

知识介绍

聚丙烯釜内合金的结晶行为

周莉², 王莉¹, 刘岩¹, 胡徐腾¹, 义建军^{1*}, 任钟旗²

(1. 中国石油天然气股份有限公司石油化工研究院, 北京 100195

2. 北京化工大学, 北京 100029)

摘要: 结晶度、晶粒尺寸和分布、球晶形貌是聚丙烯材料力学性能的重要影响因素之一。与均聚聚丙烯相比, 聚丙烯釜内合金的球晶尺寸较小, 球晶形态不完善, 有利于其抗冲击强度的提高。为了使聚丙烯釜内合金具有较好的力学性能, 需要有尺寸适中的球晶结构以及均匀的球晶分布。同时聚丙烯釜内合金中共聚物组分结晶度的提高有利于材料冲击性能的改善。

关键词: 聚丙烯釜内合金; 结晶行为; 力学性能

引言

聚丙烯是一种性能优良的热塑性合成树脂, 具有生产成本低、密度小、产品透明度高、化学稳定性和电绝缘性好、易加工等特点, 被广泛地应用于工业制品、日用品、包装薄膜、纤维和涂料等领域。随着塑料工业的迅速发展和人们对高性能产品需求量的增加, 20 世纪 90 年代以来, 聚丙烯催化剂和聚合工艺技术不断发展, 开发出许多新牌号的聚丙烯产品, 使世界聚丙烯产量和消费量不断增加。

提高聚丙烯材料的综合力学性能, 改善材料的刚韧平衡是高性能聚丙烯的重要发展方向之一。工业生产方法之一是通过将聚合后得到的聚丙烯基础树脂与橡胶等机械共混得到聚丙烯合金, 提高材料的韧性; 另一种方法是通过优化催化剂及聚合工艺, 通过多段聚合得到聚丙烯釜内合金, 实现对聚合物性能的改善^[1-3]。机械共混是材料熔融后通过剪切等外力场作用, 将橡胶以微米级尺寸分散在聚丙烯基体中, 改变聚丙烯的结晶行为, 提高材料的韧性。聚丙烯釜内合金是在第一段均聚中得到丙烯均聚物, 在后续的共聚中得到橡胶相, 以纳米级尺寸均匀分散在聚丙烯基体中, 有效改善材料性能。釜内合金与机械共混物相比, 对聚丙烯和橡胶相的性能及多相之间相容性的要求较低, 产品性能调整范围较大。而机械共混物则需要多相之间有较好的相容性, 才能实现橡胶相的小尺寸均匀分散, 达到有效增韧。同时, 对工业生产而言, 聚丙烯釜内合金的能耗及成本明显低于机械共混改性。聚丙烯釜内合金正在逐渐取代一部分聚丙烯机械共混物。开发聚丙烯釜内合金新品种, 并研究它们的结构性能关系, 已成为聚丙烯新产品开发领域的重要内容。

聚丙烯釜内合金的结晶度、晶粒尺寸及分布、球晶形貌等因素对其力学性能有重要的影响^[4-9], 研究聚丙烯釜内合金的结晶行为对改进催化剂及聚合工艺, 得到更广阔应用领域的聚丙烯材料具有指导意义。本文主要介绍聚丙烯釜内合金结晶行为及结晶行为对聚合物抗冲击性能的影响。

1 聚丙烯釜内合金的结晶行为

1.1 聚合粒子的形貌结构及形成机理

聚丙烯釜内合金是在聚合过程中实现橡胶组分在均聚聚丙烯基体中的分散, 在聚合反应器内直接制

基金项目: 863 重点项目(2008AA0309);

作者简介: 周莉, (1984—), 女, 硕士研究生, 主要从事聚丙烯釜内合金的结构性能研究;

*通讯联系人, E-mail: yijianjun@petrochina.com.cn.

