

聚 1-丁烯的物理改性研究进展

张云奎,韩晓倩*,丁其维,李海艳,贾福祥,张新财,董兆强,高 雨,张晶晶,刘振学
(黄河三角洲京博化工研究院有限公司,滨州 256600)

摘要:聚 1-丁烯(PB-1)具有突出的抗蠕变性、耐热性、耐磨性、耐环境应力开裂性,具有“塑料黄金”的美誉,被广泛应用于薄膜、薄板、管材、密封胶等领域。然而,与其它聚烯烃材料相比,PB-1 的成本较高,且其晶型转变速率十分缓慢,室温下需静置 7~10 天才能完成从热力学不稳定的Ⅱ晶型向热力学稳定的Ⅰ晶型的转变,这就提高了成型加工的难度。近年来,为降低 PB-1 的生产成本及改善其性能,科研工作者们不断尝试对 PB-1 进行物理改性,并取得了一定的成果。本文介绍了聚 1-丁烯在物理改性方面的研究进展,着重介绍了共混改性和填充改性,并对 PB-1 的发展前景进行了展望。

关键词:聚 1-丁烯;物理改性;共混;填充

目前,我国 1-丁烯(1-butene)主要来源于乙烯装置及炼厂催化裂解装置副产 C4 馏分,或者由丁烷脱氢、乙烯二聚等方法合成而来^[1]。由于 1-丁烯的分离和制备方法比较复杂,单体成本高,相较于聚丙烯、聚乙烯等其它聚烯烃产品,聚 1-丁烯的生产成本较高,从而限制了它的发展。另外,随着我国石油化工工业的迅速发展,C4 资源和 C4 分离生产丁二烯装置不断扩大,致使 1-丁烯产能过剩,大量的 1-丁烯生产能力被闲置,只能以液化气形式被烧掉,严重浪费了 1-丁烯的资源价值^[2]。因此,解决 1-丁烯的开发再利用问题迫在眉睫。

1 聚 1-丁烯简介

聚 1-丁烯(poly-1-butene,简称 PB-1)是以 1-丁烯为单体,经催化剂在反应器中催化聚合而成的热塑性树脂。由于 PB-1 具有优异的抗蠕变性能、耐磨损性、耐腐蚀性、可挠曲性、压延性,且其韧性和机械强度较好,因此常被用作热水管道、板材和薄膜的材料^[3];同时,由于 PB-1 和 PE 的分子结构不同,其相容性较差,分子间作用力较弱,易于拆散,使得 PB-1/PE 膜具有强密封性和易剥开性,因此也常被用于密封领域。其中,管道领域约占 80%左右,薄膜领域约占 15%左右。然而,PB-1 属于非极性聚合物,其与极性聚合物的粘结力较差,且其生产成本较高,因而限制了它的许多应用。

根据聚合单体的不同,PB-1 可分为均聚聚丁烯(PB-H)和共聚聚丁烯(PB-R)两类。根据等规度的不同,PB-H 又可分为高等规聚丁烯(i-PB)、聚丁烯热塑性弹性体(PB-TPE)和弹性体(a-PB)三类。i-PB 因其突出的性能,有“塑料黄金”的美誉,它是一种多晶型聚合物,分为晶型Ⅰ、晶型Ⅰ'、晶型Ⅱ、晶型Ⅱ'、晶型Ⅲ五种^[4],其晶体结构和性能如表 1 所示。其中,晶型Ⅰ是这几种晶型中最稳定的晶型,工业化的 i-PB 产品就是晶型Ⅰ;晶型Ⅱ为热力学亚稳态晶型,经过晶型转变可转变为稳定的晶型Ⅰ。稳态的晶型Ⅰ和亚稳态的晶型Ⅱ是在这五种晶型中最具有实际价值的。然而,由于晶型Ⅱ在向晶型Ⅰ转变过程中,其密度增大,从而容易引起模塑件的收缩变形,且室温下晶型转变时间非常缓慢,这就增加了生产稳定机械性能的 PB-1 材料的难度。因此,加快 PB-1 材料的晶型转变速率具有重要的实际意义。

10.14028/j.cnki.1003-3726.2019.05.005

收稿:2018-09-10;修回:2019-09-11;

作者简介:张云奎,男,工程师,硕士,主要研究方向为高分子橡塑材料与聚烯烃材料的聚合与加工性能的研究与开发。E-mail:zhangyk1@163.com;

* 通讯联系人:韩晓倩,女,助理工程师,硕士,主要研究方向为聚烯烃材料的聚合与加工性能的研究与开发。E-mail:caihuahanxiaoqian@163.com.

