

改性聚丙烯及其应用研究发展

潘玉彤¹, 王国辉², 贺 琪¹, 李学萍¹, 冀 婕¹, 刘宇铃¹, 王光硕^{1,3*}

¹河北工程大学, 材料科学与工程学院, 河北 邯郸

²河北大学, 网络空间安全与计算机学院, 河北 保定

³河北工程大学, 河北省改性塑料技术创新中心, 河北 邯郸

收稿日期: 2022年10月23日; 录用日期: 2022年11月13日; 发布日期: 2022年11月25日

摘 要

聚丙烯具有密度低、耐化学性好、耐磨性优良和电绝缘性突出等众多优点, 被广泛的应用于机械、汽车、电子电器、建筑、纺织、包装等领域。但是, 聚丙烯也存在力学性能不足和耐热性差的问题, 严重限制了其在工程领域的应用。为了解决这些问题, 可以通过对聚丙烯进行化学改性和物理改性以改善它的性能不足, 赋予其更多的新的性能, 拓宽其应用范围。本论文主要介绍了目前聚丙烯的常用改性方法和改性机理, 总结了聚丙烯改性各种方法的特点、应用及展望。

关键词

聚丙烯, 物理改性, 化学改性, 研究进展

Research Development of Modified Polypropylene and Its Application

Yutong Pan¹, Guohui Wang², Qi He¹, Xueping Li¹, Jie Ji¹, Yuling Liu¹, Guangshuo Wang^{1,3*}

¹School of Materials Science and Engineering, Hebei University of Engineering, Handan Hebei

²School of Cyberspace Security and Computer Science, Hebei University, Baoding Hebei

³Hebei Modified Plastics Technology Innovation Center, Hebei Engineering University, Handan Hebei

Received: Oct. 23rd, 2022; accepted: Nov. 13th, 2022; published: Nov. 25th, 2022

Abstract

Polypropylene has a variety of advantages, such as low density, good chemical resistance, excellent abrasion resistance and outstanding electrical insulation. It is widely applied in machinery,

*通讯作者。

文章引用: 潘玉彤, 王国辉, 贺琪, 李学萍, 冀婕, 刘宇铃, 王光硕. 改性聚丙烯及其应用研究发展[J]. 分析化学进展, 2022, 12(4): 334-340. DOI: 10.12677/aac.2022.124040

automobile, electronic appliances, construction, textile, packaging and other fields. However, polypropylene has several disadvantages including insufficient mechanical properties and poor heat resistance, which severely limits its application in the engineering field. In order to solve these problems, we can improve the performance of polypropylene by chemical and physical modification, endowing polypropylene with more new properties and broadening its application range. This paper mainly introduces the commonly used modification methods and mechanisms of polypropylene, and summarizes the characteristics, applications and prospects of various methods that used in polypropylene modification.

Keywords

Polypropylene, Physical Modification, Chemical Modification, Research Development

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 聚丙烯

1.1. 研究历程

1954 年意大利化学家纳塔(Giulio Natta)等以氯化钛和烷基铝为催化剂首次合成了高相对分子质量、高熔点的结晶聚丙烯,开创了工业化生产聚丙烯的途径[1],1957 年意大利 Montecatini 公司最早实现工业化生产[2]。近年来发展速度非常快,尤其引人注目的是聚丙烯经玻璃纤维改性后,各方面的性能都有很大的提升,因此改性聚丙烯产品的发展也很迅速。

1.2. 聚丙烯的性质

聚丙烯(Polypropylene, 缩写 PP)是一种半结晶聚合物,质量轻,化学稳定性好,易于加工成型。广泛应用于汽车、航空航天、海洋、建筑等国计民生领域,给人们的生活带来了很大的便利[3]。

工业上,PP 是丙烯在齐格勒-纳塔催化剂作用下配位实现头尾相接的线型结构,常用的催化剂为 $\text{TiCl}_3\text{-C}_4\text{H}_9\text{AlCl}$ 。其分子链由三种空间取向结构组成:全同立构(等规聚合体)、间同立构和无规立构,其中全同立构型是业界产量最大的[2]。

等规聚丙烯[4]的密度为 0.9 g/cm^3 左右,是通用塑料中最轻的一种。其刚性好,硬度高,在高温环境下冲击性好(但 -5°C 以下则急剧下降)。对水的稳定性好,不仅不溶于水,而且几乎不吸水,在水中 24 小时的吸水率极低仅仅是百分之零点零一。PP 的主要缺点是耐光性差,容易老化,抗寒性弱,在低温环境下冲击强度较差,弹性极低,静电驱动性较高,染色性差、可打印能力差和粘附性差,可以通过添加阻燃添加剂、共聚物等加以改进。

