

汽车用改性聚丙烯纳米复合材料的开发

徐炽焕

(上海市合成树脂研究所, 200233)

摘要:介绍了日本丰田汽车公司开发的用于汽车生产的 PP/EPR(乙丙橡胶)/滑石粉纳米复合材料,并分析了聚合物材料的设计和纳米结构。

关键词: 超级烯烃聚合物 聚丙烯 纳米结构 复合材料

汽车工业必须与环境相协调才能持续发展。降低车用燃料的消耗可减少向大气排放的 CO_2 量,缓解温室效应;废弃汽车的回收再利用有利于控制对环境的污染。为此,目前汽车的设计、制造中采用了以塑代钢的做法。采用新型塑料材料既可减轻汽车的自重又可回收再生,还可缩短生产周期,降低生产成本,因此在汽车市场上富有竞争力。

用日本丰田汽车工业公司与三菱化学公司共同开发成功的 PP/EPR(乙丙橡胶)/滑石粉纳米复合材料来制造汽车的前、后保险杠,已于 1991 年实现了商品化生产^[1,2]。这种新型 PP 改性材料与以前的 PP 改性聚合物有显著的不同。在聚合物材料的设计思路,它是按与一般“海-岛”相形态结构的逆向思维来设计的。即是以弹性体 EPR 与无定形 PP 为基体成连续相(海相),形成以四方形柱状 PP 结晶(纳米级高次结构)和片状滑石粉为分散相(岛相)的复合材料。因此这种新型结构材料的高流动性、高刚性、耐冲击性等足以满足汽车保险杠用的材料要求。1991 年开发商品化的 TSOP-1(超级烯烃聚合物-1)是由 PP(60)/EPR(30)/滑石粉(10)组成的。由此丰田汽车上的保险杠厚度可以由 4mm 减少到 3mm,可减轻重量约 1/3。由于 TSOP 具有这种超常的高性能,因此称它为超级烯烃聚合物(The Super Olefin Polymer: TSOP),丰田公司也有人自称为“丰田超级烯烃聚合物(Toyota Super Olefin Polymer: TSOP)。

目前汽车上用的内、外装饰树脂材料,由于使用场合不同,需有 10 多种品种,有的是专门为汽车使用而生产的材料。这样不仅生产成本低,而且也不利于废弃部件的再生回收。丰田公司在 1994 年开发出用于汽车内装饰的 TSOP-2 和 TSOP-3。

1996 年又在此两种 TSOP 的基础上研制出一种 TSOP-5。目前丰田汽车采用 TSOP 的树脂材料为全部树脂的 1/4 左右。面对今后汽车的设计、制造向全球化发展的趋势,丰田公司计划使 TSOP 成为全世界汽车上统一使用的标准材料。

1 TSOP 的开发

按照一般“海-岛”结构来逆向进行 TSOP 的材料设计给新材料带来了高性能。过去往往不能同时获得几种高性能,但 TSOP 却平衡了各种性能。例如一般提高 PP 复合材料的熔体流动性,往往会降低耐冲击性能。要提高耐冲击性,有时也会使刚性、硬度、线膨胀系数等性能变得很差。但 TSOP 材料却完全可以按照用途要求一一得到满足。如在 TSOP 材料中,采用 EPR 与无定形 PP(低分子量)两种相容性极好的聚合物为连续相,既可使 TSOP 得到高流动性又使其抗冲击性能不会降低。又由于连续相中存在着 PP 的四方形柱状结晶分散相,排列十分规整,使 TSOP 具有高刚性、高硬度和低的线膨胀系数等特性。片状滑石粉的作用使 PP 四方形柱状微晶之间的间距保持在 15nm 左右。从微相形态结构看,EPR 呈椭圆形,平行于流动方向排列,而四方形柱状 PP 的微晶是垂直于流动方向存在的。这就形成高次结构,使 TSOP 具有高性能。经用透射电子显微镜(TEM)、宽角 X 射线衍射(WAXD)及用小角 X 射线散射(SAXS)测得其微相的高次结构

