



高流动性聚丙烯的制备及性能

李代文¹, 周杰², 刘金花², 杨国刚², 姚玉元¹

(1. 浙江理工大学材料与纺织学院、丝绸学院, 杭州 310018;

2. 振石集团华美新材料有限公司, 浙江 桐乡 314500)

摘要: 论文以负载有机过氧化物 2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)己烷的聚丙烯粒子(MB-CR PP)为断链剂,通过可控流变法制得高流动性聚丙烯。使用 GPC、DSC、TG 和毛细管流变仪等仪器对 MB-CR PP 改性后的聚丙烯的分子量及其分布、结晶性能、热稳定性和流变性能等进行研究,并通过测试其熔融指数和各项力学性能指标,探究 MB-CR PP 对聚丙烯流动性和力学性能的影响。结果表明:随着 MB-CR PP 用量的增加,聚丙烯的微观表现为聚丙烯分子量下降和分布变窄,宏观表现为剪切粘度下降及流动性大幅提高,但热稳定性和力学性能略有下降。

关键词: 聚丙烯;高流动性;2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)己烷;有机过氧化物

中图分类号: TS195.644

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2019)03-0160-08

Preparation and performance study of high-fluidity polypropylene

LI Daiwen¹, ZHOU Jie², LIU Jinhua², YANG Guogang², YAO Yuyuan¹

(1. Silk Institute, College of Material and Textiles, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China; 2. Zhenshi Group Huamei New Materials Co., Ltd., Tongxiang 314500, China)

Abstract: In this study, polypropylene particle (MB-CR PP) loaded with organic peroxide 2,5-dimethyl-2,5-bis(tetra-butyl-peroxy) hexane was selected as the chain scission agent to prepare high-fluidity polypropylene with controlled rheology method. GPC, DSC, TG and capillary rheometer were used to study the molecular weight and its distribution, crystallization property, thermal stability and rheological property of polypropylene modified with various MB-CR PP. Furthermore, the effects of MB-CR PP on fluidity and mechanical properties of polypropylene were investigated by the measurement of melt index and mechanical properties. The results showed that molecular weight of polypropylene decreased and its distribution became narrow with the increase of MB-CR PP on the micro level. Meanwhile, shear viscosity of polypropylene decreased and fluidity was drastically enhanced, but thermal stability and mechanical properties suffered slightly decline on the macro level.

Key words: polypropylene; high fluidity; 2,5-dimethyl-2,5-bis(tetra-butyl-peroxy) hexane; organic peroxide

0 引言

聚丙烯凭借其在强度、化学稳定性、抗冲击性等方面的优异性能及较低的生产成本和可回收性,已

广泛应用于家电、包装、管材等领域,成为需求量最大的通用塑料之一^[1-2]。近年来,随着聚丙烯在军工、汽车等行业的深度开发应用,高性能聚丙烯的研发逐步成为重要的发展方向。其中,高流动性聚丙烯

烯由于流动性好、充模快、能耗低、生产效率高,因而受到人们的广泛关注^[3-4]。

高流动性聚丙烯的制备通常有两种方法。一种是采用新型催化剂并在聚合过程中使用氢气调节聚丙烯分子量及其分布,在聚合釜中直接合成高流动性聚丙烯^[5-6]。但这种方法对催化剂体系性能及反应条件控制等条件要求极高,较难生产出相对分子量分布窄、流动性高的聚丙烯。另一种是向聚丙烯基础树脂中添加有机过氧化物对聚丙烯控制降解,从而提高树脂的流动性,又称为可控流变技术^[7-8]。该技术采用有机过氧化物将聚丙烯树脂中高分子链断裂,使树脂分子量分布变窄,流动性大大改善,而不明显影响材料的其他性能^[9]。同时,该工艺技术简单,反应容易控制,因而成为近年来的一个研究热点。

在可控流变技术中所有可使用的有机过氧化物中,2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)己烷(DTBPH)分解产生自由基的温度与PP的加工温度一致,且要求毒性低、污染小,是一种理想的生产高流动性聚丙烯的断链剂^[10]。然而,DTBPH常温下为液态,不仅不利于与聚丙烯树脂均匀混合,而且常温下有一定的挥发性,易产生较大的气味^[11]。因此,本文以负载了有机过氧化物DTBPH的聚丙烯粒子(Peroxide master batch-controlled rheology PP, MB-CR PP)为断链剂,制备了高流动性聚丙烯,探讨了有机过氧化物的用量对聚丙烯制品的影响,并对高流动性聚丙烯制品的分子量及其分布、流动性及力学性能等性能进行了研究。

1 实验部分

1.1 实验材料

560H 聚丙烯(中国石化扬子石油化工有限公司);MB-CR PP(市售)。

1.2 实验仪器与设备

α -S100iA 型注塑机(上海发那科机器人有限公司);HS-XNR-400 A 型熔体流动速率仪(上海和晟仪器科技有限公司);SHJ-20 型同向双螺杆挤出机(南京杰恩特有限公司);4467 型万能材料试验机(美国 Instron 公司);RH7 型双柱毛细管流变仪(英国 Rosand 公司);PL-GPC220 型凝胶渗透色谱仪(美国 Agilent 公司);TGA 型热重分析仪(梅特勒-托利多国际贸易(上海)有限公司);DSC1 型差示扫描量热仪(梅特勒-托利多国际贸易(上海)有限公司)。

