

高光泽耐热型聚丙烯专用料研制

中国石化上海石油化工股份有限公司塑料事业部 单国荣 陈根荣 高道春

加入世界贸易组织（WTO）后，国外小家电企业纷纷利用中国的劳动力和优惠政策在中国进行生产并出口。中国已经形成了以珠江三角洲地区为主，宁波和青岛周边地区为辅的三大生产塑料产品加工基地，每年消耗各类塑料几十万吨，其中对塑料有耐热性、光泽度和一定硬度要求的部件，如电水壶、电熨斗、电吹风、电饭锅、取暖器、电烤面包器、电热干手器等，每年用量 100kt 以上。目前这部分市场基本被丙烯腈-丁二烯-苯乙烯（ABS）、聚碳酸酯（PC）、矿物填充改性聚丙烯（PP）和国外高光泽耐热型 PP 专用料所占领。ABS、PC 虽然具有较好的综合性能，但昂贵的价格和较高的比重使许多普及型小家电望尘莫及。

矿物填充改性 PP 可以根据用户的需求比较方便地进行各种性能的改进，具有小批量多品种的比较优势，目前国内外都有大量生产。但其在使用范围和生产成本上有不足之处。例如，在食品直接接触的厨房小家电领域应用受到限制，在生产过程中往往要经过两次造粒或加入大量的分散剂而导致成本较高，大量的分散剂又使某些卫生指标超标。作为厨房家电专用料，除了要求观感好、安全、质轻、高光泽、耐磨、耐果汁、耐洗涤液、易着色及成本低等外，还需具备耐热、与热水接触后不掉色等特点。而聚丙烯经过适当改性后具备以上特点。为此，国外在聚合工厂开发生产了高光泽耐热型的小家电 PP 专用料，而且根据不同的使用温度已形成了系列牌号。它不仅成本低，符合卫生要求而且具有更好的均匀性。我国作为世界上最大的小家电生产、消费和输出国，开发和生产高光泽耐热型小家电 PP 专用料将具有非常光明的前途。

文章主要研究了通过优化 PP 分子结构排列、改变 PP 结晶形态和辅以一定的润滑剂，开发一种具有较高光泽度、耐热性和表面硬度要求的 PP 专用料，进入小家电外壳专用料领域，提高产品的附加值，增加单位产品盈利空间。

1 国外专用料分析

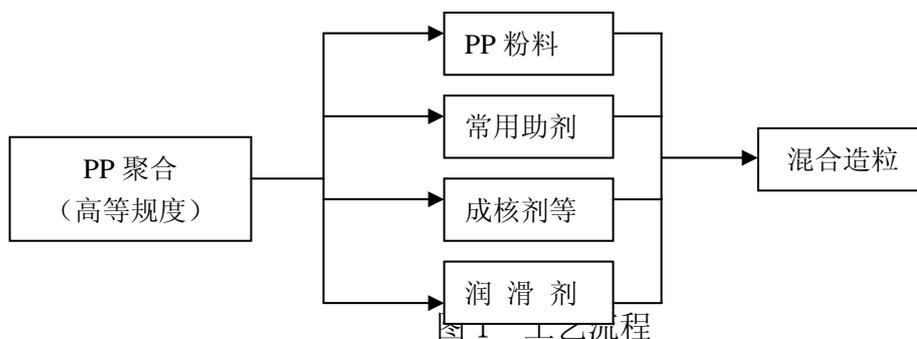
高光泽耐热型聚丙烯专用料主要用于小家电等领域，在国外已形成系列产品，表 1 为国外小家电专用料与通用注塑料性能比较。作为在特定场合使用的专用料，与通用注塑料相比，具有负载下较高的使用温度，表面光泽度高，弯曲模量高，表面硬度高，但对冲击强度、特别是低温性能要求相对较低等特点，同时在后加工使用时要求成型速度快，变形小，使用过程中无异味，符合有关卫生要求等特性。

