聚丙烯包装材料透明改性的研究

尹芬[1]，林月城[2]，段继华[1]，倪洋洋[1]，江贵长[1]
（1.天津科技大学，天津 300222；2.江西省坤达科技有限公司，吉安 343000）

摘要：目的 以均聚聚丙烯为研究对象，研究具有更好透明度的聚丙烯材料的配方。**方法** 使用直接加入法对各种原材料进行配比，在单螺杆挤出机进行共混熔融挤出造粒，根据测试标准进行制样并测试。**结果** 添加质量分数为 0.3%的 α 成核剂到均聚聚丙烯中时，聚丙烯试样的熔融温度最高，结晶度最大，半结晶时间最短，透光率和拉伸强度最大，冲击强度最小。**结论** 在均聚聚丙烯中添加质量分数为 0.3%的 α 成核剂复配助剂可以制备耐 150 ℃以下的温度，且具有更好透明度的聚丙烯材料。

关键词：均聚聚丙烯；α 成核剂；透明性能
中图分类号：TB484.3 **文献标识码：**A **文章编号：**1001-3563(2016)11-0027-05

Transparent Modified Polypropylene Packaging Material

YIN Fen[1], *LIN Yue-cheng*[2], *DUAN Ji-hua*[1], *NI Yang-yang*[1], *JIANG Gui-chang*[1]
(1.Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300222, China;
2.Jiangxi Kunda Science and Technology Company, Ji'an 343000, China)

ABSTRACT: This paper took homopolymer polypropylene as the research object, and researched the formulation of better transparency polypropylene material. A variety of raw materials were mixed with direct addition method, melting extruded in a single screw extruder to granulate for sample preparation. Test criteria were based on sample preparation and testing. When α-nucleating agent was added with a mass fraction of 0.3% to homo polypropylene, the melt temperature of polypropylene sample was the highest, the degree of crystallinity was the maximum, the crystallization half time was the shortest, the light transmittance and tensile strength were the maximum, and the impact strength was the minimum. Addition of 0.3% mass fraction of α-nucleating agent as the compounding additive to homo-polypropylene could lead to preparation of polypropylene material with resistance to temperature below 150 ℃ and better transparency.

KEY WORDS: homopolymer polypropylene; α-nucleating agent; transparent performance

聚丙烯（PP）有优良的综合性能，被广泛应用于汽车、建筑、电器、化工、包装等行业[1—3]。聚丙烯制品的透光性差，使制品的外观缺乏美感，刚韧的平衡性差，大大限制了其应用的范围[4—5]。有必要研究一种具有高透明度的聚丙烯材料，使其生产的制品不仅具有普通 PP 制品的无毒、无味、耐高温、耐腐蚀的特点，还具有高透光率、高热变形温度、高拉伸强度等优点。当聚丙烯材料的透明度达到或高于其他树脂如聚对苯二甲酸二乙醇酯（PET）、聚碳酸酯（PC）、聚苯乙烯（PS）、聚氯乙烯（PVC）等，则可用来代替这些树脂材料，降低生产成本[6—7]。目前对型号为 045 的 PP 粉料的改

收稿日期：2015-10-10
基金项目：天津市大学生创新创业训练计划（20150057028）；天津科技大学大学生实验室创新基金（1506A207）
作者简介：尹芬（1990—），女，浙江湖州人，天津科技大学硕士生，主攻包装材料与技术。
通讯作者：江贵长（1967—），男，湖南人，博士，天津科技大学教授、研究生导师，主要研究方向为包装材料。

性大多采用无机成核剂进行，用于拉丝生产塑料编织袋，产品的透明性没有得到足够的改善，不能达到将其用于更高档包装的目的。这里通过添加高效能透明成核剂复配助剂的方法研究和制备具有更好透明性能的聚丙烯。

