

改性聚丙烯的炭黑着色特性研究

阳范文 肖 鹏

(金发科技股份有限公司产品研发中心,广州 510520)

摘要 系统研究了增韧剂、填料和成核剂对炭黑着色聚丙烯(PP)黑度的影响。结果表明,随着增韧剂含量增加,L值增大,黑度变差,添加增韧剂对配高黑度颜色不利,增韧剂对黑度的影响与注射过程中产生的皮芯结构有关;填料对黑度的影响不大,但用量过多会降低表面光泽度;成核剂的加入提高了结晶温度,注射过程中表层熔体更易硬化,抑制了炭黑向芯层迁移,表层炭黑含量比纯PP高,吸收光线能力增强,L值变小,黑度增加。

关键词 增韧剂 成核剂 改性聚丙烯 炭黑着色

聚丙烯(PP)改性材料具有综合性能优良、性价比高、成型加工方便,广泛应用于汽车、家电、日用品等领域。有关增韧、填充改性PP的研究很多,主要集中在增韧剂或填料对其力学性能、性价比或成本等方面的影响^[1-2]。增韧剂主要通过诱发银纹或剪切带消耗冲击能力以改善冲击强度,其一般以分散相的形式分散在基体树脂中形成“海-岛”结构^[3-6]。然而,有关改性PP着色性能研究很少。生产实践中发现增韧剂和成核剂等组分对着色有一定影响,特别是客户要求配制高亮度、高黑度产品(如制备电饭煲外壳、微波炉外壳、风扇配件等)时,不同厂家生产的改性PP黑度差异较大。可能由于客户采用不同厂家的材料存在一定的色差,采用的黑种不同以及增韧剂的影响也比较大造成的。

笔者主要研究了增韧剂、成核剂和填料等组分对高亮度、高黑度改性PP产品着色特性的影响,探讨了影响着色性能的内在因素,为配方设计和生产应用提供理论指导。

1 实验部分

1.1 原材料

PP、增韧剂、填料、成核剂、黑种、抗氧化剂和润滑剂均为市售。

1.2 主要设备、仪器

电脑测色仪:Color Eye 7000A型,日本X-rite公司;

表面光泽计:Micro-TRI-gloss 4430型,德国BYK Gardner公司;

差示扫描量热(DSC)仪:DSC2003F3型,德国NETSCH公司;

双螺杆挤出机:SHJ-30型,南京瑞亚高聚物装备有限公司;

注塑机:HTB80型,宁波海天机械有限公司。

1.3 试样制备

固定PP质量分数80%,分别改变增韧剂、成核剂和填料用量,采用双螺杆挤出机挤出造粒,采用注塑机注塑标准色板。

1.4 性能测试

黑度:采用电脑测色仪测定L值和b值进行表征,每个样品取5块色板进行测试,结果取平均值;L值越小,黑度越好;b值越小,越偏蓝相;

表面光泽度:采用表面光泽计进行测试,每个试样取5块色板进行测试,结果取20°的平均值;

DSC分析:取8~10 mg试样,在N₂气氛中以10℃/min升温速率从50℃升温至200℃,再以10℃/min降温速率降温至50℃,测试2个循环,记录熔融和结晶曲线。

2 结果与讨论

2.1 增韧剂对黑度和表面光泽度的影响

增韧剂用量对黑度和表面光泽度的影响见图1和图2。由图1可知,随着增韧剂用量增加,L值增加;当其质量分数达到5%时,L值增加了1个单位。b值的变化呈现先减小再增加,再减少的趋势,但变化幅度不大;与未增韧配方相比,当质量分数超过5%时,色相有偏黄的倾向。

