

聚丙烯 β 成核剂的研究进展

郭俊强^{1,2,3}, 李 倩⁴, 罗 志⁴, 李化毅^{4*}, 黎 静²

(1. 重庆理工大学材料科学与工程学院, 重庆 400054; 2. 中国科学院重庆绿色智能

技术研究院, 重庆 400714; 3. 中国科学院大学重庆学院, 重庆 400714;

4. 中国科学院化学研究所, 北京分子科学国家实验室, 工程塑料重点实验室, 北京 100190)

摘要:聚丙烯是一种典型的半结晶热塑性聚合物,在工业生产和日常生活中均有着广泛的应用。在不同的结晶条件下,聚丙烯主要可形成 α 、 β 、 γ 三种晶型。 β 晶型聚丙烯(β -PP)具备优异的韧性和热性能,在科学研究领域备受关注。目前最便捷、最高效的诱导生成 β -PP的方法是添加 β 成核剂。本文介绍了成核剂诱导结晶的机理并综述了当前聚丙烯 β 成核剂的研究现状,涉及的 β 成核剂种类包括无机类、稠环化合物类、酰胺化合物类、二元羧酸盐类、稀土类以及聚合物类。最后,对聚丙烯 β 成核剂的设计与制备提出了几点建议。

关键词: β 成核剂; 聚丙烯; β -PP

引言

聚丙烯是由丙烯单体通过加聚反应制备的热塑性半结晶聚合物。在结晶过程中,聚丙烯主要可生成 α 、 β 、 γ 三种晶型。单斜结构的 α 晶型聚丙烯(α -PP)具备热力学稳定性,是加工过程中最容易自然形成的晶型,具有较高的刚度和较好的透明性。与 α -PP相比,三方结构的 β 晶型聚丙烯(β -PP)具有更高的韧性、抗冲击强度和热变形温度。 γ 晶型聚丙烯(γ -PP)因为形成条件苛刻且实用价值较低而很少被关注。因此,高效的 β -PP诱导结晶技术一直是科研领域研究的热点之一。目前已知6种主要方法可用于诱导形成 β -PP^[1],包括温度梯度法、剪切诱导法、熔体淬火诱导结晶、振动诱导结晶、紫外光诱导结晶以及 β 成核剂诱导结晶;其中, β 成核剂诱导结晶是公认的最便捷、最高效的诱导生成 β -PP的方法。本文主要介绍了成核剂诱导结晶的机理以及聚丙烯 β 成核剂的研究进展,并对聚丙烯 β 成核剂的设计与制备提出了一些建议。

1 成核剂诱导结晶机理

目前,关于成核剂诱导结晶的机理主要有异相成核理论和附生结晶理论。Binsberg等提出的异相成核理论^[2,3]指出,成核剂为聚合物结晶提供了外来晶核,使得聚合物球晶尺寸显著减小,并且提高在恒定冷却速率下的结晶温度。异相成核主要发生在成核剂表面具备有限长度的台阶处。成核剂表面的凹槽使得聚合物分子链在成核剂表面的高度调整性增强,更有利于聚合物链段的预排列,从而促进了结晶。而Wittmann等提出的附生结晶理论^[4]认为,在结晶过程中,客体相晶体会按照主体相晶体的一个或多个严格定义的晶体学取向生长,主客相晶体之间存在某种晶格匹配,并且晶格间距错配率要低于15%。聚合物附生结晶的主要结构和形态特征最初是在无机基底(例如碱金属卤化物)上进行观察和研究的。通常情况下聚合物链的链轴平行于基底表面,进一步生长形成的晶体片层则与界面垂直。晶格匹配对成核密度和界面上生长的晶体结构均会产生影响。与无机基底相比,有机基底与聚合物的化学相容性更好,并且有机基底晶体结构较低的对称性也使得其更容易诱导形成单一取向的沉积物。同时,有机基底的特征周期范围较宽,允许特定聚合物沿着不同的界面和晶相进行附生结晶。Kawai等^[5]总结出计算主

10.14028/j.cnki.1003-3726.2022.07.002

收稿:2021-04-28;修回:2021-08-23;

基金项目:国家自然科学基金资助项目(NO.51673198);

作者简介:郭俊强(1996-)男,硕士研究生,主要从事高分子复合材料方面的研究工作;

* 通讯联系人:李化毅,E-mail:lihuayi@iccas.ac.cn.

客相晶体之间晶格匹配程度的经验公式： $f_m = (\text{PB-PA})/\text{PA} \times 100$ ，其中 PA 和 PB 分别对应成核剂和聚合物晶体适配的周期长度。

2 β 晶型成核剂的分类

按照化学组成的不同,β 成核剂可分为无机类成核剂和有机类成核剂。无机类 β 成核剂包括一些无机盐类和金属氧化物类;有机类 β 成核剂主要包括稠环化合物类、酰胺化合物类、二元羧酸盐类、稀土类以及聚合物类,部分主要成核剂的成核效率如表 1 所示。

表 1 主要 β 成核剂及其成核效果
Table 1 The main β-nucleating agents and its nucleation effect

分类	序号	成核剂名称	添加量(wt%)	成核效率*	参考文献
无机类	1	碳酸钙 CaCO ₃ (文石结构)	5	$k=80.1\%$	[6]
	2	纳米氧化锌 Nano-ZnO	3	$k=27\%$	[7]
	3	纳米二氧化钛 Nano-TiO ₂	4.6	$k=60\%$	[8]
稠环化合物类	4	2-巯基苯并咪唑 MBIM	0.5	$k=6.82\%$	[10]
	5	硫代二苯胺 PT	0.5	$k=8.1\%$	
	6	三苯二噻嗪 TPDT	0.5	$k=28.02\%$	
	7	溶脞素灰 IBL	0.05	$k=95\%$	[11]
	8	溶莖素金黄 IKG	0.05	$k=92\%$	
酰胺化合物类	9	对环己基酰胺羧基苯	0.05	$\beta=96.96\%$	[12]
	10	<i>N,N'</i> -二环己基对苯二甲酰胺 DCTH	0.1	$\beta=83.2\%$	[13]
	11	<i>N,N'</i> -二环己基-2,6-萘二甲酰胺 DCNDCA	0.03	$k=70\%$	[18]
	12	TMB-5	0.06	$k=93\%$	[22]
	13	K-CSW/TMB-5	2/0.2	$k=84\%$	[25]
	14	S-CSW/TMB-5	2/0.2	$k=90.12\%$	[26]
	15	均苯三甲酸三-2,3-二甲基己酰胺 TATA	0.1	$k=80\%$	[27]
二元羧酸盐类	16	己二酸锌	0.1	$k=92\%$	[43]
	17	己二酸锌(<i>In-Situ</i>)	0.1	$k=99\%$	
	18	庚二酸钙	1	$\beta=85\%$	
	19	庚二酸/硬脂酸钙	1	$\beta=90\%$	[34]
	20	负载型庚二酸钙	1	$k=93\%$	[37]
	21	羧基化石墨烯/庚二酸钙	0.3	$k=86.8\%$	[39]
	22	戊二酸钡	0.1	$k=87.97\%$	[30]
	23	辛二酸钙	0.1	$k=83.7\%$	
	24	辛二酸锌	0.15	$k=87.96\%$	
	25	邻苯二甲酸锌	0.2	$k=74\%$	[44]
	26	邻苯二甲酸锌(<i>In-Situ</i>)	0.2	$k=97\%$	
	27	CA-19	0.25	$k=46.3\%$	[41]
稀土类	28	NBDA30	0.2	$k=82\%$	[42]
	29	WBG	0.15	$k=90\%$	[46]
聚合物类	30	WBG- II	0.25	$k=90.3\%$	[48]
	31	主链液晶聚酯 PBDPS	4	$k=96.6\%$	[53]
	32	聚多巴胺粒子 PDAPs	0.5	$\beta=75.4\%$	[54]
	33	第一代端苯基超支化聚酯 HBP-Bz	1	$k=26.52\%$	[55]
	34	第四代端苯基超支化聚酯 HBP-Bz	1	$k=20.80\%$	
	35	聚丙烯腈-丁二烯-苯乙烯 ABS	2	$k=36.2\%$	[56]
	36	向列相液晶聚硅氧烷 LCP-NA	1	$k=59\%$	[59]
	37	向列相液晶聚硅氧烷 LCP-NA2	1	$k=70\%$	[60]
	38	向列相液晶聚硅氧烷 LCP-NA3	0.8	$k=63\%$	[58]
	39	含胆甾基的近晶液晶聚硅氧烷 SLCP-NA	0.2	$k=66.3\%$	[61]

