

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2023.01.022

增刚成核剂对高熔体流动速率聚丙烯性能的影响

杨世元, 邸麟婷, 伍剑, 樊洁, 张翠玲, 李艳芹, 郭义

(中国石油石油化工研究院兰州化工研究中心, 兰州 730060)

摘要: 为解决高熔体流动速率(MFR)聚丙烯(PP)材料加工过程中,加工成型周期长而引发的翘曲变形大、光学性能差及外观美感性低等技术问题,将氢调法工艺生产的MFR为75~85 g/10 min的PP和不同厂家生产的成核剂采用熔融共混的方法按比例制备了四种高MFR的PP,分别利用激光粒度仪、差示扫描量热法、透光率雾度测定仪、万能试验机等手段,对比分析了不同粒径的 α 型成核剂对PP的熔融结晶性能、光学性能、力学性能、热收缩性能的影响。结果表明,成核剂的粒径大小对于PP的光学性能、MFR、横向和纵向收缩有一定影响,其中较小粒径及较窄粒径分布的增刚成核剂能得到雾度良好的PP,蓝相成核剂的加入能使PP获得更好的光学性能优良、额外的色素添加对于PP的力学性能没有影响。

关键词: 增刚成核剂;聚丙烯;高熔体流动速率;光学性能;收缩性能

中图分类号: TQ317.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2023)01-0123-05

Nucleating Agent on Polypropylene with High Melt Flow Rate

Yang Shiyuan, Di Linting, Wu Jian, Fan Jie, Zhang Cuiling, Li Yanqin, Guo Yi

(Lanzhou Petrochemical Research Center, Petrochemical Research Institute, PetroChina, Lanzhou 730060, China)

Abstract : In order to solve the technical problems of high melt flow rate polypropylene (PP) material processing, such as large wing bend deformation, poor optical properties and low appearance and aesthetic sensitivity caused by long molding cycle, four kinds of high melt flow rate PP were prepared by melt blending method in equal proportion with polypropylene whose melt index was 75-85 g/10 min produced by hydrogen blending process and nucleating agents produced by different manufacturers. The effects of α -type nucleating agents with different particle sizes on the melt crystallization properties, optical properties, mechanical properties and thermal shrinkage properties of PP were compared and analyzed by means of laser particle size analyzer, differential scanning calorimetry, light permeability fog meter and universal testing machine. The results show that the optical properties, melt flow rate, transverse and longitudinal shrinkage of PP are affected by different size of the nucleating agent. The thickening nucleating agent with smaller size and narrower size distribution could obtain PP with good fog. The addition of blue nucleating agent can make PP get better optical properties, and the addition of extra pigment has no effect on the mechanical properties of PP.

Keywords : nucleating agent ; polypropylene ; high melt flow rate ; optical property ; shrinkage property

高熔体流动速率(MFR)聚丙烯(PP)具有质量轻、无毒及优良的力学和加工性能,使其被广泛用于食品包装、汽车、日用品以及医疗等行业^[1-3]。随着加工技术的快速发展,一模多腔注射成型正在逐步替代以往的挤压片材再热成型的二次成型工艺技术,不仅降低了生产成本,也使加工成型周期大幅缩短。与此同时,加工技术的提高对PP材料的加工性能有了更高要求,其中高MFR的PP材料,因其

可以适应各行业对制品的加工成型速度、翘曲、收缩率、挥发性有机化合物(VOC)及外观美感性等更高的要求而被大量研发^[4-6]。

氢调法工艺^[7]的发展使得PP高氢调敏感性催化剂、多区聚合工艺与功能助剂的日趋成熟,为开发生产高MFR的PP材料奠定了坚实的基础。采用氢调法工艺生产的高MFR的PP克服了传统过氧化物降解高MFR的PP存在异味大、材料发黄、性能波动

通信作者: 杨世元,高级工程师,主要研究方向为合成树脂开发与应用

收稿日期: 2022-10-06

引用格式: 杨世元,邸麟婷,伍剑,等.增刚成核剂对高熔体流动速率聚丙烯性能的影响[J].工程塑料应用,2023,51(1):123-127,138.

Yang Shiyuan, Di Linting, Wu Jian, et al. Nucleating agent on polypropylene with high melt flow rate[J]. Engineering Plastics Application, 2023, 51(1): 123-127, 138.

