

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2017.06.029

国内车用改性聚丙烯的研究现状及进展^{*}

胡智清¹, 周全², 熊建武²

(1. 湖南财经工业职业技术学院, 湖南衡阳 421002; 2. 湖南工业职业技术学院, 长沙 410208)

摘要: 主要综述了近年来国内在车用改性聚丙烯材料方面的研究进展, 重点介绍了高抗冲共聚聚丙烯、无机纤维和粒子增强聚丙烯、弹性体增韧聚丙烯以及低 VOC 聚丙烯和阻燃聚丙烯材料的制备方法和性能。

关键词: 车用聚丙烯; 改性聚丙烯; 高抗冲; 低 VOC; 阻燃

中图分类号: TQ325.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2017)06-0145-04

Research Status and Development of Modified Polypropylene for Vehicle at Home

Hu Zhiqing¹, Zhou Quan², Xiong Jianwu²

(1. Hunan Financial & Industrial Vocational Technical College, Hengyang 421002, China; 2. Hunan Industry Polytechnic, Changsha 410208, China)

Abstract: The research development of modified polypropylene (PP) for vehicle at home in recent years was summarized. The preparation and properties of copolymerization PP with high impact strength, inorganic fiber and particles reinforced PP, elastomer toughened PP, low VOC PP and flame retardant PP materials were introduced emphatically.

Keywords: polypropylene for vehicle; modified polypropylene; high impact; low VOC; flame retardant

聚丙烯是通用塑料中比较重要的塑料材料,也是车用塑料中用量最大的高分子材料。聚丙烯材料具有较为优异的耐化学腐蚀性、耐候性,并且加工过程简单,成本低。但聚丙烯自身固有一些缺点,如韧性较差,必须经过改性才能应用于汽车保险杠中;聚丙烯在改性过程中可能会包覆大量易挥发性有机物质,若应用于汽车内饰中,不仅造成车内气味难闻,还会对人类身体健康造成不良影响;而且聚丙烯的阻燃性能较差,在发生事故后容易发生燃烧,从而造成进一步的损失。另外,聚丙烯还具有较差的粘附性能、印染性能、防污性能等,均会对其在汽车领域中的应用造成一定程度的限制^[1-5]。

近年来,国内研究人员在学术研究和工业生产中,对车用聚丙烯材料的改性越来越重视,并且报道了大量有关化学或物理改性车用聚丙烯材料的相关工作。这些改性工作主要围绕聚丙烯的力学性能、挥发性有机化合物(VOC)含量、阻燃性能等进行的,笔者主要综述了近年来国内在制备具有优异力学性能、低 VOC 或良好阻燃性能的车用改性聚丙烯材料时所采用的方法,并对这些车用改性聚丙烯材料的性能进行了简要介绍。

1 具有优异力学性能的聚丙烯材料

1.1 高抗冲共聚聚丙烯

高抗冲共聚聚丙烯可视为聚丙烯和乙烯-丙烯共聚物(乙丙共聚物)的共混物,广泛用于汽车保险杠、风扇、电机外壳、侧曲护板等零部件的制备。高抗冲共聚聚丙烯一般

通过两个阶段进行生产:第1阶段是均聚阶段,这一阶段通常利用氢调法或添加外给电子体法来提高聚丙烯的流动性,一般情况先需要将聚丙烯的熔体流动速率(MFR)提高至8~12 g/10 min,甚至还可以通过改变氢气浓度和外给电子体类型来将MFR提高至20 g/10 min以上;第2阶段为共聚阶段,通过控制乙烯的浓度可以对最终产品中乙烯含量以及乙丙共聚物的含量进行灵活的调节,采用合适的生产工艺还能够提高乙丙共聚物在聚丙烯基体中分布的均一性,从而进一步提高产品的MFR以及最终产品的冲击强度等力学性能。