表 1 i-PB 的晶体结构和性能^[4, 5]

Table 1 Crystal morphology and properties of isotactic polybutene-1^[4, 5]

晶型	I	I ’	II	III	II ’
晶体结构	对称六面体	不对称六面体	四面体	斜方形	—
螺旋	3/1	3/1	11/3	11/3	—
熔点/℃	120~135	90~100	110~120	90~100	—
密度/(g·cm ⁻³)	0.914	—	0.889	0.797	—
红外特征峰/cm ⁻¹	925 810	900	900 810	925 792	—
X 射线衍射角 2θ/ °C	10.1/17.4/20.5	10.1/17.4/20.5	11.7/16.7/18.2	12.2/17.2/18.6	—
邵氏硬度	65	—	39	—	—
抗拉强度/MPa	32	—	32	—	—
断裂伸长率/%	350	—	350	—	—

为了提高 PB-1 的晶型转变速率,同时使得 PB-1 材料更具功能多样化、应用领域更加广阔,广大科研工作者采用共混和填充等方式对 PB-1 材料进行物理改性,并对其结晶性能、力学性能、导电性能、阻燃性能等进行了研究,这对 PB-1 材料的发展具有重要的理论及实践意义。本文主要介绍了 PB-1 材料的共混改性及填充改性方面的研究进展,并对其发展前景进行了展望。

2 共混

为了改善 PB-1 的性能并降低生产成本,将 PB-1 与其它聚合物进行共混,有望在保持 PB-1 其它优异性能的前提下,克服其性能缺陷,拓宽其应用领域。然而,共混物的最终性能取决于共混成分之间的相容性,相容性好则共混物呈现良好的机械性能,相容性差则共混物的机械性能随组成变化呈现最小值。目前,关于聚丙烯(PP)、低密度聚乙烯(LDPE)、线性低密度聚乙烯(LLDPE)、聚苯乙烯(PS)、聚烯烃弹性体(POE)与 PB-1 共混的研究较多。

2.1 PB-1/PP

为了改善 PB-1 的力学性能、加快 PB-1 制品脱模后的晶型转变、降低生产成本,天津科技大学的胡汉林^[6]选用韧性聚丙烯(PP)对 PB-1 进行共混改性,采用熔融共混法制备了 PB-1/PP 二元共混合金。为了提高 PP 和 PB-1 两相的相容性,又采用溶液接枝法制备了 PB-1 和 PP 的交联共混物(PB-PP)作为增容剂,与 PB-1、PP 进行熔融共混,制备了 PB-1/PP/PB-PP 三元共混合金。研究发现,随着 PP 组分含量的增加,共混合金中 PB-1 球晶的数量逐渐减少,且球晶的规整性也有所下降;共混合金中 PP 的熔点随着其含量的增加而升高,PB-1 的熔点基本不变;共混合金的热变形温度有所提高;力学性能测试结果表明,加入 PP 后,PB-1 的拉伸性能有所下降,但冲击韧性与弯曲性能明显提高。

PP 也是一种多晶型聚合物,PP 的引入会影响 PB-1 原本的结晶形态和晶型转变。Shieh 等^[5]研究了 PP/PB-1 共混物的结晶形态和晶型转变。研究表明,在室温下,当共混物中 PB-1 的含量较高时,PP 组分的引入可以加快 PB-1 从晶型Ⅱ到晶型Ⅰ的转变。然而,PP 相的存在使得 PB-1 在动态加热冷却过程中维持Ⅰ’晶型,这是因为 PP 的 α 晶型的螺旋构象与 PB-1 的Ⅰ晶型、Ⅰ’晶型相似,导致 α 晶型的 PP 抑制了 PB-1 从Ⅰ’晶型到Ⅱ晶型的转变。因此在动态加热和冷却过程中,随着 PP 含量的增加,PB-1 从Ⅰ’晶型到Ⅱ晶型的转变速率减慢。

