

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2014.04.021

1,3,5-苯三甲酸三(环己胺)在PP中的成核效应^{*}

张跃飞,陈慧,刘贝贝,谷岳华

(长沙理工大学化学与生物工程学院,电力与交通材料保护湖南省重点实验室,长沙 410114)

摘要:研究了1,3,5-苯三甲酸三(环己胺)(BTCA-TCHA)成核剂的添加量对聚丙烯(PP)拉伸性能、弯曲性能、雾度以及结晶峰温度的影响,并与高效的商用二苄叉山梨醇类成核剂 Millad 3988 进行了比较。结果表明,成核剂 BTCA-TCHA 在较低的添加量(质量分数为0.20%左右)就具有非常优异的成核效果。当 BTCA-TCHA 质量分数为0.2%时,PP的拉伸强度和弯曲弹性模量可分别从纯PP的30.85 MPa和1530 MPa提高到33.85 MPa和1720 MPa(分别提高9.73%和12.42%),雾度可从空白PP的80.12%降低到37.25%,降低幅度为53.51%,而冷却速率为20℃/min时其结晶峰温度可比纯PP提高12℃左右,其成核效果与 Millad 3988 类似。此外,BTCA-TCHA 在PP中的添加量存在一饱和值(质量分数为0.2%),当添加量超过该值以后,继续添加成核剂对PP性能的改善效果不明显。

关键词:成核剂;成核效应;聚丙烯

中图分类号: TQ 325.1+4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2014)04-0091-04

Nucleation Efficiency of Nucleating Agent 1,3,5-Benzenetricarboxylic Acid Tris(cyclohexylamide) in Isotactic Polypropylene

Zhang Yuefei, Chen Hui, Liu Beibei, Gu Yuehua

(Hunan Province Key Laboratory of Materials Protection for Electric Power and Transportation, School of Chemistry and Biological Engineering, Changsha University of Science and Technology, Changsha 410114, China)

Abstract : Effects of addition amount of nucleating agent 1,3,5-benzenetricarboxylic acid tris(cyclohexylamide)(BTCA-TCHA) on tensile, flexural and optical properties as well as crystallization peak temperature of polypropylene(PP) were investigated and the results were compared with those of PP nucleated with a highly effective commercial nucleating agent Millad 3988. The results show that BTCA-TCHA have good nucleation effects at very low addition amount(mass fraction about 0.20%). When the mass fraction of BTCA-TCHA in PP is 0.2%, tensile strength and flexural modulus of PP increase from 30.85 MPa and 1530 MPa of pure PP to 33.85 MPa and 1720 MPa(increased by 9.73% and 12.42%), respectively, and the haze value of PP decreases from 80.12% of pure PP to 37.25%(decreased by 53.51%). The crystallization peak temperature of PP at the cooling rate of 20℃/min increases by about 12℃ when compares to that of pure PP. It is found from comparison on nucleation effects of BTCA-TCHA and Millad 3988 that the nucleation efficiency of BTCA-TCHA is similar to that of Millad 3988 with high nucleation efficiency. In addition, a saturation value(mass fraction 0.2%) exists for the addition amount of BTCA-TCHA in PP. When the addition amount of BTCA-TCHA exceeds the value, the effect of improving PP performance through continuing adding BTCA-TCHA is not obvious.

Keywords : nucleating agent ; nucleation effect ; polypropylene

聚丙烯(PP)作为一种来源丰富的通用热塑性塑料,具有成本低、容易加工成型等许多优良特性,在各个领域中得到了广泛应用。但其也存在结晶速度较慢、透明性较差等缺点。在PP中添加高效成核剂是改善PP性能、加快结晶速度以及缩短制品成型周期的一种非常有效的方法^[1-2]。目前在PP改性中使用较为普遍的商业化成核剂主要包括有机羧酸盐类、芳基杂环磷酸盐类和二苄叉山梨醇类^[3-4]。但是,有机羧酸盐类对PP的透明性改善效

果不理想,芳基杂环磷酸盐类的熔点较高,在PP中的分散性较差,导致制品容易出现“鱼眼”等缺陷,另外其成本也相对较高,而二苄叉山梨醇类成核剂的耐热性较差,高温下易分解释放芳香醛,影响成

