

PP/POE/滑石粉复合材料的制备及其在汽车内饰件中的应用

邓如生 陈如意 郑兴铭 黎 敏 李方军

(株洲时代新材料科技股份有限公司, 株洲 412001)

摘要 通过分析聚丙烯(PP)和乙烯-辛烯共聚物(POE)的流变特性,选用熔体黏度相近的材料作为基体,以滑石粉为填料,制备了PP/POE/滑石粉复合材料。研究了螺杆组合、助剂种类对复合材料性能的影响,并利用扫描电子显微镜观察了POE和滑石粉在复合材料中的分散情况,考察了该复合材料在改善汽车内饰件外观中的应用状况。结果表明,合适的捏合块组数及环氧脂肪族化合物-POE共聚物类加工助剂有利于POE和滑石粉在复合材料中的分散和细化,由此提高了复合材料的冲击性能,并有效改善了汽车内饰件外观,消除了虎皮纹。

关键词 螺杆组合 PP 内饰件 虎皮纹

随着汽车轻量化的发展和汽车产量的增加,我国已经成为世界第一汽车生产与消费国。“以塑代钢”是汽车轻量化的重要途径,而轻量化和环保化对材料技术的发展提出了更高的要求。随着大型注塑件在汽车上的应用越来越多,免喷涂注塑件的应用范围也越来越广,同时对注塑件的外观质量要求也越来越高。

在注塑汽车保险杠、仪表板、门板等大型制件时,容易出现一种外观缺陷,即在垂直于流动方向上出现明纹与暗纹交替的现象,类似于老虎皮上的花纹,一般称为虎皮纹^[1],如图1所示。

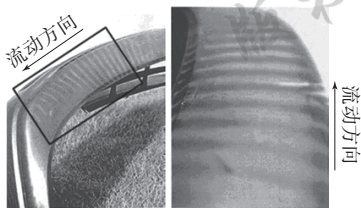


图1 虎皮纹示意图

人们对虎皮纹的形成做了大量研究,对于虎皮纹产生的机理分析也不尽相同,更多的研究主要集中在3个方面:工艺参数、模具结构及材料特性。M. C. O. Chang认为熔体在模具表面的不稳定流动导致虎皮纹的生成^[2-3]。S. Y. Hobbs的研究表明,在较高的剪切力作用下,不同黏度的熔体容易产生虎皮纹^[5]。而M. C. Heuzey等的研究则表明,虎皮纹的产生与熔体的黏度没有关系^[4]。在材料特性方面,更多的研究表明,弹性体的不稳定是导致虎皮纹产生的主要原因^[5-8]。Cohen的橡胶松弛理论认为,虎皮纹中明纹、暗纹的交替是由橡胶体的松弛快慢造成的,该理论认为,橡胶体的松弛时间越短,形成明纹的机会越小。这意味着橡胶体在基体中分散越小、越均匀,虎皮纹形成的机会就越小。笔者通过

对原材料流变性能的分析、添加不同助剂、结合螺杆组合的设计,着重考察和乙烯-辛烯共聚物(POE)在聚丙烯(PP)/POE/滑石粉复合材料中的分散情况,并将该复合材料用于汽车内饰件,考察其对内饰件虎皮纹的改善情况。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PP: Z30S, 中国石化集团茂名石油化工公司;

PP: 8003, 7926, 上海赛科石油化工有限公司;

POE: 5061, 埃克森美孚化工;

POE: 610, 日本三井化学株式会社;

POE: 9071, 韩国LG化学;

滑石粉: 10 μm , 广西龙广滑石开发有限公司;

抗氧化剂: B215, 天津利安隆精细化工有限公司;

助剂1(环氧脂肪族化合物): 英国海明斯有限公司;

助剂2(环氧脂肪族化合物-POE共聚物): 自制。

1.2 主要设备、仪器

双螺杆挤出机: TSE-35A型, 南京瑞亚高聚物设备有限公司;

高级毛细管流变仪: RH7-D型, 英国Malvern公司;

