

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2019.12.018

铝颜料对免喷涂聚丙烯热老化变色的影响

卢朝亮^{1,2}, 付大炯^{1,2}, 苏娟霞^{1,2}, 李振华^{1,2}, 杨波^{1,2}, 罗忠富^{1,2}

(1. 金发科技股份有限公司企业技术中心, 广州 510663; 2. 塑料改性与加工国家工程实验室, 广州 510663)

摘要: 在滑石粉填充的增韧聚丙烯体系中加入铝颜料, 通过双螺杆挤出及注塑制备具有金属效果的免喷涂聚丙烯产品, 对比研究了不同粒径和添加量的铝颜料对免喷涂聚丙烯热老化变色的影响。研究发现, 对于未经着色的聚丙烯树脂, 其经过热老化之后会明显黄化, 显示出明显的变色, 在添加了铝颜料之后, 随着铝颜料的粒径变小以及添加量提高, 有利于降低聚丙烯经过热氧化老化后的变色问题, 在铝颜料粒径小于 20 μm 并且添加量高于 2 份的情况下能较为有效地降低聚丙烯热老化后的变色问题, 分析其原因为细粒径以及高添加量的铝颜料提高了对树脂基体的遮盖, 从而降低了树脂经过热老化之后的黄化表现。

关键词: 铝颜料; 聚丙烯; 免喷涂; 热老化; 变色

中图分类号: TQ322.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2019)12-0101-05

Effect of Aluminum Pigment on Thermal Aging and Discoloration of Spray-Free Polypropylene

Lu Chaoliang^{1,2}, Fu Dajiong^{1,2}, Su Juanxia^{1,2}, Li Zhenhua^{1,2}, Yang Bo^{1,2}, Luo Zhongfu^{1,2}

(1. National-certified Enterprise Technology Center, Kingfa Science and Technology Co. Ltd., Guangzhou 510663, China;

2. National Engineering Laboratory for Plastic Modification and Processing, Guangzhou 510663, China)

Abstract: Aluminum pigments were added into talcum powder filled polypropylene system and spray-free polypropylene with metal effect was prepared by twin screw extruder and injection molding, the influences of aluminum pigments' sizes and contents on thermal aging and discoloration of spray-free polypropylene were studied. It is found that, for polypropylene resin without color, significant color change and yellowing are found after thermal aging. After adding the aluminum pigments, with the decrease of particle size and increase of content of aluminum pigment, the discoloration problem of polypropylene after thermal aging are reduced. Under the conditions that the particle size of aluminum pigment is less than 20 μm and the content is more than 2 phr, the discoloration after thermal aging can be effectively reduced. The fine particle size and high content of aluminum pigments can increase the pigments cover ability on the polypropylene resin, which is the reason of the reduction of thermal aging yellowing.

Keywords: aluminum pigment; polypropylene; spray-free; thermal aging; discoloration

聚丙烯 (PP) 因其密度低、流动性高、耐候性优秀、耐化学腐蚀、绝缘性好等优点, 其改性后的产品在汽车内外饰上应用广泛, 特别是在保险杠、轮罩、仪表板和门板等部件。在汽车外饰上应用时, 为了提高材料的耐候性和耐划伤以及改善外观形象提升价值, 常需要对材料进行表面喷涂, 喷涂所用的有机试剂严重污染环境以及威胁操作人员的健康, 另外由于喷涂产生的不良品无法二次回收, 增加了生产成本, 同时也不利于报废汽车塑料零部件的回收, 对环境带来了不利影响。免喷涂产品通过添加不同的

效果颜料, 在塑料改性过程中对材料进行着色处理, 最终制品仅需要通过一次成型即可获得亮丽炫目的外观效果^[1-2], 由于其在不需要喷涂的条件下实现了优异的外观表现, 具有环境友好性, 同时一次加工工艺简化生产, 降低零部件厂商和主机厂的生产成本而逐渐受到市场的青睐。

对于油漆工业, 采用的特殊效果颜料集中于铝颜料及珠光颜料, 同样在免喷涂 PP 的开发上也参照油漆工业采用铝颜料和珠光颜料作为效果颜料以赋予材料金属质感或者闪烁效果, 其中铝颜料在汽

通讯作者: 卢朝亮, 主要从事车用聚丙烯材料的开发和研究 E-mail: luchaoiliang@kingfa.com.cn

收稿日期: 2019-10-09

引用格式: 卢朝亮, 付大炯, 苏娟霞, 等. 铝颜料对免喷涂聚丙烯热老化变色的影响 [J]. 工程塑料应用, 2019, 47(12): 101-105.

