

高流动性、高刚性、耐冲击汽车保险杠专用料的研制

王少君 郭运华 李淑杰 米永存 曹建芳

(山东道恩集团公司山东省塑料树脂工程技术研究中心, 龙口 265703)

摘要 研究了不同增韧剂、填料、润滑剂、偶联剂及其用量对汽车保险杠专用料性能的影响。结果表明,以聚丙烯(7760)为基体树脂,聚烯烃弹性体(8003)为增韧剂,滑石粉为填料制备的保险杠专用料,其悬臂梁缺口冲击强度达到 40 kJ/m^2 , 弯曲弹性模量为 1.46 GPa , 拉伸强度为 19.8 MPa , 达到汽车保险杠专用料的性能指标,可替代同类进口产品。

关键词 聚丙烯 聚烯烃弹性体 汽车保险杠 高模量 高流动性 耐冲击

当前,世界汽车材料技术发展的主要方向是环保和轻量化。以塑料代替金属,不仅能减轻车重,降低油耗和碳氢化合物排放,而且还可以提高动力性,适应恶劣环境,增加安全性。由于塑料可回收利用,从而降低了资源消耗,最终使汽车在安全和成本两方面获得更多的突破,同时也为汽车外观设计更加人性化、多样化及美观性提供了便利条件^[1]。

聚丙烯(PP)具有密度小、性能好、易加工、价格低、易回收等特点,是综合性能优良的通用塑料,已经得到了广泛推广和应用。在汽车用塑料中,PP的用量最大,增长速度最快。PP已经成为保险杠的主要原材料。由于汽车保险杠是一种表面积较大、形状复杂的薄壁大型结构部件,使用时会受到冲击等因素的影响,一般采用注塑成型,因此汽车保险杠材料需要有较高的流动性、刚性、韧性、耐热性等,还要有良好的尺寸稳定性和抗老化性能^[2]。

笔者通过大量试验,研制了高流动性、高刚性、耐冲击汽车保险杠专用料,原材料绝大部分选用国产料,从而为高性能汽车保险杠材料的国产化奠定了基础。

1 实验部分

1.1 主要原料

共聚 PP: CB5290, 韩国大韩油化工业株式会社;

共聚 PP: 7760、9035, 中国石化北京燕化石油化工有限公司;

均聚 PP: Z30, 大连西太平洋石油化工有限公司;

马来酸酐接枝 PP(PP-g-MAH): 市售;

聚烯烃弹性体(POE): 8150、8003, Du Pont DOW Elastomers L. L. C.;

POE: DF605, 三井弹性体新加坡有限公司;

(乙烯/丙烯/二烯)共聚物(EPDM): 3745P,

Du Pont DOW Elastomers L. L. C.;

滑石粉、云母、碳酸钙: 均约 $10 \mu\text{m}$ (1250目), 市售;

硫酸钡: 约 $15 \mu\text{m}$ (800目), 市售。

1.2 主要设备与仪器

双螺杆挤出机: 南京橡塑机械厂;

注塑机: SZ-160型, 宁波东方塑料机械有限公司;

电子拉伸试验机: 美国 Instron 公司;

智能数显冲击试验机: TAJD型, 承德德胜试验机厂;

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

维卡热变形温度测试仪: TARW-300MA型, 承德宝华电器有限公司。

1.3 试样制备

按配比准确称量原辅材料, 加入高速搅拌机充分混合均匀后, 利用双螺杆挤出机挤出、造粒。挤出温度为 $205 \sim 215^\circ\text{C}$, 螺杆转速为 240 r/min 。将粒料置于 80°C 烘箱中烘干 2 h 后, 利用注塑机制备标准试样。注塑温度为 $190 \sim 200^\circ\text{C}$ 。

1.4 性能测试

MFR 按 GB/T 3682-2000 测试;

拉伸性能按 GB/T 1040-1992 测试;

弯曲性能按 GB/T 9341-2000 测试;

简支梁缺口冲击强度按 GB/T 1043-1993 测试;

悬臂梁缺口冲击强度按 GB/T 1843-1996 测试;