许多研究表明,聚合物接枝碳纳米管(CNTs)是一种高效的聚合物增强填料。Yang 等^[7]首先采用多壁碳纳米管(MWCNTs)对 PP 进行接枝改性,制备了 PP-g-MWCNTs,然后再利用 PP-g-MWCNTs 对 PB-1 进行改性,制备了 PB/PP-g-MWCNTs 复合材料,并对其结晶行为和力学性能进行研究。研究发现,加入 MWCNTs 对 PB-1 的刚度仅有微小的改善,其强度、韧性以及延展性显著降低,主要原因是

MWCNTs 有团聚的趋势以及 PB-1 与 MWCNTs 的界面附着力较弱;而加入 PP-g-MWCNTs 显著提高了 PB-1 的刚度、强度以及韧性,轻微降低了其延展性。当 MWCNT 的添加量在 1.5%(wt)以内时,复合材料的力学性能随着 PP-g-MWCNTs 含量的提高而增强。另外,研究还发现,MWCNTs 和 PP-g-MWCNTs 均在一定程度上提高了 PB-1 的结晶速度。

综合以上研究结果可以发现,PP 的引入,在一定程度上阻碍了 PB-1 的生长,使得 PB-1 结晶不完善;加快了 PB-1 由从晶型 II 到晶型 I 的晶型转变;使得 PB-1 的冲击强度和弯曲强度提高。

2.2 PB-1/LDPE

LDPE 是一种热塑性塑料,其主要结构特征是分子链有许多支化的侧链,具有良好的透明性和柔韧性,且易于成型加工。将 LDPE 与 PB-1 共混制备的共混物主要作为密封膜材料。周彦粉等^[8]采用传统的共混方法制备了 iPB/LDPE 共混物,并对其力学性能、热性能以及结晶行为进行了研究。研究结果表明,由于 LDPE 和 iPB 的相容性较差,使得 iPB/LDPE 共混物的拉伸性能、弯曲性能、硬度随着 LDPE 含量的增加而出现最小值。PLM 和 DSC 结果表明,LDPE 的引入,两种大分子链相互干扰,使得共混物的结晶变得不完善,共混体系中也未出现新的熔融结晶峰。

对高分子共混物而言,辐照可以使特定高分子组分进行交联或降解,或者固定某种高分子的形态,从而使其物理或化学性能发生改变,其辐照机理主要包括链剪切、链交联两种。因此,利用辐照可以高分子各组分之间产生相互作用,从而有可能改变共混物之间的相容性。由于 LDPE 与 PB-1 的相容性较差,天津大学的蔡晓倩^[9]用高能电子对熔融共混法制备的 iPB-1/LDPE 进行不同剂量的辐照处理,并探究了 LDPE 的引入以及高能电子辐照对 iPB-1 结晶结构转变的影响及转变机理。研究结果表明,LDPE 的引入,使球晶细化,可以促进 iPB-1 更多的 II 晶型转变成 I 晶型,即提高了共混物种 I 晶型的比例,但并不能加快结晶从晶型 II 向晶型 I 的转变;高能电子辐射可以加快 iPB-1 从晶型 II 向晶型 I 的转变。

综合以上研究结果可以发现,LDPE 与 PB-1 的相容性较差,简单熔融共混使其力学性能变差,且不能加快 iPB-1 从晶型 II 向晶型 I 的转变,而高能电子辐照促进了 iPB-1 从晶型 II 向晶型 I 的转变。

