

微发泡聚丙烯的制备及其在汽车门板中的应用

巩丽^{1,2*}, 孙文强³, 刘光烨^{1,2*}

1. 高分子科学与工程学院 青岛科技大学, 山东 青岛 266042

2. 高性能聚合物研究院 青岛科技大学, 山东 青岛 266042

3. 青岛海泰科模塑科技股份有限公司, 山东 青岛 266042

DOI: 10.61369/ME.2024070029

摘要 : 为了探索熔体强度对聚丙烯发泡效果的影响, 通过不同聚丙烯共混并用的方式制备了不同熔体强度的聚丙烯复合材料, 通过力学性能、熔体强度、扫描电镜等对聚丙烯复合材料的发泡性能进行研究。结果表明, 不同流动性聚丙烯配合, 加上弹性体, 可获得熔体强度适中的聚丙烯复合材料, 发泡后泡孔均匀, 尺寸为20–60um。高熔体强度聚丙烯的加入, 使得聚丙烯复合材料的熔体强度过高, 泡孔尺寸较大, 为100–200um, 而且泡孔数量较少。单一聚丙烯发泡后形成的泡孔多为连泡, 形成大的空洞, 成为缺陷。只有适宜的熔体强度, 才能获得较好的发泡“三明治”结构, 达到较好的发泡效果。

关键词 : 聚丙烯; 微发泡; 熔体强度; “三明治”结构

Preparation of Polypropylene with Different Melt Strength and the Application in Automotive Door Panels

Gong Li^{1,2*}, Sun Wenqiang³, Liu Guangye^{1,2*}

1. Engineering Research Center of High Performance Polymer and Molding Technology, Ministry of Education, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao, Shandong 266042

2. College of Polymer Science and Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao, Shandong 266042

3. Qingdao Hitech Moulds & plastics Co., Ltd, Qingdao, Shandong 266042

Abstract : In order to explore the influence of melt strength on the foaming effect of polypropylene (PP), PP composites with different melt strengths were prepared by blending and using different types of PP. The foaming properties of PP composites were studied through mechanical properties, melt strength, scanning electron microscopy (SEM), and other methods. The results shows that different fluidity PP composites, combined with elastomers, can obtain PP composite materials with moderate melt strength, uniform foam cells after foaming, and a size of 20–60um. The addition of high melt strength PP resulted in excessively high melt strength of PP composites, with larger cell sizes ranging from 100 to 200um and fewer cell numbers. The cells formed by a single type PP were mostly continuous cells, forming large voids and becoming defects. Appropriate melt strength can foam the well "sandwich" structure, achieving a good foaming effect.

Keywords : polypropylene; foaming; melt strength; "sandwich" structure

前言

能源和环境是当今世界面临的两大问题, 因此, 应用新材料、新技术、新设计来实现汽车的轻量化, 使汽车向“低能耗”“低排放”方向转变^[1]。燃油汽车整车重力每减轻 10%, 燃油消耗可降低 6% ~ 8%, 排放可减少 5% ~ 6%^[2]。燃油消耗每减少 1 L, 二氧化碳排放量可减少 2.45 kg。在新能源汽车领域, 车体每减轻 100 kg 质量, 将减少 20% 的电池成本; 车体重力减轻 10%, 续航里程可增加 5.5% 左右^[3]。因此, 汽车零部件的轻量化是汽车行业广泛关注的课题。。

聚丙烯 (PP) 具有质轻、耐化学腐蚀、力学性能优异等特点, 广泛应用于保险杠、门板、仪表板等汽车零部件中。在汽车零部件中采用以塑代钢可以实现减重, 其中, 通过聚丙烯的微发泡可以使零部件再减重 10%~30%。福特汽车利用微发泡技术成功实现小型车减重 100kg 以及大型车减重 300kg 的目标, 这种成型技术在保证零部件耐用性, 且优化燃油性降低排放的同时可降低车身重量近 20%。奔驰

