

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2019.12.022

成核剂癸二酸二苯基二酰肼的合成及对 PP 结晶熔融行为的影响

张跃飞, 贺哲, 毛静静, 周培章
(长沙理工大学化学与食品工程学院, 长沙 410114)

摘要: 通过两步法合成了一种苯基取代二酰肼新型聚丙烯用 α 成核剂癸二酸二苯基二酰肼(DCDH-Ph-8)。第一步采用癸二酸二甲酯及水合肼为原料,合成了癸二酸二酰肼,第二步将合成的癸二酸二酰肼与苯甲酰氯反应生成 DCDH-Ph-8。通过傅立叶变换红外光谱、核磁共振氢谱、高分辨质谱对合成产物进行结构表征。结果表明,成功合成了目标结构化合物。采用差示扫描量热仪研究了 DCDH-Ph-8 对等规聚丙烯结晶和熔融行为的影响。发现该成核剂为高效的聚丙烯 α 晶成核剂,最适宜的质量分数为 0.06%,在该添加量下 DCDH-Ph-8 可使聚丙烯结晶温度从未加成核剂时的 117.7℃ 提升至 129.2℃。

关键词: 成核剂; 癸二酸二苯基二酰肼; 聚丙烯; 结晶温度; 熔融行为

中图分类号: TQ325.1+4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2019)12-0121-04

Synthesis of *N, N'*-bis(benzoyl) Sebacic Acid Dihydrazide and Its Effects on Crystallization and Melting Behaviors of Polypropylene

Zhang Yuefei, He Zhe, Mao Jingjing, Zhou Peizhang

(School of Chemistry and Biological Engineering, Changsha University of Science and Technology, Changsha 410114, China)

Abstract : The novel α nucleating agent *N, N'*-bis(benzoyl) sebacic acid dihydrazide (DCDH-Ph-8) was synthesized by a two-step process. In the first step, sebacic acid dihydrazide was synthesized by using dimethyl sebacate and hydrazine hydrate. In the second step, sebacic acid dihydrazide reacted with benzoyl chloride for synthesizing DCDH-Ph-8. The DCDH-Ph-8 were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy, nuclear magnetic resonance hydrogen spectroscopy and high resolution mass spectrometry. The results show that the compound with target structure is successfully synthesized. The effects of DCDH-Ph-8 on the crystallization and melting behaviors of isotactic polypropylene (iPP) were investigated by differential scanning calorimetry. The results show that DCDH-Ph-8 is highly efficient α nucleating agent. The optimal addition amount of DCDH-Ph-8 in iPP is 0.06wt%. Under the optimal addition amount, the crystallization temperature of the iPP nucleated with DCDH-Ph-8 increases from 117.7℃ without nucleating agent to 129.2℃.

Keywords : nucleating agent ; *N, N'*-bis(benzoyl) sebacic acid dihydrazide ; polypropylene ; crystallization temperature ; melting behaviors

通过添加成核类助剂能明显改善热塑性塑料加工性能和使用性能,拓宽应用领域^[1]。自从二十世纪七八十年代以来,有机成核剂在聚丙烯(PP)中已经得到了广泛应用。经过长期的发展,成核剂分为两大类十几小类^[2]。具有代表性的 α 成核剂主要包括二亚苄基山梨醇类、取代芳基杂环磷酸盐类和环状有机羧酸盐类^[3-5],具有代表性的 β 成核剂

主要包括酰胺类、二元羧酸盐类和稀土类^[6-7]。这些成核剂的出现一定程度上满足了生产生活对 PP 制品的要求。其中 β 成核剂主要用于改善 PP 的韧性和提高热变形温度,而添加 α 成核剂不仅提高 PP 树脂的结晶温度,同时能改善制品的透明性、刚性及热变形温度等功能。但是,部分 α 成核剂在制备和使用过程中出现了许多问题,比如二亚苄基山

基金项目: 湖南省自然科学基金项目 (2019JJ40294), 国家自然科学基金项目 (21376031)

通讯作者: 张跃飞, 博士, 教授, 主要从事高分子材料改性研究 E-mail : zhangyuefei74@163.com

收稿日期: 2019-10-11

引用格式: 张跃飞, 贺哲, 毛静静, 等. 成核剂癸二酸二苯基二酰肼的合成及对 PP 结晶熔融行为的影响 [J]. 工程塑料应用, 2019, 47(12) : 121-124, 138.

