

Презентация по теме:  
Нуклеирующие добавки

- Благодаря низкой стоимости, легкости переработки и широкому диапазону свойств полимеры нашли применение при изготовлении множества изделий и заменили традиционные материалы, такие как металл и древесина. Однако в отличие от традиционных материалов, чтобы гарантированно обеспечить долговременные свойства полимерных материалов, необходимо использовать некоторые добавки, которые позволяют предотвратить, например, изменение цвета, деструкцию и воздействие микроорганизмов. Другие добавки, такие как нуклеирующие агенты, уменьшают время цикла при переработке расплава полукристаллических (частично кристаллических) полимеров, влияют на их физические свойства и могут увеличить прозрачность этих материалов. Если нуклеаторы используются для улучшения оптических свойств частично кристаллических полимеров (например, для увеличения прозрачности/коэффициента пропускания), то они считаются просветлителями.

-

# Vt[fybpv yerkt

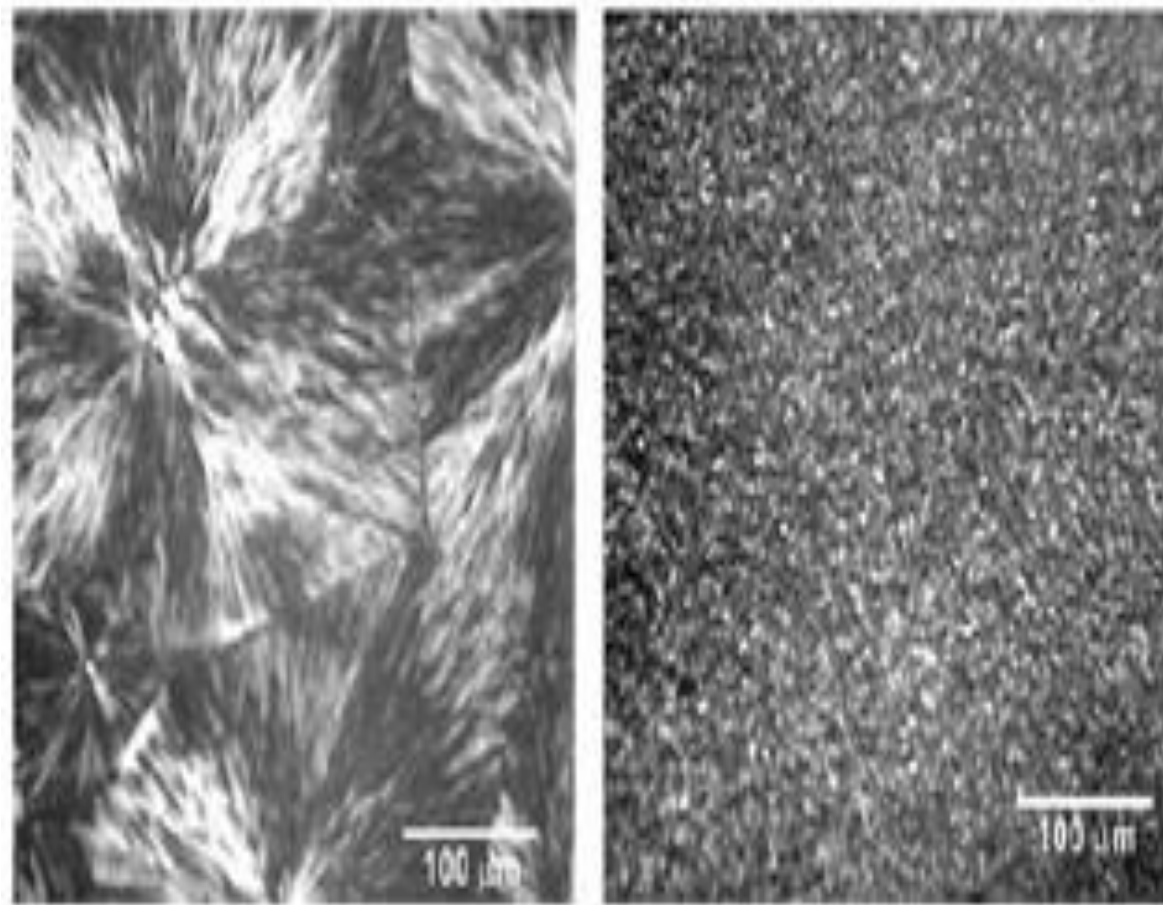
- Вундерлих (Wunderlich) и Бинсберген (Binsbergen) представили превосходный краткий обзор различных механизмов нуклеации, которые происходят при кристаллизации полимера [3, 7—10]. Рассматривая первичную нуклеацию, т. е. образование новой кристаллической фазы, можно выделить три различных типа. Первый — спонтанная нуклеация, при которой гомогенная нуклеация протекает исключительно под действием переохлаждения или перенасыщения расплава полимера. Вторым типом — ориентационно-индуцированная нуклеация, вызванная до некоторой степени макромолекулярными агрегатами, которые уменьшают различие между жидкими и кристаллическими группировками молекул. Этот тип нуклеации очень важен при переработке частично кристаллических полимеров, потому что при большинстве методов переработки расплав полимера подвергается действию напряжений сдвига непосредственно до или даже в ходе кристаллизации (см. также [5]). Третий тип — гетерогенная нуклеация, происходит на границе раздела с инородной фазой, которая может быть случайной примесью, преднамеренно введенным нуклеатором или упорядоченной подложкой, на которой ускоряется кристаллизация. Вторичная и третичная нуклеации относятся к кристаллизации полимерной цепи на поверхности плоского полимерного кристалла и на ребре полимерного кристалла, соответственно. Гетерогенная нуклеация представляет особый интерес, потому что она является действенным способом нуклеации во многих внешне нуклеированных и коммерчески значимых полимерных системах

