

耐染色填充聚丙烯的研制与应用

阳范文 肖 鹏 陶四平 王爱东 杨霄云

(金发科技股份有限公司产品研发中心,广州 510520)

摘要 研制一种耐染色的填充聚丙烯(PP)改性材料,探讨了PP和填料种类对其耐染色性能的影响。结果表明,影响填充PP耐染色性能的主要因素是PP种类,均聚PP的效果最好,无规共聚PP次之,嵌段共聚PP最差;填料对填充PP的耐染色性能有较大影响,填料A的效果最好,填料B次之,填料C最差,填料质量分数不宜超过20%。提高PP的结晶温度、降低PP链段活动能力、减少表面孔洞可有效提高材料的耐染色性能。采用耐染色PP注塑的洗碗机内胆经装机运行,其耐染色性能比普通填充改性PP有明显改善,达到了客户的预期目标。

关键词 聚丙烯 耐染色 研制 应用

填充聚丙烯(PP)具有价廉物美、无毒环保等优点,广泛应用于家电等领域^[1-3]。随着家电智能化和自动化的不断发展,洗碗机和果汁机用填充PP的用量逐渐增多,对其内胆材料耐染色性能的要求也日益提高。厨用电器使用时面临潮湿、油污、存在天然或合成色素等比较苛刻的环境,使用过程中很容易被污染或变脏。经过多次使用后,内胆颜色会被油污和色素等污染而显脏、显旧。因此,研究和开发一种耐染色的改性PP材料,即使其污染后也比较容易用自来水冲洗干净,以保持电器洁净和亮丽的外观,不仅有利于提高产品的市场竞争能力,而且对于美化生活环境具有重要意义。

笔者通过系统研究PP种类和填料种类对填充PP耐染色性能的影响,研制开发出一种耐染色的填充PP改性材料,并研究了结晶温度、表面张力与耐染色性能之间的关系。

1 实验部分

1.1 原材料

PP:嵌段共聚PP(标记为PP-1)、无规共聚PP(标记为PP-2)、均聚PP(标记为PP-3),市售;

填料、抗氧化剂: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Netzsch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

按配方将PP、填料、抗氧化剂和其它添加剂混合均匀,采用双螺杆挤出机挤出造粒,采用注塑成型机注塑标准色板和力学测试试样。

1.4 性能测试

色差:用2000 mL的烧杯配置污染液,其成分组成为:植物油1.5%(质量分数,下同),酱油1.5%,食用盐0.75%,番茄酱1.5%,去污剂0.6%,自来水94.15%。将上述组分充分搅拌均匀后放置在恒温水浴中加热至65℃,将待测色板在污染液中浸泡24 h或48 h,然后将色板取出用自来水冲洗干净。采用电脑测色仪测定浸泡前后色板的L值(表示颜色的深浅)、a值(表示色相的红绿)、b值(表示色相的黄蓝),浸泡前后的L、a、b差值分别记为DL、Da、Db,每个样板测试5个不同的位置,结果取平均值;以未浸泡的样板为标准,以浸泡后的色差值(DE)来表征耐染色性能。浸泡前后的DE越大,说明材料越容易受污染,耐染色性能越差。

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,以角度20°时的平均值作为结果。

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。

力学性能按照国家标准有关要求进行测试。

2 结果与讨论

2.1 PP种类对耐染色性能的影响

按表1的配比制备填充PP,比较不同PP对

填充 PP 耐染色性能的影响, 结果见图 1。

表 1 不同 PP 下的填充 PP 配比			
材料	编号		
	1 [#]	2 [#]	3 [#]
PP-1	800		
PP-2		800	
PP-3			800
填料 A	200	200	200
抗氧剂	4	4	4
润滑剂	2	2	2

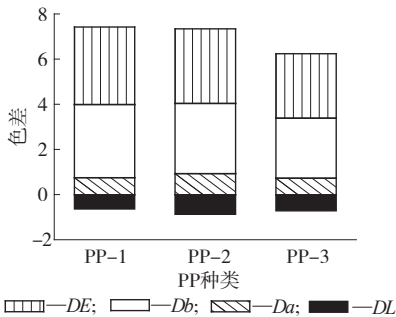


图 1 不同 PP 对填充 PP 耐染色性能的影响

从图 1 可知, 各种 PP 的耐染色性能存在一定的差异, 其中 PP-3 的耐染色性能最好, PP-2 的耐染色性能次之, PP-1 的耐染色性能最差。产生上述差异的原因可能与 PP 的分子结构和聚集态结构有关: 嵌段共聚 PP 具有明显的两相结构, 橡胶相的玻璃化转变温度 (T_g) 相对较低, 链段的活动能力较强, 且橡胶相的不饱和键具有较强的活性, 浸泡过程中容易与污染组分发生相互作用而染色, 故耐染色性能最差; 均聚 PP 的分子链比较规整, 结晶度比较高, 表面比较致密, 浸泡过程中链段运动的能力相对较弱, 污染组分不易入侵表面, 表现出较好的耐染色性能。

