

汽车用耐刮擦改性聚丙烯的研制

孟成铭 杨 燕 蔡 爽 杨 涛

(上海日之升新技术发展有限公司,上海 201109)

摘要 制备了汽车用耐刮擦改性聚丙烯(PP),分析了不同耐刮擦滑爽剂、矿物填料、PP结晶度及增容剂等对材料耐刮擦性能的影响。结果表明,采用高结晶PP、较小粒径的矿物填料和反应型高聚硅氧烷制备的改性PP具有优异的耐刮擦性能,完全适用于汽车零部件。

关键词 聚丙烯 耐刮擦性能 汽车 亮度变化值 聚硅氧烷

轻量化、安全化、舒适化和环保是世界汽车工业发展的主要趋势。塑料及其复合材料是重要的汽车用材料,而在车用塑料中,聚丙烯(PP)以密度小、性价比高,耐热性、刚性、耐化学药品性优异,易于加工成型和回收等特性在汽车上得到广泛应用,成为汽车用塑料中用量最大、发展速度最快的品种之一。

然而PP材料的表面耐划伤性能很差,很大程度上降低了制品的美观程度,而且在制品表面产生的刮痕也会导致应力集中,限制了其使用,因此,提高PP材料的表面耐刮擦性能是一个重要的研究课题。刮伤是材料表面的一种破坏方式,其类型和机制相当复杂,影响因素很多。PP的分子结构、填料、润滑剂及抗冲击改性剂等都影响着PP的刮擦行为。材料在压入力和滑动力或横(侧)向力的作用下发生屈服,产生延性/脆性破坏而造成刮痕。刮痕导致的不平表面产生不均匀的光散射和“刮痕发白”。

改善刮痕性能的方法包括尽可能减小聚合物表面粗糙度和降低刮痕的胎肩,以产生尽可能少的光散射及尽可能小的刮痕可见度。笔者在PP中添加不同的耐刮擦滑爽剂以期改善其耐刮擦性能。

1 实验部分

1.1 主要原材料

普通共聚PP:结晶度60%、65%,上海赛科石油化工有限公司;

高结晶PP:结晶度75%,大韩油化工业株式会社;

滑石粉:T1250(10 μm , 1250目)、T3000(5 μm , 3000目),上海诚致化工有限公司;

硅灰石:5 μm ,市售;

增容剂:CMG9801,自制;

成核剂:市售;

耐刮擦滑爽剂:A、B、C,市售。

1.2 仪器及设备

高速混合机:SHR-200A型,张家港欣荣机械有限公司;

双螺杆挤出机:KS36型,昆山科信机械设备有限公司;

注塑机:HTF80X1型,宁波海天注塑机厂;

五指刮擦磨耗仪:Taber710型,美国泰伯尔仪器公司;

色差仪:CE-7000A型,美国Gretag Macbeth公司。

1.3 试样制备

将PP、填料、增容剂和其它助剂等按一定比例加入高速混合机中混合均匀,然后通过双螺杆挤出机挤出造粒,经冷却干燥后注塑成60 mm $\times$ 60 mm $\times$ 3 mm厚度的试样。试样制备流程见图1。

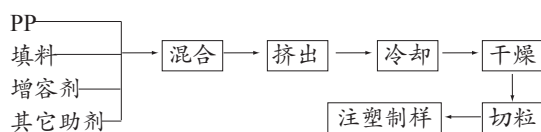


图1 试样制备流程

1.4 性能测试及表征

用五指刮擦磨耗仪以15 N的力进行划格刮擦试验,然后用色差仪测试刮痕处的亮度变化(ΔL)值, ΔL 值越小表明材料的刮痕越轻,耐刮擦性能越好。

2 结果与讨论

2.1 不同耐刮擦滑爽剂对PP表面性能的影响

摩擦系数高的聚合物表面会出现银纹、裂缝及剥离等破坏行为。而且,摩擦系数的提高会使塑性区域的位置向表面转移。因此,如果聚合物倾向于塑性流动刮伤破坏,那么表面屈服区域的尺寸将扩大,其表面就可能形成更严重的塑性流动刮伤破坏,

导致耐刮擦性能变差。

润滑剂分子的表面张力比较小,在成型过程中能迁移到试样表面形成一个润滑剂分子的薄层,这种表面润滑作用能够减小表面摩擦系数从而提高材料的表面耐刮擦性能。聚硅氧烷和芥酸酰胺可作为耐刮擦滑爽剂来改善 PP 的耐刮擦性能。本试验中的耐刮擦滑爽剂 A 为芥酸酰胺, B 为普通聚硅氧烷, C 为反应型高聚硅氧烷。表 1 示出不同类型滑爽剂(质量分数均为 3%)对高结晶 PP 性能的影响。

表 1 不同类型滑爽剂对高结晶 PP 性能的影响

项 目	高结晶 PP	添加滑爽剂 A	添加滑爽剂 B	添加滑爽剂 C
ΔL	3.23	1.23	1.20	1.17
表面状况	良好	起霜白化、发粘	有析出	无析出

