

聚丙烯成核剂

张跃飞 戴益民 编著



化学工业出版社

聚丙烯成核剂

张跃飞 戴益民 编著

PP

NUCLEATING

AGENT



化学工业出版社

·北京·

成核剂是一类重要的聚丙烯加工助剂，可显著改善聚丙烯的性能，近年来得到了快速的发展。本书详细介绍了聚丙烯中常用的 α 晶型成核剂和 β 晶型成核剂的制备方法、成核机理、应用现状及发展趋势。

本书适合于从事聚丙烯改性和加工应用的专业技术人员使用，也适合于高等院校相关专业本科生、研究生作为参考资料使用。

图书在版编目 (CIP) 数据

聚丙烯成核剂/张跃飞, 戴益民编著. —北京: 化学工业出版社, 2013. 8

ISBN 978-7-122-17815-2

I. ①聚… II. ①张…②戴… III. ①聚丙烯-助剂
IV. ①TQ047

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2013) 第 146099 号

责任编辑: 靳星瑞

责任校对: 边涛

装帧设计: 张辉

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印装: 三河市万龙印装有限公司

710mm×1000mm 1/16 印张 12 $\frac{1}{4}$ 字数 225 千字 2013 年 10 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 78.00 元

版权所有 违者必究



前言

FORE

聚丙烯具有原料来源丰富、价格较低、易于加工成型、产品性能优良等优点，因而具有非常广泛的用途，它已成为五大通用塑料中发展速度最快的品种。

尽管聚丙烯优点众多，但聚丙烯也存在一些不足之处，主要包括：分子链节上的侧甲基降低了链柔曲性，球晶颗粒大，使得其脆化温度高，耐冲击性差，高温刚性和透明性不足；作为一种非极性聚合物，其染色性、黏结性、抗静电性、亲水性以及与极性聚合物和无机填料的相容性都较差；加工成型收缩率大，尺寸稳定性较低；耐老化降解性能差。这些性能影响了聚丙烯在更广泛领域的应用，为了扩大聚丙烯的应用领域，延长其使用寿命，就必须对聚丙烯进行改性。在聚丙烯中加入少量成核剂能加快结晶过程，增加成核密度，降低成型收缩率，赋予制品良好的机械性能，提高其刚性、耐冲击性和透明性能。由于该方法基料价廉易得，成核剂种类多，技术难度较低、灵活性好、简单易行，成为目前最活跃、最常用的使聚丙烯高性能化、高透明化的有效方法。

我国从 20 世纪 80 年代才开始进行聚丙烯成核剂的研究和开发，技术相对落后，与国际先进水平存在一定差异。目前，国内关于聚丙烯成核剂方面的专著也很少，有关的资料和数据比较匮乏。本书作者参考了国内外最新的专著和期刊，并根据自己多年来在聚丙烯成核剂合成和应用方面的研究成果及工作经验编著成此书，希望能对推动我国聚丙烯成核改性方面的研究、开发和应用作出自己的贡献。本书获长沙理工大学出版资助以及国家自然科学基金（编号：21376031）资助。

本书共分为七章。第 1 章介绍了聚丙烯的改性方法以及聚丙烯中常用成核剂的类型。第 2 章到第 5 章详细介绍了聚丙烯中常用 α 晶型成核剂的制备方法、成核机理、应用现状和发展趋势。第 6 章介绍了聚丙烯中常用的 β 晶型成核剂的制备方法、成核机理、应用现状和发展趋势。第 7 章介绍了 α/β 成核剂在聚丙烯中的复合协同作用。另外在附录中列出了各种常用成核剂的化学结构、典型商品名和生产厂家。

由于作者水平有限，书中难免存在不妥之处，恳请读者批评指正。

张跃飞

2013 年 9 月

目录

CONTENTS

1 概述

1

- 1.1 聚丙烯概况 / 1
- 1.2 聚丙烯的改性方法 / 2
 - 1.2.1 聚丙烯的化学改性 / 2
 - 1.2.2 聚丙烯的物理改性 / 4
- 1.3 聚丙烯的结晶形态调控依据 / 6
- 1.4 成核剂在聚丙烯中的作用机理 / 9
 - 1.4.1 异相成核理论 / 9
 - 1.4.2 附生结晶机理 / 10
 - 1.4.3 聚丙烯 α 晶型成核剂的作用机理 / 11
 - 1.4.4 聚丙烯 β 晶型成核剂的作用机理 / 12
- 1.5 聚丙烯成核剂的分类 / 13
 - 1.5.1 α 晶型成核剂 / 14
 - 1.5.2 β 晶型成核剂 / 18
- 1.6 成核剂成核活性(成核效率)的表征 / 22
- 1.7 成核剂对聚丙烯性能的影响 / 23
 - 1.7.1 成核剂对聚丙烯结晶行为和熔融行为的影响 / 23
 - 1.7.2 成核剂对聚丙烯结晶速率的影响 / 24
 - 1.7.3 成核剂对聚丙烯力学性能的影响 / 24
 - 1.7.4 成核剂对聚丙烯耐老化性能的影响 / 24
 - 1.7.5 成核剂对聚丙烯光学性能的影响 / 24
 - 1.7.6 成核剂对聚丙烯加工性能的影响 / 25
- 1.8 小结 / 25
- 参考文献 / 27



