

高模量聚丙烯管材料的结构与性能

杜 斌¹ 陈商涛¹ 王宇杰¹ 彭占录² 张凤波¹ 王艳芳¹

(1. 中国石油石油化工研究院, 北京 102206; 2. 中国石油抚顺石化分公司, 抚顺 113006)

摘 要 采用升温淋洗分级(TREF)方法对高模量聚丙烯管材料进行了分级, 并应用凝胶渗透色谱(GPC)、傅立叶变换红外光谱(FT-IR)、结晶淋洗分级(CEF)和差示扫描量热(DSC)等方法研究了其组成、序列结构与相对分子量及分布。结果表明: 材料由高规整度的均聚聚丙烯、含有少量乙烯链段的聚丙烯、含乙烯和丙烯长链段的乙丙共聚物和乙丙无规共聚物组成。均聚聚丙烯含量最高, 为材料的主要组成部分, 提供了材料的刚性; 乙丙无规共聚物组分分子量较大且分布较宽, 构成了材料的橡胶相, 保证了材料的抗冲强度; 含乙烯和丙烯长链段的共聚物含量较低, 但对材料性能的提高起到了重要作用。

关键词 高模量聚丙烯管材料, 抗冲性能, 分级, 均聚聚丙烯, 乙丙共聚物

Structure and property of high modulus polypropylene pipe material

Du Bin¹ Chen Shangtao¹ Wang Yujie¹ Peng Zhanlu² Zhang Fengbo¹ Wang Yanfang¹

(1. PetroChina Petrochemical Research Institute, Beijing 102206;
2. PetroChina Fushun Petrochemical Company, Fushun 113006)

Abstract The high modulus polypropylene pipe material was fractionated by temperature rising elution fraction (TREF). The composition, sequence structure, and molecular weight and distribution were studied by gel permeation chromatography (GPC), fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), crystallization elution fractionation (CEF) and differential scanning calorimetry (DSC). The results indicated that the resin was composed of high regularity homo-polypropylene, polypropylene with a small amount of ethylene segment, ethylene-propylene copolymer with long segment of ethylene and propylene and ethylene-propylene random copolymer. Homo-polypropylene had the largest amount and it was the main component, which provided the rigidity of the material. Ethylene-propylene random copolymer constituted rubber phase of the resin and ensured impact strength, which had large molecular weight and broad distribution. The copolymers with long segment of ethylene and propylene had low content, but they played an important role in improving the properties of materials.

Key words high modulus polypropylene pipe material, impact property, fraction, homo-polypropylene, ethylene-propylene copolymer

近年来,国内城市化进程的高速增长给环境带来了前所未有的压力,特别是水资源的管理。一个最显著的特征就是城市建设使得污水排放和雨水收集越来越复杂和困难。因此,国家对城市埋地排水排污管网建设日益重视,提出了建设海绵城市的规划。这为塑料排污排水制品的发展提供了广阔的空间,包括排污排水管道和雨水收集盒等,这些不同类型的制品,都可以用高模量聚丙烯(PP-B)管材料来制造,新型的高模量 PP-B 材料不仅具有更高的模量,而且能保持优异的抗冲性能,能高质量的应对苛刻的埋地排水排污环境。还可以生产更大口径的管道或者更复杂的结构,并且可以在达到同样性能条

件下减少壁厚,具有优异的长期耐用性能,因而高模量 PP-B 材料在市场上极具竞争优势。

目前国外已经成功开发出高模量 PP-B 排水管专用料,比传统的聚乙烯产品具有更优的性能和更好的性价比。聚丙烯排水管道在欧洲已经拥有近 10 年的生产和使用经验,而国内尚未开发出相应的专用料。因此研究高模量 PP-B 材料的结构与性能关系,找到影响管材性能的关键结构因素,对于国内开发高模量 PP-B 树脂有重要意义。目前,关于高模量 PP-B 树脂的结构与性能研究报道较少^[1-5],且大多数报道仅关注材料特点性能,缺少对其结构的细致剖析。高模量 PP-B 树脂属于多相多组分材