2.2 填料种类和用量对耐染色性能的影响

填充 PP 中常用的填料有填料 A、填料 B 和填料 C, 按表 2 配方研究填料种类对耐染色性能的影响, 结果见图 2。

由图 2 可知, 在填料质量分数均为 20% 的情况下, 填料 A 的耐染色性能最好, 填料 B 次之, 填料 C

表 2 不同填料下填充 PP 的配比			
材料	编号		
	1 [#]	2 [#]	3 [#]
PP-3	800	800	800
填料 A	200		
填料 B		200	
填料 C			200
抗氧剂	4	4	4
润滑剂	2	2	2

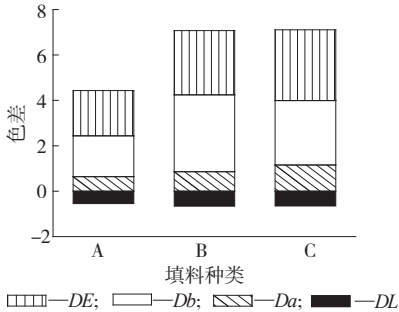


图 2 填料种类对耐染色性能的影响

最差。

改变填料 A 用量, 研究其用量对填充 PP 耐染色性能和表面光泽度的影响, 结果见图 3 和图 4。

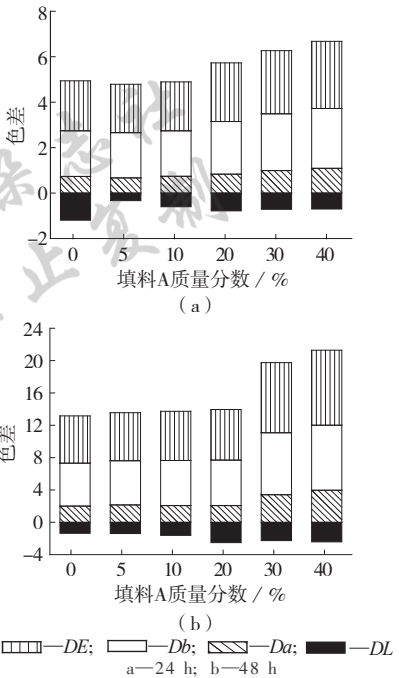


图 3 填料 A 用量对填充 PP 耐染色性能的影响

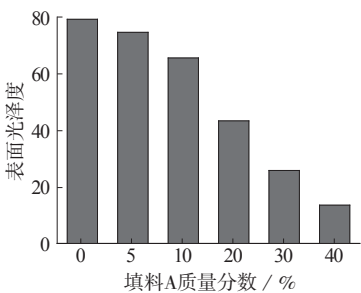


图 4 填料 A 用量对填充 PP 表面光泽度的影响

从图 3 可知, 浸泡污染 24、48 h 后, 填充 PP 的耐染色性能均随着填料 A 用量的增加而变差, 填料 A 质量分数超过 20% 时, 色差明显增大, 耐染色性能变差。与纯 PP 比较, 在填料质量分数不超过 20% 的情况下, 不同配方之间的色差基本没有明显

差异,说明耐染色性能基本相当,即质量分数为20%时具有较高的性价比。

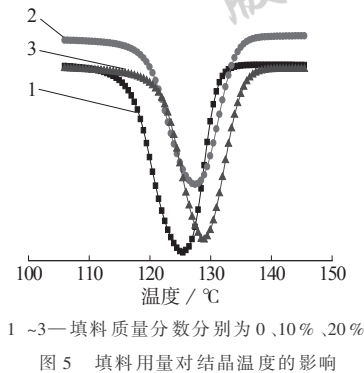
从图4可知,随着填料A用量的增加,材料的表面光泽度逐渐降低;当其质量分数达到20%时,表面光泽度下降明显;质量分数超过30%时,下降幅度超过50%。

填料A是片状填料,添加到材料中会降低材料的表面光泽度,其原因是填料A与PP树脂之间存在一定的界面,注塑过程中,PP无法将填料A完全包覆,在填料和PP树脂之间形成微小的孔洞,表面微观结构呈现凹凸不平的形貌,对光线产生漫反射,从而产生消光的效果。光泽度越低,意味着表面的孔洞越多,污染组分侵入表面的可能性越大,耐染色性能越差。

