

聚合物成核剂

刘志坚 著

中国石化出版社

[HTTP://WWW.SINOPEC-PRESS.COM](http://www.sinopec-press.com)

7Q047
L2J

聚合物成核剂

刘志坚 著



宁波大学00743557

中国石化出版社

内 容 提 要

成核剂是一类重要的聚合物加工助剂,近年来发展速度很快。本书以翔实的一次文献,首次就聚丙烯、聚乙烯、聚酯、聚酰胺及聚甲醛等五种聚合物成核剂的制备方法、结构表征、成核机理、应用现状及发展趋势进行了全面深入的论述。

本书适合于从事聚合物研究和加工应用的专业人士参阅,也适合高等院校相关专业的本科生、研究生作为参考书籍使用。

图书在版编目 (CIP) 数据

聚合物成核剂/刘志坚著. —北京:中国石化出版社, 2012.2

ISBN 978-7-5114-1429-8

I. ①聚… II. ①刘… III. ①聚合物-助剂 IV. ①TQ047

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2012)第 018001 号

未经本社书面授权,本书任何部分不得被复制、抄袭,或者以任何形式或任何方式传播。版权所有,侵权必究。

中国石化出版社出版发行

地址:北京市东城区安定门外大街 58 号

邮编:100011 电话:(010)84271850

读者服务部电话:(010)84289974

<http://www.sinopec-press.com>

E-mail:press@sinopec.com

北京科信印刷有限公司印刷

全国各地新华书店经销

*

787×1092 毫米 16 开本 16.75 印张 291 千字
2012 年 2 月第 1 版 2012 年 2 月第 1 次印刷

定价:48.00 元

前 言

众所周知,聚合物是不能实际应用的。成核剂作为聚合物重要的助剂之一,虽然在聚合物添加剂中所占的比例不大,添加的绝对量也不大,但其重要性却日益增大。随着功能聚合物材料的发展和应用,聚合物成核剂无论是技术进步的速度,还是使用量增长的速度,都超过了其他助剂。以聚丙烯成核剂的发展为例,从 20 世纪 60 年代开始研究,到 80 年代投入工业应用,仅山梨醇缩醛类成核剂就发展到第三代,成核聚丙烯的生产量从 90 年代的每年数十万吨发展到目前的每年数百万吨。

多年来,关于聚合物助剂的专著在国内外均有出版,在早期的相关著作中,一般没有成核剂的论述;近年来,国内外关于成核剂的论述虽有所涉及,但尚未见到成章成篇的系统论述,这与成核剂快速发展的局面不相适应。本书作为聚合物成核剂制备和应用的专著,为该领域的专业技术人员提供了一部较为全面的参考资料;通过对聚合物成核剂领域的发展历程、研发和应用现状进行评述,并给予展望,希望促进聚合物成核剂的研究及其相关领域的发展。由于成核剂的研究、发展和应用开始于聚丙烯成核剂,且在聚丙烯领域取得的成果最多,应用的效果最好,发展的速度最快,研究程度最深,而其他聚合物如聚乙烯、聚甲醛、聚酯和聚酰胺成核剂的研究和应用相对要少得多,因此,本书对聚丙烯成核剂的论述占有较大篇幅,其他成核剂的论述内容相对较少。

本书适合于从事聚合物研究和加工应用的专业人士参阅,也适合高等院校相关专业的本科生、研究生作为参考书籍使用。

本书的撰写工作,得到了赵桂良、张敏宏、史建公、石勤智、杨万泰、

赵丽梅、张毅、张新军和高超等同志的大力支持。全书由刘志坚和史建公负责统稿和校对。

本书的出版得到了中国石化出版社的大力支持,还有其他同事也为本书的出版作了一定工作,作者深表谢意。

本书虽然查阅了相关领域的大量文献,但由于时间仓促,还存在诸多不足。请读者朋友不吝指正,提出宝贵意见,以期再版时更正或补充。

著 者

2011年11月8日

目 录

第一章 聚丙烯的结构	(1)
一、聚合物结晶	(3)
1 成核和晶体生长	(3)
2 结晶路径	(4)
二、等规聚丙烯	(4)
1 等规聚丙烯构型	(4)
2 等规聚丙烯结构	(5)
三、聚丙烯成核剂	(6)
第二章 聚丙烯 α 成核剂	(7)
第一节 山梨醇缩醛成核剂	(9)
一、山梨醇缩醛合成反应的热力学及动力学	(9)
1 反应热力学	(9)
2 反应动力学	(15)
二、山梨醇缩醛成核剂的合成	(19)
1 发展历程	(19)
2 反应机理	(20)
3 合成工艺	(22)
三、山梨醇缩醛成核剂的应用	(29)
1 国内外研发与生产现状	(29)
2 在聚丙烯中的应用	(31)
四、小结	(51)
参考文献	(51)
第二节 取代芳基磷酸盐类成核剂	(56)
一、发展历程	(56)

