

# 山梨醇类成核剂对 BOPP 烟膜表面耐磨性能研究

赵素芬<sup>1</sup>, 涂志刚<sup>2</sup>, 谢文彬<sup>1</sup>, 刘晓艳<sup>3</sup>, 张莉琼<sup>1</sup>

(1.中山火炬职业技术学院 包装印刷系, 中山 528436; 2.广东理工职业学院, 中山 528436;  
3.广州科技贸易职业学院, 广州 511442)

**摘要:** **目的** 研究自制山梨醇类成核剂对 BOPP 烟膜表面耐磨性能的影响。**方法** 利用山梨醇类及其复配自制的成核剂, 通过对比试验研究成核剂对烟膜力学性能的影响; 对 BOPP 烟膜表面热封层进行耐磨性能改性, 随后开展耐擦伤性能检测试验, 通过平板上薄膜雾度变化来衡量耐磨性能。**结果** 山梨醇类及其复配自制成核剂能明显改善烟膜的力学性能, 尤其在硬度方面效果显著; 与无添加成核剂的膜相比, 当成核剂质量分数为 0.2% 时, 烟膜热封层的邵氏硬度提高了近 22.7%; 经摩擦后, 成核剂改性后烟膜的雾度提高了 33.1%; 此外, 成核剂的加入对烟膜其他性能指标影响不大, 也不需要对其生产工艺做特别调整。**结论** 研制的 BOPP 烟膜成核剂可以提高共聚 PP 薄膜的表面硬度, 并在一定程度上改善了 BOPP 薄膜表面的耐擦伤性能。

**关键词:** 成核剂; BOPP 烟膜; 硬度; 耐磨性

中图分类号: TQ322.2 文献标识码: A 文章编号: 1001-3563(2019)07-0103-04

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2019.07.015

## Effects of Sorbitol Nucleating Agent on Scratch Resistance of BOPP for Cigarette Package

ZHAO Su-fen<sup>1</sup>, TU Zhi-gang<sup>2</sup>, XIE Wen-bin<sup>1</sup>, LIU Xiao-yan<sup>3</sup>, ZHANG Li-qiong<sup>1</sup>

(1. Institute of packing & printing, Zhongshan Torch Polytechnic, Zhongshan 528436, China;  
2. Guangdong Polytechnic institute, Zhongshan 528436, China;  
3. Guangzhou Vocational College of Technology & Business, Guangzhou 511442, China)

**ABSTRACT:** The paper aims to study the effect of nucleating agent on the scratch resistance of BOPP for cigarette package. The effect of nucleating agent on BOPP for cigarette package with sorbitol and its compound on mechanical properties was studied by comparison experiment. The thermal seal of BOPP was modified, and then the scratch resistance was tested to indicate the scratch resistance through the change of the haze value of film on the plate. The sorbitol nucleating agent and its compound could apparently increase the mechanical properties of the film, especially in hardness, which was increased by nearly 22.7% with the nucleating agent being 0.2%, and the haze value was decreased by 33.1% compared with those of virgin BOPP, and there was no much change on other properties, which was no need to make special adjustments to the production process. The nucleating agent researched for BOPP can increase the hardness of PP film and improve the scratch resistance of BOPP film.

**KEY WORDS:** nucleating agent; BOPP for cigarette package; hardness; scratch resistance

收稿日期: 2019-01-14

基金项目: 2017 年度中山市科技计划 (2017B1025)

作者简介: 赵素芬 (1978—), 女, 高级工程师/副教授, 主要研究方向为塑料软包装。

通信作者: 涂志刚 (1969—), 男, 教授级高级工程师, 主要研究方向为塑料包装的改性。

BOPP 烟膜一般具有 3 层结构,其中芯层为聚丙烯(PP),是薄膜的主体部分;内外两层为共聚 PP,是包装的热封层,内外两层中需加入爽滑剂和抗粘连剂等助剂。抗粘连剂一般是大小为 3~5  $\mu\text{m}$  的二氧化硅无机颗粒,抗粘连剂的加入可使得薄膜表面产生凹凸,在运输和使用过程中,会造成薄膜表面出现刮损。一方面薄膜与薄膜之间产生相对运动,薄膜表面坚硬的无机颗粒则可能损伤另一薄膜的表面;另一方面,薄膜与包装设备之间的摩擦导致薄膜表面刮损。