^{*} 国家自然科学基金项目(21376031),长沙理工大学电力与交通材料保护湖南省重点实验室科研平台开放基金项目(2014CL02)

联系人:张跃飞,博士,副教授,主要从事聚合物添加剂的合成及高分子材料改性

收稿日期:2014-01-15

核 PP 在食品包装以及高温制品等领域的应用。此外,二苳叉山梨醇类成核剂不能显著改善 PP 的力学性能^[1,5]。因此开发新型、高效、低成本的成核剂对于高性能 PP 的国产化具有非常重要的实际意义。在前期工作中发现,1,3,5-苯三甲酸三(环己胺)(BTCA-TCHA)可明显改善 PP 的力学性能和透明性能,是一种性能优良的 PP 成核剂^[6]。

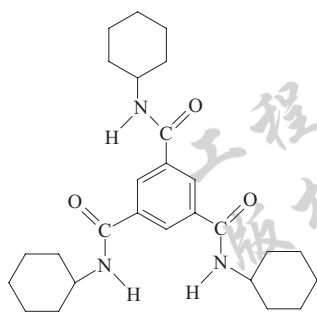
为了深入了解其在 PP 中的成核效应,笔者研究了成核剂 BTCA-TCHA 的添加量对 PP 拉伸性能、弯曲性能、透明性能及结晶峰温度的影响,并与高效的商用二苳叉山梨醇类成核剂 Millad 3988 进行了比较。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PP 粉料: T30S[熔体流动速率为 2.5 g/(10 min)], 中石化九江分公司;

成核剂: 1,3,5-苯三甲酸三(环己胺)(BTCA-TCHA): 实验室自制,其化学结构式如下所示;



二苳叉山梨醇类成核剂 Millad 3988: 美国美利肯化学品公司;

抗氧化剂 1010 和 168: 瑞士汽巴公司。

1.2 主要仪器及设备

双螺杆挤出机: SHJ-20B 型, 南京杰恩特机电有限公司;

差示扫描量热 (DSC) 仪: TA Q2000 型: 美国 TA 公司;

高速混合机: SHR100 型, 张家港轻工机械厂;

注塑机: HDX50 型, 宁波市海达塑料机械有限公司;

微电子拉力机: XLD-D 型: 广州市广材试验仪器有限公司;

透光率雾度测定仪: WGT-S 型, 上海精密科学仪器有限公司。

1.3 试样制备

将 1 kg PP、不同添加量的 BTCA-TCHA(质量

分数分别为 0.0%, 0.1%, 0.2%, 0.3% 和 0.4%, 以 PP 的质量为基准, 下同), 0.1% 的抗氧化剂 1010 以及抗氧化剂 168 在高速混合机中混合 5 min, 然后采用双螺杆挤出机挤出造粒, 采用注塑机制作标准试样。

1.4 性能测试

拉伸性能按 ASTM D-638 测试;

弯曲性能按 ASTM D-790 测试;

雾度按 ASTM D-1003 测试;

采用 DSC 来研究成核剂 BTCA-TCHA 对 PP 结晶峰温度的影响, 所有测试均在氮气气氛中进行。样品质量为 3 mg 左右, 将 PP 样品在 DSC 铝皿中快速升温到 200℃, 保持 5 min 以消除热历史的影响, 然后以 20℃/min 的冷却速率从 200℃ 冷却至 80℃ 以确定成核剂对 PP 结晶峰温度的影响。

