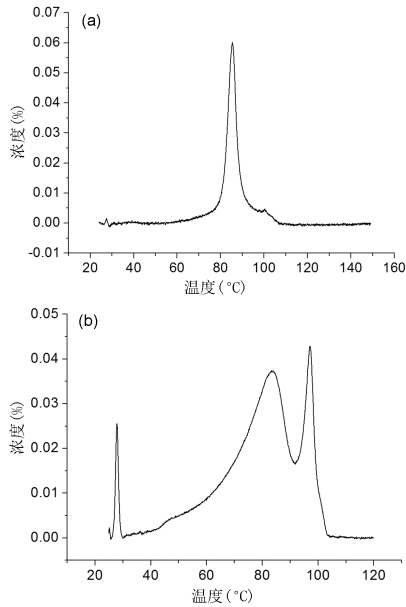


图 1 分析型 TREF 谱图:

(a) 茂催化剂试样; (b) Z-N 催化剂试样

Figure 1 The analyzed TREF spectrum;

PP copolymer made of metallocene catalyst(a); PP copolymer made of Z-N catalyst(b)

2.1.2 SSA 测试结果 热分级技术是基于可结晶性链段在熔体中重组织和重结晶行为具有温度依赖性的相分离过程。其分级原理类似于升温淋洗分级,但并不将试样进行物理分离。在热分级过程中,相邻的序列可以独立结晶,对应于结晶的大小和片晶厚度,再随后的升温曲线上出现不同的熔融峰,从而达到分级目的。由于热分级同时反映了分子间和分子内的链结构情况,因而无需将各级分进行物理分离即可进行微观结构的研究。

将试样 B 进行 SSA 分析,结果如图 2 所示。

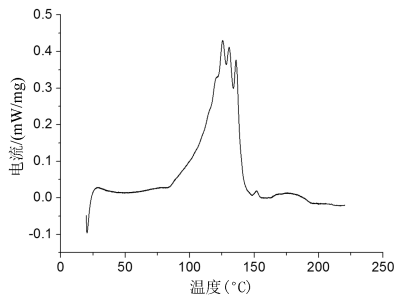


图 2 试样 B 的 SSA 热分析谱图

Figure 2 The SSA spectrum of sample B

图 2 显示,在选定的实验条件下,经过 SSA 的热分级,试样 B 得到的谱图出现多重峰,但是峰分离度不佳,也说明了聚合物组成比较均匀,不同的结晶温度下生成的片晶厚度及大小没有明显的差别。

试样 B 提取淋洗温度 80, 85°C 下的分级试样进行核磁¹³ 反转门控去耦共振碳谱分析^[22], 谱图如图 3 所示。

Carman 和 Wilkes 等^[26]对乙丙共聚物链上的碳原子进行了命名:用 P 表示 CH₃, S 表示 CH₂, T 表示 CH。α、β、γ、δ 表示碳原子距离 CH 的远近。两个希腊字母为下标,表示多种碳原子从两个方向上离开 CH 的距离,其中 δ 表示该碳原子相对于叔碳原子处于 δ 位置,用 δ+ 表示比 δ 更远的位置。以亚甲

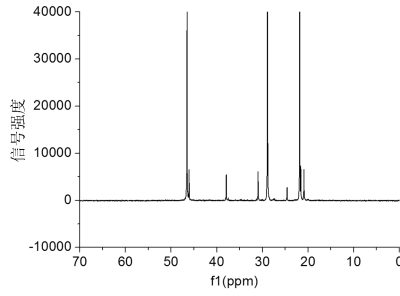
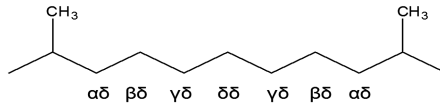


