

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2025.11.001

聚丙烯抗虎皮纹效果与其橡胶相特性黏数的关联

刘傲翔, 郝春波, 刘全中, 樊明帅, 郑树松, 郭俊巍, 姚秀超, 肖大君, 李春晖, 宁兴洋

(北方华锦化学工业股份有限公司, 辽宁盘锦 124000)

摘要: 虎皮纹是大型聚丙烯(PP)注塑制品常见的外观缺陷。为从材料源头解决该问题,利用小试装置制备了不同性能的共聚PP,并将其与高流动PP、聚烯烃弹性体(POE)、滑石粉及助剂等进行熔融共混,得到一系列PP复合材料。在满足汽车保险杠性能要求的基础上,系统研究了PP复合材料抗虎皮纹效果与其所用自制共聚PP性能之间的关系,明确了影响抗虎皮纹效果的关键因素。结果表明,共聚PP的熔体流动速率对抗虎皮纹效果影响较小,而其橡胶相的特性黏数是主要影响因素,具体表现为,PP橡胶相特性黏数越高,挤出胀大比越大,相应复合材料的抗虎皮纹效果越好。其机理为,在注塑过程中,高橡胶相特性黏数的PP赋予复合材料更高的熔体弹性,能够提供稳定的接触力,使熔体在模腔内长距离稳定流动。同时,模具边缘处的高黏度PP橡胶相与POE橡胶相易于回复,不易形成明暗相间的条纹。由此,虎皮纹的出现位置显著延后,缺陷程度明显减弱。

关键词: 虎皮纹;聚丙烯;橡胶相;特性黏数;挤出胀大比

中图分类号: TQ325.1+4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2025)11-0001-08

Correlation between anti-tiger-stripe effect of polypropylene and intrinsic viscosity of its rubber phase

LIU Aoxiang, HAO Chunbo, LIU Quanzhong, FAN Mingshuai, ZHENG Shusong, GUO Junwei, YAO Xiuchao, XIAO Dajun, LI Chunhui, NING Xingyang

(North Huajin Chemical Industries Group Corporation, Panjin 124000, China)

Abstract : Tiger stripes are a common surface defect in large injection-molded polypropylene (PP) products. To address this issue from the material source, copolymer PP with varying properties was first prepared using a pilot-scale setup, a series of PP composites were then obtained by melt-blending it with high-flow PP, polyolefin elastomer (POE), talcum powder and additives. On the basis of meeting the performance requirements for automotive bumpers, the relationship between the anti-tiger-stripe effect and the properties of the self-made copolymer PPs of the PP composites was systematically investigated, and the key factors influencing the anti-tiger-stripe effect were identified. The results indicate that the melt flow rate of the copolymer PP has a minor influence on the anti-tiger-stripe effect, whereas the intrinsic viscosity of its rubber phase is the primary influencing factor. The higher the intrinsic viscosity of the PP rubber phase, the greater the extrusion expansion ratio, and the better the anti-tiger skin texture effect of the composite material. The proposed mechanism is as follows: During the injection molding process, PP with a high rubber phase intrinsic viscosity endows the composite with higher melt elasticity, which can provide a stable contact force, enabling the melt to flow steadily over long distances within the mold cavity. Simultaneously, the rubber phase of high-viscosity PP and that of POE at the mold edges exhibit better recovery and are less likely to form alternating bright and dark stripes. Consequently, the appearance of tiger stripes is significantly delayed, and the severity of the defect is markedly reduced.

Keywords : tiger stripes ; polypropylene ; rubber phase ; intrinsic viscosity ; die swell ratio

聚丙烯(PP)因其优异的力学性能、耐化学性和低成本等优点,已被广泛应用于汽车、家电和包装等领域。通过添加滑石粉、弹性体等对PP进行增强

和增韧改性,可进一步提升其综合性能,拓宽应用范围。然而,在注塑大型PP制品(如汽车保险杠、仪表板等)时,制品末端易出现类似虎皮状的明暗交替

通信作者: 樊明帅,工学博士,从事高分子材料合成、改性及加工方面的研究

收稿日期: 2025-09-19

引用格式: 刘傲翔,郝春波,刘全中,等.聚丙烯抗虎皮纹效果与其橡胶相特性黏数的关联[J].工程塑料应用,2025,53(11):1-8.

LIU Aoxiang, HAO Chunbo, LIU Quanzhong, et al. Correlation between anti-tiger-stripe effect of polypropylene and intrinsic viscosity of its rubber phase[J]. Engineering Plastics Application, 2025, 53(11): 1-8.

