

APAO 改性聚丙烯树脂的研究

苑会林 徐辉*

(北京化工大学材料科学与工程学院, 100029)

采用熔融共混挤出的方法, 对 3 种牌号的无定形 α -烯烃类共聚物 (APAO) UT3585, UT3280, UT2780 与聚丙烯 (PP) 共混进行了研究。通过对不同含量的 APAO 改性 PP 的研究发现: 随着 APAO 含量的增加, 共混物的屈服拉伸强度、断裂拉伸强度、撕裂强度、硬度、维卡软化点、热封温度均降低; 伸长率、熔体流动指数、韧性、热封性能、透明性、柔软性均增加; 冲击强度在一定的 APAO 含量范围内增加。其中, UT3280 改性 PP 效果最为突出。实验结果表明 APAO 是 PP 优良的新型改性剂, 经 APAO 改性后的 PP 可应用于高品质薄膜、片材等制品。

关键词: 无定形 α -烯烃类共聚物 聚丙烯 共混改性

聚丙烯 (PP) 是五大通用热塑性树脂中增长最快的品种之一, 世界各国 PP 的消费量很高。目前, 世界 PP 生产装置有 50% 是采用先进的本体聚合技术 (包括气相本体、液相本体和液相组合本体工艺技术), 而且均聚产品仍占主要地位^[1]。PP 的耐热性优于聚乙烯 (PE); 其熔点达 164℃ 左右, 可在 100~120℃ 下长期使用。PP 还具有优良的耐腐蚀性、电绝缘性, 它的力学性能 (包括拉伸强度、压缩强度、硬度) 均比高密度聚乙烯 (HDPE) 好, 而且还有很突出的刚性。PP 易加工成型, 大部分用于注射成型, 除生活用品外还可制造工业用制品 (如建筑、机械部件, 电工零件等); 也可用挤出和吹塑等成型方法生产薄膜、板材、管材和单丝等。

随着 PP 聚合技术及催化剂体系的发展, 使在聚合釜内制备共聚改性 PP、透明 PP 等产品已获得商品化。虽然采用聚合釜内改性方法可使 PP 高性能化, 但面对均聚 PP 亟待克服的缺点 (如成型收缩率较大, 低温易脆裂, 耐磨性不足, 热变形温度不高, 耐光性差, 不易染色等), 人们仍把改性的视角放在物理共混上。通过共混改性的方法可以开发不同用途的 PP 产品。目前, 主要是采用乙烯-丙烯-二烯烃三元共聚物、丁二烯-丙烯腈共聚橡胶、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯三元共聚物、氯化苯乙烯-丁二烯-苯乙烯三元共聚物、PE 等韧性材料或弹性材料进行共混改性, 生产 PP 合金。

无定形 α -烯烃类共聚物 (APAO) 是 1 种新型

的 PP 共混改性材料, 为丙烯与乙烯, 或者丙烯与 1-丁烯共聚形成的分子量较低的无定形烯烃类聚合物。其乙烯含量在 25% 以上, 且呈无规序列分布, 分子量在 5 000 左右, 似块胶状的具有自粘性的材料。该材料熔融后透明无色, 熔体粘度低, 冷却后呈白色。表 1 列出部分产品的性能参数和规格。

表 1 APAO 的性能参数和规格

共聚物	丙烯/乙烯 (低乙烯含量)	丙烯/乙烯 (高乙烯含量)	丙烯/ 1-丁烯
牌号	UT3280	UT3585	UT2780
乙烯含量/%	32	35	27
熔融粘度/Pa·s	8.0	8.5	8.0
针入度/dmm	15	40	30
环球法软化点/℃	146	129	110
固体密度/g·cm ⁻³	0.86	0.86	0.87
熔融密度/g·cm ⁻³	0.74	0.74	0.75
玻璃化转变温度/℃	-21	-35	-26