1　实验材料与方法

1.1　材料和设备

材料：均聚聚丙烯，PPH-XD-045，粉料，浙江鸿基石化；α 成核剂，NA-21，日本旭电化公司；抗氧剂 1010，抗氧剂 168，瑞士汽巴精细化工公司；硬脂酸钙，天津科密欧化学试剂有限公司。

设备：转矩流变仪，RM-200C，哈尔滨哈普电气技术有限责任公司；平板硫化机，型号 XLB-DQ，青岛第三橡胶机械厂；电子万能材料试验机，型号 3369，美国 instron 公司；紫外分光光度计，型号 ZFLX-FS-1，北京卓立汉光仪器有限公司；差示扫描量热仪，型号 8000，铂金埃尔默企业管理有限公司；简支梁冲击试验机，型号 TCJ-2，吉林省泰和试验机有限公司。

1.2　方法

采用直接加入法将 NA-21 型成核剂加入 PP 中。直接加入法是将一定比例的成核剂、抗氧剂、助剂加入干燥过的 PP 粉料中(各样品原材料的质量分数见表 1)，经过充分混合后，加入单螺杆挤出机中挤出造粒，再将粒料按国标制样并进行测试。实验的工艺流程见图 1。

表 1　透明聚丙烯的原材料配方

Tab.1 Transparent polypropylene raw material formulations

样品名	均聚 PP/%	α 成核剂 /%	抗氧剂 1010/%	抗氧剂 168/%	硬脂酸钙 /%
P0	99.7	0	0.1	0.1	0.1
PA1	99.6	0.1	0.1	0.1	0.1
PA2	99.5	0.2	0.1	0.1	0.1
PA3	99.4	0.3	0.1	0.1	0.1
PA4	99.3	0.4	0.1	0.1	0.1

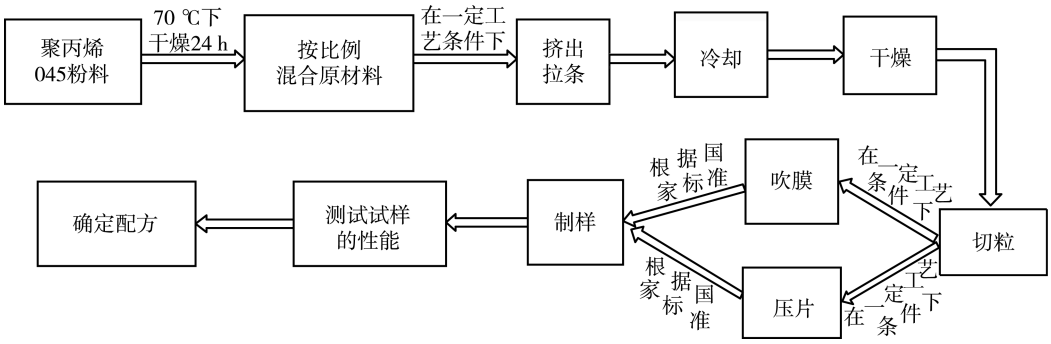


图 1　实验工艺流程

Fig.1 Process flow diagram of experiment

1.3　分析测试

DSC 测试采用差示扫描量热仪进行测试。实验样品为 5~10 mg，在实验中，以 10 ℃/min 的速度将仪器从 30 ℃升到 220 ℃，然后以相同速度降至 30 ℃，再将温度重新升至 190 ℃，这样做可以消除热历史，根据样品在升温降温过程中的吸热或放热曲线，计算试样的结晶度和半结晶时间。透光率参照 GB/T 2410—2008 进行测试；拉伸性能参照 ASTMD 822—02 进行测试；冲击性能参照 GB/T 1043—93 进行测试。

2　结果与讨论

2.1　配方对透明 PP 热性能的影响

添加不同 α 成核剂质量分数的聚丙烯试样升温熔融的 DSC 曲线见图 2。试样升温熔融为吸热熔融。对于均聚聚丙烯，从图 2 可以看出，随着成核剂添加量的逐渐增多，聚丙烯试样的熔融温度 θ_m 逐渐提高。各试样开始熔融的温度和熔融结束的温度之间的温度差也有所不同，随着加入 α 成核剂的质量分数的增大，DSC 曲线的熔融峰逐渐尖锐，表示样品中晶体的融化速率变快。

