

多相聚丙烯共聚物中乙烯含量对其结晶行为的影响

杨茹琛

国家能源集团宁夏煤业有限责任公司 宁夏 银川 750011

摘要: 多相聚丙烯共聚物 (Multiphase Polypropylene Copolymer, MPPC), 通常指抗冲共聚聚丙烯 (Impact Copolymer Polypropylene, ICP), 凭借优异刚韧平衡性能, 广泛应用于汽车、家电及包装等领域。其核心结构由均聚聚丙烯 (hPP) 基体连续相与乙烯-丙烯橡胶 (EPR) 分散相构成。乙烯作为共聚单体, 其在EPR相中的含量是调控MPPC最终性能的关键参数。本文系统综述了乙烯含量对MPPC结晶行为的复杂影响机制, 它主要通过三种途径作用于结晶过程: 微量乙烯引入hPP基体, 会破坏分子链规整性, 降低结晶度、熔点及结晶速率; 在EPR分散相中, 乙烯含量决定其结晶能力, 高含量可形成第三结晶相; EPR相作为异相成核剂或物理障碍, 其含量等会间接影响hPP基体成核与晶体生长。结合多种表征手段结果, 阐述了乙烯含量如何改变结晶行为进而影响材料宏观性能, 最后对当前研究挑战与未来方向进行展望, 为高性能MPPC设计开发提供理论指导。

关键词: 多相聚丙烯共聚物; 抗冲共聚聚丙烯; 乙烯含量; 结晶行为

引言

聚丙烯 (Polypropylene, PP) 作为重要通用热塑性塑料, 因密度低、成本低、易加工、化学稳定性好, 在全球塑料市场地位关键。但均聚聚丙烯 (hPP) 低温韧性差、冲击强度低, 限制了其在需承受冲击载荷场景的应用。为克服此缺陷, 工业上常用多段聚合工艺制备多相聚丙烯共聚物 (MPPC), 即抗冲共聚聚丙烯 (ICP)。该材料将高刚性hPP基体与高弹性乙烯-丙烯橡胶 (EPR) 结合, 实现刚性与韧性协同优化, 形成“海-岛”结构, EPR相吸收耗散冲击能量, 提高抗冲击性能。乙烯作为EPR相关关键共聚单体, 其含量决定EPR相玻璃化转变温度和弹性模量, 还影响MPPC体系结晶行为^[1]。结晶行为是半结晶聚合物根本物理特性, 决定材料微观结构特征, 进而影响力学、热、光学性能。所以, 理解乙烯含量对MPPC结晶行为的影响规律, 对调控微观结构、实现性能定向设计意义重大。

1 多相聚丙烯共聚物的结构与制备

1.1 结构特征

MPPC是一种典型的多相、多组分聚合物体系。其基本结构单元包括: (1) 连续相 (基体): 主要由高立构规整度的等规聚丙烯 (iPP) 组成, 即hPP。该相赋予材料主要的刚性和强度。(2) 分散相 (橡胶相): 由乙烯和丙烯无规共聚形成的EPR组成。该相通常呈球形或椭球形颗粒, 粒径范围在0.1至5微米之间, 均匀分布于hPP基体中。EPR相的体积分数、粒径大小及分布、界面粘结强度是影响材料韧性的关键结构参数。值得注意的是, 在某些特定配方或工艺条件下, EPR相内部也可能存在微观相

分离, 形成更复杂的亚结构。此外, 当EPR中的乙烯含量足够高时 (通常 > 50mol%), 该相可能不再是完全的非晶态橡胶, 而是具备一定的结晶能力, 从而引入第三相——聚乙烯 (PE) 或富乙烯结晶相。

1.2 制备方法

工业上, MPPC主要通过串联式气相法或液相-气相组合法的多段聚合工艺制备。典型的流程如下: (1) 第一段聚合: 在Ziegler-Natta或茂金属催化剂作用下, 丙烯单体在第一个反应器中进行均聚, 生成高结晶度的hPP粉料。(2) 第二段 (及后续段) 聚合: 将第一段生成的hPP粉料转移至第二个 (或更多) 反应器中, 在其中同时通入乙烯和丙烯单体。催化剂活性中心继续引发共聚反应, 生成的EPR沉积并包裹在hPP颗粒表面, 最终形成具有核-壳结构的复合粒子。(3) 后处理: 经过脱灰、造粒等工序, 得到最终的MPPC产品。通过精确控制第二段反应器中的乙烯/丙烯进料比、反应温度、压力和停留时间, 可以有效地调控EPR相中的乙烯含量 (通常以重量百分比wt%表示, 范围在5%至25%之间) 及其在总聚合物中的含量 (橡胶相含量, 通常为5-25wt%)。

