

聚丙烯成核剂的应用进展

于洋, 沈国良, 徐铁军*, 温瑞阳

(沈阳工业大学石油化工学院, 辽宁 辽阳 111003)

摘要: 随着对聚丙烯(PP)的应用领域不断的探索以及产量需求的不断扩大, 对聚丙烯性能的优化也成为了学术研究的热点, 添加成核剂改性是一种效果极佳的方式, 成核剂使用使聚丙烯的机械性能、力学性能、透明性和延展性均有明显的改良。文章总结了聚丙烯成核剂的主要类型, 包括无机成核剂与有机成核剂, 由于有机成核剂的化学稳定性相较于无机成核剂更高, 因此文章着重阐述了有机成核剂的生产过程及其使用方法, 并根据现阶段的研究情况对未来聚丙烯成核剂的发展方向做出了展望。

关键词: 聚丙烯; 成核剂; PP; 结晶

中图分类号: TQ325.44

文献标识码: B

文章编号: 1009-797X(2025)10-0001-04

DOI:10.13520/j.cnki.rpte.2025.10.001

聚丙烯(PP)主要有三种结构形式: 等规聚丙烯、间规聚丙烯和无规聚丙烯, 如图1, 其作为最为常见的高分子材料之一具有优良的刚性、耐化学性和耐温性、密度低、无毒、同时兼备易于大量工业生产和价格相对低廉的优点, 近几年聚丙烯生产规模快速增长, 是颇具开发潜力的高分子材料, 其在工程等领域用途广泛, 研究人员也在不断的探寻其新的应用领域, 其现已成为五大通用塑料中规模增长速度最快、开发潜力最足的一类。聚丙烯的等规聚合物其分子链均呈现31螺旋构型, 但其晶体结构却存在着 α 、 β 、 γ 、 δ 和拟六方体等5种类型, 其中 α 晶型是单斜晶系, 也是最常见的类型, PP正逐步拓展并占领其它塑料产品的市场份额。

1 聚丙烯成核剂的作用机理及其功能

1.1 成核剂作用机理

聚丙烯(PP)本身硬度较大, 且存在抗冲击特性差、低温条件下延展性不佳、高速拉伸易碎裂、耐热性差且聚丙烯因为“杂质”的存在其自身很难结晶成核, 这导致聚丙烯的应用范围受到了限制, 因此对聚丙烯进行改性势在必行^[1]。现阶段, 对于聚丙烯的改性不仅仅局限于对其机械性能与成核性能方面, 对于增强聚丙烯产品的透明性能也是改性的一个指标^[2]。聚丙烯的改性在工业生产中最常用的方法是物理改性, 如共混^[3]、填料填充^[4]、纤维增强^[5], 或添助剂等^[6], 物理改性操作简单、经济性好, 具有很强的发展前景。

在物理改性技术中, 通过加入成核剂来起到调控晶型的晶型改性技术, 成核剂引入能有效的促进结晶的整体现质量, 将结晶的晶体体积变小, 晶粒之间更加紧密。相比上文所述其它共混改性方法的多相体系具有显著的优势, 该体系为单相体系, 无需添加多余助剂, 同时产品组分单一在提高抗冲击韧性的同时对其它性能并未造成明显的不利影响^[7]。对于未加入成核剂的聚丙烯结晶过程为一级成核, 其结晶温度较低; 而加入成核剂后, 在聚丙烯熔点以下成核剂以微晶状态分散在体系中, 提供了聚丙烯结晶所需要的晶核, 这时聚丙烯的成核过程是二次成核过程, 其过程中所需过冷度较小, 所以结晶温度较高。成核剂成核原理如图2所示。

1.2 聚丙烯成核剂的功能

利用成核剂进行聚丙烯结晶行为的改性, 其作用有:

(1) 使聚丙烯结晶均匀微细化, 提高聚丙烯的透明度和表面光滑程度及其机械强度, 从而促进了聚丙烯的高性能化。

(2) 可显著降低了聚丙烯球晶的晶体尺寸, 使晶核、微晶数量增多, 从而提高了聚丙烯的结晶度, 进而提高了制品的强度、拉伸硬度和冲击强度。

(3) 提高结晶化速率, 增加结晶化温度, 降低了

作者简介: 于洋(1997-), 男, 硕士研究生在读, 主要从事精细化学品的合成研究。

* 为通讯联系人

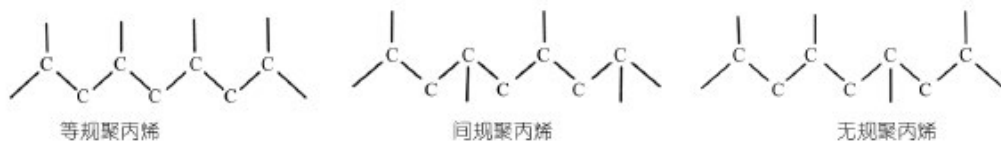


图1 聚丙烯结构



图2 成核剂机理

加工温度,从而缩短成型周期,增加成品产量降低产品加工成本。

(4) 使聚丙烯晶体微细化同时使低熔点的非晶部分均匀的微细化,增加了聚丙烯的热变形温度。

(5) 有些成核剂在一定浓度范围内可提高聚丙烯的熔体黏度、改善加工性能。

2 成核剂的种类

成核剂主要分为有机成核剂和无机成核剂,聚丙烯的结构主要由晶型决定,也就是说,结晶时成核剂的种类决定了聚丙烯的性能。成核剂应具备通常具备以下特性:加入后能明显改善聚丙烯的力学以及光学性能,易被吸附、相容性好;热稳定性好熔点应高于相应的聚合物;使用过程应能以较小的粒度均匀分散于聚丙烯熔体中;在聚丙烯的成核温度下成为微晶核,可成为聚丙烯的外加晶核,需要其晶面吸附聚丙烯链段的能力强^[8]。聚丙烯成核剂从对结晶形态的影响上可分为 α 晶型和 β 晶型两种,从化学结构上可分为无机类和有机类^[9]。

2.1 无机成核剂

无机成核剂主要包括滑石粉^[10]、碳酸钙、云母金属的氧化物^[11]、炭黑^[12~13]等。因其价格较低且无机成核剂的加入可提高聚丙烯的弯曲弹性模量和热变形温度,最早被应用到工业生产。但其成核作用较有机成核剂弱,且与聚丙烯相容性和在聚丙烯中分散性均较差^[14],另外制品的不透明性也使其应用受到限制。但是随着纳米技术的不断发展,有研究者制备纳米级的成核剂,例如纳米碳酸钙和纳米三氧化二铝等纳米材料具有突出的表面效应、活性位点和高比表面积,纳米级成核剂改良了原本的低效率,但是在结晶性能

上相对于有机成核剂还是较为逊色^[15],在本文里不予详细介绍,重点介绍有机成核剂的相关进展。

2.2 有机成核剂

有机成核剂主要包括有机磷酸盐类(NA)、山梨醇衍生物(NX)、松香类(WA)、羧酸金属盐类(MD)和高分子类等^[16~18],如图3所示,其中前三类成核剂使用广泛。其中又以山梨醇衍生物类成核剂使用最为广泛,尤其是此类成核剂的应用对聚丙烯的光学性能有独特的影响,但是其在使用过程中会产生聚甲醛等有毒气体,且其热敏性极强,稳定性较差^[19~20];有机磷酸盐类成核剂成核效率高、无异味,但是价格昂贵^[21~22];松香基聚丙烯成核剂是一种以天然松香为原料的制成的一类新型成核剂,该类聚丙烯成核剂无毒、无味、无刺激性、低成本和成核效率高等优势,被认为是山梨醇衍生物成核剂的有效替代品^[23~24]。