料,其组成结构较为复杂,因此本研究利用升温淋洗分级(TREF)方法对高模量 PP-B 材料的组成进行分级,利用凝胶渗透色谱(GPC)、傅里叶变换红外光谱(FT-IR)、结晶淋洗分级(CEF)和差示扫描量热(DSC)等手段对各级分的结构和组成进行细致地分析和表征,并结合高模量 PP-B 材料的性能进行对比分析,从而为材料的开发提供指导。

1 实验部分

1.1 主要原料与设备

高模量聚丙烯 PP-B 专用树脂,编号为样品 A,进口。

电子万能试验机(Z010 型),德国 Zwick 公司;摆锤冲击试验机(CEAST 9050 型),美国 Instron 公司;动态力学分析仪(DMA,300 型),法国 Metravib 公司;升温淋洗分级制备装置(PREP C20 型),西班牙 Polymer Char 公司;傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR,Nicolet 6700 型),美国 Thermo Scientific 公司;高温凝胶渗透色谱仪(GPC,PL GPC220 型),英国 PL 公司;结晶淋洗分级仪(CEF 型),西班牙 Polymer Char 公司;差示扫描量热仪(DSC,204F1 型),德国耐驰公司。

1.2 测试与表征

采用电子万能试验机测试样品的拉伸性能(GB/T 1040—2006 标准)和弯曲性能(GB/T 9341—2008 标准);采用摆锤冲击试验机,按 GB/T 1043.1—2008 标准测试样品的冲击性能;采用动态力学分析仪测试样品的动态黏弹谱图,选用三点弯曲夹具模式,程序升温,以 $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率从 -90°C 升温至 100°C ,其中测试频率为 10Hz ,振幅为 $20\mu\text{m}$,动态力为 2N 。

采用升温淋洗分级制备装置结晶分级,将约 6g 聚合物在 160°C 溶解于邻二氯苯中,以 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 160°C 保持 200min ,确保试样全部溶解;以 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 降至 100°C ,稳定 60min 后以 $1^{\circ}\text{C}/\text{h}$,降至 30°C ,保持 1h 后,过滤淋洗收集级分,收集级分的温度分别为 30°C 、 60°C 、 90°C 、 100°C 、 110°C 、 117°C 、 122°C 和 130°C 。所得各级分的淋洗液经旋转蒸发溶剂后,加入适量甲醇后沉淀、过滤、洗涤,所得级分真空干燥至恒重。

采用 FT-IR 测试样品的乙烯含量,光谱扫描范围为 $5000\sim 400\text{cm}^{-1}$,分辨率 16cm^{-1} ,以 $760\sim 690\text{cm}^{-1}$ 区间的特征吸收峰作为定量依据,根据利用核磁结果绘制的标准曲线即可得到乙丙共聚物

中的乙烯含量。

采用 GPC 测定试样的相对分子量及其分布情况,仪器配备 3 根 mixed-B 色谱柱,测试温度为 160°C ,1,2,4-三氯苯为溶剂(为防降解加入质量分数为 0.05% 的 BHT 作为抗氧剂),流速 $1.0\text{mL}/\text{min}$ 。

采用结晶淋洗分级仪得到结晶淋洗分级曲线,将约 16mg 样品在 160°C 溶解于邻二氯苯 100min 后,以 $30^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 降至 95°C 稳定后,以 $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 降温结晶至 35°C ,同时液相泵以 $0.05\text{mL}/\text{min}$ 的速度缓慢冲洗柱子,待结晶结束后,以 $4^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、 $1\text{mL}/\text{min}$ 的速度开始升温淋洗至 140°C ,红外检测器记录下淋洗过程样品信息,得到结晶淋洗分级曲线。

采用 DSC 测定样品的熔融温度,从 30°C 以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度升温到 200°C ,保温 5min 以消除热历史,随后以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度降温到 30°C ,再以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率二次升温到 200°C ,得到熔融温度(T_m)。