收稿日期:1999-02-08。

作者简介:徐炽焕,高级工程师。1953 年毕业于清华大学石油系,1991 年从上海市合成树脂研究所退休。

的形态模型如图 1 所示。

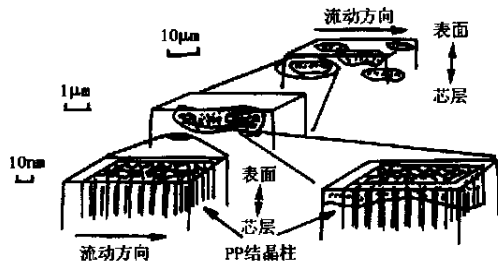


图 1 TSOP 形态结构的模型

TSOP - 1 的研究开发中也解决了以往的改性 PP(PP 中加入工程塑料)材料的线膨胀系数值较高的难题。过去改性 PP 的线膨胀系数一般为 $13 \times 10^{-5} \text{ } ^{-1}$ 左右,但在 TSOP - 1 仅为 $6.5 \times 10^{-5} \text{ } ^{-1}$ 。这为今后将保险杠与本体设计、加工成一个整体,提供了有利条件。

用于丰田汽车保险杠的 TSOP - 1 新材料,其流动性、韧性、刚性、尺寸稳定性与改性 PP(加入弹性体)的比较如图 2 所示。TSOP - 1 除了用来制造汽车的保险杠外,还可作为汽车的外罩、壳等材料。

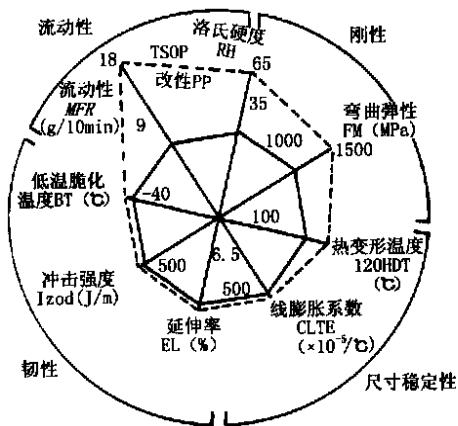


图 2 TSOP - 1 的特性

由于 PP 复合材料设计中的“裁剪性”,为以后开发出 TSOP 系列中的 TSOP - 2、TSOP - 3 及 TSOP - 5 提供了十分便利的设计,也为今后使 TSOP 新材料成为全世界汽车上可使用的一种通用的标准材料奠定了基础。

自 1991 年开发出商品化的 TSOP - 1 新材料以来,丰田公司从未停止过对材料的进一步研究与开发。据最近报道^[3],他们对此种纳米结构的 TSOP 材料在形成的因素和机理方面作进一步研究和探讨。据不完全统计,从 1993 年至今,他们发表的论文、专利约有 30 多份。

由聚合物设计而形成的 TSOP 的纳米高次结构形成的主要因素有 3 个:(1)采用高含量丙烯的 EPR 弹性体为基体树脂,抑制了 PP 球晶向三维方向成长,控制它仅沿着与流动方向垂直的那个方向堆积而形成四方形柱状结晶;(2)使全同(立构)规整度高的 PP 形成定向“堆砌”而成的微晶晶柱,有 20 片微晶“堆砌”成高为 21nm 的整齐排列;(3)添加滑石粉的作用是当熔融注射时,在高剪切流动中定向控制四方形 PP 微晶柱的定位。也用过云母、碳酸钙等材料,但只有使用滑石粉效果最好。

关于结构形成的机理,在分子理论研究领域还是一个崭新的课题。丰田公司初步认为这种特殊结构的形成机理有点类似于聚合物液晶的规律。

2 TSOP 的发展

汽车内、外装饰用的树脂材料品种较多,一般为橡胶改性 PP、SMC(片状成型料)等。材料特性各有优缺点,如表 1 所示。

表 1 汽车内外装饰树脂材料的比较

项 目	橡胶改性 PP	SMC	RRIM 聚氨酯	PC/PBT
熔体流动速率 / g · (10min) ⁻¹	9(很差)	差	差	8(差)
弯曲弹性模量 / MPa	1000(差)	10000(优)	600(差)	1800(良)
缺口冲击强度 / J · m ⁻¹	70(良)	40(很差)	NB(优)	170(良)
线膨胀系数 / 10 ⁻⁵ · °C ⁻¹	7(良)	1.2(优)	5(良)	8(良)
再生性	很差	差	差	差
成本	良	差	很差	差

1991 年以前汽车保险杠材料主要采用橡胶改性 PP 和 RRIM 聚氨酯两种,TSOP - 1 开发以后已代替了这些树脂材料。TSOP - 1 不仅用于制作保险杠,还可进一步推广应用于汽车外装饰材料。