热变形温度按 GB/T 1634-1989 测试。

2 结果与讨论

2.1 材料组分的选择

(1) PP 基体

PP 自身的性能对汽车保险杠材料的性能有着的非常重要的影响。由于汽车保险杠材料对刚性、流动性的要求较高, 所以选用几种 MFR 较高的 PP 作基体, 其性能见表 1。表 2 列出不同 PP 基体保险杠专用料的性能对比。

表 1 PP 基体性能对比				
项 目	CB5290	7760	9035	Z30
MFR/g · (10 min) ⁻¹	80	58	35	27.5
弯曲弹性模量 /GPa	1.50	1.13	0.95	1.25
简支梁缺口冲击强度 / kJ · m ⁻²	4.3	8.8	10.5	3.4

表 2 不同 PP 基体保险杠专用料性能对比				
项 目	CB5290	7760	9035	Z30
MFR/g · (10 min) ⁻¹	33.7	27.7	22.7	19.0
拉伸强度 /MPa	20.3	18.4	16.9	19.8
弯曲弹性模量 /GPa	1.24	1.16	1.12	1.20
断裂伸长率 /%	> 300	> 300	350	256
弯曲强度 /MPa	25.1	19.8	19.4	19.9
简支梁缺口冲击强度 / kJ · m ⁻²	32.0	40.4	41.2	24.0
悬臂梁缺口冲击强度 / kJ · m ⁻²	28.2	33	30.6	19.2
热变形温度 /℃	120.6	110.2	108.2	114.0

由表 1 可以看出, CB5290 流动性高、弯曲弹性模量大, 最适宜用作高流动、高刚性保险杠料的基料。而 7760 的流动性、刚性、韧性等性能指标比较均衡。从表 2 可以看出, 采用 7760 为基料的专用料的性能比较均衡, 兼顾了流动性、韧性和刚性。虽然以 CB5290 和 Z30 为基料的专用料的拉伸强度和弯曲强度较高, 但冲击强度较低。7760 由于引入了乙烯单体, 冲击强度较高, 与 POE 的相容性较好, 同时又可以降低 POE 的用量以降低成本, 考虑到货源国产化、供应及价格等问题, 故选用 7760 为基体树脂^[3]。

(2) 增韧剂

分别向 PP(7760) 中加入质量分数为 20 % 的不同增韧剂, 考察了不同增韧剂对专用料性能的影响, 结果列于表 3。从表 3 可以看出, POE(8003) 增韧所得的专用料的性能较佳, 而 EPDM(3745P) 增韧所得的专用料的性能较差。这是因为 EPDM 比 PP 的粘度大很多, 不容易分散, 需要较强的剪切。同时, EPDM 的加入使材料的流动性能下降很大, 若加入过氧化物调节流动性, 则会发生众多形式的交联、歧化反应, 对材料性能影响较大, 且残存的过氧化物或

共混过程中形成的不稳定结构会影响制品的耐候性。而 POE 具有窄的分子量分布和一定的结晶度, 且不含双键, 与 EPDM 相比, 它有较小的内聚能, 较高的剪切敏感性, 加工时与 PP 相容性好。由于 POE 与 PP 的表观切变粘度对切变速率或温度的依赖性较相近, 容易得到更小的分散相粒径和较窄的粒径分布, 因而在 PP 基体中的相容性和分散性更好, 其增韧效果往往优于 EPDM^[4,5]。故选用 POE (8003) 作增韧剂。

表 3 不同增韧剂对专用料性能的影响				
项 目	POE 牌号			EPDM 牌号
	8150	DF605	8003	3745P
MFR/g · (10 min) ⁻¹	19	25	28	18
拉伸强度 /MPa	17.4	17.9	19.0	16.7
弯曲弹性模量 /GPa	1.14	1.12	1.20	1.10
断裂伸长率 /%	> 300	> 300	> 300	> 300
弯曲强度 /MPa	18.0	20.0	21.1	18.2
简支梁缺口冲击强度 / kJ · m ⁻²	40.4	35.4	38.5	34.5
悬臂梁缺口冲击强度 / kJ · m ⁻²	34.3	31.0	33.0	31.2
热变形温度 /℃	105.2	106.0	110.3	102.0

