

综合性能优异的汽车用新型聚丙烯专用料的研制

杨 涛 陈晓东 吴小龙

(上海日之升新技术发展有限公司,上海 201108)

摘要 采用新型紫外光稳定剂-抗氧剂(UV-AO)体系制备了汽车用新型聚丙烯专用料。在不同条件下,对材料的抗老化性能、气味性能等进行了测试,并与传统的 UV-AO 体系进行了对比研究。结果表明,新型 UV-AO 体系极大地提高了材料的抗老化性能,并在气味散发、总碳散发和抗析出方面有突出效果。

关键词 聚丙烯 光稳定剂 抗氧剂 老化 黄色指数 伸长率保持率

近 10 年来,塑料在汽车上的应用获得了较快的发展,其零部件数量已超过整车零部件数量的 10%,其质量也在不断提高。目前,工业发达国家汽车单车聚丙烯(PP)的用量达到近 40 kg,占整车塑料用量的 1/3,成为汽车上用量最大的塑料品种。近年来,随着我国汽车工业的快速发展,人民生活水平的不断提高,消费者购车越来越挑剔。以往的一些中低档塑料已经不能满足新型车的需要,绿色、健康、安全、环保已成为汽车用非金属零部件的新时尚,尤其是汽车内饰件。因此,汽车生产商在新型塑料材料的开发和选择上已不仅仅局限于满足力学性能和热学性能的要求,往往在满足上述性能的同时更多地考虑塑料的老化、析出、气味、甲醛散发等相关性能。

为了改善汽车用 PP 材料的老化、析出、气味、甲醛散发等相关性能,笔者采用新型的紫外光稳定剂-抗氧剂(UV-AO)体系,通过体系中各组分的协同作用制备了汽车用新型 PP 专用料。并对该材料进行了耐老化、耐析出、气味、甲醛散发等相关性能的研究。

1 实验部分

1.1 原材料

PP: 9430 型,9310 型,韩国大韩油化株式会社;
滑石粉:粒径 10 μm ,海城市精华微粉厂;
马来酸酐接枝 PP(PP-g-MAH): CMG9801,自制;
硬脂酸钙:工业级,市售;
光稳定剂:770、944,市售;
抗氧剂:1010、168,市售;
新型 UV-AO 体系:抗氧剂 A、B、C 与紫外光稳定剂 D 复配。

1.2 主要仪器和设备

同向平行双螺杆挤出机:KS-36 型,昆山科信

橡塑机械有限公司;

注塑机:HTF80X1 型,宁波海天股份有限公司;

高混机:SHR-10B 型,张家港市轻工机械有限公司;

分光光度计:722S 型,德国 Haake 公司;

雾化仪:N4 型,德国 Haake 公司;

气相色谱仪:6890 Series 型,美国 HP 公司。

1.3 试样制备

将不同配比的 PP、滑石粉、增容剂、UV-AO 体系在高混机中混合 5 min,然后用双螺杆挤出机在 175~210℃挤出造粒,用注塑机注塑标准试样。

1.4 性能测试

耐老化性能采用 SAE J1885 标准,由美国 Standford 大学实验室测试;

断裂伸长率保持率采用 ASTM D638 标准,由美国 Standford 大学实验室测试;

以下试验由延峰伟世通汽车饰件系统有限公司汽车饰件检测实验室测试。

气味试验按 GME 60276-A-3 标准测试;

雾翳性能按 GME 60326 标准测试;

甲醛散发按 GME 60271 标准测试;

总碳散发按 TS-INT-002 标准测试。

2 结果与讨论

2.1 试验方案

以满足 VW 44045 标准的汽车专用料 PP6 和 PP8 的配方为基础,以耐老化,耐析出,气味、甲醛散发等性能为考察指标,对由光稳定剂 770、994 和抗氧剂 1010、168 复配而成的传统 UV-AO 体系和新型 UV-AO 体系进行比较。试验配方列于表 1。