1.3 高流动性聚丙烯的制备

向 PP 树脂颗粒中添加一定量的 MB-CR PP,置于高速搅拌机中搅拌均匀后,然后使用双螺杆挤出机挤出造粒,制得的粒料在 80.00 °C 下干燥 24 h。

1.4 测试与表征

树脂熔融指数测试:熔融指数按 GB/T 3682—2000 测试,温度 230.00 °C,负载 2.16 kg。

树脂力学性能测试:将注塑机的挤出机段的温度设为 50.00、225.00、235.00、245.00、245.00 °C,在注射压力为 75 MPa,注射速度为 75 mm/s 的条件下,把聚丙烯树脂注入 65.00 °C 的标准模具中,保压 15 s 后冷却 1 min,制得拉伸、弯曲和冲击实验的标准样条。聚丙烯的拉伸性能按 ISO 527—2012 测试;聚丙烯的弯曲性能按 ISO 178—2010 测试;聚丙烯的冲击性能按 ISO 179—2010 测试。

树脂分子量及分子量分布测试:在 150.00 °C 条件下使用邻-二氯苯溶解聚丙烯,再在环境温度为 25.00 °C,环境湿度小于等于 60% 的条件下,使用聚苯乙烯标准样品制作校正曲线。并在测试温度为 150.00 °C,溶剂流速为 1.0 mL/min 的测试条件下,测试聚丙烯的分子量及分子量分布。

树脂流变性能测试:将试样加入毛细管流变仪的料筒中并预压 2 次(压力位 0.2 MPa)和预热 1 次(6 min)后进行流变测试,测试温度为 180.00 °C,毛细管直径为 0.5 mm,长径比为 32,并采用领口模对剪切速率和剪切应力进行校正。

树脂结晶性能测试:在高纯氮气保护下,将差示扫描量热仪(DSC)的升温速率设为 20.00 °C/min,测试温度由 25.00 °C 升温至 200.00 °C,保持 3 min 后从 200.00 °C 降温至 0 °C,降温速率 20.00 °C/min,保持 3 min,该步为消除热历史过程。消除热历史后,温度由 0 °C 升温至 200.00 °C,升温速率为 10.00 °C/min,并与空坩埚对比,记录焓变化随温度的变化曲线,观察熔融过程。

树脂热性能测试:在高纯氮气保护下,将热重分析仪(TG)以 20.00 °C/min 的升温速率,从 25.00 °C 升至 600.00 °C,记录 TG 曲线。

2 结果与讨论

2.1 高流动性聚丙烯的物理性能分析

向聚丙烯树脂粒子中添加不同用量的断链剂 MB-CR PP,均匀混合后使用双螺杆挤出机挤出造粒,制得高流动性聚丙烯粒子。改性前后聚丙烯的熔融指数随 MB-CR PP 用量的变化结果如图 1 所

示。由图 1 可知,随着断链剂 MB-CR PP 用量的增加,聚丙烯的熔融指数明显增大。此外,在 MB-CR PP 用量小于 0.8 wt% 时,聚丙烯的熔融指数与 MB-CR PP 用量呈线性关系。本曲线的拟合方程是: $y=59.03 + 301.27x$ 。根据此拟合方程,就可通过控制断链剂 MB-CR PP 的用量来控制降解后聚丙烯的熔融指数。

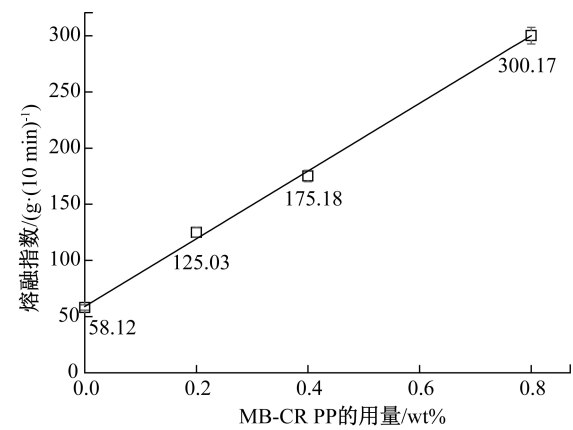


图 1 添加不同用量 MB-CR PP 的聚丙烯的熔融指数

聚丙烯的熔融指数大小与分子形状、分子量以及分子量分布等因素有关。为了进一步考察 MB-CR PP 对聚丙烯分子的影响,采用凝胶渗透色谱仪检测不同用量 MB-CR PP 改性的聚丙烯的分子量及其分布,实验结果如图 2 和表 1 所示。由表 1 可知,在添加质量分数为 0、0.2、0.4 wt% 和 0.8 wt% 的 MB-CR PP 时,聚丙烯的重均分子量分别为 26.49 万、19.17 万、15.34 万和 11.56 万,说明聚丙烯分子量随着 MB-CR PP 用量的增加而逐渐降低。此外,相同条件下,聚丙烯的数均分子量却是 3.35 万、3.27 万、3.20 万和 3.13 万,其下降不如重均分子量明显,这是因为在聚丙烯与 MB-CR PP 反应过程中,自由基优先攻击大分子链部分,与大分子链发生断链反应。这也与图 2 中的分子量较大的部分随

