

化学复合山梨醇缩醛类成核剂的合成、结构表征及在聚丙烯中的应用

史建公^{1,2}, 刘志坚³, 张敏宏¹, 赵桂良¹, 石勤智³, 杨万泰², 赵丽梅⁴

1. 中国石油化工股份有限公司催化剂北京燕山分公司博士后工作站, 北京 102400

2. 北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029

3. 中国石油化工股份有限公司催化剂分公司, 北京 100011

4. 中国石油化工股份有限公司北京燕山分公司树脂应用研究所, 北京 102500

摘要 以对甲基苯磺酸为催化剂, 对甲基苯甲醛与对氯苯甲醛组成的混合醛和山梨醇为原料, 合成了化学复合山梨醇缩醛类成核剂。在混合醛/山梨醇 (摩尔比) 2.05:1 的条件下, 分别合成了对氯苯甲醛与对甲基苯甲醛之比为 1:0 (E1)、4:1 (E2)、3:1 (E3)、2:1 (E4)、1:1 (E5)、1:3 (E6)、1:4 (E7) 和 0:1 (E8) 的复合成核剂, 利用傅里叶红外光谱 (FTIR) 和 X 射线衍射 (XRD), 分别表征了成核剂的晶体结构和分子结构, FTIR 测试显示合成的产物为山梨醇缩醛; XRD 测试表明, 采用复合醛合成的复合缩醛的晶体结构与 E1 不同。熔点测试发现, 化学复合成核剂的熔点随原料中对甲基苯甲醛与对氯苯甲醛的摩尔比的增大而逐步提高。对聚丙烯的成核改性实验表明, 化学复合成核剂具有增透和增刚的双重功能。

关键词 成核剂; 山梨醇缩醛; 化学复合成核剂; 合成; 聚丙烯

中图分类号 O631.1, TQ314.2

文献标识码 A

文章编号 1000-7857(2009)20-0060-05

Synthesis, Structure Characterization and Application of PP of Chemical-composite Sorbitol Acetal Nucleators

SHI Jiangong^{1,2}, LIU Zhijian³, ZHANG Minhong¹, ZHAO Guiliang¹, SHI Qinzhi³, YANG Wantai², ZHAO Limei⁴

1. Post-doctoral Research Station of Sinopec Catalyst Company, Beijing 102400, China

2. College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China

3. Sinopec Catalyst Company, Beijing 100011, China

4. Resin Application Research Institute, Sinopec Beijing Yanshan Branch Company, Beijing 102500, China

Abstract Chemical-composite sorbitol acetal nucleators were firstly

synthesized with sorbitol, mixed with aldehydes of p-chlorobenzaldehyde (PCBA) and p-tolualdehyde (PTA) as raw materials and p-methyl benzenesulfonic acid as catalyst. Under the molecular ratio 2.05:1 of mixed-aldehydes to sorbitol, eight chemical-composite nucleators, with molar ratios 1:0 (E1), 4:1 (E2), 3:1 (E3), 2:1 (E4), 1:1 (E5), 1:3 (E6), 1:4 (E7), and 0:1 (E8) of PBCA to PTA, respectively, were synthesized and their crystal and molecular structures were characterized by X-Ray Diffraction (XRD) and FTIR (Fourier transform infrared spectroscopy), separately. FTIR results show that synthetic products are sorbitol acetal, and XRD results indicate that the crystal structures of sorbitol acetal manufactured by mixed-aldehydes are different from E1 synthesised by PBCA. Melting point tests show that the MP of the chemical-composites decreases with the decrease of PBCA molar fraction within the reaction mixed aldehyde, and as a result, it will obviously reduce the processing temperature of polypropylene. The application experiments of nucleators synthesized in homopolypropylene (HOPP) show that the chemical-composites have enhanced HOPP stiffness and transparency simultaneously.

