

高流动性、高抗冲聚丙烯-聚乙烯共聚物 CX9530 的开发应用

王辉,马国玉,曹欢

(中国石化股份有限公司天津分公司研究院,天津 300271)

摘要:阐述了高流动高抗冲共聚聚丙烯开发的意义与市场前景,介绍了高熔指高抗冲共聚聚丙烯的发展趋势.分析了 CX9530 冲击性能较差和收缩率大的原因,研究了通过添加聚丙烯成核剂,提高 CX9530 冲击性能和减小收缩率的解决方法。

关键词:共聚聚丙烯 高熔指 高抗冲 成核剂

中图分类号: TQ314.2 **文献标识码:** A

聚丙烯注塑制品已经在包装、运输、家电、汽车、办公、日常消费用品、医疗制品等领域得到广泛应用。近年来,随着聚丙烯(PP)生产工艺的提高,特别是新型高效催化剂及聚合工艺的改进,高流动性聚丙烯产品的开发和应用取得了很大进展。

采用高流动性聚丙烯,可使注射制品易成型加工,减少注射缺陷和废率。在制品加工生产过程中可降低加工温度、注射压力等,从而降低能耗,缩短制品的成型周期,提高制品产量。此外,由于树脂的流动性提高,可进行薄壁制品的生产,减少原材料的使用。

中国是世界洗衣机生产第一大国,年生产能力在 1 亿台以上,需共聚型抗冲击聚丙烯树脂 8 万 t/a。近年来,中国石化集团公司组织企业开

发洗衣机内桶专用料,多个牌号的产品已得到下游客户的认可,但产能较小,同时排产的牌号较多,年产这些高熔指牌号产品总量并不多,总量较少。中国国产高熔指共聚聚丙烯的开发虽然取得了一定的成绩^[4],但洗衣机专用料缺口仍然很大,大部分原料依靠进口。以国内洗衣机第一大生产商海尔为例,该公司在 2011 年高抗冲共聚聚丙烯年消耗总量约为 48 000 t,而熔融指数(MI)在 28~32 g/10 min 的消耗量占去年总量的 80%,主要用于生产洗衣机内桶及部件。

高熔共聚聚丙烯 CX9530,具有良好的刚韧平衡性能,优良的加工性和耐翘曲性能。高熔共

收稿日期:2012-08-15;修改稿收到日期:2012-12-27。

作者简介:王辉(1980-),工程师,主要从事聚丙烯的研究开发工作。

panesulfonic acid(AMPS)and *N*-allyl base oil amides(CON)were synthesized by free radical polymerization in the presence of $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8\text{-NaHSO}_3$ as initiator. The optimized conditions were built: $m(\text{AM}) : m(\text{AMPS}) = 9 : 1$, initiator was 0.4%, pH was 7, temperature was 40 °C and reaction time was 8 h. The structure of the copolymer was characterized by IR. The intrinsic viscosity number of the copolymer was about 621 mL/g. The AM/AMPS/CON copolymer solution viscosity retention rate were about 36.67%, 48.24%, 41.75% when the concentrations of NaCl, MgCl_2 , CaCl_2 were 12 000 mg/L, 1 200 mg/L, 1 200 mg/L, respectively. The viscosity retention rate was 43% when the temperature was up to 120 °C.

Key words: ternary copolymer; 2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid; *N*-allyl base oil amides; salt resistance; temperature resistance

聚聚丙烯 CX9530 在下游洗衣机企业已得到客户的认可。完全可以替代国外同类产品。中沙(天津)石化有限公司新建 45 万 t/年聚丙烯装置采用 LBI 公司 Spherizone 技术,产能达到 45 万 t/年,CX9530 的产能完全可以满足下游用户的需求。所以,高熔共聚聚丙烯 CX9530 在洗衣机行业拥有广阔的发展前景。

