

POE 改性 PP 汽车专用料的研制

孙伯平

(大庆华科股份有限公司, 大庆 163316)

摘要 研究了聚烯烃热塑性弹性体 (POE) 在 PP 改性中的应用, 并与三元乙丙橡胶 (EPDM)、二元乙丙橡胶 (EPR) 等弹性体对比, 探讨了增韧剂含量对 PP 的力学性能的影响, 还对 PP/POE 动态硫化体系进行了研究, 在此基础上研制了汽车保险杠、仪表板、侧门板用 PP/POE 专用料, 三种专用料都达到了产品对冲击强度、拉伸强度、弯曲强度、弯曲弹性模量、收缩率等性能的要求。

关键词 POE PP 增韧 动态硫化 汽车 专用料

聚丙烯 (PP) 由于原料来源广泛、价格便宜、易于加工成型、产品综合性能优良, 用途非常广泛, 已成为通用树脂中发展最快的品种。但是, PP 也存在一些不足之处, 最大的缺点是耐寒性差、低温易脆断; 其次是收缩率大、抗蠕变性差、制品尺寸稳定性差、容易产生翘曲变形^[1]。为此, 出现了一系列的 PP/EPDM 等改性专用料, 用作汽车保险杠等。最近美国埃克森公司、DOW 公司生产的聚烯烃热塑性弹性体 (乙烯/辛烯) 共聚物 (POE) 比三元乙丙橡胶 (EPDM)、二元乙丙橡胶 (EPR) 在改性 PP 时更具有性能、价格方面的优势, 特别是对 PP 的增韧效果更为显著^[2]。

国内以 PP/EPDM 体系生产汽车专用料的很多, 且技术成熟, 而用 PP/POE 体系生产汽车专用料的很少, 笔者以美国埃克森公司生产的 POE 为增韧剂, 对 PP 进行改性, 研制出符合产品要求的汽车保险杠、仪表板、侧门板专用料。

1 实验部分

1.1 原材料

PP 树脂: 7726, 工业级, 北京燕山石油化工股份有限公司;

PP 树脂: 1300, 工业级, 北京燕山石油化工股份有限公司;

PP 树脂: J640, 工业级, 扬子石油化工股份有限公司;

POE: 工业级, 美国埃克森公司;

滑石粉: 工业级, 辽宁海城滑石粉厂;

碳酸钙: 工业级, 本溪石灰化学厂;

抗氧剂: 1010、168, 工业级, 天津力生化工厂;

硅烷偶联剂: 151, 工业级, 天津化学试剂一厂;

钛酸酯偶联剂: JSC, 工业级, 营口助剂厂;

马来酸酐接枝 PP: 工业级, 自制。

1.2 设备及仪器

双螺杆造粒机: TE-35 型, 南京科亚公司;

165 注塑机: HD-16GZ 型, 大连华大机械有限公司;

万能材料试验机: INSTRON5567 型, 美国 INSTRON 公司;

摆锤冲击仪: 6957000 型, 意大利 CEAST 公司;

熔体流动速率 (MFR) 测试仪: 69320001 型, 意大利 CEAST 公司;

热变形维卡仪: RV-300D 型, 承德精密试验机械厂。

1.3 改性 PP 工艺流程

改性 PP 工艺流程见图 1。

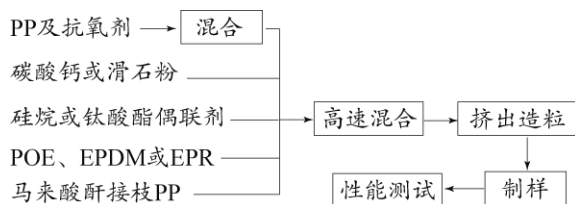


图 1 改性 PP 工艺流程图

1.4 性能测试

缺口冲击强度按 GB/T 1843-1996 测试;

MFR 按 GB/T 3682-2000 测试;

维卡软化点按 GB/T 1633-2000 测试;

收缩率按 GB/T 15585-1995 测试;

热变形温度按 GB/T 1634-1979 测试;

弯曲强度按 GB/T 9341-2000 测试;