图3 有机成核剂种类

2.2.1 山梨醇衍生物

山梨醇衍生物与聚丙烯具有优良的相容性。20世纪70年代,Hamada K^[25]等人发现,在聚丙烯中添加山梨醇缩苯甲醛(DBS)可提高聚丙烯的透光性,从而使透明型成核剂获得了迅速的发展,并于20世纪80年代实现了透明聚丙烯的商业化。目前山梨醇衍生物类成核剂已发展到第三代。第一代以美国Milliken化学品公司生产的Millad3905和新日本化学品公司的Gel ALLD为代表,化学结构为山梨醇缩二苯甲醛;第二代以Millad3940、EC化学品公司的EC-4和三井东亚公司的NC-4为代表,使用取代的苯甲醛(如对氯苯甲醛)为主要原料;第三代产品则以德国Millad

公司的 Millad3988 为代表, 使用了 3,4-二甲基苯甲醚为主要原料, 使用量仅为聚丙烯的 0.2% (质量分数)。

Smith TL 等人还研究了山梨醇类成核剂在聚丙烯中的成核机理, 并认为因为聚丙烯的结晶过程中大部分是沿着成核剂表面晶体外延生长的, 所以山梨醇类成核剂能够加快推动聚丙烯熔体无规线团向螺旋结构转变并对螺旋结构具有稳定作用, 成核剂的成核能力取决于成核剂分子与聚丙烯螺旋结构之间的范德华力。

目前国内的成核剂开发生产主要集中在山梨醇类。主要产品有兰州化学工业公司开发的山梨醇类成核剂 DBS 和山西省化工研究所近年来成功开发出二甲叉山梨醇类的 TM 系列成核剂。

2.2.2 有机磷酸盐

有机磷酸盐类成核剂主要包括有机磷酸酯和有机磷酸碱式金属盐及其复配物等, 此类成核剂大多以日本旭电化公司的产品最为典型, 其属于 α 晶型成核剂, 代表性品种有磷酸钠 NA-11 和 NA-21。ADK Stab NA-11, 该类产品熔点高, 热稳定性能突出, 成核能力强, 其成核性能明显优于 NA-10 但其分散性相较于 NA-10 差, 应用过程容易导致制品表面出现白斑; 第三代产品 ADK Stab NA-21 是由多种组分复配而成, 与前两代产品相比, NA-21 熔点低、分散性好、相容性好、成核效率高、使用效果显著, 但是价格比较昂贵, 工业应用成本较高。该类成核剂虽然对 iPP 聚丙烯材料的力学性能提升效果比较显著, 但是增透效果却不如山梨醇类 (DBS) 的透明成核剂, 而透明成核剂 NA-71 是日本旭电化公司最新推出的一种增透性能更加优异的成核剂, 在 iPP 聚丙烯注塑成型制品中低浓度的 NA-71 就能达到非常低的雾度, 并且可以应用于食品包装和薄膜领域, 同时它的应用使聚丙烯更接近透明工程塑料。

2.2.3 松香

松香类成核剂可划分为两大类, 松香酸类成核剂和脱氢枞酸类成核剂^[23-24]。脱氢枞酸类成核剂在 1990 年后, 经日本三井石化公司和荒川化学公司共同研发并推广使用, 制备路线主要是首先将松香溶于有机溶剂中, 再用氢氧化钾中和, 然后经过低温冷却、沉淀、结晶和过滤等一系列步骤得到目标产物 - 成核剂。后期在其制备的过程中添加酸催化剂, 在用于聚丙烯中可明显降雾度, 提升弯曲模量。脱氢枞酸类成核剂主要是以脱氢枞酸金属盐为代表, 常见的有钠盐、钙盐、镁盐和钾盐, 主要由脱氢枞酸和对应的碱经中和干燥

等步骤制备而来。其中脱氢枞酸钠能提供更多的晶核, 进而加快聚丙烯的结晶总速率。

2.2.4 高分子成核剂

高分子的成核剂是指具有类似聚烯烃的结构, 且熔点较高的一类聚合物, 通常在生产聚烯烃树脂聚合阶段前加入, 在聚合物过程中均匀分散在树脂基体中。是一类对聚丙烯起到成核作用的高熔点大分子化合物, 需要满足结晶温度高于聚丙烯, 并且能和聚丙烯相容的情况, 此类成核剂以聚乙烯基环烷烃类化合物为代表, 应用后可明显提高聚丙烯产品的透明性能。有关这种高熔点聚合物作为聚烯烃成核剂的应用专利最早于 1970 年由 ICI 公司提出^[26]。