笔者结合中沙(天津)石化有限公司 Spherizone 技术进行高流动性共聚聚丙烯 CX9530 的开发和应用。

1 实验部分

1.1 实验原料

高流动性共聚聚丙烯 CX9530,中沙(天津)石化有限公司;市售高流动共聚聚丙烯(国产料 1);市售高流动共聚聚丙烯(国产料 2);市售韩国高流动共聚聚丙烯(国外料);聚丙烯成核剂 A,市售无机物成核剂;聚丙烯成核剂 B,市售纳米无机物成核剂;聚丙烯成核剂 C,市售纳米橡胶成核剂;聚丙烯成核剂 D,市售纳米复配成核剂。

1.2 实验仪器

WSDB-12 双螺杆挤出机,南京瑞亚高聚物装备有限公司;SHR-50 高速混合机,北京市塑料机械厂;WSDB-12 干燥机,广州文穗塑料机械有限公司。

1.3 测试方法

1.3.1 ^{13}C NMR 表征

采用 Bruker 公司的 400 M 核磁共振谱仪,将约 200 mg 聚合物用 0.5 mL 氘代邻二氯苯溶解后,在设定的条件下测定均聚物样品的等规度以及共聚物样品中的共聚单体的含量、三单元组序列浓度等结构信息。

1.3.2 相对分子质量及分布表征

采用 Polymer Laboratory 公司的 PL-GPC 220 型高温凝胶渗透色谱仪测定试样的相对分子质量及相对分子质量分布,以 1,2,4-三氯苯为溶剂,溶液浓度为 1.0 mg/ml。测试温度 150 °C,溶液流速为 1.0 ml/min。

1.3.3 动态流变行为及流变多分散指数 PI 表征

将树脂样品在 200 °C 下模压成 2 mm 厚的薄片,采用美国 Rheometric Scientific Inc 的 ARES 流变仪(高级流变仪扩展系统)在 190 °C、氮气保护下进行动态频率扫描,测定试样的储能模量、耗能模量及复数黏度随频率的变化,根据交点模量

G_c (即 $G_c = G' = G''$) 计算流变多分散指数 PI。

1.3.4 球晶形态观察

采用德国蔡司公司 AxioImager Alm 型偏光显微镜,英国 Linkam 公司 THMS600 型热台。在热台上 220 °C 熔融后,以 10 °C/min 降温,以 50X 物镜观察并记录动态结晶行为。降温结晶完成后的样品再以正交偏光方法观察并记录图像。

1.3.5 拉伸性能测定

采用 CMT4503 型微机控制电子万能试验机(深圳新三思材料检测有限公司),按 GB/T 16421—1996 标准测试,拉伸速率 100 mm/min。试样长度 74.66 mm;宽度 10.30 mm;厚度 2.03 mm。

1.3.6 弯曲性能测定

采用 CMT4503 型微机控制电子万能试验机,按 GB/T 9341—2000 标准测试,速率 5 mm/min,试样长度 79.81 mm;宽度 10.30 mm;厚度 4.17 mm。

1.3.7 缺口冲击强度测定

采用 XJU-22 型简支梁冲击强度测试仪(承德金建检测仪器有限公司),按 GB/T 1043—93 标准测试,试样长度 79.90 mm;宽度 9.98 mm;缺口剩余厚度 3.60 mm。

1.3.8 二甲苯可溶物含量测定

采用 CRYSTEX 二甲苯可溶物分析测试仪(西班牙 POLYMERCGAR 公司)测出试样溶液的红外吸收峰的数据,并通过换算得到二甲苯可溶物含量。

1.3.9 二甲苯可溶物中乙烯含量测定

在 CRYSTEX 上加装了红外 IR4 组成检测器,由于增加了 IR4 红外检测器,可以提供不同波长的红外线,检测 4 种波长的信号可以得到叔碳数量,从而计算出乙烯含量。

