

# 聚丙烯 2500H 助剂配方优化研究

焦旗, 田广华, 罗春桃

(神华宁夏煤业集团煤炭化学工业公司研发中心, 宁夏银川 750411)

**摘要:**通过优化设计聚丙烯 2500H 助剂配方中的抗氧化剂和滑石粉添加量,考察了采用不同助剂配方对聚丙烯 2500H 的化学性能、抗热氧化性能和其他基本物理性能的影响。结果表明:优化后的助剂配方中,抗氧化剂 1010 添加量为 600  $\mu\text{g/g}$ ,抗氧化剂 168 添加量为 600  $\mu\text{g/g}$ ,滑石粉添加量 300  $\mu\text{g/g}$  的助剂配方为最优配方。采用该配方在保证聚丙烯 2500H 基本物性的条件下,可以降低助剂添加量,节约产品生产成本。

**关键词:**聚丙烯;抗氧化剂;滑石粉;性能

**中图分类号:**TQ325.1+4

**文献标志码:**A

**文章编号:**0253-4320(2014)11-0099-04

## Optimization of additive formulation of polypropylene 2500H

JIAO Qi, TIAN Guang-hua, LUO Chun-tao

(R&D Center of Shenhua Ningxia Coal Group Coal Chemical Industry Company, Yinchuan 750411, China)

**Abstract:** The effect of different additive formulations on the mechanical properties, thermal oxidation resistance properties and other physical properties of polypropylene 2500H is studied by optimizing the additive formulation of polypropylene 2500H. The optimal additive formulation can be obtained under the following conditions: 600  $\mu\text{g/g}$  of antioxidant 1010 and 168 300  $\mu\text{g/g}$  of talcum powder. To ensure the basic properties of 2500H conditions by using this formulation, the reduction of additives is beneficial to the cost-saving production.

**Key words:** polypropylene; antioxidant; talcum powder; properties

聚丙烯 2500H 是神华宁夏煤业集团煤炭化学工业分公司生产的抗冲共聚聚丙烯牌号之一,该产品自生产并投放市场以来,下游加工用户整体反映良好。为进一步提升公司产品质量,降低生产成本,增强产品市场竞争力,对公司生产的聚丙烯产品助剂配方优化的研究工作显得越发重要和迫切。对于聚丙烯等大宗原料生产企业而言,助剂配方的优化不仅可以改善产品性能,而且还可以节约生产成本。

笔者针对聚丙烯 2500H 原生产配方进行助剂配方优化研究,分别对抗氧化剂和滑石粉添加量进行了配方优化设计,确定了多组助剂配方,研究了不同助剂配方对聚丙烯 2500H 性能的影响,确定了优化后的最佳助剂配方。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料

聚丙烯粉料:2500H(简称 PP),神华宁夏煤业集团煤炭化学工业分公司提供;抗氧化剂 1010(简称 1010)、抗氧化剂 168(简称 168)、硬脂酸钙(简称 Cast)、滑石粉(简称 Ta),均由山东临沂三丰化工有限公司提供。

### 1.2 实验仪器

混料机,RRM MINI II型,德国 J. ENGELSMANN AG 公司生产;双螺杆挤出机,ZSK26K10.6 型,科倍隆

(上海)有限公司生产;注塑机,BT80V-II 型,博创机械股份有限公司生产;熔融指数仪,MFI-2322 型,承德金建检测仪器有限公司生产;差示扫描量热仪(DSC),200F3 型,德国耐驰生产;万能材料试验机,5966 型,美国 INSTRON 公司生产;简支梁冲击仪,9050 型,CEAST 公司生产;偏光显微镜(POM),MicroPublisher-3.3RTV 型,日本 OLYMPUS 公司生产;密度仪,RB2000 型,美国 INSTRON 生产;黄指仪,LabScan XE 型,Hunterlab 公司生产。

### 1.3 实验配方设计及制样方法

将称量的 PP 和助剂按照配方表 1 和表 2 所示的添加量添加到混料机充分混匀,加入双螺杆挤出机挤出造粒,对样品进行干燥处理,用注塑机制备测试样条;不同配方样品编号,依次对应不同配方编号。