与应用局限性的诸多缺陷^[8],此法生产的高MFR的PP具有模量高、VOC含量低、产品性能稳定与制品外观更美观等优点,赋予PP优良的综合性能,可满足当前制品加工业的需求。但是,氢调法工艺生产高MFR的PP时,存在产品牌号切换时间长,工艺控制难度大、切粒时极易出现粒形差、颗粒沾黏等问题^[9-10],尤其是对不加助剂的高MFR的PP材料加工过程中,加工成型周期长而引发的翘曲变形大、光学性能差及外观美感性低等技术问题,以上问题的存在不能适应当今PP加工过程中的技术要求,因此通过高MFR的PP中加入增刚成核剂进一步提升其综合性能,显著改善制品的光学性能、成型速度、合格率及外观性能,满足下游用户的应用需求是十分必要的。

郭等^[11]通过加入成核剂Hyperform HPN900ei,证明与普通的PP均聚料相比,光学性能、力学性能及热性能都随着成核剂的加入而改善。蒋等^[12]利用氢调法以成核剂HPN020E作为增刚剂,结果表明,所得到的PP产品冲击强度好、弯曲弹性模量高、低翘曲,满足一次性餐盒的性能指标。林等^[13]利用成核剂的添加对PP材料的弯曲弹性模量、拉伸屈服应力、洛氏硬度等性能进行研究。表明产品力学性能可以通过调节成核剂的加入比例进行调整控制。陈等^[14]通过加入成核剂HPN-20E,测试了利用氢调法工艺试生产的HP648U的力学性能,其具有较高拉伸屈服强度和弯曲弹性模量,但缺口冲击强度较低。

笔者利用中国石油兰州化工研究中心75 kg/h的PP中试装置,采用高氢调敏感性PP催化剂生产的高MFR的PP,分别加入多种不同厂家生产的 α 型成核剂,首次从成核剂的粒径方面进行PP结晶方面的研究,考察了不同粒径成核剂对高MFR的PP力学性能、光学性能、结晶行为及收缩性能的影响,为PP装置开发高MFR的PP以及为用户更好应用产品提供理论依据。

1 实验部分

1.1 主要原料

PP:中试料,中国石油兰州化工研究中心;

增刚成核剂A(二环[2.2.1]庚烷-2,3-二羧酸二钠):HPN 900ei,美利肯商贸(上海)有限公司;

增刚成核剂B(二[4-(1,1-二甲基乙基)苯甲酰-氧]氢氧化铝):成核剂202,上海石化西尼尔化工科

技有限公司;

增刚成核剂C(2,2'-亚甲基双(4,6-二叔丁基苯基)磷酸酯钠):NP509,三门峡中达化工有限公司;

增刚成核剂D(2,2'-亚甲基双(4,6-二叔丁基苯基)磷酸酯钠):LPN9086,衢州龙朴科技有限公司;

抗氧剂1010(四[β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯)、抗氧剂168(三(2,4-二叔丁基)亚磷酸苯酯):德国巴斯夫公司;

硬脂酸钙:意大利发基有限公司。

1.2 主要设备及仪器

双螺杆挤出机:ZSE34型,德国莱斯特瑞兹公司;

注塑机:UN100型,广西柳州塑料机械厂;

万能试验机:5566型,美国英斯特朗公司;

高速混合机:GH-10DY型,北京英特塑料机械总厂;

MFR仪:mi40型,德国高特福公司;

差示扫描量热(DSC)仪:DSC 214型,德国耐驰公司;

透光率雾度测定仪:EEL57D型,英国Diffusion公司;

色差仪:Agera型,美国天氏欧森公司;

激光粒度仪:Mastersizer2000型,英国马尔文仪器有限公司。

1.3 试样制备

利用双螺杆挤出机,设定1~9段温度分别为170,180,190,190,190,190,180,160,160℃,主机螺杆转速为120 r/min,喂料螺杆转速为15 r/min。抗氧剂1010,168、硬脂酸钙和成核剂的加入量(与PP的比值)分别为0.05%,0.10%,0.05%,0.05%。

1.4 性能测试与表征

采用注塑机,按照GB/T1040-2006,GB/T 9341-2008,GB/T1843-2008,GB/T 2410-2008标准,制备相关性能测试的样条,并按照规定温度、湿度对样条进行调节。