2. 改性 PP 的改性方法

因为聚丙烯在寒冷环境条件下的脆性很大,熔点相较于其他的高分子材料较低,韧性和透明性较差,在生产加工的过程中遇到了很多壁垒,进而可以通过化学改性和物理改性进行调整,使其在拥有本身优异性能的同时可以兼顾其他有利于生产和使用的性能[5] [6] [7]。

PP 改性会使原来的聚丙烯的一些性能变得更好,使其应用范围变得更加广泛,因此我们要对其进行改性,增强改性后的 PP 材料及其特点如表 1 所示。

Table 1. Different modified polypropylene and their characteristics
表 1. 不同改性聚丙烯及其特点

改性方法	性能特点
矿物填充增强 PP	机械力学强度高；热稳定性好；低温适应性好；尺寸稳定性强
长玻纤增强 PP	用于高动态负荷处；抗蠕变性强；抗冲击性强；延展性可达 140 MPa
短玻纤增强 PP	用于静态负荷处；较宽的加工窗口；高度表面美观度；硬度可达 10,000 MPa；延展性可达 130 MPa
POE 添加增韧 PP	高韧性；抗冲击性强；尺寸稳定性好
无卤阻燃 PP	在封闭式使用环境中可减少烟雾产生量

2.1. PP 的化学改性

PP 的化学性相较于物理改性要复杂许多，需要改变聚丙烯内部的分子结构，通常用到的化学改性方法有共聚、接枝、交联等[8]方法，由此得到的 PP 材料可以被赋予本身不具有的新性能，从而达到扩大应用范围的目的。

2.1.1. 共聚改性

在共聚改性中常常使用到的共聚方法有两种，分别是无规共聚和接枝共聚。根据参与共聚反应的单体数量，有对共聚进行了新的定义，我们把只有两种单体参与化学反应的聚合方式成为二元共聚，而由三种以上单体参与的聚合反应称之为多元共聚。一般情况，在共聚改性过程中会选用茂金属[9]等作为催化剂对丙烯单体聚合过程进行改性，可以在这个过程中加入特定量的烯烃类单体，进而与丙烯单体实现共聚改性，得到高性能的、性能多样的聚丙烯改性产物。由此得到的产物可以使机械加工性能、透明性能等得到显著提升。

2.1.2. 接枝改性

接枝改性是聚丙烯改性方法中的重要方法之一，一般情况下通过采用溶液法、固相法、熔融法或者悬浮法对 PP 进行接枝改性。PP 为非极性线性结构，其表面活性很低，存在诸多的问题(包括与极性高聚物难以共混，与填料不相容等)。如果在引发剂引发的条件下，将特定的单体接枝到 PP 分子链上进行接枝改性，从而得到相容性强、化学性质稳定的、耐热性能良好的、耐腐蚀性好的极性[10]改性聚丙烯材料，从而广泛用于油墨印刷方面。

2.1.3. 交联改性

在研究改性的过程中，常常会用到高分子材料交联的方法对其进行改性。交联使通过光照、辐射等特定的方法对高分子材料进行处理的一种方法，由此法处理得到的高分子材料一般可以获得比以往更优异的性能。通过对聚丙烯进行交联改性，可以使得其形成网状结构聚合物，从而提高其力学性能、加工性能、耐热性等。在 PP 的交联改性的研究之路上，表现最为出色的方法是硅烷接枝交联法，通过这种方法生产出来的聚丙烯可以获得更高的强度、更出色的耐热性能，因此，硅烷接枝交联法发展迅速，势头正猛。

2.2. PP 的物理改性

主要是通过分子级层面的聚集态结构的变化来实现材料特性的优化，主要方法为填充改性、共混改性。

2.2.1. 填充改性

填充改性是在塑料中加入非金属矿粉或其他相对便宜的材料，以降低产品材料成本并提高塑料的性

能[11] [12] [13] [14]。目前常用的填充材料有硅酸盐(滑石粉、云母粉)、玻璃纤维(Glass fiber)、金属粉末、白炭黑(White carbon black)、石墨(Graphite)等，表 2 为常用的填充材料及对应的改性效果。

Table 2. Polypropylene filling materials and their modification effect

表 2. 聚丙烯填充物料及其改性效果

填充材料	改性后效果
滑石粉	成本低、耐热性好、韧性差、尺寸稳定性好
云母粉	刚性和耐热性好、耐高温蠕变性好、尺寸稳定性好
玻璃纤维	韧性好
金属粉末	导电塑料可永恒抗静电
白炭黑	导电塑料可永恒抗静电，耐光照性好
石墨	润滑性好、摩擦力小