1 实验部分

1.1 实验原料

APAO (UT3585, UT3280, UT2780), 日本宇部公

收稿日期: 2000-03-09。

作者简介: 苑会林, 男, 1955 年生, 于 1988 年获北京化工大学硕士学位, 现留校任教, 主要从事聚合物的改性研究与制品开发。

* 现在中国科学院化学研究所工作。

司生产;PP(2401),北京燕山石油化工有限公司生产。

1.2 实验设备

Brabender PLD - 651 挤塑机,螺杆直径 30 mm,长径比 25 : 1; 塑料切粒机, SQ - 85; 平板压机, QLB - D; 拉力机, INSTRON 1121 2DM 25/91; 塑料球压痕硬度计, PHBi - 625A; 熔体流动指数测试仪, XRZ - 400 - 1; 热变形仪, SRX - I; 冲击强度测试仪, Ceast; 弯曲模量测试仪, Ceast; 塑料封接机, SF - 300。

1.3 配方

采用母粒法,先将相同质量的 PP 和 APAO 混合,配成 50% 的共混料母粒,然后将 APAO 母粒与 PP 用挤出机造粒。APAO 和 PP 的配比见表 2。

表 2 APAO 共混改性 PP 配比

APAO	用量/% (质量)				
UT3585	5	10	20	40	50
UT3280	5	10	20	40	50
UT2780		20			50

1.4 挤出造粒和挤片的工艺条件

挤出温度分别为:一区, 150℃; 二区, 190℃; 三区, 220℃; 四区, 220℃; 机头, 160℃; 转速为 24 ~ 50 r/min。

1.5 压片工艺

压片温度控制在 210 ~ 230℃, 三板温度一致。预热时不加压, 预热 5 min 后, 将压力增至 600 ~ 700 kPa, 然后放气, 再加压, 反复 2 ~ 3 次后, 将压力增到 800 ~ 900 kPa。加压与放气时间均为 5 min。从热压机取出后再进行冷压, 时间控制在 3 ~ 5 min。

2 结果与讨论

2.1 UT3585 改性 PP 的实验

UT3585 改性 PP 的实验结果如图 1 ~ 4 所示。

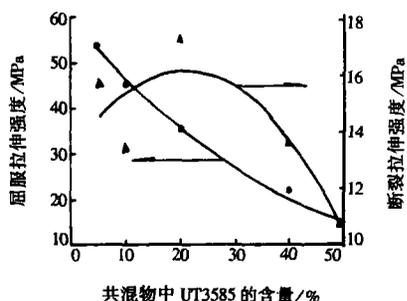


图 1 屈服拉伸强度、断裂拉伸强度与 APAO 含量的关系

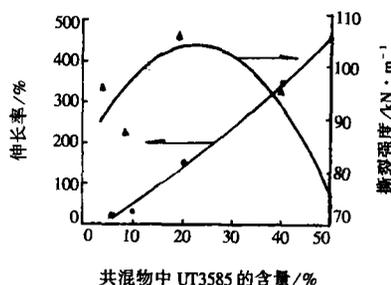


图 2 伸长率、撕裂强度与 APAO 含量的关系

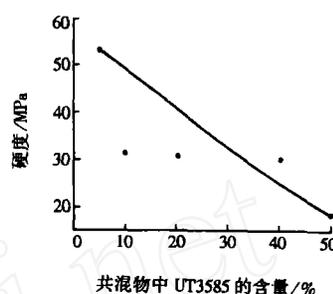


图 3 硬度与 APAO 含量的关系

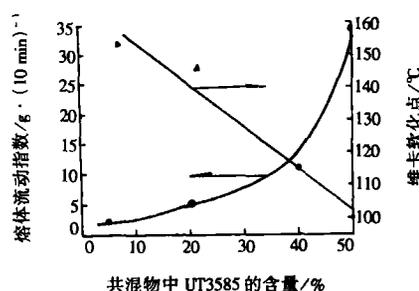


图 4 熔体流动指数、维卡软化点与 APAO 含量的关系

从图 1 ~ 3 可以看出, 共混物的屈服拉伸强度、硬度随着 APAO(UT3585) 含量的增加而减小, 伸长率随之升高。APAO 加入后的共混物一经受力, 首先产生塑性形变的是 APAO 粒子, 由它形变产生的热量进一步加剧整个共混物的塑性形变, 使屈服拉伸强度降低; 由于 APAO 是乙烯与丙烯的共聚物, 其分子量仅达数千, 远远低于 PP 的分子量, 它的加入, 破坏了 PP 的结晶性能, 降低了 PP 大分子之间的相互作用力, 从而使共混物的强度降低, 硬度降低, 伸长率提高。

