

车用聚丙烯内饰材料耐划伤性能研究

杨 波 李永华 庞承焕 罗忠富

(金发科技股份有限公司, 广州 510520)

摘要 采用衰减全反射红外光谱(ATR)研究酰胺类耐划伤剂在车用聚丙烯(PP)耐划伤内饰材料表面和内部的含量分布。ATR及十字划格实验结果表明,酰胺耐划伤剂能有效地迁移到材料表面,降低表面摩擦系数,且酰胺耐划伤剂在材料表面和内部的分布有所差异。ATR及扫描电子显微镜(SEM)证明车用PP耐划伤内饰材料呈皮芯结构,未加入耐划伤剂的试样表层受到严重划伤,出现了粘滑现象,而加入酰胺耐划伤剂的试样划痕深度较浅。当耐划伤剂质量分数超过2%时材料的耐划伤性能得到提高,划伤前后的色差 $\Delta L < 1$,该PP耐划伤内饰材料已成功用于各种汽车内饰件。

关键词 耐划伤 聚丙烯 汽车 内饰件 衰减全反射红外光谱

聚丙烯(PP)由于具有成本低、质轻、强度高、耐化学性能好、加工工艺性好、易回收等优点,近十年来在汽车工业上的应用剧增,已成为汽车用塑料中用量最多的品种。汽车材料中的PP内饰材料是PP改性材料中要求最高的,如汽车内饰中的仪表板材料有如下要求:较好的流动性、优良的刚韧平衡、低收缩率、低散发性、美观及良好的手感等^[1]。其中美观方面要求之一为PP内饰材料要具有良好的耐划伤性能。对于汽车内饰注塑件,各塑料零部件在生产、运输及使用过程中,不可避免会受到硬物的碰擦,如乘客指甲、鞋子、钥匙等硬物的划伤,从而影响了材料的美观性能。由于PP材料自身表面硬度相对较低,加入弹性体和滑石粉改性后,其耐划伤性能变差,必须通过加入耐划伤剂等方法来提高材料的耐划伤性能^[2-3]。耐划伤剂是一类能降低材料表面摩擦系数的功能助剂,主要包括酰胺类、硅酮类、聚四氟乙烯等。

近年来,国内外学者对材料的划伤机理做了大量的研究^[6-8],对划伤诱导的材料破坏进行了定量评估和测定。但在实际工程应用中,耐划伤剂对材料耐划伤性能的作用效果的研究较少,笔者采用衰减全反射红外光谱(ATR)分析了耐划伤剂在车用PP耐划伤内饰材料表面和内部的分布状况,用扫描电子显微镜(SEM)观察了添加耐划伤剂前后车用PP内饰材料注塑件划痕表面和横截面的微观形貌,同时通过十字划格测试方法对材料的耐划伤性能进行了评估。

1 实验部分

1.1 主要原材料

共聚PP: HHP6, 中国石油化工股份有限公司茂

名分公司;

乙烯-辛烯共聚物(POE): ENGAGE8150, 陶氏化学工业有限公司;

滑石粉: 广西桂林桂广滑石粉有限公司;

酰胺耐划伤剂: 市售;

抗氧剂: B225, 瑞士汽巴精细化学有限公司。

1.2 主要设备、仪器

高速混合机: SHR-100A型, 江苏联冠科技发展有限公司;

双螺杆挤出机: SHJ-30型, 南京瑞亚高聚物装备有限公司;

注塑机: B-920型, 浙江海天注塑机有限公司;

SEM: ESEM XL-30型, 荷兰FEI电子光学有限公司;

耐划伤仪: 430P型, 德国Erichsen公司;

测色仪: ColorQuest XE型, Hunter Lab公司;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪: TENSOR 27型, 德国Bruker公司;

千分计: ID-C112XBS型, 日本Mitutoyo公司。

1.3 试样制备

按一定比例称量原料,用高速混合机混合均匀,然后在190~220℃条件下在双螺杆挤出机中挤出造粒,粒料在80℃烘箱中干燥3h,在210~220℃条件下注塑成标准试样。

1.4 性能测试

材料十字划格耐划伤性能按德国大众汽车公司内饰件耐划伤标准PV 3952测试;