表 1 国外小家电 PP 专用料与通用料性能比较

性能参数	通用料	国外小家电 PP 专用料		
		低温	中温	高温
热变形温度/°C	≥95	≥110	≥120	≥135
表面光泽度, %	≥70	≥95	≥95	≥90
弯曲模量/GPa	≥1.4	≥1.7	≥1.8	≥2.1
洛氏硬度(R)	≥95	≥100	≥104	≥106
拉伸强度/MPa	≥35	≥37	≥38	≥40
冲击强度/(J·m ⁻¹)	≥33	≥24	≥22	≥20

在对国外小家电 PP 专用料分析测试研究中发现，国外专用料通常以均聚为主，同时根据不同的使用温度，结晶度有所差异，且等规度都较高。

根据对国外专用料的分析和上海石化塑料事业部的实际情况确定工艺路线见图 1。



2 高等规度 PP 粉料研究

2.1 小试聚合研究

在通常的 Ziegler-Natta 丙烯聚合催化剂体系中，除了主催化剂、助催化剂（烷基铝等）外，还需加入第三组分即外给电子体，以进一步提高催化剂的立体定向能力。当外给电子体

与主催化剂匹配时，可使催化剂既达到高活性又能保证高立体定向性。外给电子体的加入不仅可以控制聚丙烯的无规结构形式，提高其真实等规度，而且可以有效改善聚丙烯的综合力学性能，因此外给电子体是聚丙烯主催化剂不可缺少的辅助催化剂。

经过大量试验，选用了一种新型给电子体，相对通常使用的常规给电子体，可以明显提高聚丙烯的等规度，同时还有效改善产品的综合力学性能。采用新型给电子体并通过对聚合工艺的调整所生产的 PP 等规度可达到 99% 以上。通过对两种聚合工艺生产的基料造粒、制样，测试其主要力学性能数据见表 2，表 2 显示了采用新工艺和老工艺产品性能的主要差别，其主要原因是新型催化体系中烷基的性质，特别是烷基空间体积的不同。文章采用的新型催化体系中的烷基的空间体积比原给电子体中的烷基大，而且是环状结构，因此空间位阻效应强，使得其与主催化剂配合得到的丙烯聚合物的等规度很高。

从表 2 还可以看出采用新工艺生产的产品其综合力学性能得到了较大的提高。这主要是因为产品的力学性能和其结晶度呈正比关系。均聚聚丙烯产品的高结晶度除需要添加成核剂外，有相当部分来自于产品的高等规度，随着等规度的提高，产品的结晶度和力学性能也相应得到了提高。

表 2 产品性能对比

性能参数	原工艺产品	现工艺产品
等规度，%	96	99.3
热变形温度/°C	95	108
拉伸强度/MPa	35	36.6
弯曲模量/GPa	1.4	1.651
洛氏硬度 (R)	95	99
冲击强度/ (J · m ⁻¹)	33	31

2.2 成核剂应用的研究

2.2.1 试验用原辅料

聚丙烯: 高等规度 PP 粉料;

成核剂: 进口;

润滑剂: 新型润滑剂、普通润滑剂。

2.2.2 主要实验仪器设备

高速混合机, GH-10DQ, 北京塑机;

双螺杆挤出机, 池贝铁工株式会社 PCm30 Φ 30 型;

熔体流动速率测定仪, 美国 TINUS OLSEN, 987 型;
万能材料试验机, 日本岛津, AGS-5KN,
悬臂梁冲击强度试验机, 日本东洋精机, 256 型;
差示扫描量热计, 美国杜邦, TA2000;
热变形温度测试仪, 美国 TINUS OLSEN WF-20903;
表面光泽仪, 德国 BYK A-4430;
偏光显微镜, 德国 LETIZ ORTHO PLAN;
压片机, 日本 K 株式会社 SDM-50-2;
注塑机, CJ80MG II, 香港震德。