Lu Chaoliang, Fu Dajiong, Su Juanxia, et al. Effect of aluminum pigment on thermal aging and discoloration of spray-free polypropylene[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(12): 101-105.

车免喷涂产品的使用上更为广泛^[3]。铝颜料通过铝锭的熔融雾化与球磨等工艺制备,大规模使用的铝颜料呈现银元状,具有较大的径厚比,通过提高材料对入射光线的镜面反射来实现金属效果^[4-5]。由于免喷涂 PP 材料作为汽车的外观件使用,在使用过程中直接与环境当中的光和热接触,因此需要考虑使用过程中因为受热而导致的变色问题^[6]。基于材料的抗热氧老化性能的重要性以及目前关于免喷涂 PP 的相关研究报告有限,笔者将研究的中心放在铝颜料上,重点研究铝颜料的加入对 PP 的抗热氧老化性能的影响,其对免喷涂 PP 产品的开发具有重要的借鉴意义。

1 实验部分

1.1 主要原料

PP: 韩国 SK 公司;

乙烯-辛烯共聚物 (POE): 三井化学株式会社;

滑石粉: 辽宁添源化工有限公司;

铝颜料: 爱卡特特殊效果颜料有限公司;

抗氧剂: 瑞士汽巴精细化学有限公司。

1.2 主要仪器与设备

精密热老化测试仪: IAT-216 型, 巨孚仪器工业有限公司;

双螺杆挤出机: ZE25AX500 型, 克劳斯玛菲贝尔斯托夫公司;

注塑机: BS80-3 型, 博创机械股份有限公司;

色差仪: Color-Eye 7000A 型, 爱色丽色彩管理公司;

万能试验机: Zwick/Roell Z020 型, 德国 Zwick/Roell 测试技术有限公司;

光学显微镜: DVM6 型, 莱卡光学仪器有限公司。

1.3 铝颜料配色改性 PP 材料的制备

将 PP, POE, 滑石粉和抗氧剂等按照质量比 63.6:16:20:0.4 称取, 将其总量设为 100 份, 以此为基础, 再按表 1 设计的铝颜料配方, 向上述物料中添加铝颜料, 混合均匀后, 通过料斗加入到双螺杆挤出机中进行熔融挤出造粒, 挤出机温度设置为 180~210℃, 经水冷、风干、切粒得到免喷涂改性 PP 料粒, 烘干待用。取适量的改性 PP 颗粒通过 200℃, 30 MPa 的注射成型工艺进行注塑, 制成 60 mm×60 mm×2 mm 方板以及标准 ISO 拉伸和弯曲试样。

1.4 热氧老化处理

将每个实验样品取两块方板以及力学性能测

表 1 改性 PP 体系中使用的铝颜料含量及粒径

配方序号	铝颜料添加量 / 份	铝颜料粒径 (D_{50}) / μm
PP1	0	
PP2	2	16
PP3	2	30
PP4	2	56
PP5	2	71
PP6	3	16
PP7	4	16
PP8	3	56
PP9	4	56

注: D_{50} 表示大于此粒径和小于此粒径的颜料含量均为 50%, 可视为平均粒径。

试用试样若干, 将其置于换气式热氧老化箱, 设置温度为 150℃, 换气频率 150 次/h, 于 500 h 取出试样冷却至室温进行力学性能测试, 于 500 h 和 1000 h 取出方板冷却至室温进行颜色评价。

1.5 颜色评价

将热老化前后的色板通过色差仪测试其颜色数据, 通过下列公式计算色差值。

$$\Delta E = \sqrt{(L_1 - L_2)^2 + (a_1 - a_2)^2 + (b_1 - b_2)^2}$$

通过 ΔE 的大小判断材料的变色程度, 其中 L 值为明度值, a 值代表红和绿的色相, b 值代表黄和蓝的色相, L 值越大颜色越浅, a 值越大越显红相, b 值越大越显黄相。

1.6 力学性能测试

拉伸性能按 ISO 527-2-1993 测试, 拉伸速率 50 mm/min;

