

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2012.09.002

低散发耐刮擦汽车内饰用聚丙烯复合材料的研制

余林华

(苏州旭光聚合物有限公司,江苏苏州 215011)

摘要:采用熔融挤出法制备了一种低散发耐刮擦汽车内饰用聚丙烯(PP)复合材料,研究了不同用量的耐刮擦剂和气味吸附剂对PP复合材料耐刮擦性能和气味散发特性的影响。结果表明,当耐刮擦剂和气味吸附剂的质量分数分别为1.5%和1%时,PP复合材料具有较优异的耐刮擦性能和低气味散发特性,且其力学性能不受影响。该复合材料已成功应用于各种汽车内饰件。

关键词:低散发;耐刮擦;聚丙烯

中图分类号:TQ322.2 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-3539(2012)09-0009-04

Polypropylene Composite with Low Emission and Scratch Resistant Used for Automobile Interior Trim

Yu Linhua

(Suzhou Sunway Polymer Co. Ltd., Suzhou 215011, China)

Abstract: The polypropylene composites with low emission and scratch resistant used for automobile interior trim were prepared by melting extrusion method, then the effects of scratch resistant agent and odor adsorbent with different content on scratch resistant property and odor emitting characteristics of the composites were studied. The results showed that, when the mass fraction of scratch resistant agent and odor adsorbent were 1.5% and 1%, the composites had excellent scratch resistance property and low odor emitting characteristics, moreover, the mechanical properties of the composites were not affected by the two agents. The composites had been used for various automobile interior trims successfully.

Keywords: low emission ; scratch resistance ; polypropylene

目前,随着汽车行业的飞速发展,轻量化、安全化、舒适化和环保是世界汽车工业发展的主要趋势,塑料及其复合材料是重要的汽车用材料,而在车用塑料中,聚丙烯(PP)以密度小、性价比高,具有优异的耐热性、刚性、耐化学药品性,易于加工成型和回收等特性在汽车上得到了广泛的应用,成为汽车用塑料中用量最大、发展速度最快的品种。

然而PP的耐刮擦性能明显较差,这一性能却是仪表板、操控台和门板表皮等汽车内部应用部件的关键性能。塑料和汽车工业正积极寻找解决方案以提高PP的耐刮擦性能。同时,耐刮擦剂本身的特性易导致PP中可挥发有机物含量过高,不能满足汽车内饰件对气味、雾化等性能的要求。因此,如何能同时解决PP的气味散发和耐刮擦问题就成为目前人们探索的主要方向与目标^[1]。

笔者采用熔融挤出法制备了低散发耐刮擦汽车内饰用PP复合材料,研究了不同用量的耐刮擦剂和气味吸附剂对复合材料耐刮擦性能、气味散发特性及力学性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原料

PP: 7033E,埃克森美孚公司;
增韧剂: 8999,杜邦中国集团有限公司;
滑石粉: 3CA,力拓集团;
相容剂: MPP,普利朗工业有限公司;
耐刮擦剂: V-Si 4042,赢创德固赛(中国)投资有限公司;
抗氧剂: 1010,168,汽巴精化(中国)有限公司;
光稳定剂: 3808,氰特化工(上海)有限公司;
气味吸附剂: PY88TQ,赢创德固赛(中国)投资有限公司。

1.2 主要设备及仪器

刮擦测试仪: Taber710型,美国Taber公司;
气候交变箱: ALPHA型,阿特拉斯工程机械有限公司;
气味试验箱: DQLH-800型,厦门德仪设备有

联系人: 余林华,主要研究方向为聚丙烯材料的复合改性
收稿日期: 2012-06-13

限公司:

高速混合机:SHR-10A型,张家港轻工机械厂;

数显冲击仪:5113型,德国Zwick/Roell集团;

万能试验机:Z020型,德国Zwick/Roell集团;

冷切粒机:LQ-60型,泰州扬子江橡塑机械有限公司;

注塑机:HTF120W1型,宁波海天塑机集团有限公司;

