

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2019.07.008

汽车膨胀水箱聚丙烯专用料研制及表征

刘苏芹¹,李春松¹,何杰¹,王兆亮²,洪王胜¹,谢天¹

(1. 余姚中国塑料城塑料研究院有限公司,浙江宁波 315400; 2. 山东省农村科技促进中心,济南 250101)

摘要:以不同种类聚丙烯为基体,采用抗氧剂、抗光老化剂、成核剂和增透剂复配,通过挤出工艺制备了汽车膨胀水箱聚丙烯专用料,测试了专用料的力学性能、耐热性能和透光率,在此基础上对优选的材料进行了光老化和热老化性能测试,并利用氧化诱导时间来评估材料热老化性能,推算材料使用寿命。结果表明,将高流动性高透光率的聚丙烯 B4808 与低流动性高韧性的聚丙烯 4220 按质量比 30 : 70 混配,同时将受阻酚类抗氧剂、硫醚类抗氧剂、抗光老化剂 UV327、成核剂和增透剂按质量比 0.15 : 0.45 : 0.2 : 0.5 : 2 复配,可获得综合性能较为优异的专用料,其透光率达到 84%;该材料经加速光老化 1 000 h 后的拉伸强度和冲击强度仍分别大于 25 MPa 和 70 kJ/m²,使用寿命预估为 18 a,可满足汽车膨胀水箱的应用要求。

关键词:膨胀水箱;聚丙烯;抗老化;透光率;氧化诱导时间

中图分类号: TQ325.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2019)07-0044-05

Development and Characterization of PP Materials Used for Expansion Water Tank of Automobile

Liu Suqin¹, Li Chunsong¹, He Jie¹, Wang Zhaoliang², Hong Wangsheng¹, Xie Tian¹

(1. Yuyao Plastic Institute of China Plastic City, Ningbo 315400, China;

2. The Science & Technology Promotion Center for Rural Area of Shandong Province, Jinan 250101, China)

Abstract : Different kinds of polypropylene (PP) were used as matrix, antioxidants, anti-photoaging agent, nucleating agents and transparent agent were compounded, the PP materials used for expansion water tank of automobile were prepared by extrusion. The mechanical properties, heat resistance and transmittance of the materials were tested, on this basis, photoaging and thermal aging test of the optimal material were done and the thermal aging performance was assessed with oxidation induction time for calculating the using life of the material. The results show that, blending the PP of B4808 with high fluidity and high transmittance and PP of 4220 with low fluidity and high toughness as their mass ratio of 30 : 70, and compounding hindered phenolic antioxidant, sulfoether antioxidant, anti-photoaging agent UV327, nucleating agent and transparent agent as their mass ratio of 0.15 : 0.45 : 0.2 : 0.5 : 2, a PP material with excellent comprehensive performances can be gained and its transmittance can reach 84%. After accelerating photoaging for 1 000 h, the tensile strength and impact strength of the gained material are still greater than 25 MPa and 70 kJ/m² respectively, the estimated using life is 18 a, which can meet the application request of expansion water tank of automobile.

Keywords : expansion water tank ; polypropylene ; anti-aging ; transmittance ; oxidation induction time

膨胀水箱又称补偿水箱,是汽车冷却系统的核心构件之一。膨胀水箱一般使用透明或半透明塑料材料模塑成型^[1],便于从外部观察液体的使用情况。同时,膨胀水箱还需具备一定强度、耐温性和抗老化性。重汽集团公司的企业标准《汽车膨胀水箱 Q/ZZ 11177》规定了膨胀水箱用塑料材料的性能要求,见表 1。

表 1 Q/ZZ 11177 规定的膨胀水箱材料性能和指标要求

性 能	指 标
密度/(g·cm ⁻³)	0.90~1.00
拉伸强度/MPa	≥ 25
无缺口冲击强度/(kJ·m ⁻²)	≥ 65
维卡软化温度/℃	≥ 65
邵氏硬度	≥ 60
氙灯老化 700 h 拉伸强度和冲击强度降低幅度/%	≤ 20

通讯作者:刘苏芹,硕士,副研究员,主要从事高分子材料改性及应用 E-mail: liusuqin2005@163.com

收稿日期: 2019-04-12

引用格式: 刘苏芹,李春松,何杰,等. 汽车膨胀水箱聚丙烯专用料研制及表征 [J]. 工程塑料应用, 2019, 47(7): 44-48.