1 结构通式	(56)
2 发展历程	(57)
二、合成原理	(57)
1 反应方程式	(57)
2 反应工艺	(59)
3 金属离子的影响	(60)
三、应用	(63)
1 复合成核剂	(63)
2 超细成核剂	(65)
3 其他磷酸酯复合	(65)
四、成核机理	(66)
五、小结	(68)
参考文献	(69)
第三节 脱氢枞酸型成核剂	(72)
一、松香的化学组成	(72)
二、脱氢枞酸成核剂的制备及结构特征	(73)
1 脱氢枞酸的制备	(73)
2 脱氢枞酸金属盐的制备	(74)
3 脱氢枞酸及其金属盐的结构表征	(74)
三、脱氢枞酸型成核剂的应用	(75)
1 聚丙烯成核剂	(75)
2 聚乙烯成核剂	(77)
3 聚酯成核剂	(78)
4 商业化牌号	(78)
四、小结	(79)
参考文献	(79)
第四节 环状羧酸盐成核剂	(81)
一、单环羧酸盐成核剂	(81)
1 苯甲酸钠成核剂	(81)

2 苯甲酸铝盐	(88)
3 六氢化邻苯二甲酸(HHPA)金属盐	(90)
二、双环羧酸盐	(93)
1 结构通式	(93)
2 制备方法	(94)
3 应用	(94)
三、小结	(100)
参考文献	(100)
 第三章 聚丙烯 β 成核剂	(105)
第一节 稀土 β 聚丙烯成核剂	(107)
一、稀土成核剂的制备及组成	(107)
二、稀土成核剂的应用	(111)
1 稀土单核成核剂的应用	(111)
2 稀土多核成核剂的应用	(111)
三、小结	(117)
参考文献	(117)
第二节 二酰胺类 β 晶型成核剂	(119)
一、酰胺成核剂的制备	(119)
1 酰胺成核剂的结构通式	(119)
2 酰胺成核剂的合成方法	(121)
二、成核机理及结晶生长过程	(123)
三、在聚丙烯中的应用	(125)
1 在均聚聚丙烯中的应用	(125)
2 在共聚聚丙烯中的应用	(127)
3 在聚丙烯共混体系中的应用	(128)
4 与 α 成核剂复合应用	(129)
5 与过氧化物复合应用	(130)
四、工业应用现状	(130)

五、小结	(131)
参考文献	(131)
第三节 稠环化合物成核剂	(133)
一、不同稠环化合物的 β 成核性能	(133)
二、稠环化合物与无机成核剂比较	(134)
三、与其他 β 成核剂的比较	(138)
四、小结	(138)
参考文献	(138)
第四节 脂肪二元羧酸及其盐聚丙烯 β 成核剂	(140)
一、脂肪二元羧酸及其盐类的制备	(140)
1 脂肪二元羧酸的制备	(140)
2 脂肪二元羧酸盐的制备	(143)
二、脂肪二元羧酸的分离	(143)
三、脂肪二元羧酸盐的热稳定性	(144)
四、脂肪二元羧酸及其盐的结构	(144)
1 傅里叶变换红外光谱(FTIR)特征	(144)
2 脂肪二元羧酸盐的分子结构特征	(145)
3 不同脂肪二元羧酸盐的红外(FTIR)特征	(146)
五、 β 晶型聚丙烯成核剂	(147)
1 丙二酸及其盐成核剂	(147)
2 戊二酸及其盐成核剂	(147)
3 庚二酸及其盐成核剂	(148)
4 辛二酸及其盐成核剂	(154)
六、小结	(157)
参考文献	(158)
第五节 聚丙烯 β 成核剂的成核机理	(162)
一、附生结晶	(162)
二、成核机理	(162)
1 机理	(162)