表 1 滑石粉不同添加量的助剂配方(1010/168/CaSt/Ta)

编号	质量分数/( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )			
	1010	168	Cast	Ta
1#	700	700	1000	0
2#	700	700	1000	100
3#	700	700	1000	200
4#	700	700	1000	300
5#	700	700	1000	400

续表

编号	质量分数/( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )			Ta
	1010	168	Cast	
6 <sup>#</sup>	700	700	1000	500
7 <sup>#</sup>	700	700	1000	600
8 <sup>#</sup>	700	700	1000	700
9 <sup>#</sup>	700	700	1000	800
10 <sup>#</sup>	700	700	1000	900

表 2 抗氧剂不同配比的助剂配方 (1010/168/CaSt)

编号	质量分数/( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )		
	1010	168	Cast
11 <sup>#</sup>	600	1200	1000
22 <sup>#</sup>	700	1400	1000
33 <sup>#</sup>	800	1600	1000
44 <sup>#</sup>	900	1800	1000
55 <sup>#</sup>	600	600	1000
66 <sup>#</sup>	700	700	1000
77 <sup>#</sup>	800	800	1000

#### 1.4 实验测试方法

熔融指数 (MFR) 按 GB/T 3682—2000 标准测试;氧化诱导期 (OIT) 按 GB/T 19466. 6—2006 标准测试;结晶温度按 GB/T 19466. 3—2004 标准测试;拉伸屈服应力 (50 mm/min) 按 GB/T 1040. 2—2006

标准测试;弯曲强度及弯曲模量按 GB/T 9341—2008 标准测试;简支梁缺口冲击按 GB/T 1043. 1—2008 标准测试;密度按 GB/T 1033—1986 标准测试;黄色指数按 GB/T 2409—1980 标准测试。

偏光显微镜 (POM) 进行样品拍照:取 2~3 粒聚丙烯粒料,通过热压型制样机制备膜样。将膜样放置其中,安放在 POM 载物台进行预处理,对样品快速升温至 200℃,保温 5 min,消除热历史,以 5℃/min 的速度冷却至 110℃,等温结晶后,进行拍照。

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 滑石粉不同添加量的助剂配方对 2500H 性能影响

为了对聚丙烯 2500H 助剂配方进行优化,考察了滑石粉不同添加量的助剂配方对 2500H 基本性能和结晶形态的影响,从 PP 综合性能和生产成本角度考虑,优化了滑石粉添加量。

#### 2.1.1 不同配方聚丙烯 2500H 物性分析

滑石粉不同添加量的 PP 基本物性如表 3 所示。从表 3 可知,滑石粉不同添加量的助剂配方对聚丙烯 2500H 的密度、熔融指数、常温和低温冲击性能、拉伸强度、断裂伸长率等基本物性的影响不大;但 1<sup>#</sup>样品弯曲模量和结晶温度均最低,其余样品弯曲模量和结晶温度较高,这是因为滑石粉在 PP 中起

(上接第 98 页)

- [5] Jones H A, Taylor H S. The reduction of copper oxide by carbon monoxide and the catalytic oxidation of carbon monoxide in the presence of copper and copper oxide[J]. The Journal of Physical Chemistry, 1923, 27(7): 623-651.
- [6] 叶丽萍,詹俊荣,张荣,等. CuO-ZnO-ZrO<sub>2</sub> 催化剂的还原性能及其低温 CO 催化氧化性能[J]. 精细化工, 2012, 29(11): 1066-1071.
- [7] 梁飞雪,朱华青,秦张峰,等. 一氧化碳低温催化氧化[J]. 化学进展, 2008, 20(10): 1453-1464.
- [8] Nasr-Allah M Deraz. Surface and catalytic properties of Cu/Zn mixed oxide catalysts[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2001, 190: 251-260.
- [9] Zheng X C, Wu S H, Wang S P, et al. The preparation and catalytic behavior of copper-cerium oxide catalysts for low-temperature carbon monoxide oxidation[J]. Applied Catalysis A: General, 2005, 283: 217-223.
- [10] Zheng X C, Wang S P, Wang S R, et al. Copper oxide catalysts supported on ceria for low-temperature CO oxidation[J]. Catalysis Communications, 2004, 5: 729-732.