从图 4 可以看出, 共混物的熔体流动指数随着 APAO 含量的增加而增加, 维卡软化点随 APAO 含量的增加而下降。这是由于 PP 本身的链结构比较紧密, 链运动困难, 随着小分子 APAO 的加入, 破坏了原有的聚集态结构, 使分子链变得松弛, 运动更容易。

用挤出膜进行热封实验,结果见表3。

表3 UT3585 改性 PP 挤出膜的性能

序号	1*	2*	3*	4*	5*
APAO的含量/%	50	40	20	10	5
热封性能	很好	良好	好	好	好
透明性	很好	良好	好	好	好
柔软性	很好	良好	好	好	好

由表3可知,共混膜的热封性能是比较优异的,热封温度显著降低,热封性能的变好与 APAO 的粘度有直接的关系。通过观察,共混膜的透明性和柔软性也极其优良。这可能是因为小分子 APAO 的加入,使 PP 的结晶度下降,球晶尺寸变小,因而透明性好;而 PP 链段运动容易直接导致材料的柔软性变好。

从实验结果中发现,断裂拉伸强度和撕裂强度在低 APAO 含量范围内均有所提高;但是,由于 APAO 添加量的增加,共混物的力学性能均明显下降,性能越来越趋于 APAO 的胶状性能,所以断裂拉伸强度和撕裂强度在一定添加量后呈迅速下降趋势。从微观结构上分析,APAO 已经从海岛结构的分散相转变成连续相。

2.2 UT3280 改性 PP 的实验

UT3280 改性 PP 的实验结果见图5~8。

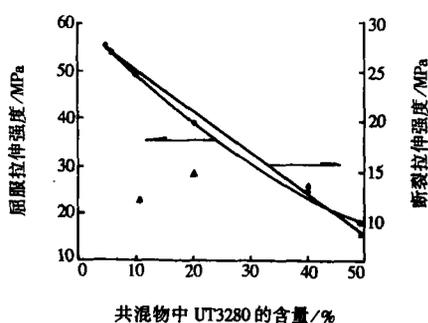


图5 屈服拉伸强度、断裂拉伸强度与 APAO 含量的关系

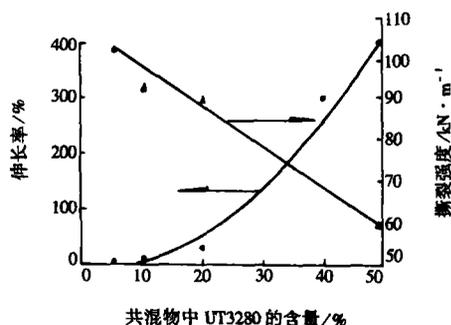


图6 伸长率、撕裂强度与 APAO 含量的关系

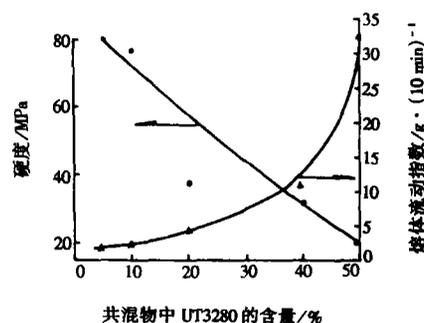


图7 硬度、熔体流动指数与 APAO 含量的关系

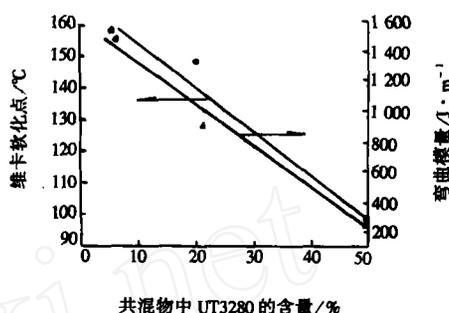


图8 维卡软化点、弯曲模量与 APAO 含量的关系

由图5~8可以看出,用 UT3280 改性 PP 的性能,改性规律基本与 UT3585 的改性规律相同。用 UT3280 改性 PP,在使其获得良好的冲击性能与弯曲模量的同时,仍能保持较高的拉伸强度、撕裂强度。