Keywords nucleating agent; sorbitol acetal; chemical-composite nucleator; synthesis; polypropylene

收稿日期: 2009-06-25

基金项目: 中国石油化工股份有限公司项目 (208058)

作者简介: 史建公 (中国科协所属全国学会个人会员登记号: E434700268M), 高级工程师, 研究方向为工业催化剂、高分子助剂, 电子信箱: shijiangong@126.com

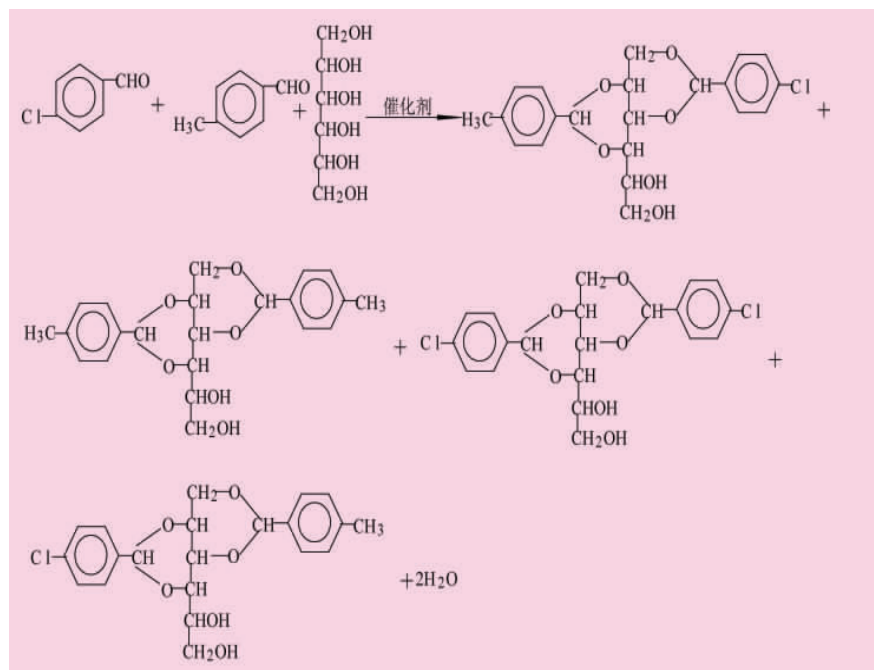


图1 山梨醇二缩醛合成反应方程式

Fig. 1 Reaction formula for synthesis of sorbitol acetal

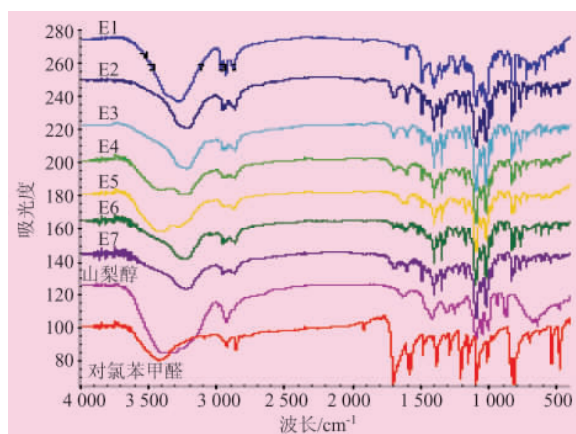


图2 E系列样品的FTIR图谱

Fig. 2 FTIR spectra of E-series composite nucleating agents

管各样品的组成不同,但FTIR结果基本一致。这是因为红外为分子光谱,反应的是产物分子中的化学键的振动与弯曲状态。谱图中在 1169 、 1125 和 1098 cm^{-1} 附近3处均出现缩醛的特征吸收峰, 835 cm^{-1} 处为对位取代苯环吸收峰;原料山梨醇应该在 3326 、 3394 和 3247 cm^{-1} 处有3个羟基吸收峰^[5],但由于受水分的影响表现为 $3200\sim 3450\text{ cm}^{-1}$ 范围的强而宽的吸收峰;而合成样品仅在 3226 cm^{-1} 附近有羟基的吸收峰,这是由于山梨醇中有6个羟基,而在合成样品中仅余2个羟基,因此与山梨醇相比,合成样品中的羟基吸收峰明显变弱、变尖,并且主要以氢键缔合的形式存在,正是这种强的氢键作用,使此类成核剂能在具有一定极性的有机溶剂中形成凝