MFR按GB/T 3682-2000测试(230℃,2.16 kg),拉伸性能、断裂标称应变按GB/T 1040-2006测试;弯曲性能按GB/T 9341-2008测试;冲击强度按GB/T1843-2008测试;雾度、透光率按GB/T 2410-2008测试;黄色指数按GB/T39822-2021测试;光泽度按GB8807-88测试;模塑收缩率按GB/T 17037.4-2003测试。

粒径分析:室温条件(25 °C)下,称取约0.3 g增刚成核剂样品,溶于200 mL无水乙醇,搅拌得溶液,然后采用激光粒度仪测量粒径分布。

DSC分析:取5~8 mg试样,在氮气条件下,测试的温度范围为25~200 °C,试样在温度为30 °C条件下恒温5 min,以消除试样的热历史峰,然后以10 °C/min升温至200 °C,保温5 min,最后再以10 °C/min降温至30 °C,以上步骤完成升温-降温-升温的环节,得到熔融曲线,可以获得试样的熔融峰温度、熔融焓和结晶度等参数。

结晶度(X_c)由式(1)计算:

$$X_c = \Delta H_m / \Delta H_0 \times 100\% \quad (1)$$

ΔH_m 为熔融焓, ΔH_0 为100%结晶度PP的表征熔融焓,取209 J/g。

2 结果与讨论

2.1 增刚成核剂粒径及粒径分布

四种增刚成核剂样品的激光粒度仪检测结果见表1和图1。

表1 四种增刚成核剂的激光粒度仪检测结果

性能	成核剂A	成核剂B	成核剂C	成核剂D
色相	蓝	蓝	白	白
平均粒径/ μm	9.34	11.91	15.76	20.32
$D_{10}/\mu\text{m}$	1.75	2.69	5.59	8.49
$D_{50}/\mu\text{m}$	4.77	7.64	12.68	18.41
$D_{90}/\mu\text{m}$	25.79	25.68	25.15	35.06
粒径分布	5.04	3.01	1.54	1.44

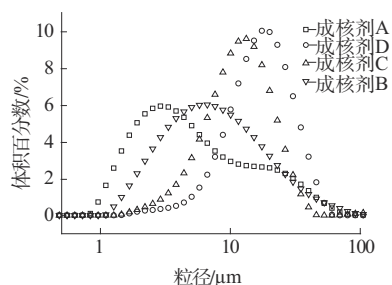


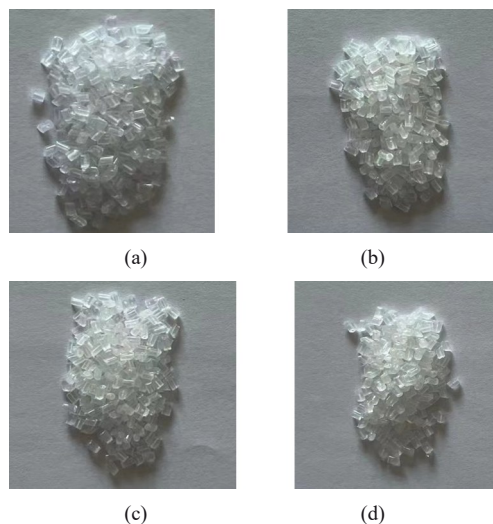
图1 四种增刚成核剂的粒径分布曲线

由表1、图1可以看出,实验用到的四种增刚成核剂的平均粒径大小是 $D > C > B > A$,其中粒径较小的成核剂A,B为蓝色相增刚成核剂,所谓的蓝相是指部分企业在成核剂中添加增透剂,最终制品呈现发蓝的现象^[10]。C,D属于白色相增刚成核剂,增刚成核剂的粒径分布 $A > B > C > D$ 依次递减,大颗粒增刚成核剂C,D的粒径分布窄于A,B。粒径分布窄的增刚成核剂可以使PP结晶行为更加均一,有利于提升PP的性能。而粒径小的增刚成核剂更易于形成晶核,PP中的成核速度相对较快,具有更好