- [11] 郑修成,张晓丽,王淑荣,等. 不同 CuO/CeO<sub>2</sub> 催化剂上低温氧化反应[J]. 催化学报, 2005, 26(11): 971-976.
- [12] Matsumura Y, Ishibe H. Effect of zirconium oxide added to Cu/ZnO catalyst for steam reforming of methanol to hydrogen[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2011, 345(1/2): 44-53.
- [13] Luo M F, Song Y P, Lu J Q, et al. Identification of CuO species in high surface area CuO-CeO<sub>2</sub> catalysts and their catalytic activities for CO oxidation[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2007, 111(34): 12686-12692.
- [14] Martínez-Arias A, Gamarrá D, Fernández-García M, et al. Redox-catalytic correlations in oxidised copper-ceria CO-PROX catalysts[J]. Catalysis Today, 2009, 143(3/4): 211-217.
- [15] 曹建亮. 用于一氧化碳低温氧化的负载型和复合型氧化铜基多孔纳米催化剂体系[D]. 天津:南开大学博士论文, 2009.
- [16] Oguchi H, Kanai H, Utani K, et al. Cu<sub>2</sub>O as active species in the steam reforming of methanol by CuO/ZrO<sub>2</sub> catalysts[J]. Applied Catalysis A: General, 2005, 293: 64-70.
- [17] Morales F, Viniestra M, Arroyo R, et al. CO oxidation over CuO/ZrO<sub>2</sub> catalysts: Effect of loading and incorporation procedure of CuO[J]. Materials Research Innovations, 2004, 14: 183-188. ■

表3 滑石粉不同添加量的PP基本物性

测试项目	1 <sup>#</sup>	2 <sup>#</sup>	3 <sup>#</sup>	4 <sup>#</sup>	5 <sup>#</sup>	6 <sup>#</sup>	7 <sup>#</sup>	8 <sup>#</sup>	9 <sup>#</sup>	10 <sup>#</sup>
密度/(g·cm <sup>-3</sup> )	0.89	0.89	0.89	0.89	0.89	0.89	0.89	0.90	0.90	0.90
熔融指数/[g·(10 min) <sup>-1</sup> ]	1.7	1.5	1.5	1.6	1.5	1.6	1.6	1.5	1.7	1.5
常温冲击/(kJ·m <sup>-2</sup> )	56.6	57.3	58.8	54.4	58.1	55.3	61.6	56.5	56.1	58.3
低温冲击/(kJ·m <sup>-2</sup> )	8.6	8.4	8.6	8.3	8.4	8.2	8.5	8.1	8.1	8.4
弯曲模量/MPa	956	993	989	1002	1014	1019	1015	1011	1016	1032
拉伸强度/MPa	22.5	23.0	23.0	23.2	23.2	23.0	22.8	22.9	23.2	23.2
断裂伸长率/%	508	481	483	511	521	498	473	456	476	448
结晶温度/℃	111	116	116	116	116	116	117	117	117	118

注:常温冲击样条全部未断裂。

成核剂作用,滑石粉使得聚丙烯晶体结构及结晶动力学参数发生变化,提高了聚丙烯的力学性能和结晶温度<sup>[1-3]</sup>。

### 2.1.2 不同配方聚丙烯2500H结晶形态

滑石粉不同添加量的PP偏光结晶照片如图1所示,放大倍数均为200倍。其中,1<sup>#</sup>样品未添加成核剂滑石粉,2<sup>#</sup>~10<sup>#</sup>样品均添加了不同质量分数的滑石粉。从图1可见,1<sup>#</sup>样品球晶较大,晶型完整,具有PP典型的黑十字消光图像;2<sup>#</sup>~10<sup>#</sup>样品由于添加了成核剂滑石粉,样品球晶尺寸细碎,球晶边界模糊,有文献报道称成核剂能极大减小球晶尺寸,有利于改进样品光学和冲击性能,刚性和强度也能得到相应的改善<sup>[4]</sup>。另外,成核剂还有助于提高结晶速度,改善结晶性能,提高样品的加工性能。