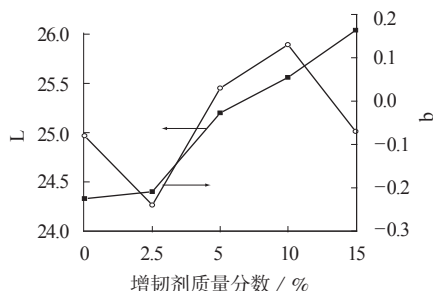


图1 增韧剂用量对L值和b值的影响

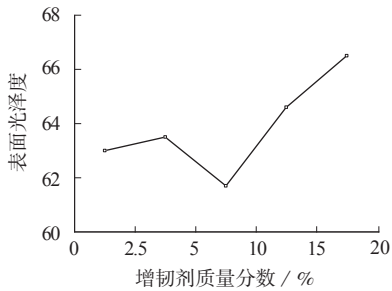


图 2 增韧剂用量对表面光泽度的影响

由图 2 可知, 增韧剂用量对表面光泽度的影响较小, 当其质量分数大于 10% 时, 表面光泽度略有增加。

2.2 填料对黑度和表面光泽度的影响

填料用量对黑度和表面光泽度的影响见图 3、图 4。由图 3 可知, 随着填料用量增加, L 值和 b 值缓慢增加, 说明填料的用量对黑度的影响比较小, 填料质量分数在 10% 左右时, 对黑度基本没有影响。由图 4 可知, 随着填料用量增加表面光泽度略有降低, 下降幅度不大; 当其质量分数小于 10% 时, 对表面光泽度的影响几乎可以忽略。

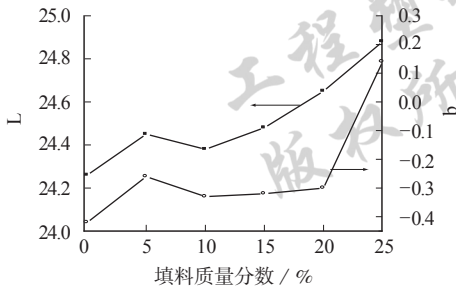


图 3 填料用量对 L 值和 b 值的影响

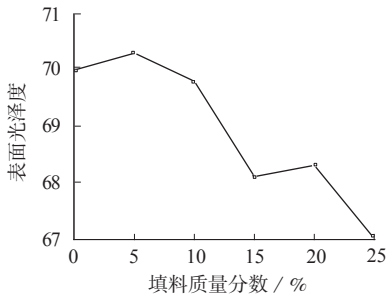


图 4 填料用量对表面光泽度的影响

2.3 成核剂对黑度和表面光泽度的影响

选择三种不同类型的成核剂, 其中 1[#] 配方不添加成核剂, 2[#] 和 4[#] 为有机磷酸酯类成核剂、3[#] 为山梨醇类成核剂、5[#] 为无机成核剂, 不同成核剂对黑度和表面光泽度的影响见图 5 和图 6。

由图 5 可知, 不同成核剂对黑度的影响不同, 无机成核剂的成核效果较差, 对提高黑度没有帮助; 山

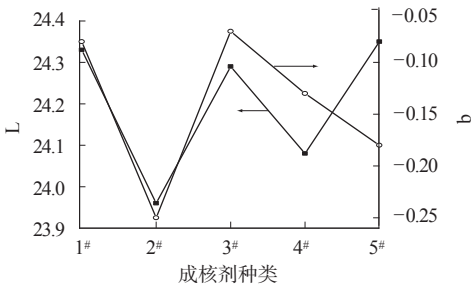


图 5 成核剂对 L 值和 b 值的影响

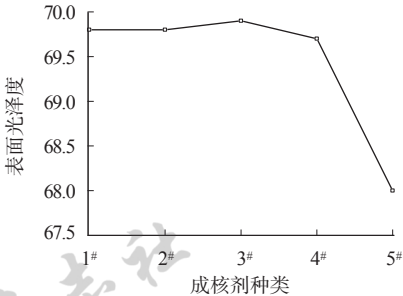


图 6 成核剂对表面光泽度的影响

梨醇类成核剂在于细化晶粒尺寸, 黑度略有提高。由图 6 可知, 有机磷酸酯类成核剂不仅能细化晶粒尺寸, 还能有效提高结晶度, 黑度明显提高; 添加无机成核剂时表面光泽度略有降低, 其它成核剂对表面光泽度基本没有影响。