同向平行双螺杆混炼挤出机:L/D-36型,南京诚盟化工机械有限公司。

1.3 试样制备

将PP、增韧剂、相容剂、滑石粉和抗氧化剂等助剂按一定比例放入高速混合机中混合均匀,然后通过双螺杆挤出机挤出造粒,干燥后注塑成标准试样。

1.4 性能测试

气味散发特性测试:气味按上海大众标准PV 3900“汽车车厢内零部件气味试验”测试;冷凝值按上海大众标准PV 3015“汽车车厢内非金属材料冷凝组分的测定”测试;挥发性有机化合物(VOC)散发特性按上海大众标准PV 3341“车厢内部非金属材料对有机化合物散射性的测定”测试;

耐刮擦性能按上海大众标准PV 3952“塑料内装修零件刮擦强度试验”测试;

拉伸强度按ISO 527-2测试;

弯曲性能按ISO 178-2测试;

缺口冲击强度按ISO 179-2测试。

2 结果与讨论

2.1 耐刮擦性能

(1) 耐刮擦性能改善机理^[2]

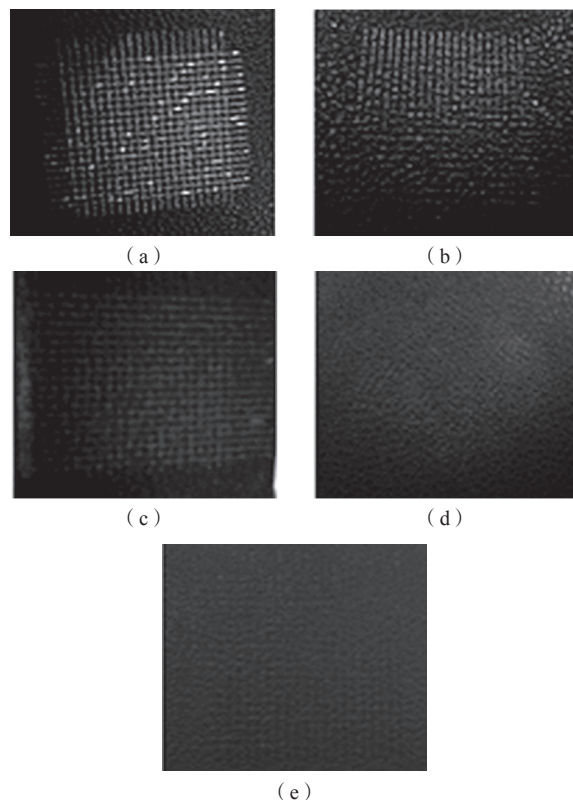
耐刮擦性能是指材料受到外力作用时,对外力的抵抗能力和形变吸收能力。而当这种抵抗能力小及这种形变吸收(产生塑性形变)不能恢复到原来状态时,材料表面就被破坏,产生划痕^[3]。材料的耐刮擦性能与材料表面的摩擦系数、表面粗糙度密切相关^[4]。改善聚合物复合材料耐刮擦性能的方法有2种^[5]:提高材料的刚性或降低材料表面的摩擦系数。摩擦系数的提高会使聚合物材料塑性区域的位置由材料次表面向表面转移。如果聚合物材料倾向于塑性流动刮擦破坏,那么表面屈服区域的尺寸将扩大,在表面就可能形成更严重的塑性流动刮擦破坏,导致耐刮擦性能变差。因此,降低PP复合材料的表面摩擦系数是提高其耐刮擦性能的有效措施。耐刮擦剂分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降低表面摩擦系数从而提高材料的表面耐刮擦性能。聚硅氧烷和芥酸酰胺可作为耐刮擦剂来改善PP的耐刮擦性能。

耐刮擦剂V-Si 4042的主要化学成分为聚二甲基硅氧烷。在成型加工过程中,其在材料表面形成一层润滑层,从而有效降低材料表面的摩擦系数,改善材料的耐刮擦性能。并且其摩尔质量较大,在材料表面能与PP大分子链相互缠结,整个分子两端相当于插入到材料表面,形成的润滑层能与PP复合材料表面紧密结合,从而使材料表面的耐刮擦性能得到很好的改善。

(2) 耐刮擦剂用量对PP复合材料性能的影响

采用大众汽车的十字划格实验对耐刮擦性能进行评判,即测试一定载荷和速率下材料在刮擦前后的色差 ΔL 值, ΔL 值越小,说明其耐刮擦性能越好。图1示出含不同用量耐刮擦剂的PP复合材料表面的刮擦现象。表1为不同用量的耐刮擦剂对PP复合材料耐刮擦性能、力学性能及气味散发特性的影响。