* k 值由广角 X 射线衍射数据计算而得,β 值由差示扫描量热法数据计算而得。

2.1 无机类 β 成核剂

无机类 β 成核剂来源广泛。例如 CaCO_3 ^[6], ZnO ^[7], TiO_2 ^[8] 等均可诱导 β -PP 形成。Guan 等^[6] 通过高温煅烧来控制贝壳中的 CaCO_3 在文石和方解石两种晶型结构之间的转变, 研究了 CaCO_3 晶型对等规聚丙烯(*i*PP)结晶行为的影响。研究表明, 文石晶型结构的 CaCO_3 和 β -PP 之间存在晶格匹配, 且二者之间的晶格错配率小于 15%, 因此文石晶型 CaCO_3 体现出较强的诱导形成 β -PP 的能力。当文石晶型 CaCO_3 的添加量为 5wt% 时, β 晶的相对含量达到 80.1%。Liu 和 Zohrevand 等^[7,8] 在各自的研究中发现, 纳米 ZnO 和纳米 TiO_2 也具备一定程度的诱导 β -PP 形成的能力。当加入 3wt% 纳米 ZnO 和 4.6wt% 纳米 TiO_2 诱导 *i*PP 结晶时, 聚丙烯复合材料中 β 晶的相对含量分别达到 27% 和 60%。

虽然无机成核剂原料易得, 价格便宜, 但它们普遍与聚丙烯的相容性差, 在诱导形成 β -PP 时需要的添加量较多, 极大地限制了自身的应用。

2.2 稠环化合物类 β 成核剂

20 世纪 60 年代, Leugering 等^[9] 首次报道了一种可诱导 β -PP 形成的稠环类有机成核剂: γ -喹吡啶酮(E3B)。在此之后, 研究人员相继发现硫代二苯胺(PT)、2-巯基苯并咪唑(MBIM)、三苯二噻嗪(TPDT)、溶蒽素金黄(IGK)和溶蒽素灰(IBL)等多种稠环类化合物^[10,11] 也具备诱导 β -PP 形成的能力, 它们的化学结构如图 1 所示。然而, 稠环类 β 成核剂容易导致聚丙烯制品染色且成核效率并不高, 故没有得到广泛使用。

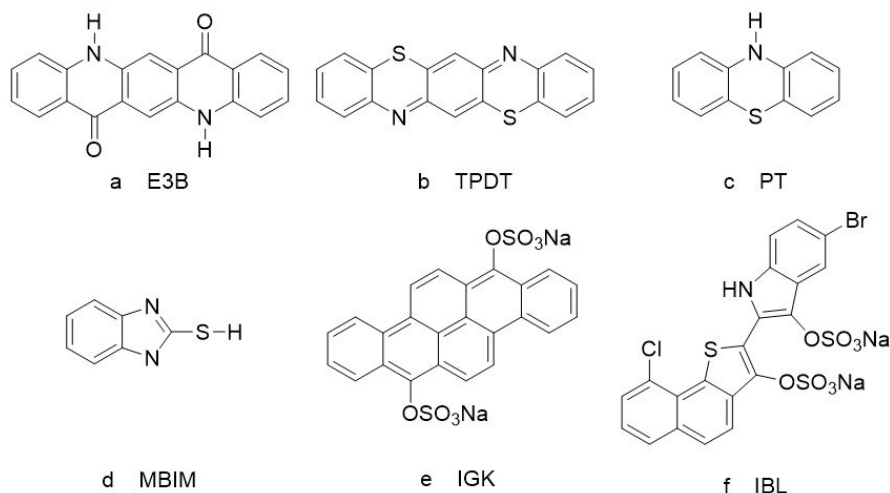


图 1 稠环类 β 成核剂的化学结构^[9~11]

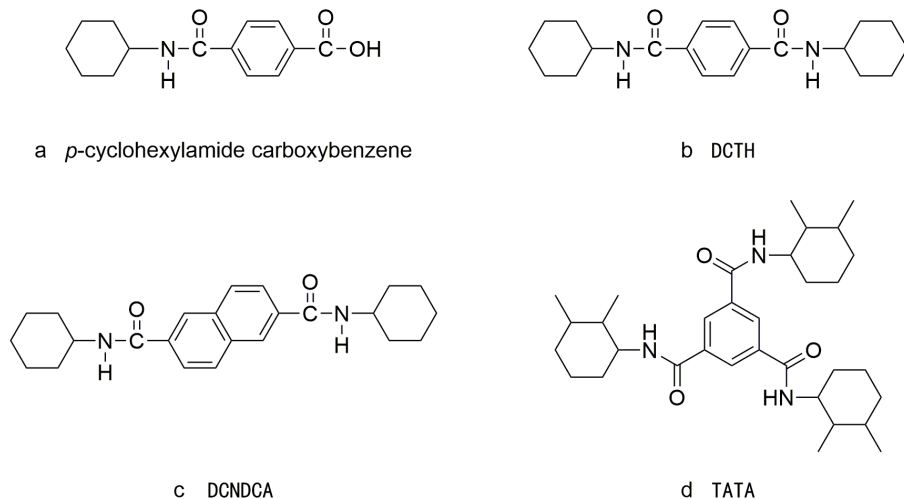
Figure 1 Chemical structure of fused ring β nucleating agents^[9~11]