胶,且能够在加入聚烯烃后自组装形成三维微纤^[6],这些纳米微纤形成成核核心,具有成核作用;在 2800 cm^{-1} 前后没有吸收峰,说明没有游离芳醛的存在^[6-7]。以上分析表明,合成产物在分子组成上以山梨醇二缩醛即目标产物为主。

3.2 XRD 测试

在众多有关山梨醇缩醛类成核剂的文献中^[2],只有新日本理化株式会社的专利^[8-9]介绍了该类成核剂的晶体结构及成核剂晶体结构与聚合物成核速度的关系。文献^[8]指出,MDBS可以以六方晶和立方晶等不同晶体结构存在,当以六方晶存在时,其晶胞参数为 $a=b=3.15\text{ nm}$, $c=0.43\text{ nm}$, $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$;当以立方晶存在时,其晶胞参数 $a=b=c=1.36\text{ nm}$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ 。但至今未见文献给出该类成核剂的标准XRD图谱。其原因可能是由于很难合成出组成和结构单一的纯缩醛所致。本文测定了E1~E7号样品的XRD图谱,结果见图3。此外,当PCBA:PTA=0(摩尔比)时,以纯对氯苯甲醛合成的样品的XRD如图3中E1所示;其余依次为E2~E7的XRD谱图。由图3可见,E1与其余各样品的XRD谱图明显不同,表明E1的晶体结构与其他样品不同,这一点从各样品XRD谱图三强峰的衍射数据也可以得到证明。E2~E7的部分样品三强峰的顺序有所不同,但基本位置非常接近,表明它们的晶体结构基本相同。

3.3 样品的熔点

经测定,该系列样品的熔点见表3。对山梨醇缩醛类成核剂的熔点,小林稔明等^[8]认为很难进行精确测量,因为合成的产物是存在着各种缺陷的分子晶体。例如六方晶体的MDBS的熔点约为 275°C ,立方晶体的MDBS的熔点约为 260°C ,六

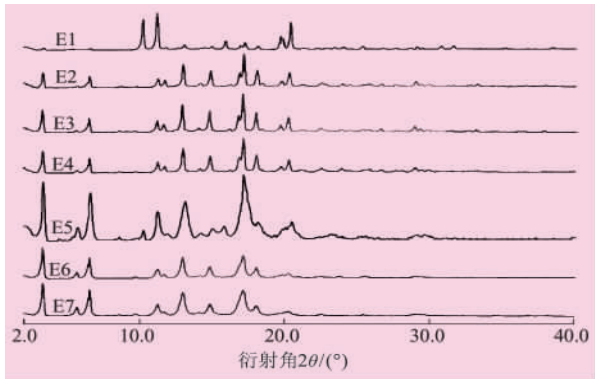


图 3 E 系列样品的 XRD 谱图
Fig. 3 XRD spectra of E-series composite nucleating agents

表 3 E 系列复合成核剂的熔点
Table 3 Melting points of E-series composite nucleating agents

序号	熔点/℃	序号	熔点/℃
E1	222	E5	252
E2	231	E6	252
E3	248	E7	253
E4	251	E8	255

方晶体的熔点高出约 15℃。但是,由于所得晶体的结构和缺陷与反应条件密切相关,同时,一般情况下合成的此类成核剂都是不同缩醛的混合物,因此,此类成核剂难以有固定的熔点,这也是不同文献对同一组成的成核剂的熔点范围的报道相差较大的原因之一。当 PCBA:PTA=1:0 时,合成样品 E1

为 1,3:2,4-二(对氯亚苄基)山梨醇,其熔点为 222℃;当 PCBA:PTA=0:1 时,合成样品 E8 为 1,3:2,4-二(对甲基亚苄基)山梨醇(商品名 YS688),其熔点为 255℃,两者相差 30℃左右。在室温下对氯苯甲醛为固体,而对甲基苯甲醛为液体,对氯苯甲醛的熔点明显高于对甲基苯甲醛,其原因为:① 对氯苯甲醛的分子量(140.57)比对甲基苯甲醛(120)高出 20;② 对氯苯甲醛分子中氯原子的电负性较大,可以形成分子间氢键。但是,由它们合成的山梨醇二缩醛的熔点却恰恰相反,本文认为其原因可能是:① 由于两者的晶体结构不同;② 由于氯原子的电负性较大,在二缩醛分子中形成了分子内氢键、而不是分子间氢键,从而导致熔点下降。从表 3 可看出,随着 PCBA:PTA 由高到低的变化,形成的复合成核剂的熔点表现为逐步升高。这为调控复合成核剂的熔点提供了可能。