备的多相聚丙烯产品。

聚丙烯釜内合金的优异性能主要取决于其聚合粒子的特殊结构。虽然这种新技术已经在工业上取得了很大的成功,然而对它的理解还远远不够,对聚丙烯釜内合金聚合粒子结构的认识及其形成机理的研究仍在不断深入中^[8-10]。图 1 是韩志超等提出的基于多催化剂反应器粒子技术(CMRT)生产的聚丙烯釜内合金聚合粒子的生长模型及粒子结构^[8]。

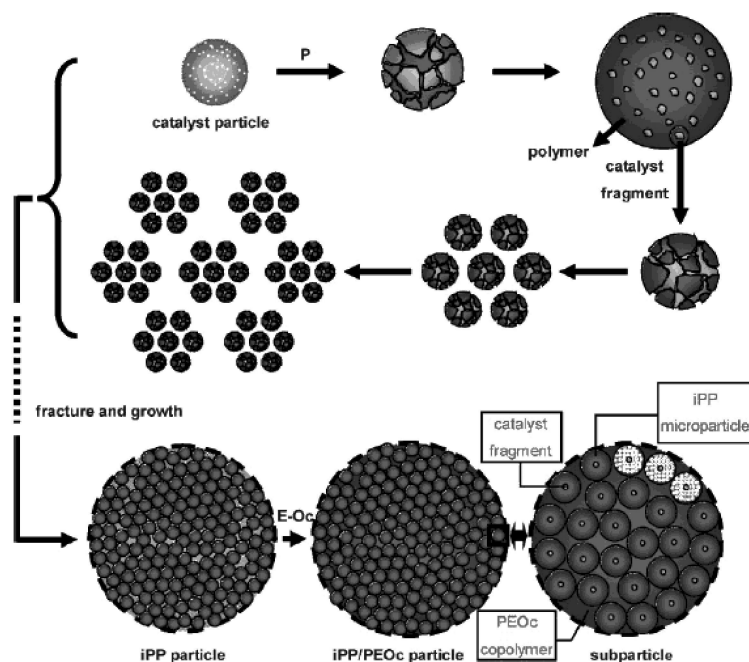


图 1 iPP/PEOc(聚丙烯/乙烯辛烯共聚物)釜内合金粒子生长模型

Figure 1 Proposed model of the in-reactor prepared iPP/PEOc polymer alloy particle.

在第一步的均聚反应阶段,丙烯单体均匀地扩散到球形多孔催化剂粒子内部,在均匀分布的活性中心发生聚合反应。不断生成的聚合物使多孔的球形催化剂粒子不断膨胀、破碎。最初生成的体积较大的催化剂碎片会进一步碎裂成更小的碎片,聚合反应又会围绕这些新生成的小催化剂碎片发生。最终,催化剂碎片均匀地分布在生成的高分子微球的内部,每个催化剂碎片都被聚丙烯壳包围形成聚丙烯小微球(第三级聚丙烯微球)。这些小微球聚集在一起,形成更大的单元(次级聚丙烯微球)。次级聚丙烯微球聚集在一起,构建起了整个聚丙烯微球。由于次级微球之间以及第三级微球之间存在大量的间隙,因而生成的聚丙烯微球具有多孔结构。在第二步共聚反应阶段,聚合得到的共聚物填充在聚丙烯微球内部的各级孔洞,在聚丙烯微球内形成连续的网格状的橡胶相,改变聚丙烯基体的结晶行为,有效改善材料的冲击性能。

在聚丙烯釜内合金的制件加工过程中,基于均聚聚丙烯和共聚组分的相容性,在加工热历史和剪切等外力场的作用下,聚丙烯釜内合金的结晶及相分离形貌会发生不同程度的变化。如图 2 所示,对注塑成型后的样品横断面进行观察,发现加工后的制件中橡胶相粒径增大^[11]。

2.2 结晶行为

2.2.1 晶态结构 均聚聚丙烯球晶为典型的规整放射状球晶。均聚聚丙烯的无定形区集中在球晶之间的边界区,球晶之间彼此联系很少,相对孤立,球晶中心存在着很严重的应力开裂,导致冲击强度较低^[12]。与均聚聚丙烯相比,聚丙烯釜内合金的等温结晶形态有明显不同,由于存在长链段可结晶聚乙烯共聚物,聚乙烯球晶的插入使聚丙烯球晶几乎被完全破坏,球晶内有许多碎晶,球晶界限模糊。同时由于存在一定量的乙丙橡胶,无定形区增多,这种形态结构对冲击强度贡献较大^[20]。