2.2.2. 共混改性

共混改性是在 PP 材质中掺入了其他树脂、橡胶以及热塑性弹性体等，使其与具有众不同的特性，进而提高了 PP 在较低工作温度下的热冲击性能、透光性以及耐静电性。适用于与 PP 共混改性的高聚物有 PE [15]、EVA [16]等。

2.3. 成核剂改性

成核剂改性是通过改变 PP 的结晶形态来改变其特性，聚丙烯的力学和光学性能与晶体尺寸密切相关，并且成核剂有助于结晶[17] [18]。一般认为， α 、 β 和 γ 是聚丙烯的主要晶型，其中 α 最稳定， β 次之， γ 最差[19] [20]，且 PP 韧性较好、热变形温度高的是 β 晶型的 PP。

3. 改性后的 PP 的特点及应用

据统计，人们生活的各方各面现在都基本上离不开 PP 了，改性后的 PP 可以制成能抵抗细菌的 PP、能抵抗物体间静电力的 PP、能防止被染色的 PP、能达到环保效果的阻燃 PP、容易清洁的 PP、可以忍耐气候变化的耐候 PP、矿物增强 PP、透明 PP 和玻纤增强 PP 等[21] [22]。表 3 为了方便人们的使用，具有不同性质特点的改性 PP 其用途也大有不同。

Table 3. Characteristics and applications of modified polypropylene products

表 3. 改性聚丙烯产品的特性和用途

产品	特性	用途
阻燃 PP	阻燃	灯串、排插、开关、线圈骨架等电子配件、插头、家电内部件、外壳、家电部件
耐候 PP	长期耐候	节能灯灯头、空调部件等
矿物增强 PP	高刚性、高耐热	家用电器、电子电器外壳、电饭煲、电器外壳
透明 PP	高透明，高刚性，耐热温度高	用于小家电、食品包装产品
玻纤增强 PP	20%GF 增强，高刚高韧 30%GF 增强，高刚高耐热	箱包配件、电动工具

3.1. 透明改性 PP 及其应用

3.1.1. 透明改性的原理

影响高分子聚合物材料透明度的因素包括折射度(不同材料折射度不同)、结晶度(结晶度越低,透明度越高)、晶体尺寸(颗粒越小,透明度越高)、表面粗糙度(表面粗糙度越高,程度越低)等[23] [24]。虽然影响因素有很多,但是 PP 的透明性很大程度上取决于结晶度和晶体结构。

3.1.2. 透明改性的方法

- 1) 添加透明剂;
- 2) 共混增透 PP;
- 3) 合成无规共聚物;
- 4) 茂金属催化合成透明 PP;
- 5) 工艺控制改进 PP 透明性。

3.1.3. 透明改性 PP 的应用

透明 PP 可用于注塑、热成型和吹塑等加工技术,从而制造出适合于生活中各方面的产品[25] [26]。
表 4 罗列出了在一定加工工艺下,透明 PP 产品的具体应用。

Table 4. Processing technology and application fields of transparent polypropylene
表 4. 透明聚丙烯的加工工艺与应用领域

加工工艺	应用领域
中空成型	清洁剂瓶、调味料瓶、食用水瓶、食用饮料瓶
注塑成型	物品储存箱、医疗用具、储存盖、防护包装、家用部件
吹拉成型	药瓶、食用水瓶、洗涤剂盒、调味料瓶

通过透明改性后,得到的透明 PP 既兼备了传统 PP 的性能,又使其透明度和光泽性与聚苯乙烯树脂、聚碳酸酯相媲美。因此,由于透明改性 PP 的这些特性,使其得以在日常生活中广泛应用,其市场占比飞升,致使很多公司都想抢占先机。表 5 为一些国内外常见透明 PP 生产厂家及牌号[27] [28]。因此我国相关行业也正在加快对其的研发,加紧推出产品,抢占市场先机。

Table 5. Some manufacturers and brands of transparent PP at home and abroad
表 5. 一些国内外透明 PP 生产厂家及牌号

厂家	牌号
中国茂名石化	MT25S, MT40S
中国上海石化	M250T, M850B, M1200B, M250E, M450E, M800E, M1200E
中国兰州石化	RPE16I, RP340R, RP342N
中国齐鲁石化	QPT91N, QPT93N
中国北京燕山石化	B4808, B4902, K4808, K4818, K4902, K4912, K4925, K493
Exxon Mobil	Achieve EXPP-68
德国 Montell	Pro-fax: SR832M, SG852
英国 BP Amoco	Accler 系列

