

有机磷酸盐成核剂超细微化制备的正交优化研究^{*}

顾 氏 徐耀辉 吕静兰 李 伟

(中国石油化工股份有限公司北京化工研究院, 北京 100013)

摘要 采用 2,4-二叔丁基苯酚作原料, 通过桥联化反应、环构化反应、水解反应和成盐反应合成了 2,2'-亚甲基-双(4,6-二叔丁基苯氧基)磷酸钠。采用喷雾干燥技术制备了一种壳状空心球体超细微有机磷酸盐成核剂。该球体内部凹表面上有很多柱状体, 在聚丙烯(PP)改性中破碎产生超细微化粉末颗粒, 避免了通常超细粒子的团聚问题。向 PP 中添加质量分数为 0.1% 的成核剂时, 弯曲弹性模量可提高 34.5%, 冲击强度可提高 115.1%。采用正交实验设计, 确定了喷雾制备超细微有机磷酸盐成核剂的优化工艺条件, 即气体质量流量与液体质量流量的比例为 1.7 1; 喷雾进风温度为 150℃; 乙醇与 1,4-二氧六环的物质的量之比为 4 1; 未超细微化有机磷酸盐的质量分数为 25%。

关键词 成核剂 聚丙烯 超细微化 喷雾干燥 正交设计

成核剂是一种新型的聚合物改性助剂, 能够促进大量晶核形成, 降低结晶聚合物中球晶的平均粒径, 从而大幅度提高聚合物的刚性、强度等性能。目前, 采用成核剂对聚丙烯(PP)改性是实现 PP 高性能化、高透明化的一种简单有效的方法^[1-8]。

有机磷酸盐成核剂是国外近几年新发展的一种聚烯烃成核剂, 与其它品种相比, 其对聚合物的透明性、刚性、结晶速度和热变形温度都有较大的改进, 其代表品种是 2,2'-亚甲基-双(4,6-二叔丁基苯氧基)磷酸钠。由于其具有优异的成核性能, 目前广泛应用于聚合物改性中, 在 PP 高性能专用料的研发和生产中起到了重要的作用^[9-13]。但是由于该成核剂熔点较高, 导致其在 PP 加工中的分散性及与 PP 的相容性差, 影响成核效率。研究表明, 通过减小成核剂的粒径, 能够有效改善其与 PP 的相容性及其

在 PP 中的分散性, 提高其结晶性能, 从而获得更高的成核效率, 对于提高 PP 的加工性能效果更加显著。因此, 研发细微化的 PP 成核剂, 成为国内外广泛关注的研究重点。但是采用现有的细微化方法, 如球磨、胶体磨、沉降等方法制备的成核剂粒径偏大, 分布较宽, 成核剂的形态不容易掌握, 并且生成的细微粒子会产生团聚现象, 不能达到细微化成核剂的成核效果^[14-17]。

为了克服现有技术的不足, 笔者采用 2,4-二叔丁基苯酚为原料, 在适宜的工艺条件下, 通过桥联化反应、环构化反应, 再经水解反应和成盐反应合成了 2,2'-亚甲基-双(4,6-二叔丁基苯氧基)磷酸钠, 其具体的合成过程如图 1 所示。然后, 采用喷雾干燥技术创新发明了一种壳状空心球体超细微有机磷酸盐成核剂。