熔体流动速率(MFR)仪: $\mu\text{PXRZ}-400\text{A}$ 型, 吉林大学科教仪器厂

冲击试验机: GJC501型, 承德试验机有限公司;

扫描电子显微镜(SEM): S-4800型, 日本日立公司。

1.3 试样制备

将各类 PP(质量分数为 65%)、POE(12%)、滑石粉(20%)、抗氧化剂(0.3%) 及虎皮纹改善助剂按比例称量, 加入高速混合机预混后, 利用双螺杆挤出机熔融、挤出、冷却、切粒, 设定挤出温度为 200℃, 螺杆转速为 350 r/min, 得到 PP/POE/滑石粉复合材料。将复合材料干燥后通过注塑机制成标准试样。

1.4 性能测试

利用毛细管流变仪测试 PP 和 POE 的流变性能;

冲击强度按 GB/T 1843 - 2008 测试;

MFR 按 GB/T 3682 - 2000 测试;

利用 SEM 观察 POE 在复合材料中的分散情况并拍照。

2 结果与讨论

2.1 PP、POE 的流变性能

在 PP/POE/滑石粉复合材料的研制中, 研究基体材料 PP 和 POE 的流变性能有助于复合材料组成和挤出工艺的优化, 从而可得到理想的复合材料。

(1) 不同温度下的流变性能

PP、POE 在不同温度下的流变性能如图 2 所示。从图 2 可以看出, 随着温度的增加, PP 的剪切黏度变化不大, 但不同牌号 POE 的剪切黏度随挤出温度升高变化趋势不尽相同。POE610 的加工温度高于 190℃时, 其熔体剪切黏度随温度升高而下降。当温度高于 200℃时, POE5061 具有相同的趋势。而 POE9071 的剪切黏度则随加工温度的升高无明显变化。

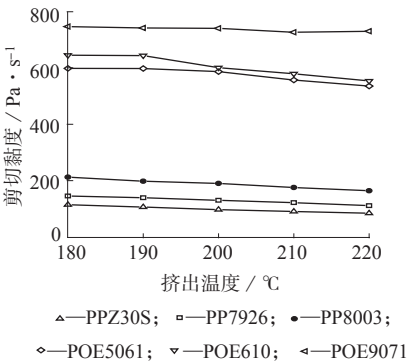


图 2 PP、POE 在不同温度下的剪切黏度

(2) 不同剪切速率下的流变性能

图 3 所示为 PP、POE 在不同剪切速率下的流变性能。由图 3 可以看出, PP 和 POE 的剪切黏度随剪切速率增大的变化规律基本一致, 在低剪切区, 基体的剪切黏度随剪切速率增加而急剧下降, 当剪切

速率增至一定程度时, 其黏度变化不大。考虑到材料的均一性, 选用熔体黏度较低的 POE5061 作为增韧剂, 加工温度设定为 200℃。

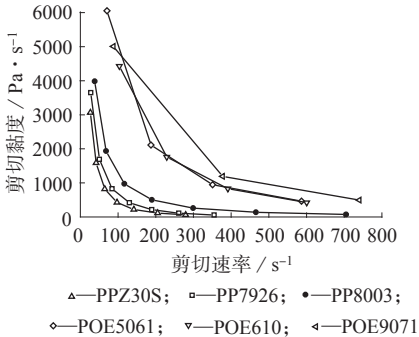


图 3 PP、POE 在不同剪切速率下的剪切黏度

2.2 不同螺杆组合对材料冲击性能的影响

捏合块是螺杆组合中极为重要的混炼元件, 不同的捏合块组合及数量对 POE 的细化与分散产生重要的作用, 最终影响材料的力学性能。合理的捏合块组合对于提高复合材料的冲击性能及其均匀性尤为重要。图 4 及表 1 列出了在不同捏合块组合下复合材料的冲击性能及其标准偏差。