汽车前端模块,通过微发泡设计可减重20%。诺博汽车在VV7车型上应用物理微发泡技术,实现产品减重10%左右,在F7车型上应用化学微发泡技术,实现产品减重25%~28%。因此,微发泡聚丙烯的制备是汽车零部件轻量化的重要一环。

微发泡聚丙烯在汽车中有着良好的应用前景,但PP的线型链结构使其黏度低、熔体强度低,在发泡过程中泡孔易破裂形成连泡^[4]。熔体强度过大,会使发泡困难,影响发泡效果。因此,调节聚丙烯体系的熔体强度是微发泡聚丙烯制备的关键一步。控制发泡的均匀程度的另一关键,选择与聚丙烯基体体系相匹配的发泡剂^[5]。因此,本项目拟通过树脂并用的方法调控聚丙烯材料的熔体强度,并选用合适的发泡剂,实现微发泡聚丙烯的制备。

一、实验部分

(一) 试剂与仪器

PP BX3920 韩国SK; PP WB135HMS (HMS PP) 博禄; PP 300R 巴塞尔; PP 9829H 燕山石化; 滑石粉 辽宁艾海滑石有限公司; 发泡剂 中化集团; 抗氧化剂等助剂 市售。

(二) 实验过程

Table 1 Formula Table of Polypropylene Composite Materials

Formulation number	S1	S2	S3
PP BX3920		58	58
PP 9829H	88	15	
HMS PP			15
POE 7447		15	15
talc	10	10	10
additive	2	2	2

将PP、POE、滑石粉、高熔体强度助剂和抗氧化剂等按照一定的比例(配方如表1)准确称取,混合均匀后,通过料筒加入到双螺杆挤出机中进行熔融挤出造粒,挤出机温度设置为180~210℃,经水冷、风干、切粒得到发泡前的改性PP料粒,烘干待用。

将PP复合材料与发泡剂按一定比例充分混合,通过轴向后退式微发泡注塑机制备汽车门板,并对微发泡后的泡孔结构和厚度尺寸进行测试。注塑温度可在180~230℃的范围内调节,模具温度设定为30~50℃。注塑速度为中高速,注塑压力为中高压,冷却时间为15秒。

(三) 测试与表征

同向双螺杆混炼挤出机,STEER Omega 30; 注塑机,2300T型,克劳斯玛菲; 熔体流动速率仪,GT-7100-MI型,高特威尔科学仪器(青岛)有限公司; 万能试验机,AI-7000

-MU1,高特威尔科学仪器(青岛)有限公司; 冲击试验机,GT-7045-MDL型,高特威尔科学仪器(青岛)有限公司; SEM扫描电镜日立。

力学性能测试采用万能试验机和摆锤冲击试验机测试材料的拉伸强度、弯曲强度和冲击强度。拉伸性能按ISO 527-2-1993标准测试,拉伸速率50 mm/min; 弯曲性能按ISO 178-2010标准测试,跨距64 mm,弯曲速率2 mm/min; 悬臂梁缺口冲击按ISO 180-2000测试,缺口深度为2 mm; 熔体强度通过熔融指数测试仪进行测试。

熔体强度(MS)通过经验公式计算而得^[6]:

$$MS = 3.54 \times 10^5 \Delta L^2 \cdot r_0^2 / MFR_{230} \text{ 式中}$$

ΔL ——挤出物直径减少50%时的挤出物长度

r_0 ——最初从模口露出的挤出物直径可分别测量挤出物直径由外推而得

MFR_{230} ——PP在230℃、负荷为2.16kg下的熔体流动速率值

二、结果与讨论

(一) 物理性能

聚丙烯复合材料的基本性能(熔融指数、拉伸强度、弯曲模量和悬臂梁缺口冲击强度)如图1所示。由图1(a)所示,聚丙烯基体树脂的不同引起聚丙烯复合材料熔融指数的变化。复合材料S1的熔融指数为27g/10min。加入高流动性的基体树脂聚丙烯BX3920后,复合材料S2的流动性提高至37g/10min。与S1相比,S2的熔融指数增大了37%,流动性明显改善。为了提高复合材料的熔体强度,在配方体系中引入了HMS PP,HMS PP的加入使得复合材料S3的熔融指数降低至19g/10min,流动性显著下降,粘度增大。

