

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2021.11.017

车用聚丙烯注射成型针眼研究

姚七妹, 赖先勤, 黎造文

(广汽本田汽车有限公司, 广州 510700)

摘要: 针对车用聚丙烯 (PP) 材料注射成型保险杠产生两边凹陷中间凸起的“针眼”外观缺陷, 通过注塑高光板评价车用 PP 材料的针眼表现, 并分析针眼的来源及影响因素。结果表明, 均聚 PP 材料几乎没有针眼, 共聚 PP 针眼较多。显微红外光谱分析表明, 针眼处的 $-\text{CH}_3$ 峰强度更低, $-\text{CH}_2-$ 峰强度更高, 说明针眼处有乙烯丙烯橡胶 (EPR) 组分。原子力显微镜分析表明, 针眼处存在大量团聚的 EPR 橡胶, 说明针眼是 EPR 橡胶团聚造成的。不同类型共聚 PP 针眼表现也不同。性能相近的 PP 对比分析表明, 当 PP 中 EPR 橡胶分子量更大, 橡胶 / 基体 PP 黏度比更大时, EPR 橡胶不易分散, 粒径更大, 更易团聚, 从而导致产品针眼更多。

关键词: 汽车; 聚丙烯; 针眼; 保险杠

中图分类号: TQ325.14, TQ327.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2021)11-0095-04

Study on Pinhole of Polypropylene Materials for Vehicle

Yao Qimei, Lai Xianqin, Li Zaowen

(GAC Honda Automobile Co., Ltd., Guangzhou 510700, China)

Abstract : Regarding the appearance defect of “pinhole” in injection molding bumper of automotive polypropylene (PP) material, the pinhole of automotive PP materials was evaluated by injection molding high-light plates, and the source and influence factors of pinhole were also analyzed. The results show that there are more pinholes in co-polypropylene and almost no pinholes in homo-polypropylene. The micro-FTIR analysis shows that the $-\text{CH}_3$ peak intensity is lower and the $-\text{CH}_2-$ peak intensity is higher at the pinhole than the normal position, indicating that there are ethylene-propylene rubber (EPR) components at the pinhole. Atomic force microscopy analysis indicates that there are a large number of agglomerated EPR rubber at the pinhole. The pinhole of PP material is caused by the agglomeration of high molecular weight EPR. Different copolymerized PP also have different pinhole performance. The comparative analysis of PP with similar properties shows that with the higher molecular weight of EPR in PP and viscosity ratio of rubber to matrix PP, the EPR particle will get bigger and aggregates, leading to the more pinholes.

Keywords : automobile ; polypropylene ; pinhole ; bumper

聚丙烯 (PP) 材料是一种结构规整、结晶度高的高分子材料, 具有密度小、力学性能和耐热性能优良、加工成型性能良好等特点, 在汽车、家电、建筑及日用品等领域已得到广泛应用。

PP 材料常应用在汽车的大型零部件上, 如保险杠、仪表板和门板等^[1-10]。随着人们对汽车外观越来越关注, 要求越来越高, 良外观已成为材料的关键性能要求。在保险杠注射成型时, 可能出现两边凹陷中间凸起的“针眼 / 针孔”缺陷现象, 如图 1 所

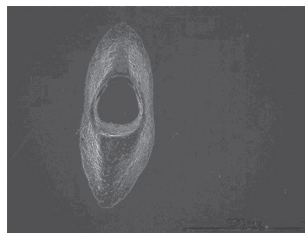


图 1 针眼形貌

示。该“针眼”缺陷在保险杠喷完漆后不会被遮盖, 进而影响保险杠的外观表现。目前国内外鲜有对车

通信作者: 姚七妹, 工程师, 主要研究方向为汽车树脂材料开发及应用

收稿日期: 2021-08-12

引用格式: 姚七妹, 赖先勤, 黎造文. 车用聚丙烯注射成型针眼研究 [J]. 工程塑料应用, 2021, 49(11): 95-98.