着 MB-CR PP 用量的增加而明显下降的结果相一致。与此同时,当 MB-CR PP 用量从 0 wt% 到 0.8 wt% 时,聚丙烯的多分散指数从 7.91 下降到 3.69,表明聚丙烯的分子量分布随着 MB-CR PP 用量的增加逐步变窄。综上所述,断链剂 MB-CR PP 的添加使聚丙烯分子量降低,分布变窄,从而导致聚丙烯粘度下降,流动性提高。在高温条件下,聚丙烯与有机过氧化发生自由基反应,反应过程如图 3 所示,反应过程如下:有机过氧化物受热分解产生过氧化自由基,过氧化自由基夺取聚丙烯主链上叔碳原子上的氢原子形成带有自由基的聚丙烯分子链,然后带有自由基的聚丙烯分子链发生 β 断链反应,进而形成一个含有碳碳双键的聚丙烯分子链和一个末端带自由基的聚丙烯分子链,最后两个末端带自由基的聚丙烯分子链发生歧化反应而终止^[12]。

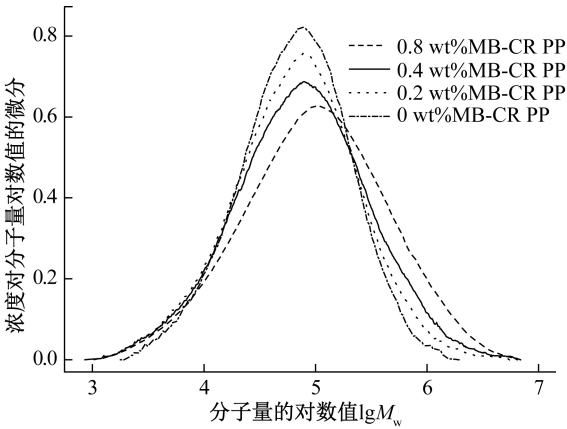


图 2 添加不同用量 MB-CR PP 的聚丙烯的 GPC 图谱

表 1 添加不同用量 MB-CR PP 的聚丙烯的分子量及其分布

指标	MB-CR PP 用量/wt%			
	0	0.2	0.4	0.8
重均分子量/($\times 10^4$)	26.49	19.17	15.34	11.56
数均分子量/($\times 10^4$)	3.35	3.27	3.20	3.13
多分散指数	7.91	5.86	4.79	3.69

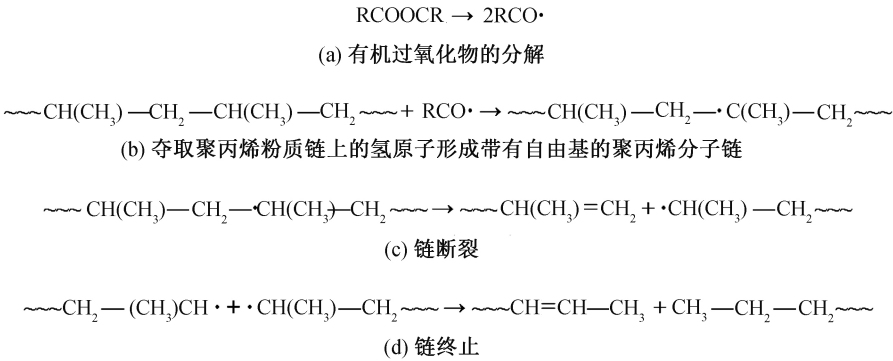


图 3 聚丙烯断链过程示意

聚丙烯的分子量及其分布影响着聚丙烯的力学性能。为了表征断链剂 MB-CR PP 对聚丙烯力学性能的影响,对改性聚丙烯分别进行了拉伸性能测试、弯曲性能测试和冲击性能测试,实验结果分别如表 2 所示。由表 2 可知,当 MB-CR PP 用量从 0 增加到 0.8 wt%时,聚丙烯的拉伸强度从 28.26 MPa 降低到 24.32 MPa,拉伸模量从 1.49 GPa 下降到 1.19 GPa,弯曲强度从 46.98 MPa 降低到 45.25 MPa,弯曲模量从 1.61 GPa 下降到 1.50 GPa,无缺口冲击强度从 98.91 kJ/m² 降低到 31.78 kJ/m²,缺口冲击强度从 6.04 kJ/m² 降低到 3.13 kJ/m²。这些结果表明聚丙烯的拉伸、弯曲和冲击性能都随着 MB-CR PP 用量的增加呈下降趋势。材料宏观力学性能的变化与微观结构变化息息相关。改性后的聚丙烯分子量降低,分布变窄,虽然聚丙烯分子量分布变窄会有利于力学性能的提高,但是分子量的下降却起着相反的作用,两者共同作用最终表现为各项力学性能下降。