弯曲性能按 ISO 178-2010 测试, 跨距 64 mm, 弯曲速率 2 mm/min。

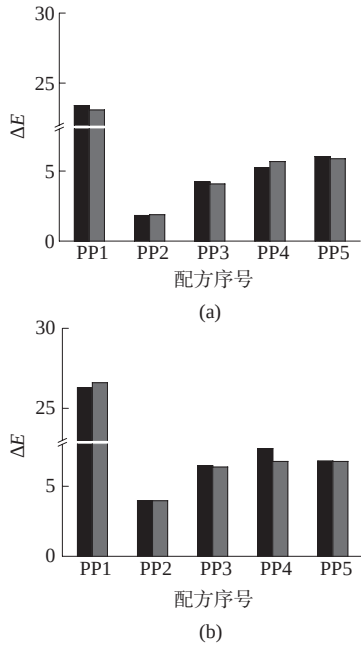
1.7 光学显微镜表征

将制备的样板置于光学显微镜之下, 通过同轴光照射, 放大 200 倍进行拍照。

2 结果与讨论

2.1 不同粒径铝颜料对免喷涂 PP 热老化变色的影响

图 1 为不同粒径的铝颜料配色改性 PP 热氧老化后的色差变化。从图 1 的数据可知, 对于未经铝颜料配色的改性 PP, 其经过 500 h 热氧老化之后, ΔE 超过了 20, 显示出明显的颜色变化, 而在通过铝颜料配色之后, ΔE 降至 10 以下, 相比于本色样品有了明显的改善。对于不同粒径的铝颜料, 呈现出随着铝颜料粒径的增大, ΔE 逐渐变大的趋势, 同时在铝颜料的粒径超过 50 μm 之后, 粒径增加对 ΔE 的影响较小。在处理至 1000 h 时, ΔE 变化规律大致与 500 h 结果一致, 但较之 500 h 的 ΔE 有了明显的增加。



a—500 h 热老化; b—1000 h 热老化

图中不同灰度的柱形代表每组试样测试两次

图1 不同粒径铝颜料配色改性PP热老化后的 ΔE

进一步对1000 h热老化后样板的色相进行考察,结果如图2所示。

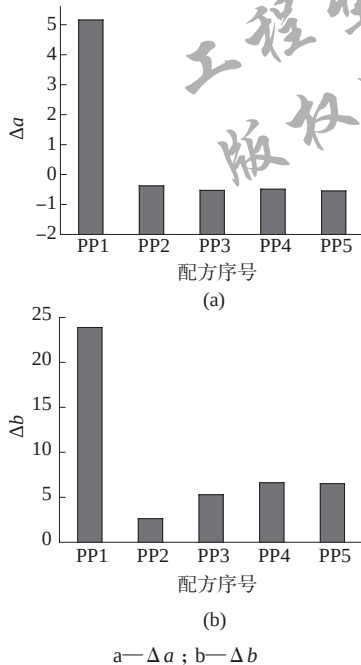
a— Δa ; b— Δb

图2 不同粒径铝颜料配色改性PP热老化(1000 h)后的色相

由图2可以看出,对于未经过铝颜料着色的本色样板,其经过热老化之后 Δa 和 Δb 都为正值,同时 Δb 变化更大,即颜色明显变红变黄。而对于经过铝颜料配色的免喷涂样板,其经过热老化之后 Δa 为负值, Δb 为正值,但其数值明显低于本色样板,且随着铝颜料粒径的增加, Δa 变化的程度很

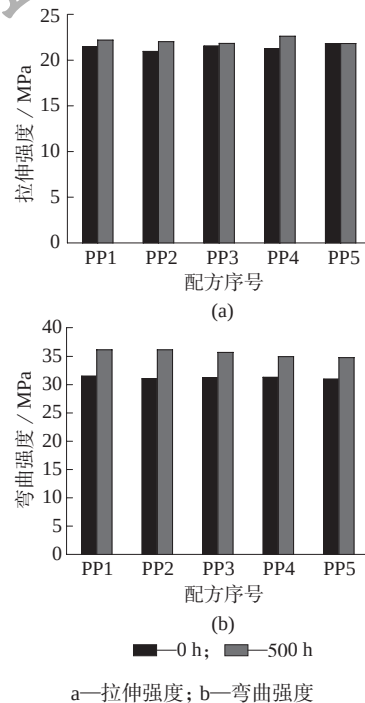
小,而 Δb 总体呈现变大的趋势,即铝颜料的粒径越大,其色相越容易变黄。

综合 ΔE 和色相的数据可以得知,铝颜料的加入起到了降低PP材料本身热老化变色的作用,而PP材料的热老化变色主要源于色相的变黄,通过铝颜料配色后的PP材料的 ΔE 降低源于材料变黄程度的下降,而不同粒径的铝颜料产生的 ΔE 差异源于粒径变大,其材料变黄程度总体增加。