2.2 热氧老化对材料性能的影响

图 1 示出在 150℃烘箱中老化时不同 UV-AO

表 1 试验配方 质量份

原材料	PP6		PP8	
	试样 1	试样 2	试样 3	试样 4
PP 9430	77	77	40	40
PP 9310			16	16
滑石粉	20	20	40	40
PP-g-MAH	3	3	4	4
硬脂酸钙	0.15	0.15	0.20	0.20
传统 UV-AO 体系		0.65		0.85
新型 UV-AO 体系	0.65		0.85	

体系对材料黄色指数和断裂伸长率保持率的影响。

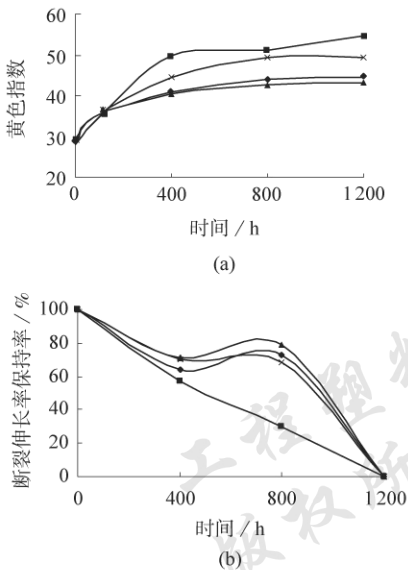


图 1 在 150℃烘箱中老化时不同 UV-AO 体系对材料黄色指数和断裂伸长率保持率的影响曲线

由图 1a 可看出,在 150℃烘箱中进行老化试验时,除了短期内 4 个试样的黄色指数接近外,400 h 后试样 1 和试样 3 的黄色指数明显低于试样 2 和试样 4,且试样 1 和试样 3 的黄色指数在 400 h 后增幅缓慢。由图 1b 可看出,在 150℃烘箱中进行老化试验时,PP6 的试样 2 的断裂伸长率保持率直线降低,而试样 1 在 800 h 仍然具有近 80% 的断裂伸长率保持率。PP8 的试样 4 比试样 3 稍差。可见热老化试验中,传统 UV-AO 体系只能在短期内抑制 PP 变黄,但长期效果并不明显,而新型 UV-AO 体系能有效地抑制 PP 变黄,同时,新型 UV-AO 体系能很好地保持 PP 的力学性能。

传统 UV-AO 体系采用的抗氧剂为受阻酚类抗氧剂,主要为抗氧剂 1010 或 1076 和辅助抗氧剂 168。它们的分子结构如图 2 所示。

由图 2 可看出,由于传统抗氧剂酚基的两个邻位都有正丁基,导致酚基的空间位阻增大,自由基不

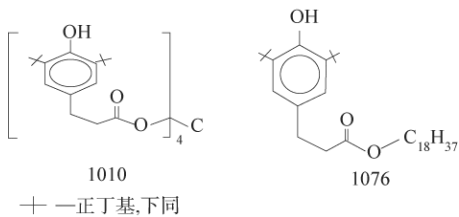


图 2 抗氧剂 1010 和 1076 的分子结构式

易与—OH 接近,从而不易捕捉自由基,致使抗氧剂的抗热氧老化性能降低。而其对位的链状支链结构空间位阻小,使其对位特别容易受到 NO_x 的攻击,产生变色物质,导致颜色变黄或变棕色,其机理见图 3。

