

车用聚丙烯材料线性膨胀系数的影响因素分析

吴国峰,雷亮,杨波,罗忠富

(金发科技股份有限公司,塑料改性与加工国家工程实验室,广州 510663)

摘要: 综述了车用聚丙烯(PP)材料线性膨胀系数(CLTE)的主要影响因素及降低CLTE的方法。CLTE主要取决于PP树脂的结晶性、弹性体的大小及形态、填料的大小及形态和成核剂等。发现提高PP树脂结晶性和取向;降低弹性体的粒径,使弹性体与PP基体形成双连续结构;添加无机填料和成核剂可降低CLTE。最后对PP材料CLTE的研究方向进行了展望。

关键词: 聚丙烯;线性膨胀系数;尺寸稳定性;车用;塑料改性

中图分类号: TQ31 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2017)03-0134-04

Analysis on Influence Factors of Linear Expansion Coefficient of Automotive Polypropylene Materials

Wu Guofeng, Lei Liang, Yang Bo, Luo Zhongfu

(National Engineering Laboratory for Plastics Modification and Processing, Kingfa Sci & Tech Co. Ltd., Guangzhou 510663, China)

Abstract: The influence factors of linear expansion coefficient (CLTE) of automotive polypropylene materials and the methods to reduce the CLTE were reviewed. CLTE mainly depended on the crystallinity of polypropylene resin, size and morphology of elastomer and filler, and the nucleating agent, et al. The results indicate that the CLTE can be decreased by many ways, including improving the crystallinity and orientation of polypropylene resin, reducing the size of elastomer, forming the bicontinuous structure between PP and elastomer, adding inorganic filler and nucleating agent. At last, the future research trend of thermal expansion coefficient of polypropylene materials is prospected.

Keywords: polypropylene; linear expansion coefficient; dimensional stability; automotive; plastic modification

聚丙烯(PP)具有密度低、性能优良、耐化学腐蚀性好及加工成型性好等优点,在汽车材料中得到了广泛的应用^[1-3]。同时,PP还存在着强度、模量、硬度低,成型收缩性大,尺寸稳定性差等缺点^[4]。通常PP材料的线性膨胀系数(CLTE)较大,且在注塑成型时熔体流动(MD)方向与垂直流动(TD)方向的CLTE相差很大,TD方向几乎为MD方向的2~3倍,不能满足汽车制件尺寸稳定性的要求。降低PP材料的CLTE,提高其尺寸稳定性,可减少与其它装配件的错配及装配间隙,改善装配效果^[5-6]。降低PP材料CLTE和提高CLTE各向同性已是提高尺寸稳定性的当务之急。因此,笔者主要综述了PP材料CLTE的影响因素及调节方法。

1 概述

CLTE是指材料在单位温度变化(ΔT)范围内长度的变化(ΔL)与初始长度(L)的比, $CLTE = \Delta L / (L \times \Delta T)$ 。材料的CLTE与材料的尺寸关系很大,会影响材料制件的装配及装配后的尺寸稳定性。CLTE是通过静态热机械分析(TMA)测得。TMA是在程序控温下,测量物质在非振动负荷下形变与温度的关系,得到的曲线是以样品的长度 L 或形变量 ΔL 为纵坐标,以温度 T 为横坐标的曲线。

2 CLTE的影响因素

车用PP材料是由PP树脂、弹性体增韧剂、填料、颜料及助剂等为原料,通过一定的加工制得的。各个原料对PP材料的CLTE具有一定的影响。

2.1 PP树脂

PP为半结晶性聚合物,具有一定的结晶度,且在注塑过程中,分子链会沿着熔体流动方向取向。PP非晶链段比晶链段具有更高的运动能力,从而产生更高的热膨胀性能。因此,提高PP材料的结晶性^[7-8]和分子链取向^[9],可降低材料的CLTE。

2.2 弹性体增韧剂

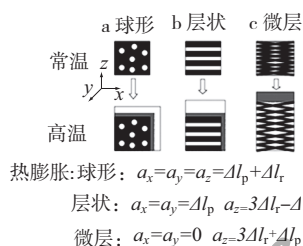
车用PP材料通常具有较高的韧性,而PP自身的韧性较差,需要添加弹性体增韧剂进行增韧改性。常用的弹性体增韧剂主要包括三元乙丙橡胶(EPDM)^[10]、乙烯- α 烯烴弹性体(POE)^[11]和苯乙烯类热塑性弹性体^[12-13]等。