2.2.3 分析测试方法

表面光泽度测试, ASTM D523;
收缩率测试, GB/17037.4;
热变形温度, ASTM D 648;
拉伸强度, ASTM D 638;
弯曲弹性模量, ASTM D 790;
悬臂梁缺口冲击强度, ASTM D 256;
洛氏硬度(R), ASTM D 785。

2.2.4 制样和测试

将小试聚丙烯粉料与助剂按一定比例配好后在高速混合机中搅拌均匀, 然后在双螺杆挤出机中造粒, 经水浴冷却风干切粒, 粒子备用。

(1)力学性能测试

将粒子在注塑机上按 ASTM 标准制样并测试。

(2)差示扫描量热仪 (DSC) 分析

在氮气保护下, 取少量试样, 以 10°C/min 的速率升温至 200°C, 然后以同样的速率冷却至室温, 进行熔融及结晶测试。

(3)偏光显微镜分析

以显微镜的盖玻片为模板, 取少量试样, 经 230°C、20min 熔融后加压制成薄膜, 然后降温到 140°C, 保温 2h; 在 130°C 保温 2h; 在 110°C 保温 2h; 在烘箱中自然冷却至室温, 观察 PP 球晶形态并进行拍照。

(4)光泽度测试

取一定量 PP 粒子在压片机上以 230℃ 压制成薄片，在光泽仪上进行测试。

2.2.5 成核剂对力学性能的影响

聚丙烯树脂的结晶改性是实现其高性能的重要途径。聚丙烯的力学性能与聚合物的结晶形态有相当密切的关系，控制聚丙烯的结晶形态是改善聚丙烯物性的重要手段之一。使用高性能的成核剂能使聚丙烯结晶微细化，可提高聚丙烯的热变形温度、刚性、强度等力学性能，同时可以提高结晶温度、结晶速率，使聚合物在较高温度下因结晶易固化脱模从而缩短加工成型的周期，提高制品质量，提高加工效率。正确进行聚烯烃的结晶改性具有重要的意义。表 3 为采用新型成核剂对 PP 性能的影响。

表 3 成核剂对 PP 性能的影响

性能参数	样 品 号					
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]
成核剂含量/(mg · kg ⁻¹)	0	200	500	800	1000	2000
热变形温度/℃	108	116	124	125	129	129
拉伸强度/MPa	36.6	36.65	37.52	38.24	38.95	39.01
弯曲模量/GPa	1.651	1.788	1.891	2.084	2.114	2.109
洛氏硬度 (R)	99	100	102	103	105	105
冲击强度/(J · m ⁻¹)	31	31	29	27	27	27
表面光泽度 GU	70.8	95.5	98.5	107.2	110.2	110.5

从表 3 的数据也可以看出，加入成核剂后，PP 材料的热变形温度、拉伸强度、弯曲模量和洛氏硬度得到了一定程度的提高，这与 PP 的结晶度提高有关。加入成核剂后，聚丙烯的结晶度和结晶的完善程度提高，分子链规整的有序排列，有利于材料抵抗外力，使力学性能得到有效提高。图 2~4 分别为通用料、3[#]样品、5[#]样品的偏光显微镜照片。由图 2 可见，通用注塑料中球晶的尺寸较大，球晶之间存在明显的界面；图 3、4 分别为添加成核剂的 PP 样品，正是由于成核剂的应用使聚丙烯中球晶的尺寸变小，球晶间界面基本消失，晶体密度增加，晶体更加致密，因此，其大部分力学性能明显优于通用注塑料。