淳于宏源^[6]对不同的抗冲聚丙烯样品进行了组分和性能的分析,研究发现随着样品中二甲苯可溶组分(乙丙共聚物)含量的增加,材料弯曲弹性模量逐渐降低,冲击强度逐渐升高。当乙丙共聚物的质量分数高于25%以后,材料的弯曲弹性模量变化不再明显;而当乙丙共聚物质量分数小于23.7%时,冲击强度的增加幅度较低,高于23.7%后,冲击强度大幅上升。通过对弯曲弹性模量和冲击强度的综合评定,当乙丙共聚物组分质量分数为25%时,所制备的SP179型超高抗冲聚丙烯的MFR为8~12 g/10 min,缺口冲击强度大于40 kJ/m²,弯曲弹性模量大于800 MPa,拉伸屈服应力大于19 MPa,达到进口同类产品水平,可作为专用料应用

^{*}2013年度湖南省教育厅科学研究项目(13C220)

联系人:周全,硕士,讲师,主要从事机械设计与制造研究

收稿日期:2017-04-06

于车用保险杠中。

赵爱利^[7]进行了聚丙烯汽车保险杠专用料 SP179 产品的开发。通过对催化剂的筛选及对气相反应阶段乙烯含量、反应温度的控制,成功将所制备的高抗冲聚丙烯的 MFR 控制在 8~12 g/10 min。产品中乙烯含量(物质的量分数)高达 13%~15%;乙丙共聚物的质量分数为 28%~33%,且分布均匀。所制备的高抗冲聚丙烯的冲击强度高达 48 kJ/m²,弯曲弹性模量为 1091 MPa,满足车用保险杠用料的使用规格要求。

翁贤华^[8]首先以三乙基铝为助催化剂并辅以自制的 A 型外给电子体,利用氯化镁负载钛催化剂催化了丙烯的均聚,然后在乙丙共聚阶段加入自制的 B 型外给电子体,通过氢调的方法制备出了具有高 MFR 的抗冲共聚聚丙烯 M30RH 材料,这类材料的刚韧平衡性要远优于降解法生产的聚丙烯材料,可以广泛应用于汽车零部件的生产。

翟建宏^[9]也利用氢调的方法制备了高抗冲聚丙烯材料 YPJ-630H,并成功在 200 kt/a 气相法聚丙烯装置上实现运行。制备的 YPJ-630H 型高抗冲聚丙烯的简支梁缺口冲击强度达 6.2~6.4 kJ/m²,弯曲弹性模量为 1140~1150 MPa,拉伸屈服应力为 23.7 MPa,与同类进口聚丙烯材料相比,其缺口冲击强度提高了 5%~10%。车用聚丙烯的缺口冲击强度、弯曲弹性模量和拉伸屈服应力的指标分别为 5.0 kJ/m², 1110 MPa 和 23 MPa,作者制备的高抗冲聚丙烯材料的力学性能完全满足车用材料的要求,可以用于生产汽车零部件,并且其分子量分布也比同类进口产品宽,这使得这类高抗冲聚丙烯材料还具有较好的加工性能。

1.2 无机材料增强聚丙烯

无机纤维材料一般具有较高的力学性能,因此将无机纤维掺杂到聚丙烯基体中也是一种改善聚丙烯力学性能的有效手段。在无机纤维中,玻璃纤维是一种生产成本较低并且具有较高强度的纤维材料,在聚合物材料的改性中应用较为广泛。

李建等^[10]利用硅烷偶联剂 KH550 对长玻璃纤维进行表面处理,然后通过开炼-模压成型法制备了玻璃纤维增强聚丙烯材料。实验结果表明,随着玻璃纤维的质量分数增大至 50%,所制备的聚丙烯材料的拉伸强度和弯曲强度先增大后减小,并在玻璃纤维质量分数为 20% 时达到最高,分别为 105.59 MPa 和 94.36 MPa。而在玻璃纤维质量分数为 0%~10% 时,聚丙烯材料的冲击强度随玻璃纤维含量增加而增大。当玻璃纤维质量分数为 10% 时,聚丙烯材料的冲击强度为 49.2 kJ/m²,而随着玻璃纤维含量继续增加,冲击强度不再有明显变化。

