

聚丙烯汽车保险杠专用料的研制^{*}

崔丽梅 邱桂学 潘炯玺 于 光 崔玉叶

(青岛科技大学高分子科学与工程学院,青岛 266042)

摘要 以共聚聚丙烯(PP)为基体树脂、聚烯烃弹性体(POE)为增韧剂,并添加少量的均聚 PP 制得符合汽车保险杠性能要求的专用料。探讨了基体树脂配比、POE 及均聚 PP 用量对专用料性能的影响。结果表明,当共聚 PP 中 PPB1 与 PPB2 两种牌号的质量比为 30/70,POE 质量分数为 20%,均聚 PP 质量分数为 15%~20% 时,专用料的性能达到国内外同类产品的水平。

关键词 聚丙烯 聚烯烃弹性体 汽车保险杠 专用料 增韧 改性

聚丙烯(PP)是一种综合性能优良、使用广泛的通用塑料,近几年在汽车上的应用剧增,这主要是由于 PP 成本低、易加工、热变形温度高,加之可循环利用等优点,已成为汽车用塑料增长最快的品种之一。随着汽车工业的发展,质轻、耐腐蚀、耐热、耐老化、抗冲击、刚性高的改性 PP 材料将越来越多地被采用,如今汽车上使用改性 PP 材料的零部件已达十几种,用改性 PP 制作的汽车保险杠是最具代表性的零部件,多以聚烯烃弹性体(POE)改性 PP 材料为主。国外已研制出多种汽车保险杠的专用料,我国对改性 PP 汽车保险杠专用料也进行了大量的研究工作,并取得一定的成效^[1]。

笔者选用共聚 PP 作为基体树脂,POE 为增韧剂,并加入少量的均聚 PP 制备了汽车保险杠专用料,且对不同的 PP 体系进行了研究,使改性 PP 汽车保险杠专用料的熔体流动速率(MFR)大于 7 g/10 min,拉伸强度大于等于 20 MPa,冲击强度大于等于 500 J/m(23℃),断裂伸长率大于等于 500%,完全达到了汽车保险杠专用料的性能和使用要求。

1 实验部分

1.1 原材料

共聚 PP: PPB1,燕山石化公司; PPB2,齐鲁石化公司;

均聚 PP: PPH,韩国大韩油化公司;

POE: EG8150,辛烯含量 39%,美国 Dow Chemical 公司。

1.2 仪器及设备

单螺杆挤出机: SJ-30 型, $L/D=25$, 张家港市巨力五金工具有限公司;

注塑机: CT-1250 型,杭州震达机械有限公司;

悬臂梁冲击试验机: XCT-40 型,承德试验机总厂;

MFR 仪: μ PXRZ-400C 型,吉林大学科教仪器厂;

全自动电光分析天平: TG328A 型,上海天平仪器厂;

拉力试验机: LJ-1000 型,广州试验仪器厂;

维卡软化点温度测定仪: RW-3 型,承德试验机总厂。

1.3 试样制备

将一定比例的共聚 PP、均聚 PP 和 POE 混合后,用单螺杆挤出机在加热段温度为 170~210℃、螺杆转速为 45 r/min 下挤出,然后进行水冷、干燥,经切粒机造粒后注塑成标准试样。注塑试样时,料筒温度为 190~220℃,模温为 40~50℃,注塑压力为 120 MPa,成型周期为 1 min。

1.4 性能测试

拉伸性能按 GB/T 1040-1992 测试;

悬臂梁缺口冲击性能按 GB/T 1843-1989 测试;

弯曲性能按 GB/T 9341-1988 测试;

MFR 按 GB/T 3682-1989 测试。

2 结果与讨论

2.1 基体树脂的配制

基体树脂是汽车保险杠专用料的主要成分,对专用料的性能起决定性的作用。基体树脂可以是一元也可以是多元的组合物,这主要取决于制品对力学性能和加工性能的要求,其中包括基体树脂与增韧剂的相容性,基体树脂的分子量分布及其表观切变速率、切变温度的依赖性等。