2.3 PB-1/LLDPE

与 LDPE 不同,LLDPE 在结构上不存在长支链,其分子结构与 PB-1 也有一定的相近性。天津科技大学的陈素兰^[10]选用 LLDPE 对 PB-1 进行共混改性,采用熔融共混法制备了 PB-1/LLDPE 二元共混合金。为了提高二者的相容性,又用熔融共混法制备了适度接枝交联的 PB-LLDPE 作为增容剂,再与 PB-1、LLDPE 进行熔融共混,制备了 PB-1/ PB-LLDPE/ LLDPE 三元共混合金。研究表明,LLDPE 的加入,导致 PB-1 晶体的细化并提高了两组分结晶的完善性,PB-1 晶型 II 转变成晶型 I 主要发生在 5~24h 之间,120h 后转变已基本完全;导致共混合金维卡软化点降低、熔体流动速率升高,同时,共混合金的韧性明显提高,拉伸强度与这两组分拉伸强度的线性加和值相近。

综合以上研究结果可以发现,相对于 PB-1/LDPE 共混物,PB-1 和 LLDPE 共混可以明显缩短 PB-1 的晶型转变时间,从而有利于后续生产稳定机械性能的产品。

2.4 其它共混改性

Liu 等^[11]采用“熔体法”技术制备了原位 PB-1/PS 复合材料,并对其相形态、晶体结构、力学性能进行了研究。研究结果表明,制备的复合材料的机械性能随着熔体拉伸速率的增加而明显提高。2D-WAXD 结果发现,复合材料的微观形态转变过程主要分为四个步骤:(1)球形 PS 的聚结;(2)变形;(3)针状 PS 纤维的生长;(4)微纤化。退火实验结果表明,PS 微纤维可以在 145℃的环境下保持稳定,且可以显著提高 PB-1 的机械性能。

刘建桥等^[12]选用聚烯烃弹性体-POE 对 iPB 进行共混改性,并研究了共混比、填料品种和添加量以及软化剂用量对 iPB/POE 共混物性能的影响。研究发现,当 iPB/POE 的共混比达到 40/60 时,共混体系的拉伸强度相对较大,且其弹性好、硬度小,具有较好的热塑性弹性体的性能;POE 的引入,破坏了 iPB 原有的结晶,使其结晶度下降;当活化白炭黑和液体石蜡的添加量分别为 30 份和 12 份时,对 iPB/POE

的改性效果最好。

3 填充

采用物理共混的方法对聚合物进行增韧改性,虽然在一定程度上改善了聚合物的部分性能,但两种聚合物之间的相容性会严重影响共混体系的形态结构及性能,相容性差往往使得聚合物的耐热性、尺寸稳定性能、加工性能大幅度下降,从而限制了材料的应用。目前,在聚合物体系中添加刚性无机粒子越来越受到科研工作者的青睐。在聚合物基体中添加易分散、价廉、性能稳定、无毒无味、易于加工的无机填料,可以降低生产成本并能改善聚合物材料的性能。目前,国内外关于无机填料对 PB-1 材料物理化学性能影响的研究较多。

3.1 PB-1/黏土

Santosh 等^[13, 14]采用熔融插层法制备了 PB-1/黏土纳米复合材料。研究发现,黏土的引入加快了 PB-1 从亚稳态的晶型 II 到晶型 I 的转变,且储能模量提高了 40%~140%,热膨胀系数明显降低。

Causin 等^[15]将蒙脱土与高等规 PB-1 复合,制备了 PB-1/蒙脱土复合材料。研究发现,蒙脱土的引入,破坏了 PB-1 的有序状态,使得晶型 II 至晶型 I 的转变迅速加快,且复合材料的物理化学性能得到显著增强。王丽梅^[16]采用溶液插层法将不同含量的蒙脱土与 PB-1 复合,制备了蒙脱土/PB-1 复合材料。热失重分析结果表明,引入蒙脱土后, PB-1 的热稳定性有所提高。李涛^[17]通过在 PB-1 中加入异相粒子(蒙脱土、滑石粉、炭黑),探究异相粒子了对 PB-1 结晶性能的影响。研究发现,蒙脱土在基体中分散性更好时,可以促进 PB-1 由晶型 II 向晶型 I 的转变;相反,滑石粉和炭黑抑制了 PB-1 由晶型 II 向晶型 I 的转变。