图 3 淋洗级份的核磁共振波谱

Figure 3 The ¹³C-NMR spectrum of elusion component

基为例：



根据文献报道^[27~28]的位移归属和计算公式，计算试样各分级组分的微观序列结构含量，结果如表 1、2 所示。

表 1 核磁共振碳谱谱峰归属

Table 1 Peak Attribution of NMR spectrum

C-13 type	化学位移(ppm)	序列类型	
S _{αα}	48.1~45.3	PP	
S _{αγ}	37.7/37.8	2PEP	P' = S _{αα} + 1/2(S _{αγ} + S _{αδ})
S _{αδ+}	37.3/37.4	PEE _{n≥1}	E' = 1/2[S _{δδ} + S _{βδ} + S _{αγ} + 1/2(S _{γδ} + S _{βδ} + S _{αδ})]
T _{δ+δ+}	33	EPE	P = P' / (P' + E')
T _{βδ+}	30.7	PPE	E = E' / (P' + E')
S _{γγ^α}	30.6	PEE _{n=1}	PP = S _{αα} / (P' + E')
S _{γδ+}	30.1~30.2	PEEE _{n≥1}	PE = (S _{αγ} + S _{αδ}) / (P' + E')
S _{δ+δ+}	29.8	EEE _{n≥1}	EE = 1/2(S _{βδ} + S _{δδ} + 1/2S _{γδ}) / (P' + E')
T _{ββ}	28.7	PPP	PPP = P * T _{ββ} / (T _{ββ} + T _{βδ} + T _{δδ})
S _{βδ+}	27.2/27	PEE _{n≥1}	PPE = P * T _{βδ} / (T _{ββ} + T _{βδ} + T _{δδ})
S _{ββ}	24.3/.5/.6	PEP	EPE = P * T _{δδ} / (T _{ββ} + T _{βδ} + T _{δδ})
P _{ββ}	21.2/.4/.6	PPP	EEE = 1/2(S _{δδ} + 1/2 S _{γδ}) / (P' + E')
P _{βγ+}	20.5/.7/.8	PPE	EEP = S _{αδ} / (P' + E')
P _{γ+γ+}	19.8	EPE	PEP = 1/2S _{αγ} / (P' + E')
			S _{γγ} = 1/2(S _{βδ} - S _{γδ})

随着淋洗温度的提高，丙烯含量组、二元素、三元组含量均提高，共聚物结构规整度提高；E、EE、EEE 乙烯序列含量低，表明参与共聚的乙烯单体含量少，且生成的长乙烯序列的含量也较少且随温度升高而降低。反应无规共聚程度的 EPE, PEP, PE 序列含量相差不大且含量较低。数据表明共聚聚丙烯中孤立存在的乙烯序列很少，少量的乙烯单体均匀存在于聚丙烯规整链中。竞聚率也可直观表征共聚物的无规性，竞聚率表征了两种单体的相对活性，竞聚率乘积是判断共聚物链结构单体单元的良好判据^[23]。
 $r_E r_P = 4[PP][EE]/[PE]^2$ ，如果 $r_E r_P = 1$ ，意味着两种单体活性相近，单体服从统计模型接近于理想的无规共聚；如果 $r_E r_P < 1$ ，单体倾向于以交替的形式进入到共聚物大分子链中，得到无规共聚物和交替共聚

表 2 微观序列结构含量

Table 2 The sequence content of microstructure

序列	微观序列结构含量(%)	
	80℃	85℃
E	5.97	4.7
PP	88.42	90.87
PE	11.22	8.87
PPP	84.52	86.39
PPE	9.44	8.7
EPE	0.07	0.21
EEE	0.37	0.3
EEP	0.81	0.73
PEP	5.21	4.07

物,而 $r_E r_P > 1$ 时,单体倾向于均聚,形成嵌段共聚物。计算可知,该聚合物竞聚率乘积为 1.03,接近于 1,两种单体的自聚倾向小于共聚倾向,在共聚物分子链中不同单体单元连接的几率大于相同单体的连接几率,所以单体在分子链上呈无规分布。