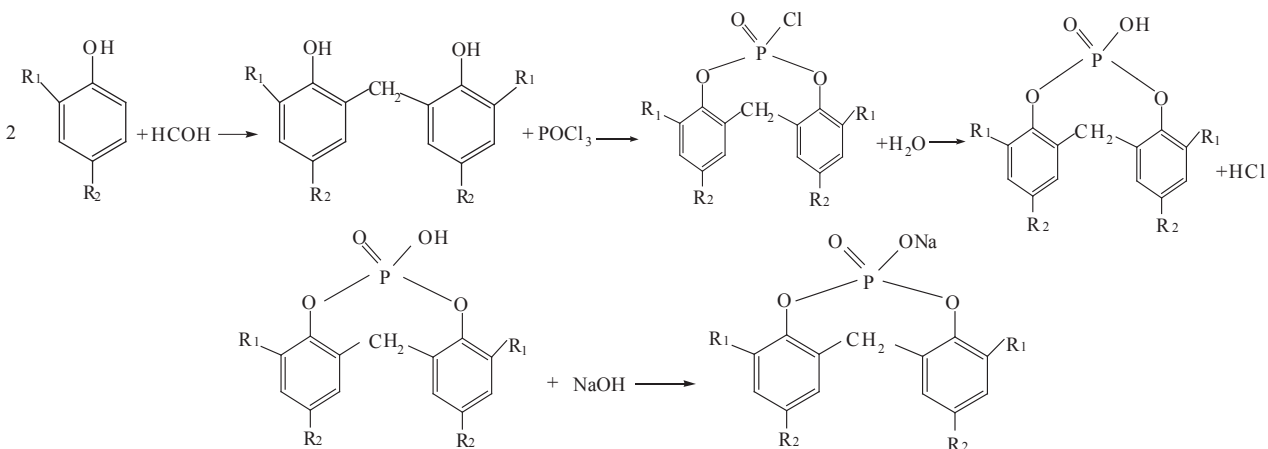


图 1 2,2'-亚甲基-双(4,6-二叔丁基苯氧基)磷酸钠的合成

1 实验部分

1.1 原材料

PP: 牌号 K8303, 北京燕山石化股份有限公司;

^{*} 中国石油化工股份有限公司科学技术研究开发项目 (205037)

收稿日期: 2009-12-16

甲醛:37.0% ~37.4% 水溶液,北京华通化工冶炼厂;

丙酮、甲苯:工业品,燕山石油化工有限公司;

三乙胺:工业品(99.9%),天津市宏顺化工有限公司;

三氯氧磷:含量 $\geq 99\%$,辛集宏正化工有限公司;

2,4-二叔丁基苯酚:工业品(99.5%),鞍山五环化工有限公司;

1,4-二氧六环、乙醇:市售。

1.2 仪器及设备

熔点仪:XF-4型,北京泰克仪器有限公司;

高温热分析仪:SAT44型,德国耐驰公司;

高压液相色谱仪:SE-1100型,惠普仪器公司;

蠕动泵:BT00-50M型,保定兰格恒流泵有限公司;

喷雾干燥机:B-290型,香港步琪有限公司;

粒度分析仪:MASTER SZER2000型,马尔文仪器有限公司;

扫描电子显微镜(SEM):XL-30型,美国FEI公司;

红外光谱(FTIR)仪:IRPrestige-21型,日本岛津公司;

双螺杆挤出机:TE-34型,江苏科亚化工装备有限公司;

注塑机:ST125型,无锡浩阳机械厂。

1.3 试样制备

(1) 2,2'-亚甲基-双(4,6-二叔丁苯氧基)苯酚的合成

在装有机机械搅拌器、滴液漏斗和温度计的三口烧瓶中,依次加入2,4-二叔丁基苯酚和蒸馏水,加热。当温度稳定后,滴加硫酸和甲醛溶液,滴加完毕后,继续反应。过滤,洗涤至中性,干燥后得到2,2'-亚甲基-双(4,6-二叔丁苯氧基)苯酚固体产物。

(2) 2,2'-亚甲基-双(4,6-二叔丁苯氧基)磷酸酯的合成

在装有氮气导入管、机械搅拌器、恒压滴液漏斗和温度计的四口烧瓶中加入2,2'-亚甲基-双(4,6-二叔丁苯氧基)苯酚、甲苯和三乙胺,加热。滴加三氯氧磷、蒸馏水进行反应。蒸馏过滤,洗涤至中性,干燥后得到2,2'-亚甲基-双(4,6-二叔丁苯氧基)磷酸酯固体产物。

(3) 2,2'-亚甲基-双(4,6-二叔丁苯氧基)磷酸

钠的合成

在装有机机械搅拌器、滴液漏斗和温度计的三口烧瓶中加入2,2'-亚甲基-双(4,6-二叔丁苯氧基)磷酸酯、丙酮和蒸馏水,滴加氢氧化钠水溶液。搅拌反应后经蒸馏,过滤,洗涤至中性,干燥后得到2,2'-亚甲基-双(4,6-二叔丁苯氧基)磷酸钠未细化粉末颗粒,平均粒径为36 μm 。

(4) 壳状空心球体超细微有机磷酸盐成核剂的制备

将2,2'-亚甲基-双(4,6'-二叔丁苯氧基)磷酸钠未细化粉末加入到乙醇与1,4-二氧六环物质的量之比为80:20的混合溶剂中,搅拌至完全溶解后制得质量分数为25%的溶液。用供料泵将该溶液注入喷雾干燥机,经过喷雾干燥后,在旋风分离器中收集得到超细微有机磷酸盐成核剂固体干燥粉末,其为可自由流动的壳状空心球体白色粉末(收率为98.5%,壳状空心球体平均粒径为2.2 μm)。

