

耐划伤车用聚丙烯材料的研制及应用

陈延安¹ 杨波¹ 周英辉¹ 程文超¹ 黄小翰² 陈晓峰² 李永华¹ 罗忠富¹

(1. 金发科技发展有限公司, 广州 510520; 2. 泛亚汽车技术中心有限公司, 上海 201201)

摘要 研究了耐划伤剂、滑石粉粒径对聚丙烯(PP)材料耐划伤效果与力学性能的影响,通过测试划伤前后的色差来评价耐划伤剂对材料的耐划伤效果。结果表明,耐划伤剂增加了材料的表面润滑性;采用小粒径滑石粉改性材料的耐划伤性能优于采用大粒径滑石粉改性的材料。利用耐划伤 PP 开发出的汽车内饰件被成熟应用于通用 NGS308 车型。

关键词 耐划伤 聚丙烯 汽车 内饰件

随着汽车行业的日益发展壮大及汽车消费需求的增加,对汽车材料的要求也越来越高,特别是外观性能的要求不断提高。目前汽车内外饰件大多采用聚丙烯(PP)或其改性材料。但是 PP 材料的耐划伤性能很差,内外饰件在使用、装配、运输过程中极易发生碰撞而导致碰撞部位颜色发白,影响产品外观。现在,不同的汽车厂家已经制定了不同的耐划伤标准来规范材料的耐划伤性能。如福特、通用、大众等汽车厂家对汽车内饰件均有耐划伤性能的要求。

近年来,国内外学者纷纷考察各种因素对 PP 耐划伤性能的影响^[1-5]。影响耐划伤性能的因素很多,如 PP 的结晶性能^[6]、填料^[7-9]、润滑剂、增韧剂等。J. Chu 等^[10-11]研究了滑石粉填充 PP 的表面耐划伤性能,结果表明,添加质量分数 0.5% 的润滑剂可明显改善材料的耐划伤性能。Y. H. Yu 等^[12]用高结晶的 PP 与(乙烯/ α -烯烃)共聚物、填料、过氧化物和交联剂等一起共混,制得了耐划伤性优良的改性 PP 材料,适用于汽车内饰件。笔者研究了自制耐划伤剂对滑石粉填充 PP 耐划伤性能的影响,深入分析了划痕现象与耐划伤性能之间的关系,并研究了滑石粉粒径对材料划伤性能及力学性能的影响。基于研究结果,笔者开发出符合通用汽车耐划伤要求的内饰用材料,达到国际水平,并在材料国产化中被大量应用。

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;

耐划伤剂: 自制;

抗氧剂: B225, 瑞士汽巴精细化学有限公司。

1.2 仪器、设备

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;

二次元测距仪: 东莞源兴光学仪器有限公司;

扫描电子显微镜(SEM): ESEM XL-30 型, 荷兰 FEI 电子光学有限公司;

耐划伤仪: 430P, 德国 Erichsen 公司;

熔体流动速率(MFR)仪: MF003 型, 德国 Zwick 公司;

测色仪: ColorQuest XE, 美国 HunterLab 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, 然后利用双螺杆挤出机在 190~220℃下挤出造粒, 粒料在 80℃烘箱中干燥 3 h, 在 210~220℃下注塑成标准试样。

1.4 性能测试

拉伸强度按 ISO 527-1993 测试; 缺口冲击强度按 ISO 180-2000 测试; 弯曲性能按 ISO 178-2001 测试; MFR 按 ISO 1133-2005 测试。

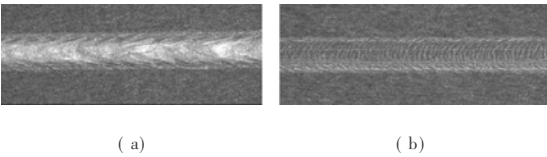
划伤性能在 10 N 载荷和一定的划伤速率下测试, 十字划格耐划伤性能按美国通用汽车公司内饰件耐划伤标准 GMW 14688-2007 进行。

对划痕样板喷金后利用 SEM 观察并拍照。

2 结果与讨论

2.1 耐划伤剂对材料耐划伤性能的影响

图 1 示出加入耐划伤剂前后材料表面划伤后得到的划痕照片。由图 1 可以清晰地看到, 未添加耐划伤剂时, 划痕表面出现严重的屈服变形, 材料在针



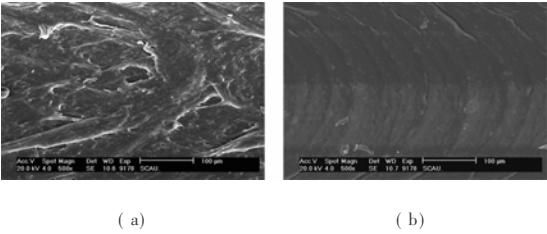
a—未加耐划伤剂；b—加入质量分数 5.0% 的耐划伤剂
图 1 耐划伤剂对材料划痕表面的影响(划伤方向从右至左,放大 160 倍)