2.3 酰胺化合物类 β 成核剂

酰胺化合物类 β 成核剂是一类成核效率高, 增韧效果明显的添加剂。酰胺类 β 成核剂按照酰胺基团数量的不同, 可划分为单酰胺 β 成核剂, 双酰胺 β 成核剂和多酰胺 β 成核剂。常见酰胺化合物类 β 成核剂的化学结构式如图 2 所示。

Ma 等^[12] 发现对环己基酰胺羧基苯是一种具备双重成核能力的单酰胺 β 成核剂, 其化学结构如图 2(a) 所示。在适当的结晶条件下, 当对环己基酰胺羧基苯的添加量为 0.05wt% 时, *i*PP 中 β 晶的相对含量高达 96.96%。

双酰胺 β 成核剂中具有代表性的主要包括 *N,N'*-二环己基对苯二甲酰胺(DCTH)、*N,N'*-二环己基-2,6-萘二甲酰胺(DCNDCA)和 TMB-5 等。图 2(b) 为 DCTH 的化学结构。Wu 等^[13] 的研究结果表明, 掺杂 0.1wt% 的 DCTH 可使 *i*PP 中 β 晶的相对含量达到 83.2%。在不同的加工条件下, DCTH 可通过自组装形成颗粒状、针状和树状结构。Hu 等^[14] 系统地研究了双酰胺成核剂 DCTH 在聚丙烯基体中

图 2 酰胺类 β 成核剂的化学结构Figure 2 Chemical structure of amide β nucleating agents

的自组装过程。研究表明,DCTH 的自组装和氢键的解离与结合,以及分子的构象变化有关。加热时,氢键解离,聚丙烯基体中生成游离的 DCTH 分子,并且环己基可与苯环平面由垂直方向朝共面方向旋转。冷却时,氢键结合,引发了游离 DCTH 分子的自组装,形成超分子聚集体,并且构象旋转使氢键结合更牢固。在此基础上,Yue 等^[15]研究指出,DCTH 的最终形态可能由它的解离状态、局部分子分布以及在基体中的扩散能力决定。成核剂 DCTH 在聚丙烯基体中的浓度被细分为 5 种情况。当成核剂浓度较低时,DCTH 分子可在聚丙烯基体中均匀分布,随着成核剂浓度由低到高变化,DCTH 分子在聚丙烯基体中的自组装形态也从颗粒状逐步演变为具备高支化度的树枝状结构,当浓度超过一定限度后,DCTH 分子在聚丙烯基体中出现局部富集,自组装形成的树枝状结构的支化程度逐渐降低,随后再过渡到针状结构,最后又回归到颗粒状形态。

Wang 等^[16]设计了一种以 DCTH 为载体,可用于丙烯聚合和聚合物 β 改性的双功能 Ziegler-Natta 催化剂。该方案利用催化剂-聚合物形态复制效应,在反应器内聚合实现了成核剂在聚丙烯中的均匀分散,随后再将聚丙烯进行熔融结晶处理便可高效诱导形成 β 晶。Niu 等^[17]进一步研究发现,由于分散的成核剂颗粒被初生聚丙烯链段包裹,显著影响了聚丙烯基体中 DCTH 的形态演化,并且与普通熔融共混的 DCTH/聚丙烯复合材料相比,利用新型双功能催化剂制备的聚丙烯具有更高的初始结晶温度。另外,由于成核剂与聚合物链之间有较强的相互作用,成核剂颗粒在聚丙烯基体中的超细分散加速了初始 β 晶的形成,但同时成核剂也阻碍了聚合物链的运动,因此减缓了聚丙烯球晶的后期生长速率。

DCNDCA 也是一种可通过调节最终加热温度自组装形成点状、针状和树状形态的 β 成核剂,其化学结构如图 2(c)所示。Kawai 等^[5]的研究发现,在结晶诱导过程中,DCNDCA 体现出良好的附生结晶性能, β -PP 与 DCNDCA 晶体之间的晶格错配率仅为 2.9%。Kotek 等^[18]的研究表明,当成核剂 DCNDCA 的添加量从 0.01wt% 增加到 0.03wt% 时, β 晶的相对含量可从 9% 急剧增加至 70%,当成核剂添加量进一步提高至 0.13wt% 后, β 晶的相对含量仅缓慢提升至 80%。Chang 等^[19]的研究指出,加入 DCNDCA 诱导结晶可加快结晶速率并增强结晶取向。树状形态的 DCNDCA 可以为聚丙烯链段提供最多的附着点,因此含树状形态 DCNDCA 的聚丙烯复合材料中 β 晶的相对含量最高,当 DCNDCA 的形貌由点状变为树状时可极大地缩短结晶诱导时间。

Shen 等^[20]合成了一种负载型成核剂。该成核剂是利用化学键将 *N,N'*-二环己基-1,5-二氨基-2,6-萘二甲酰胺负载在多壁碳纳米管表面制备而成。研究发现,采用这种负载型成核剂诱导结晶时,改性聚丙烯的结晶行为表现出温度依赖性。当结晶温度较高或冷却速率较低时,成核剂中的多壁碳纳米管起主

要成核作用,形成较多的 α 晶。随着结晶温度的降低或冷却速率的增加,负载型成核剂的 β 成核能力占主导地位, β 晶含量逐渐增加。

由山西化工研究院开发的芳香二酰胺类 β 成核剂 TMB-5 也是一类高效的具备双重成核能力的自组装成核剂,当 TMB-5 的添加量为 0.06wt% 时, β 晶的相对含量可达到 93%。TMB-5 的化学结构与 β 成核剂 N,N' -二环己基-2,6-萘二甲酰胺相似,其对聚丙烯晶型的选择性诱导受温度的影响较大^[21,22]。

一般而言,聚合物基质和添加剂之间的相互作用对添加剂的溶解性有很大影响。如果添加剂与基质之间的相互作用较小,便很难在基质中溶解。所以,添加合适的助剂来增强成核剂在聚丙烯中的溶解性也是一种提高成核剂诱导结晶效率的良好手段。Ding 等^[23]利用表面活性剂 Tween-60 来辅助 TMB-5 进行自组装。研究了 Tween-60 对 TMB-5 的自组装骨架结构、成核效率、分散和溶解状态的影响,并提出了用于解释表面活性剂辅助 β 成核剂自组装的机理的模型。如图 3 所示为 Tween-60 的化学结构。研究表明,引入 Tween-60 可以增加 TMB-5 成核的 i PP 中 β 晶的相对含量。同时,在两亲性的 Tween-60 分子中,亲水侧的羟基可能与 TMB-5 中的 N—H 或 C=O 基团之间形成了氢键,这导致 Tween-60 亲水侧与极性 TMB-5 分子更相容,使得一部分 Tween-60 分子可能包裹在 TMB-5 分子周围,而另一部分则可能组装成独立的聚集体。另一方面,Tween-60 疏水侧的非极性烃链则与非极性聚丙烯分子链的相容性更好。在两侧基团的共同作用下,Tween-60 增强了 TMB-5 和 i PP 之间的相互作用,促进了 TMB-5 在 i PP 中的分散溶解,增强其 β 成核能力。