2.2.5 羧酸金属盐

1981 年史观^[27]—首次发现某些二元酸和第二主族的金属元素生成的某些盐类以及其二元羧酸复合物可以诱导聚丙烯结晶, 其发现为后期聚丙烯成核剂的研究开辟了一个新的方向。大连理工大学王益龙^[28]等人通过复分解法和中和法合成了庚二酸钠、庚二酸钙、庚二酸钡和己二酸钠、己二酸钙、己二酸钡 6 种二元酸盐, 均为 β -成核剂。压片制样后经过 DSC 测试表明: 庚二酸盐的成核效果依次为庚二酸钙、庚二酸钡、庚二酸镁, 己二酸盐成核剂效果相当。中石化公司制备了二羧酸及其复合盐成核剂, 并经过测试得出庚二酸钙和辛二酸钙是最好的聚丙烯- β -晶成核剂, 以庚二酸和含钙化合物组成的二元复合体系最有应用前景。

3 结论与展望

成核剂是聚丙烯产品生产过程中的一个重要助剂, 可以改善聚丙烯产品的刚性、机械性能和透明性能等多项指标。虽然目前国内外对成核剂改性聚丙烯的研究很多并取得了一定的进展, 但是仅局限于成核剂的性能方面, 对于成核剂的机理认识目前还很缺乏。同时成核剂仅局限于小分子成核剂, 而大分子成核剂更优于小分子成核剂, 所以今后研究的重点可以偏向于成核剂成核机理的研究以及大分子成核剂的开发。

参考文献:

- [1] 刘长清. 透明聚丙烯成核剂的发展现状 [J]. 化工新型材料, 2007(06):20-22.
- [2] 王静波, 窦强, 李怀栋. 聚丙烯透明成核剂研究进展 [J]. 中国塑料, 2006(06):8-13.
- [3] Abadchi M R, Jalali-Arani A. Synergistic effects of nano-scale polybutadiene rubber powder (PBRP) and nanoclay on