UT3280 的加入不仅改善了 PP 的常温冲击性能,而且使它的低温冲击性能也得到明显的提高(见表4)。UT3280 之所以能够改善 PP 的冲击性能,可能是因为 APAO 与 PP 熔融共混时,当 APAO 的含量小于某值时,PP 是连续相,而 APAO 是分散相;当受到外应力时,首先产生塑性形变的是 APAO 粒子,引发了“银纹”,并在它的周围支化,从而吸收大量的冲击能量;同时,由于大量的应力场的相互干扰,降低了“银纹”端的应力,阻碍了“银纹”的进一步发展,因而大大提高了材料的抗冲击性能。

表4 UT3280 改性 PP 的性能

序号	6*	8*	10*
UT3280的含量/%	50	20	5
悬臂梁缺口冲击强度/ J·m ⁻¹ (23℃)	19.0	42.1	18.6
(-40℃)	9.5	11.2	9.5
弯曲模量/MPa	228	892	1487

通过实验,还发现2种牌号的 APAO 与 PP 共混均可降低 PP 的软化点,提高其熔体流动指数。

可见, APAO 能使 PP 的加工性能进一步得到改善, 为在 PP 中增加无机填料含量提供了可能性。

同样, 对 UT3280 改性的 PP 薄膜也进行了热封实验。实验表明, 该薄膜的热封温度也降低了; 其透明性和柔软性优良, 且较之 UT3585 改性的 PP 薄膜更好。

2.3 UT2780 改性 PP 的实验

UT2780 改性 PP 的实验结果见表 5。

表 5 UT2780 改性 PP 的性能

序号	11 [#]	12 [#]
UT2780 的含量/%	50	20
屈服拉伸强度/MPa	11.82	31.84
断裂拉伸强度/MPa	8.44	17.06
伸长率/%	350	10
撕裂强度/ $\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$	73.00	115.56
硬度/MPa	16.87	48.15
熔体流动指数/ $\text{g} \cdot (10 \text{ min})^{-1}$	25.82	5.80
维卡软化点/ $^{\circ}\text{C}$	94	145
悬臂梁缺口冲击强度/ $\text{J} \cdot \text{m}^{-1}$ (23 $^{\circ}\text{C}$)	51.3	22.0
(-40 $^{\circ}\text{C}$)	7.0	10.0
弯曲模量/MPa	128	845

由表 5 中的数据可以看出, 用 UT2780 对 PP 进行改性得到的共混物, 其强度下降较大, 制得的产品可以用于对强度要求不高的场所。

3 APAO 改性 PP 的加工应用

经 APAO 改性的 PP 树脂可以用于制作多层共挤复合膜及片材, 且具有如下特征: (1) 不会发生颈缩; (2) 透明性和光泽度优异; (3) 柔软性和耐热性兼备; (4) “T” 塑成型和吹塑成型 (特别是水冷) 都能生产。

采用 3[#] 配方的共混改性料在国产 3 层共挤吹膜生产中用作复合膜的中间层 (设计中间层厚度占 80%, 内外层分别占 10%), 生产出了柔韧的、透明的、又能耐蒸煮消毒的薄膜。膜产品的物理性能见表 6。

用 APAO 改性后的 PP 树脂做中间层的复合膜, 其透明性和柔软性得到了明显改善, 用该膜经 121.5 $^{\circ}\text{C}$ 灭菌消毒后, 仍能维持良好的光学性能及柔软性。该膜可用于医疗、服装包装、保护用薄膜, 聚氯乙烯片材的替代品, 双向拉伸薄膜等。

需要指出的是: 该改性料生产的单层薄膜表

表 6 3 层复合膜产品的物理性能

测试项目	1 [#] 样品	2 [#] 样品
厚度/mm	0.137	0.036
屈服拉伸强度/MPa	纵向	8.24
	横向	8.19
断裂拉伸强度/MPa	纵向	23.29*
	横向	23.68*
伸长率/%	纵向	>560*
	横向	>560*
撕裂强度/ $\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$	纵向	0.097
	横向	0.072
透光率/%	91.8	91.9
雾度	3.7	3.9
光泽度	119	93.1

