

注塑级透明聚丙烯专用料的研制与生产

孙玉梅 孙 伟 吴文固

杨晓冬 闫秀峰

(大庆石化研究院树脂研究所,大庆 163714) (大庆石化塑料厂,大庆 163714)

摘要 以均聚聚丙烯(PP)为基体树脂,通过添加成核剂制备了注塑级透明PP专用料。成核剂的加入,不但改善了PP的光学性能,而且提高了PP的刚性,在某种程度上改善了其加工性能。为降低生产成本和提高透明PP的性能,研制了复配成核剂体系,添加该成核剂生产的透明PP的各项性能均达到技术指标;并讨论了加工温度和树脂熔体流动速率对透明PP光学性能的影响。

关键词 成核剂 聚丙烯 雾度 透明

透明聚丙烯(PP)因具有优良的透明性、光泽度和较高的热变形温度而成为典型的透明材料。近年来,由于对透明树脂的需求显著增加,PP透明改性成为研究的焦点和热点^[1]。PP的透明改性技术可分为四种:一是采用本身具有优异透明性能的PP,即无规共聚PP;二是添加透明改性剂,有内添法和外添法;三是共混改性,把PP与其它树脂共混,如PP/低密度聚乙烯(LDPE);四是利用特殊催化剂生产透明PP,如使用茂金属催化剂生产高透明PP。在上述方法中,常用的为成核剂外添法,其技术简单,且操作简便,故而得到了广泛应用。

笔者采用外添成核剂的方法制备了透明PP,探讨了不同成核剂、PP的熔体流动速率(MFR)、加工温度对PP透明性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PP: 粉料, F30S, 均聚, 大庆石化公司塑料厂;
成核剂 A: 山梨醇系列, 粉末, 山西省化工研究院;
成核剂 B: 山梨醇系列, 粉末, 山西省化工研究院;
成核剂 C: β 晶型成核剂, 粉末, 山西省化工研究院;
成核剂 D: β 晶型成核剂, 粉末, 山西省化工研究院;
成核剂: 3988, 粉末, 美国美丽肯公司;
成核剂: NC-4、NC-6, 粉末, 日本新理化株式会社;
成核剂: DM-L30G, 粉末, 日本新理化株式会社;
抗氧剂: 1076, 江苏宜兴汉光助剂厂;
热稳定剂: 硬质 CaCO_3 , 江苏宜兴汉光助剂厂。

1.2 仪器及设备

MFR 仪: 6210 型, 意大利 Ceast 公司;
高速混合机: 10L 型, 北京塑料机械厂;
双螺杆挤出机: 30 型, 德国 Haake 公司;
流变仪: 30 型, 德国 Haake 公司;
万能拉力试验机: AJ-5000A 型, 英国 Instron 公司;
雾度仪: 6285 型, 意大利 Ceast 公司。

1.3 试样制备

力学性能测试试样按国家标准制得;雾度和透光率测试试样[厚度(0.5 ± 0.02) mm]采用流延法按表 1 所列工艺条件制备。

表 1 雾度和透光率测试试样的制备工艺条件

温度/℃					转速/ $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$	
进料段	塑化段	均化段	挤出段	滚筒	拉伸	主机
180	200	230	230	50	85	50

1.4 性能测试

MFR 按 GB/T 3682-2000 测试;
雾度和透光率按 GB/T 2410-1980 测试;
拉伸强度按 GB/T 1040-1992 测试;
弯曲弹性模量按 GB/T 9341-2000 测试;
维卡软化点温度按 GB/T 1633-2000 测试。

2 结果与讨论

2.1 成核剂对 PP 透明性能的影响

图 1 是成核剂种类和不同用量对 PP 雾度的影响。图 2 是成核剂种类和不同用量对 PP 透光率的影响。由图 1、图 2 可看出,随着成核剂添加量的增大,PP 的雾度降低,透光率增大,这与成核剂的增透机理相一致。目前普遍认可的增透(增加透明性能)机理为增透网络成核机理,认为增透剂是成核剂的一个特殊亚族,具有自行物理聚合的聚集性质,