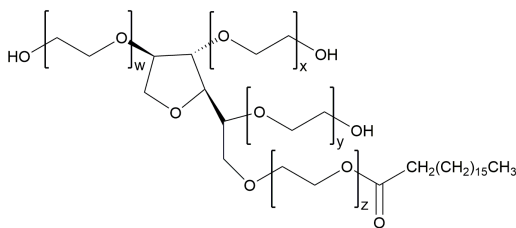


图 3 Tween-60 的化学结构

Figure 3 Chemical structure of Tween-60

Shi 等^[24]研究了蒙脱土和 TMB-5 对 i PP 结晶的影响。研究表明,添加蒙脱土对于 TMB-5 在聚丙烯基体中的分散溶解和自组装具有积极影响。较低含量的蒙脱土可起到微搅拌器的作用,促进 TMB-5 分散溶解在聚丙烯基体中。当蒙脱土含量较高时,相邻蒙脱土之间的相对滑动会产生额外的剪切作用,使得 TMB-5 在聚丙烯基体中的溶解量增加。在冷却过程中,根据 TMB-5 在聚丙烯基体中的溶解度不同,TMB-5 会自组装成不同形态的聚集体,进一步诱导 i PP 附生结晶成针状和树状结构。

He 等^[25]研究了 KH-550 改性硫酸钙晶须(K-CSW)与 TMB-5 组成的复合成核剂在提高 i PP 中 β 晶的相对含量和峰值结晶温度时的协同作用。当聚丙烯中 K-CSW 和 TMB-5 的添加量分别为 2wt% 和 0.2wt% 时, β 晶的相对含量可达 84%,结晶峰温度提高约 5℃,高于单独使用 K-CSW 或 TMB-5 诱导结晶的 i PP。随后,Zhang 等^[26]的研究表明,当 i PP 中的硬脂酸改性硫酸钙晶须 S-CSW 和 TMB-5 的添加量分别为 2wt% 和 0.2wt% 时, β 晶的相对含量可达 90.12%,改性聚丙烯的结晶峰温度提高了 8.1℃,诱导结晶效果优于单独使用 S-CSW 或 TMB-5 成核时的情况。这表明 S-CSW 和 K-CSW 在与 TMB-5 搭配使用时均体现出协同成核效应。

Varga 等^[27]研究发现,均苯三甲酸三-2,3-二甲基己酰胺(TATA)是一种具备双重成核能力的多酰胺成核剂。TATA 的化学结构如图 2(d)所示。当结晶温度在 110~120℃ 范围内时,随着 TATA 的添加量的增加, i PP 中 β 晶的相对含量呈现出先增加后降低的趋势。 β 晶的相对含量在 0.001%~0.01% 的 TATA 添加量范围内达到最大值约为 80%。

大多数酰胺类成核剂均具有高效的 β 相结晶诱导能力,少量添加便可大幅度提高聚丙烯制品的韧性。但是酰胺类成核剂的制备工艺与二元羧酸盐成核剂相比更加复杂,不利于其长期发展。

2.4 二元羧酸盐类 β 成核剂

二元羧酸盐类成核剂具有原料来源广,成核效率高、生产成本低等特点,在工业化的 β -PP 生产领域有着很好的应用前景。二元羧酸盐类 β 成核剂主要分为脂肪族二元羧酸盐类和芳香族二元羧酸盐类,其添加方案主要分为两种。第一种方案是利用酸碱中和法或复分解法预先将成核剂制备完成,然后在熔融共混过程中将成核剂添加到聚丙烯基体中诱导形成 β 相。第二种方案是采用原位反应法(*in-situ*),将成核剂原料添加到聚丙烯基体中,使成核剂原料在熔融共混过程中合成 β 成核剂,并直接作用于聚丙烯基体形成 β 相。

我国最早由史观一等^[28,29]发明了由二元酸和第二主族的碱土金属化合物组成的高效复合 β 成核剂,开阔了二元羧酸盐类 β 成核剂的研究领域。

Ren 等^[30]的研究表明,脂肪族二元羧酸盐的成核效率与二元酸内的碳原子数有关。除己二酸钙和庚二酸锌外,其他碳原子数为 5~8 的脂肪族二元羧酸的钡、钙、锌盐均在 *i*PP 中体现出良好的 β 成核能力。

Dou 等^[31]采用酸碱中和法制备出一系列戊二酸金属盐,并对比了其诱导 *i*PP 形成 β 晶的能力。研究表明,戊二酸的镁、钙、锶、钡和镉盐均有助于 β 相形成,其中戊二酸镉在 120℃ 的结晶温度下体现出较好的成核效率。

Ren 等^[32]运用酸碱中和法和复分解法制备了一系列己二酸金属盐。研究发现,己二酸钡和己二酸锌都是高效的 β 成核剂,当二者的添加量为 0.05wt% 时,*i*PP 中 β 晶的相对含量均大于 90%。Zhao 等^[33]采用快速扫描芯片量热法研究了己二酸锌在冷却速率为 60~13800℃·min⁻¹ 范围内的成核效率。当冷却速率低于 3000℃·min⁻¹ 时,只有 β 晶存在;当冷却速率高于 6000℃·min⁻¹ 时,未能形成 β 晶。这项研究结果表明, β 晶的相对含量既受到成核剂种类的影响,同时又依赖于冷却速率的大小。

Li 等^[34]研究了庚二酸及其盐类诱导 *i*PP 结晶的能力。 β 成核剂是采用酸碱中和法或共混法制备得来。实验结果表明,庚二酸本身不具备诱导生成 β 晶的能力,有效的成核剂是庚二酸钠和庚二酸钙。其中庚二酸/硬脂酸钙体系由于粒度更细,分散性更好,其诱导形成 β 晶的效果也最好,利用差示扫描量热法测得聚丙烯样品中 β 晶的相对含量约为 90%。Dou 等^[35]对一系列采用酸碱中和法或复分解法制备的庚二酸金属盐类成核剂进行了系统研究。实验结果表明,庚二酸铝会抑制 *i*PP 中形成 β 晶,庚二酸的锌盐、钙盐和钡盐则是有效的聚丙烯 β 成核剂。其中庚二酸钙的成核效果最好,0.15wt% 的添加量可诱导 β 晶的相对含量达到 91%。Zhang 等^[36,37]在其研究成果中提到一种制备负载型庚二酸钙成核剂的方法。该负载型成核剂以庚二酸和纳米碳酸钙为原料,纳米碳酸钙在充当载体的同时又提供钙源。用负载型庚二酸钙成核的 *i*PP 的结晶、熔融温度以及 β -PP 含量均高于使用传统庚二酸钙成核的 *i*PP。石行波等^[38]的研究表明,碳酸钙载体的形貌也会对庚二酸钙的诱导结晶效率产生影响。纺锤形的 CaCO₃ 载体成核剂比立方形和球形的成核剂具有更好的诱导结晶能力,增韧效果更明显。