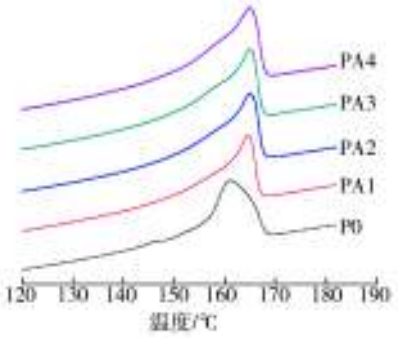


图 2　不同 α 成核剂质量分数的聚丙烯的升温熔融曲线
Fig.2 Heated melting curves of polypropylene with different contents of α-nucleating agent

不同 α 成核剂质量分数的聚丙烯的结晶度见表 2，随着加入的 α 成核剂的质量分数的增多，聚丙烯试样的结晶度 X_c 逐渐提高，ΔH 表示熔融热焓。当加入的成核剂的质量分数达到 0.4%时，试样的结晶度 X_c 反而变小，这说明 α 成核剂诱导聚丙烯结晶有饱和效应，即当球晶的数量达到某一限度后，再加入 α 成核剂增加晶核的数量时，因为球晶的生长需要空间，会使一部分原本能生成晶体的晶核不能再形成球晶，反而会抑制聚丙烯的结晶。试样的力学性能与结晶度 X_c 密切相关，因此在聚丙烯中加入 α 成核剂能影响试样的力学性能[8—9]。

表 2　不同 α 成核剂质量分数的聚丙烯的结晶度
Tab.2 Crystallinity of polypropylene with different contents of α - nucleating agent

样品	θ_m/℃	ΔH/(J·g^{-1})	X_c/%
P0	161.0	90.0	43.1
PA1	164.7	96.6	46.2
PA2	165.0	100.5	48.1
PA3	165.0	116.5	55.7
PA4	164.9	103.2	49.4

添加不同 α 成核剂质量分数的聚丙烯试样降温结晶的 DSC 曲线见图 3。试样降温结晶为放热结晶。对于均聚聚丙烯，从图 3 可以看出，随着 α 成核剂添加量的逐渐增多，聚丙烯试样的结晶温度 θ_c 逐渐提高。还可以看出，结晶开始的温度和结晶结束的温度的温度差也有所不同，随着加入 α 成核剂的质量分数的增多，DSC 曲线的结晶峰逐渐尖锐，而 DSC 曲线结晶峰的高度有所增加。

不同 α 成核剂质量分数的聚丙烯的半结晶时间见表 3，随着 α 成核剂的加入，样品的结晶开始温度 θ_{on}、结晶峰值的温度 θ_c 和结晶结束的温度 θ_{en} 都在逐渐升高，结晶峰宽 W_C 先变窄后有所变宽，半结晶时间 t_h 先大幅度减小后再逐渐增加，半结晶时间 t_h 大幅的减小说明 α 成核剂的加入能加快试样的结晶速度，半结晶时间 t_h 从 PA2 开始逐渐小幅的增加，说明逐渐增加 α 成核剂的质量分数，生成了更多的球晶，而 PA3 和 PA4 的半结晶时间 t_h 相同说明生成的球晶已经达到了饱和。

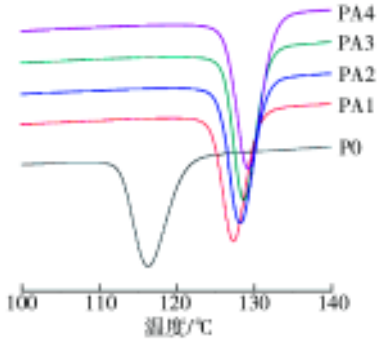


图 3　不同 α 成核剂质量分数的聚丙烯的降温结晶曲线
Fig.3 Cooling crystallization curves of polypropylene with different contents of α- nucleating agent