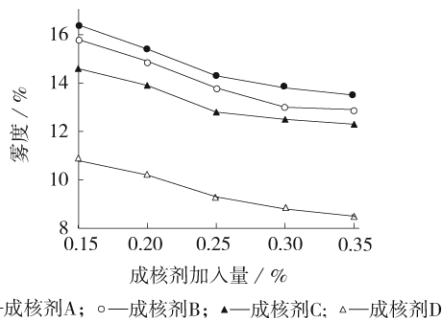


图 1 成核剂种类和用量对 PP 雾度的影响

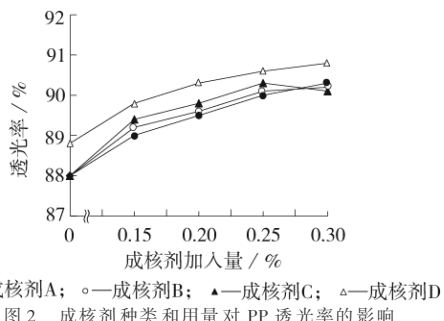


图 2 成核剂种类和用量对 PP 透光率的影响

可溶解在熔融 PP 中,形成均匀液相。当熔融 PP 冷却时,成核剂早于 PP 分子结晶,形成纤维状网络结构,该网络结构不仅分散均匀,而且其中的纤维直径较小(仅为 10 nm),其表面可形成结晶成核中心,吸附熔体 PP 的分子链段进行有序排列,形成晶核,导致晶核数目增多,促进晶粒细化,使球晶尺寸减小。分散性良好的成核剂作为异相成核核心,增大了晶核密度,增加了结晶速率,从而使球晶细化,导致 PP 分子的晶相区域和非晶相区域的折光指数差异缩小^[2],从而增大 PP 的透光率,改善其光学性能。从图 1、图 2 还可看出,在几种成核剂中,成核剂 D 的增透效果最好。当成核剂 D 用量为 0.25% 时,PP 的透明性能有较大幅度的提高,当用量增至 0.3% 时,雾度的降低不很明显。为降低生产成本,确定成核剂 D 的添加量为 0.25%。表 2 列出成核剂 D 用量对 PP 力学性能的影响。由表 2 可看出,加入成核剂 D 后,PP 的弯曲弹性模量增加幅度较大,维卡软化点温度由 150℃ 增加至 157℃,其原因是晶体的细

表 2 成核剂 D 用量对 PP 力学性能的影响

项 目	成核剂 D 用量 / %			
	0	0.20	0.25	0.30
弯曲弹性模量 / GPa	1.484	1.663	1.687	1.771
维卡软化点温度 / ℃	150	154	157	155

化导致了 PP 性能的改善。

2.2 透明 PP 的结晶热力学性能剖析

为了进一步验证成核剂 D 对 PP 的增透机理,笔者进行了热力学性能剖析。表 3、表 4 分别列出了试验配方和热力学数据。

表 3 PP 和透明 PP 配方

材料	配 方				
	PP 粉 / kg	成核剂 D / g	抗氧剂 / g	润滑剂 / g	热稳定剂 / g
透明 PP	2	5.0	2.0	1.0	0.5
PP	2	0	2.0	1.0	0.5

表 4 PP 和透明 PP 热力学数据

材料	结晶温度 / ℃	结晶热 / J · g ⁻¹	结晶度 / %	熔融热 / J · g ⁻¹	熔点 / ℃
PP	116.6	91.5	44.1	91.0	161.6
透明 PP	129.9	95.0	51.4	96.0	164.8

从表 4 可看出,成核剂 D 的加入使透明 PP 的结晶度、结晶温度、结晶热等明显增加。结晶度由 44.1% 增加到 51.4%,结晶温度约提高 12℃,结晶温度的增加使 PP 分子在较高温度下开始结晶,相应地缩短了制品成型周期,有利于提高生产效率。结晶热的增加,说明 PP 分子可在较高温度下结晶,其分子链的活动能力增强,易于球晶微细化,制得透明性好的制品。

2.3 成核剂复配化

成核剂的复配化是外加法改善 PP 透明性能的发展方向 and 趋势。成核剂的复配化要解决的问题是成核剂配比的选择及其在 PP 中分散的不均匀性,同时要兼顾生产成本。表 5 列出成核剂 D 与成核剂 A、B、C 的复配体系对 PP 性能的影响。

表 5 复配成核剂体系对 PP 性能的影响

项 目	D 与 A 配比				D 与 B 配比				D 与 C 配比			
	1 4	1 2	1 3	2 4	1 4	1 2	1 3	2 4	1 4	1 2	1 3	2 4
弯曲弹性模量 / GPa	1.563	1.569	1.563	1.563	1.687	1.780	1.687	1.687	1.671	1.793	1.671	1.671
雾度 / %	14.6	13.6	14.6	14.6	15.5	13.4	13.9	13.9	12.6	9.2	11.6	11.6
维卡软化点温度 / ℃	152	152	152	153	153	154	153	153	153	153	153	153
透光率 / %	90.1	90.8	90.8	90.8	90.4	90.8	90.4	90.4	90.7	91.2	90.7	90.7

注:复配成核剂体系用量为 0.25%。

从表 5 可看出,三种复配成核剂体系中,成核剂 D 与成核剂 C 的复配效果优于其它两种,且此复配体系对 PP 的透明改性效果稳定。同时由表 5 还可看出,当成核剂 D 与成核剂 C 的用量比为 1 2 时,其对 PP 的增透效果最佳,优于单一成核剂 D 的增透效果。另外,成核剂 C 的售价较成核剂 D 的售价低,复配后成本可下降 23% ~25%。