Yao Qimei, Lai Xianqin, Li Zaowen. Study on pinhole of polypropylene materials for vehicle[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(11): 95-98.

用 PP 材料“针眼”的研究报道。与“针眼”相接近的缺陷为晶点、凝胶和麻点,是高分子量组分在基体中团聚造成的^[11-12]。为了改善该缺陷,减少针眼数目,首先需要探究针眼是什么。因此笔者将对车用 PP 材料的针眼来源进行分析,为改善针眼方案提供一定的指导和依据。

1 实验部分

1.1 原材料

共聚 PP(PP1): 埃克森美孚化工;
 共聚 PP(PP2): 韩国 SK 集团;
 共聚 PP(PP3): 中海壳牌石油化工有限公司;
 均聚 PP(PP4): 中国石油兰州石化公司;
 均聚 PP(PP5): 茂名石油化工有限公司;
 均聚 PP(PP6): 利安德巴塞尔工业公司;
 聚烯烃弹性体 (POE): 美国陶氏化学公司;
 滑石粉: 辽宁海城超微细滑石粉有限公司。

1.2 仪器及设备

双螺杆挤出机: ZE25A × 40DUTXI 型, Krauss Maffei 公司;

注塑机: BS80 型, 广州博创机械有限公司;

显微红外光谱仪: Nicolet iN10 型, Thermo Fisher 公司;

原子力显微镜 (AFM): Dimension FastScanTM 型, Bruker 公司。

1.3 试样制备

将原材料按照一定质量比混匀,再经双螺杆挤出机按照一定加工工艺挤出造粒,然后将其加入注塑机中,注塑成 150 mm × 90 mm × 3 mm 高光板 16 块,用于观察高光板上针眼表现。

1.4 测试与表征

针眼等级: 观察 16 块高光板上针眼表现,统计总针眼数和有针眼样板数,采用针眼指数 ZYI 来评价针眼表现。针眼指数 $ZYI = \frac{\text{总针眼数}}{\text{有针眼样板数} \times \text{总样板数}}$ 。针眼指数 ZYI 越小,说明针眼越少,针眼缺陷越少。

针眼成分: 通过显微红外光谱测试针眼处和正常基体处的红外谱图,分析针眼的成分。

针眼形貌: 通过 AFM 观察针眼。

2 结果与讨论

2.1 PP 的针眼表现

表 1 是六种 PP 的针眼表现结果。可见,均聚 PP 几乎没针眼,出现针眼的块数和总针眼数非常少,针眼指数 ZYI 很低。而在共聚 PP 中,出现针眼

数明显更多,特别是 PP1 的针眼最多。这可能是由于均聚 PP 组分较单一,体系较均匀,而共聚 PP 中含有乙烯丙烯橡胶 (EPR),为多组分体系^[13-14]。这说明共聚 PP 中的针眼可能与 EPR 橡胶有关。对于 PP2 和 PP1 来说,力学性能相当,但针眼表现相差很大,需进一步探究其中的原因。

表 1 常用共聚 PP 和均聚 PP 的针眼表现

项目	共聚 PP			均聚 PP		
	PP1	PP2	PP3	PP4	PP5	PP6
评价块数	16	16	16	16	16	16
有针眼块数	16	5	13	1	1	2
针眼数/块	3~8	1~2	1~3	3	2	1
总针眼数	69	7	21	3	2	2
ZYI	69.0	2.2	17.1	0.2	0.1	0.3

2.2 针眼分析

(1) 显微红外。

图 2 是 PP3 的针眼处 (gel) 和正常基体处 (matrix) 的显微红外谱图。由图 2 可看出,与正常基体处相比,针眼处的一CH₃ 峰强度更低, —CH₂— 峰强度更高,说明针眼处有 EPR 橡胶组分,且 EPR 橡胶含量更高。PP1, PP2 的显微红外谱图与 PP3 相似。