由图1(b)可知,聚丙烯树脂种类变化,复合材料的拉伸强度不同。复合材料S1的拉伸强度为20MPa。当加入高流动聚丙烯和弹性体POE后,复合材料S2的拉伸强度略有下降,这主要由于POE的拉伸强度较低引起的。随着HMS PP的加入,复合材料S3的拉伸强度有增大的趋势。

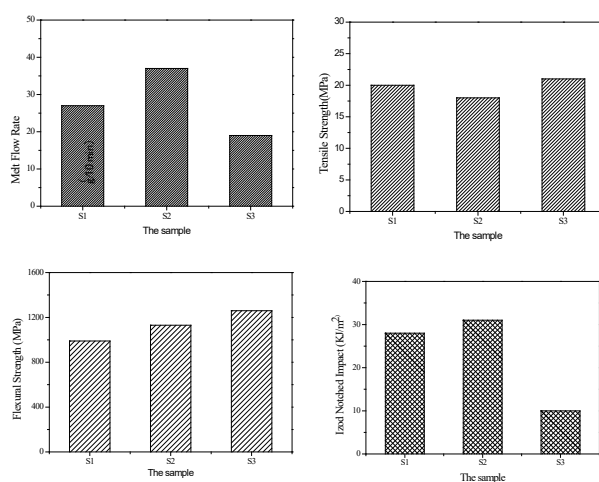


Figure 1 Basic properties of PP composite materials

由图1(c)可以看出,聚丙烯树脂的变化,使得聚丙烯复合材料的弯曲模量不同。复合材料S1的弯曲模量为990MPa。采用vv高流动聚丙烯和弹性体进行组合使用后,复合材料S2的弯曲模量明显升高,这是由于多种分子量的聚丙烯的加入,使得分子链

缠结加大,抵抗变形的能力增强,引起了弯曲模量的增大。复合材料 S3 中由于加入了 HMS PP, 模量增大至 1260MPa, 这是由于 HMS PP 的高分子量引起的。

由图 1(d) 可以看出,不同的聚丙烯树脂也会引起聚丙烯复合材料冲击强度的变化。复合材料 S1 的冲击强度为 28KJ/m²。在 S1 的基础上,加入高流动聚丙烯和弹性体 POE 后,复合材料 S2 的冲击强度略有增大。这是由于弹性体的韧性弥补了高流动聚丙烯加入引起的韧性损失。复合材料 S3 的冲击强度较低,这是由于 HMS PP 的韧性较差引起的。

(二) 熔体强度

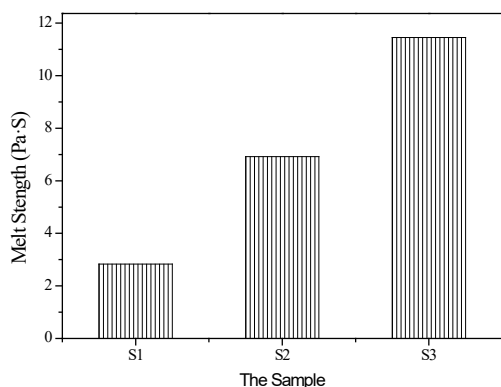


Figure 2 Melt strength of polypropylene composite materials

聚丙烯复合材料的熔体强度如图 2 所示。聚丙烯复合材料 S1 的熔体强度为 2.83Pa·S, 这是由于聚丙烯树脂采用了通用聚丙烯, 只有丙烯、丁烯等少量支链结构, 无法形成较强的链缠结, 导致熔体强度较低。当聚丙烯树脂的种类增加, 多种分子量的聚丙烯并用, 加上乙烯-辛烯共聚物的加入, 分子链的缠结程度增大, 熔体强度增大。复合材料 S3 的熔体强度显著增大, 这主要归功于引入了 HMS PP, HMS PP 本身具有较高的熔体强度, 分子量高, 而且支化程度大, 使得复合材料 S3 中分子链的缠结增大, 熔体强度增大。