头划过时被拉出,产生大量明显的波浪条纹,且划痕颜色明显发白,耐划伤性能非常差。加入质量分数 5.0% 的耐划伤剂后,材料划痕表面平整,屈服变形减少,波浪条纹平缓,颜色发白不明显。这是由于耐划伤剂向材料表面迁移,在材料表面形成一个富集润滑剂的薄层,该润滑层能够有效降低材料表面的摩擦因数,从而提高材料的耐划伤性能。

通过仔细观察划痕的破坏效果,可以看到两种破坏形式:一种为位移型破坏(针头中心在材料表面划过时,受力的部分与基体发生了滑移);一种为拉伸型破坏(靠近针头边缘的材料也随针头划动而产生形变,被拉伸)。

2.2 划痕的微观形貌

图 2 示出划痕表面的 SEM 照片。由图 2 可以看出,未添加耐划伤剂时,划痕表面十分粗糙,部分材料随着划针的移动而产生位移,材料发生严重破坏。而加入质量分数 5.0% 的耐划伤剂后,划痕表面比较平滑,只有在划针边缘处产生了一些微小的裂缝。可见,耐划伤剂的加入大大降低了材料表面的摩擦因数,使得划针对材料的破坏降低。



a—未加耐划伤剂；b—加入质量分数 5.0% 的耐划伤剂
图 2 划痕表面的 SEM 照片

2.3 耐划伤剂用量对材料耐划伤性能和力学性能的影响

耐划伤性能采用通用汽车的标准来进行评判,即测试一定载荷和速率下,材料在划伤前后的色差 ΔL 。图 3 示出耐划伤剂用量对材料耐划伤性能的影响。由图 3 可见,当不添加耐划伤剂时,材料的耐划伤性能很差, $\Delta L > 5$ 。随着耐划伤剂用量的增加,材料在划伤前后的色差逐渐变小,当 $\Delta L < 1$ 时,人的肉眼不能明显分辨出颜色的变化。因此,当耐划

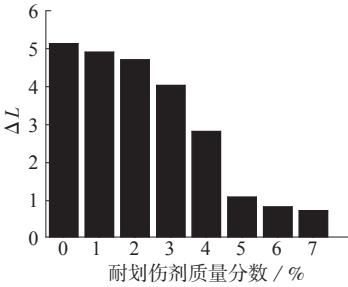


图 3 耐划伤剂用量对材料耐划伤性能的影响

伤剂质量分数为 5.0% 时(此时 $\Delta L < 1$),材料的耐划伤性能得到明显改善。

表 1 列出耐划伤剂用量对材料力学性能的影响。从表 1 可以看出,随着耐划伤剂用量的增加,材料的拉伸强度、弯曲强度及弯曲弹性模量均呈下降趋势,但降幅很小。材料的缺口冲击强度则有小幅增加。由此可知,添加少量的耐划伤剂,能有效改善材料的耐划伤性能,同时对力学性能的影响较小。

表 1 耐划伤剂用量对材料力学性能的影响

项目	耐划伤剂质量分数 / %					
	0	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0
拉伸强度 / MPa	21.6	21.0	20.9	20.7	20.6	20.8
缺口冲击强度 / $\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$	31.2	34.0	33.1	33.5	34.0	33.0
弯曲强度 / MPa	31.5	31.2	31.3	31.1	30.8	30.9
弯曲弹性模量 / MPa	1907	1890	1863	1869	1871	1850
MFR / $\text{g} \cdot (10 \text{ min})^{-1}$	12.6	12.4	12.8	12.7	12.6	13.0

2.4 滑石粉粒径对材料耐划伤性能及力学性能的影响

在受到刮擦力时,材料表层的聚合物基体被破坏,内层的填充物外露,是材料耐划伤性能差的根本原因。滑石粉填充改性 PP 在刮擦过程中,滑石粉在外力作用下暴露或被拉出材料基体,从而导致光在其表面发生折射和散射,产生色差。

表 2 列出添加质量分数 4.0% 的耐划伤剂时,不同粒径的滑石粉对材料耐划伤性能及力学性能的影响。由表 2 可知,滑石粉粒径越小,材料的耐划伤性能越好,同时力学性能也越好。这是由于滑石粉粒径减小可增大滑石粉与 PP 基体的接触面积及结合力,进而降低受力过程中滑石粉外露的程度,降

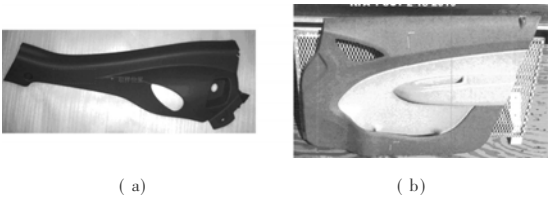
表 2 滑石粉粒径对材料耐划伤性能及力学性能的影响

项目	滑石粉粒径 / μm			
	37	10	4.2	2.6
ΔL 值	2.2	1.4	1.1	0.9
拉伸强度 / MPa	19.6	19.8	20.6	21.2
缺口冲击强度 / $\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$	25.9	28.6	34.0	35.3
弯曲强度 / MPa	28.7	28.9	30.8	31.0
弯曲弹性模量 / MPa	1790	1830	1891	1980
MFR / $\text{g} \cdot (10 \text{ min})^{-1}$	11.6	12.1	12.6	13.1