2 结果与讨论

2.1 BTCA-TCHA 的添加量对 PP 结晶峰温度的影响

从 DSC 结晶数据中可得到冷却速率为 20℃/min 时 PP 的结晶峰温度。BTCA-TCHA 的添加量对 PP 结晶峰温度的影响如图 1 所示。

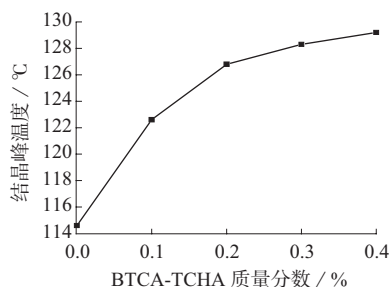


图 1 BTCA-TCHA 的添加量对 PP 结晶峰温度的影响

由图 1 可以看出, 随着 BTCA-TCHA 添加量逐渐增加, PP 的结晶峰温度明显上升, 说明 PP 的结晶速率得到了大幅度的提高。当成核剂质量分数达到 0.2% 后, 结晶峰温度的上升幅度减小, 并逐渐趋于稳定。当 BTCA-TCHA 的质量分数为 0.2% 时, PP 的结晶峰温度可由纯 PP 的 114.6℃ 提高到 126.8℃, 提高了 12℃ 左右。这表明, BTCA-TCHA 在较低的添加量下就可明显提高 PP 的结晶峰温度, 即加快结晶速率, 从而缩短制品的成型周期, 提高生产效率, 这对于降低高性能 PP 制品的生产成本具有重要的实际意义。

2.2 BTCA-TCHA 的添加量对 PP 拉伸性能和弯曲性能的影响

考察了 BTCA-TCHA 的添加量对 PP 拉伸性能和弯曲性能的影响, 并与二苳叉山梨醇类成核剂

Millad 3988 进行了比较,如图 2 和图 3 所示。

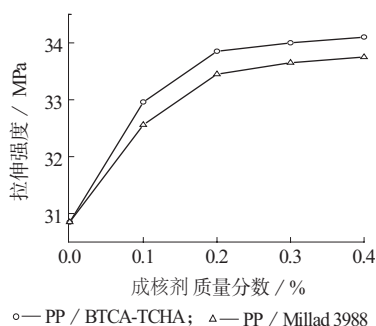


图 2 BTCA-TCHA 的添加量对 PP 拉伸强度的影响

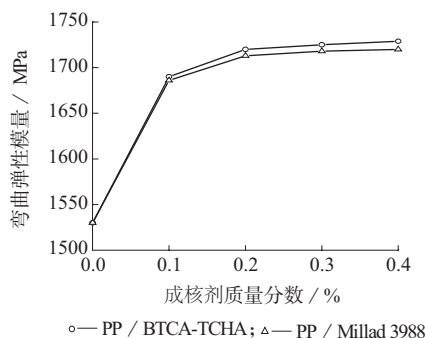


图 3 BTCA-TCHA 的添加量对 PP 弯曲弹性模量的影响

由图 2 和图 3 可以看出, BTCA-TCHA 的加入可明显提高 PP 的拉伸强度和弯曲弹性模量。随着 BTCA-TCHA 添加量的增加, PP 的拉伸强度和弯曲弹性模量先快速增加,当 BTCA-TCHA 的质量分数达到 0.2% 以后,其力学性能的增长幅度逐渐减小,然后基本保持不变,这说明该 BTCA-TCHA 在 PP 中的添加量存在一个饱和值,当添加量超过该饱和值以后,继续增加成核剂的添加量对 PP 性能的改善效果并不明显,这样不仅对制品性能不会有明显的改善,反而会增加生产成本,因此成核剂的添加量以不超过该值为宜。对于成核剂 Millad 3988 也得到了类似的结果,但其添加的 PP 的力学性能比添加 BTCA-TCH 的低。当成核剂添加量低于该饱和值时,成核剂颗粒在 PP 中分散相对比较均匀,彼此之间的团聚较少,所加入的所有成核剂粒子在 PP 中几乎都可以起到异相晶核的作用。但是,当添加量达到或超过该饱和值以后,新加入的成核剂粒子会导致成核剂颗粒之间的团聚,使得起到异相晶核的粒子总数量基本保持不变,从而成核效果不再有明显的改善。对于 BTCA-TCHA 可以将该饱和值设为 0.2%。当 BTCA-TCHA 在 PP 中的质量分数为 0.2% 时, PP 的拉伸强度和弯曲弹性模量可分别从空白 PP 的 30.85 MPa 和 1 530 MPa 提高到