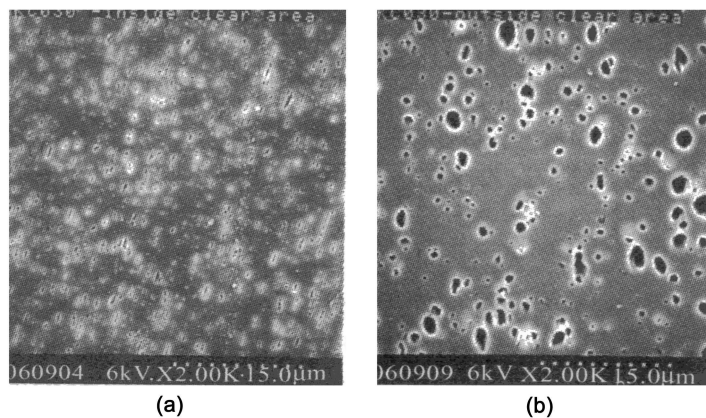


图2 聚丙烯釜内合金橡胶粒子分布 SEM 图像

(a) 注塑成型前 (b) 注塑成型后。

Figure 2 Micrographs by SEM of rubber particles of the rubber modified PP,

(a) before injection moulding (b) after injection moulding

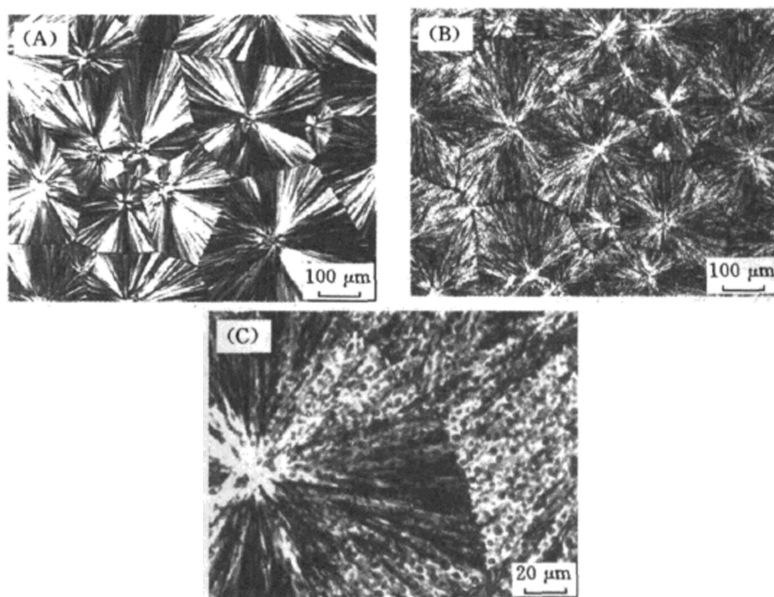


图3 均聚聚丙烯和聚丙烯釜内合金 133℃等温结晶 1h 偏光显微镜图像。

(A) 均聚聚丙烯; (B) (C) 聚丙烯釜内合金。

Figure 3 Micrographs by polarizing microscope of the homopolymer and copolymer of propylene isothermally at

133℃ for 1h, (A): homo-polypropylene; (B), (C): copolymer of propylene

由图 3(A) 可以看出^[13], 均聚 PP 呈现典型的负光性球晶形态, 在正交偏振光下有明显的黑十字消光现象, 球晶界面清晰。图 3(B) 显示, 共聚聚丙烯的球晶尺寸与均聚聚丙烯接近, 但球晶的反差相对较弱, 十字消光现象和球晶界面比较模糊, 表明共聚聚丙烯的球晶向正光性转变。受共聚乙烯含量的影响, 聚丙烯基体的片晶生长方式发生一定改变, 其切向片晶所占比例增加, 即子片晶的比例增加^[14, 15]。

2.2.2 成核密度与晶粒尺寸 林忠华等^[16] 用偏光显微镜对样品的非等温结晶行为进行观察, 发现在相同的视畴范围内, 聚丙烯釜内合金的球晶数量多, 尺寸较小, 成核密度较高, 球晶形态趋于不完善, 而均聚聚丙烯球晶的数量少、尺寸大, 形态完整, 成核密度较低。这与图 3 中显示的均聚聚丙烯和共聚聚丙烯球晶尺寸相近的结果不同。其结果差异的主要原因是, 聚丙烯釜内合金的化学组成调变范围比较大, 共聚组分对样品的结晶行为有显著影响。有研究^[17] 表明, 随着样品中乙烯含量的增多, 球晶数量增多, 球晶尺寸变小。