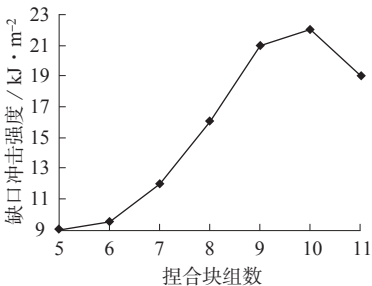


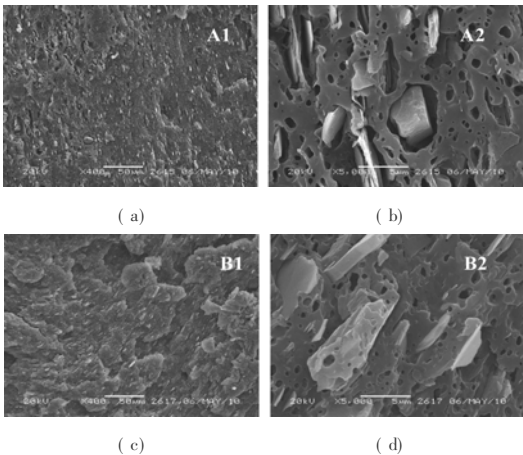
图 4 不同捏合块组合下复合材料的冲击性能

表 1 复合材料缺口冲击强度标准偏差与捏合块数量的关系

捏合块组数	5	6	7	8	9	10	11
缺口冲击强度标准偏差	3.27	3.12	1.23	0.84	0.23	0.18	0.53

由图 4 可知, 在一定范围内, 随着捏合块组数的增加, 复合材料的缺口冲击强度逐渐增大, 当捏合块组数达到 9 组时, 复合材料的缺口冲击强度增长趋势平缓。这主要是因为随着捏合块组数的增加, 其剪切强度增大, 有利于 POE 的分散, 宏观表现为复合材料的缺口冲击强度增大。这一现象可以用逾渗理论解释。但当捏合块组数继续增加时, 其缺口冲击强度有下降趋势, 这主要是因为捏合块过多、过于集中, 导致剪切过大, 局部温度过高, 材料部分降解, 冲击性能下降。表 1 中缺口冲击强度的标准偏差随捏合块组数的增加呈先减小后增大的变化趋势, 证明了这一结论。

不同螺杆组合下的复合材料的 SEM 照片如图 5 所示。由图 5 可以明显看出,捏合块为 9 组时, POE 在复合材料中的分散比 6 组捏合块更均匀, 进一步证明了以上结论。



a—6 组捏合块,400 倍; b—6 组捏合块,5 000 倍;
c—9 组捏合块,400 倍; d—9 组捏合块,5 000 倍

2.3 助剂种类对材料性能的影响

(1) 助剂种类对复合材料冲击性能的影响

为了进一步提高材料的性能,笔者对不同的加工助剂进行了对比,不同加工助剂下的复合材料的 MFR、缺口冲击强度及标准偏差如表 2 所示。

表 2 加工助剂对复合材料 MFR、缺口冲击强度及标准偏差的影响

助剂种类	无	助剂 1	助剂 2
MFR/g · (10 min) ⁻¹	15	17	18
缺口冲击强度/kJ · m ⁻²	22	23	24
缺口冲击强度标准偏差	0.18	0.10	0.06

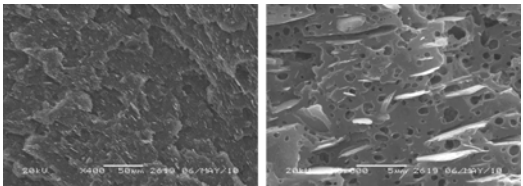
由表 2 可知,加入一定量助剂后,复合材料的 MFR、缺口冲击强度均有所增加,标准偏差减小,复合材料的稳定性提高,且助剂 2 优于助剂 1。

(2) 加工助剂对复合材料微观结构的影响

添加助剂 2 的复合材料的 SEM 照片如图 6 所示。由图 6 可以发现,滑石粉与基体的结合更为紧密,且滑石粉在基体中分散得更为细化与均匀。这主要是因为助剂中含有的极性基团与滑石粉相容性较好,增强了滑石粉与基体的界面相容性。同时,非极性基端与 POE、PP 相容性较好,使得 POE 在 PP 基体中分散更加均匀和细化。宏观表现出复合材料的缺口冲击强度增加,材料更加均一、稳定。

