

电子交联对TPO类汽车内饰性能的影响

崔双庆¹, 杜立杰², 马焱², 高晶¹

(1. 东华大学 纺织学院, 上海 201620 ;

2. 贝内克—长顺汽车内饰材料(张家港)有限公司, 江苏 张家港 215600)

摘要:以聚丙烯(PP)类材料分别与生物基三元乙丙橡胶(Bio-EPDM)和石油基三元乙丙橡胶(EPDM)熔融共混后制备热塑性弹性体类(TPO)汽车内饰表皮,并经过高能电子束进行交联处理,分析了不同EPDM种类的汽车内饰表皮经电子交联处理后相关性能的变化。结果表明:Bio-EPDM在电子交联后机械性能会有所提高,而EPDM表皮在电子交联后机械性能会降低;交联后的表皮材料熔融黏度升高,有利于汽车内饰花纹的保持;电子交联会提高内饰表皮的阻燃性能、热稳定性,但会恶化内饰表皮气味,使用前需要进行低气味处理。

关键词:汽车内饰;TPO;电子交联;EPDM

中图分类号:U465.4

文献标识码:B

文章编号:1009-797X(2024)06-0013-06

DOI:10.13520/j.cnki.rpte.2024.06.004

0 前言

汽车内饰表皮是汽车系统中不可缺少的重要组成部分,也是与汽车驾乘人员直接接触的材料,内饰的材料、做工、质量及档次逐渐成为消费者选购车型的重要因素^[1]。软质汽车内饰材料主要包括织物材料、真皮材料和合成革材料,合成革又可分为PVC人造革、PU人造革、TPO人造革及超纤革等。其中,TPO是一种以烯烃类树脂和烯烃类橡胶为主要成分的熔融共混类热塑性弹性体,具有环保、可回收、密度小、重量轻等优点^[3]。可应用于内饰系统中的仪表板、各类蒙皮及安全气囊外层材料等^[4]。

部分TPO类汽车内饰表皮主要是由聚丙烯材料和三元乙丙橡胶熔融共混而成,但PP与EPDM相容性并不理想。为改善共混组分的相容性、优化表皮性能,需要对TPO表皮进行增容改性处理。传统方法中,通过添加增容剂进行反应增容,但增容剂的添加会改变产品的机械、耐热及气味等多种性能,研发流程长、难度大且成本高。为兼顾研发周期、生产效率、生产成本与产品质量等问题,目前,大多对TPO汽车内饰表皮进行辐照增容改性,其中,电子交联^[5-6]是辐照增容改性的一种,它是一种清洁无污染的聚合物改性技术,即在不使用任何增容剂的情况下,通过高能电子束使共混材料之间产生交联反应,达到增强相容性、改善自身性能等目的。

本文分别采用传统石油基EPDM和市面上极少能适用于汽车内饰制备的Bio-EPDM来制备TPO汽车内饰表皮,应用电子交联工艺,旨在通过高能电子束将TPO表皮内部分子链段打断,使大部分EPDM第三单体中的不饱和键断裂成分散的自由基,自由基团进行重新组合后就会形成交联的网状分子链结构^[7],新结构的产生会对材料性能产生重大影响,因此,探讨了电子交联工艺对不同EPDM的TPO汽车内饰表皮性能的影响。

1 实验部分

1.1 实验原料

PP(LyondellBasell);PP-R(SABIC);EPDM(门尼黏度:20MU、乙烯含量:85%、第三单体ENB:4.9%、DOW);Bio-EPDM(门尼黏度:55MU、乙烯含量:70%、第三单体ENB:4.6%、ARLANXEO)。

1.2 实验设备

双辊挤出机(LRM-SCR-150/T3E, LABTECH);压片机(LP-S-20/COMP, LABTECH);液压摇臂式裁断机(GSB-2C, 江苏先河机械制造有限公司);万能拉伸机(BT2-FR005TE.A50, ZwickRoell);旋

作者简介:崔双庆(2000-),男,硕士研究生,主要从事汽车内饰材料方面研究工作。

收稿日期:2023-04-25

转流变仪 (Typ006-1385, Thermo Electron); 热重分析仪 (TG209, 德国 NETZSCH 公司); 电子交联设备 (AB1.0-100/2400, 爱邦)。

1.3 设计实验

按照表 1 的实际生产比例进行原料配比, 将配好的原料母粒利用双辊挤出机制成厚度均匀的薄膜, 温度设置在 175 ± 3 °C。然后将薄膜通过电子交联设备进行处理, 将得到的薄膜材料放在压片机中压制厚度为 0.5 mm 的样品, 再用裁断机裁制成 A4 样规格, 以便后续实验测试使用。