耐刮擦剂质量分数: a—0%; b—0.5%; c—1%; d—1.5%; e—2%

图1 含不同用量耐刮擦剂的PP复合材料表面的刮擦现象

由图1和表1可见,当不添加耐刮擦剂时,PP复合材料的耐刮擦性能很差,表面可见明显的划伤,

表 1 不同用量的耐刮擦剂对 PP 复合材料耐刮擦性能、力学性能及气味散发特性的影响

项 目	耐刮擦剂质量分数 / %				
	0	0.5	1	1.5	2
ΔL	3.2	1.4	0.8	0.6	0.5
拉伸强度 / MPa	22.5	23.8	23.4	23.8	24.5
弯曲弹性模量 / MPa	1 280	1 310	1 350	1 370	1 400
缺口冲击强度 / $\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$	22.3	22.7	23	23.4	24.1
气味 / 级	3.5	4.0-	4.0+	4.5-	4.5+
冷凝值 / mg	1.2	2.1	3.5	5.4	6.8
VOC 散发 / $\mu\text{gC} \cdot \text{g}^{-1}$	37	66	103	152	199

颜色对比明显, $\Delta L > 3$ 。随着耐刮擦剂用量的增加, 材料在刮擦前后的色差逐渐变小, 当 $\Delta L < 1$ 时, 从图 1 中不能明显分辨出颜色的变化。当耐刮擦剂质量分数超过 1.5% 时, ΔL 的变化趋于平稳, 此时材料具有较好的耐刮擦性能。

另外, 从表 1 可以看出, 随着耐刮擦剂用量的增加, PP 复合材料的拉伸强度、弯曲弹性模量和缺口冲击强度均有小幅增加, 但增幅不大。由此可知, 添加少量的耐刮擦剂, 在有效改善材料的耐刮擦性能的同时, 对力学性能的影响较小。但是, 同时可以看到, 随着耐刮擦剂用量的增加, 材料的气味散发特性有了明显的变化, 气味等级增大, 冷凝值和 VOC 散发也急剧上升。

2.2 气味散发特性

(1) 气味吸附机理^[6]

在制备 PP 复合材料的过程中, 为达到其制品所要求的性能, 往往需要加入一些矿物填料、玻璃纤维、接枝物、偶联剂、润滑剂、耐刮擦剂等其它辅助材料, 这些材料都有可能带来一些明显异常的气味, 在合成过程中未完全聚合的小分子排除不完全, 也会有一些明显气味。

笔者选用的气味吸附剂 PY88TQ, 其载体是一种由多点组成的四面体而连成的三维多孔骨架, 然后采用特殊工艺对其进行表面活化处理, 使其含有能够分解或者螯合氮氢化物、硫化物、碳氧化物及其它气味小分子的活性反应基团来达到除味目的。不仅如此, 它能长时间持续吸收气味, 当它还未被气味发生源完全耗尽时, 在增容体系下仍能被激活直接螯合低分子混合物(含氨基氮和硫化氢类功能团)。

(2) 气味吸附剂用量对 PP 复合材料性能的影响

综合考虑各种性能, 选用耐刮擦剂质量分数为 1.5% 时的 PP 复合材料配方作为气味吸附剂的对比试验。表 2 为气味吸附剂用量对 PP 复合材料气

味散发特性、力学性能和耐刮擦性能的影响。从表 2 可以看出, 随着气味吸附剂用量的增加, 材料的气味、冷凝值及 VOC 散发呈明显下降的趋势。当气味吸附剂的质量分数超过 1% 时, 对材料气味散发特性的影响已减弱。另外, 由于 PY88TQ 是一种无味的表面经过特殊化学处理的固体白色微细粉末, 大部分能够与 PP 相容, 加之含量较少, 所以对于 PP 复合材料的力学性能和耐刮擦性能影响很小, 弯曲弹性模量还略有提高, 并且没有引入重金属、卤素等。考虑到成本因素, 气味吸附剂的最佳质量分数确定为 1%。