表 2 添加不同用量 MB-CR PP 的聚丙烯的力学性能

指标	MB-CR PP 用量/wt%			
	0	0.2	0.4	0.8
弯曲强度/MPa	28.26	26.94	25.82	24.32
拉伸模量/GPa	1.49	1.39	1.29	1.19
断裂伸长率/%	5.88	4.49	3.78	3.17
弯曲强度/MPa	46.98	46.44	46.19	45.25
弯曲模量/GPa	1.61	1.57	1.53	1.50
弯曲绕度/mm	10.01	9.61	9.14	8.37
无缺口冲击强度/(kJ·(m ²) ⁻¹)	98.91	64.89	47.98	31.78
缺口冲击强度/(kJ·(m ²) ⁻¹)	6.04	4.20	3.75	3.13

出乎意料的是,聚丙烯的断裂伸长率和弯曲绕度也都随 MB-CR PP 用量的增加而下降。这可能是因为 MB-CR PP 与聚丙烯在高温条件下不仅发生断链反应,也发生交联反应。断链反应使聚丙烯分子量下降,且分子量较大的分子容易发生断链反应;而交联反应使聚丙烯分子量上升,且分子量较小的分子更易发生交联反应。这与图 2 的 GPC 图谱中分子量较大的部分和分子量较小的部分的聚丙烯分子数量都出现下降,分子量分布变窄的结果相一致。一方面,MB-CR PP 与聚丙烯间的断链反应使聚丙烯分子链变短,分子间可滑移距离变短;另一方面,它们的交联反应又使分子中交联点增多,交联点限制了分子链段的运动,从而限制了拉伸、弯曲过程中分子链的滑移,导致聚丙烯的断裂伸长率和弯曲绕度的下降^[13]。综上所述,MB-CR PP 与聚丙烯在

高温条件下发生的断链反应和交联反应,但以断链反应为主,最终微观表现为聚丙烯相分子量下降,分布变窄,宏观表现为流动性上升,各项力学性能下降。

2.2 高流动性聚丙烯的流变性能分析

聚丙烯的流变性能对其成型加工性能影响巨大,因此,研究改性聚丙烯的流变性能对其加工工艺具有重要的指导作用。MB-CR PP 的用量对聚丙烯熔体的剪切应力和剪切粘度的影响分别如图 4 和图 5 所示,由图可知,随着剪切速率的增大,熔融聚丙烯的剪切应力都呈上升趋势,剪切粘度都呈下降趋势,这表明熔融聚丙烯是一种假塑性流体,表现出明显的剪切变稀现象。此外,在剪切速率较低时,聚丙烯的剪切应力的增长速度和剪切粘度的下降速度较快;在剪切速率较高时,两者的变化趋势趋于平缓。这些现象是由熔融聚丙烯分子的链缠结引起的:在静止或低剪切速率时,聚丙烯分子链之间相互钩连缠结较多,粘度较大,显得粘稠,提高熔体剪切速率,缠结解开较快,熔体间摩擦力下降也较快,所以聚丙烯的剪切应力的增长速度和剪切粘度的下降速度较快;在高剪切速率时,分子链间的缠结节点大本分已经被打开,提高熔体剪切速率对缠结节点数量的影响就不明显,所以聚丙烯的剪切应力和剪切粘度变化减小^[13]。不可忽视的是,在相同的剪切速率下,随着 MB-CR PP 用量的增加,剪切应力和剪切粘度逐渐减小,且两者的变化趋势也降低。这是因为聚丙烯分子量随 MB-CR PP 用量增加而下降,从而导致分子链间的缠结节点减少。在相同的剪切速率下,分子间缠结节点越少,分子间的摩擦作用越小,剪切应力和剪切粘度越小,剪切作用对解开缠结节点的作用越不明显,剪切应力和剪切粘度的变化也越低^[14]。