Zhang 等^[39]采用化学键结合羧基化石墨烯和庚二酸钙,制得了具备双重成核能力的复合成核剂。与纯聚丙烯相比,当复合成核剂的添加量为 0.3wt% 时,改性聚丙烯中 β 晶的相对含量达到 86.8%,结晶峰温度提高了 8℃。

薛建峰等^[40]采用中和法制备了一系列辛二酸盐成核剂,并对比了辛二酸及辛二酸盐诱导 *i*PP 形成 β 晶的能力。研究表明,辛二酸的镉盐、锶盐、钙盐具有诱导形成 β -PP 的能力,其中辛二酸钙的成核效果最好,添加 0.1wt% 的辛二酸钙可使 β 晶的相对含量达到 73.2%。

Jiang 等^[41]发现了一种聚丙烯 β 成核剂 1,4,5,6,7,7-六氯双环[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二羧酸钾盐(CA-19)。CA-19 是采用氯桥酸酐和 KOH 通过复分解反应制备,其化学结构如图 4 所示。当 CA-19 添加量为 0.25wt% 时, β 晶的相对含量可达 46.3%。

Zhao 等^[42]报道了一种自分散型有机羧酸锌盐类 β 成核剂 NBDA30,当添加 0.2wt% 的 NBDA30 诱导成核时,*i*PP 中 β 晶的相对含量可达 82%。在诱导结晶的过程中,随着温度的升高,NBDA30 通过热

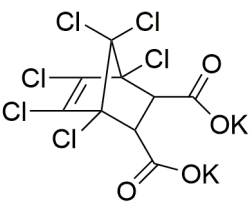


图 4 CA-19 的化学结构^[41]

Figure 4 Chemical structure of CA-19^[41]

分解转化为纳米 ZnO 粒子,并均匀分散在聚丙烯基体中,其热分解机理如图 5 所示。有机羧酸在纳米氧化锌颗粒表面的化学吸附作用,极大提高了 ZnO 与聚丙烯基体的相容性和成核效率。NBDA30 的原位热分解很好地解决了纳米 ZnO 粒子的团聚问题,这种自分散成核剂的制备方法可扩展到其它添加剂,达到防止添加剂在基体中聚集的作用。

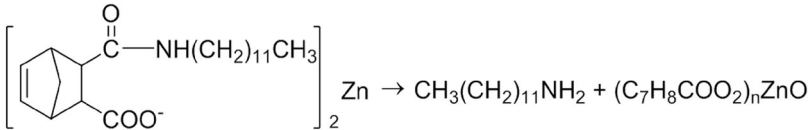


图 5 NBDA30 的热分解机理^[42]

Figure 5 Thermal decomposition mechanism of NBDA30^[42]

相比于预添加成核剂来制备改性聚丙烯的方法而言,通过原位反应制备二元羧酸盐类成核剂的策略省去了成核剂的储藏过程,不用担心成核剂因保存不当而失效的问题,并且已有的研究也证明利用原位反应法制备得来的成核剂在聚丙烯基体中的分散性更好,更有利于提高成核剂诱导结晶的效率。

Zhao 等^[43]以己二酸和 ZnO 为原料,通过原位反应制备了自分散型 β 成核剂己二酸锌。原位反应法己二酸锌比普通己二酸锌具有更高的成核效率。当原位反应法己二酸锌的添加量为 0.1wt% 时,改性聚丙烯中 β 晶的相对含量高达 99%,比同等添加量下的普通己二酸锌成核的聚丙烯样品中 β 晶的相对含量提高了 7%。借助原位反应合成 β 成核剂的策略,Qin 等^[44]研究了采用原位反应法制备的邻苯二甲酸锌对 *i*PP 结晶的影响,并提出了 β 成核剂在原位反应过程中的自分散机制。原位反应型邻苯二甲酸锌是在聚丙烯挤出过程中加入邻苯二甲酸酐和 ZnO 制备而成,邻苯二甲酸酐的熔点为 130.8℃,其在挤出温度下为液体,更容易分散在聚丙烯基质中。由于原位反应邻苯二甲酸锌在聚丙烯基体中具有更小的颗粒和更均匀的分散,与预制备型普通邻苯二甲酸锌的情况相比,该制备方法能体现出更高的成核效率,成核聚丙烯中 β 晶的相对含量从 74% 增长到 97%。因此,采用原位反应制备 β 成核剂的方法具有提高成核剂在聚丙烯中分散性的优势,将有助于促进 β -PP 的生产和应用。

二元羧酸盐类成核剂因其高效的成核效率和简便的制备方法而备受关注。在实际运用时,成核剂的添加方式以及金属阳离子的来源均会影响此类成核剂诱导结晶的效率。因此,根据成核剂原料不同的性质来选择合适的 β 成核剂制备方法是值得考虑的问题。

2.5 稀土类 β 成核剂

稀土类 β 成核剂是由稀土元素与有机化合物结合而成的稀土有机配合物,具有良好的诱导 β -PP 形成的能力。稀土元素可以是镧系轻稀土元素,如镧、铈、镨、钕等,有机化合物包括稠环化合物、有机羧酸及其衍生物或者其它有机杂环化合物^[45]。广东炜林纳公司开发的 WBG 系列稀土类成核剂是一种高效率的 β 成核剂,在制备 β -PP 领域有着广泛应用,柴振中等^[46]研究发现,仅添加 0.15wt% 的 WBG 便可诱导高抗冲聚丙烯产生约 90% 的 β 晶。另一种稀土成核剂 WBG-II 的通式可定义为 $\text{Ca}_x\text{La}_{1-x}(\text{LIG1})_m(\text{LIG2})_n$,其中 x 和 $1-x$ 分别是 Ca^{2+} 和 La^{3+} 离子的比例,LIG1 和 LIG2 分别是配位数为 m 和 n 的二羧酸和酰胺型配体^[47]。Luo 等^[48]研究发现,当稀土成核剂 WBG-II 在 *i*PP 中的添加量低于 0.1wt% 时, β