4 成核剂的应用

将合成的 E 系列样品及 YS688 按照相同的方法,在成核剂添加量均为 0.22%的情况下,用于均聚 PP K1008 的成核改性实验,结果见表 4。表 4 列出了空白 PP 样的相关性能指标。首先看结晶温度,与空白样比较,添加成核剂的样品的结晶温度均有所提高,其中以 E1 提高的最多,达 10.5℃,表明以对氯苯甲醛合成的山梨醇二缩醛成核剂对提高 PP 的结晶温度有利,而由对氯苯甲醛合成的复合成核剂对结晶温度的提高也超过以对甲基苯甲醛合成的二缩醛。在研究范围内,各成核剂对 PP 的拉伸屈服应力影响不大。就弯曲模量而言,可以看出,添加复合成核剂及由对氯苯甲醛合成的单一成核剂都可以提高 PP 的弯曲模量,其中以对氯苯甲醛合成的单一成核剂提高最为显著。就增透效果而言,含有对氯苯甲醛的成核剂的增透效果均不十分理想,这是该系列成核剂的不足。

表 4 不同成核剂对 PP 改性结果
Table 4 Effects of E-series composite nucleating agents on PP properties

序号	测试项目					
	负荷变形温度(0.45 MPa) /℃	结晶温度/℃	拉伸屈服应力/MPa	弯曲模量/MPa	弯曲模量增加率%	雾度/%
检测方法	GB/T 1634.2-2004	ASTM D3418-03	GB/T 1040.2-2006	GB/T 9341-2000	—	GB/T 2410-1980
空白	89	121.2	33.2	1 370	0	66
E1	95	131.7	35.4	1 510	10.22	18.1
E2	89	125.9	32.9	1 440	5.11	33.5
E3	93	127.9	34.0	1 480	8.03	32.8
E4	96	127.9	33.9	1 480	8.03	22.0
E6	99	128.0	35.4	1 500	9.49	18.1
E7	91	127.3	34.3	1 460	6.57	24.7
E8	95	125.4	33.1	1 360	-0.73	22.1

综上所述,含有氯苄基的成核剂在提高 PP 的结晶温度及弯曲模量上具有一定的优势,但在改善 PP 的透明性上略显不足。这启示人们考虑如何发挥氯苄基的优势而抑制其劣势,通

过适当控制两者比例,以获得增透和增刚效果俱佳的复合成核剂。复合成核剂 E6 就基本具备了这样的能力。我们将继续进行重复实验和优化试验,以确定复合醛的最佳比例。

5 结论

1) 以对甲基苯磺酸为催化剂,以甲基苯甲醛与对氯苯甲醛组成的混合醛和山梨醇为原料,合成了系列化学复合山梨醇缩醛类成核剂。

2) 化学复合成核剂的结构与混合醛中各组分之比密切相关。该复合成核剂的熔点随原料中对甲基苯甲醛与对氯苯甲醛的摩尔比的增大而逐步提高。

3) 该类复合成核剂用于 PP 的成核改性,同时具有增透和增刚的功能,具有很好的应用价值。

参考文献 (References)

- [1] 赵桂良, 石勤智, 史建公, 等. 聚丙烯复合成核剂研发进展 [J]. 合成树脂与塑料, 2008, 25(2): 79-84.
Zhao Guiliang, Shi Qinzhi, Shi Jiangong, et al. China Synthetic Resin and Plastics, 2008, 25(2): 79-84.
- [2] 赵桂良, 石勤智, 史建公, 等. 山梨醇缩醛类聚丙烯成核剂合成研究进展[J]. 中外能源, 2008, 13(1): 90-98.
Zhao Guiliang, Shi Qinzhi, Shi Jiangong, et al. Siono-Global Energy, 2008, 13(1): 90-98.
- [3] 史建公, 刘志坚, 张敏宏, 等. 化学复合山梨醇缩醛成核剂的合成及应用[J]. 合成树脂与塑料, 2009, 26(4): 36-40.
Shi Jiangong, Liu Zhijian, Zhang Minhong, et al. China Synthetic Resin and Plastics, 2009, 26(4): 36-40.
- [4] 史建公, 卢冠忠, 曹钢, 等. 用 XRD 法研究 MCM-22 分子筛的逐级放

大合成[J]. 光谱学与光谱分析, 2007, 27(5): 1032-1035.