拉伸强度按 GB/T 1040-1992 测试。

2 结果与讨论

2.1 不同弹性体对 PP 的增韧效果

POE 与 EPDM、EPR 相比, 其塑性、橡胶特性、加

工性能都具有优势。POE 的脆化温度低于 -76°C ; POE 的剪切粘度低、热稳定性高, 有利于高速挤出和模塑; POE 抗热老化及紫外线老化比 EPDM、EPR 好得多, 更适合户外使用。另外商品化的 POE 本身呈颗粒状, 可以直接加入到 PP 中改性。为了比较不同弹性体的增韧效果, 使用 POE、EPDM、EPR 等 3 种弹性体分别与共聚 PP1300 和粒径约 $5\text{ }\mu\text{m}$ 的滑石粉挤出造粒, 并注塑试样进行性能检测, 其结果如图 2 ~图 5 所示。

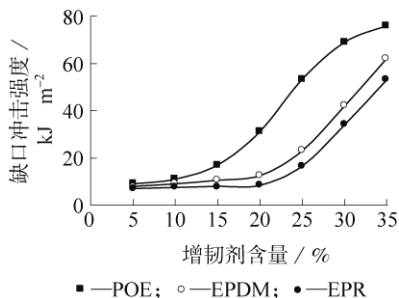


图2 增韧剂含量对改性 PP 冲击强度的影响

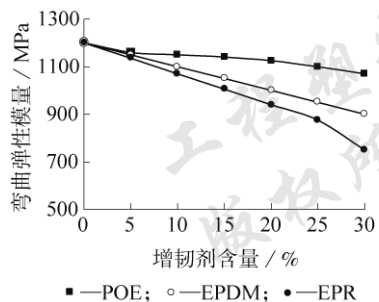


图3 增韧剂含量对改性 PP 弯曲弹性模量的影响

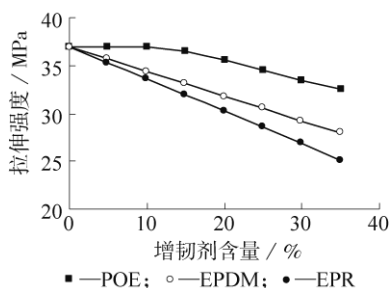


图4 增韧剂含量对改性 PP 拉伸强度的影响

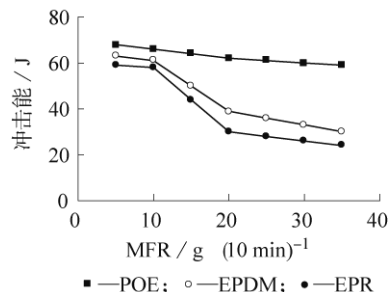


图5 MFR对改性 PP 低温冲击能的影响 (增韧剂含量为30%)

由图2 ~图5可见, 3种共混体系中, 相同含量

的 POE、EPDM、EPR 对 PP 的增韧效果是 POE > EPDM > EPR, 且 PP/POE 体系的脆韧转变发生时 POE 用量仅为 15%, 因此可减少增韧剂的用量, 降低成本; 体系的弯曲弹性模量都有所降低, 但下降程度 POE < EPDM < EPR; POE 对高流动性的 PP 仍有良好的增韧效果, 而当 PP 的 MFR 超过 $15\text{ g}/10\text{min}$ 时, EPDM 和 EPR 均使 PP 共混物的低温冲击强度显著下降, 共混物出现脆性。

2.2 二次挤出法动态硫化 PP/POE 共混体系的制备

动态硫化是指在橡胶和塑料熔融时加入橡胶交联剂, 使橡胶相一边交联一边在机械力的作用下破碎分散的过程, 动态硫化技术是目前获得高韧性 PP 的重要途径。在 PP/橡胶改性体系中, 橡胶起到成核剂的作用, 而动态硫化可以强化这种成核作用, 交联形成的网状结构具有消耗冲击能和控制银纹发展的明显作用。同时, 橡胶动态硫化后, 分散相可以固定下来, 不至于因加工或热处理而破坏共混材料的形态结构, 以致降低力学性能。试验结果还表明, 采用动态硫化技术比简单共混改性有着强化增韧和降低粘度两大优点, 从而使共混物具有好的加工流动性能, 又具有极高的韧性^[3]。