划伤后取一段划痕试样板,用液氮进行脆断、喷

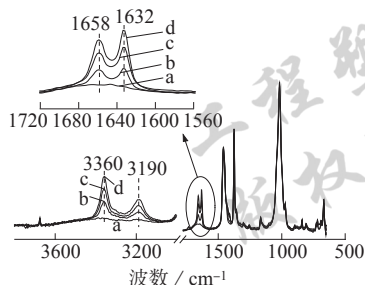
金后用 SEM 观测划痕断面和表面微观形貌并拍照;

采用 ATR 技术测试试样板的表面和内层,确保测试表面平整,测试时对试样加载恒定的力。晶体类型为 ZnSe,扫描时间为 1 min,分辨率为 4 cm^{-1} 。

2 结果与讨论

2.1 ATR 分析

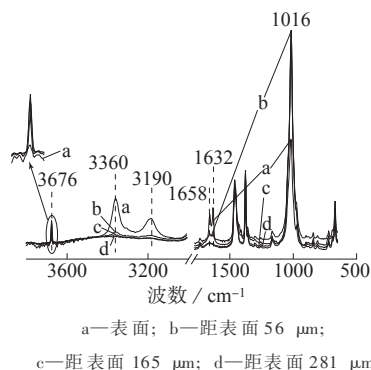
ATR 是材料表面定性和定量测试中重要手段之一,其克服了热压法和 KBr 压片法制样的局限性,最大限度地保留了试样原有的性质。ATR 可以获得试样表面几微米~十几微米深度的信息^[9]。笔者在原车用 PP 内饰材料配方中分别添加质量分数为 1%、2%、3% 的酰胺耐划伤剂制备了耐划伤 PP 内饰材料,然后对其表面进行了 ATR 分析,如图 1 所示。从图 1 可以看到,3360、3190、1658 和 1632 cm^{-1} 是酰胺基团的特征吸收峰。随着耐划伤剂用量的增加,这些特征峰的强度也逐渐增大,即在材料表面富集的酰胺基团浓度增大。由于酰胺能显著降低 PP 的表面摩擦系数,当其在材料表面浓度未达到饱和状态时,浓度越大,材料表面摩擦系数越小,材料的耐划伤性能越好。



耐划伤剂质量分数: a—0; b—1%; c—2%; d—3%

图 1 不同用量耐划伤剂改性 PP 内饰材料表面的 ATR 谱图

图 2 是添加质量分数为 3% 的耐划伤剂后 PP 内饰材料表面及内层的 ATR 谱图。



a—表面; b—距表面 56 μm ;

c—距表面 165 μm ; d—距表面 281 μm

图 2 酰胺类耐划伤剂改性 PP 内饰材料表面及内层的 ATR 谱图

从图 2 可以看到,材料的表层和内层的组成并不相同,表层含有的酰胺基团浓度较高。距表面 56

μm 处,酰胺基团的浓度已经较低;而在离表层 165 μm 处,已检测不到酰胺基团的存在。可见,在 PP 内饰材料中添加酰胺耐划伤剂后,酰胺大部分已迁移到材料的表面,起到润滑材料表面、降低材料表面摩擦系数的作用,使得材料的耐划伤性能得到提高。此外,谱图中 3676 和 1016 cm^{-1} 处是滑石粉的特征吸收峰。在表层处,滑石粉的特征吸收峰对应的强度很低,即滑石粉在表层的含量很低,表层主要为 PP,而随着深度的增加,滑石粉的含量增大,且吸收峰强度几乎相同。这说明,当离表层一定深度后,滑石粉在材料中的含量是相同的,材料呈现明显的皮芯结构^[10]。耐划伤材料脆断断面的 SEM 照片也证实了这一结构,如图 3 所示。皮层厚度为 10 μm 左右,皮层内很少有滑石粉存在。