条纹,俗称“虎皮纹”^[1]。即便初期未观察到明显虎皮纹或通过喷漆予以遮盖,在使用一段时间后,虎皮纹仍可能显现^[2-3]。虎皮纹作为大型PP注塑制品最常见的外观问题之一,不仅严重影响制品外观和品质,还会导致材料大量浪费,已成为工业界亟待解决的问题。

虎皮纹的形成主要与模具内熔体的不稳定流动有关。其中一种常见的形成机制是非对称喷泉流,Hirano等^[4]研究表明,虎皮纹是由熔体前沿的流动模式转变引起的,即从稳定的对称喷泉流转变为不稳定的、振荡的非对称流动。另一种常见机制为壁滑移,Maeda^[5]和鲁明等^[6]认为PP/滑石粉复合材料中出现的虎皮纹可归因于熔体与模具壁面之间的相对滑移。Luo等^[7]利用自带快速热交换系统和熔体压力/温度原位测量的注塑模具,通过研究熔体压降与虎皮纹出现的相关性,也证明壁滑移是虎皮纹形成的主要原因。然而,Iannuzzi等^[8]的研究结果却表明壁滑移并非虎皮纹形成的主要因素。事实上,由于注塑过程的复杂性,虎皮纹的产生机理尚未完全明确。

尽管虎皮纹的形成机理尚不完全清楚,但减少流动不稳定性已成为共识。从材料改性和加工角度,提高熔体抗剪切能力^[9]、增强熔体弹性^[6,8,10-11]、缩短弹性体弹性恢复时间^[12]、控制滑石粉粒径^[13-15]以及优化改性螺杆组合和工艺参数^[16]等措施,均可有效减轻虎皮纹缺陷。例如,冯杨等^[9]通过引入含支链结构的高熔体强度PP和聚烯烃弹性体(POE),提

高了复合材料的熔体抗剪切能力,从而减弱了虎皮纹。Zhu等^[10]发现1,6-己二醇二丙烯酸酯接枝POE可提升弹性体的熔体弹性,有助于抑制虎皮纹产生。俞飞等^[14]通过选用不同PP基体树脂、高径厚比滑石粉及较高黏度POE,制备出外观和性能均符合要求的PP复合材料。吴建伟等^[16]通过优化挤出机螺杆组合和工艺参数,获得了高流动、高刚性且外观良好的PP复合材料。从模具设计和注塑工艺角度,苏瞧忠等^[17]认为增大浇口宽度或厚度以及降低注射速度有助于减轻虎皮纹。

综上所述,现有减弱虎皮纹的方法通常涉及复杂的配方体系和严格的加工注塑条件,而基于PP本身结构设计,探究其分子量及其分布、特性黏数和流变性能等对虎皮纹影响的研究仍较少见。笔者采用小试装置制备了不同性能的共聚PP,通过系统研究PP复合材料抗虎皮纹效果与PP性能之间的关系,明确了抗虎皮纹效果的关键影响因素,为从源头解决虎皮纹缺陷提供了理论依据。

1 实验部分

1.1 主要原材料

POE:8200,美国陶氏集团;

滑石粉:TYT-777A,辽宁北海实业集团有限公司;

黑色母:BM50,大连晶彩色母粒有限公司;

抗氧剂:1010和168,德国巴斯夫集团;

PP:PP1至PP4,小试自制;HJ9770,SP179,北方华锦化学工业集团有限公司。不同PP宏观性能见表1。

表1 不同PP的宏观性能

Tab. 1 Macro properties of different PP

Properties	HJ9770	SP179	PP1	PP2	PP3	PP4
Melt flow rate/[g·(10 min) ⁻¹]	61.0	9.0	27.6	30.7	60.4	62.0
Tensile strength/MPa	30.0	19.4	24.8	25.6	29.8	31.3
Flexural strength/MPa	41.5	25.4	32.2	33.1	41.8	42.9
Flexural modulus/MPa	1 600	900	1 180	1 300	1 570	1 620
Notched impact strength/(kJ·m ⁻²)	6.2	51.8	8.7	7.5	6.3	5.5
Heat distortion temperature/°C	112	77	79	79	114	114

1.2 主要仪器及设备

双螺杆挤出机:SHJ-35,南京瑞亚挤出机械制造有限公司;

注塑机:CJ90M5CPC,广东震雄机械有限公司;

熔体流动速率(MFR)仪:Mflow,德国ZwickRoell公司;

电子万能试验机:AT-7000M-HC3,青岛高铁科技股份有限公司;

数字型冲击试验机:GT-7045-NDLP,青岛高铁科技股份有限公司;

热变形/维卡软化点温度测定仪:RBWK-300C,北京精凯达科技有限公司;

电子天平:XPR205DR/AC,瑞士Mettler Toledo公司;

聚烯烃二甲苯可溶物含量分析仪:Crystex,西班牙Polymer Char公司;

凝胶渗透色谱(GPC)仪:PL-GPC 220,英国 Polymer Laboratory 公司;

扫描电子显微镜(SEM):Sigma 300,德国 ZEISS 公司;

毛细管流变仪:MLW-400,长春智能仪器设备有限公司;

阿基米德螺旋线模具:自制,北方华锦化学工业股份有限公司。

1.3 试样制备

将PP、POE、滑石粉、助剂等按表2的比例进行称重,并用高速混合机混合均匀,然后投入到双螺杆挤出机中进行挤出造粒,得到不同PP复合材料,命名为PT1至PT4。加工过程中螺杆温度设置在190~210℃,螺杆转速为200 r/min。

表2 PT1至PT4样品各组分质量分数

Tab. 2 Mass fraction of components in PT1 to PT4 samples

Formulations	PT1	PT2	PT3	PT4
HJ9770	50	50	50	50
PP1	10			
PP2		10		
PP3			10	
PP4				10
SP179	5	5	5	5
POE	14	14	14	14
Talc	20	20	20	20
Black masterbatch	0.85	0.85	0.85	0.85
Antioxidant 1010	0.05	0.05	0.05	0.05
Antioxidant 168	0.1	0.1	0.1	0.1