朱春龙等^[11]也制备了一系列的长玻璃纤维增强聚丙烯

材料,并利用聚丙烯接枝马来酸酐共聚物作为相容剂来提高玻璃纤维在聚丙烯基体中的均一性。通过改变注塑工艺、玻璃纤维用量、相容剂用量对聚丙烯复合材料的性能进行了灵活地调控。实验结果表明,当玻璃纤维/聚丙烯/相容剂的质量比为 50/46/3 时,所制备的聚丙烯复合材料的力学性能最优。通过改变注塑工艺,所制备的玻璃纤维增强聚丙烯材料的弯曲强度、拉伸屈服应力和简支梁缺口冲击强度分别高达 144.7~169.2 MPa, 98.3~113.8 MPa 和 52.8~53.1 kJ/m², MFR 为 2.7~3.0 g/10 min,是一种性能优异的高抗冲聚丙烯材料,完全满足汽车用聚丙烯材料的性能要求。

除此之外,玻璃纤维增强聚丙烯材料密度较低,仅为钢材的 1/6,并且该材料具有较为优异的耐热性能,连续使用温度高达 100℃ 以上;加工过程简单,可制备出各种形状的部件,并且材料的利用率可高达 95% 以上。邵萌等^[12]将玻璃纤维增强聚丙烯材料从质量、性能、成本及加工过程方面与金属材料进行了对比,证明了长玻璃纤维增强聚丙烯材料是一种理想的汽车尾门生产材料。

碳纤维具有高强度高模量、质轻、耐高温等优点,也可应用于车用聚丙烯材料中,但其成本较高。博禄公司曾推出一种碳纤维增强的注塑级聚丙烯材料,当碳纤维质量分数为 20% 时,这类聚丙烯复合材料的比刚度可以达到钢的 3 倍,铝合金的 1.5 倍。若将该复合材料应用于汽车中,只需要厚度为 1.8 mm 的材料,其弯曲强度便可以与汽车冷轧钢相媲美,并且材料质量仅为冷轧钢的 65%。

除无机纤维材料外,无机矿物粉末、晶须或粒子也能够用于车用聚丙烯力学性能的改善。葛英霞等^[13]在聚丙烯中添加了不同含量的矿物石英粉,并用硬脂酸对石英粉进行了处理。实验结果表明,当硬脂酸用量为石英粉质量的 1% 时,石英粉在聚丙烯基体中不易发生团聚。当石英粉用量为聚丙烯质量的 30% 时,聚丙烯材料在室温下的冲击强度,拉伸强度和弯曲弹性模量分别为 11.22 kJ/m², 32.02 MPa 和 2091.26 MPa,可用作汽车一般零部件的生产。

1.3 弹性体增韧聚丙烯

郑京连等^[14]制备了聚烯烃弹性体增韧的、具有优异抗应力发白性能的车用聚丙烯材料,并且通过加入第二增韧组分来进一步改善聚丙烯材料的应力发白现象。落球发白实验结果表明,当在聚丙烯基体中添加质量分数为 10% 的聚烯烃弹性体后,所制备的改性聚丙烯材料的 ΔL 值为 4.97,而同时添加质量分数为 10% 和 5% 的聚烯烃弹性体和乙丙共聚物后,所制备的共混材料的 ΔL 值降低至 0.64。这说明聚烯烃弹性体和乙丙共聚物的协同作用可以有效改善聚丙烯材料的应力发白现象。

谷宗宝等^[15]利用乙烯-辛烯嵌段共聚物作为增韧材

料,再添加质量分数为 15% 的滑石粉,制备了增韧聚丙烯材料。通过改变乙烯-辛烯共聚物的含量发现,当其质量分数为 20% 时,所制备的改性聚丙烯的力学性能最优,拉伸强度为 21.4 MPa,断裂伸长率为 510%,弯曲强度为 38.8 MPa,室温下冲击强度为 64.3 kJ/m², -20℃ 下的冲击强度为 52.7 kJ/m²,是一种综合性能优异的车用高抗冲聚丙烯材料。并且与含有相同含量聚烯烃弹性体的聚丙烯材料相比,乙烯-辛烯嵌段共聚物增韧的聚丙烯材料的常、低温缺口冲击强度和弯曲强度分别提高了 28.3%、28.9% 和 24.4%。