为了对比各种成核剂对结晶性能的影响, 对上述试样进行 DSC 分析, 结果见图 7。由图 7 可知, 添加成核剂后, 结晶温度向高温方向偏移, 结晶峰变窄、变尖锐。相对 1[#] 结晶温度, 黑度最好的 2[#] 和 4[#] 提高约 12℃, 3[#] 提高 10℃, 而 5[#] 提高约 4℃, 说明无机类成核剂的成核效果不佳, 有机磷酸酯类成核剂的成核效果良好。

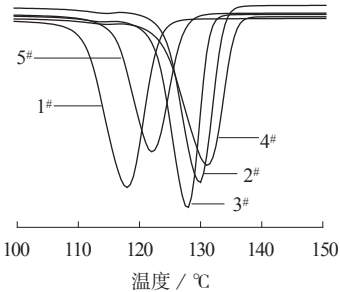
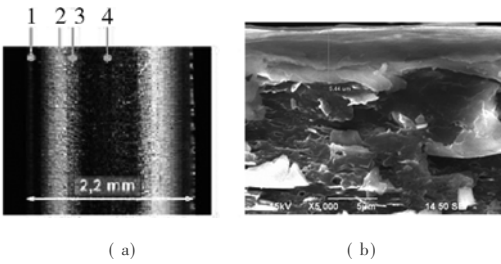


图 7 成核剂对结晶温度的影响

2.4 聚集态结构对黑度的影响机理探讨

有关研究表明^[7-8], 对于多组分的聚合物共混体系, 在注射成型过程中往往形成皮芯结构, 即在注射成型过程中, 由于表皮层和芯层的冷却速度不同、剪切力差异大, 导致表皮层的组分、形态结构与芯层存在差异, 如图 8 所示。



a—注塑片; b—PP/滑石粉/POE 共混体系 SEM 照片

图8 注塑件皮芯结构的 SEM 照片

图8a是一个厚度2.2 mm的注塑片,与笔者实验用注塑色板相似,可以分为典型的4个层次区域,从外到里依次是:皮层、取向芯层、过渡区、非取向芯层。这一现象从图8b进一步得到证实,图8b中约有5 μm厚度的皮层,断面孔洞很少,说明皮层中滑石粉和热塑性弹性体(POE)的含量较低;中间区域可以清晰地观察到很多滑石粉和POE脱离后留下的不规则的孔洞,说明芯层中滑石粉和POE的含量高于皮层。

本研究体系中含有PP、增韧剂、填料、炭黑等成分,组成与图8中所述成分和结构相似,即熔融共混过程中增韧剂、填料和炭黑分散在PP基体中形成“海-岛”结构,在注射过程中同样会存在皮芯现象,其聚集态形态结构示意图用图9表示。

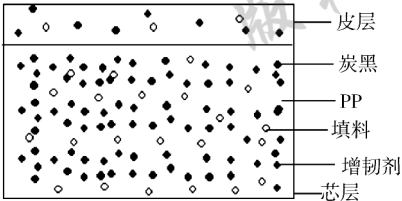


图9 增韧填充改性PP的聚集态结构示意图

炭黑着色的基本原理是炭黑以微细颗粒状分散在PP树脂中,通过吸收可见光而赋予制品黑色;吸收入射光的能力越强,L值越小、黑度越好。当体系中含有炭黑时,理想的状态是炭黑均匀地分散在基体树脂中。由于皮芯效应的存在,注塑件一个很薄的表层中炭黑含量比中间部位低,入射光线必须透过皮层并遇到炭黑时才能吸收入射光。当共混体系中含有增韧剂时,由于增韧剂的折射率存在差异,当不添加填料和炭黑时,可以直观地看到透明度下降,即光线不容易透过塑料基体,皮层的透明度下降,意味着部分入射光不能被皮层下面的炭黑吸收,而以反射光的形式发生反射,测色仪或肉眼观察到的反射光变强,表现为L值增加、黑度变差。随着增韧剂含量增加,皮层中增韧组分含量增大,透明度下降