高岭土具有独特的片层结构,将其引入聚合物基体中,可以提高聚合物的力学性能和耐热性能。张俊平等^[18]采用熔融共混法制备了 PB-1/高岭土纳米复合材料,并研究了高岭土的用量对 PB-1 结晶行为、结晶动力学以及力学性能的影响。研究发现,高岭土的引入抑制了 PB-1 的结晶过程,但球晶的成核机制和三维生长方式不变;当高岭土的添加量为 4%(wt)时,复合材料的弯曲性能和断裂伸长率达到最佳,而当添加为 5%(wt)时,复合材料的拉伸强度最大。

综上所述可以发现,若黏土能在基体中分散均匀,它的引入可以明显促进 PB-1 由晶型 II 向晶型 I 的转变,且其耐热性能增强。这是因为,黏土在其中起到了异相成核的作用,能够在一定程度上提高材料的结晶温度。另外,黏土在基体中的添加量是有一定的最佳值,若添加量过多,容易引起团聚,从而使其在基体中形成缺陷造成应力集中,引起力学性能下降。因此,只有当黏土的添加量达到最佳值,使其在 PB-1 基体中分散均匀,才能充分发挥黏土增韧增强的作用,提高 PB-1 材料的力学性能。

3.2 PB-1/CaCO₃

CaCO₃ 是一种常见的无机刚性粒子,将其添加到有一定韧性的基体中,有明显的增韧效果,主要增韧机理是引发产生剪切屈服。沈佳俊等^[19]采用双螺杆挤出机熔融制备了 PB-1/CaCO₃ 复合材料,并研究了 CaCO₃ 的添加量(0~20%)对其力学性能的影响。研究结果表明,当 CaCO₃ 的添加量为 5%(wt)时,复合材料的拉伸强度、弯曲强度和弯曲模量达到最大值,但是其韧性变差,断裂伸长率减小。

乔辉等^[20]探究了偶联剂对 PB-1/CaCO₃ 复合材料性能的影响。研究结果表明,钛酸酯和铝酸酯偶联剂对碳酸钙改性的效果最好,其中铝酸酯偶联剂对复合材料的增韧效果最明显,当其添加量为 1.5%(wt)时,复合材料的冲击强度提高了 47.4%。另外,铝酸酯偶联剂的引入促进了 PB-1 的结晶,使得球晶的尺寸减小。

综合以上研究结果可以发现,单一引入 CaCO₃,可以提高 PB-1 材料的拉伸性能和弯曲性能,但会使其韧性变差;而用偶联剂对 CaCO₃ 进行表面改性后再引入到 PB-1 基体中,可以使其韧性增强。这是因为 PB-1 亲油,而 CaCO₃ 表面含有大量的亲水基团,与 PB-1 的相容性较差,且易发生团聚,对其进行表面

改性后可以提高两者的相容性以及 PB-1 中的分散性。

3.3 PB-1/BaSO₄

BaSO₄ 也是一种常见的无机刚性粒子,可以提高聚合物的韧性。北京化工大学的杨金兴^[21]采用两种不同粒径(250nm 和 700nm)的硫酸钡对 PB-1 进行改性。研究表明,当 298-BT 型硫酸钡的添加量为 7%(wt)时,PB-1 的冲击强度由 49.25 kJ/m² 提高至 58.44 kJ/m²。此外,他还采用膨胀型阻燃剂对 PB-1 的阻燃性能进行改性,并研究了硅油和无机刚性粒子与膨胀型阻燃剂的协效阻燃作用。研究表明,当阻燃剂的添加量为 10%时,可使阻燃 PB-1 材料达到不易燃材料标准,当添加量为 25%时,可使 PB-1 达到 V-0 级;加入 0.6%(wt)硅油 B 或高温硅油后,可使阻燃剂含量为 20%(wt)的阻燃 PB-1 达到 V-0 级,且拉伸强度和断裂伸长率得到了明显提高;加入 2%(wt)的 298-BT 型硫酸钡后,使 PB-1 的 UL94 级别从 V-1 级提升到 V-0 级。