2 结晶形态	(164)
3 温度及相对分子质量的影响	(165)
三、动力学	(165)
参考文献	(167)
 第四章 聚丙烯复合成核剂	(169)
第一节 α 成核剂的复合改性	(171)
一、山梨醇缩醛类成核剂的化学改性	(171)
二、山梨醇缩醛类复合成核剂	(172)
1 合成法复合成核剂	(172)
2 物理法复合成核剂	(173)
3 与其他助剂复合	(173)
三、磷酸盐类复合成核剂	(173)
1 不同结构有机磷酸盐的复合	(173)
2 有机磷酸盐与羧酸盐的复合	(174)
四、山梨醇缩醛类与有机磷酸盐的复合	(175)
五、有机磷酸盐与超细橡胶粒子复合	(176)
六、 α 与 β 成核剂的复合	(176)
七、松香类复合成核剂	(179)
八、其他复合成核剂	(180)
九、小结	(180)
参考文献	(180)
第二节 β 成核剂的复合改性	(183)
一、庚二酸类复合成核剂	(183)
二、 β 成核剂与分子筛的复合成核剂	(183)
三、 β 成核剂与无机盐晶须的复合成核剂	(185)
四、相容剂与无机纳米粒子的复合成核剂	(185)
五、复合稀土 β 成核剂	(186)
六、复合高分子成核剂	(186)

七、小结	(188)
参考文献	(188)
第五章 其他聚合物成核剂	(191)
第一节 聚乙烯成核剂	(193)
一、单组分有机成核剂	(193)
1 山梨醇缩醛类的成核性能	(193)
2 木糖醇缩醛成核剂	(198)
3 对羟基苯甲酸的成核性能	(201)
4 液晶成核剂	(201)
5 接枝共聚物成核剂	(203)
6 硬脂酸盐类成核剂	(204)
7 HPN-20E 成核剂	(205)
二、无机成核剂	(206)
1 滑石粉	(206)
2 纳米氧化物	(206)
3 稀土化合物	(207)
4 碳纳米管	(207)
5 镁盐晶须	(207)
三、复合成核剂	(208)
四、小结	(209)
参考文献	(210)
第二节 聚甲醛成核剂	(212)
一、无机成核剂	(213)
1 硅藻土	(213)
2 硅胶	(214)
3 蒙脱土	(215)
4 滑石粉	(215)
5 氮化硼	(217)

二、有机成核剂	(218)
1 尼龙	(218)
2 POM	(220)
3 羧酸盐	(221)
三、复合成核剂	(221)
四、小结	(222)
参考文献	(222)
第三节 聚酰胺成核剂	(225)
一、成核剂的选择和分类	(225)
二、无机成核剂	(226)
1 无机黏土类成核剂	(226)
2 氧化物成核剂	(229)
三、有机成核剂	(234)
1 小分子成核剂	(234)
2 高分子成核剂	(234)
四、成核剂性能对比	(236)
五、小结	(237)
参考文献	(237)
第四节 聚酯成核剂	(240)
一、无机成核剂	(240)
1 无机黏土类成核剂的成核作用	(240)
2 分子筛的成核作用	(241)
3 氧化物的成核作用	(242)
4 BaSO_4 的成核作用	(244)
5 金属碳酸盐的成核作用	(245)
6 非碱金属氢氧化物的成核作用	(245)
二、有机成核剂	(245)
1 有机酸盐类成核剂	(245)
2 二酰胺	(247)

3 离聚物的成核作用	(247)
4 甲壳型高分子的成核作用	(248)
三、复合成核剂	(249)
四、不同成核剂性能对比	(250)
五、小结	(253)
参考文献	(253)
后记	(256)



第一章

聚丙烯的结构

一、聚合物结晶

所谓晶体,是内部质点在三维空间成周期性重复排列的固体,具有长程有序,并成周期性重复排列的特点。当质点分别是原子、离子、分子或金属原子等低分子时,分别为原子晶体(如金刚石、石墨等),离子晶体(如氯化钠、氟化钾等),分子晶体(如尿素、干冰等)和金属晶体等4种晶体。晶体的长程有序特征包括质点的取向和位置两方面。聚合物晶体是一类特殊的大分子晶体,由于聚合物分子质量的分布较宽,因此,一般地,聚合物晶体的结晶度较低。在聚合物晶体如聚丙烯(以下简称PP)中,聚合物分子链呈特殊构型的一维有序排列,见图1-1(a),进而导致二维有序排列,见图1-1(b),并最终产生如图1-1(c)所示的三维有序排列。