汽车保险杠不仅要求材料有较高的冲击韧性,

^{*} 山东省优秀中青年科学家科研奖励基金项目(02BS052)

收稿日期: 2003-12-02

而且由于目前的保险杠有趋向于大型薄壁化的特点,更要求材料有较高的流动性。但随着流动性的提高,材料的冲击韧性又会降低^[2]。目前认为比较理想的制备工艺路线是采用 MFR 较小的、分子量较高的 PP 作基体树脂,然后采用过氧化物降解技术来制取所需的高流动性 PP 材料,但这种工艺存在缺陷。因此直接采用 MFR 较大的基体树脂,不加入降解剂的工艺路线成为制备汽车保险杠专用料的研究重点。常用 PP 的性能指标见表 1。

表 1 几种常用 PP 的性能

项 目	PPB1	PPB2	PPH
MFR / g · (10 min) ⁻¹	1.5	13.0	45.0
拉伸强度 / MPa	23.0	26.3	36.0
断裂伸长率 / %	700	270	21.0
弯曲强度 / MPa		36.0	47.3
悬臂梁缺口冲击强度 / J · m ⁻¹	500	65.0	26.0

制备汽车保险杠要求专用料的 MFR ≥ 7 g / 10 min,但为了增加韧性需要添加增韧剂,这样会使共混体系的流动性下降,因此在配制基体树脂时要保持共混体系的 MFR 在 10 g / 10 min 左右。

由表 1 可以发现,PPB1 除 MFR 较小之外,其力学性能基本上可以满足汽车保险杠专用料的要求,而 PPB2 的 MFR 较高,但冲击强度太低,因此可以考虑将 PPB1 与 PPB2 进行合理配制,以期达到基体树脂的性能要求。

图 1 为 PPB1 含量对 PPB1 / PPB2 共混体系冲击强度和流动性的影响。由图 1 可以看出,PPB1 与 PPB2 并用时,共混体系的冲击强度与流动性对 PPB1 有较强的依赖性。这是因为 PPB1 具有较高的冲击强度和较低的流动性,用它与 PPB2 共混相当于弹性体增韧,较少的 PPB1 用量就可以改善共混体系的冲击强度,同时能克服一般弹性体材料增韧可能带来的力学性能降低的缺陷。由图 1 可知,PPB1 的质量分数为 20% 时共混体系的 MFR 为 9.8 g / 10 min,符合性能和使用要求。此时的冲击强度为 78.0 J / m。

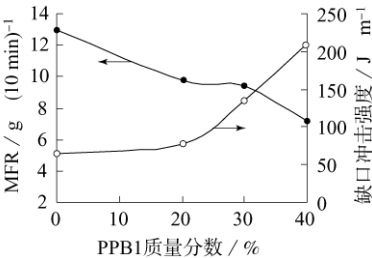


图 1 PPB1 含量对 PPB1 / PPB2 共混体系冲击强度和流动性的影响

2.2 POE 用量对共混体系性能的影响

POE 是一种新型的聚烯烃热塑性弹性体,是以茂金属为催化剂的(乙烯 / 辛烯) 共聚物。由于 POE 为颗粒状,具有较小的内聚能、较高的剪切性,其表观粘度对温度的依赖性与 PP 相似,所以在 PP 中相容性和分散性特别好,在 PP 基体内易得到较小的分散粒径和较窄的粒径分布,因而对 PP 的增韧效果特别明显。笔者在 PPB1 / PPB2 = 20 / 80 的共混体系中加入不同用量的 POE,研究了其力学性能变化。

2.2.1 冲击强度

图 2 为 POE 用量对 PPB1 / PPB2 共混体系冲击强度的影响。由图 2 可以看出,PPB1 / PPB2 共混体系的冲击强度随 POE 用量的增加而提高,而且在 POE 质量分数达到 15% 时冲击强度有大幅度的提高,发生了明显的脆韧转变。