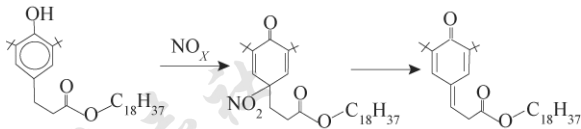


图 3 传统抗氧剂 1076 颜色变化机理

由图 3 可看出,抗氧剂 1076 受到 NO_x 的攻击后,最终生成了变色物质,导致颜色变黄或变棕色。

此外,传统抗氧剂分子结构中的酯键,具有水敏感性,抗水解性差,因此在材料中不能发挥长效的作用。

新型 UV-AO 体系中的抗氧剂采用了具有改进分子结构的新型抗氧剂,该抗氧剂与传统抗氧剂不同,为半受阻酚类。图 4 为新型抗氧剂 A 的分子结构式。

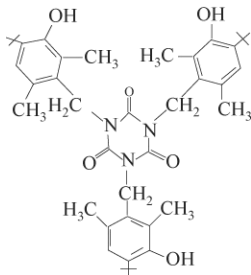


图 4 抗氧剂 A 的结构式

由图 4 可看出,与传统抗氧剂相比,其酚基邻位的两个正丁基有一个被甲基所替代,降低了酚基的空间位阻,从而使自由基容易与—OH 接近,提高了热稳定的效能。此外,酚基的间位有一个很大的取代基,可有效地阻止 NO_x 的攻击,因此其抗黄变性能比传统 UV-AO 体系强得多。而且,抗氧剂 A 不含易水解的酯键,其分子量高,与树脂的相容性好,挥发性低,因此具有长效的稳定性,可在树脂中长期发挥作用。抗氧剂 B 和 C 为硫代增效剂,与抗氧剂 A 具有协同作用,可提高材料的加工稳定性和长期热

稳定性能。

2.3 光老化对材料性能的影响

图 5 示出氙弧灯暴露试验时不同 UV - AO 体系对材料黄色指数和断裂伸长率保持率的影响。

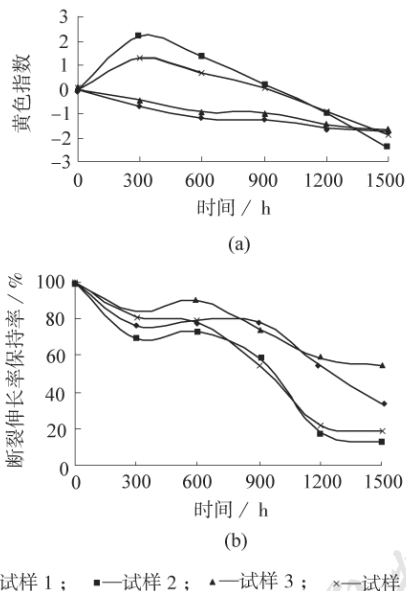


图 5 氙弧灯暴露试验时不同 UV - AO 体系对材料黄色指数和断裂伸长率保持率的影响曲线

由图 5a 可看出, 在氙弧灯暴露试验中, 试样 2 和试样 4 在初始的 300 h 发生变黄, 而试样 1 和试样 3 在整个过程中都不发生变黄。由图 5b 可看出, 在氙弧灯暴露试验的 1500 h 中, 试样 1 和试样 3 的断裂伸长率保持率都明显优于试样 2 和试样 4。可见在氙弧灯光照加速老化情况下, 新型 UV - AO 体系在抗黄变和保持材料的力学性能方面明显比传统 UV - AO 体系优异。

传统 UV - AO 体系采用的光稳定体系为受阻胺类, 主要为 UV 770、UV 944, 它们的分子结构式如图 6 所示。

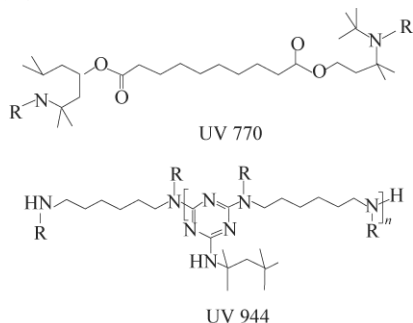
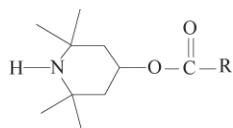