表 1 TPO 内饰表皮配方表

配方种类	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
PP	60	60	60	60
EPDM	35	35	0	0
Bio-EPDM	0	0	35	35
PP-R	5	5	5	5
交联剂量 /kGy	0	25	0	25

1.4 实验测试

拉伸性能测试: 按照国际标准 ISO 37-1 《硫化或热塑性橡胶 - 拉伸应力应变特性的测定》, 通过万能拉伸机进行拉伸强度、拉伸断裂伸长率测试, 拉伸速度为 500mm/min。

撕裂性能测试: 测定按照国际标准 ISO34-1 《硫化或热塑性塑料橡胶 - 撕裂强度测定》, 对材料进行无缺口口角形试片撕裂测试, 单位 N/mm。

熔融状态下流变性能测试: 将薄膜材料压制直径 25 mm、厚度 1 mm 的圆片, 将圆片放在旋转流变仪中进行动态频率扫描, 扫描频率为 0.1~100 rad/s, 应变 0.5%, 温度设定 200 °C。

阻燃性能测试: 按照标准 VCS 5031, 19, 测试水平燃烧速率, 测试样品需贴合背衬层 (PP 发泡海绵); **热重分析测试:** 将薄膜进行热重分析, 固定氮气速率 50 mL/min, 升温速率 20 °C/min。

气味等级测试: 按照标准 PV3900-C3 进行气味等级测试, 若单次气味评价等级相差两级及以上, 需要重新抽取至少 5 份 TPO 表皮进行重新评价。

2 结果与分析

2.1 机械性能

图 1 中 (a)、(b)、(c) 分别表示的是 1[#]、3[#] 及相对应的交联试样 2[#]、4[#] 内饰表皮的拉伸强度、撕裂强度和断裂伸长率。由图可知, 在未经电子交联处理前, 1[#] 样品的机械性能要全面优于 3[#] 样品, 一方面可能

因为 Bio-EPDM 门尼黏度过大, 熔融共混时与 PP 黏度不匹配, 各组分共混效果差, 导致表皮材料性能低下。

经过电子交联后, 1[#] 样品的拉伸强度、撕裂强度和断裂伸长率都有下降趋势, 主要由于材料内部分子链段被高能电子束打断, 导致机械性能下降, 尤其是断裂伸长率, 损失率接近 15%, 下降效果十分明显。3[#] 样品与 1[#] 样品结果相反, 经过电子交联后样品的拉伸强度、撕裂强度和断裂伸长率皆有较大程度的提高。电子交联在破坏分子链的同时也会构建新的分子链网络, 提高组分之间的相容性, 对于添加了高门尼黏度 Bio-EPDM 的试样而言, 相容性提高带来的机械性能收益已经远远超过分子链破坏带来的负面影响, 这可能是导致 2[#] 样品电子交联后性能变化的主要原因。

TPO 表皮是电子交联的主体部分, 但在工厂的实际生产过程中, 为提高生产效率, 往往是将 TPO 表皮和背衬层贴合后一起进行电子交联, 这就会导致背衬层的 PP 发泡海绵或涤纶基布损失部分物理性能, 所以要根据实际情况来设定电子交联的程度, 尽量减小对产品质量的影响。

2.2 熔融后流变性能

流变性能测试是表征聚合物材料流动和变形的重要方法, 对材料的加工成型具有重要意义。通过对共混材料的流变性能分析, 可以清晰地考察共混组分的黏弹性、相容性等指标, 也可以分析共混聚合物电子交联后微观结构的改变。图 2 中 (a)、(b)、(c)、(d) 分别是各样品的储能模量 (G')、损耗模量 (G'') 和复数黏度 (η^*) 随频率 (ω) 的变化趋势图及复数黏度 - 复数模量 (G^*) 关系曲线。

由图 (a)、(b) 可以看出, 不同 EPDM 共混体系的储能模量和损耗模量都随频率的增大而增大, 主要由于分子链之间的纠缠作用随频率增大而逐渐被解开, 增强了分子链的运动能力, 能够更快地应对振荡频率变化。经过电子交联的 2[#]、4[#] 表皮在中低频区的 G' 要大于未经交联的 1[#]、3[#] 表皮, G'' 则是在整个频率范围内都低于未经交联的材料, 这主要是因为经过电子交联后 EPDM 中不饱和键被打断后重新自由组合, 形成微观的三维网状结构, 增加了各组分分子链之间的相互纠缠作用。由图 3(c) 可知, 电子交联材料的 η^* 要明显大于未经交联的内饰材料, 这说明经过交联后, 内饰材料有着更高的熔融黏度, 在实际生产过程, 汽车内饰表皮需要经过高温压花工艺来压制花纹, 交联