弹性体橡胶相的形态对PP复合材料的CLTE影响较

联系人:吴国峰,车用材料事业本部,华南基地产品线总经理

收稿日期:2016-12-27

大。不同橡胶形态的塑料/橡胶共混物热膨胀行为的示意图如图1所示^[8]。图1中a橡胶相以球形结构分布在塑料基体中,该体系的CLTE在 x, y, z 3个方向的CLTE相同,且为塑料相和橡胶相CLTE之和。图1中b为塑料和橡胶以薄层状结构叠加分布,由于塑料的拉伸弹性模量比橡胶的拉伸弹性模量高50~1000倍,使得橡胶平行于层状方向的热膨胀受到了塑料的抑制,因此在平行于层状结构的 xy 方向的CLTE降低至塑料的CLTE,而橡胶将朝着垂直于层状的方向热膨胀,导致厚度方向(z 方向)的CLTE变大。图1中c为橡胶相变成微层结构且与塑料基体形成双连续相,橡胶在 x, y 方向的热膨胀受到了塑料的高度抑制,橡胶沿着 z 方向热膨胀,橡胶的膨胀会对连续相塑料在 z 方向施加一个拉力,使得塑料也朝着 z 方向膨胀,使得 x, y 方向的CLTE进一步降低^[14-15]。

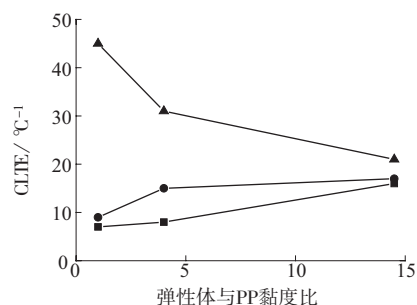


(α_x, α_y 和 α_z 分别为 x, y, z 方向的热膨胀, Δl_p 和 Δl_r 分别为塑料和橡胶每单位的热膨胀)

图1 不同橡胶形态的塑料/橡胶共混物热膨胀行为的示意图

弹性体的形态主要取决于弹性体/PP基体的黏度比。M. Ono等^[16]研究表明,当弹性体/PP黏度比低时,弹性体沿着MD和TD方向呈棒状,PP垂直弹性体方向结晶取向。当弹性体/PP黏度比中等时,弹性体沿着MD方向成棒状,沿着TD方向成球状,在MD方向,PP垂直弹性体方向取向结晶,在TD方向,PP随机地穿透弹性体,结晶取向降低。当弹性体/PP黏度比大时,弹性体在MD和TD方向均成圆形,表明弹性体为球形,PP随机地穿透弹性体,结晶取向将进一步降低。随着弹性体/PP黏度比的增大,MD和TD方向的CLTE增加,厚度方向降低,弹性体/PP黏度比对CLTE的影响如图2所示^[10]。

除了弹性体的形态,弹性体的含量对PP材料的CLTE也有很大的影响。PP/乙丙橡胶(EPR)合金在流动方向的CLTE与EPR含量间的关系如图3所示。PP/EPR合金的CLTE在EPR含量低于20%时缓慢增加,随后显著降低,当EPR含量高于70%时,PP和EPR发生了相反转,且由于EPR的CLTE比PP大,因此PP/EPR合金的CLTE快速增大^[14]。当弹性体EPR含量为60%时,PP/EPR合金的CLTE为 $4.3 \times 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$,比30%滑石粉填充 ($5.0 \times 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$)



■—平行于流动方向; ●—垂直于流动方向; ▲—厚度方向

图2 弹性体/PP黏度比对CLTE的影响

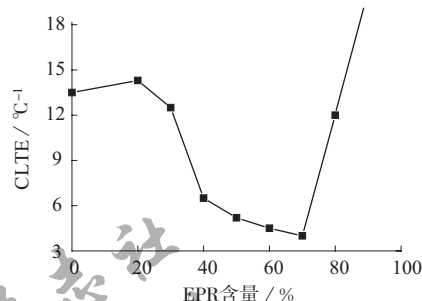
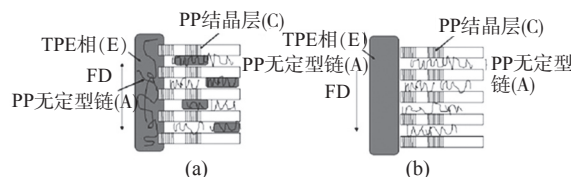