解决烟膜易刮损问题的方法之一是提高现有表层热封材料的硬度,加入成核剂可使得聚丙烯增强、耐磨,是一种简单而有效的方法<sup>[1]</sup>。成核剂的加入,能够加快结晶速度<sup>[2-3]</sup>,使分子链在一定温度下快速结晶,形成大量细小致密的晶体颗粒。聚丙烯的聚集态结构发生了较大的变化,结晶部分由大的球晶结构向小尺寸的晶体结构转变<sup>[4]</sup>,对聚丙烯起着增强、增韧和增透的作用<sup>[5-7]</sup>。文中拟利用自制山梨醇类成核剂,研究其对 BOPP 烟膜力学性能和表面耐擦伤性能的影响。

## 1 试验

### 1.1 主要原料及设备

主要原料有均聚聚丙烯,Exxon 公司的 BOPP 薄膜专用料,熔融指数为 3 g/10 min (230  $^{\circ}\text{C}$ ) 左右;共聚聚丙烯,共聚 PP 为 Exxon 三元共聚物,熔融指数为 6.0 g/10 min (230  $^{\circ}\text{C}$ ) 左右;成核剂,二(3,4-二甲基苯亚甲基)山梨醇和硬脂酸钙按一定质量比复配,自制。

主要设备有 PT-D 邵氏硬度计,由深圳市凯特测量技术有限公司生产;PFT-F 型摩擦因数测定仪、XLVV (PC) 型智能电子拉力试验机、WGT-S 型透光率/雾度测定仪、RTD-R2 热封梯度试验仪,均由济南兰光机电有限公司生产。

### 1.2 测试方法

1) 薄膜耐擦伤性能的检测。按照 JB/T 6072—92 塑料耐擦伤性能试验方法进行测试。

2) 材料表面硬度的检测。按照 GB/T 3398.1—2008-2 塑料硬度试验方法进行测试。

3) 摩擦因数的检测。按照 GB/T 10006—1988 方

法进行测试。

4) 力学性能的检测。按照 GB/T 1040.3—2006 方法进行测试。

5) 雾度的检测。按照 GB/T 2410—2008 方法进行测试。

6) 热封强度的检测。按照 QB/T 2358—1998 方法进行测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 成核剂对烟膜力学性能的影响

从高分子材料的聚集态结构来说,结晶体是一种异相结构,粗大的球晶容易导致材料出现应力集中,会增加材料的脆性<sup>[8]</sup>。随着晶体的细化,结晶尺寸由毫米级向微米级、纳米级减小,细小晶体起着自增强的作用<sup>[9]</sup>,导致材料发生脆韧转变,会对材料的力学性能产生积极影响。文中将无添加成核剂的 A 膜、添加 0.2% (质量分数) 自制山梨醇类成核剂的 B 膜及添加相同量进口成核剂的 C 膜都制成厚度为 21  $\mu\text{m}$  的单层膜,随后对 3 种膜的力学性能进行测试并对比,测试的样品数量为每组 5 个,试验结果见表 1。

很显然,成核剂改善了 PP 的力学性能,与大量的研究结果一致<sup>[10-11]</sup>。与 A 膜相比,B 膜的邵氏硬度、拉伸强度、弯曲强度、弯曲模量和悬臂梁缺口冲击强度依次增加了 22.7%、8.6%、3.1%、4.0% 和 10.3%。同时可以看出,成核剂对薄膜表面硬度的改善效果非常显著。与 C 膜相比,自制的成核剂在悬臂梁缺口冲击强度改善方面具有比较明显的优势。