汽车用的内装饰树脂材料有 10 多种,按其使用要求大致可分为两大类:(1)要求高流动性(可以薄壁成型)、高刚性;(2)高刚性、耐冲击。1994 年丰田在 TSOP - 1 开发基础上,采用 TSOP 设计技术开发出 TSOP - 2 和 TSOP - 3 两种新品种。TSOP - 3 耐冲击性好,TSOP - 2 是超高流动性品种,流动性是 TSOP - 3 的 3 倍。兼顾 TSOP - 2、TSOP - 3 两

种特性,1996年丰田又开发出包括这两种特性的新型号 TSOP-5。

丰田公司的 TSOP 系列未来的发展计划是将目前汽车上用的 7 种外装饰树脂材料、13 种内装饰树脂材料(共 20 种)研究开发成 1 种 TSOP-6 型。

3 结语

从丰田汽车工业公司对 TSOP 新材料的研究开发中使我们获得不少有益的启示。首先,在聚合物

材料的设计中以与“海-岛”逆向的设计思维取得了十分显著的效果。没有在思维上创新,也不可能有技术上的创新。其次,科技人员要有创世界一流技术的雄心壮志,在科学技术上要世界领先,要敢于到世界市场上去竞争。

参 考 文 献

- 1 Nomura T 等. 化学工业,1997,61(3):175
- 2 Nomura T 等. Toyota Technical Review,1998,48(1):24
- 3 Nomura T 等. Toyota Technical Review,1998,48(1):27

DEVELOPMENT OF PP/ EPR/ TALC NANO - COMPOSITES USED FOR AUTOMOBILE

Xu Zhihuan

(Shanghai synthesis Resin Institute)

ABSTRACT

The development of PP/ EPR/ talc nano - composites (TSOP) prepared by Japanese Toyota Car Company used for automobile was introduced. The polymer material design and nano - structure were analyzed.

Key words :super olefin polymer ; polypropylene ; nano structure ; composite

三层共挤出 PE 灭菌膜

据“聚烯烃时报(日),1999-03-07:第2版”报道,为满足市场提高食品包装材料安全性的要求,日本三共聚乙烯公司采用独特的加工技术开发出一种具有很强的杀灭食物中有毒菌类功能的三层共挤出 PE 膜,已开始投放市场并受到用户的好评。经抗菌性试验,该三层共挤出 PE 膜可杀灭 100%的大肠杆菌,98.6%的黄色葡萄球菌,另外对沙氏杆菌、肠炎弧菌(ribrio)及 O-157 等几乎所有食品中有害菌类都有强灭菌作用。这种 PE 抗菌膜不使用铜系抗菌剂,而用海水化学研究所开发的 GRAS 系列抗菌剂,并采用母粒加入混炼解决了抗菌剂难以在薄膜中均匀分散的问题。由于三层共挤出膜表层具有高效灭菌功能,中间层 PE 中不需加抗菌剂,从而控制了生产成本的增加。共挤出灭菌 PE 膜可与 PA、PP 及无纺布、纸等材料制成复合膜,由此可进一步扩大其使用范围。目前生产的产品厚度为 30~80 μ m、宽为 590~1100mm,可根据用户要求加工制成各种规格的复合膜和包装袋,并可进行印刷。

新型滑动性优良的 PET 纤维增强树脂

据“ポリマーダイジェスト,1999,51(2):10”报道,日本 NTN 公司开发出一种新型的在高压下滑动性优良的 PET

纤维增强树脂材料,并已投放市场。该材料采用配加氟树脂系固体润滑油的热固性树脂浸渍 PET 纤维布。测试结果为:在 1MPa 压强负荷下摩擦系数极低,仅为 0.13,具有优良的滑动性能,另外,在高压负荷下变形量只有过去用的氟树脂同类材料的 1/100 以下,而强度却可与氟树脂匹敌。另外该材料耐水性好,可在室外及海水中使用,目前用于生产管材、片材及衬垫等产品,适用于多种用途。

(SLQ)

对环境无污染的阻燃性环氧树脂

据“プラスチックエージ,1998,44(3):87”报道,日本电气公司开发成功阻燃性的环氧树脂,具有不含卤素或磷系阻燃物也难以燃烧的特殊结构,这种自身具有难燃结构的物质是前所未有的。该树脂是将具有多个反应基团的多官能团型环氧树脂和易碳化的酚醛树脂系的固化剂,利用该公司独特的配比进行反应而成。因成型材料的整体容易碳化,因而形成隔断火焰的被膜,所以添加这种树脂材料,即使不添加其他阻燃剂也具有极高的阻燃性,而且对环境无污染。因该材料在燃烧时不产生有害气体,提高了火灾时的安全性,实现了再生利用上的飞跃,防止废弃时的有害物的析出。

(QHH)