(三) 微发泡聚丙烯的形貌

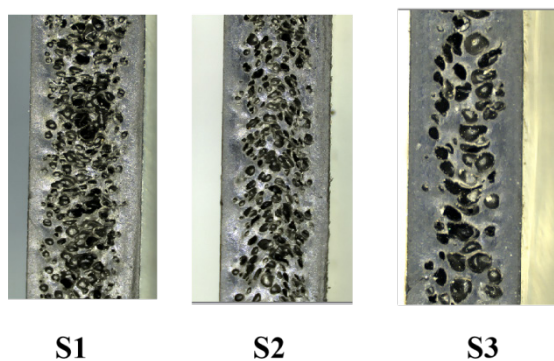


Figure 3 "Sandwich" structure of PP composite material

微发泡注塑成型的制品内部形成蜂窝状的泡孔结构, 刨开制品后截面明显呈现“三明治”结构如图 3 所示, 上下是厚实的皮层, 中间是具有微孔结构的发泡层^[7]。由图 3 可以看出, S1 皮层较薄, 芯层泡孔密集, 泡孔破裂较多, 形成了较多的连孔结构。多个泡孔串联后, 形成了大的空洞, 这对复合材料发泡后的强度影响较大, 成为制品的内部缺陷。形成这种结构的原因主要由于

S1 熔体强度较低, 发泡过程中泡孔壁强度较低, 气体容易穿透泡孔壁, 形成了连泡结构。复合材料 S2 的皮层较薄, 芯层的泡孔密集, 而且泡孔之间相对独立, 并未像 S1 一样形成连泡结构。这主要由于复合材料 S2 样品的熔体强度适中, 这样的熔体强度既有利于发泡剂分解后产生气体的扩散, 又能将均匀分布后的气体束缚住, 使气体不会冲破泡孔壁, 形成泡孔密集且相对独立的发泡三明治结构。复合材料 S3 的泡孔相对稀疏, 而且皮层较厚。这是由于 S3 的熔体强度过大造成的。熔体强度过大, 会使气体扩散困难, 气体聚集后难扩散, 此时形成泡孔尺寸大, 泡孔稀疏, 且皮层较厚的发泡结构。

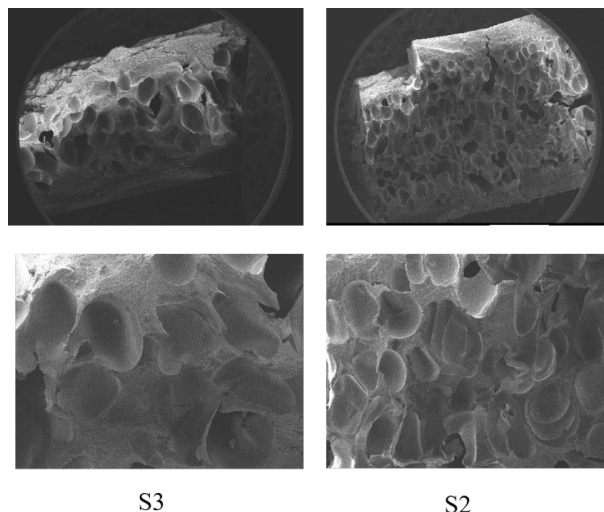


Figure 4 SEM image of foaming structure of polypropylene composite material

为了更好的观察聚丙烯复合材料 S2 和 S3 的微观泡孔结构。将发泡材料在液氮中冷却淬断后得到的 SEM 图如图 4 所示。从图 4 中可以看出, 熔体强度较大的 S3, 形成的泡孔尺寸较大, 大多分布在 100~200μm, 而且泡孔与泡孔间的间隔较大, 进一步说明气体在高熔体强度的材料中难扩散, 易形成大泡孔, 泡孔数量较少。熔体强度适中的 S2, 形成的泡孔尺寸较小, 多为 20~60μm。泡孔完整, 泡孔与泡孔间相互独立, 与前面三明治结构的结论一致。