Zhang Yuefei, He Zhe, Mao Jingjing, et al. Synthesis of *N, N'*-bis(benzoyl) sebacic acid dihydrazide and its effects on crystallization and melting behaviors of polypropylene[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(12) : 121-124, 138.

梨醇类成核剂容易产生气味,二元羧酸盐类成核剂价格高且容易分解^[8],且这些成核剂在PP中的添加量通常都比较高,一般为0.2%左右。这些问题在一定程度上对PP制品造成了感官上和性能上的影响。因此,开发出廉价、高效的新型 α 成核剂依然是未来研究发展的重点。

酰肼化合物是一类由羧酸及其衍生物与肼或者烃基取代肼反应生成含有 $R_1CONHNHR_2$ 基团的化合物,具有良好的热稳定性^[9],且制备简单容易获得,目前主要应用于聚烯烃抗铜剂^[10]、聚乳酸成核剂^[11-13],然而,将酰肼化合物作为PP成核剂的文献报道目前较少。笔者合成了癸二酸二苯基二酰肼(DCDH-Ph-8),采用傅立叶变换红外光谱(FTIR)、核磁共振氢谱($^1\text{H-NMR}$)、高分辨质谱(HRMS)对其结构进行了表征,并研究了DCDH-Ph-8对PP结晶和熔融行为的影响,发现与传统的 α 成核剂相比,该成核剂在很低的添加量下能显著提高PP的结晶峰温度,是一类高效的新型 α 成核剂,该研究结果可以为新型、高效的PP成核剂研制开发提供一定的参考。

1 实验部分

1.1 主要原料

癸二酸二甲酯:分析纯,国药集团化学试剂有限公司;

水合肼:分析纯,西陇化工股份有限公司;

苯甲酰氯、三乙胺:分析纯,国药集团化学试剂有限公司;

等规PP(iPP):PP-H GD,粉末,工业级,中国石化集团巴陵石化分公司;

抗氧化剂:1010和168,瑞士Ciba公司。

1.2 主要设备与仪器

FTIR仪:Aatar-360型,美国Nicolet公司;

核磁共振仪:Bruker Ascend 400 MHz,德国Bruker公司;

HRMS仪:Bruker SolanX 70 FT-MS型,德国Bruker公司;

差示扫描量热(DSC)仪:TA Q2000型,美国TA公司;

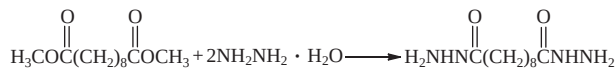
双螺杆挤出机:SHJ-20B型,南京杰恩特机电有限公司。

1.3 成核剂的合成

(1) 癸二酸二酰肼的合成。

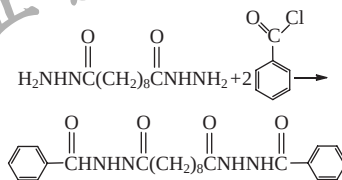
在100 mL的单颈烧瓶中加入4.00 g

(0.08 mol)水合肼、30 mL甲醇(溶剂)和2.30 g (0.01 mol)癸二酸二甲酯。加热至30℃反应4 h。反应完成后,静置沉淀、抽滤,甲醇洗涤粗产物2~3次,干燥、称重。产品为白色带金属光泽的固体,质量为1.59 g,收率为69.2%。化学反应方程式为:



(2) DCDH-Ph-8的合成。

在100 mL的三口烧瓶中加入2.30 g (0.01 mol)癸二酸二酰肼、2.08 g (0.021 mol)三乙胺(用作缚酸剂)和30 mL甲苯(溶剂)。然后,将其转移到0~5℃的冰水浴中,并通入氮气。将2.90 g (0.021 mol)苯甲酰氯溶解于20 mL的甲苯并转移到恒压滴液漏斗中,逐滴加入反应液中,滴加时间约1 h。滴加完成之后,恒温水浴加热,温度80℃,反应6~8 h。反应完全后,静置、抽滤,并用去离子水洗涤粗产物2~3次,干燥、称重。产品为白色固体,质量为3.41 g,收率为77.8%。DSC测试熔点为208℃。反应方程式为:



1.4 改性iPP样品制备

将干燥研磨处理后的成核剂按一定质量分数(0%~0.5%)与抗氧化剂1010和168(质量分数均为0.05%)一起加入到iPP中,通过高速混合机混合5 min,然后在双螺杆挤出机中进行挤出造粒,螺杆中七段温区的温度分别为180,200,210,220,220,200,180℃。挤出造粒后的iPP样品放置24 h可进行DSC测试,并把改性iPP样品标记为iPP/DCDH-Ph-8。

1.5 测试与表征

(1) FTIR测试。

将成核剂与KBr(质量比1:100)混合并研磨,用压片机将其压制成透明薄片,进行FTIR测试。测试条件为室温,参比为空气,扫描范围400~4000 cm^{-1} ,分辨率4 cm^{-1} ,扫描次数32次。

(2) $^1\text{H-NMR}$ 测试。

将适量的成核剂溶于氘代二甲基亚砜(DMSO),以四甲基硅烷做内标,使用核磁共振仪进行测试。

(3) HRMS测试。

将适量的成核剂溶于甲醇,通过 HRMS 仪进行测试。离子源 ESI,轰击电压 70 eV,测试模式为正离子谱。

(4) DSC 测试。

采用 DSC 测试空白 iPP 及不同成核剂添加量下的 iPP/DCDH-Ph-8 样品的等温结晶行为。称取 3~5 mg 样品,将样品依次放入氧化铝坩埚中,在高浓度的氮气保护下,设定程序如下:升温至 200℃,保温 5 min 以消除结晶热历史^[14],然后降温至 50℃,再升至 210℃,升降温速率均为 10℃/min。

2 结果与讨论

2.1 DCDH-Ph-8 的 FTIR 分析

图 1 为 DCDH-Ph-8 的 FTIR 谱图。从图 1 可以看出,在 3220 cm^{-1} 处出现的强单吸收峰为酰胺键中 N—H 伸缩振动吸收峰;在 3020 cm^{-1} 处弱吸收峰为苯环上 C—H 伸缩振动吸收峰; 2944 , 2871 cm^{-1} 处吸收峰分别是 $-\text{CH}_2-$ 的反对称和对称伸缩振动吸收峰,在 1466 cm^{-1} 处吸收峰为 $-\text{CH}_2-$ 的面内摇摆振动吸收峰; 1671 cm^{-1} 处吸收峰为羰基 (C=O 键) 的伸缩振动吸收峰; 1606 , 1501 cm^{-1} 处吸收峰为苯环骨架 C=C 伸缩振动吸收峰; 1253 cm^{-1} 处吸收峰是 N—N 伸缩振动吸收峰; 722 cm^{-1} 处吸收峰为直链 $-(\text{CH}_2)_8-$ 的面内摇摆振动吸收峰,且其大小与亚甲基的个数有关。同时,在 1760 cm^{-1} 处没有出现羰基的特征吸收峰,说明合成的物质中没有游离的羧基基团。通过对上述结果的分析初步可知所合成的 DCDH-Ph-8 为所希望的结构。