Shi Jiangong, Lu Guanzhong, Cao Gang, et al. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2007, 27(5): 1032-1035.

- [5] Shepard T A, Delsorbe C R, Louth R M, et al. Self-organization and polyolefin nucleation efficacy of 1,3,2,4-di-P-methylbenzylidene sorbitol [J]. J Polym Sci Part B: Polym Phys, 1997, 35(16): 2617-2628.

- [6] 于涛, 曲广森, 丁伟. 1,3-2,4-二亚(对乙基)苄基山梨醇的合成[J]. 化工科技, 2006, 14(1): 21-23.

Yu Tao, Qu Guangmiao, Ding Wei. Science & Technology in Chemical Industry, 2006, 14(1): 21-23.

- [7] 朱忠丽, 董相廷, 金鹰泰. 二亚苄基山梨醇的合成[J]. 长春光学精密机械学院学报, 2001, 24(4): 28-31.

Zhu Zhongli, Dong Xiangting, Jin Yingtai. Journal of Changchun Institute of Optics and Fine Mechanics, 2001, 24(4): 27-31.

- [8] 小林稔明, 酒井镇美. 含有聚烯烃树脂和成核剂的聚烯烃树脂组合物: 中国, CN1324887A[P]. 2001.

Toshimei Ohayashi, Shigyoshi Sakai. Polyolefin resin composition containing polyolefin resin and nucleation agent: China, CN1324887A[P]. 2001.

- [9] 小林稔明, 酒井镇美. 山梨醇二缩醛六方晶体及含有它们的树脂成核剂: 中国, CN1080722C[P]. 2002.

Toshimei Ohayashi, Shigyoshi Sakai. Hexagonal diacetal crystal, nucleating agent contg. the crystal, polyolefin resin composition contg. the crystal, molded articles of the composition, process for molding same: China, CN 1080722C[P]. 2002.

(责任编辑 岳臣)



中国科协全力打造《科技导报》，使之成为中国的Science和Nature，并与全国科技界一起使中国从科技大国走向科技强国。

中国精品科技期刊，中文核心期刊，中国科技论文统计源期刊（中国科技核心期刊），中国科学引文数据库源期刊。美国CA, CSA, Ulrich收录期刊，波兰IC收录期刊，英国SA/INSPEC, CABI收录期刊。

欢迎投稿 欢迎订阅

《科技导报》是以发表国内外科学技术各领域原创性学术论文为主的综合性学术刊物，快速报道国内外重大科技新闻，全方位、高密度、大容量提供各类科技信息。主要读者对象为高等学校和科研院所自然科学领域科研一线人员及研究生。《科技导报》是一本特别适合博士生、博士后、副教授以上人员个人阅读的学术刊物。

根据中国科协的要求，本着“三服务，一加强”的宗旨，《科技导报》真诚地希望能为各全国学会提供更周到的服务。2009年开始，《科技导报》为举办年会和大型国际学术会议的全学会刊登整页广告提供优惠服务。欢迎各全国学会及时把会议信息告知本刊编辑部。

《科技导报》(半月刊) 2010年定价为15.00元/册，全年定价360.00元，全国各地邮局均可订阅，邮发代号2-872。

中国科协所属全国学会个人会员订刊8折优惠。

联系地址：北京市海淀区学院南路86号
科技导报社 (100081)

出版发行部

订刊电话：010-62194182

传 真：010-62118198

联 系 人：华起新

订刊信箱：kjdb@cast.org.cn

编辑部

联 系 人：严佳君

联系电话：010-62173594

电子信箱：yanjiajun@cast.org.cn