(四) 发泡门板的尺寸偏差

为了验证上述复合材料的应用情况, 将 S2 和 S3 材料应用于汽车门板中, 门板发泡完成后, 对门板各个部位的尺寸进行了统计, 总共统计了 83 个点位。尺寸偏差等于门板发泡后的理论尺寸减去门板发泡后的实际尺寸。偏差上限 = 门板发泡后的理论尺寸 - 门板发泡后的实际尺寸 = 0.2mm; 偏差下限 = 门板发泡后的理论尺寸 - 门板发泡后的实际尺寸 = -0.2mm。

由图可以看出, S3 样件的尺寸偏差, 只有 14% 点位的尺寸偏差位于偏差上限与偏差下限之间, 86% 点位的尺寸偏差高于偏差上限, 这说明 S3 门板的实际尺寸小于理论尺寸, 即发泡倍率较低。这是由于熔体强度过大, 使得发泡困难, 造成发泡尺寸较低。

S2 样件的尺寸偏差, 有 90% 的点位位于偏差上限与偏差下限之间, 只有 10% 的点位位于偏差上限和偏差下限之外。这是由于 S2 样品的熔体强度适中, 发泡均匀。

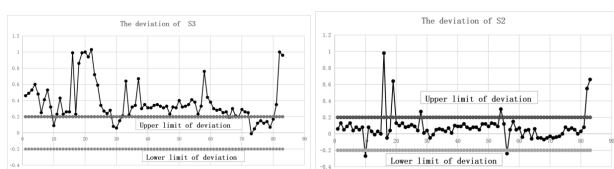


Figure 5 Dimensional deviation of foam door panel

(五) 发泡机理

为了更好的理解不同熔体强度的聚丙烯,对聚丙烯复合材料发泡性能的影响,其发泡机理如图6所示。图6(a)–6(c)为S1的发泡机理,图6(a)为发泡初期气体在S1中的分布状态,气体分子聚集、体积较大、数量较少。在螺杆的剪切作用下,气体逐渐在S1中均匀扩散开,如图6(b)所示,由于S1的熔体强度较低,气体扩散阻力较小^[8],此时气体呈小体积、多数量分散在材料中。气体扩散稳定后的状态如图6(c)所示,由图中可以看出,图6(c)材料中的气体呈现较大的椭圆状,聚丙烯的熔体强度较低,泡孔壁较薄,相邻的气体分子突破泡孔壁限制,融合成较大的气体分子。

图6(d)–6(f)为S2的发泡机理,图6(d)为发泡初期气体在S2中的分布状态,气体分子聚集、体积较大、数量较少。在螺杆的剪切作用下^[9],气体逐渐在S2中均匀扩散开,如图6(e)所示,由于S2的熔体强度适中,气体扩散阻力适中,此时气体呈小体积、多数量分散在材料中。气体扩散稳定后的状态如图6(f)所示,由图中可以看出,图6(f)材料中的气体呈现状态与图6(e)相近,这是由于聚丙烯的熔体强度适中,泡孔壁有强度有韧性,气体分子在稳定过程中始终以相对独立的状态存在,不会发生泡孔壁破裂而融合,而是呈小体积、多数量。

图6(g)–6(i)为S3的发泡机理,图6(g)为发泡初期气体在S3中的分布状态,气体分子聚集、体积较大、数量较少。在螺杆的剪切作用下,气体在S3中均匀扩散开,但由于熔体强度过