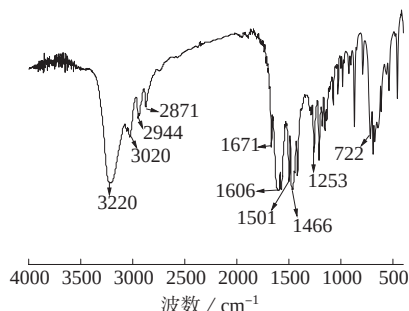


图 1 DCDH-Ph-8 的 FTIR 谱图

2.2 DCDH-Ph-8 的 HRMS 分析

图 2 为 DCDH-Ph-8 的 HRMS 谱图。从图 2 可以看出,强度最大的峰位于质荷比 (m/z) 约 439 处,该峰为合成产物的分子离子峰,而 DCDH-Ph-8 的分子量为 438,这进一步说明所合成的产物为目标产物。

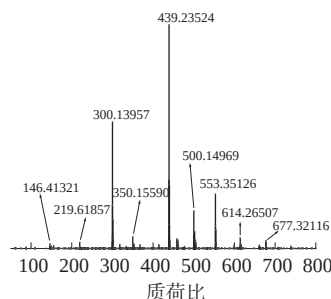
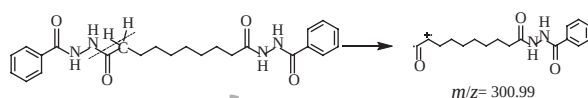


图 2 DCDH-Ph-8 的 HRMS 谱图

由于在化合物中存在多个羰基,因此在图 2 中出现的 m/z 约为 300.13 的特征碎片离子峰,主要可能是化合物发生裂解重排造成的,发生的裂解重排的可能性方程式为:



2.3 DCDH-Ph-8 的 ^1H -NMR 分析

图3为DCDH-Ph-8的 ^1H -NMR谱图。

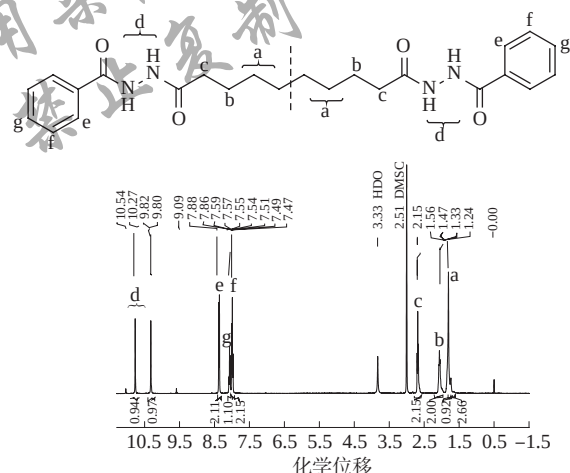


图 3 DCDH-Ph-8 的 ^1H -NMR 谱图

如图 3 所示,化学位移 3.33 和 2.51 处为溶剂的残留质子的化学位移。10.54 和 9.82 附近为酰肼基团的两个质子 (d) 的化学位移,且峰面积之比为 1 : 1。7.40~8.00 之间存在三组峰,邻位 (e)、间位 (f)、对位 (g) 的峰面积之比为 2 : 2 : 1,且邻位质子 (e) 为二重峰,间位质子 (f) 为三重峰,对位质子 (g) 为三重峰,这是单取代苯环质子的化学位移。2.15 附近为靠近羰基的亚甲基上的质子 (c),受羰基的吸电子效应的影响,其化学位移往高场偏移。而后随着链段增长,羰基吸电子效应明显减弱,1.56 附近为第二亚甲基质子的化学位移,1.33 左右为第三和第四亚甲基质子的化学位移,由于其受羰基影响很小,因此谱图中难以分开,三组亚甲基比例约为

