

硅酮耐刮擦剂对车用 PP 复合材料性能的影响

袁海兵

(广州市聚赛龙工程塑料股份有限公司, 广州 510945)

摘要: 研究了三种不同牌号的硅酮耐刮擦母粒对聚丙烯 (PP) 复合材料的物理力学性能和耐刮擦性能的影响, 采用 3D 激光扫描共聚焦显微镜 (CSLM) 对划痕表面形貌、截面形貌进行观察和 3D 模拟。结果表明, 硅酮母粒降低了材料的强度、刚性和表面硬度, 而且洛氏硬度和拉伸强度有一致的变化关系。划痕横截面积与 ΔL 值有一定的对应关系, 都可以作为评价材料耐刮擦性的指标。通过 CSLM 的 3D 模拟图可以定性评价材料的耐刮擦性。

关键词: 硅酮母粒; 车用聚丙烯复合材料; 耐刮擦

中图分类号: TQ32 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2017)09-0120-05

Effect of Silicone Anti-scratch Agent on Properties of Polypropylene Composites of Automobile

Yuan Haibing

(Super Dragon Engineering Plastic Co., Ltd., Guangzhou 510945, China)

Abstract: The effects of three kinds of silicone masterbatch on the physical and mechanical properties and scratch resistance of polypropylene composites were studied. CSLM was used to observe the surface morphology and cross section morphology of scratch and 3D simulation. The results showed that the strength, rigidity and surface hardness of the composites decreased with the addition of the silicone masterbatch, however there was a consistent relationship between the Rockwell hardness and tensile strength. The cross-sectional area and the ΔL values of scratch that were used for evaluation index of scratch resistant had a certain relationship. The scratch resistance of the material could be evaluated qualitatively by means of 3D CSLM simulation.

Keywords: silicone masterbatch; automobile polypropylene composite; scratch resistance

聚丙烯 (PP) 作为五大通用塑料之一, 具有密度低、耐化学品性能优异、物理力学性能均衡和易于回收等特点, 在家电、汽车领域得到非常广泛的应用, 特别是在汽车工业中, 已成为汽车塑料中用量最大的种类^[1-3], 被大量应用于汽车保险杠、仪表板、门板等部件, 但是 PP 材料耐刮擦性能较差, 从而导致 PP 部件在生产、运输及使用过程中, 受到硬物的碰擦后, 产生应力发白或表面划痕影响材料的美观^[4-6]。

提高 PP 材料的表面耐刮擦性能是一个重要的研究课题。国内外的汽车厂家对汽车内饰件提出了不同的耐划伤性能测试方法和标准^[7-8], 普遍采用的是五指刮擦法和十字划格测试 ΔL 法等。这些测试评价划伤性能的方法只是对耐划伤性能的好坏进行简单的定量评价, 而不能全面定量地评估材料的耐划伤性能^[9]。现有的研究文献中大多采用电子扫描显微镜 (SEM) 对划痕进行形貌观察和评价, 笔者创先采用 3D 激光扫描共聚焦显微镜 (CSLM) 对划痕表面形貌、截面形貌进行观察, 通过测试划痕截面的宽度、深度来评估材料的耐刮擦性能。

1 实验部分

1.1 原材料

共聚 PP: EP548R, 中海壳牌石油化工有限公司;

滑石粉: KCM-6300, 辽宁北海实业集团;

硅酮耐刮擦母粒: 载体为 PP 树脂, 其有效成分有机聚硅氧烷的质量分数为 50%, 有机聚硅氧烷的平均分子量为 8.2×10^5 , 9.8×10^5 , 6.3×10^5 , 分别记为 A, B, C, 市售;

抗氧剂: 1010 和 168, 巴斯夫公司;

硬脂酸钙和炭母: 市售。

1.2 主要仪器和设备

高速混合机: SHR-25A 型, 江苏联冠科技发展有限公司;

平行双螺杆挤出机: TE-35 型, 科倍隆科亚 (南京) 机械有限公司;

联系人: 袁海兵, 高级工程师, 主要从事聚烯烃复合材料的研究和开发

收稿日期: 2017-06-22

注塑机: CJ80M3 V 型,震德集团公司;

万能试验机: CMT6104 型,深圳新三思材料检测有限公司;

冲击试验机: GT-7045-MD 型,高铁检测仪器(东莞)有限公司;

洛氏硬度计: XHR-150 型,上海材料试验机厂;

