

## 聚丙烯耐划伤性的研究进展

中国石油化工股份有限公司北京化工研究院

胡宝山 金滢 丁树岩

聚丙烯 (PP) 已广泛应用于汽车、电器、日用品、家具和包装等制造业。然而, PP 材料的表面耐划伤性能很差, 很大程度上降低了产品的美观程度, 而且在制品表面产生的划痕也会导致应力集中, 限制了其使用性能。因此, 提高 PP 材料的表面耐划伤性能是一个重要研究课题。

划伤是材料表面的一种破坏方式, 其类型和机制相当复杂, 影响因素很多。PP 分子结构、填料、助剂、润滑剂及抗冲改性剂等影响着 PP 材料的划伤行为。提高 PP 材料表面耐划伤性能的主要方法: (1) 加入不同填料和助剂改性; (2) PP 分子结构; (3) 与其他聚合物共混。

### 1 填料的影响

加入填料改善 PP 表面的耐划伤性能是一种比较经济、有效, 应用广泛的方法。填料加入到 PP 中能改善材料的机械性能 (如模量、屈服应力和断裂应变等), 进而提高 PP 材料的耐划伤性能。利用填料 (如滑石粉、硅灰石、玻璃微珠、微纤维等) 可改善 PP 材料表面耐划伤性能。

#### 1.1 填料尺寸

Tony 等研究了填料尺寸对 PP 混合物的表面耐划伤性能的影响。用粒径为  $1.2\sim 40.0\ \mu\text{m}$  的硅灰石和滑石粉填充 PP, 结果表明, 当粒径小于  $12\ \mu\text{m}$  时, PP 混合物的划痕深度随粒子尺寸的增加而几乎呈线性增加。

#### 1.2 填料和 PP 基体之间界面强度

Hadal 等利用表面涂覆和偶联剂对硅灰石、滑石粉进行了表面处理, 研究了增强粒子与基体之间界面强度对耐划伤性能的影响。研究发现, 填料粒子与 PP 基体之间的界面强度要适中, 界面强度太小, 界面变形初期产生的龟裂就会随着破坏的增强而发展成裂缝, 耐划伤性能较差; 而界面强度太大, 基体内部就会产生银纹无法达到增韧的效果, 抗冲击性能较差。

Chu 用质量分数为 3% 的马来酸酐接枝 PP 作为界面改性剂, 发现能够改善滑石粉和硅灰石填充共聚 PP 的耐划伤性能。

### 1.3 填料用量

Robert 等利用数字成像分析方法研究了滑石粉填充 PP 材料的表面划伤破坏特征。结果表明, 随着滑石粉含量的增加, 材料表面由于划伤破坏而引起的应力发白现象严重, 这与 Xavier 等关于含量较多的云母粒子在强应力作用下会脱离 PP 基体进而使表面破坏严重的报道一致。

### 1.4 填料类型

填料类型也影响着 PP 材料的表面耐划伤性能。硅灰石是 3 个硅四面体分子重复、扭转而成的针状结构, 而滑石粉是 2 个硅四面体分子中间夹着氢氧化镁八面体分子的片层结构, 层间以弱范德华力连接, 降低了材料屈服拉伸强度, 因此硅灰石填充 PP 耐划伤性能比滑石粉填充 PP 的好。

### 1.5 填料作为成核剂

填料粒子可作为异相成核剂影响 PP 的结晶行为, 增加球晶数目, 减小球晶尺寸。这种结晶形态的改变, 增加了 PP 材料的屈服拉伸强度和表面硬度, 从而提高了其表面耐划伤性能。研究表明, 硅灰石填充 PP 时, 硅灰石粒子能通过限制 PP 片晶的生长和作为异相成核剂来减少 PP 的球晶尺寸和片晶厚度; 而且在粒子周围会形成局部结晶区域, 这种局部结晶区域的存在对于抵抗划伤起着重要的作用。Xiang 等研究了成核剂 NA-11 对滑石粉填充共聚 PP 材料耐划伤性能的影响。研究发现, 加入成核剂 NA-11 降低了球晶尺寸, 增加了球晶数目, 减少了滑石粉填充 PP 材料表面的划痕深度和应力发白现象的产生。

## 2 润滑剂的影响

Xiang 等利用 Hamilton 和 Goodman 模型通过对划伤过程中破坏区域的应力情况进行分析发现, 当划伤摩擦系数增大时, 最大拉伸应力显著提高。划伤摩擦系数高的聚合物表面会出现银纹、裂缝及剥离等破坏行为。而且, 摩擦系数的提高会使塑性区域的位置表面向表面转移。因此, 如果聚合物倾向于塑性流动划伤破坏, 那么表面屈服区域的尺寸将扩大, 在表面就可能形成更严重的塑性流动划伤破坏, 导致耐划伤性能变差。