33.85 MPa 和 1 720 MPa,提高幅度分别为 9.73% 和 12.42%,其改善幅度与 Millad 3988 基本相当,说明 BTCA-TCHA 对于 PP 是一种高效的成核剂。

2.3 BTCA-TCHA 的添加量对 PP 雾度的影响

研究了 BTCA-TCHA 的添加量对 PP 雾度的影响,并与二苄叉山梨醇类成核剂 Millad 3988 进行了比较,结果如图 4 所示。由图 4 可以看出,随着 BTCA-TCHA 添加量的增加, PP 的雾度首先快速降低,说明 BTCA-TCHA 在较低的添加量下能显著改善 PP 的透明性能。当其质量分数达到 0.2% 时, PP 的雾度基本达到最低值,随着成核剂添加量的增加雾度几乎保持不变,该结果与成核剂添加量对 PP 拉伸性能和弯曲性能的影响规律基本类似。当 BTCA-TCHA 的质量分数为 0.2% 时, PP 的雾度可从空白 PP 的 80.12% 降低到 37.25% (降低幅度为 53.51%),其透明性能明显改善,改善效果可与 Millad 3988 相比。

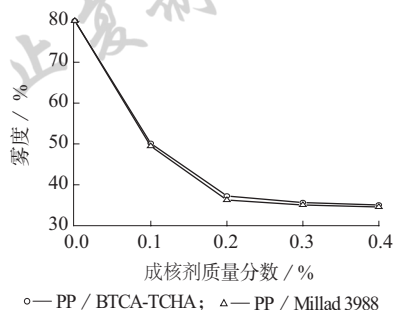


图 4 BTCA-TCHA 的添加量对 PP 雾度的影响

3 结论

(1) BTCA-TCHA 在较低的添加量下可明显提高 PP 的结晶温度,加快了结晶速率,从而缩短了制品的成型周期,提高了生产效率,降低了 PP 制品的生产成本。

(2) BTCA-TCHA 具有非常优异的成核性能,在较低的添加量下既可以明显改善 PP 的拉伸性能和弯曲性能,也可以明显改善 PP 的透明性能。其成核效果可与高效的商用二苄叉山梨醇类成核剂 Millad 3988 类似。

(3) BTCA-TCHA 在 PP 中的添加量存在一饱和值,当添加量超过该值以后,继续添加成核剂对 PP 性能的改善效果不明显,反而会导致生产成本的增加。

参考文献

- [1] 辛忠. 基于成核剂的聚丙烯结晶过程调控技术与理论 [J]. 国外

塑料,2007,25(10):65-81.

Xin Zhong. Control techniques and theory of crystallization processes of polypropylene based on nucleating agent[J]. Foreign Plastics,2007,25 (10):65-81.

- [2] 罗贤祖,张跃飞,杨小俊,等. 有机羧酸盐类聚丙烯成核剂的研究进展 [J]. 塑料工业,2012,40(2):9-12.

Luo Xianzu, Zhang Yuefei, Yang Xiaojun, et al. Research and development of organic carboxylate nucleating agents for PP[J]. China Plastics Industry,2012,40 (2):9-12.

- [3] 张跃飞,辛忠. 取代芳基杂环磷酸金属盐成核剂在聚丙烯中的成核效应 [J]. 化工学报,2006,57(4):960-965.

Zhang Yuefei, Xin Zhong. Nucleation efficiency of substituted aromatic heterocyclic phosphoric acid metal salts as nucleators

for isotactic polypropylene[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering,2006,57(4):960-965.

- [4] 倪卓,牛柯. 成核剂二(3,4-二甲基二苄基)山梨醇对聚丙烯结晶性能的影响 [J]. 中国塑料,2008,22(7):78-82.

Ni Zhuo, Niu Ke. Effects of DMDBS on crystallization properties of polypropylene[J]. China Plastics,2008,22 (7):78-82.

- [5] Libster D, Aserin A, Garti N. Advanced nucleating agents for polypropylene [J]. Polym Adv Technol,2007,18:685-695.

- [6] 张跃飞,罗贤祖,常瑶. 1,3,5-苯三甲酸衍生物类新型成核剂的合成及应用研究 [J]. 中国塑料,2011,25 (1):94-96.

Zhang Yuefei, Luo Xianzu, Chang Yao. Synthesis and application of nucleating agent 1,3,5-benzenetricarboxylic acid tris(cyclohexylamide)[J]. China Plastics,2011,25(1):94-96.