图 6 传统光稳定剂 UV 770、UV 944 的分子结构式

传统光稳定剂如 UV 770 具有极性, 与非极性的 PP 相容性差, 在高温或紫外光照射的情况下, 极性的 UV 770 会从材料表面析出, 产生喷霜现象, 直

接降低了材料的抗紫外光性能。新型光稳定剂 D 的结构式如图 7 所示。



光稳定剂 D 为极性平衡的有机物, 分子量、熔点及挥发性低, 因此与 PP 具有很好的相容性, 长期使用无喷霜现象。因此新型 UV - AO 体系也能在 PP 中发挥更优异的抗析出性能。

2.4 新型和传统 UV - AO 体系对 PP 气味、雾翳等特殊性能的影响

表 2 新型和传统 UV - AO 体系对 PP 特殊性能的影响

项目	通用公司标准	新型 UV - AO 体系		传统 UV - AO 体系	
		试样 1	试样 3	试样 2	试样 4
气味试验 / 级	≥ 6	8	7	6	6
雾翳试验 / %	≥ 90	93	91	84	73
甲醛散发 / $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	≤ 10	0.4	0.4	0.5	0.4
总碳散发 / $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	≤ 50	13.7	13.4	14.5	14.1

由表 2 可看出, 对于新型汽车材料在气味、雾翳、甲醛散发、总碳散发等方面的新要求来说, 笔者采用新型 UV - AO 体系制备的汽车用新型 PP 专用料大大超过了通用汽车公司的标准要求, 在上述性能上比用传统 UV - AO 体系制备的 PP 材料有显著的优势。

笔者研制的汽车用新型 PP 专用料通过了美国斯坦福大学实验室的全面测试, 已被北美通用汽车公司和福特汽车公司认可, 并进入两大汽车公司的供应体系。该材料已应用在中高档汽车的内饰件, 如车立柱、操作台、门把手、车门内板等, 汽车的外饰件, 如踏板、侧护板、灯体等。

3 结论

(1) 采用新型 UV - AO 体系制备的汽车用新型 PP 专用料, 其黄色指数和断裂伸长率保持率等指标均比采用传统 UV - AO 体系制备的 PP 材料优异, 由此所体现的汽车用新型 PP 专用料的耐老化性能更好。

(2) 采用新型 UV - AO 体系制备的汽车用新型 PP 专用料具有更好的抗析出性能, 其气味、雾翳、甲醛散发、总碳散发等指标都达到了汽车用新型材料的标准。

参考文献

1 吴三清. 汽车用改性聚丙烯材料的开发与应用. 汽车工艺与材料,

- 2004(2):26
- 2 张微微,刘丽,杨彬.聚丙烯在汽车部件上的应用.汽车工艺与材料,2003(8):36
- 3 朱福海.高分子材料黄变程度的测定.合成材料老化与应用,1999,28(3):34
- 4 杨明.塑料添加剂应用手册.南京:江苏科学技术出版社,2002.
- 5 严玉蓉,赵耀明,曹珍年.材料结构因素对聚丙烯降解行为的研

- 究.合成材料老化与应用,2004,33(1):33
- 6 胡行俊.聚丙烯的耐候性研究.高分子材料科学与工程,2003,19(6):143
- 7 胡行俊.聚丙烯光氧老化研究(II):聚丙烯材料环境适应性行为规律.合成材料老化与应用,2003,32(3):1
- 8 周达飞,吴张永,王婷篮.汽车用塑料:塑料在汽车中的应用.北京:化学工业出版社,2003.

DEVELOPMENT OF NOVEL PP SPECIAL MATERIAL WITH EXCELLENT PROPERTIES USED IN AUTOMOBILE

Yang Tao, Chen Xiaodong, Wu Xiaolong

(Shanghai Sunny New Technology Development Co. Ltd., Shanghai 201108, China)

ABSTRACT The novel PP special material used in automobile is prepared by using new ultraviolet light stabilizer-antioxidant (UV-AO) system. The anti-aging property and some other properties of the material are measured in different conditions. The different mechanisms of novel UV-AO system and traditional UV-AO system are studied. The results showed that anti-aging property of the modified PP material is improved greatly, and the properties such as odor emitting, total carbon emitting and anti-migration are superior after adding novel UV-AO system.