2 结果与讨论

2.1 基本性能分析

样品 A 的力学性能见表 1。由表 1 可知,高模量 PP-B 材料不仅具有高模量(可达 1550MPa),而且能保持优异的抗冲性能,因而由其制成的埋地排水管道具有更高的环刚度,且其单位长度质量也更轻,同时具体足够的抗外压能力。高模量 PP-B 材料的优异性能与其分子结构密切相关,在一定的乙烯含量下,PP-B 可以形成海岛型两相结构:PP-B 相带来优异的刚性,而乙丙橡胶相增加了材料的抗冲能力。

表 1 样品 A 的力学性能

	拉伸屈服 强度/ MPa	拉伸弹性 模量/ MPa	弯曲模量/ MPa	缺口冲击强度/ ($\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}$)	
				23°C	-20°C
样品 A	28	1300	1550	59	6

图 1 为样品 A 的 DMA 谱图。由图可知,

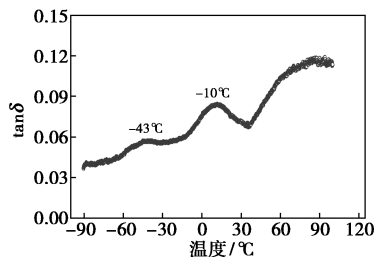


图 1 样品 A 的 DMA 谱图

—30~—60℃的转变乙丙橡胶相组分的玻璃化转变,0~—30℃的转变体系均聚聚丙烯相的玻璃化转变,该损耗峰较宽说明存在有不同丙烯序列长度的链段,80~100℃的转变是均聚聚丙烯相的 α 松弛,由晶区与非晶区界面的受限中间相的分子链段运动引起^[6]。

2.2 组成与结构

DMA 的结果显示了高模量 PP-B 材料的多相多组分体系,为进一步更详细了解各组分的组成与结构,利用 TREF 方法对样品 A 进行分级,得到 8 个不同淋洗温度下的级分,测试各个级分的乙烯含量、分子量及分布情况,结果见表 2。将 TREF 和 GPC 交叉分级的数据结合在一起,得到样品分子量-淋洗温度-含量的三维图(图 2)和等高图(图 3),可更加直观清晰地观察样品的组成结构信息。由图可知,30℃和 117~122℃的级分含量较多,而其他温度下的级分含量均较少;100℃以下级分的分子量随淋洗温度升高而降低,且分子量分布都较宽,均为乙丙共聚物;100℃以上级分的分子量随淋洗温度升高而增加,分子量分布均较窄,基本为均聚聚丙烯或者乙烯含量很低的丙烯共聚物。宽分子量分布的橡胶组分增韧效果好于窄分布^[7]的,而均聚聚丙烯相对较高的分子量对保持材料的刚性有利。另一个影响抗冲性能的重要因素是橡胶相与聚丙烯相的特性黏数比,即其相对分子质量之比。据研究^[8-10]报道,对于多反应器工艺生成的多相共聚物来说,随着橡胶相与均聚聚丙烯特性黏数比的增加,橡胶相在聚丙烯中分散的平均粒径呈先增大后减小的趋势,材料的抗冲击性能则先降低后增大。因此样品 A 的橡胶相级分与均聚聚丙烯相级分的相对分子质量之比利于其抗冲性能的提高。

表 2 样品 A 的 TREF 分级数据

级分	淋洗温度/℃	质量分数/%	乙烯含量/%	$M_w/\times 10^4$	$M_n/\times 10^4$	M_w/M_n
1	30	15.7	43.5	75.4	15.2	5.0
2	60	1.3	42.0	36.7	3.5	10.5
3	90	1.3	36.1	24.7	3.2	7.7
4	100	2.7	26.8	13.3	1.4	9.5
5	110	3.8	2.2	12.6	7.0	1.8
6	117	18.8	0.5	27.8	10.6	2.6
7	122	50.1	0.0	36.8	20.4	1.8
8	130	6.3	0.0	78.7	33.8	2.3