2.2 免喷涂PP老化变色的原因分析

(1) 免喷涂PP热老化力学性能的表现。

进一步测试了不同粒径铝颜料配色的免喷涂PP材料在经过500 h的热老化之后的力学性能表现,结果如图3所示。从图3可以看出,所有的样品在经过热老化之后,其拉伸强度和弯曲强度都有一定的提高,说明无论添加铝颜料与否以及添加的铝颜料粒径存在的差异如何,整个的热老化变色过程并不涉及明显的PP分子链的破坏,因而不同粒径的铝颜料配色的材料在经过热老化之后显示的变色程度差异也并非由于其加入导致PP分子降解所致^[7-8]。



a—拉伸强度; b—弯曲强度

图3 不同粒径铝颜料配色改性PP热老化前后力学性能

(2) 抗氧化剂对PP热氧老化变色的影响。

图4描述了聚合物在热氧老化下的反应历程。在无抗氧化剂的情况下,聚合物自身在热和氧气存在的情况下不断产生自由基和氢过氧化物,而促进聚合物的持续老化,当体系中加入受阻酚类的抗氧化剂时,抗氧化剂可捕获活泼的自由基,本身则转化为稳

定的醌类结构(如图5所示)^[9-10]。抗氧剂的存在有效地抑制了聚合物的热氧降解,但自身生成的醌式结构在大的共轭体系下实际上可能是老化后出现黄化现象的来源,因此对比了不同抗氧剂含量下的PP热氧老化黄化情况,结果如图6所示,也正如所推测的,从图6可以看出随着抗氧剂含量的提高,老化后的材料变色情况变得更为严重,这说明了PP老化黄化的绝大部分原因来自于抗氧剂的存在。

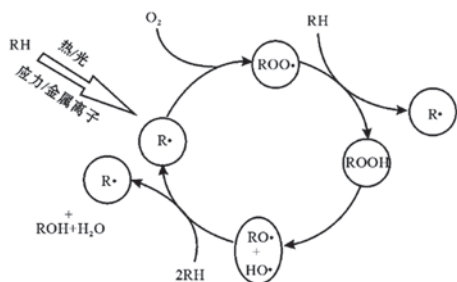


图4 聚合物的老化机理^[10]

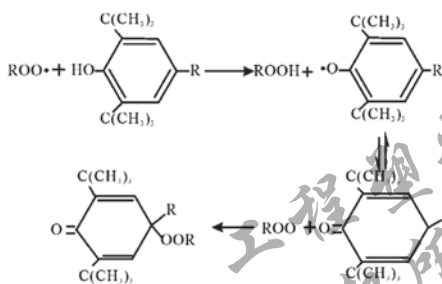
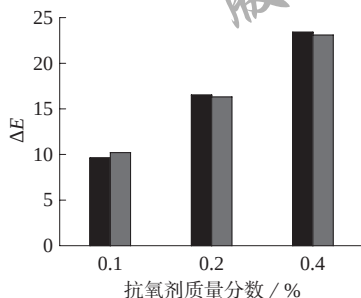


图5 受阻酚抗氧剂的作用途径^[10]