将制备的PP改性料在80℃烘箱干燥4 h后,使用注塑机进行注塑制样,注塑温度为210℃,注塑时间为30 s,冷却时间为60 s,注塑好的样条按照GB/T 2918-2018标准进行状态调节。

1.4 测试与表征

MFR测试:测试标准为GB/T 3682.1-2018,测试条件为230℃,2.16 kg。

拉伸性能测试:测试标准为GB/T 1040.2-2022,试验速度为50 mm/min。

弯曲性能测试:测试标准为GB/T 9341-2008,试验速度为2 mm/min。

悬臂梁缺口冲击强度测试:测试标准为GB/T 1843-2008,环境温度为23℃。

热变形温度测试:测试标准为GB/T 1634.2-2019,方法为B法。

密度测试:测试标准为GB/T 1033.1-2008,方

法为A法。

二甲苯可溶物含量测试:测试标准为GB/T 24282-2021,对共聚PP的二甲苯可溶物含量、各组分乙烯含量及特性黏数等进行分析。

分子量及其分布测试:GPC的流动相为1,2,4-三氯苯,测试温度为150℃。

断面形貌表征:将注塑好的PP样条经液氮脆断后,使用二甲苯溶液刻蚀橡胶相,喷金后用SEM观察断面形貌。

毛细管流变性能测试:毛细管长径比为40:1,测试温度为210℃,剪切速率为50,100,200,500,1 000,2 000 s⁻¹。

抗虎皮纹效果测试:在同一注塑条件下,将PP复合材料通过阿基米德螺旋线模具注塑成如图1所示的螺旋样片(700 mm×100 mm×2 mm)。螺旋样片上面有刻度值,通过目测法将出现虎皮纹缺陷时的刻度值定义为“抗虎皮纹数值”,数值越大代表抗虎皮纹效果越好,反之则越差^[6,14,16]。



图1 用于评价虎皮纹的螺旋样片

Fig. 1 Spiral sample for evaluating tiger stripe

2 结果与讨论

2.1 不同PP复合材料的宏观性能

汽车保险杠等大型注塑件易出现虎皮纹,某汽车保险杠的性能要求为:MFR≥30 g/10 min,拉伸强度≥17 MPa,弯曲强度≥25 MPa,弯曲模量≥1 800 MPa,冲击强度≥25 kJ/m²,热变形温度≥100℃,密度为(1.04±0.02) g/cm³,可概括为“高流动、高模量、高冲击”。在制备满足上述要求的PP复合材料时,除添加POE、滑石粉等组分外,通常还需复配使用其他PP基料。其中,HJ9770 PP可提供“高流动、高模量”,SP179 PP则贡献“高冲击”,二者协同可使复合材料达到保险杠的综合性能要求,但此时虎皮纹缺陷较为明显,抗虎皮纹值仅为200。在满足保险杠物性要求的前提下,通过等量替换不同自制共聚PP

(PP1至PP4),可横向比较使用不同自制PP后的抗虎皮纹效果,从而建立自制PP性能与抗虎皮纹效果之间的关联。

PT1至PT4样品的宏观性能见表3。采用PP1制备的复合材料PT1虎皮纹缺陷明显,抗虎皮纹值仅为230。而当使用相同含量的PP2时,所得PT2样品的虎皮纹缺陷显著改善,抗虎皮纹值高达600。由表1可知,PP1和PP2为MFR约30 g/10 min的共聚PP,两者宏观物性(如MFR、弯曲性能和冲击性能等)无明显差异,但抗虎皮纹效果却显著不同。类似情况也出现在宏观物性相近的PP3和PP4(MFR约60 g/10 min)中:采用PP3制备的PT3样品抗虎皮纹值为240,而采用PP4制备的PT4样品抗虎皮纹值达620。同时,对比PT1、PT3与PT2、PT4样品的抗虎皮纹值可知,MFR变化对抗虎皮纹效果影响较小,并非主要影响因素。综上,PP的宏观物性对抗虎皮纹效果影响较小,其微观性能差异可能是主要影响因素。

表3 PT1至PT4样品的宏观性能
Tab. 3 Macro properties of PT1 to PT4 samples

Properties	Requirements for car bumper	PT1	PT2	PT3	PT4
Melt flow rate/[g·(10 min) ⁻¹]	≥30	31.9	32.1	33.5	34.0
Tensile strength/MPa	≥17	18.5	18.6	19.5	20.2
Flexural strength/MPa	≥25	30.0	30.3	32.0	32.4
Flexural modulus/MPa	≥1 800	2 100	2 130	2 200	2 220
Notched impact strength/(kJ·m ⁻²)	≥25	31.3	30.9	30.3	29.8
Heat distortion temperature/°C	≥100	102	102	104	104
Density/(g·cm ⁻³)	1.04±0.02	1.05	1.05	1.05	1.05
Anti-tiger stripe value		230	600	240	620

2.2 不同PP的微观性能

为了探究不同PP微观结构参数与抗虎皮纹效果之间的关系,使用全自动聚烯烃二甲苯可溶物含量分析仪和GPC对不同共聚PP的微观结构参数与宏观表征指标进行了测试分析,结果见表4。

