

聚丙烯釜内合金性能及微观形态

侯 陕^a 张春雨^{b*} 陈 斌^{a*} 张学全^b

(^a 沈阳化工大学材料科学与工程学院 沈阳 110142;

^b中国科学院长春应用化学研究所,高分子物理与化学国家重点实验室 长春 130022)

摘 要 以磷酸酯化合物为内给电子体的球型齐格勒纳塔催化剂,在本体-气相聚合装置上制备了己烷可溶级分含量不同的高熔融指数的聚丙烯釜内合金,考察了其微观形态与力学性能。结果表明,随己烷可溶组分含量的增加,冲击强度明显增加,冲击强度从 4.4 kJ/m² 增加至 52.7 kJ/m²,弯曲强度和拉伸强度略有减小。拉伸强度从 28.6 MPa 下降至 19.5 MPa,弯曲强度从 37.2 MPa 下降至 21.5 MPa。扫描电子显微镜照片显示,橡胶相均匀分散在聚丙烯基体中形成“核-壳”结构。

关键词 聚丙烯釜内合金,本体-气相聚合,齐格勒纳塔催化剂,核壳结构

中图分类号:O631

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2012)01-0018-05

DOI:10.3724/SP.J.1095.2012.00029

聚丙烯因其具有较好的综合性能而越来越被人们重视。为了扩大其应用范围,人们对聚丙烯进行了各种增韧和增强的改性^[1]。其中,以提高冲击强度为目的的改性研究进行得最多^[2-9],早期这类改性大多采用橡胶与聚丙烯共混的方法^[3-7]。90年代初,Himont(现为 Montell)公司首先用特殊结构的齐格勒纳塔(Z-N)催化剂在反应器中成功地合成出聚丙烯/无规乙丙共聚物(EPR)的聚丙烯合金^[10],所谓聚丙烯合金也就是在均聚聚丙烯中加入橡胶或无机填料而形成的一种兼具有聚丙烯和填料性能的新材料。由于聚丙烯釜内合金中的EPR是在已经形成的聚丙烯颗粒中原位生成的,所以二者的混合程度可以达到亚微观甚至微观水平,从而使得共混物的冲击强度得到了极大的提高^[11-12]。聚合物的性能取决于其聚集态结构和分子链结构,而聚集态结构对材料的性能有着直接的影响。

聚丙烯合金作为一种改善聚丙烯冲击性能的方法越来越受到研究者的重视,但研究主要集中在力学性能和聚合物的链结构方面^[2-9],而对其聚集态微观结构研究不够^[13]。本研究采用以磷酸酯化合物为内给电子体的球型Z-N催化剂,在本体-气相聚合装置上制备了不同含量己烷可溶级分(即橡胶相含量)的聚丙烯釜内合金,着重研究了其聚集态微观结构和性能。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

聚丙烯球型催化剂(实验室自制^[14]),Ti质量分数为2.49%,Mg质量分数为8.83%,邻苯二甲酸二丁酯(DIBP)质量分数为3.00%,磷酸三甲酚酯(TPP)质量分数为2.40%。液态丙烯和乙烯均由中国石油天然气股份有限公司锦州石化分公司提供。三乙基铝(TEA,Adrich,93%),直接使用。二苯基二甲氧基硅烷(DDS,Adrich,纯度≥95.0%),使用前用4A分子筛处理。

己烷可溶级分含量的测定:在索氏提取器中用沸腾的己烷抽提聚丙烯颗粒,时间为6 h。冲击实验在20和-30℃条件下使用UJ-40型冲击试验机测试。拉伸试验使用Instron-1121型电子拉力机,拉伸速率50 mm/min,样条尺寸150 mm×10 mm×4 mm,测试标准GB/T 1040-2006。

2011-01-14 收稿,2011-04-11 修回

国家863计划(2006AA03Z551)资助项目

通讯联系人:陈斌,教授;Tel:024-89388092;E-mail:bchen63@163.com;研究方向:聚合物共混改性及聚合物基纳米复合材料

共同通讯联系人:张春雨,助理研究员;Tel:0431-85262305;Fax:0431-85262253;E-mail:cyzhang@ciac.jl.cn;研究方向:烯烃聚合催化剂及高性能聚烯烃

对聚丙烯冲击样条进行了低温脆断处理,脆断面用二甲苯室温刻蚀 30 min,然后喷金,采用美国 FEI XL30 FEG 型场发射扫描电子显微镜(FESEM)在 25 kV 条件下观察样品断面的微观结构。