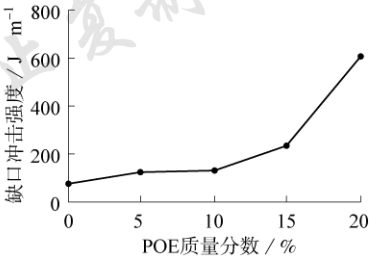


图 2 POE 用量对 PPB1 / PPB2 共混体系冲击强度的影响

2.2.2 流动性能

图 3 为 POE 用量对 PPB1 / PPB2 共混体系流动性能的影响。由图 3 可以看出,随 POE 用量的增加,共混体系的 MFR 趋于下降,而且降低幅度较大。这是因为 POE 的加入使共混体系的分子量增大,致使 MFR 降低。同时 POE 的加入也增大了体系的内摩擦,从而影响了分子间的相对运动,也使 MFR 降低。当 POE 质量分数为 20% 时,共混体系的 MFR 反而异常地上升至 5.8 g / 10 min,这可能是因为体系内三种物质分子量差距较大,粒径大小不同,熔融挤出时,靠近管壁处的共混体系在剪切力的作用下分子链之间发生滑移所致,导致体系 MFR 增大。

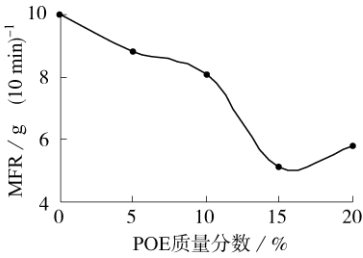


图 3 POE 用量对 PPB1 / PPB2 共混体系 MFR 的影响

2.2.3 拉伸强度和弯曲强度

图 4 是 POE 用量对 PPB1/PPB2 共混体系拉伸强度和弯曲强度的影响。由图 4 可以看出,随 POE 用量的增加,共混体系的拉伸强度和弯曲强度均呈下降趋势,这主要是由于作为增韧剂的 POE 的强度低于基体强度的缘故。

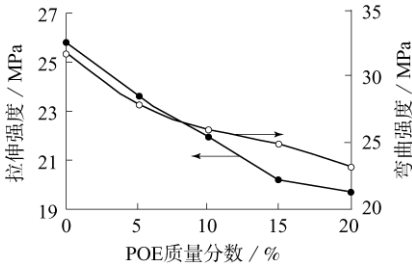


图 4 POE 用量对 PPB1/PPB2 共混体系拉伸强度和弯曲强度的影响

2.2.4 热性能

维卡软化点温度被用来反映体系的热性能,图 5 为 POE 用量对 PPB1/PPB2 共混体系维卡软化点温度的影响。由图 5 可知,随着 POE 用量的增加,共混体系的维卡软化点温度随之降低。这是由于 POE 的加入使体系的无定形部分增加,结晶度降低,同时维卡软化点温度的降低也与共混体系硬度的降低有关。

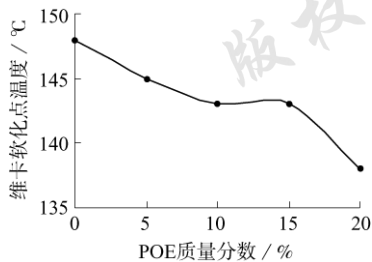


图 5 POE 用量对 PPB1/PPB2 共混体系维卡软化点温度的影响

2.2.5 断裂伸长率

图 6 为 POE 用量对 PPB1/PPB2 共混体系断裂伸长率的影响。断裂伸长率主要受分子量及分子量分布、结晶度和织态结构的影响,其中结晶度的影响最为显著。由图 6 可知,断裂伸长率随着 POE 用量的增加呈线性上升趋势,这是因为 POE 的加入使体系无定形部分增加,结晶度降低。当 POE 质量分数为 20% 时共混体系的断裂伸长率已大于 500%,说明 POE 能明显改善共混体系的断裂伸长率。

2.3 PPH 对共混体系性能的影响

如上所述,POE 能明显改善共混体系的冲击韧性,大幅度提高断裂伸长率,但同时也降低了体系的拉伸强度和 MFR,使其值略低于汽车保险杠专用料的性能指标,因此需在此基础上进行配方调整。针