1.3.10 原样乙烯含量测定

采用 IR200 型红外检测器(尼高利公司),通过测量试样中乙烯链段的吸光度,然后进行数据处理,得到乙烯含量。

1.3.11 特性黏度测定

在 CRYSTEX 上加装黏度检测器,黏度测试根据一点法公式原理(相关标准 NIST1475)即 Soloman-Gatesman 公式,通过黏度标定 C,并将两个串联毛细管的压力比换算成相对黏度,最终计算出特性黏度。

1.4 实验过程

将成核剂及其他助剂以一定比例加入到共聚聚丙烯 CX9530 粉料中,经高速混合机高速混合 5 min,通过双螺杆挤出机挤出造粒。温度为 190~220 °C 转速;500 r/min。研究不同成核剂对共聚聚丙烯 CX9530 力学性能及加工性能的影响。

2 结果与讨论

高熔指高刚性共聚聚丙烯在下游主要用作注塑成型制品,现在这种用途的市场需要的是高性能的聚丙烯树脂。高性能的抗冲共聚聚丙烯的发展有两个趋势。第一个趋势是提高聚合物的熔体流动指数(MI),这样有利于缩短成型周期,降低能耗,可制做大型薄壁制品。传统的 MI 为 10~15 g/10 min 的注塑牌号正在被 MI 为 25~35 g/10 min 替代。第二个趋势是改善抗冲共聚物的刚性和冲击强度平衡。在满足抗冲击性能要求的同时,刚性若能提高,可降低制品的厚度^[1]。

中沙公司共聚聚丙烯 CX9530 在下游的一大主要用途是用作洗衣机专用料。洗衣机是高流动性共聚聚丙烯用量最集中的家电产品,其中洗衣机内桶、外壳、盖板、底座、脱水桶、涡轮等部件均采用嵌段共聚聚丙烯注射成型生产。用于全自动、半自动洗衣机外壳替代金属已成为一种发展趋势。随着洗衣机行业生产技术的发展,尤其是半自动双缸洗衣机生产技术问世以来,洗衣机内桶及外壳逐渐向着结构设计多功能、形状复杂、大型薄壁化、质量轻的方向发展^[2]。随着洗衣机向大容量发展,现在的双缸洗衣机内桶外观尺寸为 600 mm×500 mm×400 mm,壁厚为 1.8~2 mm,质量为 5.5 kg,洗衣机外壳的尺寸更大。为满足注射成型加工的需要,洗衣机用聚丙烯树脂的熔体流动速率达到 26~30 g/10 min。中沙(天津)石化有限公司聚丙烯装置于 2010 年初开车成功,2010 年底生产出合格的高流动共聚聚丙烯 CX9530。高流动共聚聚丙烯 CX9530 在下游洗衣机企业如合肥三洋荣事达公司,美的集团,小天鹅集团,海尔公司等进行使用时,基本可以满足厂

家的需要。但也出现一些问题,与国内外同类型产品比较,还存在收缩率大,易翘曲变形等问题。

2.1 国内外同类型产品典型值及对比

国内外同类型产品的对比见表 1。从表 1 可知,CX9530 与国内外同类产品相比,熔指与刚性相差不大;但常温和低温冲击强度,优于国产料 2,与国外料和国产料 1 相比相差较大。CX9530 收缩率较大,明显不如国外料和国产料 1,但是优于国产料 2。

表 1 国内外同类型产品典型值

测试项目	CX9530	国产料 2	国外料	国产料 1
密度/(g·cm ⁻³)	0.895	0.893	0.898	0.896
MFR/(g·10 min ⁻¹)	29.4	28	30	29
简支梁缺口冲击强度 kJ/m ² (23 °C)	13	12	15	15
简支梁缺口冲击强度 kJ/m ² (-20 °C)	8	7.2	9.5	8.5
弯曲模量/MPa	1 322	1 100	1 310	1 355
拉伸屈服应力/MPa	23	21.8	25.1	22.3
收缩率(横向),%	1.7	1.8	1.4	1.4
收缩率(纵向),%	1.5	1.8	1.3	1.4