耐划伤仪: 430P 型,德国 Erichsen 公司;

台式分光光度计: CI7800 型,美国 X-Rite 公司;

CSLM: OLS4000 型,日本奥林巴斯公司。

1.3 试样的制备

采用双螺杆熔融挤出法制备 PP 复合材料。先根据实验设计配方将各组分准确称量,搅拌均匀后用同向平行双螺杆挤出机进行挤出造粒,然后通过注塑机制得相关的样板和测试样条。材料基础配方为 20% 滑石粉填充 PP(记为 SR-0),分别添加 2% 硅酮母粒 A, B, C 对应的实验配方编号为 SR-1, SR-2, SR-3。

1.4 性能测试

十字划格耐刮擦测试: 参考德国大众汽车内饰件耐划伤标准 PV3952 进行。刮擦头直径 1.0 mm, 负荷 10 N, 速度 100 mm/min, 间距 2 mm, 长度 40 mm, 纵横各刮擦 20 道划痕, 见图 1。

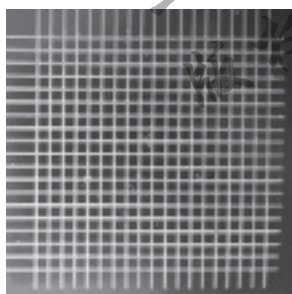


图1 十字刮擦图

拉伸性能按 GB/T 1040-2006 测试, 拉伸速率 50 mm/min; 悬臂梁缺口冲击强度按 GB/T 1843-2008 测试; 弯曲性能按 GB/T 9341-2008 测试, 弯曲速率 2 mm/min; 洛氏硬度按 GB/T 3398.2-2008 测试。

划痕形貌分析: 采用 CSLM 进行划痕表面形貌的观察, 测量划痕宽度 W 和划痕深度 D 。

划痕表面色差 (ΔL) 测试: 采用台式分光光度计测试刮擦后和刮擦前的明暗度 (L) 值变化。

2 结果与讨论

2.1 不同耐刮擦剂对复合材料物理力学性能的影响

表 1 列出了不同硅酮耐刮擦剂对 PP 复合材料物理力学性能的影响。从表 1 可以看出, 添加了不

同硅酮母粒的三种材料的拉伸强度、弯曲强度、弯曲弹性模量和洛氏硬度都有所降低, 原因可能是硅酮母粒的主要成分为聚硅氧烷, 聚硅氧烷的疏水性很强, 表面张力比较小, 与 PP 分子间的作用力较低, 可以降低 PP 分子之间的范德华力, 从而降低复合材料的强度和表面硬度。

表 1 不同硅酮耐刮擦剂对材料物理力学性能的影响

项目	SR-0	SR-1	SR-2	SR-3
拉伸强度 / MPa	24.3	22.8	22.0	22.8
断裂伸长率 / %	57	38	60	132
冲击强度 / (kJ · m ⁻²)	6.7	7.6	6.9	6.4
弯曲强度 / MPa	36.6	35.2	33.3	33.4
弯曲弹性模量 / MPa	2 519	2 480	2 328	2 282
洛氏硬度	96	91	87	91

另外, 从表 1 还可以看出, 在所研究的四个材料中, 洛氏硬度和拉伸强度有一致的变化关系, 即材料的拉伸强度高, 则其洛氏硬度也高, 材料的拉伸强度低, 则洛氏硬度也低。原因可能是洛氏硬度是以压痕塑性变形深度来进行表征, 而 PP 复合材料的拉伸强度与其屈服强度一般都较接近, 屈服强度一般为材料发生塑性变形的最小应力, 因此, 洛氏硬度和拉伸强度都与材料发生塑性变形的受力行为相关, 从而表现出高度相同的变化趋势。