2.2.3 晶型 聚丙烯可形成 α 、 β 、 γ 、 δ 和拟六方态等 5 种结晶形态, 其中 γ 晶态只存在于低分子量的 PP 中, 而 δ 晶态存在于无规或间同立构聚丙烯中, 全同立构聚丙烯晶态以 α 、 β 和拟六方态为主。均聚聚丙烯的晶体形态大部分为 α 晶型。 α 晶型易形成结构致密的球晶, 有利于提高材料的刚性。 β 晶型具有相对疏松的结构, β 晶聚丙烯的密度较低, 表现出良好的拉伸延展性和冲击韧性。

聚丙烯釜内合金的晶相结构中不仅存在 α 晶型聚丙烯, 也存在 β 晶型聚丙烯, 且随着乙烯含量的增加, β 聚丙烯的含量增加^[18]。通过与同等熔融结晶条件下均聚聚丙烯的结晶形态相比较, 发现聚丙烯釜内合金中乙烯含量的增加, 改变了球晶的生长状况, 有利于聚丙烯 β 晶型的形成。因 β 晶具有较高的抗张和冲击强度, 有利于提高聚丙烯釜内合金的抗冲击性能。

2.2.4 结晶速率与结晶度 Lin 等^[17~19, 23] 对聚丙烯釜内合金的等温结晶行为研究结果表明, 结晶动力学对温度有很强的依赖, 结晶速率在 120 °C ~ 130 °C 的温度区间内随结晶温度的升高而降低, 与均聚聚丙烯相比, 聚丙烯釜内合金的结晶速率大于均聚聚丙烯, 随着聚丙烯釜内合金中乙烯含量的增加, 其结晶速率也明显增加(见图 4)。

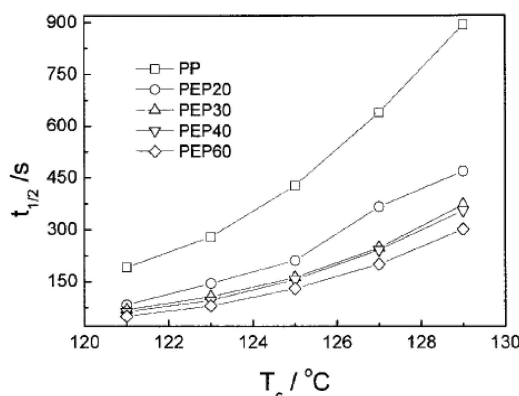


图 4 聚丙烯和聚丙烯釜内合金结晶速率与温度的关系曲线

Figure 4 Temperature dependence of $t_{1/2}$ for PP and PP catalloys.

在聚丙烯釜内合金的等温结晶过程中, 乙丙共聚组分作为成核剂加大了结晶速率, 减小了结晶度和球晶大小。当乙烯含量高达 27% 时, 聚丙烯催化合金的球晶生长速度仍旧增加。这和通过熔融共混得到的普通聚丙烯共混物不同, 在这种共混物中, 随乙烯含量的增加, 球晶的结晶速率在分散相的阻碍下而减小^[14]。

上官等^[18] 用偏光显微镜和广角 X 射线衍射研究了聚丙烯釜内合金的结晶形态, 并计算了不同乙烯含量聚丙烯釜内合金的结晶度, 结果表明, 随着乙烯含量的增加, 出现了乙烯链段的结晶, 但聚丙烯釜内合金的总结晶程度还是出现了大幅度的下降, 表明晶相主要由丙烯链段结晶构成, 而乙烯含量的增加破坏了聚丙烯链段的规整度, 使聚丙烯结晶能力下降。

2.3 结晶行为对抗冲击性能的影响

林忠华等^[19] 通过 DSC 测试发现, 聚丙烯釜内合金的结晶温度高于均聚聚丙烯, 并随着乙烯含量的增加, 结晶温度升高。由于聚丙烯釜内合金化学组成分布较宽, 高乙烯含量的样品中含有较多可结晶乙烯长链段聚合物, 在聚丙烯球晶中生成聚乙烯晶体, 使聚丙烯球晶几乎被完全破坏, 球晶内有许多碎晶, 球晶尺寸较小, 边界模糊, 有利于聚丙烯抗冲强度的提高。