2.2 不同级份的链结构对结晶性能,热性能的影响

DSC 及 GPC 实验结果如表 3 和表 4 所示。

表 3 不同温度级份的 DSC 和 GPC 实验结果比较

Table 3 The results of DSC and GPC comparisons with different temperature

试样名称	A	B
熔融温度(℃)	137, 150	123, 132
熔融焓(J/g)	89.51	74
结晶温度(℃)	117.8	103
结晶焓(J/g)	89.12	74.98

表 4 试样 B 不同淋洗级份的 DSC 实验结果比较

Table 4 The DSC data comparison for different elution fraction of sample B

	级份(80℃)	级份(85℃)
熔融温度(℃)	125.6	128.4
熔融焓(J/g)	68.82	70.89
结晶温度(℃)	85.8	88.5
结晶焓(J/g)	65.86	69.71
重均分子量	166768	257059
数均分子量	74635	136686
分子量分布	2.23	1.88

随着淋洗温度的提高,级份的熔融温度和结晶温度均逐步升高,熔融焓和结晶焓变化不大,如图 4 所示。熔融峰宽,表明共聚物中各成分分布均匀,体现了茂金属催化剂优异的共聚能力。随着乙烯含量的降低,聚合物的熔点显著提高。从分子量分布曲线可见(见图 5),各级份分子量分布均较窄,在重均分子量基本相同的情况下,随着无规共聚乙烯含量的增加,分子量分布的宽度略有增加,试样的结晶度总体水平下降。进一步印证了茂金属催化聚合产品的特点。

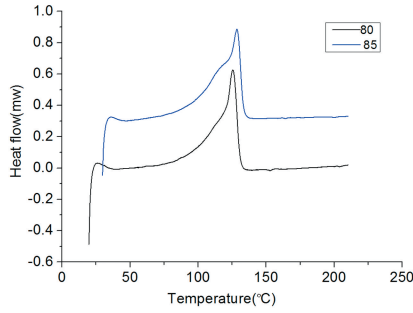


图 4 不同温度级分的 DSC 谱图

Figure 4 The DSC spectrum of fraction with different elution temperatures

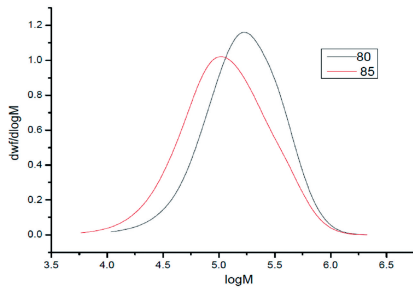


图 5 不同温度级分的 GPC 谱图

Figure 5 The GPC spectrum of component with different temperatures

2.3 不同催化剂制备试样的物理性能比较

Z-N 催化剂制备的试样熔融温度和结晶温度明显高于茂金属催化剂制备的试样。如图 6 所示。这是因为对于茂金属催化剂聚丙烯来说,进行丙烯聚合时常常会发生“插入错误”^[24],一种情况是丙烯单体在连续进行 *si* 插入时,偶尔出现了 *re* 插入,随后又恢复 *si* 插入。这种情况的发生会给聚合物带来立体结构缺陷。另一种情况丙烯单体通常是 1,2 插入,但偶尔也会发生 2,1 方式插入,这种情况的发生给聚合物带来的是区位缺陷。对于 Z-N 催化剂来说,发生区位缺陷的概率大约不到 0.1%。而对于茂金属催化剂,发生区位缺陷的几率大约为 0.5%~1%,这些缺陷的存在使茂金属催化剂聚丙烯的结晶度降低,因此表现为熔点明显降低;另一方面,由于 Z-N 催化剂制得的聚丙烯试样中添加了成核剂,成核剂的加入能完善 PP 的结晶结构,减少 PP 链段的重排,球晶的粒径越小,当结晶的粒径尺寸小于可见光波长时,对光的散射和折射减少,透过率提高,从而改善了制品的光学性能。成核剂通过改变树脂的结晶行为,加快结晶速率、增加结晶密度和促使晶粒尺寸微细化,达到缩短成型周期、提高抗拉强度、刚性、热变形温度等物理机械性能。力学性能比较见表 5。