注: * 表示未拉断。

面具有粘性, 易于吸附灰尘, 并且焊接强度不高, 故不适宜单独做膜。

4 结论

a) 对于低含量 APAO 改性的 PP, 可明显地改善材料的抗冲击性能和韧性。其中, UT3280 的改性效果更为突出。当 UT3280 的含量为 20% 时, 常温悬臂梁缺口冲击强度可达 42.1 J/m, 低温悬臂梁缺口冲击强度可达 11.2 J/m。

b) APAO 可使 PP 的加工流动性得到改善, 随着 APAO 含量的增加, 其熔体流动指数增大, 维卡软化点降低。

c) APAO 可降低 PP 的热封温度, 增加透明度, 提高柔软性, 在多层膜的开发、应用方面适宜做内层材料。

d) APAO 的加入使 PP 的力学性能有所下降, 但采用 UT3280 改性 PP 时, 其力学性能下降不是很大, 可进一步开发。

参 考 文 献

- 合成树脂服务指南. 北京: 中国石化出版社, 1997
- 吴培熙, 张留城. 聚合物共混改性. 北京: 中国轻工业出版社, 1996
- 金日光, 华幼卿. 高分子物理. 北京: 化学工业出版社, 1991

(下转第 42 页)

堵塞。

4.3 及时正确调整切刀与模板间隙

为避免因切刀与模板间隙调整不当而造成的对产品外观质量的影响,造粒系统可采用如下操作方式。

(1) 开车前精确地调整刀片与刀盘之间的间隙。保证刀片与刀盘之间的间隙为 0.3 ~ 0.4 mm (用厚度计测量),然后利用锁环把轴承套机械地锁紧。

(2) 开车半小时后,由于温度约为 60℃ 的颗粒水和密封环与刀轴之间的摩擦热造成的温升,刀轴的自由端会膨胀 0.15 ~ 0.25 mm。应根据颗粒情况重新调整间隙,调整间隙可用塞尺测量。调整适当的间隙后,锁好锁紧手柄。进刀时应注

意,不能用力过猛,每次进 0.03 ~ 0.05 mm 即可,退刀也一样。重新调整间隙后,必须至少等待 10 min 并观察产品粒子情况后再做调整。

(3) 开车前检查切刀质量及切刀与模板的配合情况,并确定是否存在问题,如存在问题应及时更换或调整。正常运转时,切料机间隙应根据切料机与电机的电流值来调整。

(4) 开车前要充分进行拉料,保证模板模孔完全处于畅通状态。

5 结论

大庆 LDPE 装置实施了上述措施后,经过实践证明效果很好,产品粒子的外观有了明显改善,产品的销售量也有了较大提高。

The Measure for Improving Appearance Quality of Polyethylene Pellet

Sun Guifang

(PetroChina Company Limited Plastics Plant of Daqing Petrochemical Company, 163714)

Abstract

The cause influencing appearance quality of polyethylene pellet was analyzed. The countermeasure against the existing problem was presented, which was proved to be quite effective.

Key Words: polyethylene; product pellet; appearance; quality

(from page 29)

Study on Polypropylene Modified by Amorphous Poly(α - olefin)

Yuan Huilin, Xu Hui

(School of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, 100029)

Abstract

Homopolypropylene (HPP) was blended with 3 grades of amorphous poly(α - olefin) (APAO), respectively, which were a kind of low molecular weight random copolymers synthesized from propylene with ethylene or 1 - butylene. The toughness, flexibility, optical property, impact property of the polypropylene were improved by blending APAO, while the tensile strength, tensile modulus, Vicar soften temperature and surface rigidity were lowered with increasing the content of the APAO in the blend. Three - layer film (HPP/ PP - blend/ HPP, with ratio of 10/80/10) was prepared by coextruding with composite film process. The film showed good transparency, high toughness and low temperature heat - sealing ability. The experiment confirmed that the PP blend could be suitably used for the inner layer of the multiple - layer film or sheet for package.

Key Words: amorphous poly(α - olefin); polypropylene; blend modification