# Влияние нуклеирующих добавок на свойства и пер. аморф- кристал. мат

- Действие нуклеирующих добавок основано на образовании в расплаве полимера  $N$ -го количества зародышей, которые приводят к образованию большого количества мелких кристаллитов (сферолитов). Хорошо известно, что чем меньше размер сферолита, тем выше физико-механические и оптические свойства полимера.

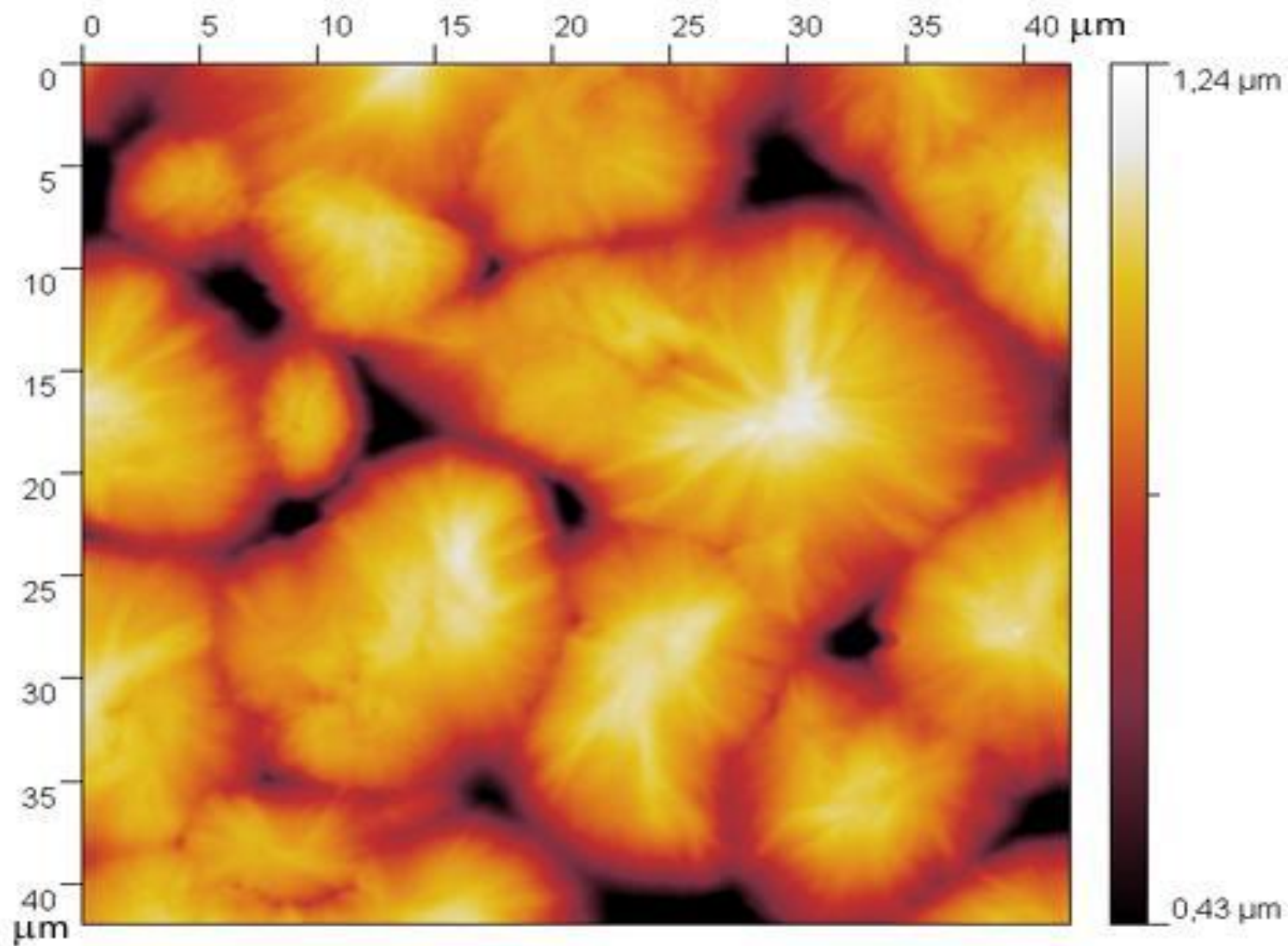
Зародышами кристаллизации могут служить любые микро- неоднородности: агрегаты макромолекул другого вещества, сохраняющиеся в расплаве при температурах, значительно превышающих температуру плавления данного полимера, кристаллы пигментов, остатки катализатора, пыль и т.п. Рост сферолитов продолжается до тех пор, пока фронт растущего кристалла не столкнётся с фронтом соседнего растущего кристалла.