二甲苯可溶物含量可以用于衡量PP中无规立构部分的含量,通常代表橡胶相(乙丙橡胶段)的含量,此值越高一般冲击性能越好。PP1至PP4样品中二甲苯可溶物含量逐渐降低,与表1中冲击强度的下降趋势一致。在制备PP1至PP4样品的共聚阶段,PP1和PP2样品的乙烯质量分数为8.5%,PP3和PP4样品的乙烯质量分数为6.5%,最终样品的乙烯含量测试值与加入量基本一致,表明乙烯有效参与了反应。结晶部分的乙烯质量分数较低,均在4%

表4 PP1至PP4样品的微观结构参数与宏观表征指标

Tab. 4 Microstructural parameters and macroscopic characterization indicators of PP1 to PP4 samples

Properties	PP1	PP2	PP3	PP4
XS/%	19.36	17.62	15.03	13.71
C ₂ total/%	8.35	8.27	6.22	6.11
C ₂ CF/%	3.23	2.38	2.97	2.06
C ₂ SF/%	30.54	30.52	30.02	30.71
[η] total/(dL·g ⁻¹)	1.77	2.28	1.55	1.98
[η] CF/(dL·g ⁻¹)	1.35	1.26	1.21	1.19
[η] SF/(dL·g ⁻¹)	3.16	7.26	3.58	6.71
M _w	170 126	270 739	151 913	211 382
M _n	21 308	21 991	20 598	19 383
PDI	7.98	12.31	7.37	10.90

Notes: XS is xylenes soluble; C₂ total is total ethylene content; C₂ CF is crystalline ethylene content; C₂ SF is soluble ethylene content; [η] total is total intrinsic viscosity; [η] CF is crystalline intrinsic viscosity; [η] SF is soluble intrinsic viscosity; M_w is weight-average molecular weight; M_n is number-average molecular weight; PDI is molecular weight distribution index.

以内;而可溶部分乙烯含量均质量分数超过30%;说明加入的乙烯有效形成了乙丙橡胶相。

对比PP1至PP4样品的特性黏数可知,PP2和PP4样品的总特性黏数分别为2.28 dL/g和1.98 dL/g,明显高于PP1样品的1.77 dL/g和PP3样品的1.55 dL/g。分析结晶部分特性黏数和可溶部分特性黏数可以发现,PP1至PP4样品结晶部分特性黏数区别不大,约为1.2 dL/g,但可溶部分特性黏数差异显著:PP2和PP4样品的可溶部分特性黏数分别为7.26 dL/g和6.71 dL/g,明显高于PP1样品的3.16 dL/g和PP3样品的3.58 dL/g,表明可溶部分特性黏数的差异是导致总特性黏数区别较大的原因。采用SEM对二甲苯刻蚀后的橡胶相形貌进行观察,结果如图2所示,PP2样品的橡胶相尺寸(平均粒径0.95 μm)明显大于PP1样品的橡胶相尺寸(平均粒径0.75 μm),表明PP2可溶部分粒径更大。

表4中PP1至PP4样品的数均分子量(M_n)差异不大,均约为21 000,而重均分子量(M_w)差异显著,PP1至PP4样品的M_w分别为170 126, 270 739, 151 913和211 382,最终导致PP2和PP4的分子量分布指数(PDI)高于PP1和PP3。图3为样品的GPC曲线,由图可知,PP2和PP4样品中分子量超过1 000 000的质量分数分别为6.26%和4.54%,明显高于PP1样品的2.04%和PP3样品的1.77%。特性黏数与聚合物的分子量正相关,一般而言,聚合物的分子量越大,其分子链越长,分子间相互作用力