生物塑料袋在巴西零售市场上商机无限

在各国相继出台有关“限塑令”后,全球杂货及零售行业随即刮起了一阵是否继续使用该使用塑料购物袋的争论之风。当各地零售商们还在纠结于是否该有偿提供塑料袋或者改用纸袋时,巴西零售商们率先对以上两种选择说“不”。

对于巴西零售商而言,他们拥有更好的选择——生物塑料袋。而他们的选择也为生物塑料袋进军巴西市场开辟了商机。

近日,奥地利生物塑料袋生产商 Cardia Bioplastics(以下简称 Cardia)收获了其在巴西市场上的第一桶金——笔来自巴西零售大亨 Drogaria Araujo 公司的大订单。该公司拟将向 Cardia 购买 125 万只生物塑料购物袋。

作为巴西第四大超市连锁店,Drogaria Araujo 旗下拥有 120 家零售商店,每年接待顾客 3 800 万人次。经过一番深思熟虑后,该公司最终决定弃用纸袋而改用 Cardia 提供的生物塑料袋来更好地服务广大消费者。

据悉,Drogaria 此举将为 Cardia 提供一个价值为 40 万美元的大商机。同时也为生物塑料袋在巴西市场上的进一步发展铺平道路。

(中塑在线)

解决产能过剩成塑料行业当务之急

产能过剩已成为我国工业经济之“癌”,中国塑料加工工业协会理事长钱桂敬最近指出,化解产能过剩成塑料加工业当务之急。

塑编行业、门窗异型材等低水平供给严重过剩,低水平同质化竞争激烈,市场秩序堪忧,管材产能过剩也比较突出,主要集中在普通硬聚氯乙烯管材上,双向拉伸聚丙烯、双向拉伸聚酯产能过剩严重。产能过剩引发低价恶性竞争,市场混乱,既影响行业形象又影响到企业效益,对行业健康发展产生严重影响。

钱桂敬分析指出,目前中低档产品比例过大、低水平重复建设和同质化严重造成的结构性过剩是主要的问题,同时也有阶段性过剩现象的存在。阶段性过剩主要指的是盲目上马的新产能,超越现阶段市场需求,而这些产能大多数是

先进生产能力。

塑料行业要认真对待产能过剩,积极化解产能过剩,首先要从源头防止出现新的产能过剩,提高准入门槛、包括技术、环境、能源和资源利用率等。其次要把工作重点放在存量过剩产能化解上,要按“四个一批”要求,做好淘汰落后、转型、提升、转移包括走出去。

据了解,下一步我国将制定出台更多相关财税、金融和产业政策,鼓励优势企业开展跨地区、跨所有制的兼并重组以及重点区域内的企业兼并重组。同时,将积极扶持企业开展技术改造和技术创新推广节能降耗、减排治污的新技术、新工艺,发展综合利用,改善生产装备水平,用信息化技术提升生产控制和经营水平。

此外,将充分发挥法律和经济手段作用,严格规模、能耗、物耗、环保、质量等技术标准和规范明确具体数量要求,运用关停、更新、改造、搬迁等方式,逐省落实淘汰落后产能,为先进产能腾出市场空间。

(慧聪网)

英威达尼龙 66 聚合物工厂在沪开建

英威达位于我国上海化工园区的己二胺和尼龙 66 聚合物工厂近日破土开建。生产能力为 21.5 万 t/a 的己二胺工厂和 15 万 t/a 的尼龙 66 聚合物工厂预计于 2015 年投料试车。除了在建的两个工厂,英威达还计划增建生产能力为 30 万 t/a 的己二胺工厂。3 项投资总金额超 10 亿美元,是英威达有史以来的最大投资项目。

英威达中间体部门总裁 Warren Primeaux 表示,我国对尼龙中间体和聚合物的需求正不断增长,新建工厂有助于公司为客户提供更好的服务。

(慧聪网)

伊士曼化工中国区总部在沪落成

近日,伊士曼化工公司中国区总部在上海张江高科技园区落成。伊士曼化工公司首席执行官 Mark Costa 表示,选择进一步投资中国,是因为公司看到了中国市场的巨大发展潜力。2013 年伊士曼化工公司收入达到 94 亿美元,亚太地区销售额占其总销售额的 28%,其中我国市场贡献巨大。

(中国化工信息网)