从表 1 可以看出,添加不同滑爽剂后改性 PP 的 ΔL 值非常接近,并且均明显小于纯 PP 材料。美国通用和福特等汽车厂商对 $\Delta L \leq 2$ 认可为符合要求。而滑爽剂 A 芥酸酰胺和 B 普通聚硅氧烷改性的 PP 其表面会出现析出现象,影响了制品的外观。这是由于芥酸酰胺会迁移到 PP 制品的表面引起霜白化,产生一个蜡层,从而减小了摩擦系数,同时也降低了刮痕的可见度。芥酸酰胺的另一个问题是当暴露在紫外光的条件下会在制品表面形成高浓度积聚从而带来胶粘性。普通聚硅氧烷由于分子量较小,在制品中也容易析出,在汽车外部件中使用会导致起雾,并且在混合过程中仅仅是物理混合,与塑料的表面张力差距过大,并且无极性,所以混合不均匀,聚硅氧烷的耐磨性并不能得到充分的体现。而反应型高聚硅氧烷为双官能团的梳型结构,在塑料挤出的过程中,由于高温诱发其与塑料表面的活性基团交联(塑料母粒表面一般都有羟基),不会再迁移到制品表面,而且由于充分分散,其聚硅氧烷的耐磨性得到充分发挥。因此,反应型高聚硅氧烷是提高 PP 耐刮擦性能理想的添加剂。

2.2 反应型高聚硅氧烷用量对 PP 耐刮擦性能的影响

图 2 示出反应型高聚硅氧烷用量对高结晶 PP 耐刮擦性能的影响。从图 2 可知,随着反应型高聚硅氧烷用量的增加,材料的耐刮擦性能逐步提高,当质量分数超过 5% 后, ΔL 值基本趋于稳定,并且都能符合通用和福特等汽车厂商的要求,当其质量分数为 2% 时 ΔL 值跟要求值比较接近,产品性能具有一定的不可靠性,而添加量过大则会导致材料的综

合成本显著提高,因此,选择其质量分数为 3% 能够体现较高的性价比。

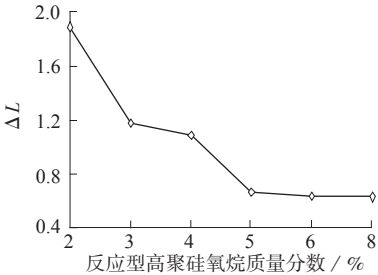


图 2 反应型高聚硅氧烷用量对高结晶 PP 耐刮擦性能的影响

2.3 PP 的结晶度对耐刮擦性能的影响

表 2 示出 PP 结晶度对耐刮擦性能的影响。从表 2 可以看出,高结晶 PP 比普通共聚 PP 的 ΔL 值下降了 15% ~20%,说明高结晶 PP 的耐刮擦性能要明显优于普通 PP。这是因为高结晶 PP 的分子链较短,链的柔顺性好,随着 PP 结晶度的提高,PP 分子间的作用力增强,因而 PP 的模量和硬度都会随之增加,另外,由短分子链形成的 PP 球晶抵抗变形的能力更强,因此耐刮擦性能更好。

表 2 PP 结晶度对耐刮擦性能的影响

项 目	结晶度 / %		
	60	65	75
ΔL	1.46	1.39	1.17

2.4 填料类型对 PP 耐刮擦性能的影响

汽车上使用的 PP 大多要添加无机矿物填料用来提高材料的刚性、耐热性和尺寸稳定性等。表 3 列出不同填料对高结晶 PP 耐刮擦性能的影响。

表 3 不同填料对高结晶 PP 耐刮擦性能的影响

项 目	填料类型		
	滑石粉, 10 μm	滑石粉, 5 μm	硅灰石, 5 μm
ΔL	1.36	1.22	1.19

从表 3 可以看出,随着滑石粉粒径的减小, ΔL 值会减小,耐刮擦性能有所提高,而硅灰石的使用进一步提高了 PP 的耐刮擦性能。总体来讲填料的加入使 PP 的耐刮擦性能有所下降。这是因为添加填料会使制品产生“刮痕发白”现象,而平均粒径更小的滑石粉在 PP 中可以起到异相成核剂的作用,这种结晶形态的改变减少了滑石粉对 PP 材料表面的刮痕深度和应力发白现象的产生,从而提高了 PP 的表面耐刮擦性能。而硅灰石是针状结构,其间的作用力比较强,滑石粉是片层结构,其间的作用力较弱,因此硅灰石填充比滑石粉填充 PP 具有更好的耐刮擦性能。