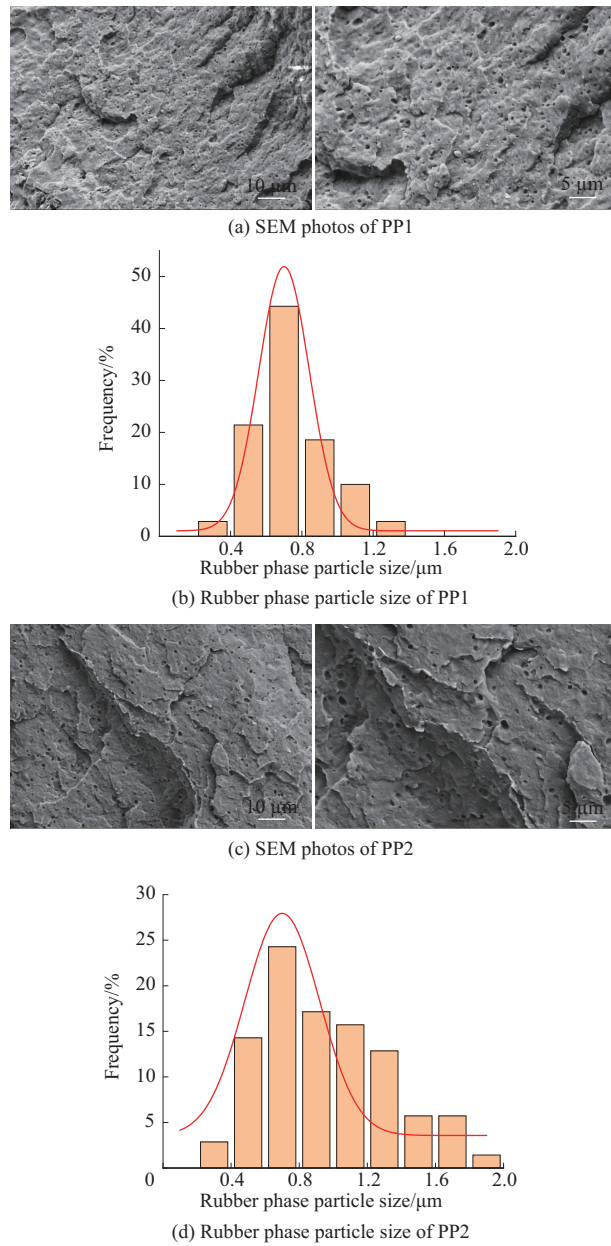


图2 样品的SEM照片和相应的橡胶相粒径

Fig. 2 SEM photos and corresponding rubber phase particle size

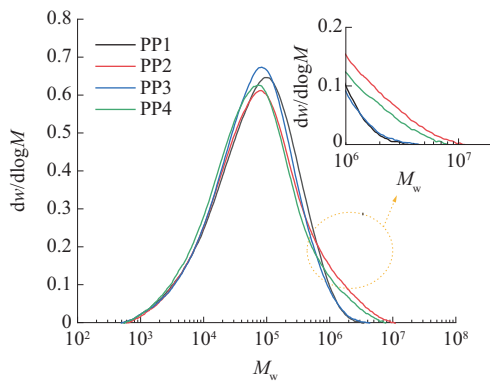


图3 PP1至PP4样品的GPC曲线

Fig. 3 GPC curves of PP1 to PP4 samples

越强,导致熔体在流动时受到的阻力增大,即黏度升高。相比于PP1和PP3样品,PP2和PP4样品的分子量较大,特性黏数较高。

综上所述,PP1至PP4样品微观性能的差异主要体现在可溶部分(乙丙橡胶相)的黏度上。结合PT1至PT4样品的抗虎皮纹数值,可初步推测抗虎皮纹效果主要受橡胶相黏度影响,黏度越高,抗虎皮纹效果越好。

2.3 不同PP的流变性能

虎皮纹是PP及其复合材料在流动过程中形成的一种缺陷,因此利用毛细管流变仪测试其流变性能至关重要,测试结果如图4所示,具体数值见表5。由图4a和表5可知,在同一温度(210 °C)下,PP1至

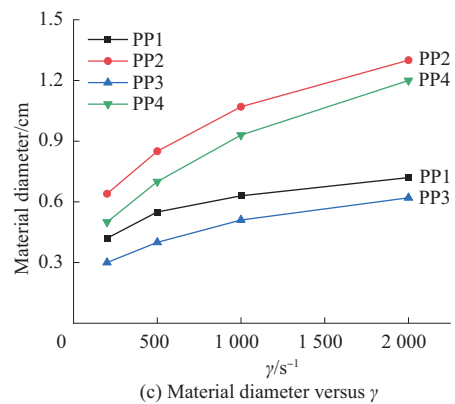
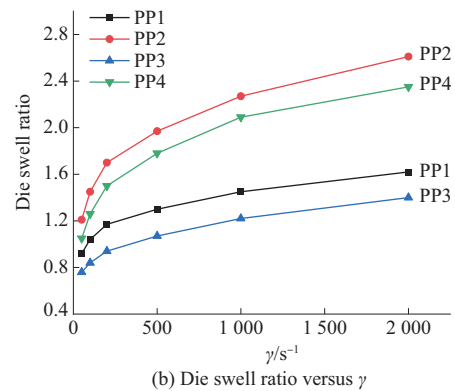
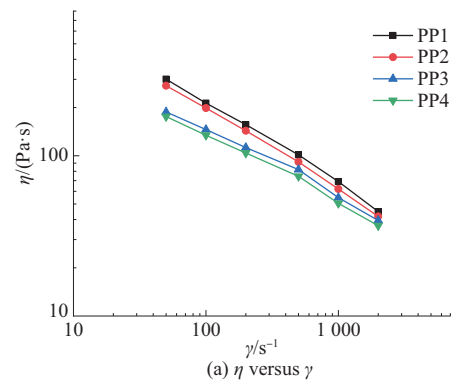