2:2:4。可以得出合成的化合物为 DCDH-Ph-8。

2.4 DCDH-Ph-8 改性 iPP 的结晶和熔融行为

不同添加量的成核剂 DCDH-Ph-8 改性 iPP 的结晶行为如图 4 所示。由图 4 可知, iPP 的结晶温度为 117.7℃。F. Rybníkar^[15-16] 利用添加成核剂的聚合物和未添加成核剂的聚合物之间结晶温度差异 ΔT_c 作为评价成核效率的标准, 当 $\Delta T_c \geq 6.5^\circ\text{C}$ 时, 成核效率较高。癸二酸二苯基二酰质量分数为 0.06% 时, 改性 iPP 的结晶温度达到 129.6℃。与空白样品相比, 结晶温度提高了 11.9℃; 当成核剂添加量继续增加, iPP 结晶温度变化幅度不大, 这个变化趋势可以在图 5 中更为明显地观察到。目前商业成核剂最佳添加量(质量分数)一般在 0.2% 左右, 而合成的成核剂最佳添加量远低于 0.2%, 因此具有广泛的应用前景。

图 6 为不同添加量成核剂改性 iPP 的熔融曲线。从图 6 可以分析出, 合成的成核剂在不同添加量下改性 iPP 后, 曲线熔融峰位置基本没有发生变化, 都

出现 163℃ 附近, 这与 iPP 的 α 晶型特征熔融峰温度接近, 并且都只出现了单一的熔融峰, 说明合成的 DCDH-Ph-8 只诱导 iPP 生成 α 晶, 是典型的 α 晶成核剂。

3 结论

(1) 采用两步法合成了一种新型的 PP α 晶成核剂 DCDH-Ph-8, 通过 FTIR, $^1\text{H-NMR}$, HRMS 对其进行结构表征, 结果表明成功合成了该化合物。

(2) DCDH-Ph-8 是典型的 PP α 晶成核剂, 只诱导 PP 生成 α 晶型。

(3) DCDH-Ph-8 质量分数为 0.06% 时, 其对 iPP 结晶性能改善效果最佳, 能有效加快 iPP 结晶速率, 改性 iPP 的结晶温度达到了 129.6℃, 与未加成核剂时相比提高了 11.5℃。

参考文献

- [1] Kurja J, Memhl N A. Nucleating agents for semicrystalline polymers[M]//Plastics additives handbook. Zweifel H. 5th ed. Munich:Hanser Publishers, 2001:949-971.
- [2] 张跃飞, 戴益民. 聚丙烯成核剂[M]. 北京: 化学工业出版社, 2013.
Zhang Yuefei, Dai Yimin. Polypropylene nucleating agent[M]. Beijing:Chemical Industry Press, 2013.
- [3] 马文辉, 陈旭, 韩振刚, 等. 聚丙烯成核剂研究进展[J]. 合成材料老化与应用, 2017(3):114-118.
Ma Wenhui, Chen Xu, Han Zhengang, et al. The research progress on polypropylene nucleating agent[J]. Aging and Application of Synthetic Materials, 2017(3):114-118.
- [4] 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):9 627-9 631.
- [5] Shepard T A, Delsorbo C R, Louth R M, et al. Self-organization and polyolefin nucleation efficacy of 1,3:2,4-di-p-methylbenzylidene sorbitol[J]. Journal of Polymer Science Part B:Polymer Physic, 1997, 35 (16):2 617-2 628.
- [6] 彭文理, 宗鹏, 张文学, 等. 聚丙烯 β 成核剂的研究进展[J]. 工程塑料应用, 2017, 45(11):131-135.
Peng Wenli, Zong Peng, Zhang Wenxue, et al. The research progress of polypropylene β nucleating agent[J]. Engineering Plastics Application, 2017, 45(11):131-135.
- [7] Zhao S, Cai Z, Xin Z. A highly active novel β nucleating agent for isotactic polypropylene[J]. Polymer, 2008, 49(11):218-226.
- [8] Zhang Y F, Zhou P Z, Guo L H, et al. The relationship between crystal structure and nucleation effect of 1,3,5-benzenetricarboxylic acid tris(phenylamide) in isotactic polypropylene[J]. Colloid and Polymer Science, 2017, 295(4):619-626.