Liu Suqin, Li Chunsong, He Jie, et al. Development and characterization of PP materials used for expansion water tank of automobile[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(7): 44-48.

与国内其他汽车制造商的内控标准相比, Q/ZZ 11177 明确了膨胀水箱专用材料的力学性能、耐温性和抗光老化性等技术要求,但对材料实际使用中耐热老化性、耐低温性、材料透明性等性能未提出明确技术要求。

笔者以聚丙烯树脂为基体,采用挤出混配工艺,通过抗热氧、抗紫外线、增透等改性技术手段,改善基体树脂抗老化性能^[2-4]、透光率^[5-10]及环境适应性,制备汽车膨胀水箱用聚丙烯专用材料。研究考察了多种不同型号聚丙烯树脂、改性剂及组合对专用料性能的影响,重点考察专用料在成型工艺条件下和使用环境下的老化性能衰减,评估材料的使用寿命。

1 实验部分

1.1 主要原料

聚丙烯(编号 PP1): T30S, 中石化齐鲁石化有限公司;

聚丙烯(编号 PP2): EPS30R, 中石化齐鲁石化有限公司;

聚丙烯(编号 PP3): K8303, 中石化燕山石化有限公司;

聚丙烯(编号 PP4): B4808, 中石化燕山石化有限公司;

聚丙烯(编号 PP5): 4220, 中石化燕山石化有限公司;

受阻酚类抗氧剂(编号 K1)、硫醚类抗氧剂(编号 K2): 巴斯夫股份有限公司;

抗光老化剂(编号 K3): UV327, 巴斯夫股份有限公司;

成核剂超细滑石粉(编号 C1): 精微新材料有限公司;

成核剂(编号 C2): Hostanox4030, 科莱恩化工集团有限公司;

聚丙烯增透剂(编号 Z1): WSL-20WZT-1, 余姚中国塑料城塑料研究院有限公司。

1.2 主要设备及仪器

同向双螺杆挤出机: CTE-35 型, 南京科倍隆机械有限公司;

注塑机: YH-30 型, 宁波海天机电有限公司;

电子万能试验机: CMT5205 型, 美特斯工业系统有限公司;

简支梁冲击试验机: XJJ-50 型, 承德市世鹏检测设备有限公司;

硬度计: XHR-150 型, 上海材料试验厂;

热变形维卡软化点温度测定仪: XWB-300F 型, 承德衡通试验检测仪器有限公司;

透光率雾度仪: WGT-S 型, 上海精密仪器仪表有限公司;

光老化试验机: Q-SUN 型, 美国 QLAB 公司;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪: Nicolet6700 型, 美国赛默飞世尔公司;

差示扫描量热仪: TGA/DSC 1/1100 型, 梅特勒-托利多国际贸易(上海)有限公司。

1.3 试样制备

针对膨胀水箱对材料力学性能、热性能、抗老化性能的要求,选取均聚聚丙烯 T30S 以及共聚聚丙烯 EPS30R, K8303, B4808, 4220 为基体树脂,考察不同基体树脂对膨胀水箱专用料力学性能、耐热性及透光率的影响;采用不同种类抗氧剂、成核剂的复配以提高材料的耐温性及抗老化性能。

将聚丙烯基体树脂、抗氧剂、抗光老化剂、成核剂等组分按表 2 的配方称取,高速混合,经同向双螺杆挤出机熔融挤出造粒,挤出机各段温度 190~220℃,制得聚丙烯专用料。

表 2 聚丙烯专用料各组分用量

试样 编号	PP1	PP2	PP3	PP4	PP5	K1	K2	K3	C1	C2	Z1
1 [#]	100					0.20	0.20		0.50	1.0	
2 [#]		100				0.20	0.20	0.1	0.25	0.5	
3 [#]			100			0.20	0.20	0.2		0.2	0.5
4 [#]				100		0.10	0.30	0.2		0.5	0.5
5 [#]					100	0.20	0.40	0.2		0.5	1.0
6 [#]				50	50	0.20	0.60	0.2		0.5	1.0
7 [#]				50	50	0.15	0.45	0.2		0.5	2.0
8 [#]				30	70	0.20	0.60	0.2		0.5	2.0
9 [#]				30	70	0.15	0.45	0.2		0.5	2.0