- 2.1 二亚苄基山梨醇类成核剂的结构与发展历程 / 32
- 2.2 二亚苄基山梨醇类成核剂的合成 / 36
 - 2.2.1 反应方程式 / 36
 - 2.2.2 反应机理 / 39
 - 2.2.3 二亚苄基山梨醇类成核剂的合成工艺 / 39
- 2.3 对称型二亚苄基山梨醇类成核剂在聚丙烯中的应用 / 46
 - 2.3.1 二亚苄基山梨醇类成核剂对聚丙烯性能的影响 / 46
 - 2.3.2 二亚苄基山梨醇类成核剂的加工稳定性 / 48
 - 2.3.3 二亚苄基山梨醇类成核剂的析出性比较 / 48
 - 2.3.4 二亚苄基山梨醇类成核剂的感官刺激性比较 / 49
 - 2.3.5 二亚苄基山梨醇类成核剂对聚丙烯结晶峰温度的影响 / 50
 - 2.3.6 二亚苄基山梨醇类成核剂的协同效应 / 51
- 2.4 非对称型二亚苄基山梨醇类成核剂在聚丙烯中的应用 / 53
- 2.5 二亚苄基山梨醇类成核剂脱除气味的方法 / 54
 - 2.5.1 成核剂产生异味原因分析 / 54
 - 2.5.2 二亚苄基山梨醇类成核剂的气味脱除方法 / 55
- 2.6 二亚苄基山梨醇类成核剂的作用机理 / 62
- 2.7 小结 / 63
- 参考文献 / 63



- 3.1 取代芳基杂环磷酸盐类成核剂的发展历程 / 67
 - 3.1.1 结构通式 / 67
 - 3.1.2 发展过程 / 67
- 3.2 合成原理 / 69
 - 3.2.1 合成方法 / 69
 - 3.2.2 合成工艺改进 / 72
- 3.3 取代芳基杂环磷酸盐类成核剂在聚丙烯中的应用 / 73
 - 3.3.1 不同金属离子对取代芳基杂环磷酸盐类成核剂性能的影响 / 73
 - 3.3.2 取代芳基杂环磷酸盐类成核剂的复合协同作用 / 78
 - 3.3.3 超细成核剂 / 83

- 3.4 二亚苄基山梨醇与取代芳基杂环磷酸盐类成核剂的性能比较 / 83
- 3.4.1 不同成核剂对聚丙烯力学和光学性能的影响 / 84
- 3.4.2 不同成核剂对聚丙烯结晶行为的影响 / 84
- 3.4.3 不同成核剂对聚丙烯微观形态的影响 / 87
- 3.5 小结 / 88
- 参考文献 / 89

4 有机羧酸盐类成核剂 91

- 4.1 单环羧酸盐类成核剂 / 91
- 4.1.1 苯甲酸碱金属盐 / 91
- 4.1.2 芳香族羧酸铝盐 / 93
- 4.1.3 芳香族羧酸钛盐 / 98
- 4.1.4 六氢化邻苯二甲酸 (HHPA) 金属盐 / 101
- 4.2 双环羧酸盐类成核剂 / 106
- 4.2.1 结构通式 / 106
- 4.2.2 双环二羧酸盐类成核剂的制备方法 / 106
- 4.2.3 双环二羧酸盐类成核剂的应用 / 108
- 参考文献 / 117

5 其他有机类 α 晶型成核剂 120

- 5.1 脱氢枞酸盐类成核剂 / 120
- 5.1.1 合成原理及方法 / 120
- 5.1.2 脱氢枞酸盐类成核剂在聚丙烯中的应用 / 122
- 5.2 支化酰胺类成核剂 / 127
- 5.2.1 支化酰胺类成核剂的合成 / 127
- 5.2.2 支化酰胺类成核剂在聚丙烯中的应用 / 128
- 参考文献 / 131

6 聚丙烯 β 晶型成核剂 132

- 6.1 脂肪族二羧酸及其盐类 β 晶型成核剂 / 132
- 6.1.1 脂肪族二羧酸盐的制备 / 132
- 6.1.2 脂肪族二羧酸及其盐类成核剂在聚丙烯中的应用 / 133
- 6.2 环状二羧酸盐类 β 晶型成核剂 / 145
- 6.2.1 结构及合成 / 145