2.4 复合材料对注塑件外观的影响

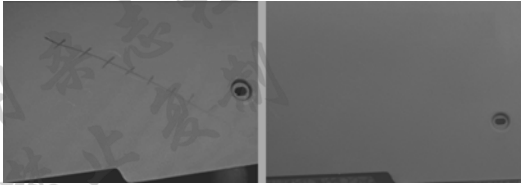
为了考察所制得的 PP/POE 滑石粉复合材料对注塑件外观的影响,笔者将研制的 PP/POE /滑石粉复合材料注塑成型为注塑件,与 POE 分散不均匀的



(a) (b)
a—400 倍; b—5 000 倍

图 6 添加助剂 2 的复合材料的 SEM 照片

注塑件进行了对比,如图 7 所示。从图 7 可以发现,当 POE 分散不均、颗粒的大小不一时,注塑件表面虎皮纹明显;而由该类复合材料制得的注塑件其表面虎皮纹消失。这主要是因为 POE 在基体中分散越均匀、粒子越小,在注塑成型过程中的松弛时间越短,形成明纹的几率越小,虎皮纹越不明显,进一步验证了 Cohen 的橡胶松弛理论。

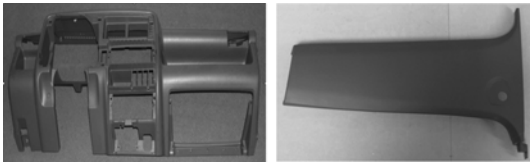


(a) (b)
a—POE 分散不均的注塑件; b—POE 分散均匀的注塑件

图 7 POE 分散情况对注塑件虎皮纹的影响

2.5 复合材料在改善汽车内饰件外观上的应用

笔者将研制的 PP/POE /滑石粉复合材料应用于汽车内饰件,其外观如图 8 所示。从图 8 的仪表板、立柱等内饰件外观情况来看,效果十分明显,表面颜色一致,彻底消除了虎皮纹、流痕等不良现象,满足了汽车内饰件对外观的要求。



(a) (b)
a—仪表板; b—立柱

图 8 复合材料在改善汽车内饰件外观上的应用

3 结论

(1) 加工温度对 PP、POE 剪切黏度的影响不大。在低剪切速率区,随着剪切速率的增大,PP 和 POE 的黏度均迅速下降。

(2) 捏合块组数增加,剪切增强,有利于 POE 的分散,PP/POE /滑石粉复合材料的冲击性能提高,材料更加均一、稳定。但过多的捏合块会导致剪切太强,局部温度过高,材料部分降解,冲击性能下降。

(3) 环氧脂肪族化合物 - POE 共聚物类加工助剂有利于滑石粉与 POE 在复合材料中的分散和细化。

(4) POE 在基体中分散越均匀、粒子越小, 在注塑成型过程中的松弛时间越短, 形成明纹的几率越小, 相应注塑件的虎皮纹越不明显。

(5) 将 PP/POE/滑石粉复合材料用于制备仪表板、立柱等汽车内饰件, 其外观得到了改善, 满足了汽车内饰件对外观的要求。

参考文献

- [1] Yokoi H, Nagami S, Kawasaki A, et al. Visual analysis of flow marks generation process using glass-inserted Mold-Part I. Micro-grooved flow marks[J]. SPE ANTEC Tech Papers, 1994, 40: 368 - 372.
- [2] Chang M C O. Rubber particle agglomeration phenomena in acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) polymers. I. Structure-property relationships study on rubber particle agglomeration and molded surface appearance[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1996,

61: 1003 - 1010.