# Размер сферолитов полипропилена без нуклеатора (а) и с нуклеатором (б)



- Для достижения максимального эффекта размер сферолитов не должен превышать 1 мкм. Размер зародышей кристаллизации должен быть как минимум на порядок меньше. В общем случае при введении нуклеирующих добавок, прочность при растяжении, теплостойкость и твердость растут, а ударная вязкость незначительно снижается.

# Сферолиты изотактического ПП.



- Нуклеаторы бывают двух типов - неорганические и органические.

Неорганические нуклеаторы - кварц, каолин или тальк. Они используются, в основном, для гомополимеров полипропилена и малоэффективны для блок- и статистических марок. Основное их предназначение – повышение жесткости изделия, повышение качества формования кромок деталей и размерной стабильности изделий из полипропилена.

Органические нуклеирующие агенты известны уже довольно давно. Наиболее широко применялся бензонат (БН) натрия, бензонат калия и нафтената натрия. Максимальной эффективностью в ряду бензонатов обладает бензонат алюминия.



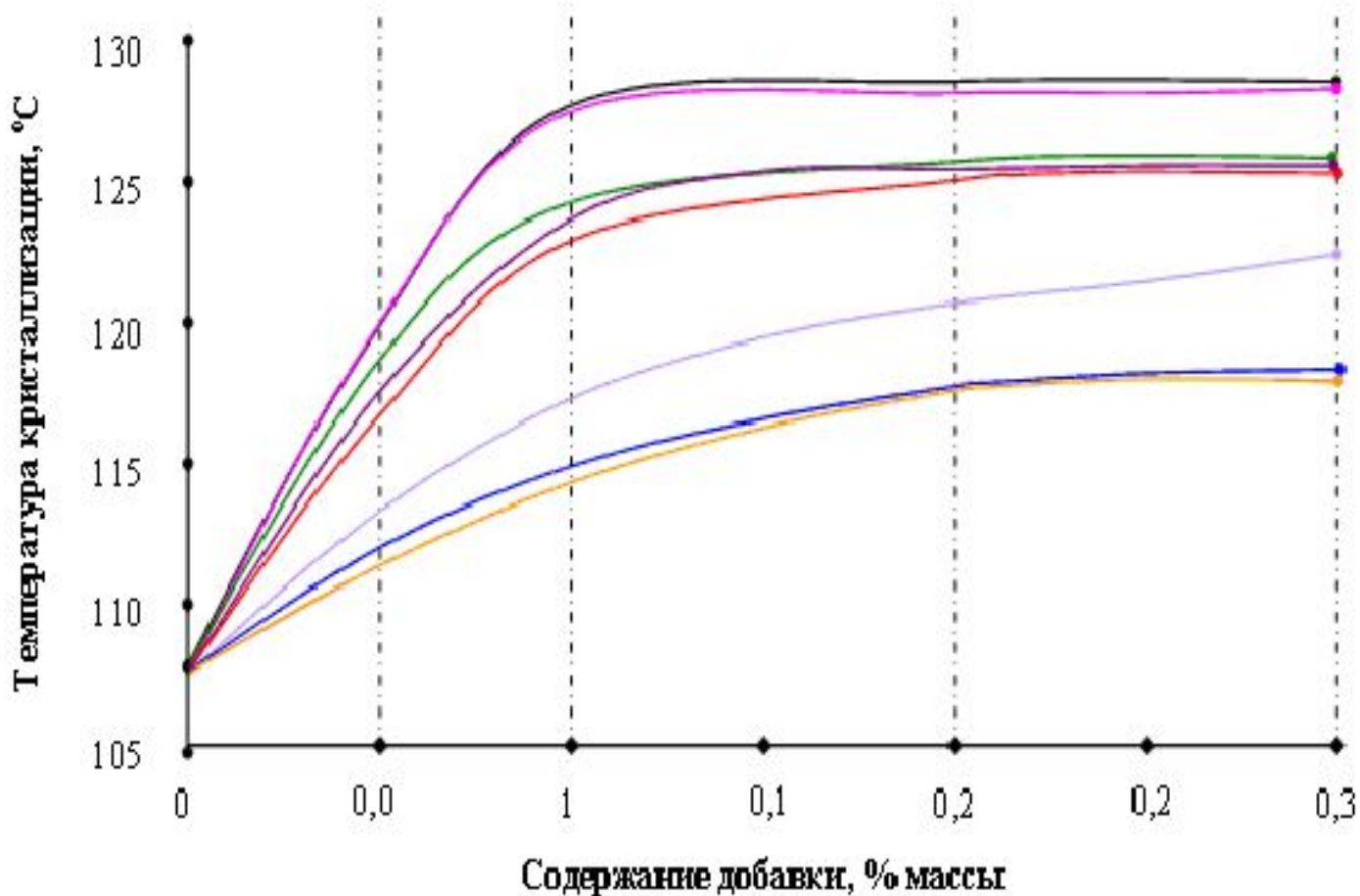
- Благодаря высокой эффективности в настоящее время в качестве нуклеирующих агентов используются производные сорбитола. В присутствии производных сорбитола образующиеся кристаллиты настолько малы, что рассеивают очень незначительное количество падающего света, позволяя получать изделия из полипропилена, сравнимые по прозрачности и гляncу с ПЭТ, ПК и ПС, будучи в то же время существенно дешевле. В то же время, нуклеированные