图4 PP1至PP4样品在210 °C时的毛细管流变性能

Fig. 4 Capillary rheological properties of PP1 to PP4 samples at 210 °C

表5 PP1至PP4样品的毛细管流变性能

Tab. 5 Capillary rheological properties of PP1 to PP4 samples

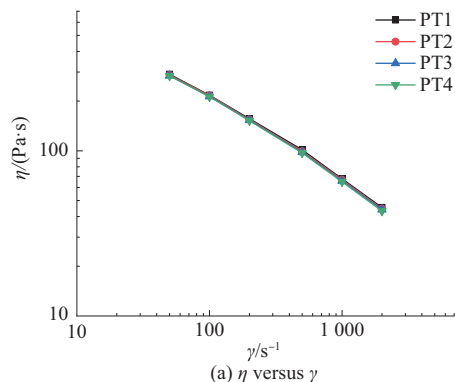
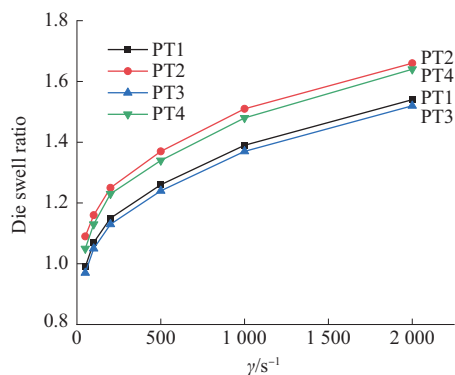
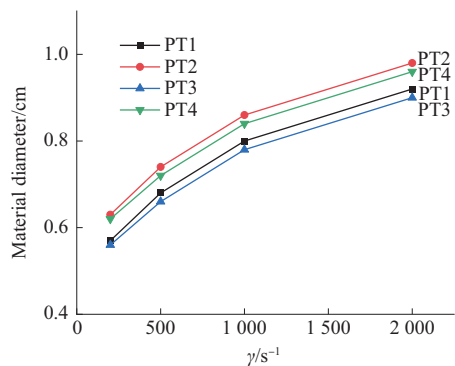
Samples	Properties	$\dot{\gamma}/\text{s}^{-1}$					
		50	100	200	500	1 000	2 000
PP1	$\eta/(\text{Pa}\cdot\text{s})$	300.70	212.97	156.52	101.37	69.04	44.86
	Die swell ratio	0.92	1.04	1.17	1.30	1.45	1.62
	Diameter/cm	uneven	uneven	0.42	0.55	0.63	0.72
PP2	$\eta/(\text{Pa}\cdot\text{s})$	273.76	198.41	143.30	91.61	62.04	41.80
	Die swell ratio	1.21	1.45	1.70	1.97	2.27	2.61
	Diameter/cm	uneven	uneven	0.64	0.85	1.07	1.30
PP3	$\eta/(\text{Pa}\cdot\text{s})$	187.65	147.80	112.45	81.99	54.82	39.44
	Die swell ratio	0.76	0.84	0.94	1.07	1.22	1.40
	Diameter/cm	uneven	uneven	0.30	0.40	0.51	0.62
PP4	$\eta/(\text{Pa}\cdot\text{s})$	175.75	134.33	104.07	74.47	50.47	36.64
	Die swell ratio	1.05	1.26	1.50	1.78	2.09	2.35
	Diameter/cm	uneven	uneven	0.50	0.70	0.93	1.20

Notes: η is shear viscosity; $\dot{\gamma}$ is shear rate.

PP4样品的剪切黏度都随着剪切速率的增加而降低,呈现剪切变稀行为,表现为典型的假塑性流体特征。这是由于分子链间的相互作用或缠结形成的物理交联点随剪切速率增大而被破坏,导致熔体黏度明显下降^[18]。在同一剪切速率下,PP1和PP2样品的剪切黏度相近,PP3和PP4样品的剪切黏度相近,且PP1和PP2样品的剪切黏度明显高于PP3和PP4,这主要是因为PP1和PP2的MFR相近且低于PP3和PP4的MFR。由图4b、图4c和表5可知,PP1至PP4熔体的挤出胀大比和物料直径均随着剪切速率增加而增大。但在相同的频率下,PP2和PP4的挤出胀大比和物料直径都明显高于PP1和PP3的。例如,当剪切频率为2 000 s^{-1} 时,PP2的挤出胀大比和物料直径分别为2.61和1.30 cm,PP4的分别为2.35和1.20 cm;而PP1的分别为1.62和0.72 cm,PP3的分别为1.40和0.62 cm。在相同的口模条件下,聚合物黏弹性越强,熔体在口模内流动时储存弹性形变越多,出口模后的挤出胀大行为越显著,最终物料的直径越大^[18]。相比于PP1和PP3,PP2和PP4的橡胶相黏度大,其挤出胀大比和物料直径也较大。

2.4 不同PP复合材料的流变性能

图5为PT1至PT4样品在210 $^{\circ}\text{C}$ 时的毛细管流变性能,表6为毛细管流变性能具体参数。由图5a和表6可知,在同一温度(210 $^{\circ}\text{C}$)下,PT1至PT4样品的剪切黏度均随着剪切速率的增加而降低,呈现剪切变稀的现象。由于PT1至PT4样品的配方相近,且PP1至PP4的添加量较少,因此PT1至PT4样品在同一剪切速率下的剪切黏度接近。尽管PT1至

(a) η versus $\dot{\gamma}$ (b) Die swell ratio versus $\dot{\gamma}$ (c) Material diameter versus $\dot{\gamma}$ 图5 PT1至PT4样品在210 $^{\circ}\text{C}$ 时的毛细管流变性能Fig. 5 Capillary rheological properties of PT1 to PT4 samples at 210 $^{\circ}\text{C}$

PT4样品表现出相似的剪切黏度-剪切速率依赖性,但虎皮纹缺陷的严重程度却差异显著,表明复合材料的剪切黏度似乎并非主导虎皮纹形成的关键因素。

虽然剪切黏度接近,但PT1至PT4熔体的挤出胀大比和物料直径却存在明显差异。在相同的剪切频率下,PT2和PT4的挤出胀大比和物料直径均明显高于PT1和PT3的。例如,当剪切频率为2 000 s^{-1} 时,PT2的挤出胀大比和物料直径分别为1.66和0.98 cm,PT4的分别为1.67和0.97 cm;而PT1的分别为1.54和0.92 cm,PT3的分别为1.52和0.90 cm。PT1至PT4熔体的挤出胀大比和物料直径变化趋势