为考察复配成核剂 D/C 体系的效果,笔者以 3988、NC-4、NC-6、DM-L30G 为对比成核剂,对加入各种成核剂的 PP 性能进行对比,结果见表 6。

表 6 复配成核剂体系及其它成核剂¹⁾对 PP 性能的影响

项 目	D/C ²⁾	3988	NC-4	DM-L30G	NC-6
弯曲弹性模量/GPa	1.671	1.563	1.587	1.675	1.662
雾度/%	8.9	11.2	12.4	12.0	10.9
透光率/%	91.2	90.8	90.8	90.6	90.5

注:1) 成核剂用量均为 0.25%;
2) 成核剂 D 与成核剂 C 的配比为 1 2。

从表 6 可看出,复配成核剂体系对 PP 的增透效果优于进口的各种成核剂,且价格相对便宜。从性价比看,使用复配成核剂 D/C 体系是厂家的理想选择。

2.4 加工条件对透明 PP 光学性能的影响。

采用复配成核剂体系,用 Haake 流变仪在不同加工条件下制得 1[#]~5[#]片材,其雾度和透光率见表 7。

表 7 加工温度对透明 PP 雾度和透光度的影响

编号	温度/℃				雾度/%	透光率/%
	进料段	塑化段	均化段	挤出段		
1 [#]	180	210	220	210	11.8	90.0
2 [#]	180	210	230	210	10.6	90.1
3 [#]	180	210	230	220	9.2	90.3
4 [#]	180	210	240	220	12.2	89.9
5 [#]	180	210	240	210	11.8	90.1

从表 7 可看出,透明 PP 的雾度对加工温度的变化较为敏感,3[#]片材的加工温度最为适宜。当均化段温度达到 240℃时,表面泛黄,说明树脂已发生热降解,这既影响制品的透明性能、降低制品的力学性能,又增加了加工成本。当均化段温度低于 230℃时,成核剂在 PP 中未完全溶解,从而影响 PP 的透明性能,表现为雾度较大。故把 3[#]片材加工条件确定为最佳加工条件。

2.5 MFR 对 PP 光学性能的影响

表 8 列出 MFR 对 PP 光学性能的影响。

从表 8 可看出,随着 MFR 的增大,透明 PP 的光学性能有所改善。由此可见,在研制透明 PP 的过程中,应选择 MFR 大的均聚 PP 做基体树脂。

表 8 MFR 对树脂雾度和透光率的影响

项 目	MFR/g·(10 min) ⁻¹			
	3.46	6.32	10.35	18.52
雾度/%	11.5	10.7	9.4	8.8
透光率/%	88.7	89.2	89.8	90.3

注:加工温度为表 7 中 3[#]片材的加工温度。

3 透明 PP TX30G 工业化生产

3.1 产品配方

在通用 F30S PP 中添加自制的复配成核剂体系,具体配方由 99.6% PP、0.25% 的复配成核剂、0.05% 的硬脂酸钙、0.025% 的抗氧剂 1010 及 0.075% 的抗氧剂 B215 构成。

3.2 生产工艺条件

以小试工艺条件为基准,调节造粒单元工艺参数,见表 9。

表 9 造粒单元工艺参数

挤出机筒体温度/℃										热油循环回路温度/℃	水温/℃	水流量/t·h ⁻¹	造粒负荷/t·h ⁻¹
2	3	4	5	6	7	8	9	10	1	2			
220	230	230	230	230	220	230	230	230	245	250	47	290	13

注:2 为进料段;3~6 为塑化段;7 为均化段;8~10 为挤出段。

3.3 产品性能评价

首次工业化生产的透明 PP(命名为 TX30G)的性能见表 10。从表 10 可看出,工业化生产的透明 PP 专用料的各项性能均达到指标要求。

表 10 透明 PP TX30G 的性能

项目	设计值	实测值
MFR/g·(10 min) ⁻¹	8~11	10.3
拉伸屈服强度/MPa	≥28.0	36.0
雾度/%	≤15.0	9.3
透光率/%	≥85.0	90.4
等规度/%	≥94.0	97.82
清洁度/个·kg ⁻¹	≤20	15

4 结论

(1) 成核剂的加入不仅能显著改善均聚聚丙烯的光学性能,而且还可改善其刚性。

(2) 透明聚丙烯的雾度和透光率受加工温度所影响。一般情况下,熔体温度控制在 230℃时光学性能好。

(3) 在选择树脂时,应优先选择熔体流动速率高的树脂。

(4) 复配成核剂体系对聚丙烯的光学性能和力学性能均有较大改善,同时成本下降 23% 左右。

参考文献

- 1 郑宁来.我国透明聚丙烯的发展.塑料加工应用,2001(4):42
- 2 张玉明.透明聚丙烯的工业化开发.合成树脂及塑料,2001,18(4):57

DEVELOPMENT AND PRODUCTION OF TRANSPARENT POLYPROPYLENE SPECIAL MATERIAL FOR INJECTION

Sun Yumei, Sun Wei, Wu Wengu

(Research Institute of Daqing Petro-Chemical Company, Daqing 163714, China)