2.2 不同硅酮耐刮擦剂对复合材料 ΔL 值的影响

车用 PP 内饰材料的耐刮擦性能通常采用十字划格实验进行评价, 然后通过分光光度计测试材料刮擦前后的 ΔL 值 ($\Delta L =$ 刮擦后的 L_1 值 - 刮擦前的 L_2 值), ΔL 值越大, 说明材料的发白现象越明显, 耐刮擦性能越差, 反之说明材料的耐刮擦性能越好^[10]。图 2 是不同硅酮耐刮擦剂对 PP 复合材料 ΔL 值的影响。从图中可以看出, 添加了硅酮母粒的三个材料的 ΔL 值都大大降低, 材料的耐刮擦性能明显得到改善, SR-1 和 SR-3 的 ΔL 值可分别达到 0.56 和 0.52, 原因可能是添加了硅酮母粒的 PP 复合材料在成型过程中, 由于硅酮母粒中的有效成分聚硅氧烷与 PP 基体的极性差异较大, 因此聚硅氧烷可能迁移到试样表面, 在材料表面形成一个“润滑膜”, 这种润滑薄层可以起到减小摩擦磨损, 提高材料表面耐刮擦性能的作用^[11-12]。对比 SR-1, SR-2 和 SR-3 三个添加了硅酮母粒的 PP 材料可以看出, SR-1 和 SR-3 中使用的硅酮母粒可以大大降低材料的 ΔL 值, SR-2 中使用的硅酮母粒 B 的耐刮擦性能不如硅酮母粒 A 和 C, 原因可能与其聚硅氧烷的分子量有关, 硅酮母粒 B 使用的聚硅氧烷分

子量较大,迁移到材料表面的速度较慢,所以润滑剂分子薄层没有形成,因此表面摩擦系数较大,耐划伤性能欠佳。

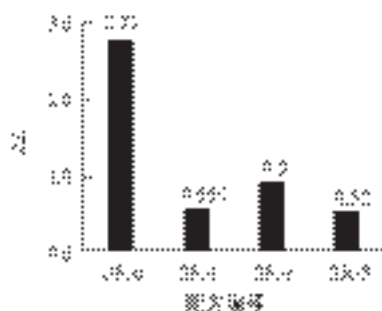


图2 不同硅酮耐刮擦剂对材料 ΔL 值的影响

2.3 不同硅酮耐刮擦剂对复合材料划痕尺寸的影响

图3是采用 CSLM 对 SR-1 划痕截面的扫描曲线图。划痕是指针头划过材料表面的破坏痕迹,划痕深度是指划痕最底端距离材料表面(材料基线,如图3中最长的水平线)的距离,用 D 表示;划痕宽度是指材料基线与划痕曲面的两个交点之间的距离,用 W 表示。通过测量划痕的宽度 W 和划痕深度 D 可以表征材料的耐刮擦性能,划痕宽度和深度越小,材料磨损量越小,耐刮擦性能越好,划痕宽度和深度越大,材料的磨损量越大,耐刮擦性能越差。

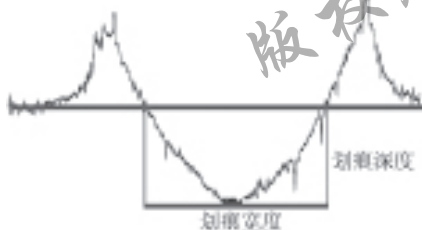


图3 CSLM 对 SR-1 划痕横截面的扫描曲线

图4为不同硅酮耐刮擦剂对复合材料划痕宽度和划痕深度的影响。从图中可以看出,未添加硅酮母粒的 SR-0 具有较大的划痕深度,其次是 SR-2 划痕深度也加大,SR-3 具有最低的划痕深度,其对比结果与图2中 ΔL 值的变化情况基本一致;原因可能是 SR-3 中使用的硅酮母粒中聚硅氧烷的平均分子量最小,因此聚硅氧烷分子容易迁移到材料表面,从而形成较厚的“润滑膜层”,起到了较好的润滑减摩的作用。对于划痕宽度,SR-1 的划痕宽度最大,SR-3 的划痕宽度最小。从以上结果可以看出,划痕宽度和划痕深度之间没有明显的正比变化关系,即划痕宽度大,并不意味着划痕深度也大,反之亦然。特别是对于 SR-0 材料,划痕深度最大,但是划痕宽

度比添加了硅酮耐刮擦剂的 SR-1 和 SR-2 还要小,原因可能是未添加耐刮擦剂时材料表面被严重划伤,特别是在正向压力下容易发生挤压、变形,从而产生材料的“移除”现象,导致材料划痕深度较大,而在划痕宽度的水平方向上主要受到摩擦阻力,受力程度比正向压力要小,因此材料“移除”现象不明显,从而导致 SR-0 表现出较大的划痕深度和较小的划痕宽度^[13]。