表6 PT1至PT4样品毛细管流变性能
Tab. 6 Capillary rheological properties of PT1 to PT4 samples

Samples	Properties	γ/s^{-1}					
		50	100	200	500	1 000	2 000
PT1	$\eta/(Pa \cdot s)$	290.73	217.10	156.46	101.37	67.68	45.38
	Die swell ratio	0.99	1.07	1.15	1.26	1.39	1.54
	Diameter/cm	uneven	uneven	0.57	0.68	0.80	0.92
PT2	$\eta/(Pa \cdot s)$	287.75	216.21	154.57	99.20	66.82	44.55
	Die swell ratio	1.09	1.16	1.25	1.37	1.51	1.66
	Diameter/cm	uneven	uneven	0.63	0.74	0.86	0.98
PT3	$\eta/(Pa \cdot s)$	285.15	213.54	153.29	98.03	65.75	44.09
	Die swell ratio	0.97	1.05	1.13	1.24	1.37	1.52
	Diameter/cm	uneven	uneven	0.56	0.66	0.78	0.90
PT4	$\eta/(Pa \cdot s)$	283.98	212.55	152.06	97.16	64.93	43.18
	Die swell ratio	1.05	1.13	1.23	1.34	1.48	1.64
	Diameter/cm	uneven	uneven	0.62	0.73	0.85	0.97

与PP1至PP4的趋势一致,表明所添加PP的性能对复合材料影响显著,采用高橡胶相黏度PP制备的复合材料具有更高的挤出胀大比和物料直径。

综上所述,采用低橡胶相黏度的PP1和PP3制备的PT1和PT3样品的挤出胀大比小,抗虎皮纹数值低,抗虎皮纹性能差;而采用高橡胶相黏度的PP2和PP4制备的PT2和PT4样品的挤出胀大比大,抗虎皮纹数值高,抗虎皮纹效果优异。图6为虎皮纹形成示意图。

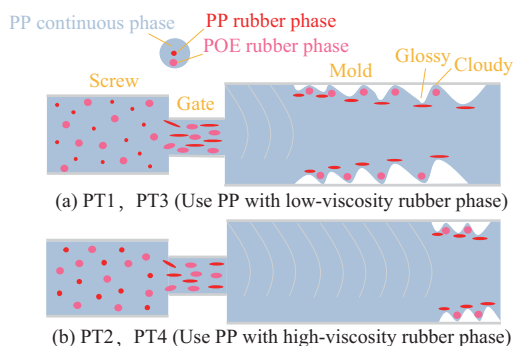


图6 虎皮纹形成示意图

Fig. 6 Schematic diagram of tiger stripe formation

如图6a所示,添加低橡胶相黏度PP的PT1和PT3样品,经螺杆熔融塑化后,熔体进入“狭小”浇口,PP橡胶相和POE的橡胶相均被挤压变长,低黏性的PP橡胶相比高黏性的POE橡胶相被拉长得更明显^[12];当熔体通过浇口进入“宽敞”的成型模具后快速释放,形成喷泉流^[5];在注塑的初期,垂直于模具壁的稳定接触力支撑着喷泉流熔体正常流动,熔融共混物的弹性(挤出胀大比)提供该接触力;随着注塑距离的增加,熔体受到的阻力显著增大,熔体固有的低弹性导致接触力迅速减小,容易引发不稳定流动^[8];在模具边缘区域,被拉长的低黏度PP橡胶

相不易回复,形成明纹,而高黏度的POE橡胶相易于回复形成暗纹,明暗相间的条纹即表现为虎皮纹^[4],虎皮纹开始出现的距离短,虎皮纹缺陷明显。

如图6b所示,对于添加高橡胶相黏度PP的PT2和PT4样品,经螺杆塑化的熔体进入浇口后,高黏度PP橡胶相的挤压变长程度较低黏度PP橡胶相明显减弱;在成型模具中,尽管熔体受到的阻力也随着注塑距离的增加而增加,但熔体固有的高弹性可以提供稳定的接触力,使熔体长距离稳定流动;此外,靠近模具边缘的高黏度PP橡胶相和POE橡胶相均易于回复,不易形成明暗条纹,虎皮纹开始出现的距离显著延长,虎皮纹缺陷明显减弱。

3 结论

通过小试装置制备了不同性能的共聚PP,并系统研究了PP复合材料抗虎皮纹效果与PP性能之间的关系,明确了PP橡胶相特性黏数是影响抗虎皮纹效果的关键因素,为从源头解决虎皮纹缺陷提供了理论依据。PP橡胶相特性黏数越高,抗虎皮纹效果越好。这是因为在注塑过程中,高特性黏数PP所制备的复合材料具有高熔体弹性,能提供稳定的接触力,使熔体在模腔内长距离稳定流动;同时,模具边缘的高黏度PP橡胶相和POE橡胶相易于回复,难以形成明暗相间条纹,从而显著推迟虎皮纹的产生,有效改善抗虎皮纹效果。