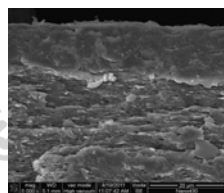
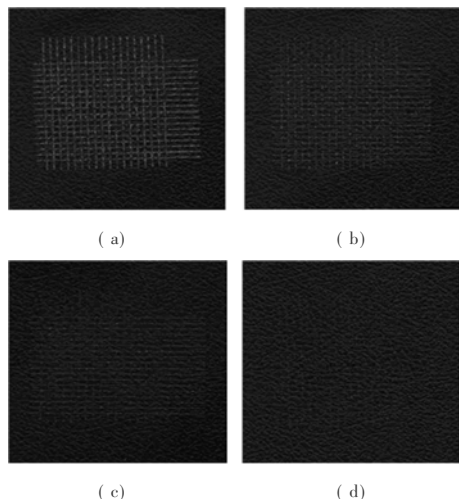


图 3 PP 耐划伤内饰材料断面 SEM 照片

2.2 耐划伤剂用量对材料耐划伤性能的影响

车用 PP 内饰材料的耐划伤性能通常采用十字划格实验和五指刮擦实验进行评价,即采用规定直径的针头、在设定载荷和一定的速度下对材料进行模拟划伤操作,然后通过分光光度计或肉眼对划伤前后材料发白的情况进行评估和判定。材料表面的耐划伤性能与材料表面的摩擦系数、粗糙度密切相关^[11-12]。图 4 和图 5 是不同用量耐划伤剂对车用 PP 内饰材料耐划伤性能的改善效果。



耐划伤剂质量分数: a—0; b—1%; c—2%; d—3%

图 4 耐划伤剂对材料表面耐划伤性能的改善(DN20 皮纹)

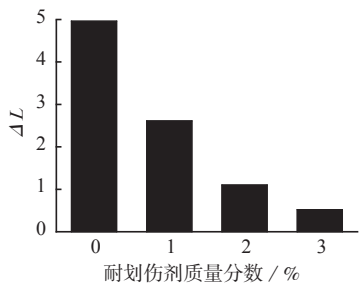
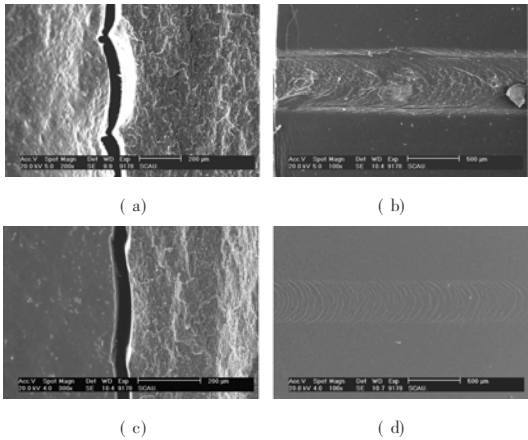


图5 耐划伤剂用量对材料 ΔL 的影响(DN20 皮纹)

从图4a和图5可以清晰地看到,未添加耐划伤剂时,材料表面被明显地划伤,划痕发白程度严重,划伤前后材料的色差 ΔL 为4.96。加入耐划伤剂后,酰胺类物质在材料表面起到润滑作用,使得表面摩擦系数降低,材料的耐划伤性能得到提高。从图4和图5可以看出,随着耐划伤剂用量的增加,材料划伤前后的色差逐渐减小,当耐划伤剂质量分数为3%时, ΔL 降低到0.52,肉眼已看不到划痕发白现象(一般来说, $\Delta L < 1$ 时,划痕发白情况不明显)。

当PP内饰材料被严重划伤时,容易出现粘滑现象。即在针头向前划动的过程中,针头除了受到材料给予的静摩擦力外,由于材料在正压力作用下受到挤压、变形,并粘附在针头周围,因此针头还受到材料粘附的堆积摩擦力。由于未添加耐划伤剂的材料表面摩擦系数较大,针头克服这两个摩擦力向前推进时,针头在划动过程中受到的阻力很大,容易将粘附在针头表面的材料移除,材料移除后,针头受到的摩擦力减小,但又伴随着下一次材料的粘附,如此不断循环使得材料表面完全被破坏。图6是车用PP内饰材料划痕断面和表面的SEM照片。