2 乙烯含量对MPPC结晶行为的影响机制

乙烯含量对MPPC结晶行为的影响是一个多层次、多尺度的复杂过程, 可以从以下三个相互关联的方面进行解析。

2.1 对hPP基体结晶行为的直接影响

尽管乙烯主要被设计引入到EPR相中, 但在实际的多段聚合过程中, 不可避免地会有少量乙烯单体扩散进入第一段生成的hPP颗粒内部, 或者在hPP颗粒表面发生少

量共聚。这部分“意外”引入的乙烯单元，作为缺陷点嵌入到原本高度规整的iPP主链中，对hPP基体的结晶能力产生显著的负面影响。(1) 结晶度下降：乙烯单元的侧甲基(-CH₃)被氢原子(-H)取代，破坏了iPP链的立体规整性。这种化学缺陷使得分子链难以紧密堆砌形成有序的晶格，导致能够参与结晶的有效链段减少，宏观上表现为整体结晶度(X_c)的降低。DSC测试中，熔融焓(ΔH_m)随乙烯总含量的增加而减小，直观地证实了这一点^[2]。(2) 熔点(T_m)降低：根据Flory的共聚物熔点降低理论，共聚单体的引入会降低聚合物的平衡熔点。乙烯作为iPP的共聚单体，其存在使得形成的晶体厚度变薄、完善度降低，从而导致观测到的熔点向低温方向移动。这种效应在乙烯含量较低时尤为明显。(3) 结晶动力学减缓：乙烯缺陷不仅影响最终的结晶度，还会干扰结晶过程本身。它降低了分子链的迁移率，并阻碍了晶核的稳定生长，导致结晶速率常数(如Avrami方程中的k值)减小，半结晶时间(t_{1/2})延长。在非等温结晶过程中，表现为结晶峰温度(T_c)向低温偏移。

2.2 对EPR分散相自身结晶能力的调控

EPR相的性质高度依赖于其内部的乙烯含量。这是乙烯影响MPPC结晶行为最核心、最直接的途径。

2.2.1 低乙烯含量(<~40wt%)

此时EPR相主要由无规分布的乙烯和丙烯单元组成。由于两种单体单元的无规排列严重破坏了任何一种均聚物(PE或PP)的结晶序列长度，因此EPR相呈现为完全的非晶态橡胶。其唯一的热转变是玻璃化转变(T_g)，且T_g随乙烯含量的增加而降低(因为PE链段的柔性优于PP链段)。在此情况下，EPR相本身不贡献任何结晶行为，仅作为一个惰性的、柔性的分散相存在。

2.2.2 中等乙烯含量(~40-60wt%)

这是一个过渡区域。EPR链中开始出现足够长的乙烯序列(ethylenesequencelength)，使其具备微弱的结晶倾向。然而，由于丙烯单元的干扰，形成的晶体非常不完善，结晶度极低，熔点也远低于高密度聚乙烯(HDPE)。在DSC曲线上，可能会观察到一个非常微弱、宽泛的熔融峰，位于100-120°C左右。

2.2.3 高乙烯含量(>~60wt%)

当乙烯含量超过某一临界值(该值受共聚序列分布影响)，EPR相中的乙烯序列足够长且连续，能够像聚乙烯一样结晶^[3]。此时，EPR相不再是一个单纯的橡胶相，而是转变为一种半结晶的乙丙共聚物，有时被称为“乙丙塑料”。这导致MPPC体系从传统的“两相”(结晶hPP+非晶EPR)结构演变为“三相”结构：结晶hPP基体

+半结晶EPR分散相+可能存在的非晶界面区。这个新引入的结晶相具有自己独特的熔点(通常在110-130°C之间，取决于乙烯序列长度和支化度)，在DSC曲线上表现为在hPP主熔融峰(~160-165°C)之外的一个独立的、次级的熔融峰。WAXD图谱也会显示出对应于PE晶型(通常是正交晶系)的衍射峰。

这种从非晶橡胶到半结晶塑料的转变，是乙烯含量影响MPPC结晶行为的一个质变点，对材料的综合性能(尤其是低温韧性和热性能)有颠覆性的影响。

2.3 对hPP基体结晶的间接影响：成核与空间限域效应

除了上述直接影响外，EPR分散相的存在及其特性(包括乙烯含量)还会通过物理方式间接调控hPP基体的结晶行为。

2.3.1 异相成核作用

EPR颗粒的表面可以作为hPP结晶的异相成核点。一个好的成核剂能够降低成核势垒，促进晶核的早期形成，从而提高结晶温度(T_c)和结晶速率。然而，EPR是否能有效成核取决于其与hPP的界面相容性。通常，EPR与hPP的化学结构相似(都含有丙烯单元)，具有一定的相容性，因此在一定程度上可以起到成核作用。但随着EPR中乙烯含量的增加，其与hPP的化学差异增大，界面张力升高，可能导致成核效率下降。因此，乙烯含量对成核作用的影响是非单调的，存在一个最优值。