2.3 耐染色机理探讨

理论和实际表明,塑料分子的刚性越好,链段活动能力越弱,耐温性能越好,材料的耐染色性能也越好。如聚碳酸酯(PC)的链段刚性大于ABS,ABS的链段刚性大于PP,其耐染色性能以PC最好,ABS次之,PP最差。

为了研究填充PP的耐染色性能与耐温性能之间是否同样存在这种对应关系,对表4中的配方进行DSC分析,结果见图5。



随着填料用量的增加,材料的结晶温度逐渐提高,其原因在于填料A起到结晶成核剂的作用。对比图3可知,对于填充体系而言,材料的耐染色性能与结晶温度之间存在对应关系:即结晶温度越高,耐染色性能越好。材料的结晶温度提高,说明共混体系中存在成核效应,即填料A对成核有帮助,比较容易结晶^[4-5],PP分子的链段受到更多来自结晶引起的束缚而导致活动能力降低,在浸泡污染过程中不容易发生微观布朗运动,污染组分难以入侵材料表面,耐染色性能提高。

综上所述,提高材料的结晶温度、降低PP链段的活动能力、减少材料表面孔洞可有效提高材料的耐染色性能。

2.4 耐染色填充PP的应用情况

根据上述试验结果,确定耐染色填充PP的配方为:800 g的PP-3、200 g的填料A、4 g的抗氧化剂和2 g的润滑剂。所制备的耐染色填充PP的力学性能为:拉伸强度28 MPa,断裂伸长率17%、缺口冲击强度5.3 kJ/m²、弯曲强度45.2 MPa、弯曲弹性模量2496 MPa。

我公司某洗碗机客户采用该材料注塑洗碗机内胆,与普通填充改性PP同时装机对比,在不同的水温条件下连续洗涤10~30 d不等,观察内胆的受污染情况,结果见表3。

表3 耐染色填充PP装机应用比较

洗涤条件	耐染色填充PP	普通填充PP
23℃、30 d	很轻微	较轻微
45℃、30 d	很轻微	有染色
65℃、10 d	较轻微	严重
65℃、20 d	轻微	很严重
65℃、30 d	轻微	很严重

由表3可知,与普通填充PP相比,耐染色填充PP的耐染色性能有明显的改善,连续运行30 d后内胆只有轻微的染色污染,达到了客户的预期目标,现已开始批量投入生产。

3 结论

影响填充PP耐染色性能的主要因素是PP种类和填料种类,均聚PP的耐染色性能最好,无规共聚PP次之,嵌段共聚PP最差;填料对耐染色性能影响较大,填料A的耐染色性能最好,填料B次之,填料C最差,填料质量分数不宜超过20%;提高材料的结晶温度、降低PP链段活动能力、减少表面孔洞可有效提高材料的耐染色性能。采用耐染色PP注塑的洗碗机内胆得到客户确认,其耐染色性能比普通填充改性PP有明显改善。

参考文献

[1] 赵敏,高俊刚,邓奎林,等.改性聚丙烯新材料[M].北京:化学工业出版社,2002.

[2] 刘俊,李平江.聚丙烯的改性研究进展[J].广东化工,2010,37(1):36-38.

[3] 雷华,高传涛,徐涛,等.填料A及其添加方法对聚丙烯材料结晶形态的影响[J].塑料,2008,37(4):37-39,75.

[4] 钟赤峰,毛炳权.聚丙烯规整性和分子量对结晶性能的影响[J].高分子材料科学与工程,2010,26(3):50-53.

[5] 丁树岩,金艳,蔡涛,等.润滑剂对聚丙烯表层结晶形态的影响[J].合成树脂及塑料,2007,24(5):51-53,83.

PREPARATION AND APPLICATION OF FILLED POLYPROPYLENE WITH IMPROVED STAIN RESISTANCE

Yang Fanwen, Xiao Peng, Tao Siping, Wang Aidong, Yang Xiaoyun

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

ABSTRACT Filled polypropylene(PP) with improved stain resistance was prepared, the effect of the sorts of PP resin and filler on stain resistance of filled PP was researched. Results showed that the stain resistance was mainly dependent on the sort of PP resin, the material made from homo-polypropylene had the best stain resistance, then co-polypropylene, lastly atactic co-polypropylene. The effect of filler on stain resistance was comparatively large, the material made from filler A had the best stain resistance, then filler B, lastly filler C. The mass fraction filler should not exceed 20%. The mechanism of improving stain resistance included increasing the crystallizing peak temperature, restricting movement of chain segment and reducing micro-pore of surface. The internal bladder which was made of filled polypropylene with improved stain resistance was used for dishwasher, the stain resistance of this was better than that of normal filled polypropylene, which achieved customer's expected goal.