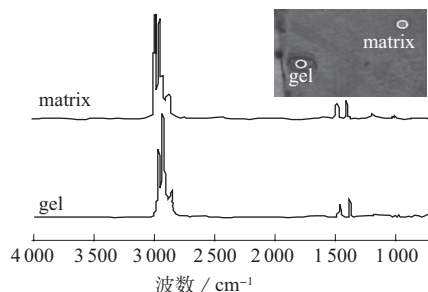


图 2 PP3 的显微红外谱图

图 3、图 4 分别是 PP3 / POE, PP3 / POE / 滑石粉的显微红外谱图。由图 3 可见,与正常基体处相比,同样针眼处的一CH₃ 峰强度更低, —CH₂— 峰强度更高,说明针眼处有橡胶组分,但没法确定是 EPR 还是 POE。由图 4 可见,与正常基体处相比,

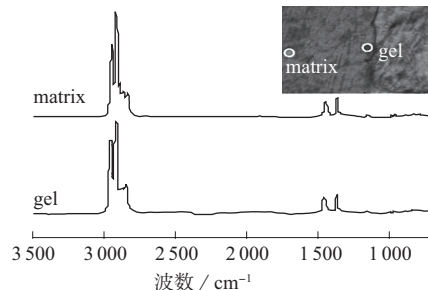


图 3 PP3 / POE 的显微红外谱图

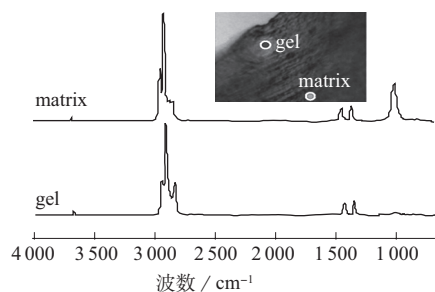
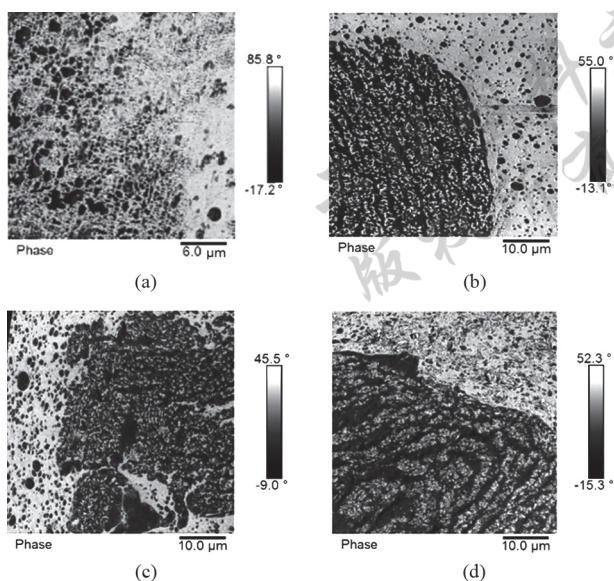


图4 PP3/POE/滑石粉的显微红外谱图

同样地针眼处的 $-\text{CH}_3$ 峰强度更低, $-\text{CH}_2-$ 峰强度更高,且针眼处无滑石粉特征峰,说明针眼处有橡胶组分,没有滑石粉。由显微红外分析结果可得到,针眼主要来源于共聚PP中的EPR橡胶组分。

(2) 形貌分析。

图5是PP1, PP3, PP3/POE, PP3/POE/滑石粉针眼处的AFM照片。由图5可见,深色处为橡胶,亮色处为基体。针眼是由很多橡胶团聚形成的聚集体,达到肉眼可见的尺寸。



a—PP1 ; b—PP3 ; c—PP3 / POE ; d—PP3 / POE / 滑石粉

图5 针眼处AFM照片

2.3 PP1和PP2的对比分析

(1) 分子量大小及分布。

根据上述分析,PP1和PP2的性能相当,但PP1的针眼很多,PP2的针眼很少,可能是因为PP1中橡胶团聚较多造成的,这说明PP1和PP2的分子结构存在较大差异。图6和图7分别是PP1和PP2的分子量大小分布曲线及它们中橡胶的分子量大小及分布曲线,其中 M 代表分子量。由图6和图7可见,PP1及其橡胶的分子量更大,分子量分布更宽。