2.5 增容剂对 PP 耐刮擦性能的影响

表 4 列出增容剂对高结晶 PP 耐刮擦性能的影响(滑爽剂 C 质量分数为 3%)。

表 4 增容剂用量对高结晶 PP 耐刮擦性能的影响

项 目	增容剂质量分数 /%			
	0	2	4	6
ΔL	1.45	1.23	1.21	1.19
表面状况	刮痕粗糙	刮痕光滑	刮痕光滑	刮痕光滑

从表 4 可以看出,不添加增容剂的情况下,材料表面的刮痕边缘比较粗糙,表现出 ΔL 值比较高,而添加了增容剂以后刮痕相对平滑,同时 ΔL 值有比较明显的下降。这主要是因为 PP 表面的刮伤在微观上可视为表面的材料剥离,而增容剂的加入提高了 PP 与矿物填料及各种助剂之间的结合力,达到了分子级的相容,这种 PP 与填料粒子间界面结合强度的提高减小了界面变形初期产生的龟裂,使材料的耐刮擦性能提高。

3 结论

(1) 改性 PP 中添加合适的润滑剂可以提高 PP 的耐刮擦性能,而反应型的高聚硅氧烷可以起到更

加明显的效果,并且随着其用量的增加,材料的耐刮擦性能更好,当其质量分数超过 5% 后, ΔL 值的变化趋于平稳。

(2) 高结晶 PP 的耐刮擦性能比普通共聚 PP 优异。

(3) 添加矿物填料会导致 PP 表面产生“刮痕发白”现象,填料粒径的减小有利于耐刮擦性能的提高,其中使用硅灰石的效果要好于滑石粉。

(4) 添加增容剂大大提高了 PP 和填料粒子及各种助剂的界面结合力,减小了 PP 表面产生刮擦龟裂的现象,从而提高了 PP 的耐刮擦性能。

参 考 文 献

[1] 胡宝山,金艳,丁树岩.聚丙烯耐划伤性的研究进展[J].合成树脂及塑料,2006(1):63-65.
[2] 刘星,孙颜文.汽车用聚丙烯开发应用[J].合成树脂及塑料,2005(3):75-79.
[3] 张微微,刘莉,杨彬.聚丙烯在汽车部件上的应用[J].汽车工艺与材料,2003(8):36-37.
[4] 李馥梅,唐小平,姚亮红,等.汽车零部件用聚丙烯塑料的开发[J].塑料科技,2002(3):60.

DEVELOPMENT OF SCRATCH-RESISTANT PP APPLIED IN AUTOMOBILE

Meng Chengming, Yang Yan, Cai Shuang, Yang Tao

(Shanghai Sunny New Technology Development Co. Ltd., Shanghai 201109, China)

ABSTRACT Scratch-resistant polypropylene(PP) applied in auto was prepared. The effects of scratch-resistant additives, mineral filler, PP and compatibilizer on the scratch-resistant properties of the material were analyzed. The results showed that the material compounded with the high crystallinity PP resin, smaller size mineral and reactive polysiloxane had excellent scratch-resistant properties, and this PP material could be well applied in automobile parts.

KEYWORDS polypropylene, scratch-resistant property, automobile, change value of light, polysiloxane

哈尔滨研发成功亚麻-塑料复合材料

将亚麻加工过程中产生的废弃物与一定比例的塑料原材料混合,加入适量添加剂,可制造出麻塑复合材料。哈尔滨纺织科学研究所研发出的这种复合材料,可以做成门窗等建筑、装饰材料和汽车零配件,还可以做成汽车保险杠,而这些产品的成本比同类塑料制品减少 20% 以上。

亚麻加工过程中只有占亚麻原料 25% 左右的亚麻丝等被利用,剩余 70% 以上的亚麻屑和亚麻粉往往被当作废弃物。哈尔滨纺织科学研究所研发的麻塑复合材料是以塑料为基料,加入适量亚麻粉混合而成,在生产过程中可根据不同用途,加入 30% ~70% 比例的亚麻粉,从而生成韧性、刚性、硬度和强度不一的麻塑复合材料。麻塑复合材料形态接近于木材,性能则接近于塑料,完全可以同木塑复合材料媲美。而且,在实现废物利用的同时其制品也可以回收再利用,具有极大的环保效益和经济效益。

研究所负责人介绍,下一步将亚麻屑转化为亚麻粉也能

很快实现。届时,亚麻加工过程中产生的所有废弃物都可用来生产麻塑复合材料,真正实现亚麻全身都是宝。(中聚)

齐鲁石化成功研发新型 PVC

齐鲁牌聚氯乙烯(PVC)近日又添新成员:齐鲁石化氯碱厂为提升市场竞争力而开发的新型 PVC QS650,经过厂家试用和优化调整,目前已具备大批量生产能力。

受金融危机和产能过剩影响,国内 PVC 市场竞争非常激烈。在电石法厂家的挤压下,常规国产货已经没有利润空间,齐鲁牌 PVC 面临巨大的效益压力。为了掌握市场主动权,2009 年初组织技术力量开发出新型 PVC QS-650。经过半年的小试和配方调整,7 月份一次性生产出合格产品 2000 t,优品品率达到 88%。8 月份生产 5000 t 试投市场,用户反映良好,目前已具备大批量生产能力。新型 PVC QS-650 采用电石法生产难度大,它具有塑化快、加工流动性好、制品表面光洁等特点,销售价格相对较高,经济效益及市场前景较好,有望成为新的利益增长点。(中聚)