2.2 微观结构表征

从微观结构分析 CX9530 与国产料、国外料的不同,分析其抗冲击性能不足和收缩率较大的原因。

2.2.1 相对分子质量分布测试分析

4 种聚丙烯的相对分子质量分布见表 2。从表 2 可知,CX9530 的相对分子质量分布要比国外料和国产料 1 要宽,略低于国产料 2。树脂相对分子质量分布的加宽有助于刚性的提高,同时还能保证树脂具有较好的加工性,在高剪切速度下具有较低的黏度,同时提高流动性可通过提高螺杆剪切速度来实现。与同类牌号相比,CX9530 拥有较适宜的相对分子质量分布,这样即保证了 CX9530 有较好的加工流动性,又具有优良的力学性能。这与下游客户反映的 CX9530 加工性能较好结果相一致。

表 2 相对分子质量分布分析结果

	PD	M _p	M _n	M _v	M _w	M _z	M _z +1
国产料 1	5.501 3	148 400	45 853	210 900	252 249	802 404	1 916 692
国产料 2	7.424 8	100 299	38 633	222 523	286 844	1 370 478	3 310 468
国外料	5.015 5	128 457	40 084	171 585	201 043	531 452	1 014 778
CX9530	6.626 4	108 941	33 242	180 137	220 276	784 988	1 838 075

2.2.2 分子序列结构测试分析

共聚物的序列结构决定着材料的韧性。乙烯与丙烯节点的存在表明乙烯与丙烯发生了共聚,乙烯含量及乙丙节点含量高,则材料的韧性好,冲击强度高。表3为4种聚丙烯的分子序列分布。从表3可知: CX9530的[E]链段含量最高,达到12.97%,高于国外料的8.77%,也高于国产料,这和二甲苯可溶物测试结果是一致的。从二单元和三单元的序列结构看, CX9530中乙烯以单分子嵌入PP链段的PEP组分含量高于国内外对比料,说明在PP长链分子中,嵌入了无数个分子级乙丙橡胶单元,乙烯的嵌入,则PP主链的无规性增强。C—C链结可自由旋转,材料受外力冲击时,这种柔性的链节,可以通过构象上的变化吸收冲击能量,因此含分子级乙丙橡胶PP长链是对冲击性能贡献最大的部分。由于乙烯含量较高, CX9530中在代表乙烯长链的[EEE]三单元序列结构中,链段数量也高于对比试样,这说明CX9530中可能含有较多的聚乙烯长链段。当聚乙烯长链段较多时,橡胶内部的包藏结构较多,对提高产品的冲击韧性不利,但利于产品的刚性,并有利于消除高抗冲共聚聚丙烯的应力发白问题。

表3 分子序列分布分析结果 %

	CX9530	国产料1	国产料2	国外料
单体含量				
[E]	12.97	10.91	12.59	8.77
[P]	87.03	89.09	87.41	91.23
二单元序列				
[EE]	9.08	7.53	8.81	5.53
[PE]	7.78	6.76	7.56	6.48
[PP]	83.14	85.71	83.62	87.99
三单元序列				
[PEP]	1.81	1.78	1.77	1.69
[PEE]	4.15	3.20	4.03	3.09
[EEE]	7.01	5.93	6.80	3.99
[EPE]	2.14	1.60	1.98	1.54
[PPE]	3.49	3.56	3.60	3.39
[PPP]	81.39	83.94	81.82	86.30

注:[E]—乙烯单元,[P]—丙烯单元;数据均为摩尔分数。

2.2.3 乙烯含量和特性黏度测试分析

4种聚丙烯的加工抗冲样常规分析结果见表4。从表4可以看出:1)这4种聚丙烯的熔融指数相差不多,特性黏度数据显示国外料的最小,其次是CX9530,特性黏度最大的是国产料1,但黏度基本相近。特性黏度间接反映了相对分子质量的大