Continued

韩国 SK 集团	R370Y, R930Y, R140M
美国 Huntsman	Rexene, 23M2A, 23M2ACS198
日本三井(Mitsui)	TAFMER-XM
北欧化工(Borealis)	RB307MO, RB501BF
韩国三星集团	HJ500, HJ700

3.2. 增韧改性 PP 及其应用

3.2.1. 增韧改性的方法

由于 PP 脆性大的缺点,使其应用到一些对韧性要求大的场合时不得不需要对其进行增韧改性。常规增韧改性的方法有共聚改性、改变立体结构、共混改性和成核剂改性[29]。

3.2.2. 增韧改性 PP 的应用

聚丙烯相对于聚乙烯拥有更优异的耐热性能,即使是在 120℃ 的高温下,聚丙烯也可以长期使用,并且聚丙烯的加工性能和刚性都要优于聚乙烯。但是聚丙烯依旧存在许多不足之处,诸如,在寒冷的环境中容易开裂,加工成型的收缩率较大,耐光和耐磨性能较差,不容易染色等。为了得到性能更加优异并且具有多性能集合于一体的材料,现对其进行物理改性,这里主要论述聚丙烯与其他聚合物的共混改性[30]。通过采取机械共混的方法,可以减少共混过程的时间,提高生产效率。近年来,在生产加工过程中,多采用嵌段共聚-共混方法,诸如:PP/PE、PP/顺丁橡胶都可通过此法得到更好的共聚物。PP/PE 共混产物的抗张强度会随聚乙烯含量的增加而下降,但整体的韧性会得到提高[31] [32]。在聚丙烯中加入 10%到 40%的 HDPE,可以大大提高其加工流动性并且抗冲击强度也会大幅提升。

由于 PP 和 PE 共混可以得到高韧性的共混产物,并且在耐热性、耐老化性能、加工性能等诸多的重要性能方面表现出色。在获得优越性能的同时还可以保持低廉的价格,在近年来,被诸多的相关行业所看中,并且应用到了生产线中。PP/PE 共混产物已经在汽车领域,家用电器领域,农用工具领域等得到广泛应用。在汽车的生产加工领域,我们常常将 PP/PE 共混材料应用到汽车方向盘的制造、汽车的液晶仪表盘,车门的衬板、车内的装饰物、车灯的罩壳中,低廉的原始材料可以在一定程度上降低汽车的售价。将 PP/PE 共混产物应用到家用电器领域,例如可以制造电视机、冰箱、茶吧机、洗衣机的壳体,用于制造家用电器中的零部件,其优异的性能可以大大降低家用电器在日常使用中出现故障的概率,延长家电的使用寿命,造福民生。在建筑工程领域,我们可以将 PP/PE 共混材料用于生产和制造安全帽,建筑中需要的一些管材也可以使用 PP/PE 共混材料进行生产。

4. 结语与展望

聚丙烯是目前第二大通用塑料,因此有效的回收废旧 PP 是近年来最大的课题。我们改性聚丙烯不能只追求其性能,还应关注实际生产中的成本、绿色环保等问题。结合多种改性方法、寻求新的改性方法、优化加工工艺与设备以及探究其理论改性机理对聚丙烯材料向高质量、高性能和低成本方向发展具有深远的意义。

参考文献

- [1] 许力以,周谊. 百科知识数据辞典[M]. 青岛: 青岛出版社, 2008: 267.
- [2] 赵玉庭,姚希曾. 复合材料聚合物基体[M]. 武汉: 武汉理工大学出版社, 2008: 156-157.