6

- 6.2.2 环状二羧酸盐类 β 晶型成核剂在聚丙烯中的应用 / 147
- 6.3 稀土化合物类 β 晶型成核剂 / 150
 - 6.3.1 稀土化合物类成核剂 WBG 系列产品的制备与特点 / 150
 - 6.3.2 WBG 系列成核剂在聚丙烯的应用 / 151
 - 6.3.3 WBG 系列稀土化合物类成核剂的应用前景 / 153
 - 6.3.4 新型镧系单核金属化合物 β 晶型成核剂 / 153
- 6.4 芳香族二酰胺类 β 晶型成核剂 / 154
 - 6.4.1 芳香族二酰胺类成核剂的合成 / 154
 - 6.4.2 芳香族二酰胺类成核剂在聚丙烯中的应用 / 157
 - 6.4.3 多功能芳香族二酰胺类 β 晶型成核剂 / 160
- 6.5 小结 / 162
- 参考文献 / 162

7 α/β 成核剂在聚丙烯中的复合协同作用 166

7

- 7.1 取代芳基杂环磷酸盐/芳香族酰胺类成核剂在聚丙烯中的复合协同作用 / 166
 - 7.1.1 NA-11/ NU-100 配比对聚丙烯拉伸和弯曲性能的影响 / 166
 - 7.1.2 NA-11/ NU-100 配比对聚丙烯冲击强度的影响 / 167
 - 7.1.3 NA-11/ NU-100 配比对聚丙烯结晶行为的影响 / 168
- 7.2 取代芳基杂环磷酸盐/芳香族酰胺复合成核剂对聚丙烯结晶和熔融行为的影响 / 170
 - 7.2.1 NA-40/NABW 复合成核剂对聚丙烯熔融行为的影响 / 170
 - 7.2.2 冷却速率对 NA-40/NABW 复合成核剂改性聚丙烯熔融行为的影响 / 171
 - 7.2.3 结晶温度对 NA40/NABW 复合成核剂成核聚丙烯熔融行为的影响 / 172
- 7.3 α/β 复合成核剂改性聚丙烯的结晶动力学 / 174
- 7.4 α/β 复合成核剂对聚丙烯结晶形态的影响 / 177
- 7.5 α/β 复合成核剂对聚丙烯宏观力学性能的影响 / 179
- 7.6 α/β 复合成核剂的复合原则 / 181
- 参考文献 / 182

附录 主要商品化成核剂的结构、商品名、特点及生产厂家 184

1 概 述

1.1 聚丙烯概况

聚丙烯是由丙烯聚合而制得的一种热塑性树脂。按甲基排列位置可分为等规聚丙烯、无规聚丙烯和间规聚丙烯三种。甲基排列在分子主链的同一侧称等规聚丙烯，若甲基无规则地排列在分子主链的两侧则称无规聚丙烯，当甲基交替排列在分子主链的两侧时称间规聚丙烯。一般生产的聚丙烯树脂中，等规结构的含量为95%，其余为无规或间规聚丙烯。工业产品以等规聚丙烯为主要成分。自1957年聚丙烯(PP)由意大利蒙特卡迪尼公司实现工业化以来，其生产得到了迅猛的发展。聚丙烯作为通用型热塑性树脂，具有机械性能好、无毒、相对密度低、耐热、耐化学药品、容易加工成型等优良特性，且价格低廉，已成为五大通用合成树脂中增长速度最快、新品种开发最为活跃的品种。其应用范围不断扩大，逐渐取代金属、其他塑料、木材、天然和化学纤维等，用于包装、运输、纺织、建材、家具、家电、日用消费品等领域。因此，今后10年聚丙烯的需求量仍将保持高速增长的态势，特别是在纺织纤维(塑编、丙纶纤维、无纺布)、薄膜(BOPP、CPP等)、注塑制品(汽车、家电、日用品)、片材和板材、管材(PP-R、PP-B)等领域的市场前景看好。近几年，我国聚丙烯市场的需求量稳步增长。2005年我国聚丙烯的表观消费量达到823.0万吨，超过美国成为世界上最大的聚丙烯消费国家。2008年由于进口量较大幅度减少，使得表观消费量下降到1007.92万吨，同比减少约0.43%。2009年表观消费量为1232.29万吨，同比增长约21.99%。2010年的表观消费量为1295.25万吨，同比增长约5.11%。

尽管聚丙烯具有很多优点，但也存在以下一些不足之处：①分子链节上的侧甲基降低了链柔曲性，球晶颗粒大，使得其脆化温度高，耐冲击性差，尤其是低温冲击韧性很差，高温刚性和透明性不足；②作为一种非极性聚合物，其染色性、黏结性、抗静电性、亲水性以及与极性聚合物和无机填料的相容性都较差；③加工成型