小,与熔融指数测试结果基本一致。2)从二甲苯可溶物和二甲苯可溶物中乙烯含量的表征数据来看,国产料1和国外料较高, CX9530其次,国产料2最小。CX9530的二甲苯可溶物乙烯含量高于国产料2,低于国产料1和国外料,共聚物中二甲苯可溶物含量和二甲苯可溶物中乙烯含量越高,代表共聚聚丙烯中橡胶相含量越高,橡胶相含量是影响聚丙烯抗冲击性能的关键因素之一,橡胶相含量越高,聚丙烯的抗冲击性能就越好。所以CX9530的但常温和低温冲击强度,优于国产料2,与国外料和国产料1相比稍有差距,这与表1的测试结果相吻合。

表4 加工抗冲样常规分析结果

物料	熔融指数	摩尔分数, %			特性黏度 / (dL · g ⁻¹)	
		二甲苯可溶物	原样乙烯	乙烯可溶物	原样	可溶物
CX9530	29.4	20.1	10.1	38.9	1.60	3.70
国外料	30.0	16.2	6.2	39.1	1.47	4.50
国产料2	28.3	16.5	7.2	33.4	1.90	2.81
国产料1	28.6	19.1	8.4	39.1	1.93	4.22

2.2.4 DSC 测试分析

对这4种聚丙烯进行DSC测试(图1~图4),分析其结晶温度和结晶焓,结果见表5。

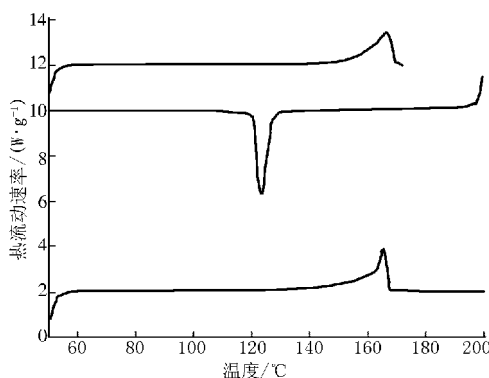


图1 国产料2的DSC谱

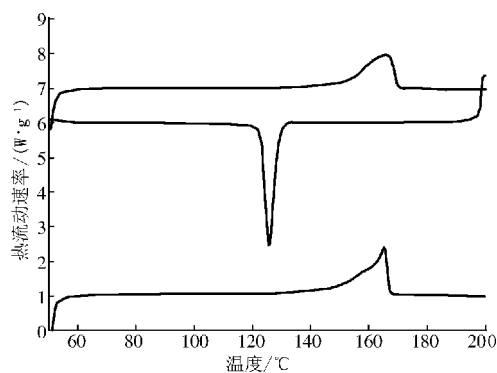


图2 CX9530的DSC谱

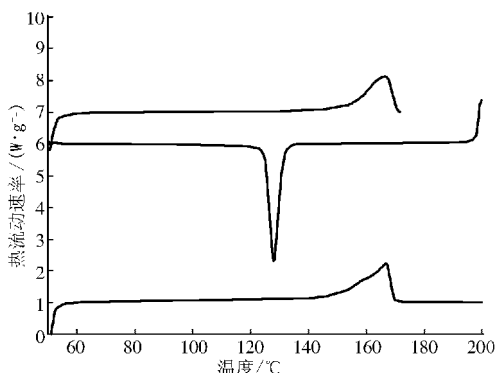


图 3 国外料的 DSC 谱

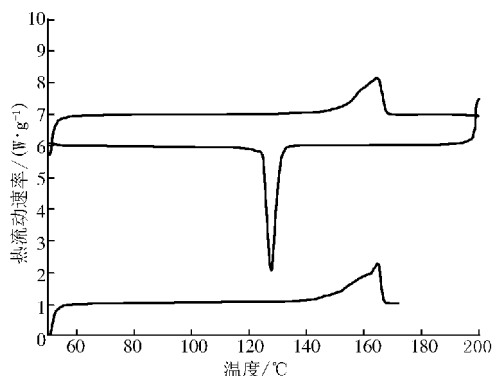


图 4 国产料 1 的 DSC 谱

表 5 DSC 测试结果

牌号	熔融温度/°C	结晶温度/°C	熔融 $\Delta H/(J \cdot g^{-1})$
CX9530	164.9	125.1	85.8
国外料	166.0	128.0	86.1
国产料 1	164.5	127.6	83.2
国产料 2	166.5	123.1	87.3