表 3　不同 α 成核剂质量分数的聚丙烯的半结晶时间
Tab.3 Crystallization half time of polypropylene with different contents of α -nucleating agent

样品	θ_c/℃	θ_{on}/℃	θ_{en}/℃	W_C/℃	t_h/s
P0	112.4	123.7	107.7	16	67.8
PA1	127.4	133.8	122.1	11.7	38.4
PA2	128.2	134.7	122.7	12	39.0
PA3	128.7	135.4	123.2	12.2	40.2
PA4	129.3	136.0	123.4	12.6	40.2

2.2　配方对透明 PP 透明性能的影响

聚丙烯的透光率不可能达到 100%，因为聚丙烯为半结晶聚合物，存在晶区与非晶区，可见光在通过聚丙烯晶区与非晶区的界面处时会发生反射、折射、散射或在聚丙烯内部被吸收[10]。

添加不同 α 成核剂质量分数的聚丙烯试样的透光率见图 4，随着 α 成核剂的质量分数变大，试样的透光率在逐渐变大。当 α 成核剂质量分数在 0.3%时达到最大，透光率为 86.0%，比纯聚丙烯试样的透光率 34.2%提高了 151.5%。加入 α 成核剂会生成大量的聚丙烯球晶，生成的晶体的尺寸也会比没加入成核剂的聚丙烯生成的球晶小，当生成的晶体的尺寸小于可见光的波长时，会有一部分散射光能够通过晶体，大幅减少了散射光增加了透射光，使试样的透光率大幅增加。当加入 α 成核剂的质量分数达到 0.1%后，继续增加成核剂的质量分数，试样的透光率只是小幅增加，因为散射光通过晶体

的数量不再增加，入射光在晶体表面发生了折射，透射的光一部分会在晶体内不断折射或反射的过程中被吸收，使透射光通过的量小幅度增加。α 成核剂质量分数在 0.4%时，聚丙烯的透光率反而减小了，这是由于此时聚丙烯熔体内的晶核不能再增加了，而透光率已经达到最大，过量的成核剂在高温加工时会产生部分降解，使聚丙烯试样的颜色泛黄，影响了透光率[11—12]。

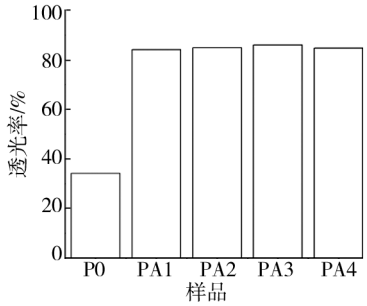


图 4　不同 α 成核剂质量分数的聚丙烯的透光率
Fig.4 Transmittance of polypropylene with different contents of α- nucleating agent

2.3　配方对透明 PP 力学性能的影响

添加不同 α 成核剂质量分数的聚丙烯试样的拉伸强度见图 5，随着加入 α 成核剂的质量分数的变大，试样的拉伸强度在逐渐增强。在加入 α 成核剂的质量分数为 0.3%时，聚丙烯的拉伸强度达到最大 34.5 MPa，比没加成核剂的试样的拉伸强度 30.9 MPa 提高了 11.7%。加入 α 成核剂减小了聚丙烯球晶的尺寸，增大了样品的结晶度，而晶区中分子链的排列更规整，堆砌得更紧密，增加了规则排列的分子链的成分，规则排列的分子链会限制链段的运动，增加试样的拉伸强度[13]。当成核剂质量分数提高到 0.4%时，聚丙烯的拉伸强度会略有下降。这是因为过量的成核剂会降低聚丙烯的结晶度，影响试样的拉伸强度。