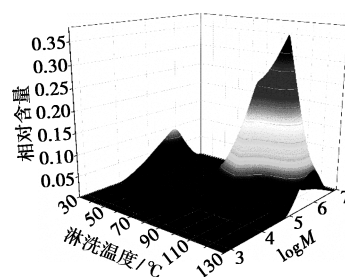


图 2 样品 A 的 TREF-GPC 交叉分级三维图

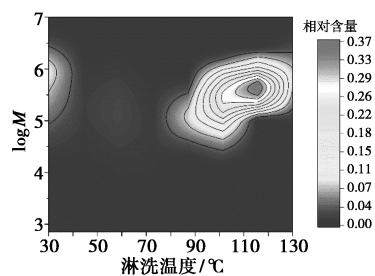


图 3 样品 A 的 TREF-GPC 交叉分级等高图

为进一步了解各级分的序列结构组成,对每一分离出来的级分用结晶淋洗分级(CEF)进行分析,得到 TREF-CEF 交叉分级的结果,见图 4。由图可知,30℃级分全部为不能形成结晶的组分,以无规乙丙共聚的橡胶相为主,还可能含有少量的无规聚丙烯、立构规整度极低的聚丙烯和相对分子质量很低低聚物;60℃级分大部分为橡胶相组分,有极少量的结晶组分;90℃和 100℃级分存在一定量的结晶组分,且呈多峰分布,说明其中含有乙烯和丙烯的长链段乙丙共聚物,可形成结晶,且链单元序列分布较复杂,该组分虽然含量很低,但其作为相容剂改善了均聚相与橡胶相的相容性^[11-14],这可能是聚丙烯合金性能优于橡胶共混增韧聚丙烯的一个重要原因;110℃和 117℃级分乙烯含量很低,乙烯以结晶缺陷存在于聚丙烯链上,因此其淋洗温度接近均聚聚丙烯,但峰较宽,说明存在不同结晶序列长度的聚丙烯链;122℃和 130℃级分不含乙烯,为均聚聚丙烯,结晶淋洗峰呈窄分布,随淋洗温度的升高,聚丙烯的立构规整度会更高。

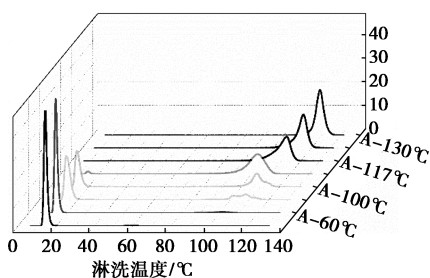


图 4 样品 A 的 TREF-CEF 交叉分级图

以 DSC 研究了这些级分,其熔融行为见图 5。由图可知,30℃级分无熔融峰出现,说明该级分为不结晶组分,结合之前分析,主要为乙丙橡胶相,当然可能还包括无规聚丙烯、立构规整度极低的聚丙烯和小分子聚合物。60℃级分在 97.1℃和 112.4℃有两个较小的归属聚乙烯链段的结晶熔融峰,比聚乙烯均聚物的熔点要低,表明结晶不完善,存在短序列丙烯链段破坏结晶的完善性,因此,该结晶组分可能为含乙烯长链段的乙丙共聚物。90℃级分同样出现了双重熔融峰,相比前一级分,双峰位置向高温移动,但仍在聚乙烯熔融温度区间之内。100℃级分的多重熔融峰,则移动到了聚丙烯熔融温度区间之内,峰分布很宽,此时链段上可能分布有长的丙烯链段,且序列结构分布复杂多样。从 110℃级分开始,熔融峰为单峰,且随淋洗温度升高,熔融温度逐渐增加。110℃级分还存在少量的乙烯共聚单元,故熔融温度较低。而 110℃以上较高温度级分主要为高结晶性的聚丙烯均聚物,且随淋洗温度越高,对应聚丙烯的等规度就越高。