1.2 聚丙烯釜内合金的制备

用干燥 N₂ 气充分置换本体反应釜,然后依次加入液态丙烯、TEA、DDS 和聚丙烯球型催化剂,70 ℃ 条件下聚合反应 30 min。然后闪蒸未反应的丙烯,将均聚聚丙烯转移到经干燥 N₂ 气充分置换后的气相反应釜,通入摩尔比 1:1 的乙丙混合气进行乙丙共聚合,温度 80 ~ 85 ℃,通过控制聚合时间及气相反应压力制备不同己烷可溶级分含量的聚丙烯釜内合金。所得样品的参数见表 1。

表 1 聚丙烯釜内合金的参数
Table 1 Parameters of PP in-reactor alloys

Sample	Time/min		<i>P</i> /MPa	Activity/($\text{kg} \cdot (\text{g} \cdot \text{cat} \cdot \text{h})^{-1}$)	<i>w</i> (EPR)/%	MFI/($\text{g} \cdot \text{min}^{-1}$)
	Homopolym.	Copolym.				
Alloy-1	30	60	0.4	10.6	5.9	0.75
Alloy-2	30	60	0.6	8.5	6.9	0.63
Alloy-3	30	60	0.7	9.3	12.1	0.20
Alloy-4	25	90	0.9	8.3	22.3	0.71
Alloy-5	20	90	0.7	7.4	28.3	0.94

Conditions: homopolymerization temperature 70 ℃; copolymerization temperature 80 ℃.

2 结果与讨论

2.1 聚丙烯合金的力学性能

应用本体-气相聚合工艺,先合成高立构规整度的聚丙烯均聚物,然后转到气相聚合釜进行乙烯/丙烯气相共聚合,合成乙丙共聚物(橡胶相)。此工艺是目前制备聚丙烯合金的主要工艺,可以原位合成性能较好的聚丙烯合金,而力学性能是评价聚丙烯合金的重要指标,尤其是冲击性能更是决定聚丙烯合金材料优劣的重要依据。

由图 1 可知,聚丙烯合金的冲击性能随橡胶含量的增加明显增加,从 4.4 kJ/m² 增加至 52.7 kJ/m², 低温(−30 ℃)冲击性能也从 2.6 kJ/m² 提高至 8.8 kJ/m²。众所周知,聚丙烯大球晶的形成是导致聚丙烯变脆的重要原因,随着乙丙橡胶含量的增加,无定形区域增多,在结晶过程中乙丙橡胶分子链段阻碍聚丙烯球晶的形成,使得 PP 结晶不完全,甚至不能结晶,因而导致聚丙烯晶粒细化,球晶之间的界限模糊^[13],如图 2 所示。纯聚丙烯的球晶在偏光显微镜下界限清晰可见,且结晶比较完善,随着橡胶相的增多,球晶中出现大量细小的非晶区域,这些非晶区破坏了聚丙烯球晶的完整性的同时使球晶之间的界限模糊,并有结晶细化的趋势。因此,当不断提高橡胶含量时,聚丙烯合金的韧性提高十分明显。聚丙烯合金的低温冲击强度低于常温冲击性能是由于在低于聚丙烯玻璃化转变温度下,聚丙烯分子链呈玻璃态,不能通过形变吸收冲击能量,只能通过橡胶相的形变,并形成空洞或银纹吸收冲击能量,因而冲击强度提高较慢。

如图 3 和图 4 所示,聚丙烯合金中乙丙橡胶组分在提高聚丙烯合金韧性的同时,也使聚丙烯合金的断裂伸长率明显增加,而拉伸强度和弯曲强度有所下降。断裂伸长率从 140% 增加至 705%,拉伸强度从 28.6 MPa 下降至 19.5 MPa,弯曲强度从 37.2 MPa 下降至 21.5 MPa。这是由于球晶细化,球晶界限

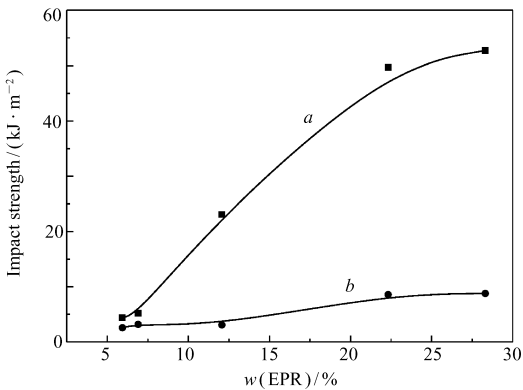


图 1 聚丙烯合金冲击强度与橡胶相含量的关系
Fig. 1 Relationship between impact strength and EPR content