2.3.2 空间限域与物理阻碍效应

大量EPR颗粒均匀分散在hPP基体中，占据了空间，对hPP分子链的运动和晶体的生长构成了物理障碍。这种空间限域效应会限制hPP球晶的自由生长，导致球晶尺寸变小，甚至在高橡胶含量下抑制球晶的形成，使结晶形态变得不规则。乙烯含量通过影响EPR相的模量和体积(T_g变化)来调节这种阻碍效应的强弱。例如，低T_g(高乙烯含量)的EPR在结晶温度下更柔软，对hPP晶体生长的阻碍可能较小；而高T_g(低乙烯含量)的EPR则更硬，阻碍作用更强。

3 表征技术与典型结果分析

为了揭示乙烯含量与结晶行为之间的内在联系，研究者们广泛采用了多种表征技术。

3.1 差示扫描量热法(DSC)

DSC是研究聚合物结晶与熔融行为最常用、最便捷的工具。(1) 熔融行为：随着MPPC中总乙烯含量的增加，主熔融峰(源于hPP)的温度和熔融焓通常呈现下降趋势，印证了乙烯对hPP结晶的破坏作用。当EPR中乙烯含量足够高时，会在110-130°C区间出现一个新的、独立的熔融峰，其面积(熔融焓)随EPR中乙烯含量的增加而增

大,直接量化了第三结晶相的结晶度^[4]。(2)结晶行为:在降温扫描中,hPP的结晶峰温度(T_c)的变化趋势较为复杂。在低乙烯含量下,由于EPR的成核作用占主导,T_c可能略有升高;而在高乙烯含量或高橡胶含量下,由于乙烯对hPP链规整性的破坏和空间阻碍效应增强,T_c会显著降低。

3.2 广角X射线衍射(WAXD)

WAXD能够提供关于晶型、晶胞参数和相对结晶度的精确信息。对于常规MPPC(EPR为非晶),WAXD图谱仅显示iPP的 α 晶型特征衍射峰(如(110)、(040)、(130)面)。当EPR相因高乙烯含量而结晶时,WAXD图谱上会额外出现PE的特征衍射峰(如(110)、(200)面),清晰地证明了第三结晶相的存在。通过分峰拟合,可以分别计算出hPP相和PE相的相对结晶度。

3.3 偏光显微镜(POM)

POM可以直接观察聚合物的结晶形态。在纯hPP中,可以观察到尺寸较大、边界清晰的马耳他十字消光图案的球晶。在MPPC中,EPR颗粒作为散射中心,使得视野中充满亮点。同时,hPP的球晶尺寸明显减小,且生长受到阻碍,球晶边界变得模糊或不完整。通过图像分析,可以定量研究球晶尺寸分布与乙烯含量/橡胶含量的关系。

4 结晶行为对宏观性能的影响

结晶行为的改变最终会体现在材料的宏观性能上。

(1)力学性能:hPP基体结晶度的降低会牺牲一部分刚性和强度,但有利于提高韧性。而EPR相从非晶到半结晶的转变是一把双刃剑。一方面,半结晶的EPR相模量更高,可能削弱其作为应力集中点诱发银纹和剪切带来吸收能量的能力,从而降低冲击韧性;另一方面,其更高的熔点可以提升材料的热性能。因此,需要在韧性和热性能

之间找到最佳平衡点。(2)热性能:材料的热变形温度(HDT)和维卡软化点主要由连续相(hPP)的结晶度和熔点决定。因此,乙烯对hPP结晶的负面影响通常会导致热性能的轻微下降。然而,如果形成了高熔点的PE结晶相,虽然它不构成连续网络,但也能在一定程度上提升材料在较高温度下的尺寸稳定性。

5 结语

综上所述,多相聚丙烯共聚物中乙烯含量对其结晶行为影响多维且深刻,既直接削弱hPP基体结晶能力,又决定EPR分散相相态,还通过多种效应间接调控hPP结晶过程,最终影响材料微观与宏观性能。结论显示,乙烯引入会降低hPP基体结晶度等;乙烯含量决定EPR相态,临界值约40-60wt%;低乙烯EPR促进hPP成核,高乙烯EPR改变体系结晶格局。未来研究可精准控制EPR相结构,发展原位表征技术,开展多尺度模拟,设计新型共聚物。深入把握乙烯含量与结晶行为关系,是开发高性能先进聚丙烯材料的关键。

参考文献

- [1]曾庆龄,刘真,穆启元,等.共聚物聚丙烯与均聚物聚丙烯的太赫兹吸收特性研究[J].光子学报,2025,54(10):68-77.
- [2]齐琪,郭利平,石李明,等.山梨醇类成核剂改性聚丙烯及其共聚物的结晶行为与性能[J].化工学报,2024,75(07):2688-2699.
- [3]潘燕凯,杨小藏,杨园园.双向拉伸聚丙烯薄膜用丙丁共聚物的开发与应用[J].塑料包装,2023,33(02):6-9+50.
- [4]熊治雨,熊伟,林茂青,等.环烯烃共聚物对聚丙烯五层共挤出软管阻隔性能的影响[J].包装工程,2023,44(05):51-56.