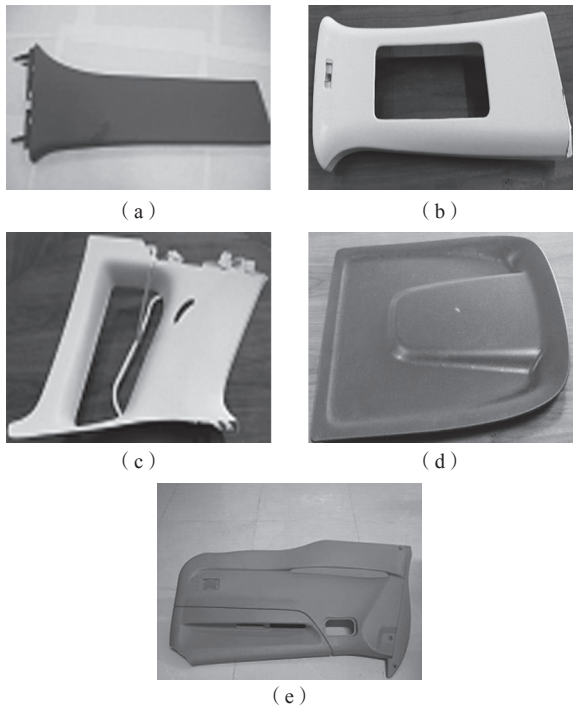
表 2 不同用量的气味吸附剂对材料气味散发特性、力学

性能及耐刮擦性能的影响

项 目	气味吸附剂质量分数 / %			
	0	0.5	1	2
气味 / 级	4.5-	4.0	3.5-	3.0
冷凝值 / mg	5.4	2.3	1.1	0.9
VOC 散发 / $\mu\text{gC} \cdot \text{g}^{-1}$	152	64	35	28
拉伸强度 / MPa	23.8	23.8	23.4	23.7
弯曲弹性模量 / MPa	1 370	1 398	1 434	1 451
缺口冲击强度 / $\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$	23.4	24.1	24.4	24.3
ΔL	0.6	0.58	0.59	0.59

2.3 应用状况

目前, 该款低散发耐刮擦 PP 复合材料已经在上海大众、一汽大众以及通用福特等车型上得到推广使用。图 2 为相应的已经推广使用的零部件。



a—大众 B 柱; b—大众 C 柱; c—大众 D 柱; d—大众座椅靠背; e—通用门板

图 2 采用低散发耐刮擦 PP 复合材料制作的部分汽车零部件

3 结论

(1) 向 PP 复合材料中添加耐刮擦助剂 V-Si 4042,可显著改善其耐刮擦性能。随耐刮擦剂用量的增加复合材料的耐刮擦性能也随之提高,当耐刮擦剂质量分数超过 1.5% 时, ΔL 的变化趋于平稳。

(2) 耐刮擦剂虽能显著改善 PP 复合材料的耐刮擦性能,但是也同时影响了复合材料的气味散发特性。而添加气味吸附剂 PY88TQ 则可以有效地解决这一问题。

(3) 当耐刮擦剂、气味吸附剂的质量分数分别为 1.5% 及 1% 时, PP 复合材料具有较优的耐刮擦性能及气味散发特性。该复合材料已成功应用于多家汽车零部件。

车用塑料中生物塑料使用比例提升

随着近几年“绿色”汽车的兴起,生物塑料的需求开始增大。由于生物塑料具有节能减重的优点,许多汽车巨头开始提高生物塑料在车用塑料中的使用比例。

除了环保方面的意义,现在汽车制造商及其供应商希望从非堆肥的生物基材料中挖掘更多的功能性特点。其中之一是能生产出更轻巧、更富成本效益的车辆。

据欧洲塑料工业协会称,从以往的经验来看,每减重 5% 平均能节省 3% 的燃料。

但是,在减重上的优势并不能完全得到保证。位于比利时的欧洲汽车制造商协会(ACEA)告诉《欧洲塑料新闻》说,有些“经典的”生物塑料,比如聚乳酸的密度高于传统的石油基塑料。ACEA 说,大豆基座椅泡沫和椅套可能还要更重一些。福特和菲亚特说,在他们的车型上使用的大豆基座椅质量和传统材质的座椅旗鼓相当。另一方面,天然纤维增强塑料,根据其所替换的材料,减重比例在 5%~15% 之间。