(5) 试样制备

将质量分数为0.1%的成核剂与PP在高速混合器内混匀后,用双螺杆挤出机挤出,挤出温度220 $^{\circ}\text{C}$,然后在注塑温度230 $^{\circ}\text{C}$ 下注塑成标准试样。将不加入成核剂的PP经同样处理,作为空白试样。

1.4 性能测试

将各个合成的产物用FTIR仪进行表征;

利用SEM观察成核剂并拍照;

弯曲弹性模量按ASTM D 790-07测试;

缺口冲击强度按ASTM D 256-06测试;

热变形温度按ASTM D 648-06测试。

2 结果与讨论

2.1 FTIR 表征

(1) 2,2'-亚甲基-双(4,6-二叔丁苯氧基)苯酚

2,2'-亚甲基-双(4,6-二叔丁苯氧基)苯酚的熔点为149~150 $^{\circ}\text{C}$,收率为99.5%。根据高压液相色谱分析,产物纯度为98.9%。其FTIR谱图中,波数为3531 cm^{-1} 处为羟基的吸收峰,2958、2906 cm^{-1} 处为甲基的吸收峰,1772、1596 cm^{-1} 处为苯环的吸收峰。FTIR表征结果表明,合成产物为2,2'-亚甲基-双(4,6-二叔丁苯氧基)苯酚。

(2) 2,2'-亚甲基-双(4,6-二叔丁苯氧基)磷酸酯

2,2'-亚甲基-双(4,6-二叔丁苯氧基)磷酸酯的熔点大于300 $^{\circ}\text{C}$,收率为95.6%。根据高压液相色谱分析,产物纯度为94.8%,熔点大于300 $^{\circ}\text{C}$ 。其

FTIR 谱图中, 2961 cm^{-1} 处为甲基的吸收峰, 1638 、 1600 cm^{-1} 处为苯环的吸收峰, 1021 、 982 、 964 cm^{-1} 处为磷酸酯的吸收峰。FTIR 表征结果表明, 合成产物为 2,2'-亚甲基-双(4,6-二叔丁苯氧基)磷酸酯。

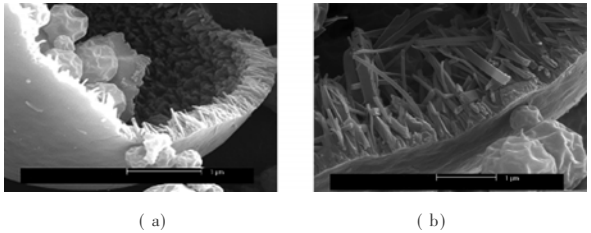
(3) 2,2'-亚甲基-双(4,6-二叔丁苯氧基)磷酸钠

2,2'-亚甲基-双(4,6-二叔丁苯氧基)磷酸钠未细化粉末颗粒平均粒径为 $36\text{ }\mu\text{m}$, 其熔点大于 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$, 收率为 96.8%。根据高压液相色谱分析, 产物纯度为 99.6%。其 FTIR 谱图中, 1098 cm^{-1} 处出现了一个明显的磷酸盐吸收峰, 1600 、 1638 cm^{-1} 处为苯环的吸收峰, 2957 cm^{-1} 处为甲基的吸收峰。FTIR 表征结果表明, 合成产物为 2,2'-亚甲基-双(4,6-二叔丁苯氧基)磷酸钠。

2.2 喷雾细化研究

(1) 超细微有机磷酸盐成核剂的微观形貌

图 2 是超细微有机磷酸盐成核剂的 SEM 照片。从图 2 可看出, 经喷雾细化实验制备的超细微有机磷酸盐成核剂的壳状空心球体内部的凹表面上有很多柱状体, 也可称为针状体, 这些柱状体相当于从壳状体凹表面上生长出来, 下端与壳状体连接在一起。其尺寸远小于壳状体, 比现有技术中成核剂颗粒小得多。每一个柱状体的长度一般不同, 其长度均为 $0.1\sim1\text{ }\mu\text{m}$ 。柱状体自身长度与宽度方向最大尺寸的比值基本为 $4\sim20$ 。



a—成核剂外部; b—成核剂局部放大

图 2 超细微有机磷酸盐成核剂的 SEM 照片

由于使用此成核剂时, 大量柱状体从壳体上脱离下来, 形成极小的晶核, 因此在同样质量下, 能得到更多的成核剂粒子, 与 PP 碰撞几率显著增加, 减少了其用量, 最终可形成更细微的 PP 球晶, 可显著提高 PP 的刚性、强度、热变形温度等性能。由于成核剂中柱状体连接在壳状体内表面上, 柱状体之间不会发生粘连, 就避免了超细粒子的团聚问题。