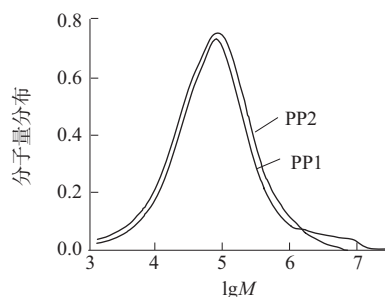


图6 PP1和PP2的分子量大小及分布曲线图

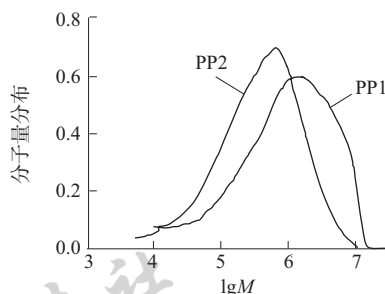


图7 PP1和PP2中橡胶的分子量大小及分布曲线图

(2) 组成。

表2是PP1和PP2的组成对比。PP1的橡胶含量为7.7%,橡胶/基体黏度比为5.6。PP2的橡胶含量为8.3%,橡胶/基体黏度比约为5。PP1的橡胶/基体黏度比更高,这是因为其橡胶分子量更大,黏度更大导致的^[15-16]。可见,针眼与橡胶的含量关系不大,与橡胶/基体黏度比关系较大。橡胶/基体黏度比越大,针眼越多。

表2 PP1和PP2组成

项目	PP1	PP2
橡胶含量/%	7.7	8.3
橡胶中乙烯含量/%	53.3	48.6
乙烯含量/%	4.11	4.05
无规PP含量/%	2	1.6
等规PP含量/%	90.3	90.1
无规EPR含量/%	5.2	6.3
结晶PE含量/%	2.5	2.1
橡胶/基体黏度比	5.6	5

(3) 形貌。

图8是PP1和PP2的AFM照片。由图8可见,

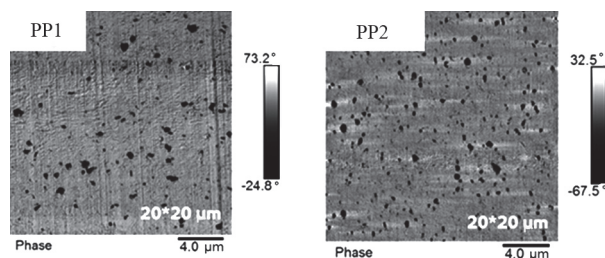


图8 PP1和PP2的AFM照片

PP1 中橡胶分布不均匀,存在一些大橡胶粒子。而 PP2 中橡胶大小较均匀。进一步通过粒径分析发现,PP1 的大粒径橡胶更多些。这是因为 PP1 中橡胶分子量很大,黏度越高,不易分散,形成大橡胶粒子^[2]。

3 结论

通过注塑高光板评价车用 PP 材料的针眼表现,并分析针眼的来源。研究结果表明,均聚 PP 几乎没针眼,而共聚 PP 存在较多针眼。共聚 PP、共聚 PP/POE、共聚 PP/POE/滑石粉配方体系的显微红外表明,针眼处存在 EPR,且滑石粉含量很少。原子力显微镜分析表明,针眼是 EPR 团聚造成的。PP 中橡胶分子量越大,分子量分布越宽,橡胶/基体黏度比越大,橡胶粒径越大,导致橡胶越易团聚,针眼越多。总的来说,针眼是共聚 PP 中高分子量 EPR 分散不好造成的。针眼来源的揭示为针眼改善方案的实施提供了一定的指导和依据。