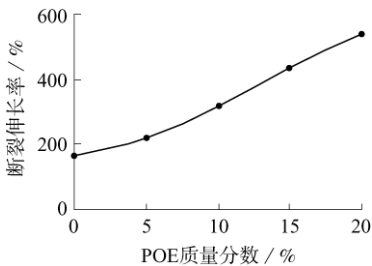


图 6 POE 用量对 PPB1/PPB2 共混体系断裂伸长率的影响

对该体系的缺陷,笔者选择了一种高强度(拉伸强度为 36 MPa)、高流动性(MFR = 45 g/10 min)的 PPH 来改性 PPB1/PPB2/POE 共混体系。

表 2 为 PPH 的用量对 PPB1/PPB2/POE 共混体系性能的影响。表 2 中 1[#]~4[#] 配方中 PPB1 与 PPB2 的质量比为 20 :80;5[#]~10[#] 配方中 PPB1 与 PPB2 的质量比为 30 :70。由 2[#]~4[#] 配方可以看出,PPH 的加入虽然极大地改善了共混体系的流动性,但也严重降低了共混体系的冲击强度和断裂伸长率,而且拉伸强度也提高得不明显,因此这种共混体系是不理想的,故笔者调整 PPB1 与 PPB2 的质量比为 30 :70。

表 2 PPH 用量对共混体系性能的影响

配方	(PPB1/PPB2) / %	PPH / %	MFR / g · (10 min) ⁻¹	冲击强度 / J · m ⁻¹	拉伸强度 / MPa	断裂伸长率 / %	弯曲强度 / MPa
1 [#]	80	0	5.8	606	19.71	>500	23.20
2 [#]	75	5	7.87	293	19.53	342	24.10
3 [#]	70	10	7.94	195	19.53	224	25.62
4 [#]	60	20	9.40	127	20.58	111	26.85
5 [#]	80	0	4.37	640	19.70	>500	23.22
6 [#]	75	5	5.50	630	20.27	>500	23.86
7 [#]	70	10	5.88	616	20.30	>500	25.45
8 [#]	65	15	7.10	615	20.31	>500	26.28
9 [#]	60	20	7.90	583	20.80	>500	26.77
10 [#]	50	30	11.3	191	20.10	>500	26.18

注:POE 质量分数均为 20%。

由 5[#]~10[#] 配方可以看出,随着 PPH 用量的增加,共混体系的冲击强度虽有所降低,但拉伸强度、弯曲强度和 MFR 都逐渐提高,并且共混体系有良好的断裂伸长率。当 PPH 的质量分数增加到 15% 时,共混体系的 MFR 就达到了 7.1 g/10 min,冲击强度为 615 J/m,弯曲强度和拉伸强度分别为 26.28 MPa 和 20.31 MPa,断裂伸长率大于 500%,完全符合保险杠专用料的性能要求。综合考虑 PPH 用量对共混体系冲击强度和 MFR 的影响,基体树脂 PPB1 与 PPB2 的质量比应为 30 :70,PPH 的质量分数应为 15%~20%。

3 汽车保险杠专用料的性能

笔者将研制的汽车保险杠专用料同多家国内外的汽车保险杠专用料的技术指标进行对比,结果如表3所示。

由表3可以看出,新开发的汽车保险杠专用料性能已达到了同类产品的指标要求。

表3 改性 PP 汽车保险杠专用料的性能

项目	新研制专用料	日本三菱油化	美国 Himont Sp1041	长春应化所	中科院化学所
MFR/ g·(10 min) ⁻¹	7.0 ~8.0	1.7 ~2.2	4.0	4.0 ~6.0	5.0
拉伸强度/ MPa	19.0 ~ 22.0	15.0 ~ 33.0	17.0	18.0 ~ 28.0	16.5 ~ 19.0
断裂伸长 率/%	>500	200 ~760	>400	500 ~800	≥500
冲击强度/ J·m ⁻¹	500 ~650	490	500	490 ~780	500
弯曲强 度/MPa	24.0 ~ 28.0	19.0 ~ 24.0	20.0	17.0 ~ 21.0	22.0