### 2.2 成核剂用量对烟膜表面硬度的影响

从上述试验可以看出,成核剂能显著提高 PP 的硬度,文中通过添加不同量的成核剂,测试烟膜表面的硬度,结果见图 1。

从图 1 中可以看出,随着成核剂用量的增多,烟膜表面的硬度呈先缓慢上升再快速上升的趋势。主要是因为随着成核剂用量的增加,成核微粒增加,在降温的过程中,成核剂凝聚成微细的颗粒状,成为异相晶核形成  $\alpha$  晶型,优化了 PP 高分子链的聚集状态,从而改善了 PP 的力学性能。研究结果与涂志刚等在研究成核剂用量对结晶峰宽和结晶峰形的影响结果一致,成核剂的加入使结晶峰宽迅速增加,在质量分

表 1 成核剂对 BOPP 烟膜力学性能的影响

Tab.1 Effect of nucleating agent on mechanical properties of BOPP film for cigarette package

指标	邵氏硬度	拉伸强度/MPa	弯曲强度/MPa	弯曲模量/GPa	悬臂梁缺口冲击强度/( $\text{J}\cdot\text{m}^{-1}$ )
无成核剂(A膜)	44±1.64	35.0±1.43	38.3±1.72	1.49±0.08	26.1±1.29
自制成核剂(B膜)	54±2.31	38.0±1.57	39.5±1.68	1.55±0.07	28.8±1.25
某进口成核剂(C膜)	53.3±2.23	38.3±1.65	39.3±1.79	1.58±0.08	26.4±1.26

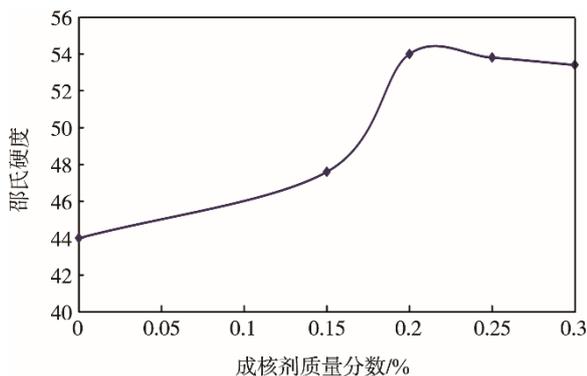


图 1 成核剂用量对共聚 PP 硬度的影响

Fig1 Effect of nucleating agent content on hardness of copolymerization PP

数为 0.2% 时达到极大值<sup>[12]</sup>; 当质量分数超过 0.2% 后, 硬度趋于平稳并下降。这可能是球晶细化到一定程度, 结晶度达到临界值使材料变脆所致<sup>[13]</sup>, 因此成核剂的用量要适当, 以控制改性成本。

### 2.3 成核剂对烟膜表面耐擦伤性能的评价

用经过成核剂改性的共聚 PP 作 BOPP 薄膜的表层热封材料, 不改变现有生产工艺和配方。其中 A 表示 BOPP 薄膜的表层材料没有改性, B 表示 BOPP 薄膜的表层材料经过成核剂改性, 对 A 型和 B 型薄膜进行耐擦伤性能检测试验, 用平板上的薄膜雾度变化来衡量, 变化大则说明表面耐擦伤性能差。试验结果见表 2。

表 2 摩擦前后薄膜雾度的变化  
Tab.2 Changes of haze value before and after friction

编号	摩擦前雾度/%	摩擦后雾度/%	雾度变化
A膜	1.2	2.56	1.36
B膜	1.2	2.11	0.91

从表 2 中可以看出, 在试验前后采用经过成核剂改性的共聚 PP 作表层材料的 B 型薄膜具有较小的雾度变化。与未改性的薄膜相比, 其雾度改善了近 33.1%, 说明在同样时间内, 同样的外力作用下, 该薄膜具有较好的耐擦伤性能。通过成核剂的改性提高了共聚 PP 的结晶度, 高结晶聚丙烯具有较高的强度、刚性和表面硬度<sup>[14-15]</sup>, 在一定程度上改善了 BOPP 薄膜的耐擦伤性能。然而, 经过改性后的聚丙烯经摩擦后其表面雾度还是有一定程度的增加, 主要由于无机抗粘连剂二氧化硅具有比聚丙烯高得多的硬度。想要减轻抗粘连剂对薄膜的划伤, 需进一步研究并采用与 PP 硬度接近的有机抗粘连剂, 或者改善薄膜表面的滑爽性能。