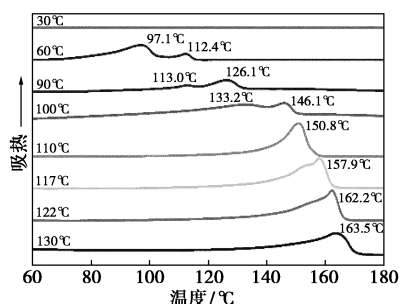


图5 样品 A 的熔融曲线图

3 结语

(1)高模量 PP-B 管材料具有较高的弹性模量、弯曲模量和冲击强度。

(2)TREF-GPC、TREF-CEF 和 TREF-DSC 多重交叉分级结果表明:高模量 PP-B 管材料是多组分体系,由高规整度的均聚聚丙烯、含有少量乙烯链段的共聚聚丙烯、含乙烯和/丙烯长链段的乙丙共聚物和乙丙无规共聚物组成。均聚聚丙烯相较多的含量、较高的分子量和较窄的分子量分布利于材料刚性的提高。乙丙橡胶相提供了材料的冲击性能,较高的分子量和较宽的分子量分布利于材料抗冲击强度的提高。含乙烯和丙烯长链段的乙丙共聚物含量较少,链结构序列单元分布较复杂,对材料性能有一定影响。

参考文献

- [1] 李贤梅,李艳,蒋明中,等.高模量聚丙烯双壁波纹管的制备及其应用优势研究[J].现代塑料加工应用,2013,25(1):24-26.
- [2] 陈恒.新型聚丙烯缠绕结构壁管材的研发与应用[J].广东化工,2018,45(9):66-67.
- [3] 张欣涛,程氢,苏敏,等.新型聚丙烯双壁波纹管的研发与应用[J].山东化工,2013,42(11):31-36.
- [4] 傅勇,徐振明.聚丙烯树脂在大口径双壁波纹管中的应用[J].现代塑料加工应用,2003,15(16):31-32.
- [5] Yurindatama D, Barsoum I. Constitutive model and failure locus of a polypropylene grade used in offshore intake pipes[J]. Polymer Testing, 2017, 57: 245-259.
- [6] Grein C, Bernreiter K, Gahleitner M. Potential and limits of dynamic mechanical analysis as a tool for fracture resistance evaluation of isotactic polypropylenes and their polyolefin blends[J]. J Appl Polym Sci, 2004, 93(4): 1854-1867.
- [7] Lotti C, Correa C A, Canevarolo S V. Mechanical and morphological characterization of polypropylene toughened with olefinic elastomer[J]. Mater Res, 2000, 3(2): 37-44.
- [8] Dorazio L, Mancarella C, Martuscelli E, et al. Isotactic polypropylene/ethylene-co-propylene blends: influence of the copolymer microstructure on rheology, morphology, and properties of injection-molded samples[J]. J Appl Polym Sci, 1999, 72(5): 701-719.
- [9] Dorazio L, Mancarella C, Martuscelli E, et al. Melt rheology, phase-structure and impact properties of injection-molded samples of isotactic polypropylene ethylene-propylene copolymer (IPP/EPR) blends: influence of molecular structure of EPR copolymers[J]. Polymer, 1993, 34(17): 3671-3681.
- [10] Fu Zhisheng, Fan Zhiqiang, Zhang Yuqing, et al. Structure and morphology of polypropylene/poly(ethylene-co-propylene) in-situ blends synthesized by spherical ziegler-natta catalyst[J]. Eur Polym J, 2003, 39: 795-803.
- [11] Tan H, Li L, Chen Z, et al. Phase morphology and impact toughness of impact polypropylene copolymer[J]. Polymer, 2005, 46(10): 3522-3527.
- [12] Tian Z, Gu X P, Wu G L, et al. Periodic switching of monomer additions for controlling the compositions and microstructures of segmented and random ethylene-propylene copolymers in polypropylene in-reactor alloys[J]. Ind Eng Chem Res, 2011, 50(10): 5992-5999.
- [13] Zhang C, Shangguang Y, Chen R, et al. Morphology, microstructure and compatibility of impact polypropylene copolymer[J]. Polymer, 2010, 51(21): 4969-4977.
- [14] Chen J H, Zhong J C, Cai Y H, et al. Morphology and thermal properties in the binary blends of poly(propylene-co-ethylene) copolymer and isotactic polypropylene with polyethylene[J]. Polymer, 2007, 48(10): 2946-2957.

收稿日期:2018-12-17

修稿日期:2019-02-15