(2) 喷雾正交实验方案的确定

为了充分合理的优化工艺实验条件, 笔者选用 $L_9(3^4)$ 正交实验表, 考察了未细化有机磷酸盐质

量分数、乙醇与 1,4-二氧六环的物质的量之比、气体质量流量 (M_g) 与液体质量流量 (M_L) 的比例、喷雾进风温度(分别记为 A、B、C、D)等工艺因素对超细化成核剂的影响。其因素水平如表 1 所示。

表 1 因素水平设置

水平	A / %	B	C	D / $^{\circ}\text{C}$
1	20	2 : 4	1.4 : 4	130
2	25	3 : 4	1.6 : 4	150
3	30	4 : 4	1.8 : 4	170

(3) 正交实验结果

正交实验分析结果如表 2 所示。由表 2 可见, 各因素对超细微有机磷酸盐成核剂粒径影响的重要程度按顺序为 $C > D > B > A$, 即: $M_g : M_L >$ 喷雾进风温度 $>$ 乙醇与 1,4-二氧六环的物质的量之比 $>$ 未细化有机磷酸盐成核剂的质量分数。

表 2 正交实验 $L_9(3^4)$ 结果

编号	A / %	B	C	D / $^{\circ}\text{C}$
1	20	2 : 4	1.4 : 4	130
2	20	3 : 4	1.6 : 4	150
3	20	4 : 4	1.8 : 4	170
4	25	2 : 4	1.6 : 4	170
5	25	3 : 4	1.8 : 4	130
6	25	4 : 4	1.4 : 4	150
7	30	2 : 4	1.8 : 4	150
8	30	3 : 4	1.4 : 4	170
9	30	4 : 4	1.6 : 4	130
K_1	11.632	12.326	19.185	15.436
K_2	10.549	11.895	7.196	7.879
K_3	10.864	8.826	6.567	8.187
k_1	3.877	4.113	6.393	5.133
k_2	3.513	3.963	2.397	2.623
k_3	3.626	2.945	2.187	2.732
R	0.364	1.174	4.206	2.515

在固定喷雾进风温度为 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、乙醇与 1,4-二氧六环的物质的量之比为 4 : 1、未细化有机磷酸盐成核剂的质量分数为 25% 的条件下, 仅改变 $M_g : M_L$ 进行单因素实验, 结果见表 3。

表 3 喷雾干燥单因素实验结果

$M_g : M_L$	成核剂平均直径 / μm	柱状体平均直径 / μm
1.4 : 4	2.26	0.363
1.5 : 4	1.62	0.214
1.6 : 4	1.28	0.150
1.7 : 4	1.18	0.138
1.8 : 4	2.05	0.197

由表 2、表 3 可知, 最优实验工艺条件为 $M_g : M_L$ 为 1.7 : 1, 喷雾进风温度为 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$, 乙醇与 1,4-二氧六环的物质的量之比为 4 : 1, 未细化有机磷酸盐成核剂的质量分数为 25%。

2.3 成核剂在 PP 改性中的应用

表 4 列出成核剂对 PP 性能的影响。

表 4 试样测试结果			
试样组成	弯曲弹性模量/MPa	缺口冲击强度/J·m ⁻¹	热变形温度/℃
添加超细化有机磷酸盐成核剂	1.56	686.2	127.0
添加未超细化有机磷酸盐成核剂	1.45	629.8	116.8
空白试样	1.16	319.0	99.5

从表 4 可以看出,超细微有机磷酸盐成核剂使 PP 的弯曲弹性模量提高 34.5%,缺口冲击强度提高 115.1%,热变形温度提高 27.5℃。未细微有机磷酸盐成核剂使 PP 的弯曲弹性模量提高 25.0%,缺口冲击强度提高 97.4%。

3 结论

(1) 采用喷雾干燥技术制备的壳状空心球体超细微有机磷酸盐成核剂,其壳状空心球体内表面上有很多柱状体,在 PP 加工过程中可破碎成为超细化粉末颗粒,避免了超细粒子的团聚现象。

(2) 采用正交实验设计方法确定了喷雾制备超细化有机磷酸盐成核剂的最优工艺条件。即 $M_c:M_l$ 为 1.7:1,喷雾进风温度为 150℃,乙醇与 1,4-二氧六环的物质的量之比为 4:1,未细化有机磷酸盐成核剂的质量分数为 25%。

(3) 添加质量分数为 0.1% 的超细微成核剂时,改性 PP 的弯曲弹性模量可提高 34.5%,缺口冲击强度可提高 115.1%。

参 考 文 献

[1] 王克智.成核剂与聚烯烃的结晶改性[J].中国塑料,2001,15(11):1-5.