为了有效控制 PP 在动态硫化过程中的降解, 保证 POE 应有的交联度, 笔者采用二次挤出法 (即母料法) 进行动态硫化。这种方法首先是将 20% ~ 40% 的 PP 与 POE 共混、硫化、造粒, 再将剩余的 PP 与其共混造粒。由于二次挤出法在第一次挤出时 POE 的浓度较高, 加上引发剂分解产生的自由基易与 POE 上的双键作用, 因而大部分自由基用于 POE 的引发交联, 而 PP 的引发趋势较弱, 且仅限于 PP 总量的 20% ~ 40%, 因此最终改性 PP 的平均分子量高于一步法, 所以改性材料表现为抵抗外应力的能力增加^[4]。

2.3 POE 改性 PP 汽车专用料的研制

80% 以上的汽车保险杠用 EPDM 改性 PP 制成, 它要求改性后的 PP 具有耐冲击、易被喷涂的特点, 在我国北方地区, 还要求有好的低温性能。汽车仪表板是一种表面积较大、形状复杂的薄型制品。国外汽车仪表板主要用 ABS 和改性 PP 制造, 由于 PP 改性研究不断深入, 使其性价比越来越高, 显示了在制造汽车仪表板中的竞争优势。侧门板是汽车中第三大用量的塑料制品, 它对冲击和弯曲性能的要求略低于保险杠和仪表板。如哈尔滨第九塑料制

品厂、齐齐哈尔齐塑塑料制品有限公司为哈飞集团汽车公司生产的微型汽车塑料件专用料的性能指标如表 1 所示。

表 1 微型汽车专用料主要性能指标

项 目	仪表板专用料	保险杠专用料	侧门板专用料
MFR / g · (10 min) ⁻¹	8 ~12	10 ~18	15 ~20
收缩率 / %	0.9 ~1.2	0.80 ~1.2	0.9 ~1.2
拉伸强度 / MPa	≥21	≥16	≥20
断裂伸长率 / %	≥38	≥300	≥50
弯曲强度 / MPa	≥30	≥18	≥35
弯曲弹性模量 / MPa	≥2100	≥1300	≥1900
缺口冲击强度 / kJ · m ⁻²	≥20	≥35	≥10

笔者以 POE 为增韧剂, 根据 3 种专用料的性能指标要求, 对配方、工艺进行研究。

(1) PP 树脂的选用

均聚 PP 来源广泛, 价格低廉, 但冲击强度只有 1 ~2 kJ/m², 因此改性需加入 POE 的量较其它类型 PP 要多, 故成本较高。无规 PP 虽然低温性能比均聚 PP 好, 但价格较高, 平均比嵌段共聚 PP 高 500 ~ 600 元/t。嵌段共聚 PP 流动性好, 热变形温度高, 冲击强度在 5 ~6 kJ/m²; 由于嵌段共聚 PP 引入了乙烯单体, 所以易于与 POE 相容。因此选用嵌段共聚 PP 作为改性料基础树脂。根据表 1 中 3 种汽车专用料的不同 MFR 要求, 相应选用市场中容易购得的 PPJ640 作为保险杠专用料基础树脂, PP1300 为仪表板专用料基础树脂, PP7726 为侧门板专用料基础树脂。

(2) POE 含量的确定

由表 1 可见, 3 种专用料的缺口冲击强度不同, 保险杠专用料指标最高, 侧门板专用料最低, 分别对 3 种 PP 树脂加入 POE, POE 含量分别为 17%、21.4% 和 4% 时, 仪表板、保险杠、侧门板专用料的冲击强度超过对应指标。

(3) 增强剂的选用

为了提高 3 种汽车专用料的刚性和降低它们的收缩率, 填加碳酸钙和滑石粉, 用硅烷偶联剂处理滑石粉, 用钛酸酯偶联剂处理碳酸钙, 效果较好, 这样增加了填料与 PP 树脂的相容性^[5]。在保险杠专用料中填加粒径约 5 μm 的碳酸钙 14.6%, 既可降低收缩率, 又保持了一定的刚性。