收缩率大，尺寸稳定性较低；④耐老化降解性能差。这些缺点影响了聚丙烯在更广泛领域的应用。为了扩大聚丙烯的应用领域，延长其使用寿命，就必须对聚丙烯进行改性。

1.2 聚丙烯的改性方法

聚丙烯改性可以分为化学改性和物理改性两种方法。化学改性主要是共聚、接枝、交联等，是通过改变聚丙烯的分子结构以达到改性的目的。物理改性主要是共混、增强、填充等，加入添加剂以赋予聚丙烯新的性能。对聚丙烯最为突出的改性目标是改善其耐寒性、低温脆性、耐候性以及改善其刚性不足、透明性差、染色性能差等。

1.2.1 聚丙烯的化学改性

聚丙烯本身就是一种化学合成材料，因而也就易于通过化学方法进行改性。嵌段共聚和接枝改性的方法目前在聚丙烯的化学改性中应用最为广泛。

1.2.1.1 共聚改性

共聚改性是采用高效催化剂在聚合阶段进行的改性。采用乙烯、苯乙烯和丙烯单体进行交替共聚，或在聚丙烯主链上进行嵌段共聚，或进行无规共聚。以丙烯单体为主的共聚改性可在一定程度上增进均聚聚丙烯的抗冲击性、透明性和加工流动性，它是提高聚丙烯韧性，尤其是低温韧性的最有效手段。

将丙烯、乙烯混合在一起聚合，其聚合物主链中无规则地分布着丙烯和乙烯链段。乙烯则起着阻止聚合物结晶的作用。当乙烯含量（质量分数）达到 20% 时，结晶便很困难，乙烯含量达到 30% 时就完全无定形，成为无规共聚物，其特点是结晶度低、透明性好、抗冲击强度增大等。将丙烯均聚后，再进行共聚，可获得丙烯、乙丙橡胶和乙烯组成的嵌段共聚物。其中乙丙橡胶在丙烯和乙烯相间起着相容剂的作用，控制三相比例，以便获得刚性、抗冲击性能均衡的共聚物。

嵌段共聚物与等规聚丙烯相比，低温性能优良，耐冲击性能好；与等规聚丙烯和各种热塑性高聚物的共混物相比，其刚性降低不大，但是脆性（尤其是低温脆性）得到明显改善；与高密度聚乙烯相比，耐热性高，抗应力开裂性好，表面硬度高，成型收缩率低，抗蠕变性较好。

常用的生产丙烯共聚物的方法有两种，一种是将茂金属催化剂应用于聚丙烯的嵌段共聚。另一种是将改进的 Ziegler-Natta 高效催化剂用于聚丙烯的共聚。

1.2.1.2 接枝改性

聚丙烯是一种非极性聚合物。通过接枝改性可赋予聚丙烯以极性,从而改进聚丙烯的粘接性、涂饰性、油墨印刷性。接枝后的聚丙烯可作为挤出复合膜的粘接层、热熔胶。也可作为聚丙烯与各种极性聚合物如聚酰胺(PA)等共混用的相容剂。

将等规或无规聚丙烯悬浮在溶剂(或高温溶解的溶剂)中,以有机过氧化物为引发剂,与甲基丙烯酸(酯)或丙烯酸(酯)、苯乙烯、乙酸乙酯等单体进行接枝共聚。该聚合物是在聚丙烯主链的某些原子上接枝化学结构与主链不同的聚合物链段。接枝改性的目的随着接枝聚合物所用的聚丙烯种类、接枝链段的种类、长短、数量以及接枝聚合物的相对分子质量及分布而有所不同。一是以提高聚丙烯的拉伸强度、冲击强度为目的;二是以提高聚丙烯与其他材料的粘接性为目的。在聚丙烯分子链上接枝弹性链段有助于提高聚丙烯冲击强度和低温性能。如果接枝上适当的极性基团,则可以改善聚丙烯的粘接特性。以聚丙烯为基材的极性支链接枝共聚物不仅在强度特性、耐药品性、耐候性等方面保持聚丙烯的基本特性,而且在熔融后能牢固地与聚酰胺、乙烯-乙炔醇共聚物、金属、玻璃、木材、纸等粘接,在老化、沸水处理、蒸煮处理方面,可显示优良的耐持久性。

聚丙烯接枝方法包括溶液接枝法、熔融接枝法、辐射和光接枝法、高温热接枝法、气相接枝法、固相接枝法、等离子体接枝法、超临界二氧化碳协助接枝等。目前,熔融反应挤出应用较为广泛。它是在有机过氧化物存在下,聚丙烯与极性单体如丙烯酸、丙烯酸酯、马来酸、马来酸酐等通过反应挤出进行接枝共聚,赋予聚丙烯以极性,从而改变聚丙烯的黏结性、涂饰性、油墨印刷性。