从图 1~图 4 和表 5 可以看出, CX9530 结晶温度低于国产料 1 和国外料, 好于国产料 2。结晶温度低, 结晶速率不快, 这是造成制品易翘曲变形, 收缩率大的主要原因。聚丙烯是一个半结晶聚合物, 结晶速率较慢。在正常情况下, 聚丙烯在形成制品后仍会缓慢结晶, 结晶完成后制品的尺寸会有微小变化, 有些制品还会因为平行收缩率和垂直收缩率的不一致性而产生翘曲变形。所以, 聚丙烯结晶温度越高, 结晶速率越快, 聚丙烯制品收缩率就会变小, 也不容易发生翘曲变形。

2.2.5 偏光显微镜测试结果

对这 4 种聚丙烯进行偏光显微镜观察(图 5), 分析其球晶大小和数量。

从图 5 可以看出: CX9530 和国产料 2 球晶大, 而且数量少; 国产料 1 和国外料球晶小数量多。可以判断出国产料 1 和国外料加有成核剂, CX9530 和国产料 2 未加成核剂。聚丙烯结晶时球晶一直生长直至遇到另一晶体为止, 这样球晶

的尺寸就取决于成核中心的密度及数量。加入的成核剂作为异相核心先于聚丙烯熔体结晶, 形成分散均匀且直径仅有 1 微米的纤维状网络, 该网络的表面即为结晶成核中心, 因而提高了成核密度, 使生成的球晶极度均一细化, 可以明显地改善力学性能, 尤其是刚性和抗冲击性能。

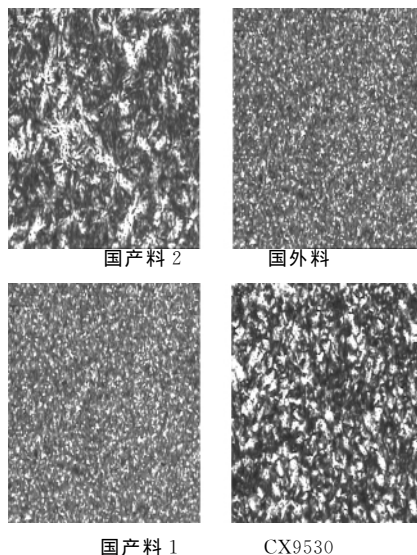


图 5 4 种共聚聚丙烯球晶大小和数量照片

2.3 成核剂对 CX9530 的改性

通过微观结构的测试和分析比较, 要提高 CX9530 的抗冲击性能和结晶温度、结晶速率, 需要加入成核剂。从市场上选取了 4 种成核剂, 与 CX9530 粉料共混造粒, 测试这 4 种成核剂对 CX9530 的影响, 结果见表 6。

表 6 成核剂对 CX9530 的改性结果

测试项目	CX9530	CX9530 +A	CX9530 +B	CX9530 +C	CX9530 +D
熔融指数/ ($g \cdot 10min^{-1}$)	29.4	29.2	29.3	29.3	29.4
简支梁缺口冲击 强度 kJ/m^2 , (23 °C)	13	12	13	14	15
简支梁缺口冲击 强度 kJ/m^2 , (-20 °C)	8	7.2	8.5	8.9	9.5
弯曲模量/MPa	1 322	1 300	1 250	1 356	1 455
拉伸屈服应力/ MPa	23	21.8	25.1	23.1	22.3
横向收缩率 (TD), %	1.7	1.7	1.5	1.6	1.4
纵向收缩率 (MD), %	1.5	1.6	1.6	1.6	1.4
各向同性收缩 指数(MD/TD)	0.88	0.94	1.06	1	1