Temperature/℃: a. 20; b. −30

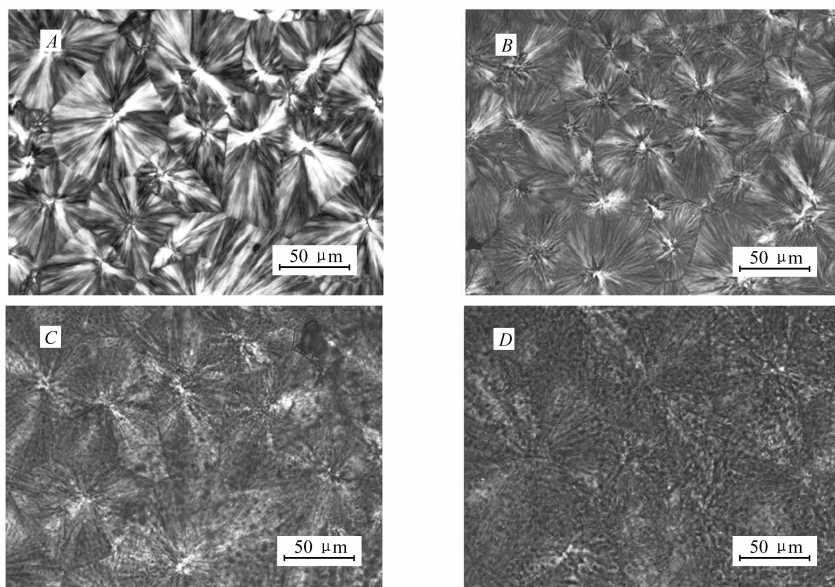


图 2 聚丙烯合金的偏光显微镜照片

Fig. 2 Polarization microscope photographs of PP in-reactor alloys

A. pure PP; B. alloy-1; C. alloy-3; D. alloy-4

模糊有利于球晶间相互作用力增加,同时,合金中的大分子链会进入晶片中,将几个晶粒联系在一起,成为晶粒之间的连接点,即晶粒间连接所依赖的“系带分子”,因而,致使聚丙烯合金的断裂伸长率增大。同时,合金中橡胶相含量的增加,使得均聚聚丙烯的含量和合金总的立构规整性下降,导致聚丙烯合金的刚性下降,即聚丙烯合金的弯曲强度和拉伸强度有所下降。

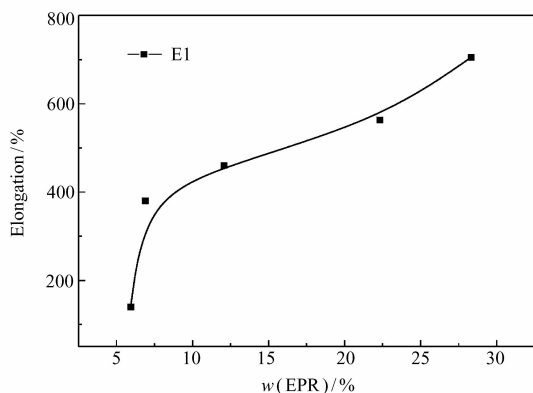


图 3 聚丙烯合金断裂伸长率与橡胶相含量的关系

Fig. 3 Relationship between elongation at break and EPR content

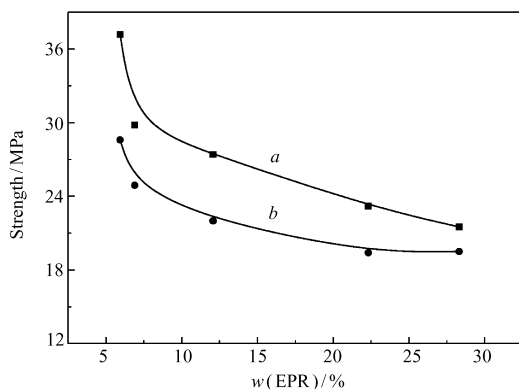


图 4 橡胶相质量分数对合金弯曲强度(a)和拉伸强度(b)的影响

Fig. 4 Effects of EPR content on flexure strength(a) and tensile strength(b)