图 1 ~图 3 示出 POE(8003) 用量对材料力学性能的影响。由图 1 ~图 3 可知, 随 POE 用量的增加, 材料的拉伸强度、弯曲强度、弯曲弹性模量都呈下降趋势, 而缺口冲击强度逐渐提高, 在 POE 质量分数为 15 % ~20 % 时, 冲击性能有较大的飞跃, 已经达到较好的增韧效果。这可以用 Dr. Wu 提出的基体剪切带屈服逾渗理论来解释, 分布在基体树脂中的分散相粒子, 粒间距或称为界面带厚度 L 存在一个临界尺寸 L_c , 当 $L < L_c$ 时, 粒子间的相互作用力可以

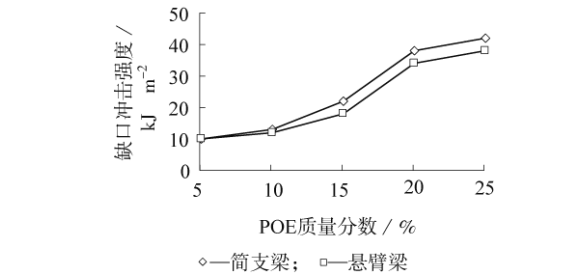


图 1 POE 用量对材料缺口冲击强度的影响

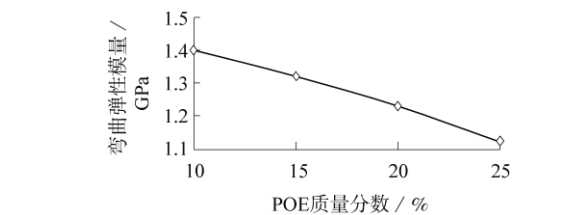


图 2 POE 用量对材料弯曲弹性模量的影响

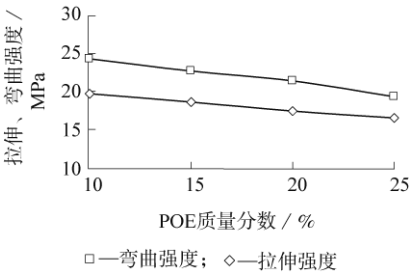


图3 POE 用量对材料拉伸、弯曲强度的影响

引起基体的剪切屈服,从而吸收外部的冲击能量。这种剪切带屈服对外部能量的吸收占据了主导地位。因此,在固定的剪切分散条件下,材料的韧性随 POE 用量增加而呈现一定的突变^[5]。

(3) 填料

为增加材料的刚性,保证成型制品的尺寸稳定性,选取硫酸钡、滑石粉、云母和碳酸钙为填料进行对比实验。硫酸钡和碳酸钙采用钛酸酯偶联剂处理(用量为填料质量的 0.5%),云母采用硅烷偶联剂处理(用量为填料质量的 0.5%),滑石粉经过特殊表面处理。表 4 列出采用不同填料制得的专用料的性能对比。

表 4 不同填料制得的专用料性能对比

项 目	滑石粉	硫酸钡	云母	碳酸钙
拉伸强度 /MPa	19.1	16.9	19.4	17.0
弯曲弹性模量 /GPa	1.20	1.06	1.25	0.90
弯曲强度 /MPa	20.1	20	22.1	18.0
简支梁缺口冲击强度 / kJ · m ⁻²	38.5	42.4	33.5	40.5
悬臂梁缺口冲击强度 / kJ · m ⁻²	32.4	37.0	30.0	33.2
热变形温度 /℃	110.3	104.0	112.3	102.0

从表 4 可以看出,云母对 PP 弯曲弹性模量的贡献最大,滑石粉次之。这是由于硫酸钡和碳酸钙都为圆形颗粒填料,对提高材料的模量贡献不大。而云母和滑石粉都为片状填料,其片层结构为材料提供了高的模量。综合考虑,采用特殊处理的滑石粉作填料时材料的综合性能最好^[6,7]。

2.2 关键性能的改进

(1) 流动性能

汽车保险杠属于大尺寸薄壁制品,要求物料在满足力学性能的前提下具有较高的流动性。国内汽车保险杠料的 MFR 大多为 2 ~18 g/10 min,而进口料的 MFR 可达到 28 g/10 min 以上,同时还可以保持较高的刚性和冲击性能。为赋予材料更好的流动性,在选用高 MFR 的 PP(7760)的基础上又加入了一种新型分散润滑剂 EB,具有较好的内外润滑作