- the structure, dynamic mechanical and thermal properties of polypropylene (聚丙烯)[J]. Iranian Polymer Journal, 2015,24(10).
- [4] Rasana N, Murugan S, Rammanoj G, et al. The Effect of Different Nanofillers on the Morphology, Mechanical, Sorption and Thermal Properties of Polypropylene based Hybrid Composites[J]. Materials Today: Proceedings, 2020,24(Pt 2).
- [5] Luo G, Liu G, Chen Y, et al. High performance glass fiber reinforced polypropylene realized by reactive extrusion technology[J]. Composites Science and Technology, 2018,165.
- [6] Yuanming Z, Tingting S, Wei J, et al. Crystalline modification of a rare earth nucleating agent for isotactic polypropylene based on its self-assembly.[J]. Royal Society open science, 2018,5(5).
- [7] 刘晓霞, 周惠, 张普玉. 聚丙烯成核剂研究进展 [J]. 塑料工业, 2006(02):1-3.
- [8] 曹莉, 李青, 苏志强, 等. 聚丙烯成核剂研究进展 [J]. 高分子通报, 2013(04):146-150.
- [9] 胡成浪, 张才亮, 盛仲夷. 成核剂改性共聚丙烯的研究进展 [J]. 塑料助剂, 2020(02):1-6.
- [10] 孟鑫, 公维光, 伍楚诗, 等. 改性滑石粉协同磷酸酯钠盐调控制备高刚、耐热聚丙烯 [J]. 塑料助剂, 2018(01):30-34.
- [11] 李谷, 梁庭安, 李赫, 等. 云母与成核剂复配改性聚丙烯 [J]. 合成树脂及塑料, 2010,27(01):27-29.
- [12] Li Y, Wang S, Zhang Y, et al. Crystallization behavior of carbon black-filled polypropylene and polypropylene/epoxy composites[J]. Journal of A 聚丙烯 lied Polymer Science, 2006,102(1).
- [13] 杨雪芹, 葛志华, 韩捷, 等. 硅胶接枝 1,3-2,4-二(对甲基亚苄基)山梨醇成核剂的制备 [J]. 合成树脂及塑料, 2019,36(01):38-42.
- [14] 郑鹏程, 胡琳, 焦旗, 等. 有机成核剂改性聚丙烯的研究 [J]. 现代塑料加工应用, 2018,30(06):31-34.
- [15] 彭文理, 宗鹏, 张文学, 等. 聚丙烯 β 成核剂的研究进展 [J]. 工程塑料应用, 2017,45(11):131-135.
- [16] 蒋海斌, 张晓红, 乔金樑. 聚烯烃结晶成核剂的研究进展 [J]. 石油化工, 2011,40(10):1 027-1 036.
- [17] 郑鹏程, 胡琳, 焦旗, 等. 有机成核剂改性聚丙烯的研究 [J]. 现代塑料加工应用, 2018,30(06):31-34.
- [18] 郭敏. 有机成核剂的复配及其在聚丙烯中超细化分散的研究 [D]. 北京理工大学, 2014.
- [19] 王卫霞, 周帅, 辛忠, 等. 山梨醇类成核剂对改性聚丙烯发泡性能的影响 [J]. 中国塑料, 2016,30(05):87-92.
- [20] Yang G, Li X, Yang J, et al. Crystallization behavior of sorbitol derivative nucleated polypropylene block copolymer under high pressure[J]. Colloid and Polymer Science, 2013,291(9).
- [21] 孙天伟, 李娟, 于杰, 等. 有机磷酸盐类成核剂对聚丙烯性能的影响 [J]. 塑料工业, 2017,45(06):130-133.
- [22] Zhang G, Xin Z, Yu J, et al. Nucleating Efficiency of Organic Phosphates in Polypropylene[J]. Journal of Macromolecular Science, Part B, 2003,42(3-4).
- [23] 陈廷辉, 王亚明, 潘登, 等. 松香基成核剂的研究及应用进展 [J]. 化工进展, 2017,36(08):3 040-3 046.
- [24] 王显华. 皂化松香的应用研究综述 [J]. 广东化工, 2011,38(03):30-31.
- [25] Hamada K, Uchiyama H. US.4016118.1977
- [26] ICI Chemical Co Ltd. JP, 32420. 1970.
- [27] 史观一, 张景云. β 晶型聚丙烯的研究 [J]. 科学通报, 1981(12):731-733.
- [28] 水恒毅, 王益龙, 张帆, 等. 各种羧酸二盐对嵌段共聚丙烯的 β 成核研究 [J]. 现代塑料加工应用, 2011,23(04):49-52.

Progress in the application of nucleating agents for polypropylene

Yu Yang, Shen Guoliang, Xu Tiejun*, Wen Ruiyang

(School of Petrochemical Engineering, Shenyang University of Technology, Liaoyang 111003, Liaoning, China)

Abstract: With the continuous expansion of polypropylene (PP) application fields and the sustained growth of production demand, optimizing the properties of polypropylene has become a hot topic in academic research. Adding nucleating agents for modification is an extremely effective method, and the use of nucleating agents significantly improves the mechanical properties, mechanical properties, transparency, and ductility of polypropylene. This article summarizes the main types of polypropylene nucleating agents, including inorganic nucleating agents and organic nucleating agents. Given that organic nucleating agents are superior to inorganic nucleating agents in terms of chemical stability, the article focuses on the production process and application methods of organic nucleating agents, and based on current research and development progress, it provides an outlook on the future development direction of polypropylene nucleating agents.

Key words: polypropylene; nucleating agent; PP; crystallization

(R-03)