胡焱^[20] 通过对均聚聚丙烯 F401 和两种聚丙烯釜内合金样品 1 和样品 2 的结晶行为比较发现, 虽然样品 2 晶体更加细碎, 但无定形区域比前者明显减少。在力学性能上反映出样品 1 优于样品 2 (见表 1), 尤其是低温抗冲击性能。与均聚物相比, 聚丙烯釜内合金球晶破碎细化, 有利于提高样品的冲击性能, 但球晶尺寸适中和较高含量的无定形相才能保证样品的有效增韧。

表1 两种聚丙烯釜内合金的力学性能

Table 1 Test results of mechanical property of two polypropylene copolymer samples

样品	熔体流动指数 (MFR)/g [°] (10min) ⁻¹	断裂拉伸强度 /MPa	断裂伸长 率/%	冲击强度/(J·m ⁻¹)		热变形温 度/℃
				常温	低温	
样品1	22	25.0	130	152.0	84.9	100.9
样品2	17	28.3	6	58.1	37.5	104.0

在 Nitta 等^[21]的研究体系中还发现,含有低分子量和高结晶度乙丙无规共聚物的体系通常显示出均一的形貌,乙丙无规共聚物组分和均聚聚丙烯基体的相容性较好;而含有高分子量和低结晶度 EPR 的体系相容性较差,会发生相分离。Nitta 等^[22]的研究结果表明,在相容较好的乙烯- α -烯烃共聚物的多相体系中,EPR 共聚物部分嵌入到聚丙烯的无定形区域,表现为塑性形变;而相容性较差的体系,无规共聚物对聚丙烯的结晶形貌没有显著影响,体系表现为脆性行为。均聚聚丙烯与乙丙无规共聚物的相容性对聚丙烯釜内合金制件的最终结晶形貌和相应的力学性能有显著影响,改善体系的相容性有利于提高材料的冲击性能。

3 小结

(1) 聚丙烯釜内合金通过多段聚合,实现了橡胶相在均聚聚丙烯基体中的均匀小尺寸分散,使材料在较宽使用范围内具有良好的抗冲击韧性;

(2) 聚丙烯釜内合金的球晶球晶结构不完善,有利于聚丙烯抗冲强度的提高。但是,为了使合金具有比较好的性能,它仍需要含有尺寸适中的球晶结构,同时球晶的分布也要均匀;

(3) 聚丙烯釜内合金中,共聚物组分结晶度的提高有利于改善与聚丙烯基体的相容性,提高材料的抗冲击韧性。

聚丙烯釜内合金中不同化学组成的组分对样品结晶行为的影响不同,而聚丙烯釜内合金的化学组成分布复杂,调变范围较大,结晶行为较为复杂,还需要进一步开展研究工作。

参考文献:

- [1] Pires M, Mauler R, Liberman S. J Appl Polym Sci, 2004, 92: 2155.
- [2] Liang J Z, Li R K Y. J Appl Polym Sci, 2000, 77: 409.
- [3] Mohanty S, Nayak S. J Appl Polym Sci, 2007, 104: 3137.
- [4] Li J, Zhang X Q, Qu C, Zhang Q, Du R N, Fu Q. J Appl Polym Sci, 2007, 105: 2252.
- [5] 义建军译. 聚烯烃共混物. 北京: 化学工业出版社, 2010.
- [6] 胡友良, 乔金梁, 吕立新. 聚丙烯功能化及改性. 科学与技术. 北京: 化学工业出版社, 2006.
- [7] Cui N, Ke Y, Lu Z, Wu C, Hu Y. J Appl Polym Sci, 2006, 100: 4804.
- [8] Dong Q, Fan Z, Fu Z, Xu J. Macromol Symp, 2007, 260: 127.
- [9] Fan Z, Deng J, Zuo Y M, Fu Z S. J Appl Polym Sci, 2006, 102: 2481.
- [10] Dong Q, Wang X, Fu Z, Xu J, Fan Z. Polymer, 2007, 48: 5905.
- [11] Kou H G, Zhu S W, Shi W F. Chem J Chin Univ, 2001, 22(8): 1410~1413.
- [12] Wang S, Yang D. Chem J Chin Univ, 2001, 22(11): 1938~1939.
- [13] 何曼君, 陈维孝, 董西侠, 编. 高分子物理. 上海: 复旦大学出版社, 1994.
- [14] Galli P. Prog Polym Sci, 1994, 19(6): 959~974.
- [15] Debling J A, Ray W H. Appl Polym Sci, 2001, 81: 3085~3106.
- [16] Cecchin G, Marchetti E, Baruzzi G. Macromol Chem Phys, 2001, 202: 1987~1994.
- [17] McKenna T F, Bouzid D, Matsunami S, Sugano T. Polym Reac Eng, 2003, 11: 177~197.
- [18] Urdampilleta I, Gonzalez A, Iruin J J, de la Cal J C, Asua J M. Macromolecules, 2005, 38: 2795~2801.
- [19] Chen Y, Chen Y, Chen W, Yang D. Eur Polym J, 2007, 43: 2999.
- [20] Du J, Niu H, Dong J Y, Dong X, Han C C. Adv Mater, 2008, 20: 2914~2917.
- [21] Nello Pasquini 主编, 胡友良等译. 聚丙烯手册, 北京: 化学工业出版社, 2008.