изделия из ПП обладают высокой химической стойкостью и способностью к заполнению горячим продуктом, в отличие от ПЭТ и ПС, которые либо мутнеют, либо деформируются. Такое сочетание свойств открывает для полипропилена новые области применения - например, прозрачные контейнеры для микроволновых печей.

- Нуклеирующие (осветляющие) агенты на основе дибензилиден сорбитола плавятся и растворяются в полипропилене в процессе переработки, а при охлаждении, образуют волокнистую сетку, действующую как зародыш первичной кристаллизации. Такая сетка (диаметр волокна около 10 nm) обеспечивает максимально однородное распределение нуклеирующей добавки в полипропилене и, как следствие, обуславливает максимально возможное количество первичных зародышей кристаллизации. Диаметр образующихся сферолитов меньше длины волны видимого света, что приводит к получению максимально прозрачного изделия.

- К первому поколению относится дибензилиден сорбитол (DBS). Основным недостатком этого соединения является низкая, по сравнению со следующими поколениями, эффективность и недостаточная термостабильность. В процессе совершенствования появились осветлители 2 поколения - пара-алкил или алкил/галоген замещённые производные дибензилиден сорбитола, основным недостатком которых стало появление запаха. К третьему поколению относится 3,4-диметилбензилиден сорбитол (DMDBS), который пока остаётся самым эффективным средством для повышения прозрачности и физико-механических свойств полипропилена и его сополимеров.