1.2.1.3 交联改性

20世纪80年代初,随着汽车工业的发展,对聚丙烯的耐热性能提出了更高的要求。将聚丙烯的热变形温度提高到 100°C ,仅靠机械共混的方法是难以实现的,而交联是提高热变形温度比较有效的途径之一。交联改性可分为辐射交联和化学交联。其主要区别在于引起交联反应活性源的生成机理不同。聚丙烯分子链在辐射或有机过氧化物作用下生成自由基,进一步分解或发生交联反应。聚丙烯分子结构的特点决定了其比其他聚烯烃更易于交联。辐射法交联需要使用昂贵的设备,其被照射物的厚度又有限制,因此用辐射法交联聚丙烯是很困难的。用过氧化物进行化学交联也相当困难,必须添加交联助剂,这种交联是与加工成型同时完成的。近年来,一些国家的研究部门开发了聚丙烯的二步法交联技术,有较高的实用价值。交联过程是用带有烯类双键的三官能团的有机硅烷在少量过氧化物的存在下,与聚丙

烯在挤出机中熔融共混完成接枝反应（或者与丙烯单体共聚），然后在水的作用下，硅烷水解成硅醇，经缩合脱水而交联。该技术的关键是在接枝反应时必须严格控制，防止聚丙烯降解。通过交联可以提高聚丙烯的力学性能和耐热性能。

1.2.1.4 表面改性

聚合物材料存在大量的表面和界面问题。如表面的黏结、耐蚀、染色、吸附、耐老化、润滑、硬度、电阻以及对力学性能的影响等。为了改善聚丙烯的表面性质，通常需要解决以下几个问题：①在聚丙烯分子链上引入极性基团；②提高材料的表面能；③提高材料的表面粗糙度；④消除制品表面的弱边界层。聚丙烯的表面改性方法通常可分为化学改性和物理改性。化学改性是指用化学试剂处理聚丙烯材料表面，使其表面性质得到改善的方法。化学改性包括酸洗、碱洗、过氧化物或臭氧处理等。物理改性是指用物理技术处理聚丙烯材料表面，使其表面性质得到改善的方法。物理改性目前应用最为广泛，包括等离子体表面处理、光辐射处理、火焰处理、涂覆处理和加入表面改性剂等。时至今日，表面改性已经成为包括化学、电学、光学、热学和力学等诸多性能，涵盖诸多学科的研究领域，成为聚合物改性中不可缺少的一个组成部分。比如：聚丙烯膜印刷或复合之前的电晕处理和聚丙烯纤维表面接枝等表面改性方法目前已得到了广泛应用。

1.2.2 聚丙烯的物理改性

1.2.2.1 填充（或增强）改性聚丙烯

采用无机矿物质粉末如碳酸钙、滑石、硅灰石、云母以及玻璃纤维等对聚丙烯进行填充或增强改性是众所周知的聚丙烯改性方法。其主要目的是提高材料的刚性、硬度和耐热性，同时又可提高制品的尺寸稳定性和耐蠕变性，并使成型收缩率减小，降低制品的原材料成本。有研究表明，经过适当表面处理的纳米碳酸钙粒子通过熔融共混法均匀分散在聚丙烯中，可提高聚丙烯的缺口冲击强度。可采用一步法或二步法来制备聚丙烯/纳米碳酸钙复合材料。一步法是将表面预处理后的碳酸钙、聚丙烯、相容剂在双螺杆挤出机上直接共混；二步法是先表面预处理后的碳酸钙同相容剂、少量共聚聚丙烯在双螺杆挤出机上挤成高浓度母料，再将母料同聚丙烯共混。其中滑石粉填充改性聚丙烯具有尺寸稳定性好、不翘曲、热变形温度高、模量和硬度大的优点。

填充改性中也存在填料在聚丙烯基体中的分布、分散是否均匀的问题，同时填料颗粒表面需经适当处理才能与非极性聚丙烯的分子有较好的亲合性。填料的表面处理方法及处理剂的选择是决定填充改性成败的关键。

填充改性聚丙烯生产中,其主机都是混炼型挤出机,可以根据不同的需要采用不同的螺杆形式。通常情况下多采用单螺杆挤出机或双波状螺杆挤出机,只有在特殊专用料的生产上采用双螺杆挤出机,不过对用碳酸钙填充或滑石粉填充,选用单螺杆或双波状螺杆挤出设备完全可以实现。

目前已经有多种类型的市售填充和增强聚丙烯材料。常见的材料包括:滑石粉填充聚丙烯,碳酸钙填充聚丙烯,云母增强聚丙烯,高岭土填充聚丙烯,亚硫酸钙填充聚丙烯,石膏填充聚丙烯,玻璃纤维增强聚丙烯,导电材料填充聚丙烯,阻燃材料填充聚丙烯等。