KEYWORDS polypropylene, stain resistance, preparation, application

中国木塑产业与发达国家“平起平坐”

上海世博会芬兰馆的外墙、北京鸟巢外的人行步道,都是木塑材料的杰作。而随着十二五规划的到来,节能环保的概念已经成为中国下一个5年计划的核心词汇,木塑产业的发展前景更值得关注。

木塑复合材料是以木本、禾本和藤本等植物类可再生生物物质资源及其加工剩余物为主原料,配混一定比例的塑料基料,通过物理、化学和生物工程等高新技术手段加工成型的一种可逆性循环利用的多用途新型材料。木塑材料具有环保效应和经济优势。首先是对森林资源的保护。目前,中国木材年需求量大约在1亿 m^3 左右,实际供应量仅有6000万 m^3 ,缺口高达4000万 m^3 。每采用1t木塑材料,可减少1亩土地的森林砍伐。其次是废弃物利用,仅此一项每年就可消耗废旧塑料100万t,废弃植物下脚料150万t以上。

有关专家表示,在美国,木塑市场近年来的年均增长率均超过13%,仅木塑板材市场的年销售额就已超数十亿美元。截止到2010年9月底,国内集结在木塑产业链上的主流企业已逾350家。中国已成为继北美地区后,木塑产业发展态势和市场容量最为乐观的区域。从2005年后,木塑产业在中国进入一个高速发展时期。近年来,中国木塑产业的企业数量和产量的平均增长率超过20%,2010年总产量有望达到50万t,能与曾经长期雄踞世界排名第一的美国并驾齐驱。

木塑复合材料的出现不仅有利于缓解目前资源紧缺和再生利用问题,更重要的是为新材料产业的发展开辟了另一种模式。利用低成本甚至废弃资源进行产业开发推广是木塑复合材料的优势所在。木塑材料应用范围十分广泛,在包装、仓储行业、城建园艺、家庭装饰、家具和建筑模板等方面都有广泛用途。

中国木塑行业中的许多问题急需解决。一是中国木塑行业不能形成一定规模的产业集群和群体拉动效应;二是国内生产线配置不理想,成套产品尤其短缺;三是多数木塑产品品质不高,且种类单一,不少产品尚属于粗笨、简单的低端

材料,缺乏市场竞争力;四是诸多相关研发机构、辅助厂商缺乏与企业的协调,不能相互提供支持。所以,木塑复合材料项目已被国家列入‘预算内资源环保资金’资助项目,并在近期进入了国家战略性新兴产业行列。同时,木塑复合材料也被写入《十二五资源综合利用规划》(草案)和《中国资源综合利用技术政策大纲》,成为国家重点发展的综合利用产业之一。据了解,木塑专委会已先后组织、参与了国内外10余次大型展会。其间,协会还走访了美国国家林产品实验室,访问日本水化工,并与日本木塑行业组织签署了战略合作协议。

(中国贸易报)

碳素纤维增强塑料产品量产

日本材料生产商帝人株式会社宣布已开发出世界首个碳素纤维增强塑料模塑批量生产技术,可采用轻质碳素纤维生产汽车车架和其他产品。这一突破性的技术克服了业内面临的一大挑战,在碳素纤维用于汽车和其他产品的批量生产上迈出了一大步。日本东京的帝人株式会社称,其研究人员通过混合热塑性塑料和碳素纤维制成中间体材料,成功地把模塑循环时间缩短至不到1min。一直以来碳素纤维都是与热固性塑料相混合的,但模塑时间需要5min,因此只适用于高端的特种应用。而采用这种新技术开发出了一款电动车概念车架,该车为CFRP车厢骨架,重47kg,约为普通车厢骨架的1/5。

帝人目前正在寻找合作方,并有意将新技术的应用范围扩大至其他行业,比如飞机、工业自动机械和机械工具。帝人说:“我公司将通过这款概念车架把新技术介绍给汽车制造商和零部件供应商,同时还将在更轻质汽车的开发上加强合作。帝人还将通过向市场供应CFRP零部件为公司的碳素纤维复合材料业务建立起新的中下游业务模式。”帝人称现正在设立一个新的业务部,将把碳素纤维和复合材料业务部纳入其中。该公司称,这种新型生产工艺可采用各类热塑性塑料,包括聚丙烯和聚酰胺,且针对汽车应用可生产三种不同类型的材料:适合注塑的高抗冲长纤维热塑性颗粒,以及其所说的各向同性中间体和单向中间体材料。

(互联网)