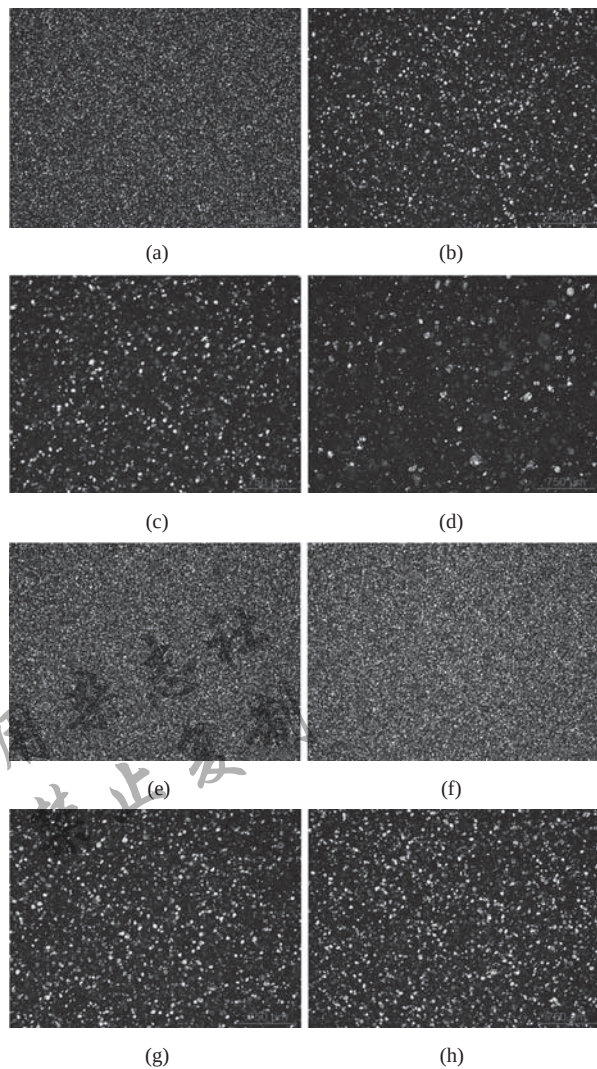


图中不同灰度的柱形代表每组试样测试两次

图6 不同抗氧剂含量的PP热氧老化变色情况

2.3 铝颜料对PP的遮盖作用

由于配色所用铝颜料为银元型铝颜料,其具备较大的径厚比,所以不同粒径的铝颜料在对PP基体进行配色时具有不同的遮盖力^[4],上述关于免喷涂PP的热老化变色现象,不同粒径的铝颜料可在不同程度上遮盖PP在热老化过程中的黄化,从而使材料呈现出不同的热老化变色现象。对实验中所用的样板进行了表面光学显微镜表征,通过在200倍的放大条件下去观察样板的表面遮盖情况,结果如图7所示。



a—PP2 (2份, 16 μm); b—PP3 (2份, 30 μm);
c—PP4 (2份, 56 μm); d—PP5 (2份, 71 μm);
e—PP6 (3份, 16 μm); f—PP7 (4份, 16 μm);
g—PP8 (3份, 56 μm); h—PP9 (4份, 56 μm)

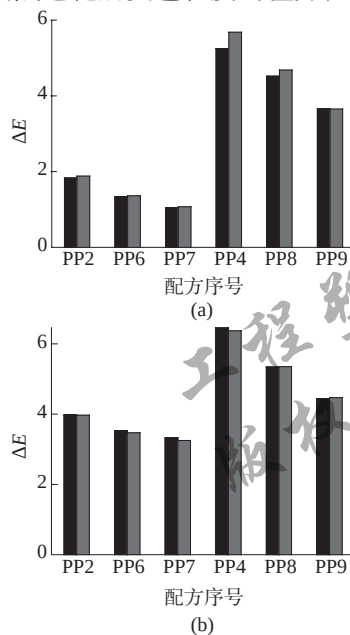
图7 不同铝颜料添加量和粒径下样板的表面光学显微镜照片

图7显示,由于铝颜料对光的强反射作用,从拍摄的照片上看,其体现为明亮的斑点,而基体则在同轴光下呈现为暗色的背景,因此可以通过明亮斑点对暗色背景的覆盖情况来表征铝颜料对基体的遮盖作用。由图7可以看出,随着铝颜料粒径的变大,暗色背景被明亮斑点覆盖的程度明显减弱,说明铝颜料对PP的遮盖性变小,同时当铝颜料的粒径大于30 μm时,再增大铝颜料的粒径,其对PP遮盖的影响相对较小。另外也考察了增加铝颜料添加量的影响,可以看出,无论是小粒径铝颜料还是大粒径的铝颜料,增加其添加量之后,暗色背景被明亮斑点覆盖的程度明显提升,说明可以有效地提高其对PP的遮盖,据此判断通过提高铝颜料含量也可起到有