3.4 PB-1/碳材料

碳材料家族因其具有独特的性质,受到了广大科研工作者的青睐。石墨作为一种具有完整晶体结构且较低成本的刚性粒子,常被用来与其它聚合物进行复合,期望可以改善聚合物的性能。唐伟等^[22~24]采用钛酸酯偶联剂 NDZ-201 处理石墨,并用熔融插层法制备了 PB-1/石墨复合材料。研究发现,石墨的引入加快了 PB-1 从晶型 II 到晶型 I 的转变;随着石墨含量的增加,复合材料的拉伸强度和弯曲强度升高,冲击强度下降。

碳纳米管作为 21 世纪最有前途的一维纳米材料,具有极大的表面积、优异的强度和柔韧性,将其与聚合物进行复合,可以增强聚合物的性能。许巍等^[25]将多壁碳纳米管(MWCNTs)引入到 iPB-1 基体中,在转矩流变仪中通过熔融共混法制备了 iPB-1/ MWCNTs 复合材料,研究了 MWCNTs 的添加量对 PB-1 力学性能和耐热性能的影响。研究表明,当 MWCNTs 的添加量在 0~2.0%(wt)之间时,复合材料的力学性能和耐热性能提高,对复合材料的加工性能影响不大。Santosh 等^[26]研究了 PB-1/MWCNT 纳米复合材料的结晶行为和相变动力学。研究表明,MWCNT 的引入,主要起到了异相成核的作用,使得 PB-1 的结晶温度显著提高,结晶半衰期降低,晶体结构由四面体到六面体转变的速率显著提高。

石墨烯是由碳原子组成的二维碳纳米材料,相对于碳纳米管,石墨烯的价格较低,但其性能可以与碳纳米管相媲美,将其与聚合物复合,也表现出了优异的性能。赵乐^[27]首先采用快速热膨胀氧化石墨的方法制备了石墨烯,然后采用冷却和溶解-絮凝两种不同的方法制备了石墨烯/iPB-1 复合材料,并对其结晶性能进行了研究。实验结果表明,溶解-絮凝法制备的复合材料的分散性较好;石墨烯的引入,起到了成核剂的作用,使得 iPB-1 的结晶温度提高,并加快了其结晶速度。Ping 等^[28]采用溶液共混和模压成型的方法制备了 PB-1/石墨烯复合材料,并对其力学性能、结晶性能以及导电性能进行研究。研究表明,随着石墨烯含量的增加,复合材料的拉伸性能逐渐增强,而断裂伸长率逐渐降低;石墨烯的引入,使得复合材料的结晶温度和熔融温度升高;复合材料的导电常数升高,介电损耗降低。

4 结论

目前,为了拓展 PB-1 的应用领域,国内外科研工作者已经进行了大量的 PB-1 改性方面的研究,本文仅仅介绍了 PB-1 在物理改性方面的研究进展。经过一系列改性,PB-1 在晶型转变、力学性能、热性能等方面均得到了一定程度的提高,也为 PB-1 的工业化应用奠定了一定的理论基础。然而,从长远来看,国内关于 PB-1 产业化应用方面仍有很大的研究空间,这就需要广大科研工作者不断的进行探索和改进。

参考文献:

- [1] 崔锡红,曾群英,李吉辉,赵光辉. 精细石油化工进展, 2010,1: 33~37.
- [2] 王秀绘,王亚丽,高飞,张宝军,王桂芝,陈谦. 塑料工业, 2011,8: 15~17.
- [3] 张文学,贾军纪,黄安平,朱博超,周波. 化工新型材料, 2014,3: 191~193.