KEYWORDS polypropylene, light stabilizer, antioxidant, aging, yellow index, percent retention of elongation

道达尔计划扩大聚丙烯产能

法国道达尔石化公司正计划大幅提升其聚丙烯的产能,将于2008年或2009年在美国德克萨斯州的La Porte或另一个未透露的地点新建1条最小产能为30万t/a的聚丙烯生产线。公司已决定该生产线采用巴塞尔Spherizone或Spheripol的技术。

道达尔曾于去年底将其La Porte的聚丙烯装置的产能扩大了10万t/a,使该处聚丙烯的总产能达到106万t/a,从而成为全球最主要的聚丙烯生产基地。(广龙)

美国2009年需塑料助剂236万t

Freedonia咨询公司的最新研究报告显示,2009年前美国塑料助剂的年需求增长率为2.6%,届时需求量将达236万t。增塑剂和阻燃剂的需求量连续下降几年之后,可能逐渐恢复。该研究报告称,邻苯二甲酸酯类增塑剂虽然可能危害人体健康,但仍将主宰增塑剂市场。

Freedonia咨询公司表示,由于电子电器市场再度活跃,阻燃剂需求将稳步增长。欧洲出于环保考虑,已开始限制使用含溴阻燃剂,但美国市场的需求仍然很大。由于美国市场硬PVC制品的需求比较PVC制品的需求增长快,所以润滑剂和抗冲改性剂的需求增长也较快。(兴鹤)

西欧聚酰胺需求开始大减

在经历了2004年强劲增长后,今年西欧市场的聚酰胺需求开始大幅回落。从今年初开始,聚酰胺的销售量远低于预期水平。其中,独立配混料生产商的销售量大幅减少,他们正面临原料成本提升所带来的盈利压力。

2004年底,西欧市场聚酰胺的消费量比上年增长12%~15%,而此前的增长率仅为年均3%左右。据分析,2004年西欧市场聚酰胺的需求大幅增长,在很大程度上得益于加

工商预期生产商将提价而大量建立的库存。(江南)

加拿大RT公司推出塑木复合材料

加拿大多伦多RT技术公司前不久开发出塑木复合材料(WPC),该材料以废木材和粉碎的回收塑料为原料。

用WPC可加工生产办公室用品,如办公室椅子座板、椅子靠背,也可加工成型各种箱板和建筑用板。据RT公司塑料开发经理Paul Karim介绍,用WPC能降低办公室用品的加工总成本,如用新塑料树脂生产椅子靠背和椅腿比用WPC成本高60%,因而使用WPC能显著提升家具生产企业的竞争优势。(唐卫)

可乐丽将扩大苯乙烯弹性体产能

日本可乐丽公司的子公司SEPTON Company of America计划对位于美国Pasadena的氢化苯乙烯弹性体装置进行扩能。可乐丽公司将对扩能项目投资1200万美元,预计在2007年3月前完成。届时,该装置的年生产能力将增加6kt~1.8万t。

可乐丽称,作为代替硫化橡胶和软聚氯乙烯的材料,当前全球氢化苯乙烯弹性体的需求正在以年均10%的速度快速增长。(庞晓华)

亨斯迈在英国建世界级LDPE装置

亨斯迈计划在英国威尔顿建设世界级低密度聚乙烯(LDPE)装置。该装置的年产能力为40万t,拟于2007年第3季度建成。

建设该项目,将使亨斯迈进入欧洲PE生产领域。亨斯迈在威尔顿拥有86万t/a的乙烯装置,将为新建的LDPE装置提供乙烯原料。

目前,英国LDPE的需求量为50万t/a,年需求增长率为2%。(章文)