- [3] Hobbs S Y. The development of flow instabilities during the injection molding of multicomponent resins[J]. Polymer Engineering and Science, 1996, 32(11): 1489 - 1494.
- [4] Heuzey M C, Dealy J M, Gao DM, et al. The occurrence of flow marks during injection molding of linear polyethylene[J]. International Polymer Processing, 1997, 12(4): 403 - 411.
- [5] Piau J M, Kissi N E, Tremblay B. Low reynolds number flow visualization of linear and branched silicones upstream of orifice dies [J]. Non-Newtonian Fluid Mech, 1988, 30: 197 - 232.
- [6] White S A, Gotsis A D, Baird D G. Review of the entry flow problem: Experimental and numerical[J]. Non-Newtonian Fluid Mech, 1987, 24: 121 - 160.
- [7] Boger D V, Walters K. Rheological phenomena in focus[M]. The Netherlands: Elsevier Science Publishers, 1993: 132 - 133.
- [8] Koelling K W, Prud'homme R K. Instabilities in multi-hole converging flow of viscoelastic fluids[J]. Rheol Acta, 1991, 30: 511 - 522.

PREPARATION OF PP/POE/TALCUM POWDER COMPOSITE AND IT'S APPLICATION ON AUTOMOTIVE INTERIOR PARTS

Deng Rusheng, Chen Ruyi, Zheng Xingming, Li Min, Li Fangjun

(Zhuzhou Times New Material Technology Co. Ltd., Zhuzhou 412001, China)

ABSTRACT By analyzing the rheological properties of polypropylene(PP) and polyolaltha olfin(POE) , materials with similar melt viscosity were selected as matrix and talcum powder was selected as filler, PP/POE/talcum powder composite was prepared. The effect of screw combination and the sorts of auxiliary agents on the performance of composite was studied and the dispersion of POE and talcum powder in the composite was observed by scanning electron microscopy, then the application of the composite on improving the appearance of automotive interior parts was investigated. The results indicated that the appropriate kneading blocks and (epoxy aliphatic compound-POE) copolymer-type processing additives could facilitate the dispersion and thinning of POE and talcum powder in the composite, the impact strength of the composite was thus improved, the appearance of automotive interior parts was effectively improved and the tiger pattern was eliminated also.

KEYWORDS screw combination, polypropylene, interior part, tiger pattern

陶氏携手海尔推出新的家电节能保温技术

近日, 陶氏化学公司旗下的陶氏聚氨酯事业部携手海尔在中国家电博览会上推出适用于家用冰箱和冷柜的陶氏专利突破性硬质聚氨酯保温技术 PASCALTM, 力图打造最节能“冰箱”。

据了解, 陶氏的 PASCALTM 技术将卓越的聚氨酯保温与高效的电器箱体填充完美结合, 该技术的应用可以在帮助消费者提高冰箱和冷柜的节能性, 同时还帮助家电生产厂商提高生产效率, 并帮助其在未来 25 年内达到世界各国政府的节能标准。

陶氏全球聚氨酯家电市场总监 BrunoBarbet 表示: 海尔是第一家投资于 PASCAL 技术, 并在其家用冰箱和冷柜产品中运用该技术的企业。PASCAL 技术将给冰箱和冷柜保温技术领域带来真正的变革, 并达到世界各国的政府标准, 满足消费者的节能需求。”

海尔与陶氏有 20 多年来合作伙伴关系, 也是第一家使用这种创新技术的企业。预计未来几个月内, 陶氏的 PASCAL 技术将在全球正式发布。

(PUWORLD)

德国科学家用植物油低成本制造塑料

最近, 德国康斯坦茨大学化学材料学家发现了一种将植物油中的脂肪酸完好无损地转移到聚酯中的方法。这一研究成果将有助于利用植物油低成本开发可再生生物塑料。

从糖、纤维素和植物油中提炼出用以制造塑料化学单体的技术前景广阔, 但以往的制造工艺要么只能部分地转化植物脂肪酸, 造成原材料浪费; 要么就是获得的化学单体分子结构混乱, 使产生的塑料出现过软、水解性不稳定等缺陷。而该研究成果能够在制造聚酯的过程中, 将植物油中的脂肪酸完整地保存, 使产生的聚酯分子排列保持严格的长链状线性结构, 具有很高的结晶度, 而且融化性能够与通用的聚乙烯相媲美。

(中聚网)