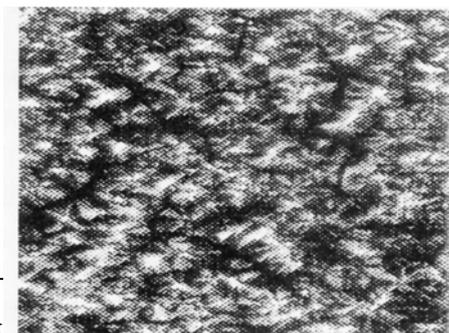


图 2 通用注塑料偏光显微镜照片

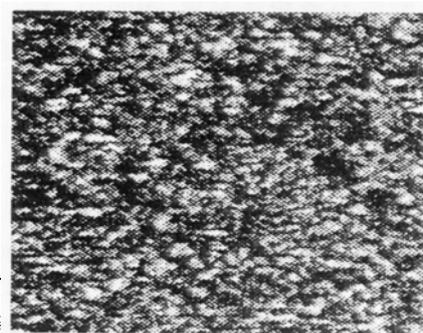


图 3 3[#]样品偏光显微镜照片

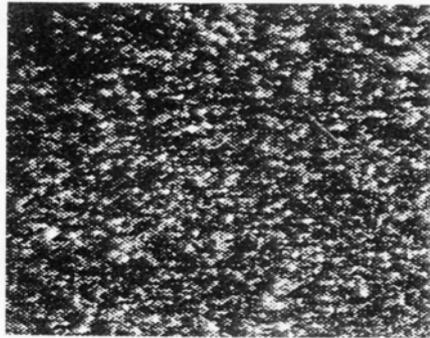


图4 5#样品偏光显微镜照片

2.2.6 成核剂对表面光泽度的影响

成核剂的另一个重要功能是增加制品的表面光泽，这一点在聚丙烯注塑件加工中特别重要。由于成核剂的加入，晶体密度增加，晶体尺寸减小，晶体更为致密，减少了对入射光的散射和折射，从而增加了制品的光泽度。随着成核剂的含量增加，PP的光泽度得到较大的提高，但增加幅度有减小的趋势，因此成核剂的用量要适当，以控制成本。

2.3 润滑剂筛选

2.3.1 润滑剂对光泽度的影响

润滑剂可有效减少材料成型时与模具、模口的摩擦，减少表面划痕，避免使表面粗糙或形成流纹；同时在制品表面形成一层光反射膜，反射光线，使材料表面光泽度提高。通过测试，采用新型润滑剂的表面光泽度（GU）为110.2，而采用普通润滑剂的测试结果为106.8。

2.3.2 润滑剂对收缩率的影响

优秀的润滑剂还可以使聚合物后加工过程中使大分子之间产生滑移，从而减小制品的应力和成型收缩率，可以弥补因添加成核剂而引起的收缩率增加。通过测试，采用新型润滑剂的收缩率为1.65%，而采用普通润滑剂的收缩为1.73%。

2.4 性能对比

表4为上海石化塑料部研发并已投入工业化生产的高光泽耐热型小家电专用（M800HS）和国外同类产品实测数据对比。

表4 M800HS和国外同类产品对比测试数据

性能参数	M800HS	国外同类产品
------	--------	--------

熔体流动速率/(g·min ⁻¹)	8	13
密度/(g·cm ⁻³)	0.90	0.90
表面光泽度 GU	110.2	106.4
热变形温度/°C	126	125
拉伸屈服强度/MPa	38.9	40.2
冲击强度/(J·m ⁻¹)	28.4	29.0
弯曲模量/GPa	1.83	1.86
洛氏硬度/R 标尺	107	105
结晶温度/°C	130.5	127.2
结晶热焓/(J·g ⁻¹)	109.9	109.5

3 结论

(1) M800HS 是上海石化塑料事业部自主开发的高光泽耐热型聚丙烯专用料, 具有优异的表面光泽度、较高耐热性、硬度、刚性和强度, 可广泛用于生产电热水壶、电熨斗、电饭煲、榨汁机等对耐热性和表面光泽度有较高要求的家电外壳领域。

(2) M800HS 具有较高的结晶速率, 同时具有成型时间短等特点, 能满足生产的需要, 保证下游用户的生产效率。

(3) M800HS 通过美国食品药品监督管理局 (FDA) 测试, 符合欧盟 RoHS (2002/95/EC) 指令要求, 产品综合性能达到了国外同类产品的水平。

原载:《石油化工技术经济》2007 年第 2 期