(下转第 138 页)

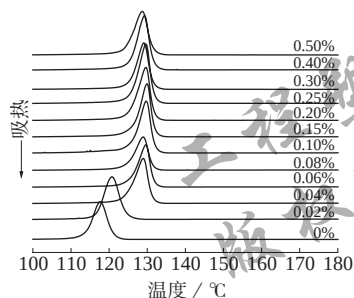


图 4 不同质量分数成核剂改性 iPP 的结晶曲线

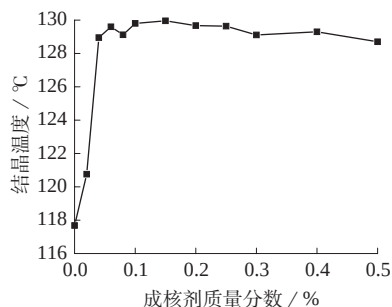


图 5 不同质量分数成核剂改性 iPP 的结晶温度变化曲线

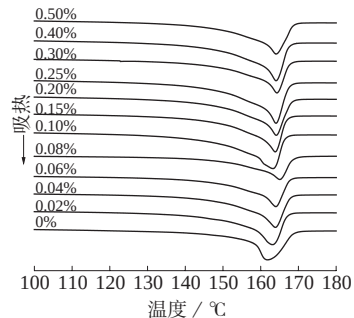


图 6 不同质量分数成核剂改性 iPP 的熔融曲线

- epoxy resin[J]. Journal of Jiangsu University of Technology, 2017, 23(6):1-7.
- [2] 尹立辉. 高温气体渗流热解废弃印刷线路板过程传热特性的实验研究[D]. 天津: 天津大学, 2017.
- Yin Lihui. Experimental study on the heat transfer characteristics in process of waste printed circuit boards pyrolyzed by flowing high temperature gas[D]. Tianjin: Tianjin University, 2017.
- [3] Yang Jinshan, Wang Haifeng, Zhang Guangwen, et al. Recycling organics from non-metallic fraction of waste printed circuit boards by a novel conical surface triboelectric[J]. Conservation & Recycling, 2019, 146(6):264-269.
- [4] 李玉鹏. 离子膜电解法回收 PCB 废料中金属铜工艺的研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2017.
- Li Yupeng. Study on recovery of copper from PCB waste by ion-exchange membrane electrolysis[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2017.
- [5] 孙云飞, 徐策, 薛伟, 等. PCB 蚀刻废液回收铜制备铜粉的技术综述[J]. 印制电路信息, 2017, 25(5):63-66.
- Sun Yunfei, Xu Ce, Xue Wei, et al. Review of preparation of copper powder from PCB spent etching solution[J]. Printed Circuit Information, 2017, 25(5):63-66.
- [6] Li H, Eksteen J, Oraby E. Hydrometallurgical recovery of metals from waste printed circuit boards (WPCBs): Current status and perspectives - A review[J]. Resources, Conservation & Recycling, 2018, 139:122-139.
- [7] Das R K, Gohatre O K, Biswal M, et al. Influence of non-metallic parts of waste printed circuit boards on the properties of plasticised polyvinyl chloride recycled from the waste wire[J]. Waste Management & Research, 2019, 37(6):569-577.
- [8] Tian Shenghui, Luo Yuanfang, Chen Jizun, et al. A comprehensive study on the accelerated weathering properties of polypropylene-wood composites with non-metallic materials of waste-printed circuit board powders[J]. Materials, 2019, 12(6).doi:10.3390/ma12060876.
- [9] 缪镇. 福建省 PCB 废弃量预测及 r-PCB 在再生聚乙烯复合材料中的应用研究[D]. 福州: 福建师范大学, 2016.
- Miao Zhen. Prediction of PCB waste quantities in Fujian province and application of r-PCB in recycled polyethylene composite[D]. Fuzhou: Fujian Normal University, 2016.
- [10] 段锦华, 黄骅, 罗琼林, 等. 钙基复合 AC 发泡剂在 N-PCB / PVC 复合材料中的应用[J]. 精细化工中间体, 2016, 46(4):55-64.
- Duan Jinhua, Huang Hua, Luo Qionglin, et al. Application of a calcium chemicals based AC foaming agent in N-PCB / PVC composites[J]. Fine Chemical Intermediates, 2016, 46(4):55-64.
- [11] 黄骅. 回收印刷电路板非金属粉增强聚氯乙烯发泡板材的配方研究[D]. 长沙: 湖南师范大学, 2016.
- Huang Hua. Study on the formulation of non metallic powder reinforced polyvinyl chloride foam board for recycling printed circuit board[D]. Changsha: Hunan Normal University, 2016.
- [12] 熊煦, 刘日鑫, 陈晓松. 增容改性对 PP / 废 PCB 粉复合材料力学性能的影响[J]. 塑料科技, 2016, 44(1):59-63.
- Xiong Xu, Liu Rixin, Chen Xiaosong. Effects of compatibilizing modification on mechanical properties of PP / waste PCB powder composites[J]. Plastics Science and Technology, 2016, 44(1):59-63.
- [13] 曹诺, 符永高, 王玲, 等. 废 PCB 粉料 / 环氧树脂再生复合材料的抗热氧化老化改性研究[J]. 塑料科技, 2016, 44(12):43-46.
- Cao Nuo, Fu Yonggao, Wang Ling, et al. Study on thermo-oxidation aging resistance of waste PCB non-metallic powder / epoxy resin recycled composites[J]. Plastics Science and Technology, 2016, 44(12):43-46.
- [14] Dhorabe P T, Lataye D H, Ingole R S. Adsorptive removal of 4-nitrophenol from aqueous solution by activated carbon prepared from waste orange peels[J]. Journal of Hazardous, Toxic & Radioactive Waste, 2017, 21(2).doi:10.1061/(ASCE)HZ.2153-5515.0000332.