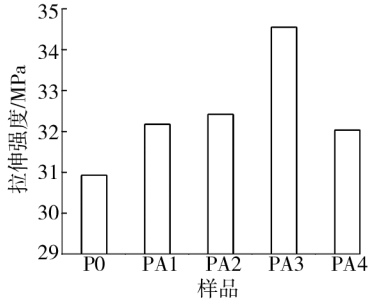


图 5　不同 α 成核剂质量分数的聚丙烯的拉伸强度
Fig.5 Tensile Strength of polypropylene with different contents of α- nucleating agent

2.4　配方对透明 PP 冲击性能的影响

添加不同 α 成核剂质量分数的聚丙烯试样的冲击强度见图 6，随着加入 α 成核剂的质量分数的变大，试样的冲击强度逐渐减小。当 α 成核剂质量分数提高到 0.3%时，聚丙烯的冲击强度达到最小 5.2 kJ/m^2，比没加 α 成核剂的试样的冲击强度降低了 17.5%；当成核剂质量分数提高到 0.4%时，聚丙烯的冲击强度为 5.2 kJ/m^2，比没加 α 成核剂的试样的冲击强度降低了 17.5%，加入 α 成核剂的聚丙烯的冲击强度变小，因为试样的冲击强度与球晶尺寸和结晶度这 2 个因素有关。结晶度的增加，增加了聚丙烯分子链中有序排列的部分，减少了分子链中无序排列的部分，在发生冲击时，材料产生的裂纹中没有相互缠结的无序排列分子链的抑制则容易扩展，冲击时会减少能量的吸收，降低材料的冲击强度[14—15]。加入 α 成核剂的质量分数变大后，会减小聚丙烯球晶的尺寸，减小聚丙烯球晶的边界尺寸，而裂纹的扩展能通过更小的聚丙烯球晶的边界尺寸得到抑制，提高试样的冲击强度。试样的冲击强度随加入 α 成核剂的质量分数的变大而减小，说明提高结晶度比减小球晶的边界尺寸能更多地影响试样的冲击强度。

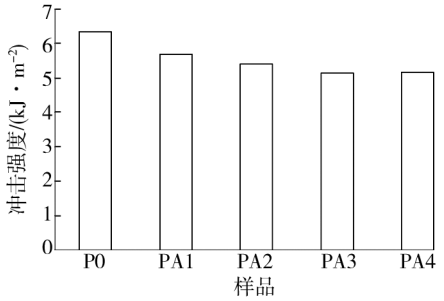


图 6　不同 α 成核剂质量分数的聚丙烯的冲击强度
Fig.6 Impact strength of polypropylene with different contents of α- nucleating agent

3　结语

研究表明，NA-21 型 α 成核剂复配助剂能获得具有较好透明度的聚丙烯材料。

日本旭电化公司生产的 NA-21 型 α 成核剂能够加速聚丙烯的结晶，随着 α 成核剂的增加，聚丙烯的结晶度明显增加。α 成核剂能明显提高 PP 的透光率、拉伸强度和冲击强度。聚丙烯试样的透光率最高能达到 86.0%。

在该实验中聚丙烯试样的透光率、力学性能得到很好改善，熔融温度也得到一定的提高。在生产

中，可以将这种具有较好透明度的聚丙烯材料应用于一些对透明性需求较高的高档包装上，也可以代替一些同类的价格相对贵的材料。

参考文献：

[1] 傅和青, 朱立红, 黄洪, 等. 聚丙烯薄膜特点及其在包装业的应用[J]. 包装工程, 2003, 24(5):1—3.
FU He-qing, ZHU Li-hong, HUANG Hong, et al. Characteristics and Applications of Polypropylene Film in Packaging[J]. Packaging Engineering, 2003, 24(5):1—3.

[2] 李东立, 许文才, 魏华. 聚丙烯软包装材料的改性研究[J]. 包装工程, 2009, 30(9):1—3.
LI Dong-li, XU Wen-cai, WEI Hua.Modification of PP Flexible Packaging Materials[J]. Packaging Engineering, 2009, 30(9):1—3.