大,气体扩散困难^[10],因此,此阶段气体的数量只比如图6(g)略有增加,体积略有下降,如图6(h)所示。气体扩散稳定后的状态如图6(i)所示,由图中可以看出,图6(i)材料中的气体呈现状态与图6(h)相近,这是由于聚丙烯的熔体强度较大,泡孔壁强度大,气体分子在稳定过程中不会发生泡孔壁破裂而融合。

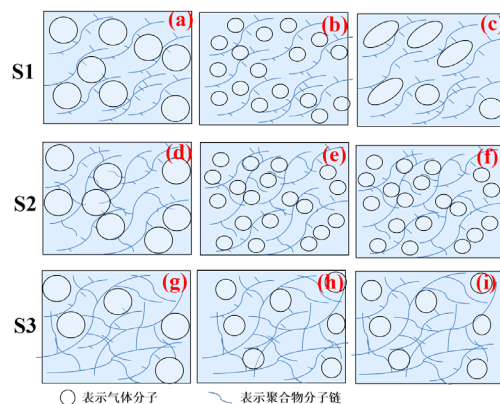


Figure 6 Foaming Mechanism Diagram

三、 结论

我们成功制备了不同熔体强度的聚丙烯复合材料,并将S2和S3应用于汽车门板中,验证其发泡效果。并用不同粘度的聚丙烯,并且借助POE增韧,可以获得熔体强度适中的聚丙烯复合材料。熔体强度过低,会使得泡孔壁强度过低,泡孔多为连泡,成为缺陷。熔体强度过高,不利于气体扩散,形成的泡孔较少,单个泡孔尺寸较大,发泡倍率较低。只有适宜的熔体强度,才能获得较好的发泡“三明治”结构,达到较好的发泡效果。

参考文献

- [1]Sun Wenlong, Chen Xiaokai, Wang Lu. Analysis of Energy Saving and Emission Reduction of Vehicles Using Light Weight Materials[J]. Energy Procedia, 2016, 88: 889–893.
- [2]Frey H C. Trends in onroad transportation energy and emissions[J]. Journal of the Air & Waste Management Association, 2018, 68(6): 514–563.
- [3]明星星. 汽车内饰用聚丙烯材料的轻量化研究 [D]. 贵州大学, 2022.
- [4]Li Y, etc. Rheological, crystallization and foaming behaviors of high melt strength polypropylene in the presence of polyvinyl acetate[J]. J Polym Res. 2018; 25(2): 46.
- [5]Rong Deng, Tuanhui Jiang, Chun Zhang, et al. In-Situ Visualization of the Cell Formation Process of Foamed Polypropylene under Different Foaming Environments[J]. Polymers 2021, 13, 1468.
- [6]金阳, 谭小华, 陈贤益, 等. 长链支化制备高熔体强度 PP 的研究 [J]. 2002, 16(10): 24–28.
- [7]SH Yetgin, H Unall and A Mimaroglu. The Effect of Test Parameters on Friction and Wear Performance of PTFE and PTFE Composites[J]. Journal of Cellular Plastics, 2014, 50(6) 563–576
- [8]Jie Ding, Weihua Ma, Qin Zhong. Foaming of homogeneous polypropylene and ethylene–polypropylene block copolymer using supercritical carbon dioxide[J]. Polymer–plastics Technology and Engineering, 2013, 52: 592–598
- [9]Kim DY, etc. Effects of chain extender on properties and foaming behavior of polypropylene foam[J]. RSC Adv. 2019; 9(44): 25496–25507.
- [10]Bujin Liu, Tuanhui Jiang, Xiangbu Zeng, et al. Polypropylene/thermoplastic polyester elastomer blend: Crystallization properties, rheological behavior, and foaming Performance[J]. Polym Adv Technol. 2021; 32: 2102–2117.