### 2.2 抗氧剂不同配比的助剂配方对2500H性能影响

考察抗氧剂不同配比的助剂配方对2500H性能影响,不仅要针对不同助剂配方样品进行基本物性的测试,而且还需要对多次挤出造粒的样品进行熔融指数和黄色指数综合评判<sup>[5-6]</sup>。随着抗氧剂体系在聚丙烯中质量分数的增加,聚丙烯的热氧稳定性提高,但超过一定质量分数时,聚丙烯抗氧化性能的提高不明显,因此,在应用过程中,应根据需求及成本确定抗氧体系及配比<sup>[7]</sup>。

抗氧剂不同配比的2500H物性测试数据如表4所示。从表4可知,抗氧剂不同配比的助剂配方对聚丙烯2500H的熔融指数、常温和低温冲击性能、弯曲模量、拉伸强度、断裂伸长率的性能影响均不大,基本物性处于相当的水平。

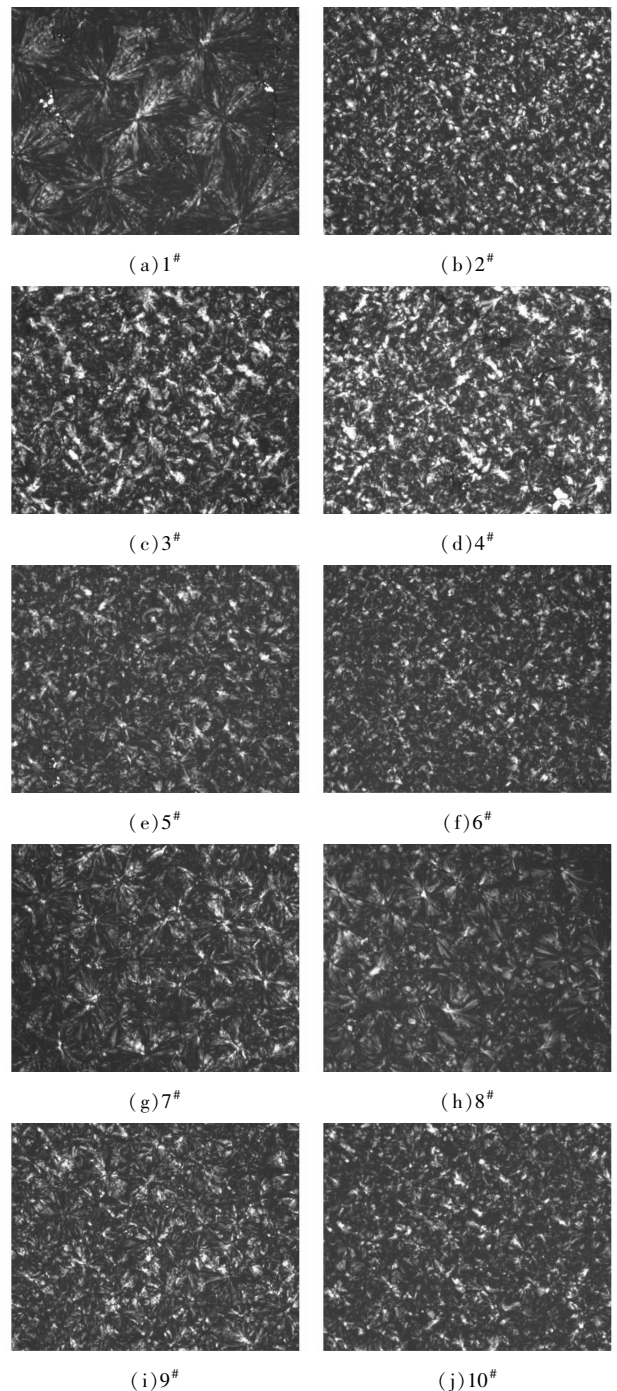


图1 滑石粉不同添加量的PP偏光结晶形态(200X)