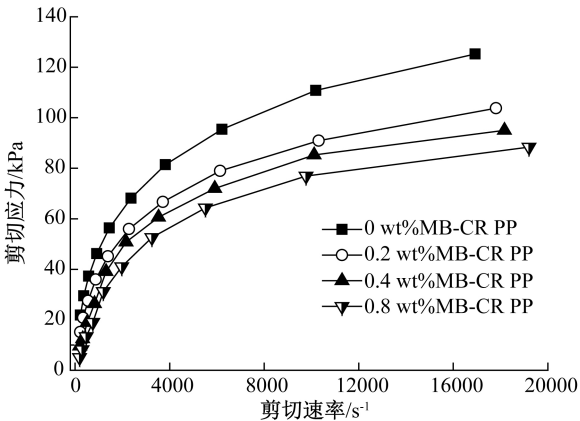


图 4 MB-CR PP 的用量对聚丙烯剪切应力的影响

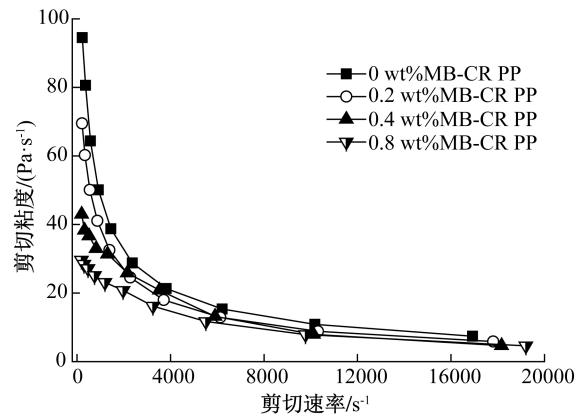


图5 MB-CR PP 的用量对聚丙烯剪切粘度的影响

非牛顿指数 n 表征的是测试流体与牛顿流体两者在流动特性方面的差异程度,也是剪切粘度随着剪切速率变化敏感程度的量度^[15],按式(1)计算:

$$n = \frac{d \ln \sigma}{d \ln \dot{\gamma}} \tag{1}$$

式中: σ 为剪切应力,Pa; $\dot{\gamma}$ 为剪切速率, s^{-1} 。

通过毛细管流变仪操作软件 Flowmaster[®] 可得到不同用量 MB-CR PP 改性的聚丙烯的非牛顿指数随剪切速率的变化趋势,结果如图 6 所示。由图 6 可知,不同用量 MB-CR PP 改性的聚丙烯的非牛顿指数均小于 1.0,表明这些流体属于假塑性流体。此外,在低剪切速率时,随着 MB-CR PP 用量的增加,聚丙烯的非牛顿指数越大,其剪切粘度对剪切速率变化敏感程度越低。但是聚丙烯的非牛顿指数随着 MB-CR PP 用量的增加而降低更快,在剪切速率较高时,非牛顿指数随 MB-CR PP 用量的增加反而越小。这些结果表明降低聚丙烯的分子量可以降低剪切粘度对剪切速率变化敏感程度,但会增加这种敏感程度的变化趋势。

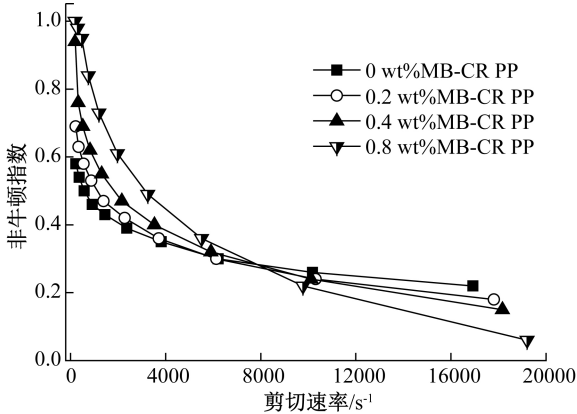


图6 MB-CR PP 的用量对聚丙烯非牛顿指数的影响

2.3 高流动性聚丙烯的结晶性能分析

聚丙烯的熔融结晶行为影响了加工工艺和最终制品的性能。使用差示扫描量热仪(DSC)研究 MB-

CR PP 对聚丙烯熔融结晶行为的影响。聚丙烯的结晶度按式(2)计算:

$$X_c/\% = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0} \times 100 \tag{2}$$

其中: X_c 为聚丙烯结晶度,%; ΔH_m 为聚丙烯的熔融热焓,J/g; ΔH_m^0 为聚丙烯完全结晶时的熔融热焓,J/g。已知聚丙烯的 ΔH_m^0 为 209 J/g。

图 7 和图 8 分别是 MB-CR PP 改性后的聚丙烯的结晶和熔融曲线。并由 DSC 曲线可以得到聚丙烯的结晶峰顶温度(T_p)、过冷度(ΔT)、熔融峰顶温度(T_m)、熔融热焓(ΔH_m)和结晶度(X_c),列于表 3 中。从图 7 和图 8 的结晶和熔融曲线可以看出,随着 MB-CR PP 用量的增加, T_p 向高温区移动,而 T_m 向低温区移动。从表 3 可知,随着 MB-CR PP 用量的增加,聚丙烯的 ΔT 呈下降趋势,但结晶度却变化不大。这些结果表明 MB-CR PP 用量的增加使聚丙烯分子量下降,分布变窄,从而导致结晶温度上升,熔点下降,但 MB-CR PP 与聚丙烯的交联反应降低了聚丙烯分子的规整性,减弱了分子量分布变窄的影响,使聚合物结晶度基本没有变化。