图3 PP/EPR合金在流动方向的CLTE与EPR含量间的关系还低,与30%玻纤填充 ($3.5 \times 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) 相当。因此,可在填料含量不高的情况下降低材料的CLTE,从而应用在低密度材料中。

POE是由乙烯和共聚单体聚合制得的。POE中共聚单体的含量和类型也会影响PP材料的CLTE。PP与弹性体通常是不相容的,会发生相分离。当共聚单体含量高时,相分离慢;当共聚单体含量低时,相分离快。不同共聚单体含量的弹性体/PP材料中PP无定型链段的分布示意图如图4所示^[17]。



a—高共聚单体的弹性体; b—低共聚单体的弹性体

图4 PP/弹性体中PP结晶(C),PP无定型链段(A)和弹性体(E)位置的示意图

对于高共聚单体含量(30%)的乙烯-辛烯弹性体(EOR30),PP无定型链从弹性体中相分离慢,被PP的快速结晶阻止,使得PP无定型链保留在弹性体中。因此,PP无定型链段和弹性体的热膨胀受到了结晶PP的抑制,使得CLTE较小。而低共聚单体含量(9%)的乙烯-辛烯弹性体(EOR9),由于相分离比PP结晶更快,PP无定型链会扩散到PP晶体间,弹性体和PP无定型链段热膨胀受到的抑制作用少,导致CLTE较大。因此,PP材料的CLTE随着弹性体中共聚单体含量的增加而降低,图5为不同共聚单体含量的弹

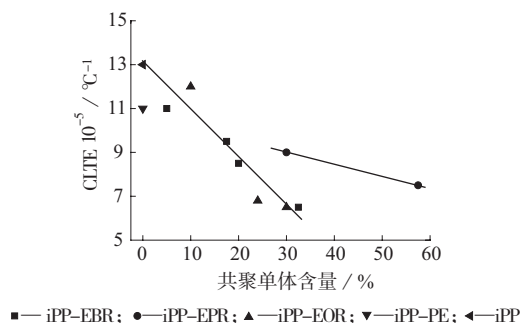


图5 不同共聚单体含量的弹性体/PP材料的CLTE
性体/PP材料的CLTE。

罗忠富等^[18]考察了POE的熔体流动速率(MFR)对PP材料CLTE的影响。结果表明,随着POE的MFR的增加,POE在共混材料剪切分散过程中越容易分散形成连续分布的微观相态结构,分散的橡胶相被PP所束缚,从而使得PP材料在MD和TD方向上的热膨胀行为受到了抑制,因此PP材料的CLTE逐渐变小。

2.3 填料

为了提高PP材料的刚性,常添加无机填料进行增强改性。常用的增强填料主要包括片状的滑石粉^[19]和云母^[20];具有一定长径比针状的晶须^[21]、硅灰石^[22]和玻璃纤维^[23-24];球形的碳酸钙^[25]等,其中滑石粉是用量最大的增强填料。无机填料CLTE很低,因此添加无机填料可明显降低聚合物材料的CLTE。

罗忠富等^[18]研究了不同粒径的滑石粉和晶须对PP材料CLTE的影响。结果表明,随着滑石粉粒径的降低,CLTE在MD和TD方向均有所降低,且随着滑石粉含量的增加,CLTE在MD和TD两个方向均明显降低。

张春怀等^[26]采用高效成核剂和超细高硅滑石粉填料,使PP组合物注射成型制件后充分结晶,从而有效地降低PP组合物的CLTE,提高尺寸稳定性。

孙刚等^[27]采用长径比10~30之间的硅灰石与长径比 ≤ 5 的粉状硅灰石混合物作为填料改性PP,不仅提高了PP材料的刚性,而且明显降低了PP材料的CLTE。

为了提高填料与PP的界面结合力,可添加马来酸酐接枝PP(PP-g-MAH)作为增容剂,使高分子链相互缠结,同时也与填料互穿混合,高分子链的热运动受到抑制,从而可降低PP材料的CLTE,且在垂直流动方向降低的程度更大。