- [3] Shirvanimoghaddam, K., Balaji, K.V., Yadav, R., Zabihi, O., Ahmadi, M., Adetunji, P. and Naebe, M. (2021) Balancing the Toughness and Strength in Polypropylene Composites. *Composites Part B: Engineering*, **223**, 109-121. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2021.109121>
- [4] 倪洋洋, 林月城, 江贵长, 李真. 等. 规聚丙烯改性的研究进展[J]. 包装工程, 2016, 37(17): 144-149.
- [5] 武卫莉, 李响. 改性聚丙烯纤维研究进展[J]. 工程塑料应用, 2020, 48(1): 128-131.
- [6] 李利娜, 李菲, 王国锋, 程杰, 崔景强. PP/HDPE/POE 复合材料的制备及性能研究[J]. 辽宁化工, 2022, 51(6): 753-755+759.
- [7] 张铭丹, 陈英红. 无卤氮磷膨胀阻燃玻纤增强聚丙烯复合材料的制备与性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2021, 37(8): 50-57.
- [8] 杨帅. 基于聚丙烯复合材料的制备及其性能研究[D]: [硕士学位论文]. 长春: 长春工业大学, 2018.
- [9] 张雷. 改性聚丙烯的研究进展及其前景[J]. 科技资讯, 2006(32): 10.
- [10] 侯海飞. 聚丙烯的结晶细化及性能改性研究[J]. 中国石油石化, 2017(9): 71-72.
- [11] 宋赛楠, 曹庚振, 王霞, 刘强, 贾军纪. 聚丙烯塑料的改性研究[J]. 塑料工业, 2011, 39(S1): 57-59.
- [12] 李庆华, 张峻岭, 邓颖薇, 陈梓纯. 聚丙烯改性技术及应用[J]. 当代化工研究, 2019(4): 180-181.
- [13] 司芳芳, 黄颖为. 云母粉及高密度聚乙烯对废旧聚丙烯塑料的改性研究[J]. 中国塑料, 2017, 31(8): 112-116.
- [14] 李明, 张忠勇. 不同偶联剂改性白炭黑填充聚丙烯抗冲击性能的研究[J]. 合成材料老化与应用, 2019, 48(3): 98-102+126.
- [15] 张永超, 崔万江, 林君友. PP 改性材料的研究[J]. 塑料制造, 2011(4): 71-72+100.
- [16] 高军. 聚丙烯的共混改性研究[J]. 化工时刊, 2006, 20(6): 52-54.
- [17] 史兰香, 林士婷, 张之奎, 刘斯婕, 张宝华. 成核剂改性聚丙烯并制备输液瓶研究[J]. 河北工业科技, 2022, 39(3): 191-196.
- [18] 张友强, 梁勇芳. 聚丙烯成核剂的研究与发展[J]. 工程塑料应用, 2010, 38(2): 85-88.
- [19] 张国辉, 王雷, 王丽. 不同晶型成核剂在聚丙烯改性中的应用[J]. 塑料制造, 2009(3): 49-52.
- [20] 王文超, 王艳芝, 张振利, 张居亮, 刘少磊, 魏冰. 基于滤板应用的 β 成核剂增韧改性聚丙烯研究[J]. 中国塑料, 2021, 35(12): 102-107.
- [21] 何艺, 苏静, 李楠楠, 华东, 张仁乐, 王鸿博. PP 医用复合非织造布的亲水改性与抗菌性能[J]. 上海纺织科技, 2022, 50(4): 1-6.
- [22] 王飞, 王浩江, 雷祖碧, 刘煜, 马玫. 滑石粉填充 PP 复合材料的耐候改性研究[J]. 合成材料老化与应用, 2018, 47(4): 13-15.
- [23] 张德强. SEBS 在透明聚丙烯中的应用及机理研究[D]: [硕士学位论文]. 北京: 北京化工大学, 2010.
- [24] 王艳芝, 张旺玺. 改性透明聚丙烯[J]. 合成技术及应用, 2003, 18(1): 27-30.
- [25] 田小艳, 王波, 杨金明. 透明聚丙烯的研究及发展现状[J]. 塑料工业, 2014, 42(10): 1-4+8.
- [26] 刘志国. 透明聚丙烯开发应用及发展趋势分析[J]. 中国设备工程, 2019(23): 181-182.
- [27] 霍耀楠, 曹诗亮, 万程, 黄玲, 董玉强, 陈林, 余燕. 基于标准化视角下透明聚丙烯材料的研究与应用[J]. 中国标准化, 2022(16): 71-74.
- [28] 张祖平, 孙红光, 艾照全, 雷佳伟, 周雪云. 透明聚丙烯及其透明剂研究进展[J]. 现代化工, 2019, 39(2): 65-67.
- [29] 李跃文, 罗承友. 聚丙烯增韧改性的方法及机理[J]. 工程塑料应用, 2007, 35(10): 69-72.
- [30] 原京龙, 赵伟, 王丽. 聚丙烯改性研究进展[J]. 塑料科技, 2008, 36(1): 94-97.
- [31] 孟聪. 胶粉增韧聚丙烯复合材料的制备与性能研究[D]: [硕士学位论文]. 株洲: 湖南工业大学, 2013.
- [32] 丁茜, 章自寿, 罗建新, 麦堪成. 废旧聚丙烯再资源化技术的发展现状[J]. 塑料工业, 2017, 45(5): 16-19+23.