用。图 4、图 5 示出 EB 的用量对材料流动性能和缺口冲击性能的影响。从图 4、图 5 可以看出,分散润滑剂 EB 可明显改善材料的流动性,同时材料的冲击性能也有所提高。这是因为分散润滑剂 EB 中含有大量极性和非极性功能团,一方面它与 PP 相容性很好,另一方面,极性基团又使它对滑石粉颗粒有较牢固的结合性,起到了偶联剂的作用,因此提高了滑石粉在 PP 基体中的分散性和结合强度,使缺口冲击强度得到提高。在 EB 质量分数为 1.5% 时,材料的 MFR 达到 30 g/10 min,同时简支梁缺口冲击强度达到 43 kJ/m²,悬臂梁缺口冲击强度达到 40 kJ/m²。

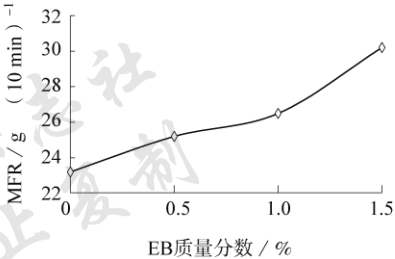


图 4 分散润滑剂 EB 用量对流动性能的影响

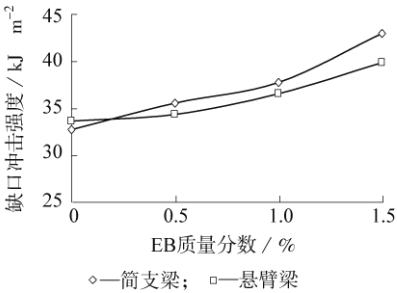


图 5 分散润滑剂 EB 用量对冲击性能的影响

(2) 刚性

笔者通过 3 条途径同时来提高材料的刚性:一是加入填料增强;二是加入高性能 PP 成核剂 TA,通过提高 PP 结晶度来提高刚性;三是加入大分子偶联剂接枝 PP 来增强填料、成核剂的分散效果,提高填料与基体的结合牢度,充分发挥填料的增强作用。表 5 列出成核剂 TA 用量对材料弯曲弹性模量及其

表 5 成核剂 TA 用量对材料性能的影响

项 目	TA 质量分数 / %					
	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5
MFR / g · (10 min) ⁻¹	22.1	23.8	25.8	26.0	26.5	26.0
弯曲弹性模量 /GPa	1.20	1.23	1.26	1.33	1.35	1.36
简支梁缺口冲击强度 / kJ · m ⁻²	35.6	48.2	55	57.6	51.3	53.8
悬臂梁缺口冲击强度 / kJ · m ⁻²	37.2	41.5	40.7	44.5	43.4	44.6
热变形温度 /℃	105.7	113.4	110.9	117.5	113.9	117.9

它性能的影响。由表 5 可以看出,成核剂 TA 的加入提高了材料的弯曲弹性模量、热变形温度和缺口冲击强度。其原因是成核剂使 PP 结晶度提高并细化了 PP 晶区尺寸。由表 5 还可以看出,当成核剂 TA 质量分数为 0.3% 时,材料的综合性能最好。

图 6 示出 PP-g-MAH 用量对材料弯曲弹性模量的影响。由图 6 可见,PP-g-MAH 质量分数为 3% 时,材料的弯曲弹性模量已明显提高,此后提高比较缓慢。PP-g-MAH 的最佳质量分数为 3%。

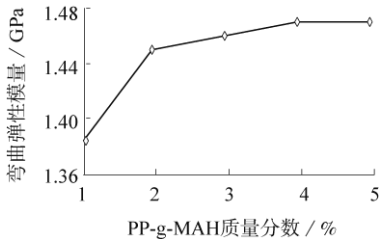


图 6 PP-g-MAH 用量对弯曲弹性模量的影响

3 产品应用

所研制的保险杠专用料在国内某注塑厂经过注射成型、喷涂后,被用于马自达 6 轿车的汽车保险杠。应用结果表明,该保险杠专用料的优点为:(1)流动性良好,降低了注塑压力和注塑温度,降低了加工能耗;(2)成型周期短,生产效率大大提高;(3)材料性能波动较小,产品尺寸稳定;(4)落锤冲击实验表明,该保险杠韧性优良,没有明显破坏现象;(5)安装尺寸稳定,刚性好,不易变形,装车紧固过程无应力发白现象;(6)喷涂性能优良,保险杠与喷漆的结合牢度很好,完全能通过刻划剥离实验。表 6 列出笔者研制的汽车保险杠专用料与进口料的性能比较。由表 6 可以看出,研制的保险杠专用料的综合性能良好,达到进口料的水平。