陈锐等^[28]采用高长径比(粒径 $\leq 10 \mu\text{m}$,长径比 $\geq 5:1$)的无机填料滑石粉、硅灰石和云母粉中的一种或几种的混合物及马来酸酐接枝PP增容剂复合改性PP,得到的PP材料不仅具有低CLTE,而且CLTE在MD方向和TD方向接近,均向性好。

除了上述最常用的无机填料外,可使用具有高比表面积无机纳米材料,性能优异,较少的用量即可明显提高材料的性能。最常用和最有可能工业化使用的无机纳米材料为纳米蒙脱土(MMT)。纳米MMT由于其粒径小,比表面积大,在加工过程中容易团聚,从而使其增强效果降低。因此,需要添加增容剂来改善纳米MMT的分散性,使得MMT均匀地分散在PP基体中。在PP材料中最常用的增容剂为PP-g-MAH。

R. R. Tiwari等^[29]采用纳米MMT和PP-g-MAH改性PP,考察了MMT含量和PP-g-MAH/PP物质的量之比对PP/MMT纳米复合材料CLTE的影响。结果表明,随着PP-g-MAH/PP物质的量之比的增加,MMT在MD方向和TD方向的长度和厚度降低,长径比增大,MD方向的长径比大于TD方向的长径比。同时弹性体POE在MD方向取向增大,在MD方向被拉伸得程度更高,且POE中辛烯含量越大,POE粒径越小,越容易被拉伸,长径比越大。随着MMT含量和PP分子量的增加,POE粒径降低,长径比增大。因此MMT的限制作用及弹性体的拉伸变形使得PP材料的CLTE降低。随着MMT含量的增加,CLTE沿着MD和TD方向降低,沿着厚度方向增大。图6为PP-g-MAH/MMT质量比对CLTE影响,添加少量PP-g-MAH即可明显降低MD和TD,当PP-g-MAH含量较高时,CLTE不再降低保持不变,而厚度方向的CLTE在PP-g-MAH少量添加时明显增大,在较高含量添加时降低^[30-31]。

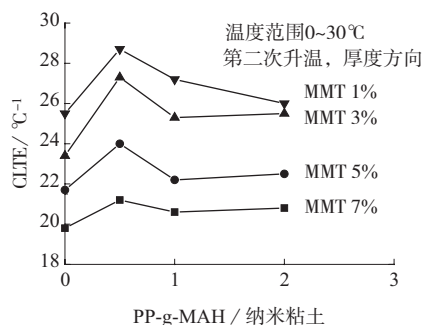


图6 PP-g-MAH/纳米粘土质量比对CLTE影响

2.4 助剂

改性PP材料中常通过添加成核剂以提高材料的结晶性来提高材料的刚性。晶区聚合物链比非晶区聚合物链的运动受到了更大的抑制,其热膨胀程度也更低^[32]。因此,添加成核剂的PP材料具有更高的结晶性,其CLTE比加成核剂的PP材料低,图7为成核和未成核材料的CLTE。

3 结论

线性膨胀系数是车用PP材料尺寸稳定性的一个重要参数。PP树脂、弹性体、填料和成核剂对CLTE影响较大。

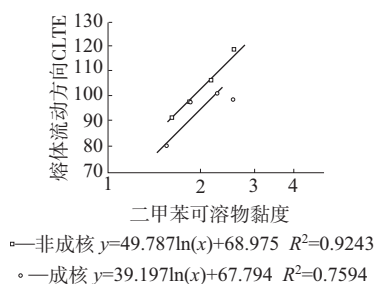


图7 成核和未成核材料的 CLTE

提高 PP 树脂的结晶性和分子链取向可降低 CLTE。提高弹性体共聚单体含量,降低相分离程度,提高弹性体 MFR,降低其粒径,调节弹性体形态使其与 PP 基体形成双连续相结构,均可降低 CLTE。加入不同结构的无机填料均可明显降低 CLTE。加入成核剂可提高 PP 的结晶性,降低 CLTE。除了原料组成的影响,挤出工艺和注塑工艺也对 CLTE 有一定的影响,后续可研究工艺对材料的微观结构与 CLTE 间的关系。