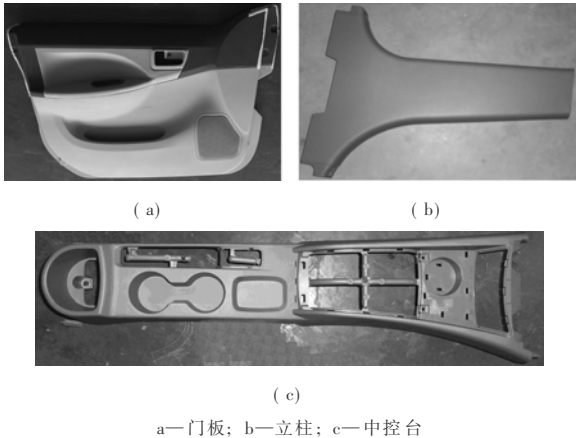
a—未添加耐划伤剂内饰材料划痕横截面;
b—未添加耐划伤剂内饰材料划痕表面;
c—添加质量分数为3%耐划伤剂内饰材料划痕横截面;
d—添加质量分数为3%耐划伤剂内饰材料划痕表面

图6 车用PP内饰材料划痕断面和表面的SEM照片

从图6b可以看到划痕存在严重的粘滑现象^[13]。粘滑现象的另一结果是导致体系中滑石粉等填料的外露,导致划痕严重发白。从前面讨论可知,注塑试样的皮层厚度大约为10 μm 左右,皮层内很少有滑石粉存在。而从图6a中可以看到划痕已经深入到距表层约80 μm 左右的地方,内层的滑石粉随着针头对材料的移除而显露在划痕中。当在内饰材料中添加质量分数为3%的耐划伤剂后,材料表面的摩擦系数减小。从图6c、6d中可以看到,划痕没有出现粘滑移除现象,针头在材料表面的划动较为平稳,划痕成“鱼纹”状^[14];而且划痕的深度也较浅,不足10 μm ,划痕SEM照片中并没有观察到滑石粉外露的现象。由此可见,添加耐划伤剂,降低材料表面摩擦系数可以有效地减少和消除粘滑现象的产生,保护材料表层不受破坏,从而提高车用PP内饰材料的耐划伤性能。

3 应用实例

基于以上研究,研制出的耐划伤材料满足大众、通用、福特等欧美汽车和自主品牌主机厂的耐划伤标准。材料在欧美和自主品牌主流车型内饰件,如仪表板、门板、立柱、中控台等部件上已被成熟采用,如图7所示。



a—门板; b—立柱; c—中控台

图7 PP耐划伤材料应用于部分汽车内饰零部件照片

4 结论

(1) ATR 光谱表明,酰胺类耐划伤剂在材料的表层和内层的含量并不相同。表层含有的酰胺基团浓度较高,但距表面56 μm 处,酰胺基团的浓度已经较低;而在离表层165 μm 处,已检测不到酰胺基团的存在。

(2) ATR 光谱和 SEM 照片证实,车用PP内饰材料呈皮芯结构,皮层厚度约10 μm 左右,且皮层内很少有滑石粉存在。

(3) 添加酰胺类耐划伤剂能够降低材料的 ΔL , 可以有效地减少和消除粘滑现象, 从而提高车用 PP 内饰材料的耐划伤性能, 满足汽车内饰件对耐划伤的应用要求。