参考文献

- [1] HOBBS S Y. The development of flow instabilities during the injection molding of multicomponent resins[J]. Polymer Engineering & Science, 1996, 36(11): 1 489–1 494.
- [2] 王伟健. 保险杠自然曝露后虎皮纹缺陷的研究[J]. 中国塑料, 2021, 35(7): 87–90.
WANG Weijian. Study on tiger stripe defect of bumper after natural exposure[J]. China Plastics, 2021, 35(7): 87–90.
- [3] 魏丽霞, 黄润鹏, 赖辛长, 等. 汽车外饰聚丙烯材料发白条纹产生的机理及影响因素[J]. 工程塑料应用, 2025, 53(3): 146–152.
WEI Lixia, HUANG Runpeng, LAI Xinchang, et al. Formation mechanism and influencing factors of whitening stripes in PP materials for automotive exterior[J]. Engineering Plastics Application, 2025, 53(3): 146–152.
- [4] HIRANO K, SUETSUGU Y, KANAI T. Morphological analysis of the tiger stripe on injection molding of polypropylene/ethylene-propylene rubber/talc blends dependent on based polypropylene design[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2007, 104(1): 192–199.
- [5] MAEDA S. Unusual tiger-striped flow mark patterns appeared in injection moldings of polypropylene/talc compounds[J]. Nihon Reorogi Gakkaishi, 2017, 45(5): 269–275.

- [6] 鲁明,杨波,彭莉,等.均聚PP注塑品中虎皮纹的形貌及流变学研究[J].广州化工,2024,52(24):184-188,195.
LU Ming, YANG Bo, PENG Li, et al. Morphology and rheology study on tiger-striped flow marks in injection molding of homopolypropylene[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2024, 52(24): 184-188, 195.
- [7] LUO G J, OU X L, PENG L, et al. Insights into the tiger stripe phenomenon of polypropylene and its blend in injection molding with a rapid heat exchange mold[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2024, 141(20). DOI:doi.org/10.1002/app.55374.
- [8] IANNUZZI G, RIGDAHL M. Rheological properties of elastomer-modified polypropylene and their influence on the formation of flow marks[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 118(1): 604-610.
- [9] 冯杨,巩祥壮,蔡莹.聚丙烯复合材料虎皮纹与熔体抗剪切能力的关联[J].塑料工业,2022,50(11):46-51.
FENG Yang, GONG Xiangzhuang, CAI Ying. Relationship between the tiger stripe of polypropylene composites and the anti-shear performance of the melt[J]. China Plastics Industry, 2022, 50(11):46-51.
- [10] ZHU G D, XIONG D, DING J, et al. In-situ grafted POE for reduction of flow marks on injection molding of PP[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2020, 137(40). DOI: 10.1002/app.49206.
- [11] ZHU G D, LI Z X, SHANG J Q, et al. Flow mark defects reduction of injection-molded polypropylene by dynamically vulcanized polyolefin elastomer[J]. Polymer Engineering & Science, 2021, 61(9):2 276-2 286.
- [12] PATHAM B, PAPWORTH P, JAYARAMAN K, et al. Flow marks in injection molding of polypropylene and ethylene - propylene elastomer blends: Analysis of morphology and rheology[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2005, 96(2):423-434.
- [13] 汪理文,翁永华,郑帅,等.汽车用薄壁注塑高流动高刚性聚丙烯复合材料的制备及表面优化[J].塑料工业,2021,49(3):54-58.
WANG Liwen, WENG Yonghua, ZHENG Shuai, et al. Preparation and surface optimization of thin-wall injection molded polypropylene composites with high flow and rigidity for automobiles[J]. China Plastics Industry, 2021, 49(3):54-58.
- [14] 俞飞,陈嘉杰,李振华,等.汽车内饰用聚丙烯复合材料的制备与性能[J].工程塑料应用,2019,47(12):37-43.
YU Fei, CHEN Jiajie, LI Zhenhua, et al. Preparation and properties of polypropylene composites for automotive interiors[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(12):37-43.
- [15] KURODA S, MIZUTANI A, ITO H. Effect of talc size on surface roughness and glossiness of polypropylene injection molding application to automotive plastics[J]. Polymer Engineering & Science, 2020, 60(1):132-139.
- [16] 吴建伟,胡俊龙,陈瑜.汽车注塑件聚丙烯复合材料的虎皮纹工艺研究[J].广州化工,2024,52(3):165-167.
WU Jianwei, HU Junlong, CHEN Yu. Influence of extrusion process on flow mark of polypropylene composite for automobiles[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2024, 52(3):165-167.
- [17] 苏瞧忠,林亮.基于Moldflow分析“虎皮纹”成因及解决措施[J].模具技术,2019(5):37-41.
SU Qiaozhong, LIN Liang. Analysis of causes of “tiger mark” and its solutions based on Moldflow[J]. Die and Mould Technology, 2019(5):37-41.
- [18] 阳京京,方华高,章亚琼,等.黏弹性对聚丙烯/碳纳米管复合材料熔体挤出特性影响研究[J].高分子学报,2013,44(10):1 325-1 333.
YANG Jingjing, FANG Huagao, ZHANG Yaqiong, et al. Studies on influences of viscoelastic properties on melt extrusion of carbon nanotubes-filled isotactic polypropylene composites[J]. Acta Polymerica Sinica, 2013, 44(10):1 325-1 333.