在仪表板和侧门板专用料中, 加入 20% 和 13% 粒径约 5 μm 的滑石粉, 可充分提高弯曲强度和弯曲弹性模量。滑石粉粒径太大时, 注塑制品易出现表面花纹、熔接痕及着色不均等现象。

(4) 可被喷涂性的研究

汽车保险杠要进行面漆喷涂, 因此要求面漆必须与保险杠有一定的附着力, 采用马来酸酐接枝 PP, 既增加了填料与基础树脂的相容性^[6], 又使保险杠专用料具有较好的可被喷涂性, 加入量过少, 则增加极性的效果不明显, 加入量过多, PP 中存在游离的马来酸酐, 易腐蚀加工模具。经试验表明, 加入 6% ~8% 时效果最好。

(5) 3 种汽车专用料配方及典型性能

3 种汽车专用料最终配方及性能检测结果见表 2 ~表 4。

表 2 仪表板专用料配方及典型性能

原料	含量 / %	性能	实测值
PP1300	54.7	MFR / g · (10 min) ⁻¹	11
POE	17	收缩率 / %	1.14
滑石粉	20	拉伸强度 / MPa	23
马来酸酐接枝 PP	6	断裂伸长率 / %	85
降解剂	2	弯曲强度 / MPa	47
抗氧剂 1010	0.1	弯曲弹性模量 / MPa	2410
抗氧剂 168	0.2	缺口冲击强度 / kJ · m ⁻²	22

表 3 保险杠专用料配方及典型性能

原料	含量 / %	性能	实测值
PPJ640	54	MFR / g · (10 min) ⁻¹	16
POE	21.4	收缩率 / %	1.04
碳酸钙	14.6	拉伸强度 / MPa	21
马来酸酐接枝 PP	6.8	断裂伸长率 / %	520
降解剂	2.9	弯曲强度 / MPa	23
抗氧剂 1010	0.1	弯曲弹性模量 / MPa	1320
抗氧剂 168	0.2	缺口冲击强度 / kJ · m ⁻²	42

表 4 侧门板专用料配方及典型性能

原料	含量 / %	性能	实测值
PP7726	72.7	MFR / g · (10 min) ⁻¹	19
POE	4	收缩率 / %	0.98
滑石粉	13	拉伸强度 / MPa	28
马来酸酐接枝 PP	7	断裂伸长率 / %	120
降解剂	3	弯曲强度 / MPa	42
抗氧剂 1010	0.1	弯曲弹性模量 / MPa	2200
抗氧剂 168	0.2	缺口冲击强度 / kJ · m ⁻²	14

3 结论

(1) POE 增韧改性 PP 的综合性能优于 EPDM、EPR 改性 PP。

(2) 采用动态硫化技术进行 PP/POE 的增韧改性, 比非动态硫化共混改性材料具有更好的加工流动性和韧性。

(3) POE 改性 PP 的性能价格比优于 EPDM、EPR 改性 PP。

(4) POE 作为增韧剂, 可用于汽车仪表板、保险杠、侧门板专用料中, 性能满足要求。

参考文献

- 1 洪定一. 聚丙烯——原理、工艺与技术. 北京: 中国石化出版社, 2002.
- 2 江涛. PP/纳米 SiO_2 /POE 复合材料的研究. 塑料, 2002, 31(6): 11
- 3 常平. 乙丙橡胶增韧聚丙烯共混物中橡胶相形态. 塑料科技, 2002

(1):4

- 4 吴唯. 动态硫化 PP/EPDM 性能对共混工艺的依赖及其机理研究. 中国塑料, 1999, 13(1): 8
- 5 吕世光. 塑料橡胶助剂手册. 北京: 中国轻工业出版社, 1997.
- 6 李青山. 材料加工助剂原理及应用. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学出版社, 2002.

DEVELOPMENT OF THE SPECIAL MATERIAL POE MODIFIED PP FOR CAR

Sun Boping

(Daqing Huake Com. Ltd., Daqing 163316, China)

ABSTRACT The application of the thermoplastic POE in the modification of PP is studied. Comparison is made with such elastomers as EPDM and EPR. The influence of the different content of the toughener on the mechanical property of PP is tested. The dynamic vulcanizing system of PP/POE is also studied. All the three kinds of the special materials have met the requirement of such key index of the product as the impact strength, the tensile strength, the flexural strength, the flexural elastic modulus and the shrinkage.