晶的相对含量和韧性随着成核剂浓度的增加而增加。当浓度超过 0.1wt% 后, β 晶的相对含量几乎保持不变, 但在 0.1wt% 至 0.5wt% 的浓度范围内, 由于 β 晶形态发生变化, 聚丙烯的冲击强度进一步增加了 30%。当浓度大于 0.5wt% 后, 聚丙烯的韧性开始下降。Li 等^[49] 研究发现, 超声处理有利于成核剂 WBG-II 在聚丙烯基体中分散, 且超声波作用距离越短, β 晶的相对含量越高。Xu 等^[50] 将蒙脱土和 WBG-II 同时作用于 *i*PP 结晶后发现, 蒙脱土可起到微搅拌器的作用, 导致剪切速率增加, 从而促进 WBG-II 在聚丙烯基体中的分散, 对于制备高韧性和高强度的 β -PP 具有积极意义。Zhou 等^[51] 对比了 TMB-5、WBG-II 和庚二酸钙在诱导 *i*PP 结晶时的热稳定性。采用差示扫描量热法经过多个周期循环测试后发现, 以 TMB-5、WBG-II 和庚二酸钙成核的 *i*PP 中 β 晶的相对含量分别下降了 4.77%、12.57%、6.03%, 结晶峰温度分别下降 0.97、2.71、1.18℃。由此可见, 这三种成核剂的成核效应的热稳定性顺序为: TMB-5 > 庚二酸钙 > WBG-II。

虽然稀土类 β 成核剂具有成核效率高、增韧效果明显的特点, 但该类成核剂含有稀土元素, 原料价格偏高, 并且制备过程复杂, 增加了改性聚丙烯制品的生产成本。

2.6 聚合物类 β 成核剂

与上述的分子量相对较小的有机或无机类成核剂不同, 部分含有苯环结构的大分子聚合物也可作为 β 成核剂。

主链液晶聚酯(PBDPS)是一种高效的 β 成核剂, 其化学结构如图 6 所示。Yang 等^[52,53] 的研究结果表明, PBDPS 对 *i*PP 的成核作用表现出很强的分子量依赖性。低分子量 PBDPS 易诱导 α -PP 的形成, 而高分子量 PBDPS 易诱导 β -PP 的形成。随着 PBDPS 添加量的增加, β 晶的相对含量逐步增加, 随后保持不变。当加入 4wt% 的 PBDPS 时, β 晶的相对含量在非等温结晶条件下可达 83.1%, 在 135℃ 等温结晶条件下可达 96.6%, 是目前已知的成核效率最高的聚合物成核剂。此外, 研究还表明, PBDPS 在诱导结晶时, 其侧苯基像拉链一样堆叠, 形成较强的 π - π 相互作用。PBDPS 中堆叠的苯基之间的距离为 0.32nm, 这是 β -PP 在 c 轴方向上晶胞参数的一半, 说明 β -PP 和 PBDPS 之间可能存在晶格匹配。

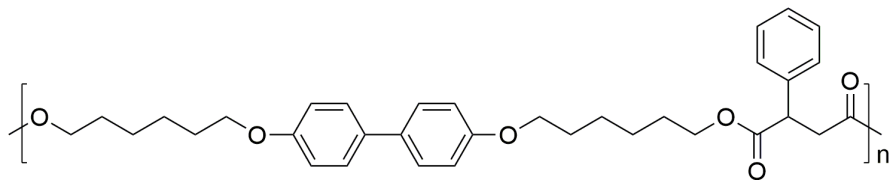


图 6 PBDPS 的化学结构^[53]

Figure 6 Chemical structure of PBDPS^[53]

聚多巴胺粒子(PDAPs)是一种仿生合成聚合物。Liu 等^[54] 的研究表明, 在 *i*PP 中添加 PDAPs, 不仅能诱导 β 晶形成, 而且还能提高聚丙烯的热氧化稳定性。当 PDAPs 的添加量为 0.5wt% 时, 用差示扫描量热法测得的 *i*PP 中 β 晶的相对含量为 75.4%。对 PDAPs 的 X 射线衍射结果显示, 在宽的无定形峰上有一个以 $2\theta = 18.0^\circ$ 为中心的小尖峰, 表明 PDAPs 对 *i*PP 的 β 形核能力可能与 PDAPs 的局部有序结构有关。

端苯基超支化聚酯(HBP-Bz)由于存在极性羰基和大量苯基封端基团, 因而具有诱导 *i*PP 形成 β 晶的潜力。Liu 等^[55] 对比了不同分子结构的第一代 HBP-Bz 和第四代 HBP-Bz 诱导 *i*PP 形成 β 晶的能力。研究表明, HBP-Bz 的成核效率与其浓度和分子结构密切相关。随着 HBP-Bz 添加量的增加, β 晶的相对含量先增加后降低。与第四代 HBP-Bz 相比, 第一代 HBP-Bz 具有相对松散的分子结构, 有助于苯环之间的 π - π 相互作用, 以及聚丙烯链段在堆叠的苯环上形成 β 相。当第一代和第四代 HBP-Bz 在聚丙烯基体中的添加量均为 1wt% 时, β 晶的相对含量分别为 26.52% 和 20.80%。

Liu 等^[56] 在研究中发现, 将聚丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)引入 *i*PP 当中也可诱导形成 β 晶。ABS

的 β 成核效率与其浓度、分散性和成型方法密切相关。当分别引入 1wt% 的 ABS 用于模压共混物和 2wt% 的 ABS 用于注塑共混物时,在两种体系中, β 晶的相对含量最大值分别达到 8.4% 和 36.2%。Wang 等^[57]发现电纺等规聚苯乙烯纤维具备双重成核能力, β 晶的相对含量取决于冷却速率和等温结晶温度。 α -PP 可在电纺间规聚苯乙烯纤维的表面形成,而无规聚苯乙烯纤维不能诱导形成任何聚丙烯晶体。

Sun 和 Lu 等^[58~60]在其研究工作中报道了一系列向列相液晶聚硅氧烷 β 成核剂 LCP-NA、LCP-NA2 和 LCP-NA3, 其中 LCP-NA3 具有双重成核能力。研究表明,随着 LCP 成核剂含量的增加,三种改性聚丙烯中 β 晶的相对含量均呈现出先增大后减小的趋势。LCP-NA、LCP-NA2 和 LCP-NA3 三种成核剂在有报道的最佳成核条件下, β 晶的相对含量最高分别可达 59%、70% 和 63%。

Liu 等^[61]合成了一种含胆甾基的近晶液晶聚硅氧烷 β 成核剂 (SLCP-NA),其化学结构如图 7 所示。研究结果表明,*i*PP 的结晶行为受 SLCP-NA 添加量和结晶温度的影响较大。随着 SLCP-NA 添加量和结晶温度的升高, β 晶的相对含量呈现先升高后降低的趋势。当等温结晶温度为 120℃ 时,添加 0.2wt% 的 SLCP-NA 诱导结晶的 *i*PP 中 β 晶的相对含量达到最大值 66.3%。

