

# 高光泽聚丙烯的研制

刘宝玉, 肖鹏

(株洲时代新材料科技股份有限公司, 湖南 株洲 412007)

**关键词: 聚丙烯 硫酸钡 成核剂 高光泽**

聚丙烯 (PP) 作为一种价廉刚性好的通用塑料, 其用途不断被扩展, 目前在家用电器产品领域已占有一定席位。高光泽 PP 作为最理想的代替 ABS、HIPS 等高光制品的材料, 引起了人们的兴趣和广泛研究。目前, 国外的这类改性 PP 大量用于微波炉、电热水器、电饭煲等日用家电上。国内也有众多的厂家在开发和生产这类改性 PP 料, 与国外 PP 料相比主要在光泽度和外观上欠佳。<sup>[1]</sup>

国内外高光 PP 均采用加入无机填料和成核剂的方式进行改性。本文系统性的研究了成核剂种类和用量、填料种类和用量等因素对高光 PP 料光泽度和性能的影响, 并在此研究的基础上, 确定了生产高光 PP 的最佳方案。

PP 用成核剂主要为晶型成核剂, 主要用于提高透明性、刚性和光泽度。常用的晶型成核剂有二苯叉山梨醇类及其衍生物、芳基磷酸酯盐类和取代苯甲酸铝盐类, 三者对 PP 光泽度的增加都有一定的作用<sup>[2]、[3]</sup>。一般说来, PP 结晶度越高, 晶粒尺寸越小且分布越均匀, 制品的光泽度越高。因为 PP 球晶的尺寸越小, 分布越均匀, 将会抑制光散射的发生, 增加光反射通量, 从而提高制品的光泽度。加入成核剂后, PP 结晶以均相成核和异相成核两种方式形成球晶。均相成核是指处于无定形态的 PP 熔体由于热涨落 (即温度的变化) 自发形成晶核的过程, 这种成核方式获得的晶核数量少, 结晶速度慢, 球晶尺寸大, 结晶速率低, 光泽度低; 相反, 异相成核是指 PP 熔体中存在固相“杂质”, 如成核剂, 通过在其表面吸附 PP 分子形成晶核的过程。异相成核能提供更多的晶核, 在球晶生长速度不变的情况下, 提高结晶速度、降低结晶尺寸, 从而改善 PP 材料的性能。所以异相成核实际上是 PP 结晶改性的理论基础。<sup>[4]</sup>

根据成核剂种类的不同, 我们选用了四种成核剂 NA1, NA2, NA3, NA4, 其中 NA1, NA2 属于二苯叉山梨醇类, NA3 属于芳基磷酸酯盐类, NA4 属于取代苯甲酸铝盐类。四种成核剂均以 0.3% 的用量加入纯 PP 粉料中, 造粒制样。所得四种材料的光泽度、结晶度大小如表一所示。

从表一中我们可以看到, NA3 成核剂的增光效果最好, NA4 次之, NA2 和 NA1 的较差, 不过四者比纯 PP 的光泽度都有很大的提高。结晶度与光泽度的变化一致, 结晶度越高, 光泽度越高。

Table 1 Effect of nucleating agent kind on degree of gloss and degree of crystallinity of PP

成核剂种类	NA1	NA2	NA3	NA4
结晶度 %	54.03	53.77	58.20	57.00
光泽度 %	108.2	107.5	113.3	110.3

根据上述讨论, 我们选取成核剂 NA3 作为研究对象, 考查不同成核剂用量时, 材料结晶度和光泽度的变化。以成核剂按不同比例加入纯 PP 中, 造粒制样, 检测结果表 2 所示:

Table 2 Effect of nucleating agent content on degree of gloss and degree of crystallinity of PP

成核剂用量 %	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5
结晶度 %	55.67	57.60	58.20	57.49	56.45
光泽度 %	111.2	112.3	113.3	112.5	111.1

从表 2 我们可以看出, 光泽度和结晶度的变化一致, 都是在 0.3% 用量时达到最大值。在 PP 熔体中, 成核剂仍能保持固相, PP 可以在较高的温度下以成核剂为中心生成晶核异相结晶。随着成核剂用量的增加, 异相结晶晶核数目增多, 虽然晶体的生长速度未曾增加, 但成核速度和成核数量增加, 从而总体的结晶速度增加, 结晶度增加。同时, 成核剂的加入, 能使晶粒尺寸细化,