生物塑料不像石油基塑料那样易受石油价格波动的影响,这是传统塑料不具备的一项优点。ACEA 的发言人说:“随着原油短缺日益严重,[生物塑料]的重要性必将日益突显出来。”

然而,环境效益仍是重要的因素。欧洲塑料工业协会的发言人说:“塑料,无论使用何种原材料,都是更轻质、更富成本效益的材料。除此之外,如果生物塑料能够进一步减轻对环境的负担,那么汽车制造商将会更有兴趣使用生物塑料。”而且,制造企业也一定会对此更有兴趣。福特汽车公司的可持续发展业务战略总监 John Viera 说,减少对起伏不定的能源市场的依赖是生物塑料的又一项优点。

福特在使用大豆泡沫座椅垫后,使其供应链得以将生产环节中每年对石油的使用减少了 2300 t 以上,同时把二氧化碳排放降低了大约 9000 t。

尽管福特无法通过大豆基座椅来减轻车重,但采用了蜂窝结构的传统塑料节省了 20% 的质量,从而提高了燃油

参考文献

- [1] 严伯昌. 塑料在汽车上的应用现状与趋势[J]. 橡塑资源利用, 2007(1): 32-36.
- [2] 胡宝山,金滢,丁树岩,等. 聚丙烯耐划伤性的研究进展[J]. 合成树脂及塑料,2006(1): 67-69.
- [3] 杨波,金永华,庞承焕,等. 硅酮耐划伤剂对车用聚丙烯内饰材料性能的影响[J]. 塑料工业,2011(11): 111-114.
- [4] Jiang Hua, Browning R, Moyses A, et al. Influence of surface roughness and contact load on friction coefficient and scratch behavior of thermoplastic olefins[J]. Appl Surf Sci, 2008, 254(15): 4494-4499.
- [5] 黄晓明,孟成铭,范潇潇,等. 耐刮擦聚丙烯共混物的制备和性能研究[J]. 塑料工业,2011(11): 101-103.
- [6] 黄险波,李建军,杨波,等. 车用低 TVOC 聚丙烯材料的制备[J]. 塑料工业,2011(12): 113-115.

经济性,降低了碳排放。所有福特车型的泡沫座椅的靠背和坐垫最多含有 24% 的可再生塑料。而且,每年出产的福特汽车中,有 75% 的车型在头靠中添加了大豆泡沫,包括 2013 Fusion, F-150, Taurus 和 Explorer。

福特还在研究利用天然纤维来增强塑料,比如稻壳和椰子增强纤维。这能减少生产中对石油的使用,减轻零部件质量,同时由于在塑料中添加了长纤维,能营造出更自然的外观效果。

欧洲塑料工业协会的团队正在研究最多添加 30% 天然纤维的配方,通常可用来替换传统汽车塑料复合材料配方中的滑石或玻璃。

2010 Ford Flex 对麦秆增强塑料的首次应用,被用在了第 3 排车内储物箱中,由此每年节省了大约 9 t 的石油消耗。

福特在一些车型的车门中也使用了生物塑料。福特用一种由热带植物洋麻的纤维制成聚乙烯复合材料取代石油基材料,并应用于新款 Escape 的车门垫板。这种名为 Lignotock 的材料含 15% 酚醛热固性塑料和 85% 木质纤维,比传统玻璃增强热塑性塑料更轻,消声效果更好。

另一家汽车巨头丰田汽车集团也通过使用生物塑料把生产零部件的二氧化碳排放量减少了 20%。(中聚网)

国内首款低密度聚乙烯树脂专用料诞生

日前,上海石化 Q281D 高压低密度聚乙烯(PE-LD)新产品通过上海市食品药品包装材料测试所权威检测,符合国家食药监局颁布的国家药品包装膜、袋材料标准。这标志着国内首款可安全使用于医药包装的 PE-LD 树脂专用料在上海石化诞生,并可以实现工业化生产。

据了解,在国家药品包装膜、袋材料标准中,对聚乙烯材料的检测标准包括外观、阻隔性能、力学性能、重金属含量等,其中最重要的标准是正己烷溶出物。由上海石化塑料部 2 号聚乙烯装置生产的 Q281D PE-LD 产品所制成的薄膜的正己烷溶出物为 24 mg,低于国家药品包装膜、袋材料标准值 30 mg。(色母粒网)