(上接第 124 页)

- [9] 蔡艳华, 任莉平. 成核剂己二酸二苯甲酰肼对聚乳酸性能的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2016, 32(8):59-62.
- Cai Yanhua, Ren Liping. Effect of nucleating agent dibenzoyl hydrazide on the properties of polylactic acid[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2016, 32(8):59-62.
- [10] Hansen R H, Benedictis T D, Martin W M. Stabilization of polypropylene[J]. Polymer Engineering and Science, 1965, 5(5):223-226.
- [11] Kawamoto N, Sakai A, Horikoshi T, et al. Nucleating agent for poly (L-lactic acid): An optimization of chemical structure of hydrazide compound for advanced nucleation ability[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2007, 103(1):198-203.
- [12] Kawamoto N, Sakai A, Horikoshi T, et al. Physical and mechanical properties of poly (L-lactic acid) nucleated by dibenzoylhydrazide compound[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2007, 103(1):244-250.
- [13] Cai Y H, Tang Y, Zhao L S. Poly (L-lactic acid) with the organic nucleating agent *N, N, N'*-tris (1H-benzotriazole) trimesinic acid acethydrazide: Crystallization and melting behavior[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2015, 132(32).doi:10.1002/app.42402.
- [14] Wahab M A, Samsudin M S F, Ahamid Z, et al. Effect of thermal history on β -nucleated polypropylene homopolymer[J]. Polymers & Polymer Composites, 2014, 22(4):431-436.
- [15] Rybinkar F. Efficiency of nucleating additives in polypropylene[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1969, 13(5):827-833.
- [16] Rybinkar F. Character of crystallization nuclei in isotactic polypropylene[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1982, 27(5):1479-1487.