2.2 聚丙烯合金的微观形态

图 5 为不同橡胶质量分数的聚丙烯合金脆断面的 FESEM 照片。从图 5 可以看出,乙丙橡胶相在聚丙烯基体所呈现出清晰的“核-壳”结构^[15], 乙烯长序列形成核,被二甲苯刻蚀掉的乙丙橡胶相为壳,均匀分散在聚丙烯相中,且相区尺寸稳定在 $0.5 \sim 2 \mu\text{m}$ 之间,并没有随着橡胶相含量的增大而增大,在橡胶质量分数达到近 30% 时仍未发生橡胶相团聚现象,说明相区界面稳定,并且由于橡胶相在聚丙烯基质中的这种均匀分布,使橡胶相之间的连续相厚度随橡胶相含量的不断增加而减小,因此,从增韧机理和结晶动力学角度,橡胶含量的增加均有利于提高聚丙烯合金的冲击强度。这种结构的形成是由于催化剂具有高的孔隙率和共聚能力,在丙烯液相本体过程中聚丙烯颗粒复制了催化剂多孔的形态,使均

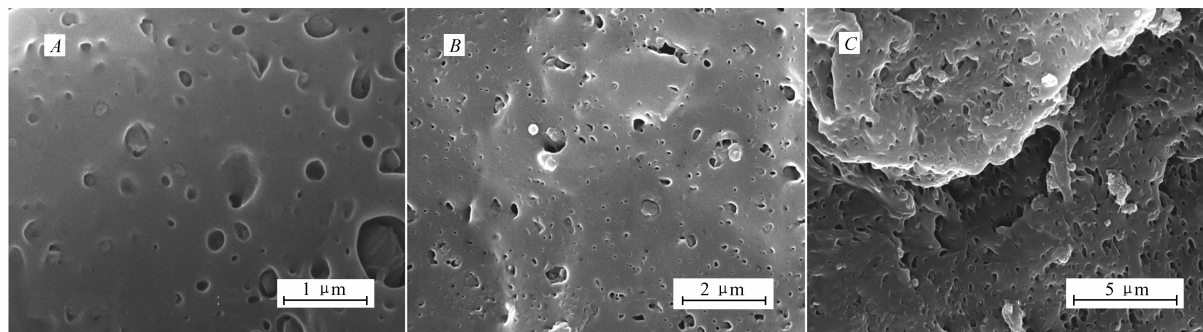


图5 聚丙烯釜内合金的微观形态 FESEM 照片

Fig. 5 FESEM micrographs of PP in-reactor alloys

A. Alloy-2; B. Alloy-4; C. Alloy-5

聚阶段获得的聚丙烯粒子具有多孔性和较好的流动性,从而通过气相共聚工艺调控共聚物的含量、组成和分子结构,在气相聚合过程中原位生成乙丙橡胶组分,并均匀分散于 PP 颗粒中。这样既可以得到较高的橡胶相含量,又不致使橡胶相过多的分布于聚合物表面而引起聚合物粒子之间的粘结,有效地避免了橡胶相相区团聚的发生。

3 结 论

通过以磷酸酯为内给电子体球型齐格勒纳塔催化剂可以制备结构不同的聚丙烯釜内合金,其中己烷可溶组分的含量可以通过气相反应时间调控;随着己烷可溶组分含量(橡胶组分)的增加,聚丙烯合金的冲击强度明显增加,弯曲强度和拉伸强度略有减小;电子显微镜显示,橡胶相均匀分散在聚丙烯基体中,形成“核-壳”结构。