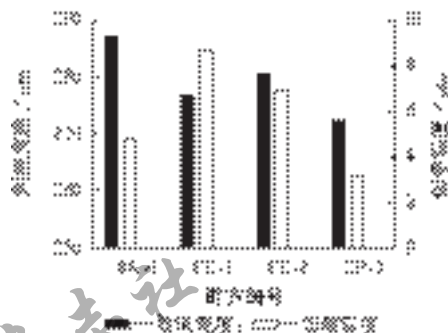


图4 不同硅酮耐刮擦剂对材料划痕宽度和划痕深度的影响

为了更进一步表征材料的耐刮擦性能,图5示出了不同硅酮耐刮擦剂对材料划痕横截面积的影响,划痕横截面积(S)即为划痕宽度 W 和划痕深度 D 的乘积 ($S=W \times D$),材料的磨损量越小,耐刮擦性能越好,划痕横截面积越小;反之则耐刮擦性能越差划痕横截面积越大。从图5可以看出,未添加硅酮耐刮擦剂的 SR-0 具有最大的划痕横截面积,耐刮擦性能最差,SR-3 划痕横截面积最小,耐刮擦性能最好,与图2中 ΔL 值的变化关系基本一致。说明划痕横截面积亦可作为表征材料耐刮擦性能的重要指标。

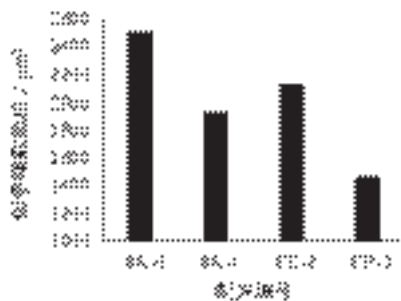
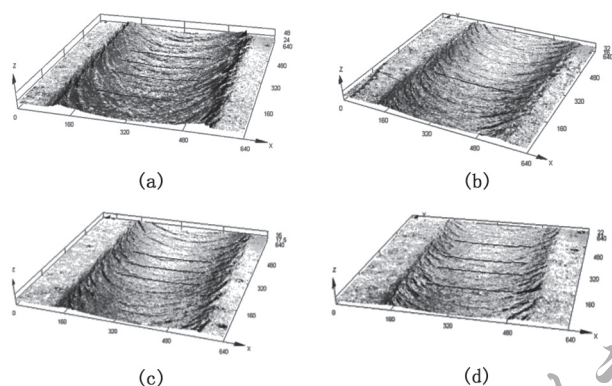


图5 不同硅酮耐刮擦剂对材料划痕横截面积的影响

2.4 复合材料划痕的 3D 形貌

图6是用 CSLM 对材料的划痕截面进行观察的三维图。从图中可以看出,SR-0 中没有添加硅酮耐刮擦剂,划痕表面非常粗糙,出现大量的波浪纹,而且波浪纹较高,波谷较深,整个划痕表面颜色

较深。原因可能是没有添加耐刮擦剂的材料在外界负荷的滑动作用力下,由于材料和针头之间的摩擦力较大,材料表面容易发生挤压、变形,针头在滑动的过程中受到的阻力较大,容易将材料移除或挤压到划痕的两侧,阻碍针头的材料被移除后,针头受到的摩擦阻力减小,但是由于表面缺乏“润滑层”,针头将继续对材料发生挤压、排挤的正向和切向作用力,从而导致材料表面周而复始地被破坏,从而出现大量波浪纹。