1.2.2.2 共混改性

共混是一种简便而有效的物理改性方法。将两种或两种以上的高聚物共混时,可制得兼具有这些高聚物性质的混合物,即聚合物合金。共混改性可以改进聚丙烯的抗冲击性能(尤其是抗低温冲击性能)、热稳定性和韧性,扩展了聚丙烯的应用领域。它主要包括聚丙烯与其它塑料树脂共混和聚丙烯与橡胶共混2大类。

采用聚丙烯与聚乙烯共混,可以改善聚丙烯的韧性,并提高低温落球冲击强度。聚丙烯与高密度聚乙烯共混,可改善聚丙烯的拉伸性能和韧性。聚丙烯也可以与低密度聚乙烯共混,采用螺杆挤出机的挤出方法,也可以采用滚筒炼胶机的配混方法。聚丙烯也可与线性低密度聚乙烯共混。

在共混改性中必须注意不同聚合物之间的相容性,在相容性较差的两种聚合物共混时,往往需要加入分别和两种聚合物相容性都好的第三组分,称之为相容化剂。例如聚丙烯和尼龙6的相容性极差,单纯机械的力量不能把二者混合均匀,此时如加入少量已经接枝有顺丁烯二酸酐的聚丙烯,由于顺丁烯二酸酐与尼龙6的酰胺基团可发生化学反应,就可以大大改善聚丙烯和尼龙6的相容性。

共混改性中需要注意的一点是,只有形成不完全相容的多相体系,同时又能使两种聚合物达到相互均匀分散时,才能达到预期的改性效果。

目前,聚丙烯的共混改性方法除了一些传统工艺外,还发展了许多新技术,这些新技术如下。

(1) 微波辐射技术:微波辐射填料,使其吸收微波升温,熔融其周围的聚丙烯树脂,并在界面层产生等离子体效应,进一步增强聚丙烯树脂与填料的界面相互作用。

(2) 原位复合技术:以热致液晶高分子增强聚丙烯制备原位复合材料,使液晶高分子微纤在基体聚丙烯树脂中分散、润湿及黏合良好,从而使聚丙烯具有良好的物理机械性能。

(3) 分子自增强技术:以聚丙烯作为增强相,与基体聚丙烯在一定的结晶条件

下,形成自增强聚丙烯复合材料。

(4) 互穿网络技术:将聚丙烯交联或聚丙烯和另一种聚合物各自交联,使两种聚合物结合在一起制得互穿网络,得到微观相分离的高混容体系。

1.2.2.3 添加成核剂改性

添加成核剂可以改变聚丙烯的结晶特性,从而影响其物理机械性能。对于半结晶聚合物,结晶行为和晶粒结构直接影响制品的加工和应用性能。在聚合物材料中加入少量成核剂能加快结晶过程,增加成核密度,使晶粒微细化均匀分布,同时对材料的化学结构和其它性能影响很小。结晶速度的提高缩短了模具循环周期,提高了生产效率,并降低了制品的成型收缩率。球晶尺寸的降低和结晶度的增加可赋予制品良好的机械性能,提高其刚性和耐冲击性。当球晶尺寸小于光波波长时,可以得到高透明度聚丙烯。成核剂对球晶的晶粒结构和晶胞结构均有影响,但不同成核剂的改性效果明显不同,有的成核剂可提高聚丙烯的透明性,有的成核剂可提高聚丙烯的力学性能,而有的成核剂可提高聚丙烯的耐热性。由于在添加成核剂的方法中,基料价廉易得,成核剂种类多,技术难度较低、灵活性好、简单易行,成为目前最活跃、最常用的使聚丙烯高性能化、高透明化的有效方法。

1.3 聚丙烯的结晶形态调控依据

众所周知,聚丙烯属于半结晶树脂,其结晶行为、结晶形态、球晶尺寸直接影响制品的加工和应用性能。而结晶行为和性能与聚丙烯的规整程度、分子量的大小、是否存在异相晶核以及加工条件密切相关。

一般认为,聚丙烯树脂的晶体形态有 α 、 β 、 γ 、 δ 和拟六方态5种,其中以 α 晶型最为常见与稳定, β 晶型是聚丙烯的热动力学亚稳晶型, β 晶型聚丙烯的熔点在 150°C 左右,比 α 晶型(165°C 左右)要低,人们经常利用这种差别来区分 α 晶型和 β 晶型聚丙烯。在通常的加工条件下,由熔体自然冷却的均相结晶主要为 α 晶型。而在特定的条件下,如温度梯度或添加 β 晶型成核剂可以产生高含量的 β 晶型聚丙烯, γ 晶型可以在降解过程中、低分子量和高压条件下获得, γ 晶型目前尚无明确的实用价值。 δ 晶型存在于无规或间同立构聚丙烯中。更普遍的情况是常规的聚丙烯树脂由 α 晶型和 β 晶型共混构成,只是 α 晶型的含量相对较高而已,这一点在聚丙烯的等温结晶DSC曲线中表现较为明显。有人认为 α 晶型聚丙烯的有规立构具有记忆效应,诱导形成局部 α 型有序结构并最终形成 α 晶核。正因为 α 晶型具有这种记忆效应,所以即使在聚丙烯中加入 β 晶型成核剂也很难生成只含纯 β 晶型的聚丙烯。