的光学性能。

2.2 光学性能

由表2可知,四种增刚成核剂制得PP的透光率未有明显差异,但其雾度、黄色指数和光泽度有一定差异。其中,样品B-PP、D-PP的雾度、黄色指数均大于样品A-PP、C-PP,从图2的样品的颗粒实拍图可以直观看出,样品A-PP相比于B-PP呈色偏白,这说明成核剂B中加入的色素附着性不好,所以导致样品的黄色指数升高。样品C-PP光泽度大于样品A-PP、B-PP,说明加入色素的蓝相增刚成核剂会影响PP表面的光滑程度,通过比较样品A-PP、B-PP的光泽度大小,也可以进一步确定成核剂B的色素附着性不好,所以对PP的表面影响较小。比较样品C-PP、D-PP可以得出,增刚成核剂具有较小的粒径及较窄的粒径分布时,PP的雾度性能更加良好,说明成核速度快,以及更加规整的结晶行为,对于提高PP的光学性能有较大影响,另外蓝色相增刚成核剂A的加入使得可以进一步降低PP的黄色指数,提高整体的通透性。



a—A-PP;b—B-PP;c—C-PP;d—D-PP

图2 四种增刚成核剂制得PP样品的颗粒照片图

表2 四种增刚成核剂制得PP的光学性能

性能	PP	A-PP	B-PP	C-PP	D-PP
雾度(1 mm片)/%	85.7	50.7	52.7	47.3	50.9
透光率(1 mm片)/%	85.3	87.2	87.5	87.7	87.3
黄色指数	0.88	-1.26	7.62	4.51	7.78
光泽度/%	80.5	86.8	87.8	87.9	85.5

2.3 收缩性能

PP作为高结晶性的聚合物材料,在制品的注塑、储存和使用过程中往往会出现一些收缩行为,导致制品产生翘曲,局部产生内应力及产品尺寸不

稳定。因此,收缩率成为改善PP性能的重要指标。图3是四种增刚成核剂制得PP的热收缩性能,增刚成核剂A,B,C,D制得PP横向收缩率分别为1.25%,1.29%,1.31%,1.45%,纵向收缩率分别为1.15%,1.21%,1.15%,1.25%,横向/纵向比分别为1.07,1.09,1.14,1.18。相比于纯的PP,收缩率都有所提升,这是由于成核剂的加入,加快了PP的结晶速度,规整了结晶行为。从粒径大小来看,粒径越小,越容易成核对于PP的收缩性能有着更好的影响,四种增刚成核剂制得PP的热收缩性A-PP < B-PP < C-PP < D-PP,粒径小的蓝相增刚成核剂制得PP的收缩性能优于白相增刚成核剂。

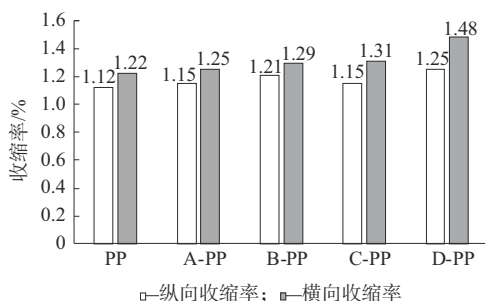


图3 增刚成核剂制得PP与PP收缩性能比较

2.4 力学性能

四种增刚成核剂制得PP力学性能见表3。由表3可知,增刚成核剂对PP均有优异的增刚效果,增刚成核剂A,B,C,D制得PP样品的MFR、拉伸屈服应力、断裂标称应变和弯曲弹性模量均相当,说明加入额外增透剂的蓝色相的成核剂对PP的力学性能没有影响。增刚成核剂C制得PP的简支梁冲击强度低于增刚成核剂A,B,D,表明其刚、韧平衡调控性能略差。值得注意的是,与纯PP相比,成核剂的加入增大了MFR、拉伸屈服应力、断裂标称应变和弯曲弹性模量,但是在冲击强度以及断裂拉伸率方面都有所下降,这是由于增刚成核剂的加入,提高了PP的弹性模量,也就是刚性。