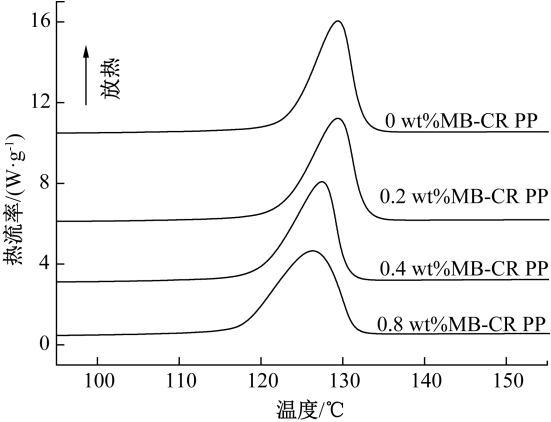


图7 添加不同用量 MB-CR PP 的聚丙烯的降温结晶曲线

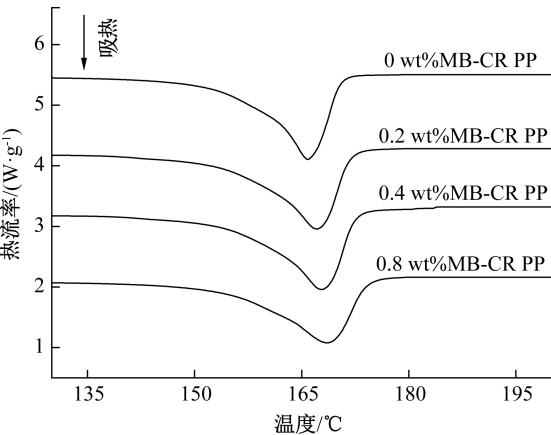


图8 添加不同用量 MB-CR PP 的聚丙烯的熔融曲线

表 3 添加不同用量 MB-CR PP 的聚丙烯的 DSC 数据

MB-CR PP 用量/wt%	$T_p/^\circ\text{C}$	$\Delta T/^\circ\text{C}$	$T_m/^\circ\text{C}$	$\Delta H_m/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$X_c/\%$
0	126.83	41.63	168.46	100.61	47.85
0.2	127.57	40.19	167.76	99.96	47.82
0.4	129.89	37.20	167.09	101.36	48.49
0.8	130.31	35.58	165.89	100.95	48.30

2.4 高流动性聚丙烯的热稳定性能分析

图 9 和图 10 分别是不同用量 MB-CR PP 改性的聚丙烯的 TG 曲线和 DTG 曲线,由此分析出的分解温度见表 4。从图 9 可看出改性前后的聚丙烯都表现出优良的热稳定性,热分解温度均超过 330.00 $^\circ\text{C}$ 。图 10 中改性前后的聚丙烯都只有一个峰,表明热分解过程是一步完成的。由表 4 可知,当 MB-CR PP 的用量分别为 0、0.2、0.4 wt%和 0.8 wt%时,聚丙烯失重 5%时的对应的温度分别是 393.83、390.18、381.06 $^\circ\text{C}$ 和 374.14 $^\circ\text{C}$,说明随着断链剂 MB-CR PP 用量的增加,聚丙烯的热稳定性有所下降。这些结果表明随着 MB-CR PP 用量的增加,聚丙烯分子下降,热稳定性略有下降。

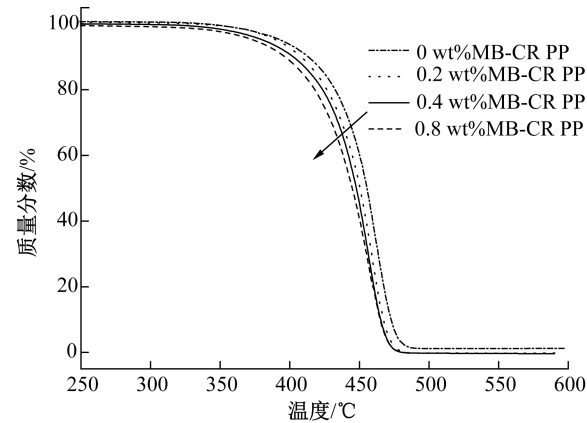


图 9 添加不同用量 MB-CR PP 的聚丙烯的热失重曲线

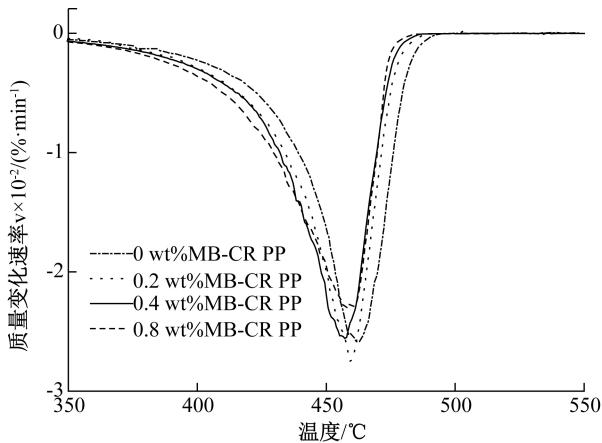


图 10 添加不同用量 MB-CR PP 的聚丙烯的 DTG 曲线

表 4 添加不同用量 MB-CR PP 的聚丙烯的热分解温度

温度	MB-CR PP 用量/wt%			
	0	0.2	0.4	0.8
初始分解温度/ $^\circ\text{C}$	359.13	349.27	340.16	335.25
终止分解温度/ $^\circ\text{C}$	482.93	476.52	474.06	472.50
$T_{5\%}/^\circ\text{C}$	393.83	390.18	381.06	374.14
$T_{\max}/^\circ\text{C}$	462.05	460.64	457.24	460.29