越多,入射光越难被皮层下面的炭黑吸收,L值增加越多、黑度下降越大。

通过上述分析,可以推测注射成型过程中,多相共混体系中表层的分散相有向低剪切速率、低温度梯度的芯层迁移的趋势。对于采用炭黑着色改性PP,由于炭黑以颗粒状分散在PP基体中,在注射过程中,其同样有向芯层迁移的趋势,结果会导致表层炭黑含量降低,吸收光线能力下降,L值增大,黑度变差。根据图7分析可知,成核剂的加入提高了PP的结晶温度,意味着表层的熔体在流动过程中更易硬化,抑制了炭黑向芯层的迁移。与未添加成核剂的配方相比,表层炭黑含量增加,吸收光线能力增大,L值变小,黑度增加。

2.5 实际应用情况

随着市场竞争的加剧,一些客户开始实行产品差异化战略,即通过独特的颜色和外观设计提升产品的市场竞争能力。当客户要求配制高亮度和高黑度产品时,发现增韧剂和成核剂等组分对材料的着色特性有一定的影响。考虑到采购的方便和供货安全,对于同一种材料客户一般有两家以上的供应商,不同供应商生产的改性PP黑度存在一定的差异,造成最终制品的颜色存在色差,对客户的生产 and 品质管控造成了一定的困难。

通过调整色粉配方可以解决以上问题。由于改性PP材料中配方比较复杂,影响因素较多,当某种材料采购不到必须采取替换措施时,颜色又出现了偏差,类似问题的反复出现对改性材料生产企业及其客户造成了诸多不便。根据上述研究结论优化原配方,将增韧剂质量分数从7%降低到3%、添加质量分数为0.2%的成核剂,新老配方及其它公司生产的黑色改性PP外观性能对比见表1。

表1 配方优化前后的外观性能比较

项 目	L	a	b	总色差	光泽度
客户标准	24.60	0.05	-0.20	≤0.5	≥62
老配方	25.36	0.07	0.13	0.48	62.2
新配方	24.56	0.06	-0.11	0.10	67.5
其它公司样品	25.43	0.07	0.12	0.75	62.7

由表1可知,优化后的新配方与客户标准非常接近,特别是L值比原配方降低了0.8,黑度明显提高,色相与客户标准更加接近,表面光泽度也明显提高。

3 结论

(1) 随着增韧剂用量增加,L值增大,黑度变差,添加增韧剂对PP高黑度颜色是不利的。

(2) 填料对黑度的影响不大,但其添加量过多会影响表面光泽度。

(3) 成核剂的加入能有效提高结晶温度,结晶温度提高越多,黑度越好。

(4) 增韧剂对黑度的影响与注射过程中产生的皮芯结构有关,增韧剂与基体树脂的折射率不同,用量增加会降低皮层的透明度,入射光难以被皮层下面的炭黑吸收,导致 L 值增大、黑度降低。

(5) 成核剂的加入提高了结晶温度,注射过程中表层熔体更易硬化,抑制了炭黑向芯层迁移,与纯 PP 相比,表层炭黑含量增加,吸收光线能力增强, L 值变小,黑度增加。

参考文献

[1] 刘俊,李平江.聚丙烯的改性研究进展[J].广东化工,2010,37(1):66-67,38.

[2] Li D M,Zheng W G. Integral facture toughness of PP/CaCO₃ composites[J]. Journal of Materials Science, 1994, 29 (14) : 3 754 - 3 758.

[3] 毛立新,高翔,李森,等.茂金属聚烯烃弹性体增韧聚丙烯的研究[J].北京化工大学学报,2003,30(1):24-28.

[4] 苏家凯.POE 增韧改性聚丙烯复合材料的制备.塑料制造[J].2010(3):65-67.

[5] 刘西文,侯绍宇,王重.POE 改性 PP/共聚 PP 汽车保险杠专用料的研究[J].塑料工业,2010,38(2):72-75.