晶区分布均匀。所以光泽度也随着成核剂用量的增加而提高。但当成核剂用量超过 0.3% 后，光泽度和结晶度反而随着成核剂用量的增加而下降。这是因为成核剂用量过多的增加，其在 PP 中反而不易分散，造成晶区分布不均匀。同时，因为成核剂 NA3 分子上带有苯环，过多的成核剂的加入，苯环数目过多，阻碍 PP 分子链排到晶核周围，影响晶体的生长，导致结晶速度下降，结晶度减少。因为结晶度的减小和晶区分布的不均匀，光泽度也下降。

根据无机刚性粒子的形状，我们选用了碳酸钙、滑石粉、沉淀硫酸钡、重晶石四种填料对 PP 光泽度的影响。PP 与填料比为 80 : 20，未加入成核剂和光亮润滑剂，填充制品的光泽度如表 3 所示。从表中我们可以看到，填料对 PP 光泽的影响大小的次序如下：

沉淀硫酸钡 < 重晶石 < 碳酸钙 < 滑石粉

Table 3 Effect of filler kind on degree of gloss of PP

填料种类	无填料	碳酸钙	滑石粉	硫酸钡	重晶石
光泽度 %	83.1	49.4	35.8	75.5	65.8

纯 PP 的光泽度为 83.1% 从图中我们可以看到滑石粉对 PP 光泽的影响最大，光泽度只有 35.8，光泽度相对纯 PP 下降 57%；而沉淀硫酸钡的光泽度下降最小，光泽度下降仅 9.1%。填料对光泽度的影响估计与填料粒子的微观形状有关<sup>[3]</sup>。片状和纤维状填料，如滑石粉，对光泽的影响最大；粒状和柱状填料，如碳酸钙，对光泽的影响次之；而圆球状填料对光泽的影响最小，如硫酸钡。重晶石的光泽度小于沉淀硫酸钡，估计原因是因为重晶石为粉碎而得，表面形状不是很规则，只是接近圆球状。

综合上述研究，我们选用 NA3 作为成核剂，用量为 0.3%，沉淀硫酸钡作为填料，以 PP 粉料为基料，同时加入适量的光亮润滑剂，展开填料用量对高光 PP 光泽度及物理机械性能影响的研究。所得结果如表 4 所示：

Table 4 Effect of filler content on property of high gloss PP

填料用量 %	10	15	20	25	30
熔指 g/10min	14.7	15.1	15.6	18.1	20
简支梁缺口冲击强度 KJ/m <sup>2</sup>	10.5	11.3	12	12.4	12.8
拉伸强度 MPa	32	31	30	29.5	29
弯曲强度 MPa	54	53	51	50	50
光泽度 %	86	85.4	84.6	83.6	80.1

从表 4 我们可以看到，随着填料含量的增加，材料的熔融指数和冲击强度也增加。熔融指数的增加可能是在粘流状态下，圆球状的硫酸钡对 PP 分子链的移动阻碍作用小。相反，因为硫酸钡的加入，增大了分子链间的距离，减小了分子间的相互作用，从而使分子链更容易相对滑移。PP 在常温时，除了结晶态外，还有部分非晶区是处于玻璃态。硫酸钡的加入，对于分子链在成核剂上生成晶核和晶核的成长有阻碍作用。硫酸钡含量增加，非晶区增多，从而冲击性能上升。同时，硫酸钡也会吸收部分冲击能，提高材料的冲击强度。<sup>[1]、[5]</sup>

从表 4，我们发现，高光 PP 材料的弯曲强度、拉伸强度、光泽度都随着硫酸钡含量的增加而减少。这是因为，硫酸钡的加入影响结晶的形成，从而结晶度下降，非晶区增多，所以拉伸强度和弯曲强度下降。同时，结晶的减少，材料光泽度也就随之下降。但是我们也发现，因为加入了成核剂和光亮润剂，硫酸钡对 PP 光泽度的影响也小，所得材料的光泽度还是很高的，在 80-86%