效降低免喷涂 PP 热老化后的变色问题。

2.4 提高铝颜料遮盖性后的热老化变色表现

图 8 为不同铝颜料添加量下 PP 热老化后的 ΔE 变化情况。结合图 8 中数据,可知随着铝颜料添加量从 2 份提高到 4 份,免喷涂 PP 样板 ΔE 在 500 h 热老化和 1000 h 热老化中都表现出随着铝颜料添加量的提高而明显降低的现象,而图 7 表明随着铝颜料添加量的增加,其对基体的遮盖性也有较明显的提高,从而说明免喷涂 PP 在热老化过程中产生的变色源于基材的黄化,而铝颜料的加入起到了遮盖基材变色的作用,随着铝颜料的粒径和添加量的变化,其对基材的遮盖存在较为明显的差异,从而体现出热老化后变色程度的差异性。



a—500 h 热老化; b—1000 h 热老化

图中不同灰度的柱形代表每组试样测试两次

图 8 不同铝颜料添加量下 PP 热老化后的 ΔE 变化情况

3 结论

PP 树脂在热老化过程中的变色主要表现为黄化,而黄化的原因主要是由于抗氧剂的加入,抗氧剂在发生作用的过程中产生了生色基团,从而导致了 PP 的老化黄化现象。而铝颜料的加入,其本身并不影响 PP 的热氧老化性能,但由于铝颜料的片层结构,可以起到遮盖树脂基体的作用从而遮盖掉因抗氧剂引起的黄化变色现象,进而降低 PP 在热老化过程中的黄化表现,同时呈现出随着铝颜料粒径变小以及添加量提高,变色程度降低的现象。在铝颜料的粒径小于 20 μm 同时添加量大于 2 份时可以达到较好的抗热氧老化变色的效果。

参考文献

- [1] 林洁龙,杨波,丁正亚,等. 免喷涂外观美学树脂的应用[J]. 工程塑料应用,2016,44(10):36-40.
Lin Jielong, Yang Bo, Ding Zhengya, et al. Applied of paint-free resin with aesthetics exterior[J]. Engineering Plastics Application, 2016,44(10):36-40.
- [2] 董前年,张彩云,徐瞳瞳,等. 铝颜料的分类及其在塑料行业中应用概述[J]. 山东化工,2015(15):95-98.
Dong Qiannian, Zhang Caiyun, Xu Tongtong, et al. The classification of aluminum pigments and its application in plastics industry[J]. Shandong Chemical Industry, 2015(15):95-98.
- [3] 竺玉书,魏仁华. 中国铝颜料行业发展现状[J]. 涂料工业,2012,42(1):75-79.
Zhu Yushu, Wei Renhua. Development status of aluminum pigment industry in China[J]. Coatings Industry, 2012,42(1):75-79.
- [4] 付义平. 铝粉颜料的制备及其改性研究[D]. 南京:南京理工大学,2005.
Fu Yiping. Preparation and modification of aluminum powder pigment[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2005.
- [5] 吴和元. 闪光铝颜料球磨工艺的研究[J]. 湖南冶金,1998(1):11-13,17.
Wu Heyuan. Study on ball-milling process of flash aluminum pigment[J]. Hunan Metallurgy, 1998(1):11-13,17.
- [6] 钱欣,郑荣华,蔡鹏. 聚丙烯的热氧老化及其影响因素[J]. 浙江工业大学学报,2002(5):69-74.
Qian Xin, Zheng Ronghua, Cai Peng. Thermal oxidative ageing and thermal stabilization of polypropylene[J]. Journal of Zhejiang University of Technology, 2002(5):69-74.
- [7] Coburn N, Douglas P, Kaya D, et al. Isothermal and non-isothermal crystallization kinetics of composites of poly(propylene) and MWCNTs[J]. Advanced Industrial and Engineering Polymer Research, 2018,1(1):99-110.
- [8] 王锡军,陈晓东,徐群杰,等. 增强聚丙烯复合材料机械性能与热氧老化性能研究[J]. 塑料工业,2015,43(4):97-101.
Wang Xijun, Chen Xiaodong, Xu Qunjie, et al. Mechanical and thermal-oxidative aging properties of reinforced polypropylene composites[J]. China Plastics Industry, 2015,43(4):97-101.
- [9] 陈键,张桂云,黄仕锋,等. 聚丙烯热氧老化机理的研究[J]. 中国塑料,2015,29(7):63-66.
Chen Jian, Zhang Guiyun, Huang Shifeng, et al. Study on aging mechanism of polypropylene[J]. China plastics, 2015,29(7):63-66.
- [10] 王刚,王鉴,王立娟,等. 抗氧剂作用机理及研究进展[J]. 合成材料老化与应用,2006,35(2):38-42.
Wang Gang, Wang Jian, Wang Lijuan, et al. Mechanism and research on antioxidant[J]. Synthetic Materials Aging and Application, 2006,35(2):38-42.