α 晶型聚丙烯和 β 晶型聚丙烯在力学性能上存在很大差别。 α 晶型聚丙烯具有增刚、提高热变形温度、抗蠕变、降低浊度、提高制品表面光泽度等作用。 β 晶型聚丙烯的弹性模量、屈服强度低于 α 晶型聚丙烯，但在拉伸断裂强度、断裂伸长率和冲击韧性等方面的性能要明显优于 α 晶型聚丙烯，可以使聚丙烯制品改性中存在的难以实现抗冲击性和热变形温度同时改变的这对矛盾达到有机的统一； β 晶型还可赋予聚丙烯制品良好的多孔结构，改善其透气性、可印刷性等性能。此外，尽管 β 晶型聚丙烯的熔点低于 α 晶型聚丙烯，但其热变形温度比 α 晶型聚丙烯要高，其原因可能是 β 晶型聚丙烯热力学性能不稳定，在升温过程中发生熔融重结晶现象，转化为 α 晶型聚丙烯，且生成的 α 晶型聚丙烯熔点较原来的熔点还要高。表 1.1 给出了 α 晶型聚丙烯与 β 晶型聚丙烯力学性能上的差异。

表 1.1 α 晶型聚丙烯与 β 晶型聚丙烯力学性能上的差异

晶型	冲击强度	弹性模量	屈服应力	断裂强度	断裂伸长率
α	低	略高	高约 10%	略低	低
β	高数倍	略低	略低	略高	高数倍

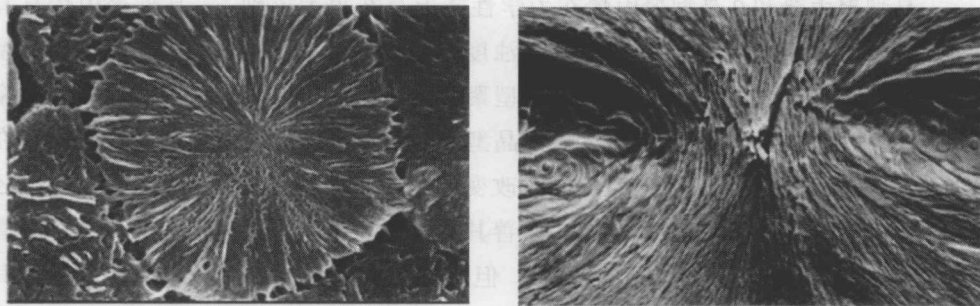
α 晶型与 β 晶型聚丙烯性能上的重大差别主要归因于两者的晶体结构、形态的明显不同（见表 1.2）。就结晶形态而言， α 晶型聚丙烯为单斜晶系， β 晶型聚丙烯属六方晶系。在不同的晶型结构中，聚丙烯的分子链基本上都成三重螺旋结构，但球晶形态及其片晶结构之间的相互排列却有很大差别。所以不同晶型的聚丙烯将具有不同的结晶参数和加工与应用性能。不仅如此，聚丙烯树脂的结晶率、球晶尺寸、结晶速度亦为影响制品加工应用性能的重要因素。一般来说，球晶尺寸越小，分布越均匀，结晶速度越快就对制品的加工和改性越有利。

表 1.2 聚丙烯 α 晶型与 β 晶型的结构差异

晶型	晶系	晶胞参数	晶系等级	密度/(g/cm ³)	熔点/℃
α	单斜晶	$a=0.666\text{nm}$; $b=2.078\text{nm}$; $c=0.6459\text{nm}$; $\alpha=\gamma=90^\circ$; $\beta=99.62^\circ$	初级	0.936	165~168
β	六方晶	$a=b=1.274\text{nm}$; $c=0.635\text{nm}$; $\alpha=\beta=90^\circ$; $\gamma=120^\circ$	高级	0.922	145~150

扫描电子显微镜 (SEM) 图像表明，在 α 晶型聚丙烯中片晶是从球晶中心多地向地沿径向向外放射性生长，而在 β 晶型聚丙烯中片晶由球晶中心成平行集成束，然后向外支化生长，或螺旋状地向外生长，而后支化，如图 1.1 所示。