参考文献

- [1] 杨波,等. 工程塑料应用,2011,39(9):55-58.
Yang Bo, et al. Engineering Plastics Application, 2011, 39(9):55-58.
- [2] 杨燕,等. 工程塑料应用,2011,39(2):66-68.
Yang Yan, et al. Engineering Plastics Application, 2011, 39(2):66-68.
- [3] Diez-Gutierrez S, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2000, 77:1 275-1 283.
- [4] 郭熙桃,等. 工程塑料应用,2010,38(1):28-29.
Guo Xitao, et al. Engineering Plastics Application, 2010, 38(1):28-29.
- [5] 吴银财,等. 工程塑料应用,2012,40(12):112-115.
Wu Yincan, et al. Engineering Plastics Application, 2012, 40(12):112-115.
- [6] Zhang K, et al. Polymer International, 2015, 64(9):1 225-1 234.
- [7] Davis G T, et al. Journal of Applied Physics, 1970, 41 : 4 316.
- [8] Kardos J L, et al. Polymer Engineering & Science, 1979, 19(14):1 000-1 009.
- [9] Porter R S, et al. Journal of Thermal Analysis, 1975, 8(3):547-555.
- [10] 张群安,等. 化工新型材料,2010,38(10):126-128.
Zhang Qunan, et al. New Chemical Materials, 2010, 38(10):126-128.
- [11] 陈延安,等. 上海塑料,2016(4):35-39.
Chen Yanan, et al. Shanghai Plastics, 2016(4):35-39.
- [12] 陶国良,等. 高分子材料科学与工程,2013,29(3):55-59.
Tao Guoliang, et al. Polymer Materials Science and Engineering, 2013, 29(3):55-59.
- [13] 敖玉辉,等. 化工新型材料,2014,42(3):189-191.
Ao Yuhui, et al. New Chemical Materials, 2014, 42(3):189-191.
- [14] Wu G Z, et al. Polymer, 2004, 45:3 085-3 090.
- [15] Wu G Z, et al. Polymer, 2010, 51:3 560-3 567.
- [16] Ono M, et al. Polymer, 2005, 46:4 899-4 908.
- [17] Ono M, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2008, 107:2 930-2 943.
- [18] 罗忠富,等. 现代塑料加工应用,2013,25(2):26-28.
Luo Zhongfu, et al. Modern Plastics Processing and Applications, 2013, 25(2):26-28.
- [19] 黄观,等. 广东化工,2016,43(12):81-82.
Huang Guan, et al. Guangdong Chemical, 2016, 43(12):81-82.
- [20] 冯刚,等. 塑料科技,2016,44(7):62-66.
Feng Gang, et al. Plastics Science and Technology, 2016, 44(7):62-66.
- [21] 吴国峰,等. 合成材料老化与应用,2012,41(2):25-28.
Wu Guofeng, et al. Synthetic Materials Aging and Application, 2012, 41(2):25-28.
- [22] 陈科. 塑料科技,2016,44(2):34-36.
Chen Ke. Plastics Science and Technology, 2016, 44(2):34-36.
- [23] Motoc D L, et al. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2013, 112:1 245-1 251.
- [24] Yoon P J, et al. Polymer, 2002, 43(25):6 727-6 741.
- [25] 黄伟波,等. 轻工科技,2016(11):23-24.
Huang Weibo, et al. Light Industry Science and Technology, 2016(11):23-24.
- [26] 张春怀,李欣,李晟,等. 一种尺寸稳定性良好的聚丙烯组合物及其制备方法与用途:CN, 102875896B[P].2014-10-15.
Zhang Chunhui, Li Xin, Li Sheng, et al. Preparation methods and applications of polypropylene composites with a good dimensional stability:CN, 102875896B[P].2014-10-15.
- [27] 孙刚,等. 一种低线性膨胀系数聚丙烯复合物及其制备方法:CN, 102504411B[P].2014-09-17.
Sun Guang, et al. Preparation method of polypropylene compounds with a low linear expansion coefficient:CN, 102504411B[P].2014-09-17.
- [28] 陈锐,等. 一种低线性膨胀系数的聚丙烯组合物及其制备方法:CN, 102276922A[P].2011-12-14.
Chen Rui, et al. Preparation method of polypropylene composite materials with a low linear expansion coefficient:CN, 102276922A[P].2011-12-14.
- [29] Tiwari R R, et al. Polymer, 2011, 52:4 955-4 969.
- [30] Kim D H, et al. Polymer, 2008, 49:2 492-2 506.
- [31] Tiwari R R, et al. Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics, 2013, 51 : 952-965.
- [32] Grestenberger G D, et al. Express Polymer Letters, 2014, 8 (4):282-292.