润滑剂分子的表面张力比较小, 在成型过程中能迁移到试样表面形成一个润滑剂分子的薄层, 这种表面润滑作用能够减小表面划伤摩擦系数从而提高材料的表面耐划伤性能。Chu

等通过实验证明，加入质量分数为 0.5% 的润滑剂可明显改善 PP 材料的表面耐划伤性能。聚硅氧烷和芥酸酰胺也可作为润滑剂来改善 PP 材料的耐划伤性能，且材料的冲击强度和硬度较高。

### 3 PP 分子结构

PP 是半结晶材料，每个球晶包含着无数个折叠链片晶，这些片晶从中心向四周成辐射状发散。因为短分子链形成的球晶抵抗变形的能力更强，因此耐划伤性能更好。Dasari 等对低结晶 PP 表面划伤行为的研究发现，在长链低结晶 PP 中，银纹、撕裂和脆性变形是主要的变形方式，而在短链低结晶 PP 中，楔形微裂纹和脆性变形是主要的变形方式。短链和长链 PP 分子所形成的折叠链片晶和变形机制的不同导致了短链低结晶 PP 耐划伤性能比长链低结晶 PP 更好。

对于乙烯-丙烯 (EP) 二元嵌段共聚物，分子链的长短也影响着划伤行为。主要表现为：拉伸变形的变形机制不同。长链 EP 二元嵌段共聚物的比短链 EP 二元嵌段共聚物更容易发生塑性流动变形；产生相同应变时，短链 EP 二元嵌段共聚物需要的应力更大；在低位移率时，长链 EP 二元嵌段共聚物的破裂应变大于短链，高位移率时差别不明显。因此，短链 EP 二元嵌段共聚物比长链 EP 二元嵌段共聚物更耐划伤。

### 4 共混改性

用共混改性技术改善 PP 材料的耐划伤性能是一种实际有效的方法，可以兼顾材料其他性能。

#### 4.1 PP 和其他树脂共混

德国南方化学公司与普茨塑料制品公司合作，使用一种改性纳米添加剂成功生产了耐划伤 PP/聚苯乙烯塑料合金。这种合金不仅具有高耐划伤性能而且表面均匀，手感好，合金主要应用于汽车内饰件。硅烷接枝聚乙烯也能提高 PP 树脂的耐划伤性能，且流动性和脱模性都很好。

#### 4.2 PP 和橡胶或聚烃弹性体共混

在这种共混体系中，橡胶相和 PP 基体间的较强的界面黏结对改善橡胶增韧 PP 树脂的耐划伤性能是至关重要的。因为 PP 和大多数橡胶的相容性较差，所以体系中一般都含有某种增

容剂。张祥福等采用高分子有机硅弹性体作为增容剂，滑石粉作为填料，将 PP 和橡胶共混得到的复合材料耐划伤，韧性和刚性达到了良好的平衡。另外，高密度聚乙烯和 PP 接枝物都可以作为增容剂来改善 PP 复合材料的耐划伤性能。

### 4.3 不同类型的 PP 共混

不同相对分子质量分布和结晶度的 2 种 PP 树脂共混，可以得到抗冲击性能、耐热性能和耐划伤性能都较优异的 PP 材料。Kuramoto 等将部分结晶均聚 PP、部分结晶共聚 PP、间同立构 PP、无规 PP、乙丙橡胶、黏土及其他助剂共混，得到的 PP 树脂抗冲击性能和耐划伤性能均比较优良。

### 4.4 反应性共混

在 PP 树脂体系中加入反应性增容剂可以改善材料的耐划伤性能。第一类是以过氧化物作为增容剂。Yu 等将高结晶 PP、乙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物、无机填料、有机过氧化物和交联助剂等共混，得到耐划伤性能、耐热性能、抗冲击性能优良的 PP 组合物，适用于汽车内饰件（如操作箱，托架盘等）。第二类是以含极性基团的共聚物作为增容剂。日本住友化学公司利用含酸酐的共聚物和含环氧基团的共聚物改性 PP，材料的耐热性能、抗冲击性能、耐划伤性能优良。德国巴斯夫公司采用加入硅酮树脂的方法生产出高耐划伤性能的 PP。第三类是以烯烃-金属盐作为增容剂。Smith 等以乙烯基聚烯烃-金属盐作为反应性增容剂，将 PP 与橡胶共混得到的材料耐划伤性能优良。

## 5 结语

改善高分子材料的耐划伤性需要从聚集态结构与性能的关系入手，探索新的催化剂和合成工艺，研究新的复合润滑剂体系，开发新的 PP 合金体系，应用新的改性材料（如纳米级粉末橡胶等）。此外，还需要借助计算方法（比如有限元分析法）和分子模拟等来构建数学模型进一步明确材料参数与耐划伤性能的关系，为耐划伤 PP 的开发和划伤机理的研究提供必要的依据和指导。

原载：《合成树脂及塑料》2006 年第 1 期