[3] COLLAR E P, LAGUNA O, ARESO S. Succinyl Fluorescein Grafted Atactic Polypropylene as an Interface Modifier in Polypropylene/talc Composites: A Thermal Study under Dynamic Condition[J]. European Polymer Journal, 2003, 39(1):157—163.

[4] GALLI P, VECELLIO G. Technology: Driving Force behind Innovation and Growth of Polyolefins[J]. Progress in Polymer Science, 2001, 26(8):1287—1336.

[5] 张建, 王文, 吴建东, 等. 高透明聚丙烯专用料的研究与制备[J]. 石油化工技术与经济, 2015, 31(5):27—30.
ZHANG Jian, WANG Wen, WU Jian-dong, et al. Research and Preparation of Highly Transparent Polypropylene[J]. Technology & Economics in Petrochemicals, 2015, 31(5):27—30.

[6] 朱艳秋. 透明聚丙烯的开发与应用[J]. 塑料制造, 2012(3):73—81.
ZHU Yan-qiu. Development and Application of Transparent Polypropylene[J]. Plastic Manufacturing, 2012 (3):73—81.

[7] 丁雪佳, 张德强, 褚文娟, 等. 透明聚丙烯的研究进展[J]. 弹性体, 2010, 20(1):80—83.
DING Xue-jia, ZHANG De-qiang, ZHU Wen-juan, et al. Research Progress of Transparent Polypropylene[J]. Elastomer, 2010, 20(1):80—83.

[8] GUI Q, XIN Z, ZHU W, et al. Effects of an Organic Phosphorus Nucleating Agent on Crystallization Behaviors and Mechanical Properties of Poly(Propylene)[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2003, 88(2):297—301.

[9] NAGARAJAN K, MYERSON A S. Molecular Dynamics of Nucleation and Crystallization of Polymers [J]. Crystal Growth & Design, 2001(2):131—142.

[10] WILDER E A, SPONTAK R J, HALL C K. The Molecular Structure and Intermolecular Interactions of 1, 3:2, 4-dibenzylidene-D-sorbitol[J]. Molecular Physics, 2003, 101(19):3017—3027.

[11] 雷华, 李用军, 吴斌, 等. 不同成核剂对聚丙烯材料结晶形态及性能的影响[J]. 塑料, 2013, 42(3):27—31.
LEI Hua, LI Yong-jun, WU Bin, et al. Effect of Different Nucleating Agent on Morphology and Properties of PP[J]. Plastics, 2013, 42(3):27—31.

[12] 谢雯新, 陈萍. 注塑工艺对透明聚丙烯制品雾度的影响[J]. 塑料包装, 2013, 24(3):24—27.
XIE Wen-xin, CHEN Ping. Influence of Injection Molding Conditions on Haze of Transparent Polypropylene Product[J]. Plastic Packaging, 2013, 24(3):24—27.

[13] 孙彩迪, 罗发亮, 薛屏, 等. NX8000K 成核剂对等规聚丙烯透明改性及热性能的影响[J]. 石油化工, 2015, 44(5):617—622.
SUN Cai-di, LUO Fa-liang, XUE Ping, et al. Effects of Nucleating Agent NX8000K on Transparency and Thermal Properties of Isotactic Polypropylene[J]. Petrochemical Technology, 2015, 44(5):617—622.

[14] 朱胜杰, 陈占勋. 成核剂对聚丙烯力学性能的影响[J]. 现代塑料加工应用, 2005, 179(1):55—57.
ZHU Sheng-jie, CHEN Zhan-xun. Effect of Nucleating Agent on the Mechanical Properties of Polypropylene[J]. Modern Plastics Processing and Applications, 2005, 179(1):55—57.

[15] HELSON M D C, VALÉRIA D R, MÁRCIA G D. Degradation of Polypropylene during Multiple Extrusions: Thermal Analysis, Mechanical Properties and Analysis of Variance[J]. Polymer Testing, 2007, 26(5):676—684.