- В большинстве случаев при добавлении в полипропилен нуклеирующих агентов наблюдается 2 эффекта. Во-первых, повышается степень кристалличности и скорость кристаллизации, обеспечивающая более быстрое затвердевание расплава, что позволяет сократить время цикла литья под давлением со всеми вытекающими из этого преимуществами и, во-вторых, происходит уменьшение среднего размера сферолитов, тем самым повышая физико-механические и оптические свойства полимера.

## Зависимость температуры кристаллизации от типа и концентрации нуклеатора



1 - Толук; 2 - БН; 3 - ДВС; 4 - МБДС; 5 - ДМДБС; 6 - НА-2; 7 - НА-1; 8 - НА-68.

- Влияние на физико-химические и оптические свойства приведенных органических нуклеирующих агентов разная. Так НА-1, НА-2, НА-68 значительно повышают модуль упругости полипропилена, но практически не улучшают прозрачности изделий, особенно НА-68. Этот тип добавок следует использовать, если требуется сократить время охлаждения в форме, чтобы повысить производительность процесса литья. Композиции МДБС и ДМДБС, наоборот, делают изделия более прозрачными, но физико-химические параметры практически не изменяют.

- **Нуклеирующие добавки для полиэтилена**  
Полиэтилен высокой плотности обладает очень высокой скоростью кристаллизации, что делает практически невозможной его нуклеацию. В начале 80-х годов прошлого века проводились обширные исследования, направленные на разработку нуклеирующих агентов для этого полимера. Полученные данные свидетельствуют, что стеарат свинца позволяет уменьшить размер сферолитов в ПЭВП почти в пять раз. Этого, однако, недостаточно, чтобы сделать этот полимер прозрачным. Схожие данные были получены при введении бензойной кислоты и различных бензонатов. К настоящему моменту все попытки улучшить свойства ПЭВП с помощью нуклеирующих агентов не увенчались успехом, хотя некоторое незначительное повышение степени кристалличности и однородности морфологии полимера было отмечено. В отличие от ПЭВП линейный полиэтилен низкой плотности легче подвергается нуклеации вследствие наличия сомономера (бутена, гексена или октена), который нарушает однородность структуры, замедляет процесс кристаллизации и снижает степень кристалличности. В одной из работ сообщалось о пятикратном снижении мутности пленки из линейного ПЭ (гексеновый сомономер) при введении 0,2% MDBS. Кроме того, при литье под давлением полиэтилена низкой плотности в присутствии производных сорбитола возможно получение изделий, сравнимых по прозрачности с сополимером этилена с винилацетатом (EVA).

# Термопластичные полиэфиры

- Наиболее широко используемые термопластичные полиэфиры это полиэтилентерефталат (ПЭТ) и полибутилентерефталат (ПБТ). Скорость кристаллизации ПБТ выше, чем ПЭТ, но ПЭТ используется шире, т.к. он дешевле, и имеет более высокую температуру плавления. Как уже упоминалось, ПЭТ кристаллизуется медленно, и для увеличения степени кристалличности возможно применение нуклеирующих агентов. Особенностью нуклеации термопластичных полиэфиров является возможность т.н. химической нуклеации (*in situ*), при которой зародыши кристаллизации образуются в процессе химической реакции с полимером. Обычно в качестве химических нуклеирующих агентов для ПЭТ используются соли щелочных металлов, например, хлорбензоат или пирролкарбоксилат натрия.



- Полиамиды – это класс полимеров, получаемых при взаимодействии диаминов с двухосновными карбоновыми кислотами, аминокислотами или из циклических амидов (лактатов). Наиболее известные марки – это ПА-6, ПА-6,6, ПА-12, стеклонаполненные и минералонаполненные композиции капролактама. Полиамиды способны образовывать межмолекулярные водородные связи, плотность которых в значительной степени определяет свойства полиамида. Именно поэтому полиамид 6,6, имеющий большую плотность водородных связей, имеет более высокую температуру плавления (270 ОС), чем полиамид 6 (220 ОС). Соответственно, скорость кристаллизации полиамида 6,6 также существенно выше.  
Как уже отмечалось, температурная предыстория полимера оказывает значительное влияние на процесс кристаллизации. В полной мере это проявляется в полиамидах, так как водородные связи сохраняются в течение долгого времени при нагреве существенно выше температуры плавления. С целью повышения степени кристалличности и скорости кристаллизации обоих полимеров возможно вводить нуклеирующие добавки, например, фторид кальция или различные соли адипиновой кислоты.