表4 抗氧剂不同配比的PP基本物性

测试项目	11 <sup>#</sup>	22 <sup>#</sup>	33 <sup>#</sup>	44 <sup>#</sup>	55 <sup>#</sup>	66 <sup>#</sup>	77 <sup>#</sup>
熔融指数/[g·(10 min) <sup>-1</sup> ]	1.8	1.7	1.8	1.6	1.7	1.7	1.7
常温冲击/(kJ·m <sup>-2</sup> )	55.4	57.5	56.9	60.3	57.4	55.2	56.6
低温冲击/(kJ·m <sup>-2</sup> )	8.5	8.5	8.5	8.7	8.5	8.8	8.6
弯曲模量/MPa	883	852	830	840	852	853	856
拉伸强度/MPa	22.4	22.5	23.9	24.5	22.8	24.0	22.5
伸长率/%	513	495	529	527	503	518	508
氧化诱导期/min	17.2	14.4	16.0	16.7	14.2	15.2	16.0

注:常温冲击样条全部未断裂。

氧化诱导期是评价材料在成型加工、储存和使用过程中耐热老化性能的指标。从表 4 可知,抗氧剂不同配比的 2500H 的所有样品氧化诱导期时间均 >14 min,所有样品均具备较好的抗热老化能力,满足较为苛刻的聚丙烯加工应用要求。

### 2.3 抗氧剂不同配比的 2500H 抗黄变能力对比

5 次挤出的 PP 熔融指数如表 5 所示。从表 5 可以看出,经过 5 次挤出的抗氧剂不同配比的 2500H 熔融指数均有不同程度的升高,其中采用助剂配方 11<sup>#</sup>和 22<sup>#</sup>的 2 个样品的熔融指数变化最明显,抗热氧化能力较弱;而采用助剂配方 33<sup>#</sup>、44<sup>#</sup>、55<sup>#</sup>、66<sup>#</sup>和 77<sup>#</sup>的 5 个样品的熔融指数变化相对较小,抗热氧化能力较强。

表 5 5 次挤出的 PP 熔融指数

	[g·(10 min) <sup>-1</sup> ]						
编号	11 <sup>#</sup>	22 <sup>#</sup>	33 <sup>#</sup>	44 <sup>#</sup>	55 <sup>#</sup>	66 <sup>#</sup>	77 <sup>#</sup>
第 1 次挤出	1.8	1.7	1.8	1.6	1.7	1.7	1.7
第 2 次挤出	2.1	2.1	1.9	1.9	1.9	2.0	2.0
第 3 次挤出	2.5	2.3	2.1	2.0	2.1	2.1	2.1
第 4 次挤出	3.0	2.6	2.2	2.1	2.1	2.3	2.3
第 5 次挤出	3.3	2.8	2.3	2.2	2.3	2.5	2.4

5 次挤出的 PP 黄色指数如表 6 所示。从表 6 可以看出,经过 5 次挤出的抗氧剂不同配比的 2500H 黄色指数均有不同程度的增加,其中采用助剂配方 11<sup>#</sup>、22<sup>#</sup>和 33<sup>#</sup>的 3 个样品的黄色指数变化最为明显,抗热氧化能力较弱;而采用助剂配方 44<sup>#</sup>、55<sup>#</sup>、66<sup>#</sup>和 77<sup>#</sup>的 4 个样品的黄色指数变化较小,抗热氧化能力较强,抗氧化体系稳定。