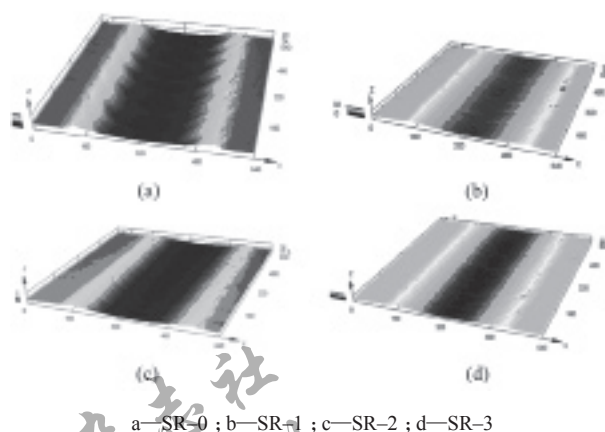
a—SR-0 ; b—SR-1 ; c—SR-2 ; d—SR-3

图6 CSLM对复合材料划痕的3D扫描图

添加了硅酮耐刮擦剂的材料表面虽然也有鱼鳞、波浪纹形貌,但是明显变浅,表面粗糙度也较小。图7是复合材料表面划痕的3D模拟图,图中颜色的明暗度与材料在纵向上的深度变化有很大关系,图7a中没有添加硅酮耐刮擦剂的SR-0的划痕底部颜色最深,而且颜色不均一,说明其划痕深度很大(与图4中的数据一致),而且划痕底部的波浪纹很高(即表明非常粗糙),从而造成光线漫反射程度较大,表现出材料的 ΔL 值较大。相比SR-0,添加了硅酮耐刮擦剂的其它三种材料,其划痕底部的颜色较浅、较一致;从图7b、图7c、图7d的对比可以看出,图7c中划痕底部的蓝色区域较宽、颜色较深,对比图5也可知,SR-2中使用的硅酮母粒B的耐刮擦效果比A和C稍差,原因可能是硅酮母粒B中的有机聚硅氧烷的平均分子量比A和C都较大,聚硅氧烷分子量迁移困难,“润滑膜层”难以形成或膜层厚度较小,因而耐刮擦效果较差;故可根据此3D模拟图中的颜色变化情况可看出划痕的形貌以及对判断材料耐刮擦性的优劣。

另外,从图7也可以看出,材料表面在划痕的两旁出现与划痕区域不一样的变形,这是由于针头在负荷下滑动时,针头由于摩擦阻力使得针头两侧的

树脂受到前进方向的拉伸力,进而使材料发生拉伸形变。对比图7c和图7a可以看出,添加了硅酮耐刮擦剂后,拉伸形变区的宽度变小,而在图7d中,几乎观察不到拉伸形变区,说明耐刮擦剂C起到了很好的耐划伤效果。可见材料具有较好的耐划伤性能时,拉伸形变区将很小或完全没有^[14-15]。



a—SR-0 ; b—SR-1 ; c—SR-2 ; d—SR-3

图7 复合材料划痕的3D模拟图

3 结论

(1) 添加硅酮母粒后,复合材料的强度、刚性和表面硬度都降低,而且洛氏硬度和屈服强度有一致的变化关系。

(2) 不同类型的硅酮母粒对复合材料的 ΔL 值影响不同,从而对复合材料的耐刮擦性影响不同。

(3) 划痕横截面积与 ΔL 值有一定的对应关系,都可以作为定量评价材料耐划伤性能的指标。

(4) CSLM可以对材料划痕形貌进行三维扫描,同时对划痕形貌进行3D模拟,通过该模拟图可定性评价材料的耐划伤性能。

参考文献

- [1] 孟成铭,杨燕,蔡爽,等. 汽车用耐刮擦改性聚丙烯的研制[J]. 工程塑料应用,2009,37(11):13-15.
Meng Chengming, Yang Yan, Cai Shuang, et al. Development of scratch-resistant PP applied in automobile[J]. Engineering Plastics Application, 2009, 37(11):13-15.
- [2] 何颖,宋洁,郭建兵,等. PP复合材料耐刮擦性能的研究[J]. 广东化工,2014,41:22-24.
He Ying, Song Jie, Guo Jianbing, et al. Study on scratch resistance of the PP composites[J]. Guangdong Chemical Industry, 2014, 41:22-24.
- [3] 何颖,宋洁,郭建兵,等. 成核剂对PP-HI/PTFE共混物耐刮擦性能的影响[J]. 工程塑料应用,2014,42(7):6-10.
He Ying, Song Jie, Guo Jianbing, et al. Effects of nucleation agent on scratch resistance of PP-HI/PTFE blends[J]. Engineering