参考文献

- [1] 赵敏. 改性聚丙烯新材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2010: 289-317.
- [2] Dennis S. Ionomer modified polypropylene compound for superior scratch performance, low blushing and molded in color with controllable gloss: US, 2006/0020086 A1[P]. 2006-01-26.
- [3] Hadal R, Dasari A, Rohmann J, et al. Susceptibility to scratch surface damage of wollastonite and talc containing polypropylene micrometric composites[J]. Materials Science and Engineering A, 2004, 380(1-2): 326-339.
- [4] Chu J, Rumao L, Coleman B. Scratch and mar resistance of filled polypropylene materials[J]. Polymer Engineering and Science, 1998, 38(11): 1906-1914.
- [5] Xiang C, Sue H J, Chu J. Roles of additives in scratch resistance of high crystallinity polypropylene copolymers[J]. Polymer Engineering and Science, 2001, 41(1): 23-31.
- [6] Weon J I, Song Siyong, Choi K Y, et al. Quantitative determination of scratch-induced damage visibility on polymer surfaces[J]. Journal of Material Science, 2010, 45(10): 2649-2654.
- [7] Jiang Han, , Browning R, Hossain M M, et al. Quantitative evaluation of scratch visibility resistance of polymers[J]. Applied Surface Science, 2010, 256(21): 6324-6329.
- [8] Weon J I, Cho I H, Song Siyong, et al. Quantitative evaluation of scratch-induced damage on polymer surfaces using a colorimetric analysis[J]. Macromolecular Research, 2010, 18(6): 610-613.
- [9] 薛奇. 高分子结构研究中的光谱方法[M]. 北京: 高等教育出版社, 1995: 102-108.
- [10] Yu Xiaofeng, Wu Hong, Li Jiang, et al. Structure and property of injection-molded polypropylene along the flow direction[J]. Polymer Engineering and Science, 2009, 49(4): 703-712.
- [11] Jiang Han, Browning R, Moysé A, et al. Influence of surface roughness and contact load on friction coefficient and scratch behavior of thermoplastic olefins[J]. Applied Surface Science, 2008, 254(15): 4494-4499.
- [12] Wong M, Moysé A, Lee F, et al. Study of surface damage of polypropylene under progressive loading[J]. Journal of Materials Science, 2004, 39(10): 3293-3308.
- [13] 李永华, 杨波, 杨燕, 等. 车用聚丙烯复合材料耐划伤性能及黏滑现象[J]. 塑料工业, 2010, 38(8): 79-81.
- [14] Jiang Han, Browning R, Sue H J. Understanding of scratch-induced damage mechanisms in polymers[J]. Polymer, 2009, 50(16): 4056-4065.

STUDY OF SCRATCH RESISTANCE PROPERTY OF POLYPROPYLENE INTERIOR MATERIAL FOR AUTOMOBILE

Yang Bo, Li Yonghua, Pang Chenghuan, Luo Zhongfu

(Kingfa Sci & Tech Co. Ltd., Guangzhou 510520, China)

ABSTRACT The content distribution of amide anti-scratch agent on the surface and in the internal of polypropylene scratch-resistance interior material for automobile was investigated by attenuated total reflection infrared spectrum(ATR). The results of ATR and cross cut test showed that the anti-scratch agent could migrate to the surface of material effectively and decreased the coefficient of skin friction, while the content distribution of amide anti-scratch agent on the surface was different from the internal. The ATR and Scanning Electron Microscope (SEM) confirmed that the skin-core morphology of polypropylene interior material. The skin of sample, with the "stick-slip" phenomenon, was damaged seriously without adding anti-scratch agent, but the scratch scar depth of sample with adding anti-scratch was shallow. When the mass fraction of anti-scratch agent was more than 2%, the scratch resistance of material was improved and the color difference ΔL between before-scratching and after-scratching was smaller than 1. The polypropylene scratch-resistance interior material had been applied to automobile interior parts.

KEYWORDS scratch resistance, polypropylene, automobile, interior part, attenuated total reflection infrared spectrum

沙伯聚碳酸酯做出透明安全门

沙伯公司旗下的建筑安全产品公司日前生产出全透光铝合金建筑安全门。新产品采用沙伯聚碳酸酯(PC)透明板材为原料。该安全门可以应对飓风和龙卷风,用于应急避难所、公用事业控制设施、紧急救援中心等。经过专业机构测试,透明门能够承受最高风速为 225 m/h(飓风)和 250 m/h(龙卷风)的模拟风力。(芳)

日本用塑料瓶研制辐射探测仪

日本研究人员利用回收饮料瓶的塑料制成能够测知辐射的传感器,可用于辐射探测仪,有望让成本下降 90%。

京都大学助理教授与帝人公司合作研究,设计出一种以聚对苯二甲酸乙二酯(PET)材料制成的传感器,可用于制造小型辐射探测仪和较大型号的辐射值读数测量仪。PET 广泛用于塑料饮料瓶。研究人员利用饮料瓶制成一种塑料树脂,发现这种材料遭到辐射时会发出荧光,且强度好、柔韧、成本低,可用作辐射探测仪中的传感器。

当前,日本市场上传感器原材料大多从法国圣戈班公司进口,价格较贵。帝人公司公关部估计,传感器售价大约 1 万日元(约合 130 美元),比市场现有产品便宜 90%,最早会在 9 月供应一些政府部门和企业。(工程塑料网)