KEYWORDS POE, PP, toughener, dynamic vulcanization, car, special material

2010 年聚烯烃供应缺口将加大至 2000 万 t

据预计, 2010 年我国聚烯烃的消费量将由 2002 年的 1500 万 t 增长至 2800 万 t, 供应缺口达 2000 万 t。

到 2010 年, 我国低密度聚乙烯需求量达到 280 万 t; 线性低密度聚乙烯 600 万 t; 高密度聚乙烯 740 万 t; 聚丙烯 1080 万 t。这些生产原料大部分被加工成制品用于出口。相反, 国内聚烯烃新的生产能力增长不大, 短期内不会达到供需平衡。

此外, 关税的下降也将为国外原料进入我国市场提供宽松的条件。2008 年, 我国聚乙烯进口关税将从 10% ~ 13% 降至 6.5%, 聚丙烯进口关税则将从 10% 下降到 6.5%。

(塑文)

环保 PVC-U 管件粒料研制成功

近日, 给水用环保 PVC-U 管件粒料在山东春潮色母粒有限公司研制成功, 经山东省科技厅鉴定, 该项目填补了国内空白, 使用该粒料可直接注塑管件, 从而结束了先造粒再注塑的管件注塑工艺。

PVC-U 管广泛应用于城市供水、排水、建筑给水和排水领域。一直以来, PVC-U 管采用 PVC-U 管件用料添加各种助剂造粒后再注塑而成, 开发一种分散性好、色泽均匀、加工性好, 能直接注塑成管件的粒料, 成为众多管件生产企业的渴望。山东春潮色母粒有限公司历时半年研制成功。该粒料采用食品级 PVC 树脂、无毒有机锡类或钙锌复合稳定剂, 不含增塑剂, 加工性能、热稳定性好。

经中国预防医学科学院环境卫生监测所监测, 该粒料的 18 项理化指标均符合《生活饮用水输配水设备及防护材料的安全性评价标准》。使用该粒料可直接注塑成 PVC-U 管件, 结束了先造粒再注塑的管件注塑工艺, 而且具有成本优势。据悉, 山东春潮色母粒有限公司将形成年产 6000 t 的生

产规模。

(东湖)

外资带动我国塑料模具工业成长

加入 WTO 后, 各行业大批境外资企业的涌入, 使作为支持工业的模具行业迎来新一轮的发展机遇, 同时也面临国外先进技术和高品质制品的挑战。

2002 年我国塑料模具总产值比 2001 年增长约 15% 左右, 增速提高了两个百分点。如生产一台汽车整机大约需要两万个模具, 其中相当一部分是塑料模具, 因而通过汽车等新兴产业的带动, 我国塑料模具在未来几年里发展空间巨大。

目前, 发达国家将塑料模具向我国转移的趋势进一步明朗化。由于模具行业是一个技术、资金、劳动力都相对密集的产业, 我国的平均劳动力成本仅是美国的 1/40 ~ 1/30。随着我国经济的快速发展, 我国技术人才的水平也逐步提高, 而工业发达国家塑料模具发展逐渐萎缩的趋势, 也加速了这些国家把本国模具工业向工业和技术基础较好的国家转移。

目前, 深圳周边及珠江三角洲地区已经成为我国塑料模具工业最为发达、科技含量最高的区域。今后几年, 随着全球制造业重心加快向我国转移, 这一地区有可能在 10 年内发展成为世界模具生产中心。此外, 国内浙江东部的余姚、宁海、黄岩、温州等地区的塑料模具工业发展也非常快, 从业人员达到 10 万余人, 模具年产值 70 亿元。

随着发达国家将制造业纷纷转移到我国, 使我国塑料模具工业面临空前发展机遇。有专家预测, 在外资的带动下, 2003 年我国塑料模具市场总体规模将增加 13% 左右, 到 2005 年塑料模具产值将达到 460 亿元, 年均增长速度为 12% 左右, 模具自给率将从目前的 70% 提高到 80% 左右, 模具及模具标准件出口将从现在的 9000 多万美元增长到 2005 年的 2 亿美元左右。

(中化)