[6] 郭建兵,姜岩世,秦舒浩,等.基体流动性对 PP/POE 聚集态结构影响的研究[J].现代塑料加工应用,2008,20(5):19-21.

[7] Jaruga T,Bociga E. Structure of polypropylene parts from multicavity injection mould[J]. Journal of Archives of Materials Science and Engineering, 2007, 28 (7) : 429 - 432.

[8] Stachowiak T, Jaruga T. Structure of gas-assisted injection moulded parts[J]. Journal of Archives of Materials Science and Engineering, 2010, 38 (2) : 139 - 145.

RESEARCH ON CARBON COLORED CHARACTER ISTIC OF MODIFIED POLYPROPYLENE

Yang Fanwen, Xiao Peng

(Research and Development Center, Kingfa Science and Technology Co.Ltd., Guangzhou 510520, China)

ABSTRACT The effect of toughener, filler and nucleating agent on darkness of modified polypropylene colored with carbon was researched. The results showed that with increase of toughener content, L value increased, the darkness decreased. The effect of filler on darkness was insignificant, while the gloss would decrease with high filler content. The crystallization peak temperature rose effectively when nucleating agent was used. The darkness increased with increase of crystallization peak temperature. The effect of toughener on darkness was related to skin-core structure which formed in injection process. The transmittance of skin decreased with increase of toughener content because relative index of PP and toughener was different. The absorbing capacity of carbon under skin decreased, which resulted in decrease of darkness. The increase of crystallization peak temperature would make solidification of molten polymer easier, which inhabited diffusion of carbon from skin to core. The carbon content was higher than that of pure PP, which resulted in decrease of L value and increase of darkness.

KEYWORDS toughener, nucleating agent, modified polypropylene, carbon coloring character

美国科聚亚公司溴系阻燃剂 10 月提价

全球领先阻燃剂生产商美国科聚亚公司宣布,或按相关合同规定,其在全球范围内出售的牌号为 DE-83RTM、Firemaster(R) 2100R 和 BA-59PTM 的溴系阻燃剂以及牌号为 BC-52TM 和 BC-58TM 的溴衍生品碳酸酯齐聚物进行 25% 的提价。

溴系阻燃剂和溴衍生品可广泛应用于电力和电子、建筑、精细化工、运输及采油等领域。(中聚网)

亨斯迈爱牢达 胶粘剂产品系列增加第 4 类化学品

由于对专业粘结剂的需求日益增长,亨斯迈先进材料推出了新系列的复合材料粘结剂,用于粘结不同材料。由于添加了硅烷改性聚合物,成功为爱牢达 胶粘剂产品系列增加了第 4 类化学品。

新附加产品爱牢达 2060 以及爱牢达 2061,是单组份、湿固化胶粘剂,是硅烷改性聚合物;高强度复合材料粘结剂爱牢达 AW4858/固化剂 HW4858,耐高温的爱牢达

AW4859/固化剂 HW4859 两种系列均以环氧树脂为基础。

爱牢达 粘结剂系列(包括环氧树脂、聚氨酯和甲基丙烯酸甲酯粘结剂)得到扩充。上述产品均不含邻苯二甲酸酯,爱牢达 2060 和 2061 甚至没有“危险品”标贴。(严)

“十二五”期间聚氨酯产业将进一步发展

日前,中国石油和化学工业规划院副院长在会议上透露,石化行业“十二五”发展规划正在起草中,从整体上说,“十二五”期间为石化行业的产业转型期,聚氨酯等精细化工与化工新材料将获得更多发展机会。

“十二五”规划草案提出,在聚氨酯方面,其原料二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)、甲苯二异氰酸酯(TDI)、聚四氢呋均聚醚(PTMEG)的国内产业规模将有较大发展空间,聚氨酯建筑保温板市场需求增加。

曾有媒体对聚氨酯产业的发展情况进行预测:未来几年内,中国仍将是亚洲乃至聚氨酯市场增长的主要推力,中国的聚氨酯消费将保持两位数的高速增长势头。(环聚网)