2 低 VOC 聚丙烯材料

在聚丙烯制备和改性等过程中,聚丙烯材料中容易残留催化剂、共聚单体、溶剂等物质,并且在加工过程中也会在聚丙烯基体中加入一定量的助剂,而这些化合物的残留以及助剂的存在会造成聚丙烯 VOC 含量较高、气味较大。为了净化车内环境,在聚丙烯生产过程中需要采取特定方法除去聚丙烯基体中包覆的 VOC,主要的方法包括采用低气味原料及助剂、掺杂吸附剂除味和汽提法除味 3 种方法^[16-17]。

采用低气味的聚合原料和加工助剂,能够从源头上降低聚丙烯的气味,例如博禄公司生产的 Daplen 型低 VOC 聚丙烯,其原料为高纯度的聚丙烯,并且厂家对加工工艺和产品配方进行了改善,采用了低气味的助剂。Daplen 型聚丙烯的 VOC 含量满足车用材料的要求,广泛应用于门控、仪表盘和中控台等汽车内饰部件的生产^[18]。

用于去除聚丙烯气味的吸附剂主要是物理吸附剂、化学吸附剂及复合型吸附剂。其中物理吸附剂主要是用活性炭、沸石、分子筛等物质对有气味的化学物质进行吸附;化学除味剂则是利用吸附剂与有气味的化学品之间的螯合反应,使挥发性物质转变为不可挥发物质;而物理吸附剂和化学吸附剂均存在各自的不足和优点,复合吸附剂结合了两类吸附剂的优点,并弥补了各自的不足,从而提高除味效率。例如,利用吸附剂 PY88TQ 所制备的低 VOC 聚丙烯已成功应用于一汽大众、上海大众和通用福特所生产的各种车型的汽车内饰的生产。

汽提法是在聚丙烯改性过程中加入大量的易挥发性物质,在聚丙烯的后处理过程中通过对这些易挥发物质的去除,从而提高具有气味的化学物质的去除效果,汽提法中常用的挥发性物质主要包括醇、水、醚类等物质。

另外,在聚丙烯喷涂过程中,涂料中含有的挥发性有机化合物也会造成车内环境污染,所以制备免喷涂型聚丙烯也是一种有效的降低 VOC 含量的方法。林洁龙等^[19]利用自制的颜料分散剂 PDA-1 来制备免喷涂型聚丙烯材料,当 PDA-1 的质量分数为 0.6% 时,颜料分散剂在聚丙烯基体中分布均匀,实现免喷涂产品各向同性的美学外观。另外,作

者又在聚丙烯基体中额外添加了耐划伤剂 SR-1,通过五指刮擦仪评估实验发现,所制备的免喷涂聚丙烯具有优异的耐划伤性,满足大众汽车标准 PV3925 对汽车内外饰耐划伤的要求,可以用于汽车部件生产。

王晓明等^[20]在海南琼海湿热大气曝露试验场对 3 种不同免喷涂聚丙烯进行了光老化和耐候性的评估,实验结果发现这些免喷涂聚丙烯不仅具有较低的 VOC 含量,而且在模拟大气环境下产品色差变化和光泽变化均较小,可用于汽车内饰的生产。

3 阻燃聚丙烯材料

提高聚丙烯的阻燃性是将其应用于汽车零部件生产的前提条件,阻燃型聚丙烯的开发可以大大提高汽车的安全系数,减少交通事故的伤亡率。通常,阻燃型聚丙烯材料是在聚丙烯基体中添加有机和/或无机阻燃剂,利用阻燃剂的阻燃性能或阻燃剂与基体之间的反应,阻止材料燃烧的扩展及有毒烟雾的释放。