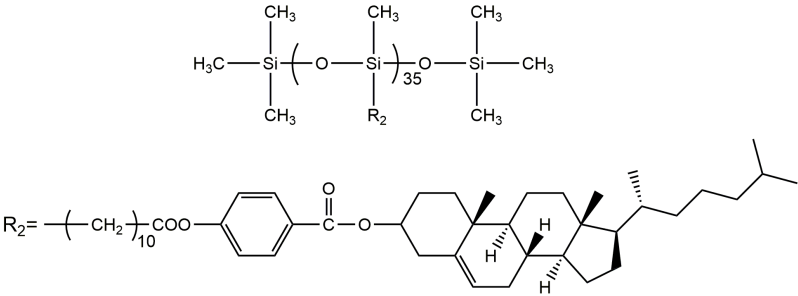


图 7 SLCP-NA 的化学结构^[61]

Figure 7 Chemical structure of SLCP-NA^[61]

聚合物类 β 成核剂的成核效率普遍低于小分子量的有机和无机成核剂,这可能与聚合物类 β 成核剂在聚丙烯中的分散性较低有关。另一方面,目前聚合物类 β 成核剂诱导结晶的机理尚不清晰,但已有的研究普遍认为,苯环的有序堆叠可能是导致聚合物具备 β 相成核能力的一个关键因素。因此,聚合物类 β 成核剂的成核机理是今后研究的重点方向之一。

3 总结与展望

β -PP 具有韧性好、热变形温度高等优点,在许多领域具有良好的应用前景。添加 β 成核剂是目前最便捷、最高效的诱导生成 β -PP 的方法。但是,成核剂在聚丙烯中的添加量一般都存在一个最佳浓度,在超过最佳浓度后,成核剂的效率将保持不变甚至降低。想找到成核剂的最佳添加量就必须经过大量实验来进行探索。而除了 β 成核剂的最佳添加量以外,未来在制备和使用成核剂时还应该注重提高成核剂的分散性、稳定性和经济性。

分散性:成核剂在聚丙烯基体中的分散性大小是决定其成核能力强弱的一个关键因素。提高分散性可从以下 4 点进行考虑:(1)减小成核剂的尺寸。成核剂的颗粒尺寸越小,其在聚丙烯基体中的分散性越好,成核效率越高。(2)添加合适的助剂。合适的助剂有利于促进成核剂在聚丙烯基体中的分散。助剂可以是能加强熔体的剪切流动速率,把成核剂在聚丙烯中“搅拌”得更均匀的物理助剂,例如蒙脱土;也可以是能加强成核剂与聚丙烯之间相容性的化学助剂,例如 Tween60 等表面活性剂。(3)采取原位反应的策略。原位反应的加工方法目前在二元羧酸盐类成核剂的制备过程中应用较多,在推广到其他种类的成核剂时应该充分考虑成核剂的反应条件以及成核剂原料是否会对人体和加工设备造成危害。(4)开发负

载型成核剂。将分散性较差的成核剂安装在合适的载体上,借助载体在聚丙烯中较好的分散性和相容性来提高成核剂的效率。另一种比较有潜力的策略则是考虑将 β 成核剂用作烯烃聚合催化剂的载体,开发具有 β 成核能力的多功能丙烯聚合催化剂。在丙烯聚合阶段就将成核剂引入聚丙烯基体中,使聚丙烯链段在生长过程中包裹成核剂,这样不仅有助于提高成核剂在聚丙烯中的分散性,而且还有助于简化 β -PP的制备流程,具有较好的应用前景。

稳定性:现阶段的大多数成核剂都存在热稳定性较差的问题。在反复加工后,成核剂诱导结晶的能力会减弱甚至消失。所以,开发具有持续 β 形核能力的成核剂,制备可循环加工的 β -PP制品也至关重要。

经济性:提升 β 成核剂的经济性主要可以从原料和制备工艺两个方面考虑:(1)成核剂原料应易于获取。从绿色经济的角度出发,可在一些常见的天然物质中发掘具有 β 成核潜力的添加剂原料。(2)成核剂制备流程应简单可行。过分复杂的制备流程反而会增加 β -PP的生产成本,不利于 β 成核剂的长期发展。

在未来研发出分散性好、稳定性高并且经济适用的成核剂对于制备 β -PP具有重要意义。

参考文献:

- [1] Papageorgiou D G, Chrissafis K, Bikiaris D N. Polym Rev, 2015, 55(4): 596~629.
- [2] Binsberg F L. J Polym Sci Part B Polym Phys, 1973, 11(1): 117~135.
- [3] Binsberg F L. Polymer, 1970, 11(5): 253~267.
- [4] Wittmann J C, Lotz B. Prog Polym Sci, 1990, 15(6): 909~948.
- [5] Kawai T, Iijima R, Yamamoto Y, Kimura T. Polymer, 2002, 43(26): 7301~7306.
- [6] Guan Z X, Lin Z D, Mai K C. Compos Sci Technol, 2013, 87: 58~63.
- [7] Liu J R, Liang H W. J Therm Anal Calorim, 2021, 146(5): 2115~2126.
- [8] Zohrevand A, Ajji A, Mighri F. Polym Eng Sci, 2014, 54(4): 874~886.
- [9] Leugering V H J. Die Makromolekulare Chemie, 1967, 109(1): 204~216.
- [10] Garbarczyk J, Paukszt D. Polymer, 1981, 22(4): 562~564.
- [11] 黄美荣, 李新贵, 方柏容, 戚慰先. 天津纺织工学院学报, 1993, 12(1): 66~71.
- [12] Ma Y J, Xin M L, Xu K, Chen M C. Polym Int, 2013, 62(5): 744~750.
- [13] Wu Y H, Zha J W, Li W K, Wang S J, Dang Z M. Appl Phys Lett, 2015, 107(11): 112901.
- [14] Hu D D, Wang G, Feng J C, Lu X Y. Polymer, 2016, 93: 123~131.
- [15] Yue Y, Yi J J, Wang L, Feng J C. Macromolecules, 2020, 53(11): 4381~4394.
- [16] Wang N, Niu H, Li Y. Polymer, 2017, 113: 259~266.
- [17] Niu H, Wang N, Li Y. Polymer, 2018, 150: 371~379.
- [18] Kotek J, Raab M, Baldrian J, Grellmann W. J Appl Polym Sci, 2002, 85(6): 1174~1184.
- [19] Chang B B, Schneider K, Lu B, Vogel R, Zheng G Q, Heinrich G. Polymer, 2018, 158: 213~222.
- [20] Shen S Q, Bao R Y, Liu Z Y, Yang W, Xie B H, Yang M B. Polymer, 2016, 95: 26~35.
- [21] Cai Z W, Zhang Y, Li J Q, Shang Y R, Huo H, Feng J C, Funari S S, Jiang S C. J Appl Polym Sci, 2013, 128(1): 628~635.
- [22] Xiao W C, Wu P Y, Feng J C. J Appl Polym Sci, 2008, 108(5): 3370~3379.
- [23] Ding C, Wu G G, Zhang Y, Yang Y, Yin B, Yang M B. Polymer, 2019, 184: 121895.
- [24] Shi S H, Zhang X, Liu Y S, Nie M, Wang Q. Compos Sci Technol, 2016, 135: 76~82.
- [25] He B, Lin X F, Zhang Y F. J Therm Anal Calorim, 2018, 132(2): 1145~1152.
- [26] Zhang Y F, Lin X F, Li Y, He B. J Therm Anal Calorim, 2020, 139(1): 343~352.
- [27] Varga J, Stoll K, Menyhard A, Horvath Z. J Appl Polym Sci, 2011, 121(3): 1469~1480.
- [28] 史观一, 张景云. 科学通报, 1981, 12: 731~733.
- [29] 史观一, 张景云, 金禾生. 中国, CN85100465. 1986-07-09.
- [30] Ren X Q, Zhang Y F. J Therm Anal Calorim, 2019, 137(2): 563~573.
- [31] Dou Q, Lu Q L, Li H D. J Elastomer Plast, 2009, 41(6): 509~522.
- [32] Ren X Q, Zhang Y F, He J, Li Y. J Therm Anal Calorim, 2019, 135(6): 3321~3328.
- [33] Zhao S C, Gong H Z, Yu X, Xin Z, Sun S B, Zhou S, Shi Y Q. J Appl Polym Sci, 2016, 133(32): 43767.