Yang Xiaodong, Yan Xiufeng

(Plastic Plant of Daqing Petro-Chemical Company, Daqing 163714, China)

ABSTRACT The transparent polypropylene(PP) special material for injection is prepared by adding nucleating agent to homopolymerized PP matrix. Not only the optical property but also the rigidity of homopolymerized PP is improved by adding nucleating agent, and the processing performance is improved. In order to decrease the product cost and increase the properties of transparent PP, the nucleating agent composite is developed. The properties of transparent PP containing this nucleating agent meet the technical index. And the effects of processing temperature and resin MFR on the optical property of transparent PP property are discussed.

KEYWORDS nucleating agent, polypropylene, haze, transparency

奥运工程将迎来纳米抗菌管

近日 2008 北京奥运会指挥中心与山西新超管业股份公司签订了采供货协议,奥运指挥中心将采用该公司生产的纳米系列管材。该管材在产品的设计、纳米抗菌材料的技术应用和管道连接等方面均有创新,是一种具有抗菌自洁功能的新复合型管材。它由纳米抗菌剂和有关抗菌载体配制后与热塑性塑料共混制成抗菌母粒,然后与热塑性塑料、热熔胶经挤出成型为内层塑料管,再在外层用不锈钢包覆,经焊接、打磨、抛光后制成。其外形美观,颇具装饰效果,可用作室内供水、供燃气、供暖管,特别是为纯净水、饮料、食品行业的冷热供水提供了一种新型的安全卫生性管材。这种管材外层为不锈钢,既不易生锈又耐腐蚀,内层塑料因与阳光、大气不直接接触而减慢了老化速度,大大提高了管材的使用寿命,性价比比高。它的最大特点是广谱抗菌,不易附着滋生微生物,经有关部门检测,其对大肠杆菌、金黄色葡萄球菌等的杀灭率在 97% 以上,且抗菌能力长效持久。(彭丽)

新型功能性塑料母料——消泡母料

随着石油资源的日渐紧缺及人们对环保重视程度的提高,塑料回收利用越来越普及。但是塑料回收料在清洗后水分含量高,且塑料新料中也会含有少量水分,如不消除,则会在加工制品表面形成气泡,严重影响制品的外观和品质。为了消除塑料原料中的水分,一般多采用干燥机来烘干,但这存在着加工时间长、原料质量有损失、能耗增加等不足,致使生产成本上升。

目前,一种新型功能性塑料母料——消泡母料应运而生。这种消泡母料可根据原料水分的含量来调节添加比例,

具有添加量少(通常为 2%~4%)、不改变加工工艺、无毒、无刺激、塑化性好等特点,能在成型加工时大量吸收物料中的水分,可广泛用于再生料、受潮塑料及降解塑料的加工,能够在保证制品质量的前提下保证成品率、提高生产效率、减少能耗并最终降低生产成本。

这种消泡母料市场前景广阔,可用于聚烯烃、尼龙等多种树脂及回收料的加工,不但简化了烘干工序,而且还可产生良好的经济效益。(钟华)

全球 PP 供需缺口逐步增大

随着西欧、北美等工业发达地区对聚丙烯(PP)需求持续增加,加上我国经济发展带动对 PP 原料的需求,全球 PP 供需缺口正在加大。据国际研究机构估计,到 2010 年全球 PP 年供需缺口将扩大至 976 万 t 左右。届时,全球 PP 生产能力将扩大至 4594 万 t,消费量将增至 5570 万 t,产生近千万吨的 PP 供需缺口;其中西欧、北美和日本将分别出现 344 万 t、388 万 t 及 58 万 t 的供需缺口,亚洲其它地区 PP 供过于求的数量将缩减至 247 万 t。

我国内地是全球 PP 供需失衡最严重的地区,预估 2005 年我国内地 PP 的生产能力仅为 225 万 t,而需求量高达 776 万 t。预计到 2010 年我国仍将是全球 PP 原料严重供不应求的地区,届时我国内地的 PP 生产能力虽增至 332 万 t,但消费量将增长至 1120 万 t,供需缺口扩大至 788 万 t。

由于 PP 的上游原料丙烯主要以轻油裂解及重油煤裂方式生产,在西欧、北美等发达地区未来数年均无大幅扩充石化生产能力情况下,丙烯原料未来新增供应来源仍相当有限,致使全球 PP 供需将持续处于吃紧态势。(闻新)