采用注射成型工艺将专用料制备成标准试样,注塑温度 210~225℃,注射压力 6 MPa,注射速度为注塑机最大注射速度的 45%,保压时间 30 s,模具温度 40℃。

1.4 测试与表征

拉伸性能按 GB/T 1040.2-2006 测试,拉伸速率 100 mm/min, 1A 型试样;

简支梁冲击强度按 GB/T 1043.1-2008 测试, 1 型试样,无缺口;

邵氏硬度按 GB/T 2411-2008 测试;

维卡软化温度按 GB/T 1633-2000 测试, A₅₀ 法;

透光率按 GB/T 2410-2008 测试;

氧化诱导时间按 GB/T 19466.6-2009 测试;

FTIR 表征参照 GB/T 6040-2002 进行,波数范

围 500~4 000 cm^{-1} ;

光老化试验按 GB/T 16422.2-2014 执行。

2 结果与讨论

2.1 不同配方的聚丙烯专用料物理力学性能

不同配方的汽车膨胀水箱聚丙烯专用料试样物理力学性能见表 3。由表 3 可以看出,除 1[#] 试样冲击强度未达到要求外,其余配方下试样的拉伸和冲击强度、邵氏硬度、维卡软化温度等较容易达到标准 Q/ZZ 11177 的要求。但在实际的应用过程中,厂商更为关注材料的透明性和材料的环境适应性,这种环境适应性主要体现在水箱长期热聚集条件下的性能损失。

表 3 不同配方的汽车膨胀水箱聚丙烯专用料试样物理力学性能

试样 编号	拉伸强度 / MPa	冲击强度 / ($\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$)	邵氏 硬度	维卡软化 温度 / $^{\circ}\text{C}$	透光率 / %
1 [#]	33.6	39.2	92	141	58
2 [#]	26.9	75.0	86	132	61
3 [#]	28.6	72.6	86	135	71
4 [#]	26.4	73.1	84	139	78
5 [#]	28.6	72.0	78	135	86
6 [#]	27.9	76.4	85	139	79
7 [#]	27.2	75.9	86	138	76
8 [#]	27.8	79.5	86	138	78
9 [#]	28.0	82.2	86	138	84

根据汽车水箱焊接工艺及承压试验要求,汽车水箱需在保证透光率的同时,保持较高的力学性能及良好的焊接性能(摩擦焊、超声焊、热板焊等),由表 3 可以看出,9[#] 试样采用高流动性高透光率聚丙烯材料 B4808 与低流动性高韧性聚丙烯材料 4220 按质量比 30/70 混配,同时将受阻酚类抗氧剂、硫醚类抗氧剂、抗光老化剂 UV327、成核剂和增透剂按质量比 0.15:0.45:0.2:0.5:2 复配,可明显提高材料的韧性,透光率达到 84%,综合性能较为优异,可满足客户使用需求。

因此,选取 9[#] 试样作为主要考察对象,进一步验证其成型工艺条件和使用条件下的稳定性。

2.2 光老化影响分析

采用氙灯光照加速老化的方式,评估材料的耐光老化性能。聚丙烯含有大量不稳定的叔碳原子,在光照条件下,容易脱氢形成叔碳自由基,引发光老化反应,造成聚丙烯裂解,进而导致材料整体性能的劣化^[11-12]。而通过助剂的紫外线吸收和自由基捕获的协效作用,可实现抗光老化的目的。

图 1 示出光老化时间对 9[#] 试样力学性能的影响。由图 1 可见,专用料的拉伸性能和冲击性能在 600 h 内变化较小,光老化 600 h 的材料拉伸强度

和冲击强度保持率分别为 96% 和 97%,800 h 后降低趋势明显,光老化 1 000 h 的材料拉伸强度和冲击强度保持率分别为 91% 和 88%。但光老化 1 000 h 后材料的拉伸强度和冲击强度仍分别大于 25 MPa 和 70 kJ/m^2 ,满足标准要求。

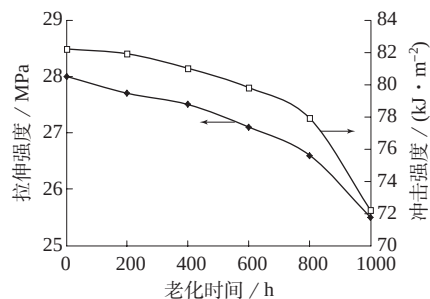


图 1 不同光老化时间的聚丙烯专用料力学性能

2.3 热老化影响分析

聚丙烯树脂的熔点和热变形温度较低,试样无法加热到较高的温度进行加速热老化试验,通常采用氧化诱导时间来评估其耐热老化性能。9[#] 试样在不同温度下的氧化诱导时间见表 4。