由以上实验结果可知,断链剂 MB-CR PP 的使用对聚丙烯分子的各方面性能都有一定程度的影响,为了进一步探究改性后的聚丙烯中残留的 MB-CR PP 对聚丙烯后续使用的影响,分别设计了改性聚丙烯在 130.00 $^\circ\text{C}$ 较低温度条件下受热 5 h 的实验和在 220.00 $^\circ\text{C}$ 较高温度条件下多次挤出造粒的实验,然后分别测试热处理后的聚丙烯的熔融指数和力学性能,实验结果如图 11、表 5 和表 6 所示。

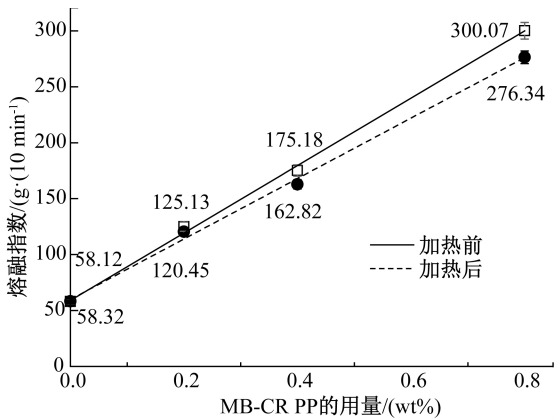


图 11 添加不同用量 MB-CR PP 的聚丙烯在 130.00 $^\circ\text{C}$ 条件下受热前后的熔融指数

由图 11 的改性聚丙烯在 130.00 $^\circ\text{C}$ 条件下受热 5 h 前后的熔融指数变化可知,不同用量 MB-CR PP 改性的聚丙烯在受热后,熔融指数都有一定程度的降低。当 MB-CR PP 质量分数分别为 0、0.2、0.4 wt%和 0.8 wt%时,受热后聚丙烯的熔融指数分别减小了一0.20、4.68、12.36 g/10 min 和 23.73 g/10 min,说明 MB-CR PP 用量越多,残留的 MB-CR PP 也越多,对再次受热后流动性的影响也越大。表 5 为改性聚丙烯在 130.00 $^\circ\text{C}$ 条件下受热 5 h 前后的力学性能的变化,由表 5 可知,不添加 MB-CR PP

的聚丙烯在受热前后的各项力学性能指标基本没有变化,而随着 MB-CR PP 用量的增加,改性聚丙烯在受热后的各项力学性能都略有提高,这表明在较低的温度条件下,残留的 MB-CR PP 与聚丙烯发生作用,提高了聚丙烯的各项力学性能。然而,从表 6 的添加不同用量 MB-CR PP 的聚丙烯在 3 次造粒后的熔融指数和力学性能的实验结果却能看出,使用 MB-CR PP 改性的聚丙烯在 3 次造次后的熔融指数都呈上升趋势,且其各项力学

性能都呈下降趋势,表明在较高的温度条件下,残留的 MB-CR PP 与聚丙烯的相互作用,会使流动性提高,力学性能下降。这是可能因为过氧化物与聚丙烯既发生断链反应,又发生交联反应^[16]。在较低的温度条件下,它们以交联反应为主,使分子量增加,分子链间的缠结点增加,导致流动性下降,力学性能提高;在较高的温度条件下,两者以断链反应为主,使分子量下降,分布变窄,流动性提高,力学性能下降。

表 5 添加不同用量 MB-CR PP 的聚丙烯在 130.00 ℃ 条件下受热前后的力学性能

MB-CR PP 用量/wt%	130 ℃ 受热	拉伸强度 /MPa	拉伸模量 /GPa	断裂伸 长率/%	弯曲强度 /MPa	弯曲模量 /GPa	弯曲绕度 /mm	无缺口冲击强度 /(kJ·(m ²) ⁻¹)	缺口冲击强度 /(kJ·(m ²) ⁻¹)
0	受热前	28.26	1.49	5.88	46.98	1.61	10.01	98.91	6.04
	受热后	28.26	1.49	5.87	46.95	1.61	9.97	98.33	6.04
0.2	受热前	26.94	1.39	4.49	46.44	1.57	9.61	64.89	4.20
	受热后	27.03	1.42	4.45	46.88	1.65	9.53	68.21	4.35
0.4	受热前	25.82	1.29	3.78	46.19	1.53	9.14	47.98	3.75
	受热后	26.71	1.32	3.69	46.73	1.58	8.87	52.39	4.24
0.8	受热前	24.32	1.19	3.17	45.25	1.50	8.37	31.78	3.13
	受热后	25.76	1.26	3.05	46.33	1.57	8.01	35.45	3.21