低对光的折射和散射, 减弱了材料的发白现象。

3 应用情况

基于以上数据, 选用 4.2、2.6 μm 的滑石粉, 添加质量分数 3.0% ~ 5.0% 的耐划伤剂, 研制出符合通用汽车内饰件标准的材料。笔者研制的耐划伤材料与国际上其它厂家的同类材料性能相当, 并满足通用汽车对耐划伤性能的要求($\Delta L < 1.5$)。表 3 列出笔者研制的耐划伤 PP 材料与同类进口材料的性能对比。目前, 该材料已在通用汽车的首款自主设计车型——新赛欧(NGS308) 的门板、立柱(实物照片见图 4) 和中控台等部件上被成熟采用。



a—立柱; b—门板

图 4 NGS308 立柱、门板实物照片

表 3 自制材料与同类进口材料的性能对比¹⁾

项目	自制材料	A	B	C	D
拉伸强度 /MPa	19.0	17.0	20.9	20.6	18.0
缺口冲击强度 /kJ · m ⁻²	25.0	30.0	21.0	25.0	27.0
弯曲强度 /MPa	32.0	28.0	32.0	30.8	30.9
弯曲弹性模量 /MPa	1 950	1 780	2 100	1 971	1 870
MFR/g · (10 min) ⁻¹	19.5	17.5	22.5	20.1	19.0
ΔL 值	0.8	0.7	1.3	1.0	1.4

注: 1) A、B、C、D 为市售进口材料。

4 结论

(1) 添加质量分数 5.0% 的耐划伤剂后, 材料划痕表面波浪纹平缓, 材料耐划伤性能得到改善。

(2) 耐划伤剂的加入使得材料表面的摩擦因数降低, 材料的耐划伤性能变好, 材料由于划针移动产生滑移的现象减轻。添加质量分数 5.0% 的耐划伤剂可以显著降低改性 PP 划痕的 ΔL 值。

(3) 添加小粒径的滑石粉能提高材料的耐划伤性能及力学性能。

(4) 所研制的耐划伤 PP 材料的性能与市售其它进口材料的性能相当。该材料已在新赛欧(NGS308) 的门板、立柱和中控台等部件上得以成熟应用。

参考文献

[1] Mcenbill C S, Cerra B T, Scott P, et al. Scratch-resistant polypropylene composition: US, 6967225[P]. 2005-11-22.

[2] Sharma A H. Scratch resistant polyolefins: US, 2006/0009554A1 [P]. 2006-01-12.

[3] 张祥福, 汪勇, 周文. 一种耐划痕滑石粉填充聚丙烯组成及制备方法: 中国, 1580115[P]. 2005-02-16.

[4] Dennis S. Ionomer modified polypropylene compound for superior scratch performance, low blushing and molded in color with controllable gloss: US, 2006/0020086A1[P]. 2006-01-26.

[5] Hagen E, Torgersen U, Rohaczek G. Polyolefin with improved scratch resistance and process for producing the same: US, 2006/0052541A1[P]. 2006-03-09.

[6] Dasari A, Rohrmann J, Misra R D K. Atomic force microscopy of scratch damage in polypropylene[J]. Mater Sci Technol, 2002, 18 (1): 227 - 236.

[7] Hadal R, Dasari A, Rohrmann 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.

[8] Dasari A, Rohrmann J, Misra R D K. On the scratch deformation of micrometric wollastonite reinforced polypropylene composites[J]. Materials Science and Engineering A, 2004, 364 (1 - 2): 357 - 369.

[9] Wong M, Moyse A. Study of surface damage of polypropylene under progressive loading [J]. Journal of Materials Science, 2004, 39 (10): 3293 - 3308.

[10] Chu J, Rumao L, Coleman B. Scratch and mar resistance of filled polypropylene materials[J]. Polymer Engineering and Science, 1998, 38 (11): 1906 - 1914.

[11] 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.

[12] Yu Y H, Whang T W, Song Y B, et al. Polypropylene resin composition: US, 6590038[P]. 2003-07-08.

DEVELOPMENT AND APPLICATION OF SCRATCH RESISTANT
POLYPROPYLENE FOR AUTOMOBIL

Chen Yan'an¹, Yang Bo¹, ZhouYinghui¹, Cheng Wenchao¹, Huang Xiaohan², Chen Xiaofeng², Li Yonghua¹, Luo Zhongfu¹
(1. KingFa Sci. & Tech. Co. Ltd., Guangzhou 510520, China; 2. Pan Asia Technical Automotive Center Co. Ltd., Shanghai 201201, China)

ABSTRACT The effect of scratch resistant agent and diameter of talc in talc-filled polypropylene blend on scratch effect and mechanical properties are investigated. The scratch resistance of samples is measured via the color difference. The results indicate that the scratch resistant agent improves surface lubricity of polypropylene samples. The smaller diameter talc enhances visual scratch resistance of polypropylene blends remarkably. Base on the conclusion, product is applied to automobile interior trim parts of NGS308.

KEYWORDS scratch resistance, polypropylene, automobile, interior trim part