[2] Gui Quande, Xin Zhong, Zhu Weiping, et al. Effects of an organic phosphorus nucleating agent on crystallization behaviors and mechanical properties of poly (propylene) [J]. J Appl Polym Sci, 2003, 88: 297-301.

[3] 赵桂良. PP 复合成核剂的研究进展[J].合成树脂及塑料, 2008, 25(2), 79-84.

[4] 王静波.聚丙烯透明成核剂研究进展[J].中国塑料,2006, 20(6):8-13.

[5] 李东.聚烯烃用有机成核剂的合成研发进展[J].塑料助剂, 2006(4):1-6.

[6] Hatanaka Tomoyuki, Hida Etsuo. Crystalline polymer composition: JP, 2002338820[P]. 2002-11-27.

[7] Ryoji K, Tetuo T. Crystalline synthetic resin composition: EP. 0622404 A1[P]. 1994-11-02.

[8] Manabu I, Naoshi K. Process for producing crystal nucleator composition and crystalline polymer composition: WO2007039997A1 [P]. 2007-04-12.

[9] 张广平.有机磷酸酯成核剂在聚丙烯中成核的有效性[J].石油化工,2003,32(9):771-773.

[10] 宋帅,罗筑,于杰,等.三种有机成核剂成核聚丙烯的非等温结晶动力学研究[J].中国塑料,2009,23(2):79-82.

[11] 梁明霞,张晓红.复合成核剂对聚丙烯结晶行为的影响[J].高分子学报,2008(10):985-992.

[12] Steraynsak T, Oysaed H. Structure modification of isotactic polypropylene by bi-component nucleating systems[J]. Polymer Engineering and Science, 2004, 44(2):352-361.

[13] 张丽英,武志军,张浩.成核剂对聚丙烯结晶形态及力学性能的影响[J].合成树脂及塑料,2004,21(4):46-49.

[14] 张跃飞,辛忠.纳米成核剂在聚丙烯中的应用研究[J].石油化工,2004,33(6):585-589.

[15] 朱胜杰,刘赞,李兰杰,等.聚丙烯结晶细化及其研究进展[J].现代塑料加工应用,2005,17(2):61-64.

[16] 池圣贤,乐道进,徐祥兵,等.有机磷酸盐类成核剂的研究进展[J].塑料助剂,2006(1):12-15.

[17] 桂权德,辛忠.有机磷酸盐成核剂作用下聚丙烯结晶行为及其力学性能[J].高分子材料科学与工程,2003,19(4):117-120.

THE ORTHOGONAL STUDY OF PREPARATION OF ULTRAFINE PARTICLES
ORGANIC PHOSPHATE NUCLEATING AGENT

Gu Min, Xu Yaohui, LüJinglan, Li Wei

(Beijing Research Institute of Chemical Industry, SINOPEC, Beijing 100013, China)

ABSTRACT 2, 2'-Methylene bis(4, 6-di-tert-butylphenol) sodium phosphate was prepared with 2, 4-bis-tert-butyl phenol as raw material by a series of chemical reaction, such as bridge reaction, circle reaction, hydrolysis and salt reaction. Hollow shell-like sphere ultrafine particles organic phosphate nucleating agent could was made by spray drying technology. The concave surface of the sphere's interior had a lot of columns, which could be broken into ultra fine powder particles. This powder could not gather together. The blending modulus of PP could be increased by 34.5% and notch impact strength could be increased by115.1% when the amount of nucleating agent addition was 0.1%. Through orthogonal experiment, the optimized technological condition of spray preparation ultrafine particles organic phosphate nucleating agent could be determined, which are: the ratio between gas mass-flow M_c and liquid mass-flow M_l was 1.7 4; the temperature of spray inlet air was 150℃; the mole's ratio between ethanol and 1,4-dioxane was 4 4; the amount of organic phosphate was 25%.

KEYWORDS nucleating agent, polypropylene, ultrafine particles, spray drying, orthogonal experiment