表 4 聚丙烯专用料在不同温度下的氧化诱导时间

温度 / $^{\circ}\text{C}$	氧化诱导时间 / min
210	50.1
220	26.1
230	11.7
240	6.5

氧化诱导时间是测定塑料材料在高温氧气条件下开始发生自动催化氧化反应的时间,是评价塑料材料在成型加工、储存、使用中耐热降解能力的一种指标,具有良好的指导意义^[13]。但氧化开始前后,材料自身性能的变化仍是需要关注的核心。故就这一问题进一步深入探索。

采用不同于传统成型工艺条件的方法制备试样。为了得到材料氧化开始前后的性能数据,将材料熔体受热时间(即储料时间)大幅延长至确定的氧化诱导时间之后,然后比较材料氧化前后的性能指标。

在注塑温度 240 $^{\circ}\text{C}$ 、注射压力 4.5 MPa、注射速度为注塑机最大注射速度的 40%、保压时间 30 s、模具温度 40 $^{\circ}\text{C}$ 条件下,在不同的储料时间下成型试样,由此得到不同储料时间的聚丙烯专用料力学性能和透光率,见图 2 和图 3。从图 2 和图 3 可知,随着储料时间的延长,专用料的拉伸强度、冲击强度和透光率均显著下降,符合材料老化的变化规律。性能加速下降的拐点出现在 6~8 min,和 240 $^{\circ}\text{C}$ 的氧化诱导时间基本相当,说明专用料自动催化氧化开

始前后,材料性能开始发生急剧下降,可以将氧化诱导时间定义为材料的失效开始时间。

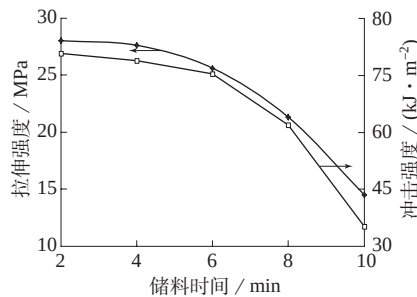


图2 不同储料时间的聚丙烯专用料力学性能

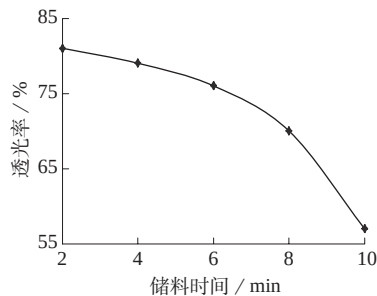


图3 不同储料时间的聚丙烯专用料透光率

选取储料时间为2,6,10 min的试样,分别标号为a, b, c,进行FTIR表征,见图4。由图4可以看出,随储料时间增加,3248~3662 cm^{-1} 的羟基和氢过氧化物谱带显著增大,1658~1815 cm^{-1} 的羰基吸收峰也趋于显著,这也再次验证了聚丙烯专用料热氧化反应的变化规律。

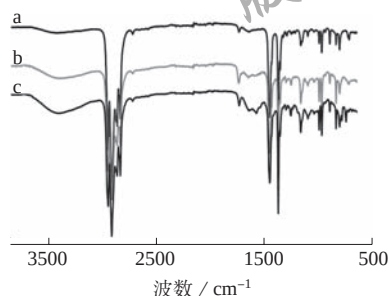


图4 不同储料时间下制备的试样的FTIR谱图

2.4 使用寿命测算和评估

通常,化学反应温度提高10℃,相应的反应速率会提高2~3倍,温度和化学反应速率常数的关系可以用阿伦尼乌斯方程表示^[14-15]:

$$K(t)=A \cdot e^{E/RT} \quad (1)$$

式中: $K(t)$ ——反应速率常数, min^{-1} ;

A ——指数因数, min^{-1} ;

E ——活化能, J/mol ;

R ——摩尔气体常数, $8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$;

T ——热力学温度, K 。

将式(1)经过数学变换并合并常数项可得:

$$\ln t=E/RT+B \quad (2)$$

式中: t ——氧化诱导时间;