另外,结合成核剂的粒径大小对力学性能的各项数据分析,可以得到粒径大的成核剂制得的PP的

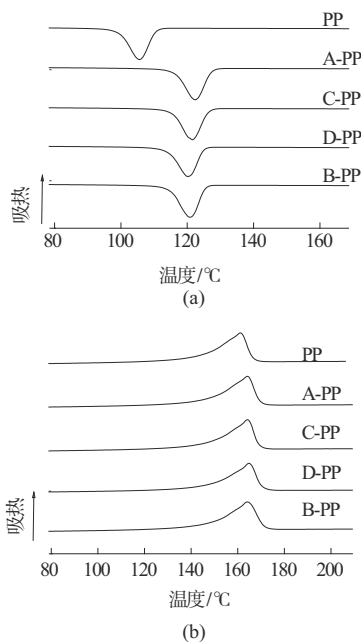
表3 四种增刚成核剂制得PP样品的力学性能

性能	PP	A-PP	B-PP	C-PP	D-PP
MFR/[g·(10 min) ⁻¹]	74.87	83.22	82.65	83.53	82.96
拉伸屈服应力/MPa	34.5	38.8	38.6	38.9	38.9
拉伸断裂应力/MPa	32.3	36.4	36.3	36.0	36.4
断裂标称应变/%	14.5	11.1	11.1	11.9	12.0
弯曲弹性模量/MPa	1497	1999	1995	1996	2004
缺口冲击强度/(kJ·m ⁻²)	2.2	1.92	1.74	1.99	1.96

MFR、简支梁缺口冲击强度、断裂标称应变略高于小粒径成核剂,这可能是由于大粒径的成核剂,比表面积也会随之增大,当树脂基体与成核剂之间的界面黏度较大时,比表面积的增大,增加了树脂基体的运动单元,从而约束了链段的重排性,所以得到的产品弯曲弹性模量变大,进而冲击强度与断裂标称应变有所降低。

2.5 结晶行为表征

在PP中加入适宜的增刚成核剂,不仅提高了PP的结晶温度、结晶速率,而且可以提高PP的刚性、热性能及尺寸稳定性,同时改善制品的外观质量及加快其成型周期,满足当前制品快速加工的工艺技术要求。图4是增刚成核剂制得PP以及PP的非等温结晶曲线及二次熔融曲线。



a—非等温结晶曲线;b—二次熔融曲线

图4 四种增刚成核剂制得PP与PP的非等温结晶及二次熔融曲线

从图4可以看出,四种增刚成核剂制得PP熔融温度均在164℃左右,表明为典型的α型PP熔融峰^[15],α晶型基本上不受其他添加材料的影响,有利于PP制品的加工稳定性。另外由结晶曲线可见,相比于PP,成核剂的加入使得样品结晶温度都有较为明显的提高,结晶温度越高,结晶速度越快,可以使制品在较高的温度下快速成型,有利于缩短制品成型周期,提高加工企业生产效率^[16]。

表4为四种增刚成核剂制得PP的DSC结果。由表4可知,在适宜的增刚成核剂作用下,粒径更小的成核剂制得样品A-PP的结晶温度最高,粒径分布

表4 四种增刚成核剂制得PP的DSC结果

性能	PP	A-PP	B-PP	C-PP	D-PP
熔融峰温度/°C	162.07	164.9	164.9	164.9	165.6
结晶峰温度/°C	106.60	123.8	122.3	123.0	121.6
熔融焓/(J·g ⁻¹)	89.6	116.7	118.8	115.5	108.8
结晶度/%	42.9	55.8	56.8	55.3	52.1

大的成核剂制品 A-PP, B-PP 的熔融热焓和结晶度均高于 C-PP, D-PP, 说明更快的成核结晶速度有利于减少冷却时间、缩短成型周期、提高生产效率。进一步确定成核剂的成核速度与规整性对于制得的 PP 结晶完善程度有着直接影响, 同时也验证了加入粒径小的成核剂的 PP 收缩率更低、更利于加工。

3 结论

(1) 具有较小粒径及较窄粒径分布的增刚成核剂均能得到雾度良好的 PP, 粒径小的成核剂改善了 PP 的结晶行为, 对于 PP 的横、纵向收缩性都有所改善, 提高了实际生产过程中的加工性, 对于减少生产成本有着明显的作用。

(2) 四种增刚成核剂制得 PP 的熔融温度均为 164 °C 左右, 为典型的 α 型 PP 熔融峰; 粒径小的增刚成核剂制得 PP 结晶温度、熔融热焓和结晶度高。

(3) 通过加入不同类型的成核剂, 控制基础树脂的聚集态结构, 不仅提高了产品的弯曲弹性模量和结晶温度, 并赋予了 PP 良好的透明性, 另外从成本上说, 在满足性能的前提下保证成本基本不变。

(4) 加入蓝色色素的蓝色相增刚成核剂能获得更好的光学性能, 但是一些厂家生产的蓝相成核剂存在色素附着性欠佳、上色不均匀等问题, 会降低其光学性能, 在选购时需注意比较对比, 通过数据分析也可以确定添加色素的成核剂对于 PP 的力学性能, 加工性能没有影响。