吴超等^[21]将氮磷复合膨胀性阻燃剂添加到玻璃纤维和乙烯-辛烯共聚物增强和增韧的聚丙烯材料中,通过垂直燃烧实验发现,当阻燃剂质量分数大于 10% 时,所制备的聚丙烯材料的燃烧等级达到 V-0 级,并且通过改变配方可以将聚丙烯的弯曲强度提高至 94.0 MPa,拉伸强度提高至 70.3 MPa,可用于汽车发动机冷却风扇、汽车蓄电池、暖风机壳体的生产。

聚丙烯纤维/木纤维/麻纤维三元复合材料是一种常见的汽车内饰件用材料,杨学通等^[22]通过浸渍法在该类复合材料中添加聚磷酸铵阻燃剂,然后经热压-冷压定型制备了汽车内饰用阻燃性聚丙烯板材。通过对含有不同阻燃剂的聚丙烯板材的燃烧性能研究发现,当聚磷酸铵的质量分数高于 43.9% 时,所制备的聚丙烯板材的极限氧指数达到 27% 以上,燃烧速率为 0,属于难燃材料。

郭博渊^[23]通过优化加工工艺,将聚磷酸铵阻燃剂与聚丙烯粉末混合均匀后喷洒在麻毡表面,制备了聚丙烯/黄麻纤维复合材料,其阻燃性能达到日本 JISD 1201-77 标准的难燃第三等级;另外作者还利用膨胀石墨烯与聚磷酸铵制备了复合型阻燃剂,通过两者之间的协同作用,进一步提高了所制备的复合材料的阻燃性能,达到日本 JISD 1201-77 标准的难燃第二等级。

包祖国^[24]制备了一种埃洛石及蒙脱土改性的汽车用聚丙烯材料,其中埃洛石在受热后可以促使聚丙烯材料形成致密的隔离层,在蒙脱土的阻隔协同作用下,聚丙烯的阻燃性能得到明显提升。当埃洛石的质量分数为 14% 时,聚丙烯复合材料的 LOI 可提高至 32%,为难燃材料,满足车用聚丙烯材料的使用要求。

4 结语

改性聚丙烯是用量最大的车用塑料,其中主要包括高流动高抗冲聚丙烯、高强高韧聚丙烯、低 VOC 聚丙烯、阻燃聚丙烯等。其中高流动高抗冲聚丙烯一般通过氢调、外加给电子体调控以及控制第 2 阶段的乙烯加入量来进行制备,并且在聚丙烯基体中加入玻璃纤维、碳纤维等无机纤维或其它无机粒子可以大幅提高材料的强度和韧性;低 VOC 聚丙烯可以通过原料筛选、吸附剂掺杂和汽提后处理等方法进行制备,另外制备免喷涂聚丙烯材料也可以降低聚丙烯制品的 VOC 含量;无机或有机阻燃剂能够有效提高聚丙烯材料的极限氧指数,从而得到难燃或不燃的聚丙烯材料,进而应用于汽车零部件的制造。另外,通过改进聚合、加工等工艺还可以实现车用聚丙烯材料的轻量化、低表面析出、防污、电磁屏蔽等特性^[25-28],从而开发出各自具有独特性能的车用聚丙烯材料。