B ——常数项。

在主要的老化温度范围内,活化能是常数,通过测试几个较高温度的氧化诱导时间值,作出 $\ln t$ 与 $1/T$ 的线性关系图并通过外推法推算得到试样在某一温度下达到一定老化程度所需要的时间。

根据表4计算210,220,230℃和240℃下相应的 $\ln t$ 和 $1/T$ 值,见表5。

表5 不同温度下的 $\ln t$ 和 $1/T$ 值

温度/℃	氧化诱导时间/min	$\ln t$	$(1/T)/\text{K}^{-1}$
210	50.1	3.914 021	0.002 070
220	26.1	3.261 935	0.002 028
230	11.7	2.459 589	0.001 988
240	6.5	1.871 802	0.001 949

根据表5作 $\ln t$ 与 $1/T$ 的关系曲线,如图5所示。由图5可以看出, $\ln t$ 与 $1/T$ 之间存在较好的线性关系,其关系式如式(3)所示。

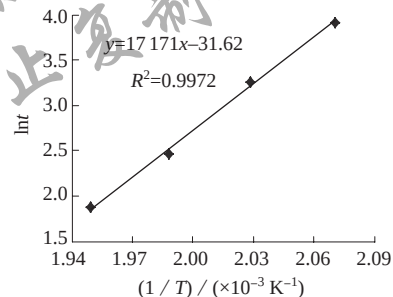


图5 $\ln t-1/T$ 关系曲线

$$\ln t=17\,171/T-31.62 \quad (3)$$

制备的专用料的应用方向为汽车膨胀水箱,其长期工作的环境温度 $85\sim 95\text{℃}$ 。采用式(3)在 90℃ 使用温度条件下,按5倍安全系数进行计算,其老化寿命为21573 h。按日运行4 h,年运行300 d计算,该材料的老化寿命约18 a,能够满足车辆全寿命过程的使用要求。

2.5 应用情况

经实际检验,利用制备的聚丙烯专用料注射成型的汽车膨胀水箱满足摩擦焊、铁板焊、超声焊的焊接工艺需求,通过0.6 MPa压力试验,经汽配厂家验证满足汽车膨胀水箱使用要求。

3 结论

(1) 根据汽车膨胀水箱对材料透明性和环境适应性的要求,选取高流动性高透光率的聚丙烯B4808与低流动性高韧性的聚丙烯4220按质量比30:70混配,同时将受阻酚类抗氧剂、硫醚类抗氧

剂、抗光老化剂 UV327、成核剂和增透剂按质量比 0.15:0.45:0.2:0.5:2 复配,可获得综合性能较为优异的汽车膨胀水箱聚丙烯专用料。

(2) 光老化试验结果表明,加速光老化 600 h,材料拉伸强度保持率为 96%、冲击强度保持率为 98%;加速光老化 1000 h,材料拉伸强度保持率为 91%、冲击强度保持率为 93%,1000 h 以内材料的拉伸性能和抗冲击性满足标准要求。

(3) 采用氧化诱导时间来评估材料热老化性能,并采用注塑工艺进行验证,结果表明,注塑温度 240℃时,随着受热时间的延长,专用料的拉伸强度、冲击强度和透光率均显著下降,性能加速下降的拐点出现在 6~8 min,和氧化诱导时间基本相当,与 FTIR 表征结果一致。