表 6 添加不同用量 MB-CR PP 的聚丙烯在三次造粒后的熔融指数和力学性能

MB-CR PP 用量/wt%	造粒 次数	熔融指数 /(g·(10 min) ⁻¹)	拉伸强度 /MPa	拉伸模量 /GPa	断裂伸长 率/%	弯曲强度 /MPa	弯曲模量 /GPa	弯曲绕度 /mm	无缺口冲击强度 /(kJ·(m ²) ⁻¹)	缺口冲击强度 /(kJ·(m ²) ⁻¹)
0	1	58.12	28.26	1.49	5.88	46.98	1.61	10.01	98.91	6.04
	2	58.15	28.26	1.49	5.88	46.95	1.60	9.99	97.66	6.07
	3	58.03	28.27	1.498	5.89	46.97	1.61	9.99	97.87	6.02
0.2	1	125.13	26.94	1.39	4.49	46.44	1.57	9.61	64.89	4.20
	2	127.33	26.92	1.38	4.47	46.42	1.57	9.59	60.45	4.19
	3	129.09	26.88	1.36	4.40	46.40	1.57	9.57	58.31	4.15
0.4	1	175.18	25.82	1.29	3.78	46.19	1.53	9.14	47.98	3.75
	2	178.31	25.81	1.28	3.69	46.15	1.53	9.10	45.87	3.72
	3	181.04	25.77	1.26	3.57	46.09	1.53	9.07	42.90	3.65
0.8	1	300.07	24.32	1.19	3.17	45.25	1.50	8.37	31.78	3.13
	2	304.71	24.22	1.16	3.03	45.18	1.50	8.31	31.99	3.06
	3	309.75	24.10	1.14	2.98	45.04	1.49	8.25	26.78	2.96

3 结 论

本文采用负载了有机过氧化物 2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)己烷的 MB-CR PP 改性聚丙烯制备出高流动性聚丙烯。随着 MB-CR PP 用量的增加,聚丙烯的分子量下降,分布变窄,流动性大幅提高,但力学性能呈下降趋势,而且其剪切应力和剪切粘度都明显下降。此外,MB-CR PP 对聚丙烯的热稳定影响较小,使其热稳定性稍有下降。本文采用可控流变技术制得高流动性聚丙烯,为其生产应用提供实验参考。

参考文献:

[1] Seguela R, Staniek E, Escaig B, et al. Plastic deformation of polypropylene in relation to crystalline structure[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2015, 71(11):1873-1885.

[2] Majewsky M; Bitter H,Eiche E, et al. Determination of microplastic polyethylene (PE) and polypropylene (PP) in environmental samples using thermal analysis (TGA-DSC)[J]. Science of the Total Environment,2016,568 (40):507-511.

[3] Tao Z, Liao Q, Xu C, et al. Research on liquidity of chopped carbon fiber reinforced PP composites [J].

Engineering Plastics Application, 2015,43(1):6-10.

[4] 欧彦伟,宋丹,崔文峰.聚丙烯催化剂性能评价[J].合成树脂及塑料, 2012,29(1):44-47.

[5] 孟翠省. 聚丙烯改性技术进展及新产品开发[J]. 化工新型材料, 2003,31(12):1-5.

[6] Kang K K, Kim K, Lee D, et al. Propylene polymerization by using TiCl_4 catalyst supported on solvent-activated $\text{Mg}(\text{OEt})_2$ [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010,81(2):460-467.

[7] 游纪曾. 有机过氧化物在聚丙烯生产中的应用[J]. 金山油化纤, 1998(2):25-27.

[8] 唐岩,李延亮,李丽. 可控流变 PP 的制备[J]. 合成树脂及塑料, 2009,26(5):24-26.

[9] 古平,盛京,李延亮,等. 可控流变共聚 PP 的流变性能[J]. 合成树脂及塑料, 2007,24(1):59-63.

[10] 古平,李延亮,李丽,等.可控流变共聚 PP 的制备工

艺及力学性能[J]. 合成树脂及塑料, 2007,22(2):48-51.

[11] 张立红. 高流动抗冲击共聚聚丙烯开发进展[J]. 合成树脂及塑料, 2003,20(5):48-51.

[12] 烘定一. 聚丙烯—原理、工艺与技术[M]. 北京：中国石化出版社, 2005:473-475.

[13] 杨桂英. 过氧化物对共聚聚丙烯结构与性能的影响[D]. 天津：天津大学, 2006:30-45.

[14] 古平. 齐鲁高流动抗冲共聚聚丙烯的研究[D]. 天津：天津大学, 2006:37-40.

[15] 郁萍华. 纳米二氧化钛/聚丙烯复合材料的制备及性能研究[D]. 杭州：浙江理工大学, 2015:24-27.

[16] 谭洪生,于元章,谢侃,等. 可控流变抗冲共聚聚丙烯的相分离及增长模型[J]. 合成树脂及塑料, 2009, 26(6):14-17.

(责任编辑:刘国金)