参考文献

- [1] Mukhopadhyay S, et al. High-modulus polypropylene fibers-through postspinning operations[M]//Gajanan B. Structure and properties of high-performance fibers. Netherlands:Elsevier, 2017:187-198.
- [2] Rolf M, et al. Macromolecular Symposia, 2011, 48-49(1):317-332.
- [3] Oromehie A R, et al. Polymer International, 2015, 42(1):117-120.
- [4] Nisticò R, et al. Applied Surface Science, 2015, 328:287-295.
- [5] Pilarska A, et al. Central European Journal of Chemistry, 2015, 13(1):161-171.
- [6] 淳于宏源. 上海塑料, 2016(2):50-53.
Chunyu Hongyuan. Shanghai Plastics, 2016(2):50-53.
- [7] 赵爱利. 车用聚丙烯树脂 SP179 的工业开发与研究 [D]. 兰州: 兰州理工大学, 2011.
Zhao Aili. The Development and research for PP vehicle specialist resin SP179[D]. Lanzhou:Lanzhou University of Technology, 2011.
- [8] 翁贤华. 合成树脂及塑料, 2014(6):6-10.
Wong Xianhua. China Synthetic Resin and Plastics, 2014(6):6-10.
- [9] 翟建宏. 合成树脂及塑料, 2014(5):54-57.
Zhai Jianhong. China Synthetic Resin and Plastics, 2014(5):54-57.
- [10] 李建, 等. 工程塑料应用, 2016, 44(3):29-34.
Li Jian, et al. Engineering Plastics Application, 2016, 44(3):29-34.
- [11] 朱春龙, 等. 塑料工业, 2015, 43(7):89-92.
Zhu Chunlong, et al. China Plastics Industry, 2015, 43(7):89-92.
- [12] 邵萌, 等. 汽车零部件, 2016(5):86-89.
Shao Meng, et al. Automobile Parts, 2016(5):86-89.
- [13] 葛英霞, 等. 非金属矿, 2014(5):49-52.
Ge Yingxia, et al. Materials Non-Metallic Mines, 2014(5):49-52.
- [14] 郑京连, 等. 塑料工业, 2016, 44(12):71-74.
Zheng Jinglian, et al. China Plastics Industry, 2016, 44(12):71-74.
- [15] 谷宗宝, 等. 工程塑料应用, 2015, 43(10):118-122.
Gu Zongbao, et al. Engineering Plastics Application, 2015, 43(10):118-122.
- [16] 尚伟伟. 中小企业管理与科技, 2015(7):241.
Shang Weiwei. Management & Technology of SME, 2015(7):241.
- [17] 庄梦梦, 等. 绿色科技, 2015(9):320-321.
Zhuang Mengmeng, et al. Journal of Green Science and Technology, 2015(9):320-321.
- [18] 李应平, 等. 工程塑料应用, 2016, 44(6):124-127.
Li Yingping, et al. Engineering Plastics Application, 2016, 44(6):124-127.
- [19] 林洁龙, 等. 工程塑料应用, 2016, 44(10):36-40.
Lin Jielong, et al. Engineering Plastics Application, 2016, 44(10):36-40.
- [20] 王晓明, 等. 汽车工艺与材料, 2016(11):48-49.
Wang Xiaoming, et al. Automobile Technology & Material, 2016(11):48-49.
- [21] 吴超, 等. 工程塑料应用, 2015, 43(8):35-38.
Wu Chao, et al. Engineering Plastics Application, 2015, 43(8):35-38.
- [22] 杨学通, 等. 木材工业, 2015, 29(5):10-13.
Yang Xuetong, et al. China Wood Industry, 2015, 29(5):10-13.
- [23] 郭博渊. 汽车用黄麻纤维增强聚丙烯复合材料的制备及性能研究 [D]. 长春: 吉林大学, 2016.
Guo Boyuan. Preparation and properties of jute fiber reinforced polypropylene composites for automobile[D]. Changchun:Jilin University, 2016.
- [24] 包祖国. 埃洛石及蒙脱土改性汽车用 PP 和 SBR/BR 的制备及性能研究 [D]. 南京: 南京航空航天大学, 2015.
Bao Zugu. Preparation and properties of halloysite and montmorillonite modified PP and SBR / BR used in automobiles[D]. Nanjing:Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2015.
- [25] 赵玉梅. 合成树脂及塑料, 2016, 33(6):91-94.
Zhao Yumei. China Synthetic Resin and Plastics, 2016, 33(6):91-94.
- [26] 贺丽丽, 等. 汽车工艺与材料, 2016(2):50-54.
He Lili, et al. Automobile Technology & Material, 2016(2):50-54.
- [27] 郑樑. 汽车工艺与材料, 2015(12):44-47.
Jia Liang. Automobile Technology & Material, 2015(12):44-47.
- [28] 王喜顺, 等. 塑料, 2015, 44(2):22-25.
Wang Xishun, et al. Plastics, 2015, 44(2):22-25.