- [34] Li J X, Cheung W L. J Vinyl Addit Technol, 1997, 3(2): 151~156.
- [35] Dou Q. J Macromol Sci Part B-Phys, 2007, 46(6): 1063~1080.
- [36] Zhang Z S, Chen C Y, Wang C G, Zhang J P, Mai K C. Polym Int, 2010, 59(9): 1199~1204.
- [37] Zhang Z S, Wang C G, Yang Z G, Chen C Y, Mai K C. Polymer, 2008, 49(23): 5137~5145.
- [38] 石行波, 王艳芳, 陈商涛, 张凤波, 黄强, 王桂春, 王晶晶. 中国塑料, 2018, 32(10): 113~116.
- [39] Zhang Y F, Lin X F, Chen S. J Therm Anal Calorim, 2019, 136(6): 2363~2371.
- [40] 薛建峰, 窦强. 塑料科技, 2011, 39(1): 104~108.
- [41] Jiang C Q, Zhao S C, Xin Z. J Thermoplast Compos Mater, 2015, 28(5): 610~629.
- [42] Zhao S C, Liu K H, Zhou S, Shi Y Q, Xin Z. Polymer, 2017, 132: 69~78.
- [43] Zhao S C, Qin W, Xin Z, Zhou S, Gong H Z, Ni Y M, Zhang K. Polymer, 2018, 151: 84~91.
- [44] Qin W, Xin Z, Pan C M, Sun S B, Jiang X F, Zhao S C. Chem Eng J, 2019, 358: 1243~1252.
- [45] 冯嘉春, 陈鸣才, 郑德, 王文治. 中国, CN02134498. 1. 2004-02-11.
- [46] 柴振中, 郭绍辉, 冯嘉春, 郑德, 钱玉英, 黄锐. 石油化工, 2007, 36 (7): 680~685.
- [47] Zhang Y F, Zhou P Z, Li Y. Polym Adv Technol, 2019, 30(7): 1777~1788.
- [48] Luo F, Wang K, Ning N Y, Geng C Z, Deng H, Chen F, Fu Q, Qian Y Y, Zheng D. Polym Adv Technol, 2011, 22(12): 2044~2054.
- [49] Li D, Xin Y J, Song Y, Dong T, Ben H X, Yu R X, Han G T, Zhang Y M. Polymers, 2019, 11(11): 1777.
- [50] Xu W, Yu M W, Shi S H, Shi H, Nie M. Polym Test, 2018, 65: 150~155.
- [51] Zhou P Z, Zhang Y F, Lin X F. J Therm Anal Calorim, 2018, 132(3): 1845~1852.
- [52] Yang R, Ding L, Chen W L, Zhang X, Li J C. Ind Eng Chem Res, 2018, 57(19): 6734~6740.
- [53] Yang R, Ding L, Chen W L, Chen L, Zhang X, Li J C. Macromolecules, 2017, 50(4): 1610~1617.
- [54] Liu S X, Yang J L, Liu Q, Huang Y J, Kong M Q, Yang Q, Li G X. Chem Eng J, 2019, 363: 1~12.
- [55] Liu J R, Liang H W, Li C, Hu F M. Polym Eng Sci, 2019, 59(2): E133~E143.
- [56] Liu J R, Zhu X X, Cao Z. Polymers, 2019, 11(11): 1894.
- [57] Wang C, Chu Y L, Wu Y J. Polymer, 2012, 53(23): 5404~5412.
- [58] Sun J, Hu J S, Guo Z X, Qi Y. Colloid Polym Sci, 2013, 291(3): 735~742.
- [59] Lu S, Lu Y H, Sun J, Hu J S. Polym Sci Ser A, 2015, 57(1): 67~75.
- [60] Sun J, Li Q, Yao X J, Hu J S, Qi Y. J Mater Sci, 2013, 48(11): 4032~4040.
- [61] Liu Y, Yao X J, Fan C, Wang B, Hu J S. Polym Bull, 2019, 76(6): 2915~2929.

Progress in β -Nucleating Agent for Polypropylene

GUO Jun-qiang^{1,2,3}, LI Qian⁴, LUO Zhi⁴, LI Hua-yi^{4*}, LI Jing²

(1. College of Materials Science and Engineering, Chongqing University of Technology, Chongqing 400054, China;

2. Chongqing Institute of Green and Intelligent Technology, Chinese Academy of Sciences, Chongqing 400714, China;

3. Chongqing School, University of Chinese Academy of Sciences, Chongqing 400714, China;

4. Beijing National Laboratory for Molecular Science, CAS Key Laboratory of Engineering Plastics,
Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

Abstract: Polypropylene is a typical semicrystalline thermoplastic polymer, which is widely used in industrial production and daily life. Under different crystallization conditions, polypropylene can mainly form three crystal structures: α , β and γ . β -PP has attracted much attention in scientific research due to its excellent toughness and thermal properties. At present, the most convenient and efficient method to induce β -PP is to add β -nucleating agents. In this paper, the mechanism of nucleating agents induced crystallization is introduced and the research status of β -nucleating agents for polypropylene is reviewed. The types of β -nucleating agents involved include inorganic substances, fused ring compounds, amide compounds, dicarboxylic acid salts, rare earth compounds, and polymer nucleating agents. Finally, several suggestions are put forward for the design and preparation of β -nucleating agents for polypropylene.

Key words: β nucleating agents; Polypropylene; β -PP