### 2.4 成核剂对烟膜其他性能的影响

考虑到采用成核剂来提高共聚 PP 的表面硬度时, 对应用于 BOPP 烟膜的成核剂有诸多限制条件, 如成核剂的加入既不能影响烟膜的力学性能、光学性能等, 也不能对烟膜的生产过程造成不利影响。A 膜和 B 膜的各项性能指标见表 3。

表 3 成核剂对 BOPP 烟膜性能的影响  
Tab.3 Effect of nucleating agent on properties of BOPP film for cigarette package

性能	拉伸		屈服		断裂		热收		摩擦因数				雾度/%	光泽度/%	热封强度/ (N·(15 mm) <sup>-1</sup> )	弹性 模量/MPa
	强度/MPa		强度/MPa		伸长率/%		缩率/%		25 °C		50 °C					
	MD	TD	MD	TD	MD	TD	MD	TD	静	动	静	动				
A膜	190	295	93	245	165	68	4.9	4.1	0.36	0.26	0.72	0.43	1.2	94.6	3.4	2465
B膜	190	308	94	244	168	74	5	4.3	0.35	0.27	0.7	0.43	1.2	94.5	3.4	2590

从表 3 中的对比数据来看, BOPP 表层热封材料通过成核剂改性后, 对薄膜的力学性能、光学性能、热收缩性能、摩擦性能以及热封强度都没有明显的影响。这是由于表层仅占薄膜整个厚度的 5% 左右, 因此, 正如所预料的一样, 薄膜的性能指标不会发生大的变化, 更为重要的是成核剂并没有对生产过程造成不利影响, 不需要对生产工艺做特别的调整。

## 3 结语

1) 山梨醇类成核剂的加入可以提高共聚 PP 烟膜的表面硬度, 并在一定程度上改善了 BOPP 薄膜的表面耐划痕性能。

2) 表层成核剂加入后, 烟膜性能指标没有发生大的变化, 生产工艺也不需要做特别的调整。

3) 由于无机抗粘连剂二氧化硅具有比聚丙烯高得多的硬度, 要减轻抗粘连剂对薄膜的擦伤, 需进一步采用与 PP 硬度接近的有机抗粘连剂进行研究。

### 参考文献:

- [1] 徐涛, 雷华. 成核剂对聚丙烯结晶形态及冲击断裂行为的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2003(1): 160—163.  
XU Tao, LEI Hua. Effects of Nucleating Agent on Crystalline Morphology and Impact Behaviour of