4 结论

(1) 在基体树脂的配制中,共混体系的冲击强

度与流动性对 PPB1 有较强的依赖性,较少的 PPB1 用量就可使共混体系的冲击强度大幅度提高。选取 PPB1/PPB2 质量比为 20 80 时,符合性能和使用要求。

(2) POE 具有优良的增韧效果,质量分数为 20% 的 POE 就可明显改善共混体系的冲击强度和断裂伸长率,但同时也引起体系拉伸强度、弯曲强度、流动性和热性能的降低。

(3) 调整基体树脂 PPB1 与 PPB2 的质量比为 30 70,保持 POE 的用量为 20%,加入有良好流动性和高拉伸强度的 PPH,可明显提高共混体系的熔体流动速率和拉伸强度,使其达到汽车保险杠专用料的性能要求,PPH 的适宜用量为 15% ~20%。

参考文献

1 王跃.聚丙烯汽车保险杠的应用与开发进展.塑料,2001,30(1):11

2 王德禧,李兰,孟丽萍,等.聚丙烯及其改性技术.工程塑料应用,1998,26(4):26

STUDY OF SPECIAL MATERIAL PP FOR AUTOMOBILE BUMPER

Cui Limei, Qiu Guixue, Pan Jiongxi, Yu Guang, Cui Yuye

(School of Polymer Science and Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

ABSTRACT Special material for automobile bumper was developed by using co-polypropylene as basic resin, POE as toughening agent, and adding some homo-polypropylene. The influence of compounding ratio of basic resin, dosages of POE and homo-polypropylene on the mechanical property of special material was discussed. The results showed that the property of the special material could meet the standards of other allied products at home and abroad when the conditions were as follows: mass ratio of PPB1/PPB2 was 30/70, mass fraction of POE was 20%, homo-polypropylene was 15% ~20%.

KEYWORDS polypropylene, polyolefin elastomer, automobile bumper, special material, toughening, modification

我国塑料轴承发展空间大

近年来,工程塑料制品以其优异的性能获得越来越广泛的应用。工程塑料在轴承上具有广阔的应用前景,塑料轴承正受到越来越多用户的欢迎。

由于工程塑料具有优异的自润滑性、耐磨、低摩擦和特殊的抗咬合性等特点,即使在润滑条件不良的情况下,也能正常工作,因而其用作轴承材料是十分理想的。目前,国外的塑料轴承发展非常快,应用范围较广泛。而我国和塑料轴承尚处于起步阶段,在原料生产、产品应用方面都比较欠缺。据有关方面不完全统计,近5年来,国内通用的聚碳酸酯、聚甲醛、聚酰胺、热塑性聚酯、改性聚苯醚等五大工程塑料主要还依赖进口。

因此对有关塑料企业而言,抓住市场商机,开发相关塑料轴承产品,其市场前景是非常巨大的。(中化)

瑞士发明新型塑料充气滑雪板

瑞士一位名叫施泰纳的滑雪爱好者最近发明了一种塑

料充气式滑雪板。

这种滑雪板是用尼龙和聚氨酯混合材料制作而成的,可以折叠起来,使用时充气即可,十分方便。这种充气滑雪板一问世,就受到了滑雪爱好者的青睐,并很快进入国际体育用品市场,还被美国评为近期最佳新产品。(丁喜刚)

加拿大推出复合材料山地赛车

加拿大复合材料研究中心研制开发的无大梁碳纤维复合材料山地赛车近期获得成功,并取得 Saint-Jerome 复合材料自行车公司的认可。

据悉,这种自行车框架由4层定向碳纤维布缠制而成,芯材采用聚氨酯泡沫材料,并用短切纤维作增强材料。利用复合材料制作山地赛车,不但可以减少25%的车身重,而且还可以克服使用钢材或铝材制作赛车时常遇到的难以设计、难以制作的困难,其价格也较为便宜,每辆1800~2400加拿大元,与常用的高档山地赛车相比,有较强的市场竞争能力。

(王伟)