- Plastics Application, 2014, 42(7):6-10.
- [4] 杨波,李永华,庞承焕,等. 车用聚丙烯内饰材料耐划伤性能研究[J]. 工程塑料应用, 2011, 39(9):55-58.
- Yang Bo, Li Yonghua, Pang Chenghuan, et al. Study of scratch resistance property of polypropylene interior material for automobile[J]. Engineering Plastics Application, 2011, 39(9):55-58.
- [5] 傅轶,唐昌伟,彭志宏,等. 耐刮擦、软触感聚丙烯的制备与表征[J]. 合成材料老化与应用, 2015, 44(4):22-25.
- Fu Yi, Tang Changwei, Peng Zhihong, et al. Preparation and characterization of scratch resistant, soft tactile polypropylene[J]. Synthetic Materials Aging and Application, 2015, 44(4):22-25.
- [6] 蒋晗,张建伟. 车用高分子材料耐刮擦性能研究与改善[C]. 2011 汽车车身内外饰产品及新材料应用国际研讨会论文集, 2011:96-98.
- Jiang Han, Zhang Jianwei. Study and improvement of scratch resistance of automotive polymer material[C]. The 2011 Car Interior Products and Application of New Materials in International Seminar, 2011:96-98.
- [7] 陈延安,杨波,周英辉,等. 耐划伤车用聚丙烯材料的研制及应用[J]. 工程塑料应用, 2010, 38(12):52-54.
- Chen Yanan, Yang Bo, Zhou Yinghui, et al. Development and application of scratch resistant polypropylene for automobile[J]. Engineering Plastics Application, 2010, 38(12):52-54.
- [8] 张立娟,戴婷,张超. 车用塑料耐刮擦测试方法概述[J]. 广州化学, 2014, 39(3):68-72.
- Zhang Lijuan, Dai Ting, Zhang Chao. Summarize scratch resistance methods of plastic for automobile[J]. Guangzhou Chemistry, 2014, 39(3):68-72.
- [9] 李永华,程冬霞,谢耀文,等. 滑石粉填充共聚聚丙烯划痕形变特性研究[J]. 塑料工业, 2011, 39(9):49-56.
- Li Yonghua, Cheng Dongxia, Xie Yaowen, et al. Study of scratch deformation characteristics of talc filled polypropylene copolymer[J]. China Plastics Industry, 2011, 39(9):49-56.
- [10] 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.
- Li Yonghua, Yang Bo, Yang Yan, et al. Scratch resistance and stick-slip phenomena of polypropylene composite for automobile[J]. China Plastics Industry, 2010, 38(8):79-81.
- [11] 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, 23(1):63-65.
- Hu Baoshan, Jin Yan, Ding Shuyan, et al. Progress in studies on scratch resistance of PP[J]. China Synthetic Resin and Plastics, 2006, 23(1):63-65.
- [12] 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, 39(11):101-103.
- Huang Xiaoming, Meng Chengming, Fan Xiaoxiao, et al. Preparation and performance research on scratch resistant PP blend[J]. China Plastics Industry, 2011, 39(11):101-103.
- [13] 宋浩,刘辉,秦书浩,等. 尼龙 6 对聚丙烯复合材料耐刮擦性能的影响[J]. 塑料工业, 2011, 39(6):21-23.
- Song Jie, Liu Hui, Qin Shuhao, et al. Effect of PA6 on the scratch resistance of PP composites[J]. China Plastics Industry, 2011, 39(6):21-23.
- [14] 李永华,杨波,罗忠富. 汽车用聚丙烯耐划伤性能研究[J]. 塑料工业, 2009, 37(s1):39-41.
- Li Yonghua, Yang Bo, Luo Zhongfu. Study of scratch resistance of polypropylene blend for automobile[J]. China Plastics Industry, 2009, 37(s1):39-41.
- [15] 杨波,李永华,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, 39(11):111-114.
- Yang Bo, Li Yonghua, Pang Chenghuan, et al. Effect of silicone anti-scratch agent on PP interior performance for automobile[J]. China Plastics Industry, 2011, 39(11):111-114.

(上接第 114 页)

- Yang Huajun, Zhang Xiuju, Shen Juncai, et al. Study on light scattering materials based on polycarbonate used in LED illumination[J]. Engineering Plastics Application, 2011, 39(1):44-47.
- [13] Vol N. CIE S 009 / E:2002 Photobiological safety of lamps and lamp systems[J]. Color Research & Application, 2010, 27(6):451-457.
- [14] 欧阳星,陈大柱,汤皎宁. LED 照明用光扩散 PC 的制备[J]. 合成树脂及塑料, 2012, 29(4):21-25.
- Ouyang Xing, Chen Dazhu, Tang Jiaoning. Preparation of light diffusing polycarbonate used in LED illumination[J]. China Synthetic Resin and Plastics, 2012, 29(4):21-25.
- [15] 陈超,夏明飞,杨鸿儒,等. InGaN 基白光 LED 光谱特征和结温相关性研究[J]. 应用光学, 2011, 32(5):1 032-1 036.
- Chen Chao, Xia Mingfei, Yang Hongru, et al. Dependence of InGaN-based white LEDs spectral characteristics on junction temperature[J]. Journal of Applied Optics, 2011, 32(5):1 032-1 036.