- [4] 杨春柳, 张文学, 张平生, 黄安平, 朱博超. 合成材料老化与应用, 2016, 6: 81~89.
- [5] Shieh Y T, Lee M S, Chen S A. Polymer, 2001, 42(9): 4439~4448.
- [6] 胡汉林. PB-1/PP 共混合金的制备与性能研究. 天津: 天津科技大学硕士学位论文, 2013.
- [7] Yang B X, Shi J H, Li X, Pramoda K P, Goh S H. J Appl Polym Sci, 2009, 113: 1165~1172.
- [8] 黄宝琛, 周彦粉, 赵永仙, 姚薇. 合成树脂及塑料, 2010, 3: 39~41.
- [9] 蔡晓倩. LDPE 共混和高能电子辐照对 iP-1-B 结晶结构及转变的影响. 天津: 天津大学硕士学位论文, 2017.
- [10] 陈素兰. PB-LLDPE 增容 PB-1/LLDPE 共混合金的性能研究. 天津: 天津科技大学硕士学位论文, 2015.
- [11] Liu W, Nie M, Wang Q. J Polym Res, 2014, 6(21): 489.
- [12] 刘建桥, 陈占勋, 姚薇, 黄宝琛. 橡胶工业. 2011, 6: 343~346.
- [13] Santosh D W, J. P J. J Polym Sci B Polym Phys, 2003, 42(6): 1141~1152.
- [14] Santosh D W, J P Jog. J Polym Sci B Polym Phys, 2003, 41(10): 1014~1021.
- [15] Causin V, Marega C, Marigo A, Ferrara G, Idiyatullina G, Fantinel F. Polymer, 2006, 47(13): 4773~4780.
- [16] 王丽梅, 臧晓阳, 董颖. 硅酸盐通报, 2015, 2: 535~537.
- [17] 李涛. 聚丙烯耐高温改性研究及异相粒子对聚丙烯-1 结晶性能的影响. 青岛: 青岛科技大学硕士学位论文, 2012.
- [18] 张俊平, 杨继搞, 薛美玲. 青岛科技大学学报(自然科学版), 2011, 2: 145~149.
- [19] 沈佳俊, 刘丹, 赵洋, 陈自安, 王建功, 薛美玲. 弹性体, 2015, 3: 15~18.
- [20] 乔辉, 王树建, 刘维松, 丁筠. 工程塑料应用, 2016, 3: 114~118.
- [21] 杨金兴. 聚丙烯-1 的共混及填充改性-力学性能和阻燃性能的研究. 北京: 北京化工大学硕士学位论文, 2014.
- [22] Wang X, Xu X B, Tang W. Polym-Plast Technol and Eng, 2009, 48(3): 257~259.
- [23] 唐伟, 王旭, 蔡晓良. 塑料工业, 2006, 9: 7~9.
- [24] 韩建, 唐伟, 王旭. 稀有金属材料与工程, 2008, S2: 686~690.
- [25] 许巍, 李丹, 王辉, 杨艳秋, 肖作杰, 赵永仙. 青岛科技大学学报(自然科学版), 2017, 5: 76~79.
- [26] Wanale S D, Jog J P, Polymer, 2006, 47(18): 6414~6421.
- [27] 赵乐. 石墨烯/全同聚丙烯-1 复合材料及老化后聚碳酸酯的热稳定性研究. 青岛: 青岛科技大学硕士学位论文, 2013.
- [28] Ping G, Zhang J, Cheng J, Shi L. Iran Polym J, 2017, 26(1): 55~69.

Development Progress of Poly(1-butene) Physical Modification

ZHANG Yun-kui, HAN Xiao-qian*, DING Qi-wei, LI Hai-yan, JIA Fu-xiang,
ZHANG Xin-cai, DONG Zhao-qiang, GAO Yu, ZHANG Jing-jing, LIU Zhen-xue
(Chambroad Chemical Industry Research Institute Co., Ltd, Binzhou 256600, China)

Abstract: Poly 1-butene (PB-1) has good applications in film, sheet, pipes, sealant and so on because of its outstanding properties such as creep resistance, heat resistance, grinding resistance, environment stress crack resistance., therefore, it is honored as the “golden plastic”. However, compared with other polyolefin materials, the cost of PB-1 is higher and the crystalline transition rate is very slow. It need to let stand at room temperature for 7 ~ 10 days to complete from thermodynamic unstable crystal form II crystal to thermodynamic stable crystal form I morphology transformation, this will increase the difficulty of processing. In recent years, researchers have been trying to make physical modification of PB-1 and have made some achievements in order to reduce the production cost of PB-1 and improve its performance. In this paper, the development progress of poly(1-butene) (PB-1) physical modification was introduced. The blending modification and filling modification are introduced, and the development prospect of PB-1 is prospected.

Key words: Poly(1-butene); Physical modification; Blending modification; Filling modification