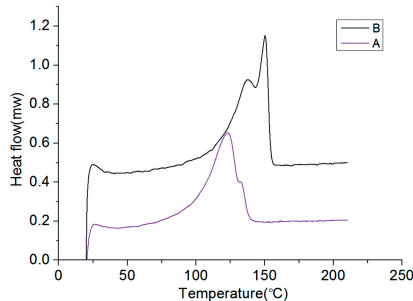


图 6 A、B 试样 DSC 谱图比较

Figure 6 The DSC comparison of samples A and B

表 5 A,B 试样力学性能比较

Table 5 the mechanical property comparison of sample A and B

试样名称	A	B
断裂拉伸应力(MPA)	19.8	25.79
拉伸屈服应力(MPA)	28.28	22.54
标称应变(%)	576.5	502.34
缺口冲击强度(KJ/m ²)	5.09	9.13
弯曲模量(MPA)	1005	821
定挠 1.5 倍弯曲应力(MPA)	25.54	21.2
热变形温度	97.2	71.5
拉伸模量(MPA)	1145	766

对于透明聚丙烯材料,雾度是衡量其透明性的首要指标,A、B 试样的雾度分别为 10.4% 和 3.9%,Z-N 催化剂虽然力学性能指标好于茂金属生产产品,但茂金属催化剂生产产品在性能满足要求的基础上更具有市场前景,这也加剧了多厂家竞相开发茂金属透明产品的竞争。

3 结论

采用茂金属催化剂合成的透明无规共聚聚丙烯结构更加均一,且乙烯含量低。

采用茂金属催化剂合成的透明无规共聚聚丙烯透明性好于由 Z-N 催化剂合成试样,力学性能略低于 Z-N 催化剂合成产品。

采用茂金属催化剂合成的透明无规共聚聚丙烯分子量分布窄,不同级份组成随温度的升高而呈现结构规整性提高的趋势。

参考文献:

- [1] 徐莹. 国外塑料, 2012, 30(1): 30~34
- [2] 朱艳秋. 塑料制造, 2012, 3: 73~78.
- [3] 丁雪佳, 张德强, 褚文娟, 等. 弹性体, 2010, 20(1): 80~83.
- [4] 苗迎春. 塑料科技, 1999, 4: 23~26.
- [5] 郎笑梅, 徐艳, 赵成才, 等. 高分子通报, 2012, 4, 30~38.
- [6] 王立娟. 塑料工业, 2008, 36(6): 28~33.
- [7] 郎笑梅. 工业催化, 2005, 13: 285~287.
- [8] M. Joaquina Caballero, Inmaculada Suarez, Bzudilio Coto, Rafael Van Grieken, Benjamin Monrabal. Macromol. Symp, 2007, 257: 122~130.
- [9] Wang H, Niu H, Dong J, Du J, Han C C. Polymer, 2012, 53(7): 1507~1516.
- [10] De Rosa C, Auriemma F, Vollaro P, Resconi L, Guidotti S, Camurati I. Macromolecules, 2011, 44 (3): 540~549.
- [11] De Rosa C, Auriemma F, Di Girolamo R, Odda G G, de Ballesteros R. Macromolecules, 2010, 43(23): 9802~9809.
- [12] Lu L, Fan H, Li B G, Zhu S. Indust Eng Chem Research, 2009, 48, (18): 8349~8355.
- [13] De Rosa C. Polymer, 47, 2179-2188 备注: 少年份.
- [14] Zhang Yuqing(张玉清):. Synthetise the polypropylene alloy and Study of the strcture and property 聚丙烯催化合金的合成与结构—性能研究, [D]. 1999.
- [15] Dong Qi(董奇): Copolymerization of Ethylene and Propylene with MgCl₂-Supported Titanium Catalyst and optimize of the structure and property of ethylene-propylene copolymer in-reactor alloy 负载型钛催化剂催化乙烯—丙烯共聚及 PP/EPR 反应器合金的结构性能优化 [D]. Zhejiang. 2002.
- [16] 黄红红, 张京春, 郭梅芳. 合成树脂及塑料, 2010, 27(5): 44.
- [17] 袁春海, 张传芝. 合成树脂及塑料, 2008, VI01.22. No. 9.