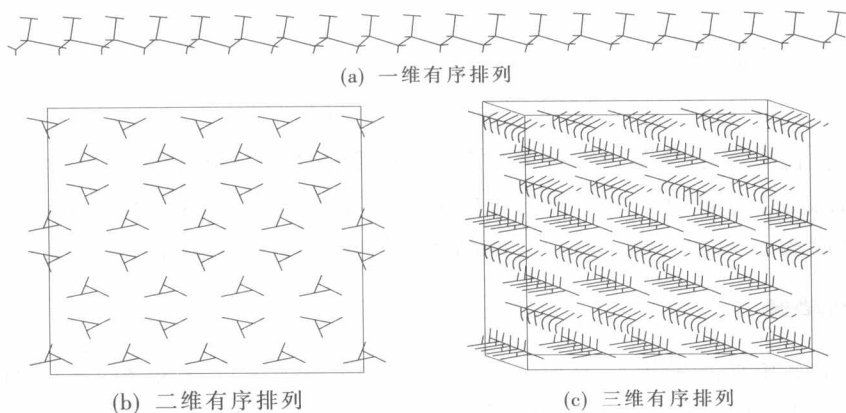


图 1-1 等规聚丙烯(iPP)中的一维、二维和三维有序排列

1 成核和晶体生长

成核和生长是聚合物结晶的两个主要步骤^[1]。当冷却时,熔融状态的盘状无规聚合物分子链自身取向为适当的构型,并排列成分别称之为纤丝或片晶的完善的一维或二维构型。这个过程称之为成核。在结晶生长期,这些链相互吸引,进一步排列、沉积,在尺寸上长大为球晶。根据统计力学的需要,一个完整的聚合物链不会形成一个单一的直柱(而是会弯曲),直柱长度有限且取决于结晶温度。所以,这些直柱折叠并再次进入晶格。这种再入可能会进入先前的相邻直柱,称为相邻再入;或是随机再入到一个晶点,此时称为随机再入(总机模型)。单晶的链折叠结构示意图如图1-2所示。

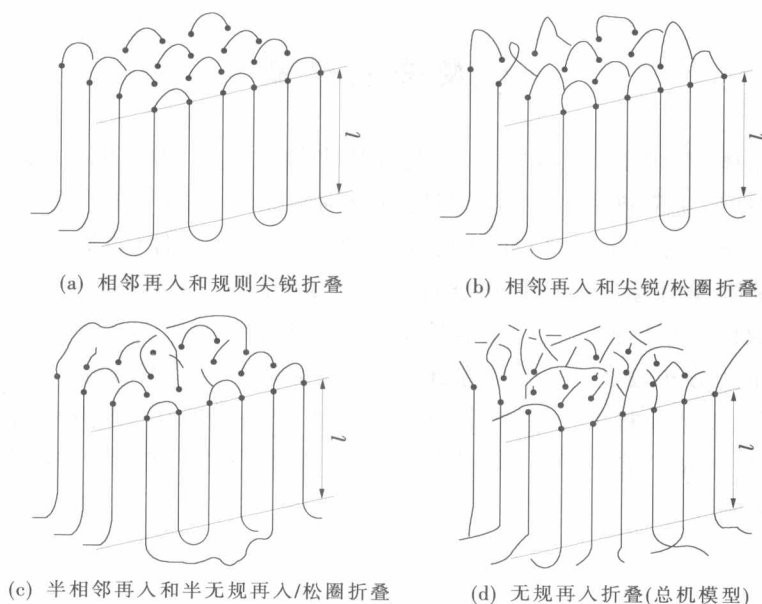


图 1-2 单晶的链折叠结构示意图

聚合物中完全有序的部分是结晶,而折叠的表面本质上是无定形的,因此聚合物总是半结晶物。结晶部分可能孤立地存在,或与其他类似的晶体聚集存在而形成垫子、或束、或球晶。这些晶体继续聚集成称为球晶的宏观结构。

2 结晶路径

图 1-3 中所示的第一步显示称为聚合物链(称为来自无规圈的核)直柱的形成。这个过程称为成核。这个过程的其他部分,包括片晶生长和球晶形成,总称为晶体生长。总之,聚合物单晶以薄片的形式存在,它是二维的,但通过折叠形成三维边界,这种折叠构成了基底平面。典型地,在一个球晶中的所有片晶来源于一个单点。随着球晶的生长,片晶分离得越来越开。当两个片晶间的距离达到临界值时,它们发生非结晶支化,见图 1-3 中的第 4 步。在均匀热场固化时,由于生长过程是各向同性的,球晶在二维上呈环形,在三维上呈球形。

二、等规聚丙烯

1 等规聚丙烯构型

PP 有等规、间规和无规 3 种构型,其构型主要依赖于与交替碳原子相连的