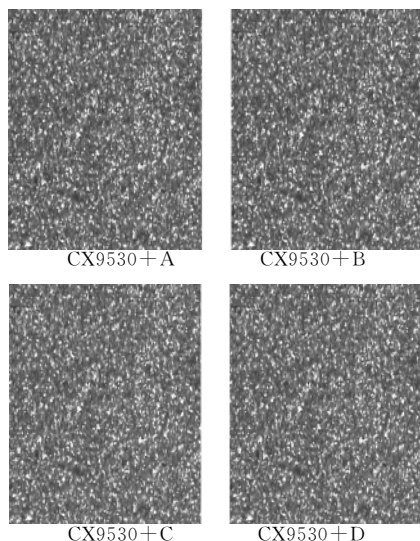


图6 CX9530添加成核剂的结晶大小及数量照片

从表6可以看出,在加入了成核剂后,CX9530的力学性能都有一定的增长。从图6可以看出:4种成核剂都可以在聚丙烯中形成大量小而致密的球晶。聚丙烯结晶生成的球晶数量对,体积小,有利于材料刚性和韧性的提升。但是成核剂D不仅有良好的力学性能,还有较小的收缩率和防翘曲变形能力,是CX9530较为适用的成核剂。

2011年,中沙(天津)石化有限公司采用成核剂D生产的高熔指共聚聚丙烯CX9530在下游知名厂商海尔公司和合肥三洋荣事达电器公司,美的集团使用,完全满足客户使用要求;CX9530已得到客户的认同,已大量采购。原有的CX9530

收缩率大,翘曲变形和冲击性能差等问题,通过添加成核剂D的方法,已得到圆满解决。

3 结论

a. 高熔共聚聚丙烯CX9530在添加聚丙烯成核剂后,韧性和刚性都有所提高,收缩率减小。

b. 高熔共聚聚丙烯CX9530在添加聚丙烯成核剂D后,韧性和刚性比添加其他3种成核剂性能优异,收缩率最小。经下游客户使用添加聚丙烯成核剂B的高熔共聚聚丙烯CX9530,性能完全满足客户的生产要求。聚丙烯成核剂D为高熔共聚聚丙烯CX9530的最佳成核剂。

c. 高熔共聚聚丙烯CX9530相比其他竞争牌号,熔指较高,性能稳定,易于加工;而且,CX9530刚性和韧性已达到和超过国内外同类产品的性能,远高于客户需求。从市场需求分析,该产品前景广阔。

参 考 文 献

- [1] 刘志芳,王灵肖.高流动性共聚聚丙烯的开发与应用现状[J].中国塑料,2006,20(1):12-16.
- [2] 韩明哲.高流动性抗冲共聚聚丙烯树脂的开发[J].合成树脂及塑料,2007,24(6):10-13.
- [3] 李智全.洗衣机内桶专用树脂HHP3的开发[J].广东化工,2003,(3):57-60.
- [4] 陈静.上半年洗衣机销量增长24%高端趋势明显.上海:中国证券报,2009-7-6.

DEVELOPMENT AND APPLICATION OF HIGH FLUIDITY AND IMPACT COPOLYMER PP-PE CX9530

Wang Hui, Ma Guoyu, Cao Huan

(The Research Institute of Tianjin Branch of SINOPEC Co. Ltd., Tianjin 300271, China)

Abstract: Significances, market prospects and trends for the development of the high fluidity and impact copolymer PP were presented. The reasons for poor impact properties and high shrinkage of CX9530 were analyzed. The method to improve the impact properties and reduce shrinkage of CX9530 by adding polypropylene nucleating agent was investigated.

Key words: propylene-ethylene copolymer; high fluidity; high impact; nucleating agent