- [18] 李秀全,王德鑫,田正昕. 合成树脂及塑料,2007,24(4):67.
- [19] 郭梅芳,张京春,黄红红,等: 溶剂梯度淋洗法表征无规共聚聚丙烯管材专用树脂. *Petrochemical Technology (石油化工技术)* 2005, vol34, No. 2.
- [20] Pigeon M, Ruddin A. *J Appl Chem Sci*, 1993, 47: 685~696.
- [21] Keeler J. : in ‘Understanding NMR Spectroscopy’, [B] John Wiley & Sons Ltd, 2005, West Sussex, England.
- [22] Friebolin F: in ‘Basic One-and Two-dimensional NMR Spectroscopy, Fourth, Completed Revised and Updated Edition’, Chapter 5.3.2; [B] WILEY_VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany 2005
- [23] Tung L H, Moore J C, Knight W G. *J Appl Polym Sci*, 1966, 10(9): 1261~1270.
- [24] Plato C, Glasgow A R. *Analyt Chem*, 1969, 41(2): 330~336.
- [25] Balsamo V, Müller A J, Stadler R. *Macromolecules*, 1998, 31(22): 7756~7763.
- [26] Müller A J, Hernández Z H, Arnal M L, Sánchez J J. *Polym Bull* 1997, 39: 465~472.
- [27] Carman C J, Harrington R A, Wilkes C E. *Macromolecules*. 1977, 10: 536~544.
- [28] Cheng H N. *Macromolecules* 1984, 17: 1950~1955.
- [29] 罗华林. Beta-成核剂改性聚丙烯及抗冲共聚聚丙烯结构性能关系研究: [D]. Beijing: Institute of Chemistry, Chinaese Academy of Sciences, 2012.
- [30] 雷世龙, 高明智, 郭正阳, 洪挺. 13C-NMR 表征研究 ND 与 N 催化剂的共聚性能. [J] Annual Conference paper of the Chemical Industry and Engineering Society of China, 2014 中国化工学会 2014 年石油化工学术年会论文集 p330~332.
- [31] 洪定一. 聚丙烯-原理、工艺和技术, Sinopec Press 201, P117.

The Structure and Property Studies of Transparent Polypropylenes

ZHANG Xue-qin¹, LANG Xiao-mei¹, XUE Shan¹, SUN Xin¹, LI Xin-le¹,
HU Hong-fan¹, XIN Shi-xuan^{1, 2*}

(1. *PetroChina Petrochemical Research Institute, Beijing 102200, China*;

2. *The Advanced Materials Institute of North China Electric Power University, Beijing 102206, China*)

Abstract: In this article, the market predominant metallocene transparent PPs (mTPPs) and Ziegler-Natta PP random copolymers (RCP) are analyzed with several analytical techniques, such as temperature rising elution fractionation (TREF), nuclear magnetic resonance (NMR), gel permeation chromatography (GPC), and differential scanning calorimetry (DSC) etc. The analytical results indicate that, from molecular to aggregation state, catalyst structure has a significant influence to the microstructures of the polymer chain; i. e. the products made from single-site metallocene catalyst have narrow molecular distribution, higher stiffness and low haze. With small amount of ethylene comonomer incorporation into the PP chain, the mTPPs exhibit excellent properties such as very narrow molecular weight distribution, high rigidity, and low haze. For different fractions of TREF, the PP microstructural regularity increases with the increasing elution temperature. The physical properties between the PP products made from different catalysts are compared, it is clear that the TPPs made from metallocene catalyst exhibit better optical properties than the TPPs made from Z-N catalyst.

Key words: Transparent PP; Metallocene catalyst; Z-N catalyst; TREF; GPC; DSC; NMR Chain microstructure