α 晶型聚丙烯与 β 晶型聚丙烯除晶体结构不同外，另一个明显的差别就是球晶

(a) α 晶型聚丙烯中心发散生长(b) β 晶型聚丙烯捆束生长图 1.1 α 晶型和 β 晶型聚丙烯的球晶生长形态

之间的界面特征不同。 α 晶型聚丙烯球晶之间呈现明显的边界， β 晶型聚丙烯球晶之间没有明显的界面，在相邻球晶边界处，片晶互相交错。Grein 等发现 α 晶型聚丙烯的断裂面光滑无应力发白现象，而 β 晶型聚丙烯的断裂面有应力发白，主要由密集的、近似平行的银纹所构成，银纹交织在一起，在断裂面附近形成连续的纤维结构。

和其它结晶聚合物一样，聚丙烯的结晶过程包括成核和晶体生长两个阶段。在成核阶段，高分子链段规则排列生成一个足够大的、热力学上稳定的晶核，随后晶核生长形成球晶，结晶过程进入晶核生长阶段。成核的方式根据结晶过程是否存在异相晶核而分为均相成核和异相成核。均相成核是指处于无定形态的聚丙烯熔体由于温度的变化自发形成晶核的过程，这种成核方式往往获得的晶核数量少，结晶速度慢，球晶尺寸大，结晶度低，制品的加工和应用性能差；相反，异相成核是指聚丙烯熔体中存在固相“杂质”（如成核剂）或未被破坏的聚丙烯晶核，通过在其表面吸附聚丙烯分子形成晶核的过程。显而易见，异相成核能够提供更多的晶核，在球晶生长速度不变的情况下加快结晶速度，降低球晶尺寸，提高制品的结晶度和结晶温度。这些结晶参数的变化将赋予聚丙烯材料许多新的性能。因此，异相成核实

际上是聚丙烯结晶改性的理论基础。图 1.2 显示了不同晶型聚丙烯之间的相互转化过程。



图 1.2 不同晶型聚丙烯之间的相互转化过程

可以看出通过添加不同类型的成核剂可以诱导聚丙烯产生不同类型的晶型，这为使用成核剂来调控聚丙烯的结晶过程奠定了理论基础。等规聚丙烯 (iPP) 在不同的温度范围内通过熔体结晶，可得到不同形态的球晶，球晶是由无数微小晶片按一定的生长规律长在一起的多晶聚集体，

其由中心晶核沿径向生长。根据不同的结晶条件，球晶可呈现出黑十字消光或带有同心环的黑十字消光图案，球晶中具有精细的长条扭曲的晶片结构，其晶片厚度大约 10nm。Padden 和 Keith 把等规聚丙烯的球晶分成五种类型。其中 α 晶型有三种光学特征明显不同的球晶，分别为： α 正球晶， α 负球晶， α 混合球晶；而 β 晶型有两种：辐射球晶和环带球晶。

聚丙烯结晶形态的改变是决定其性能的内因之一，因此通过人为的手段改变和调控聚丙烯的结晶结构，可以有效地改善聚丙烯的性能。结晶过程的条件，如结晶温度、结晶速率等外部条件直接影响聚丙烯的晶型、结晶度、球晶尺寸及均匀程度，进而导致聚丙烯宏观性能的差异。

聚丙烯的结晶形态主要受其本身微观形态和温度的控制，当加入成核剂后，聚丙烯的结晶行为和结晶形态将发生很大的改变，从而影响其力学性能。并且加入成核剂后，外界条件对其结晶的影响钝化。研究发现添加成核剂对聚丙烯结晶过程和结晶形态的影响如下：①加快结晶速度，提高结晶度；②形成较为均一的球晶结构；③球晶的尺寸细化；④表面与内部的结晶差距减小；⑤外界条件对结晶的影响程度减小。通过成核剂调控聚丙烯的结晶行为和形态，从而改善聚丙烯性能，创造高性能化的聚丙烯产品，是非常有效并切实可行的调控手段。

1.4 成核剂在聚丙烯中的作用机理

研究聚丙烯的成核机理较为成熟的理论是 Binsbergen 的异相成核理论和 Wittmann 的附生结晶机理。

1.4.1 异相成核理论

异相成核理论提出成核剂在聚丙烯的结晶过程中充当异相晶核的作用，成核剂的非极性部分在表面形成凹痕，容纳聚丙烯的分子链并使其排列整齐，促进成核。成核剂分子和聚丙烯分子的结构相似性有助于结晶成核作用。在加入 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 等成核剂的聚丙烯结晶过程中，晶核几乎是瞬时形成的。晶核密度随结晶温度的变化很大，结晶温度每升高 4°C ，晶核密度增加一个量级。同时，熔融温度对成核密度没有影响。这种结晶行为说明晶核很可能是在成核剂表面有限长度的台阶上形成的。Binsbergen 发现聚烯烃成核剂有非特异性，同一系列羧酸盐对某一种聚烯烃都有成核作用，某一特定成核剂对几种化学结构不同的聚合物都有成核作用。异相成核过程如图 1.3 所示。

在空白聚丙烯中由于结晶的晶核都是靠聚丙烯熔体本身的分子运动形成的，因