之间。

基于以上分析，在兼顾性能与成本的情况下，我们拟定了一个生产高光 PP 的配方。PP 粉料 (075) 75 份；3000 目硫酸钡 25 份；成核剂 NA3，0.1 份；光亮润滑剂适量。

以此配方制得的材料用在我公司的生产的制品上，较好的达到了用户要求。其所制成材料性能如下：

项目	指标
光泽度 %	83.6
简支梁冲击强度 $\text{kJ/m}^2$	12.4
弯曲强度 MPa	50
拉伸强度 MPa	29.5
熔融指数 $\text{g}/(10\text{min})^{-1}$	18.1

## 结论

- 1、各种类型的晶型成核剂对增加 PP 的光泽度都有一定的效果，但以芳基磷酸酯盐类效果最好。同时，芳基磷酸酯盐类成核剂对 PP 结晶度的提高效果也最好。
- 2、成核剂 NA3 用量变化，结晶 PP 材料的光泽度和结晶度也发生变化。在 0.3% 成核剂用量时，材料的光泽度和结晶度达到最高值。在 0.3% 用量以下，光泽度和结晶度随着成核剂用量的增加而增加；在 0.3% 用量以上，光泽度和结晶度随着成核剂用量的增加而减少。
- 3、填料的加入均能影响 PP 光泽度的下降，但各种填料因为填料形状的不同而对光泽影响不同。片状和纤维状填料影响最甚，粒状和柱状的次之，圆球状的影响最小。
- 4、硫酸钡用量增加，高光 PP 材料的熔融指数和冲击强度上升，弯曲强度、拉伸强度和光泽度均下降。

## 参考文献

1. 宋之聪，硫酸钡填充 PP 的研究，广石化科技，2003，第二期：48-54
2. 王克智等，聚烯烃成核应用技术进展，塑料加工，2003，38(5)：19-24
3. 王文广，塑料改性实用技术，中国轻工业出版社，2000：139-153
4. B. Lotz, alpha and beta phases of isotactic polypropylene: A case of growth kinetics phase reentrancy' in polymer crystallization, Polymer, 1998, 39: 4561
5. 何曼君等，高分子物理，复旦大学出版社，1990：80

## Study on the high gloss polypropylene

Liu Baoyu, Xiao Peng

(Zhuzhou Times New Material Technology Co., Ltd, Zhuzhou, 412007)

**Abstract:** The effects of the kind and amount of nucleating agent and inorganic fillers on the gloss and mechanical properties of polypropylene were studied in this paper. The results show that aryl phosphate salt is the best nucleating agent to increase the gloss of polypropylene when its content reaches to 0.3% and inorganic fillers has obvious influence on the gloss of polypropylene and barium sulfate has the minimum influence. The mechanical properties such as tensile strength, bending strength and gloss decrease linearly with the increase of barium sulfate. On the contrary, impact strength and melt flow index increase with the increase of barium sulfate.

**Keywords:** polypropylene, nucleating agent, filler, high gloss

## 论文摘要

### 高光泽聚丙烯的研制

刘宝玉, 肖鹏

(株洲时代新材料科技股份有限公司, 湖南 株洲 412007)

**关键词:** 聚丙烯 硫酸钡 成核剂 高光泽

聚丙烯 (PP) 作为一种价廉刚性好的通用塑料, 其用途不断被扩展, 目前在日用电器产品领域已占有一定席位。高光泽 PP 作为最理想的代替 ABS、HIPS 等高光制品的材料, 引起了人们的兴趣和广泛研究。在本研究中, 我们着重讨论了成核剂种类及用量、填料种类及用量对高光聚丙烯的影响。实验表明: 对聚丙烯增光效果最好的是芳基磷酸酯盐, 最佳用量为 0.3%。各种无机填料的加入, 对聚丙烯的光泽度都有影响, 影响最小的是硫酸钡, 影响最大的是滑石粉。填料对聚丙烯光泽的影响, 与其微观形状有关。在高光聚丙烯中, 硫酸钡用量增加, 材料的光泽度、弯曲强度、拉伸强度均下降, 冲击强度和熔融指数上升。我们在此研究基础上, 确定了生产高光 PP 的最佳配方, 以此配方生产的产品, 较好的达到了用户的要求。