- Polypropylene[J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2003(1): 160—163.
- [2] 张志秋, 王华, 李翠勤, 等. 木糖醇类成核剂与山梨醇类成核剂对聚丙烯改性性能的比较[J]. *中国塑料*, 2017, 31(10): 94—98.  
ZHANG Zhi-qiu, WANG Hua, LI Cui-qin, et al. Comparison of Properties of Polypropylene Modified by Xylitol Nucleating Agent and Sorbitol Nucleating Agent[J]. *China Plastics*, 2017, 31(10): 94—98.
- [3] ABDOU J P, BRAGGIN G A, LUO Y, et al. Graphene-induced Oriented Interfacial Microstructures in Single Fiber Polymer Composites[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(24): 13620—13626.
- [4] 姜艳峰, 安彦杰, 李瑞, 等. 成核剂对聚丙烯结晶行为的研究[J]. *中国塑料*, 2017, 31(10): 26—32.  
JIANG Yan-feng, AN Yan-jie, LI Rui, et al. Effects of Nucleation Agents on Crystallization Behavior of Polypropylene[J]. *China Plastics*, 2017, 31(10): 26—32.
- [5] 倪洋洋, 林月城, 江贵长, 等. 等规聚丙烯改性的研究进展[J]. *包装工程*, 2016, 37(17): 144—149.  
NI Yang-yang, LIN Yue-cheng, JIANG Gui-chang, et al. Research Progress of Isotactic Polypropylene Modification[J]. *Packaging Engineering*, 2016, 37(17): 144—149.
- [6] WANG F F, DU H N, LIU H, et al. The Synergistic Effects of  $\beta$ -nucleating Agent and Ethylene-octene Copolymer on Toughening Isotactic Polypropylene[J]. *Polymer Testing*, 2015(5): 1—11.
- [7] YOSHIMOTO S, UEDA T, YAMANAKA K, et al. Epitaxial Act of Sodium 2,2'-methylene-bis-(4,6-di-*t*-butylphenylene) Phosphate on Isotactic Polypropylene[J]. *Polymer*, 2001, 42(23): 9627—9631.
- [8] 吕品, 王长松. 不同成核剂对聚丙烯力学性能的影响[J]. *辽宁化工*, 2018, 47(9): 858—861.  
LYU Pin, WANG Chang-song. Influence of Different Nucleating Agents on Mechanical Properties of PP[J]. *Liaoning Chemical Industry*, 2018, 47(9): 858—861.
- [9] MATHIEU C, THIERRY A, WITTMANN J C, et al. Multiplenucleation of the (010) Contact Face of Isotactic Polypropylene,  $\alpha$  Phase[J]. *Polymer*, 2000, 41(19): 7241—7253.
- [10] 李娟, 张敏敏, 颜家学, 等. 不同类型成核剂对聚丙烯性能的影响[J]. *现代塑料加工应用*, 2014, 26(2): 28—31.  
LI Juan, ZHANG Min-min, YAN Jia-xue, et al. Effect of Different Types Nucleating Agents on the Properties of Polypropylene[J]. *Modern Plastics Progressing and Applications*, 2014, 26(2): 28—31.
- [11] ZHANG Y F, XIN Z. Isothermal and Donisothermal Crystallization Kinetics of Isotactic Polypropylene Nucleated with Substituted Aromatic Heterocyclic Phosphate Salts[J]. *Journal Applied Polymer Science*, 2006, 101(5): 3307—3316.
- [12] 涂志刚, 麦堪成, 吴增青. 聚丙烯成核剂的成核活性研究[J]. *高分子材料科学与工程*, 2005, 21(1): 203—205.  
TU Zhi-gang, MAI Kan-cheng, WU Zeng-qing. Study on Nucleation Activity of Nucleating Agent for PP[J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2005, 21(1): 203—205.
- [13] ZHANG Q, CHEN Z, WANG B, et al. Effects of Melt Struchtrue on Crystallization Behavior of Isoiactic Polypropylene Nucleared with  $\alpha/\beta$  Compounded Nucleating Agents[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2015, 132(4): 1—9.
- [14] 朱春州, 袁海兵, 郝源增. 高分子树脂对聚丙烯复合材料耐刮擦性能的影响[J]. *合成材料老化与应用*, 2017, 46(6): 17—22.  
ZHU Chun-zhou, YUAN Hai-bing, HAO Yuan-zen. Effect of Polymer Resin on the Scratch Resistance of Polypropylene Composites[J]. *Journal of Ageing and Applications of Synthetic Materials*, 2017, 46(6): 17—22.
- [15] 王芳焕, 罗金忠, 王居兰, 等. 山梨醇类透明成核剂对煤基均聚 PP 结晶行为、透明性及力学性能的影响[J]. *塑料工业*, 2013, 41(10): 63—65.  
WANG Fang-huan, LUO Jin-zhong, WANG Ju-lan, et al. Effect of Sorbitol Transparent Nucleating Agent on the Crystallization and Transparency, and Mechanical Property of Coal-based Homo-polymer PP[J]. *China Plastics Industry*, 2013, 41(10): 63—65.