4 结论

(1) 以 PP(7760) 为基体树脂、POE(8003) 为增韧剂、滑石粉为填料制备的汽车保险杠专用料具有

表 6 PP/ POE 汽车保险杠专用料与进口料性能比较			
项 目	指标	本专用料	进口料
MFR / g · (10 min) ⁻¹	> 25	30	28
拉伸强度 / MPa	> 18.0	19.8	22.8
弯曲弹性模量 / GPa	> 1.35	1.46	1.5
弯曲强度 / MPa	22.0	22.3	24.5
简支梁缺口冲击强度 / kJ · m ⁻²	> 40.0	43.7	40.4
悬臂梁缺口冲击强度 / kJ · m ⁻²	> 25.0	40.0	33.7
热变形温度 / ℃	> 120.0	122.6	126.0
收缩率 / %	0.5 ~ 0.8	0.5 ~ 0.8	0.5 ~ 0.7

良好的成型加工性、高刚性及优良的冲击性能,可替代同类进口产品。

(2) 新型分散润滑剂 EB 的加入大大改善了专用料的流动性能,同时也提高了材料的冲击性能。

(3) 成核剂 TA 的加入能明显提高材料刚性,同时流动性和其它力学性能也有所提高,是一种高效的增刚、增韧功能助剂。在 TA 质量分数为 0.3% 时体系能达到较好的刚性和韧性的平衡。同时,缩短了保险杠成型周期,提高了产品生产效率,取得了良好的经济效益。

(4) PP-g-MAH 可以大幅提高材料的弯曲弹性模量、热变形温度和喷涂性。

参 考 文 献

1 周达飞,吴张永,王婷兰. 汽车用塑料——塑料在汽车中的应用. 北京: 化学工业出版社, 2003.

2 王静江,高原. 聚丙烯汽车保险杠专用料的研制. 第六届中日先进高分子材料研讨会,上海, 2005.

3 唐忠兴,苏新. PP/共聚 PP/POE 汽车保险杠专用料的研制. 工程塑料应用, 2003, 31(5): 12

4 李馥梅. 聚丙烯汽车保险杠专用料发展概况. 现代塑料加工应用, 2000, 1(2): 51

5 王德禧,李兰,孟丽萍,等. 汽车用聚烯烃塑料及其改性材料性能及应用. 工程塑料应用, 1998, 26(4): 26

6 崔丽梅,邱桂学,潘炯玺,等. 聚丙烯汽车保险杠专用料的研制. 工程塑料应用, 2004, 32(4): 10

7 马卫华,钟秦,蒋香华. 高抗冲高模量聚丙烯的制备. 工程塑料应用, 2005, 33(5): 25

DEVELOPMENT OF SPECIAL MATERIAL FOR AUTOMOBILE BUMPER WITH HIGH FLUIDITY, HIGH MODULUS AND HIGH IMPACT-RESISTANCE

Wang Shaojun, Guo Yunhua, Li Shujie, Mi Yongcun, Cao Jianfang

(Shandong Plastic Engineering Research Center, Shandong Dawn Group, Longkou 265703, China)

ABSTRACT The effects of different flexibilizers, fillers, lubricant, coupling agent and their contents on the properties of the special material for automobile bumper were studied. Results showed that the material with polypropylene(7760) as matrix resin, polyolefin elastomer(8003) as flexibilizer, talcum as filler could reach the index of special material for automobile bumper and it could substitute similar imported product. It's notch impact strength was 40 kJ/m², bending modulus was 1.46 GPa and tensile strength was 19.8 MPa.

KEYWORDS polypropylene, polyolefin elastomer, automobile bumper, high modulus, high fluidity, impact-resistance