参 考 文 献

- [1] ZHANG Yuqing, FAN Zhiqiang. Graft Copolymerization of Polypropylene[J]. *New Chem Mater*, 1997, **25**(11): 8-11 (in Chinese).
张玉清, 范志强. 聚丙烯的接枝共聚改性[J]. *化工新型材料*, 1997, **25**(11): 8-11.
- [2] Stehing F C, Huff T, Speed C S, *et al.* Structure and Properties of Rubber-Modified Polypropylene Impact Blends[J]. *J Appl Polym Sci*, 1981, **26**(8): 2693-2711.
- [3] FENG Jiachun, LI Hangquan, JIN Riguang. A Study on Rheological Properties of HIPS/UHMWPE/UFPP Blends[J]. *Mod Plast Process Appl*, 1992, **4**: 6-8 (in Chinese).
冯嘉春, 励杭泉, 金日光. HIPS/UHMWPE/UFPP 共混体系流动性能的研究[J]. *现代塑料加工应用*, 1992, **4**: 6-8.
- [4] ZHU Jingan, BAO Quanzhong, XIANG Suyun, *et al.* Mechanical Properties and Rheologic Behaviour of High-impact and High-flowability Modified PP[J]. *Plastics*, 1990, **19**(4): 3-10 (in Chinese).
朱静安, 包全中, 项素云, 等. 高抗冲高流动改性聚丙烯的力学性能与流变行为[J]. *塑料*, 1990, **19**(4): 3-10.
- [5] YANG Jun, WANG Kexin, WANG Jin, *et al.* Polypropylene Modified by Ultra High Molecular Weight Polyethylene[J]. *Plastics*, 1997, **1**: 29-33 (in Chinese).
杨军, 王可信, 王进, 等. 超高分子量聚乙烯改性聚丙烯[J]. *塑料*, 1997, **1**: 29-33.
- [6] Danesi S, Porter R S. Blends of Isotactic Polypropylene and Ethylene-propylene Rubbers: Rheology, Morphology and Mechanics[J]. *Polymer*, 1978, **19**(4): 448-457.
- [7] Mantia F P, Valenza A, Aclerno D. Polypropylene Based Polymer Blends: Fields of Application and New Trends[J]. *Polym Eng Sci*, 1988, **28**(2): 90.
- [8] ZHOU Zhengya, CHEN Xiandong, YANG Xiaohua, *et al.* Study on the Solid Phase Structure of Polypropylene Reactor Blends[J]. *Mod Plast Process Appl*, 1998, **4**: 1-3 (in Chinese).
周正亚, 陈显东, 杨小华, 等. 聚丙烯共混增韧改性研究[J]. *现代塑料加工应用*, 1998, **4**: 1-3.
- [9] OU Yuchun, CAI Weizhen. Molten Grafting of the Polyethylene and Its Effect on the Nylon-polyethylene Blend[J]. *Acta Polym Sin*, 1991, **3**: 301-308 (in Chinese).
欧玉春, 蔡维真. 马来酸酐改性聚乙烯的制备及其与尼龙的共混物[J]. *高分子学报*, 1991, **3**: 301-308.
- [10] Cecchin G, Simonazzi T. Polymeric Alloys from Functional Polypropylene in Proceeding[J]. *Macromolecules* 89, Oxford,

September, 1989.

- [11] Varga J. Supermolecular Structure of Isotactic Polypropylene[J]. *J Mat Sci*, 1992, **27**(10):2557-2579.
- [12] Pukanszky B, Tudos F, Kallo A, *et al.* Multiple Morphology in Polypropylene/Ethylene-propylene-diene Terpolymer Blends [J]. *Polymer*, 1989, **30**(8):1399-1406.
- [13] ZHENG Meimei, WANG Xiulan. The Influence of Morphology of PP on Its Mechanical Properties[J]. *Synth Resin Plast*, 1996, **13**(1):41-45 (in Chinese).
郑梅梅, 王秀兰. 聚丙烯结构形态对性能的影响[J]. *合成树脂及塑料*, 1996, **13**(1):41-45.
- [14] Zhang Chunyu, Cai Hongguang, Chen Bin, *et al.* Catalysts for Synthesizing a Polypropylene with a Wide Molecular Weight Distribution and Use of the Same: US, 7723449B2[P], 2010.
- [15] Chen Yong, Chen Ye, Chen Wei, *et al.* Evolution of Phase Morphology of High Impact Polypropylene Particles upon Thermal Treatment[J]. *Eur Polym*, 2007, **43**:2999-3008.

Properties and Microscopic Morphology of Polypropylene In-reactor Alloy

HOU Shan^a, ZHANG Chunyu^{b*}, CHEN Bin^{a*}, ZHANG Xuequan^b

(^a*School of Materials Science and Engineering, Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142, China;*

^b*State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China)*

Abstract A series of high melt flow index (MFI) polypropylene (PP) in-reactor alloys with different contents of hexane soluble fraction was prepared by bulk-gas phase polymerization process using spherical Ziegler-Natta catalyst (phosphate as internal electron donor). The mechanical properties and microcosmic morphology of the obtained PP in-reactor alloys were investigated. It was found that the impact strength increased with the increase of hexane soluble fraction. Impact strength increased from 4.4 kJ/m² to 52.7 kJ/m². While the flexure strength and tensile strength slightly decreased, tensile strength decreased from 28.6 MPa to 19.5 MPa, the flexure strength decreased from 37.2 MPa to 21.5 MPa. According to the micrographs of FESEM, the ethylene-propylene rubber (EPR) phase was evenly dispersed in PP matrix and formed “core-shell” structure.

Keywords polypropylene in-reactor alloy, bulk-gas phase polymerization, Ziegler-Natta catalyst, core-shell structure