参考文献

- [1] 李伟,陈嘉杰,胡佳旭,等. POE 黏度和含量对 PP 及其填充体系性能的影响[J]. 工程塑料应用,2020,48(10):140-146.
Li Wei, Chen Jiajie, Hu Jiaxu, et al. Effects of POE viscosity and content on properties of polypropylene and its filled system[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(10):140-146.
- [2] 俞飞,陈嘉杰,李振华,等. 汽车内饰用聚丙烯复合材料的制备及性能[J]. 工程塑料应用,2019,47(12):37-42.
Yu Fei, Chen Jiajie, Li Zhenhua, et al. Preparation and properties of polypropylene composites for automotive interiors[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(12):37-42.
- [3] 王旭. 高流动高刚性抗冲共聚聚丙烯的工业化开发[J]. 合成树脂及塑料,2018,35(5):54-57.
Wang Xu. Development of high MFR and high stiffness impact polypropylene[J]. China Synthetic Resin and Plastics, 2018, 35(5):54-57.
- [4] 吴亦建,雷亮,杨波,等. 聚丙烯共混物脆韧转变的新方法探索[J]. 塑料工业,2019,47(2):112-116.
Wu Yijian, Lei Liang, Yang Bo, et al. New methods to achieve the brittle-ductile transition of polypropylene blends[J]. China Plastics Industry, 2019, 47(2):112-116.
- [5] 李伟,何海龙,吴国峰,等. 增韧剂含量和黏度对聚丙烯复合材料光泽度的影响[J]. 塑料工业,2018,46(4):33-36.
Li Wei, He Hailong, Wu Guofeng, et al. Effect of the content and the melt viscosity of toughening agent on the gloss of PP composites[J]. China Plastics Industry, 2018, 46(4):33-36.
- [6] 边亚微,陈峥,杨树娥,等. 汽车专用改性聚丙烯复合材料的研发[J]. 化学工程,2018,32(7):86-87.
- [7] Ding Qian, Zhang Zishou, Dai Xin, et al. Effect of hybrid wollastonite with different nucleation and morphology on the crystallization and mechanical properties of polypropylene[J]. Polymer Composites, 2019, 40(S1):E638-E646.
- [8] 李树白,孙毓韬,姚培,等. PP/POE 共混物的流变行为分析[J]. 塑料科技,2018,46(4):34-38.
Li Shubai, Sun Yutao, Yao Pei, et al. Rheological analysis of PP/POE blends[J]. Plastics Science and Technology, 2018, 46(4):34-38.
- [9] Zhang K, Jiang L, Luo P, et al. Effect of melt flow on morphology and linear thermal expansion of injection-molded ethylenepropylene-diene terpolymer / isotactic polypropylene blends[J]. Polymer International, 2015, 64(9):1225-1234.
- [10] Wang Xin, Yuan Hongyue, Pan Yamin, et al. Creep behavior and mechanical properties of isotactic polypropylene composites via twice melt injection molding[J]. Advanced Industrial and Engineering Polymer Research, 2019, 2(3):102-109.
- [11] Huneault M A, Mighri F. Dispersion in high viscosity ratio polyolefin blends[J]. Polymer Engineering and Science, 2001, 41(4):672-683.
- [12] Maani A, Heuzey M C, Carreau P J. Coalescence in thermoplastic olefin (TPO) blends under shear flow[J]. Rheological Acta, 2011, 50:881-895.
- [13] 杨纯儿,丁超. 聚丙烯材料低温多轴冲击性能的研究[J]. 合成材料老化与应用,2014,43(6):20-25.
Yang Chuner, Ding Chao. Study on low-temperature multi-axial impact property of polypropylene blends[J]. Synthetic Materials Aging and Application, 2014, 43(6):20-25.
- [14] Farzaneh A, Yousef J, Jalil M. The impact of viscoelastic behavior and viscosity ratio on the phase behavior and morphology of polypropylene / polybutene-1 blends[J]. Journal of Vinyl & Additive Technology, 2015, 21(2):94-101.
- [15] Liang J Z, Li R K Y. Rubber toughening in polypropylene: A review[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2000, 77(2):409-417.
- [16] Duan Y, Saigal A, Greif R, et al. Analysis of multiaxial impact behavior of polymers[J]. Polymer Engineering and Science, 2002, 42(2):395-402.