表 6 5 次挤出的 PP 黄色指数

编号	11 <sup>#</sup>	22 <sup>#</sup>	33 <sup>#</sup>	44 <sup>#</sup>	55 <sup>#</sup>	66 <sup>#</sup>	77 <sup>#</sup>
第 1 次挤出	1.2	1.4	1.7	2.1	0.8	1.5	1.6
第 2 次挤出	6.2	6.0	4.6	5.7	4.4	4.7	5.1
第 3 次挤出	10.1	9.1	6.8	7.7	6.9	7.1	7.4
第 4 次挤出	13.9	11.6	10.5	9.8	9.1	9.6	9.5
第 5 次挤出	16.2	13.8	14.3	12.1	11.5	11.9	11.2

由 5 次挤出样品的熔融指数和黄色指数可知,

采用助剂配方 11<sup>#</sup>、22<sup>#</sup>和 33<sup>#</sup>的 2500H 抗氧化能力较弱,而采用助剂配方 44<sup>#</sup>、55<sup>#</sup>、66<sup>#</sup>和 77<sup>#</sup>的 2500H 抗氧化能力较强。

### 3 结论

(1)滑石粉不同添加量的助剂配方对聚丙烯 2500H 基本物性影响变化不大;但未加滑石粉的样品弯曲模量和结晶温度均最低,其余样品弯曲模量和结晶温度较高。

(2)未添加滑石粉样品球晶较大,晶型完整,具有 PP 典型的黑十字消光图像;其余样品球晶尺寸细碎,球晶边界模糊。

(3)抗氧剂不同配比的聚丙烯 2500H 基本物性相当。但经 5 次挤出后,测试样品熔融指数和黄色指数发现,44<sup>#</sup>、55<sup>#</sup>、66<sup>#</sup>和 77<sup>#</sup>的 PP 抗氧化能力较强。

(4)从保证聚丙烯 2500H 产品性能和节约助剂配方等方面综合考虑,优化后的聚丙烯 2500H 助剂配方为:抗氧 1010 添加量为 600 μg/g,抗氧剂 168 添加量为 600 μg/g,硬脂酸钙添加量为 1 000 μg/g,滑石粉添加量为 300 μg/g。

### 参考文献

- [1] Urushihara T, Okada K, Watanabe K, *et al.* Acceleration mechanism of nucleation of polymers by nano-sizing of nucleating agent[J]. *Polymer Journal*, 2007, 39(1): 55-64.
- [2] Papageorgiou G Z, Achilias D S, Bikiaris D N, *et al.* Crystallization kinetics and nucleation activity of filler in polypropylene/surface-treated SiO<sub>2</sub> nanocomposites [J]. *Thermochimica Acta*, 2005, 427(1/2): 117-128.
- [3] 费正东. 混杂改性聚丙烯热氧老化及机理研究[D]. 浙江: 浙江工业大学, 2007: 28-29.
- [4] Nello Pasquini, 胡友良, 等译. 聚丙烯手册(第二版)[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008: 129-131.
- [5] 朱永国, 王文举, 黄东华. 抗氧剂 736 的制备及其在聚丙烯树脂中的应用[J]. *塑料工业*, 2009, 37(5): 50-51.
- [6] 刘英俊, 牟方春. 复合抗氧剂 QS215 在聚丙烯加工中抗热氧老化效果研究[J]. *塑料*, 1995, 24(5): 41-45.
- [7] 李志强, 许普, 李秀洁, 等. 聚丙烯抗氧剂体系康热氧化系能的研究[J]. *石油化工*, 2005, 34(增刊): 658-659. ■

### 阿克苏诺贝尔汽车修补漆生产基地在华落成投产

阿克苏诺贝尔 2014 年 10 月 24 日宣布,其位于江苏常州的汽车修补漆生产基地正式投入运营。常州新厂是阿克苏诺贝尔在中国运营的第 30 个生产基地。

该厂拥有最先进的生产工艺,将主要生产汽车修补漆,品

牌包括新劲、莱顺及福莱姆,每年增加产能约 2 500 万 L。继 2010 年成功收购常州福莱姆汽车涂料有限公司之后,新厂的建成投产将进一步加强阿克苏诺贝尔在中国汽车修补漆市场及商用车原始设备制造(OEM)市场的领导地位。(丁宁)