(4) 制备的汽车膨胀水箱聚丙烯专用料具有较高的力学性能、良好的透明性以及优异的环境适应性,使用寿命预估为 18 a,满足汽车膨胀水箱使用要求。

参考文献

- [1] 张伯楠. 基于 CAE 优化分析的汽车水箱盖中盖注塑模设计[J]. 工程塑料应用, 2016, 44(12):80-84.
Zhang Bonan. Injection mould design of middle cover of automobile radiator cap based on CAE optimization analysis[J]. Engineering Plastics Application, 2016, 44(12):80-84.
- [2] 倪玲贵,买买提江·依米提,热依扎·别坎,等. 不同老化方法对聚丙烯老化程度的影响[J]. 塑料工业, 2017, 45(1):93-96, 142.
Ni Linggui, Yimit Mamatjan, Beken Riz, et al. Effect of different aging methods on aging degree of polypropylene[J]. China Plastics Industry, 2017, 45(1):93-96, 142.
- [3] 孙常勇,陈宏愿,郭兵,等. 聚丙烯老化过程光学性质变化的研究[J]. 食品安全质量检测学报, 2016, 7(3):1203-1209.
Sun Changyong, Chen Hongyuan, Guo Bing, et al. Changes of optical properties in the aging process of polypropylene[J]. Journal of Food Safety and Quality, 2016, 7(3):1203-1209.
- [4] 王芳,吴涛,宋程鹏,等. 复合抗氧剂对聚丙烯抗氧化性能的研究[J]. 现代塑料加工应用, 2013, 25(4):37-39.
Wang Fang, Wu Tao, Song Chengpeng, et al. Composite antioxidant antioxidant properties of polypropylene[J]. Modern Plastics Processing and Applications, 2013, 25(4):37-39.
- [5] 张祖平,孙红光,艾照全,等. 透明聚丙烯及其透明剂研究进展[J]. 现代化工, 2019, 39(2):65-67.
Zhang Zuping, Sun Hongguang, Ai Zhaoquan, et al. Research progress in transparent polypropylene and its transparent agent[J]. Modern Chemical Industry, 2019, 39(2):65-67.
- [6] Labour T, Vigier G, Séguéla R, et al. Influence of the β -crystalline phase on the mechanical properties of unfilled and calcium carbonate filled polypropylene: Ductile cracking and impact behavior[J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer physics, 2002, 40(1):31-42.
- [7] Ren Qiang, Wan Chaoying, Zhang Yong, et al. An investigation into synergistic effects of rare earth oxides on intumescent flame retardancy of polypropylene/poly (octylene-co-ethylene) blends[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2011, 22(10):1414-1421.
- [8] Han Rui, Nie Min, Wang Qi. Control over β -form hybrid shish-kebab crystals in polypropylene pipe via coupled effect of self-assembly β nucleating agent and rotation extrusion[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2015, 52:158-164.
- [9] 陈慧,张跃飞,孙丹君,等. 酰胺类成核剂对聚丙烯的作用规律研究进展[J]. 塑料工业, 2015, 43(9):10-14.
Chen Hui, Zhang Yuefei, Sun Danjun, et al. Research progress of the mechanism of the impact of amide-based nucleating agents on polypropylene[J]. China Plastics Industry, 2015, 43(9):10-14.
- [10] 李远会,李娟,向宇姝,等. 抗老化透明聚丙烯的制备及性能[J]. 工程塑料应用, 2019, 47(1):115-120.
Li Yuanhui, Li Juan, Xiang Yushu, et al. Preparation and performance of anti-aging transparent polypropylene[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(1):115-120.
- [11] 李吉芳,杨睿,于建,等. 红外光谱法研究成核剂对聚丙烯光氧化降解的影响[J]. 光谱学与光谱分析, 2009, 29(4):918-921.
Li Jifang, Yang Rui, Yu Jian, et al. Study of PP on the effects of nucleating agents on photooxidation degradation by FTIR and IM[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2009, 29(4):918-921.
- [12] 朱梦玲,李素英,顾鹏斐,等. 改性纳米 SiO₂ 对聚丙烯抗老化性能影响的研究[J]. 纺织科技进展, 2019(1):7-9.
Zhu Mengling, Li Suying, Gu Pengfei, et al. Effect of modified nano SiO₂ on aging resistance of polypropylene[J]. Progress in Textile Science & Technology, 2019(1):7-9.
- [13] 邵帅,高建国,宋国君,等. DSC 加速老化实验在聚丙烯寿命推算中的应用[J]. 科技视界, 2015(8):27-28, 196.
Shao Shuai, Gao Jianguo, Song Guojun, et al. The application of DSC accelerated aging experiment in calculating polypropylene's service life[J]. Science & Technology Vision, 2015(8):27-28, 196.
- [14] 孙彦红,易传斌,皮红,等. 有机高分子材料使用寿命预测方法[J]. 高分子通报, 2011(12):128-132.
Sun Yanhong, Yi Chuanbin, Pi Hong, et al. Lifetime prediction for organic polymers[J]. Polymer Bulletin, 2011(12):128-132.
- [15] 孟鑫,石靖,裴志浩,等. DSC 加速老化试验方法在 PP 寿命估算中的应用[J]. 工程塑料应用, 2012, 40(5):74-76.
Meng Xin, Shi Jing, Qiu Zhihao, et al. Life Prediction of polypropylene using accelerated aging method based differential scanning calorimetry[J]. Engineering Plastics Application, 2012, 40(5):74-76.