参考文献

- [1] 包璐璐, 刘义, 韩李旺, 等. 高熔体流动速率薄壁注塑聚丙烯专用料的结构与性能分析[J]. 中国塑料, 2021, 35(12): 27-31.
Bao Lulu, Liu Yi, Han Liwang, et al. Analysis of structure and performance of thin-walled injection-molded polypropylene with high melt flow rate[J]. China Plastics, 2021, 35(12): 27-31.
- [2] 湛基国, 李永江, 范刚, 等. 高熔体流动速率茂金属聚丙烯性能评价[J]. 石化技术与应用, 2022, 40(4): 254-257.
Shen Jiguo, Li Yongjiang, Fan Gang, et al. Performance evaluation of high melt flow rate metallocene polypropylene[J]. Petrochemical Technology & Application, 2022, 40(4): 254-257.
- [3] 韩李旺, 包璐璐, 杨廷杰, 等. 高熔体流动速率透明无规共聚聚丙烯

烯的工业化生产及应用[J]. 合成树脂及塑料, 2022, 39(2): 46-49.

- Han Liwang, Bao Lulu, Yang Tingjie, et al. Industrial production and application of high melt flow rate transparent PP[J]. China Synthetic Resin and Plastics, 2022, 39(2): 46-49.
- [4] 吴建, 李广全, 闫功臣. 高流动薄壁制品用 PP 的结构与性能分析[J]. 现代塑料加工应用, 2014, 26(2): 38-39.
Wu Jian, Li Guangquan, Yan Gongchen. Structure and performance analysis of polypropylene with high flow for thin-walled products[J]. Modern Plastics Processing and Applications, 2014, 26(2): 38-39.
- [5] 康鹏, 金滢, 李齐方. 改性技术对聚丙烯成型收缩率的影响[J]. 石油化工, 2016, 45(9): 1128-1133.
Kang Peng, Jin Yan, Li Qifang. Effects of modification technology on molding shrinkage of polypropylene[J]. Petrochemical Technology, 2016, 45(9): 1128-1133.
- [6] 张晓萌, 宋文波, 邹发生. 高光泽聚丙烯技术进展[J]. 石油化工, 2018, 47(7): 758-762.
Zhang Xiaomeng, Song Wenbo, Zou Fasheng. Progress in high gloss polypropylene technology[J]. Petrochemical Technology, 2018, 47(7): 758-762.
- [7] Nello Pasquini. 聚丙烯手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008: 291-307.
Nello Pasquini. Polypropylene manual[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2008: 291-307.
- [8] 程敬博. 氢调法超高流动共聚聚丙烯的开发与生产[C]. 全国连续法聚丙烯生产论文集, 2013: 1-5.
Cheng Jingbo. Development and production of hydrogen modulated ultra-high flow copolymer polypropylene[C]. Proceedings of National Continuous Polypropylene Production, 2013: 1-5.
- [9] 范宗平. 氢调法高抗冲共聚聚丙烯的工业化生产及性能[J]. 当代化工研究, 2022(11): 124-126.
Fan Zongping. Industrial production and properties of high impact copolymerized polypropylene by hydrogen adjustment[J]. Modern Chemical Research, 2022(11): 124-126.
- [10] 陈廷勇, 方鹤, 夏俊, 等. 薄壁注塑专用高熔体流动速率 PP 的开发进展[J]. 合成树脂及塑料, 2018, 35(4): 87-88.
Chen Tingyong, Fang He, Xia Jun, et al. Development progress of high MFR PP for thin wall injection molding[J]. China Synthetic Resin and Plastics, 2018, 35(4): 87-88.
- [11] 郭晓东. 高性能注塑聚丙烯专用料的开发[J]. 现代化工, 2021, 41(4): 215-217.
Guo Xiaodong. Development of high performance polypropylene for injection[J]. Modern Chemical Industry, 2021, 41(4): 215-217.
- [12] 蒋文军, 李国飞, 周小群, 等. 薄壁注塑专用聚丙烯产品的开发[J]. 现代塑料加工应用, 2020, 32(6): 24-26.
Jiang Wenjun, Li Guofei, Zhou Xiaoqun, et al. Development of polypropylene products for thin-wall injection molding[J].

(下转第 138 页)