- [22] 潘鉴元,朱诚身,杨始堃,冯榕荫. 高分子学报, 1987, (6): 432~435.
- [23] 刘秀霞,陈勇,陈晔,张万喜,陈伟,杨德才. 高等化学学报, 2006, 27(12): 2430~2434.
- [24] Yokoyama Y, Ricco T. J Appl Polym Sci, 1997, 66: 1007~1014.
- [25] Yamaguchi M, Miyata H, Nitta K. J Polym Sci B: Polym Phys, 1997, 35: 953~961.
- [26] 林忠华,彭懋,郑强. 高等学校化学学报, 2003, 24(10): 1923~1925.
- [27] Lin Z H, Peng M, Zheng Q. J Appl Polym Sci, 2004, 93: 877~882.
- [28] 上官勇刚,郑强,彭懋. 高分子学报, 2005, (3): 389~392.
- [29] 王重,王良诗,郭梅芳,盛建芳,黄红红,殷旭红,魏东,徐焕,罗航宇,宋文波,吴红枚,乔金樑. 高分子学报, 2005, (6): 885~889.
- [30] 胡焱. 合成树脂及塑料, 2003, 20(4): 39~43.
- [31] Nitta K, Shin Y, Hashiguchi H, Tanimoto S, Terano M. Polymer, 2005, 46: 965~975.
- [32] Nitta K, Okamoto K, Yamaguchi M. Polymer, 1998, 39(1): 53~58.
- [33] Zheng Q, Shangguan Y G, Yan S K, Song Y H, Peng M, Zhang Q B. Polymer, 2005, 46: 3163~3174.
- [34] Norton D R, Kellar A. Polymer, 1985, 26: 704.
- [35] Lotz B, Wittmann J C. J Polym Sci B, 1986, 24: 1541.
- [36] Zhu H J, Monrabal B, Charles C H, Wang D J. Macromolecules, 2008, 41: 826~833.
- [37] Van der Wal A, Verheul A J J, Gaymans R J. Polymer, 1999, 40: 6057~6065.
- [38] Li R B, Zhang X Q, Zhao Y, Hu X T, Zhao X T, Wang D J. Polymer, 2009, 50: 5124~5133.
- [39] D' Orazio L, Cecchin G. Polymer, 2001, 42: 2675~2684.
- [40] Lauke B. Composites Science and Technology, 2008, 68: 3365~3372.
- [41] D' Orazio L, Mancarella C, Martuscelli E, Cecchin G, Corrieri R. Polymer, 1999, 40: 2745~2757.

The Crystallization Behavior of Polypropylene Alloy

ZHOU Li², WANG Li¹, LIU Yan¹, HU Xu-teng¹, YI Jian-jun^{1*}, REN Zhong-qi²

(1. Petrochina Petrochemical Research Institute, Beijing 100195, China

2. Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The crystallinity of polypropylene, grain size and distribution, and the morphology of spherulite affect its mechanical properties greatly, especially the impact strength. Polypropylene alloy has better impact strength for its smaller spherulite and more defect in spherulite. And polypropylene alloy has better performance if the spherulite has moderate size and uniform distribution. The crystallinity of copolymer also affect the mechanical properties of polypropylene alloy, and increasing the crystallinity of copolymer may increasing its impact strength.

Key words: Polypropylene alloy; Crystallization behavior; Mechanical property