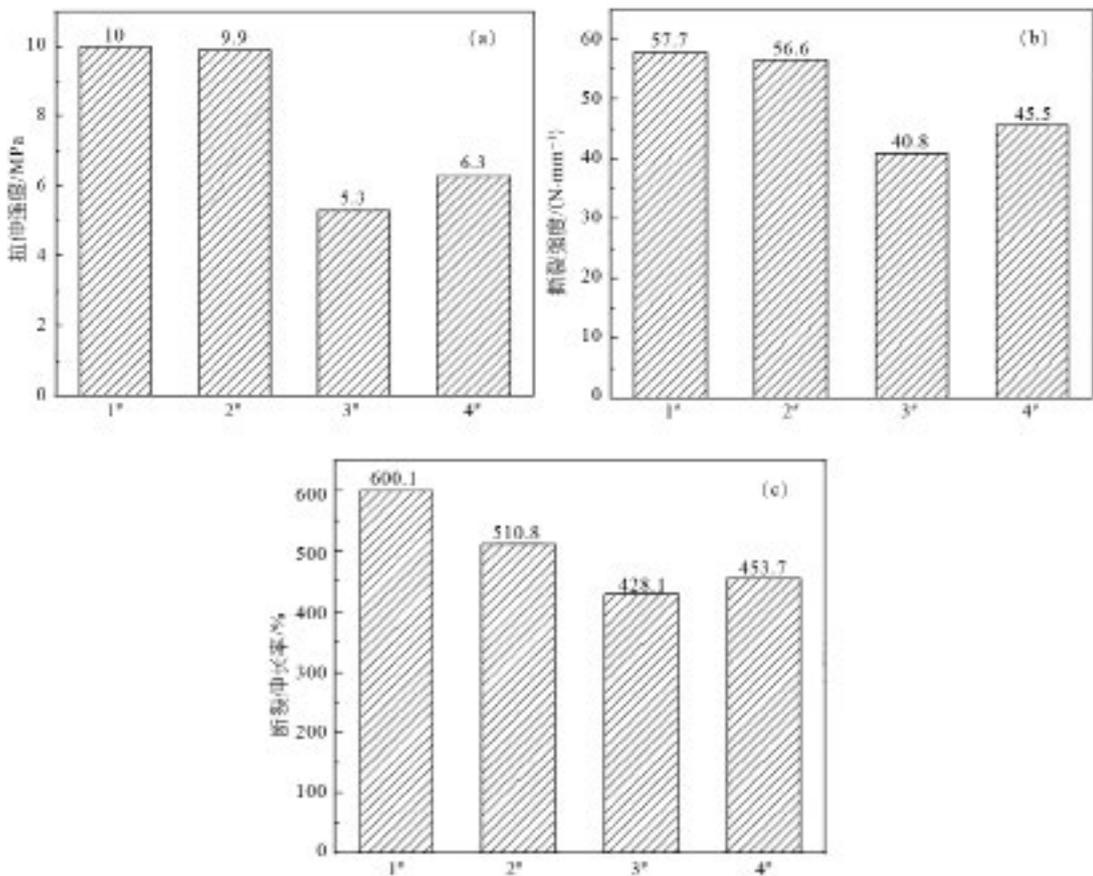


图1 电子交联对不同 EPDM 种类内饰表皮机械性能的影响

后的高熔体黏度对花纹保持性意义重大，这也是电子交联工艺的优势之一。

在流变学中通常用复数黏度(η^*)和复数模量(G^*)的关系来表征共混体系的屈服应力行为^[8]。在图 2(d)中，电子交联材料的曲线有明显的上翘现象，非交联材料在低复数模量时曲线并没有翘曲现象，这表明交联材料有明显的应力屈服行为，这主要得益于交联后形成紧密的三维网络，与上述流变性能分析结果一致。

2.3 热重分析

表 2 为 TPO 内饰材料的表皮的热失重参数数值，其中， T_0 是起始分解温度， T_p 是分解速率最大时的温度， T_f 是分解结束温度。图 3 为 TPO 表皮的热失重曲线图。

由图 3 和表 2 可以看出，表皮样品受热后重量变化都为一段式，分解温度主要集中在 410~510 °C，主要原因是高温使内饰表皮中的丙烯嵌段和聚丙烯类材料大量降解，曲线斜率变大，材料质量显著下降^[9]。当分解到一定程度时，材料分子的主链开始发生裂解

和碳化，质量进一步降低，最终达到最高失重率，不同 EPDM 样品之间差异并不显著。相比于 1# 和 3# 样品，经过电子交联的 2# 和 4# 内饰表皮的耐热性能略有提升，起始分解温度提升了 6~8 °C，最大分解速率时的温度也有所提升，这主要由于交联反应会构建三维网状结构，增大体系分子量，提高耐热降解性能。

表 2 TPO 表皮热失重参数

样品	$T_0/^\circ\text{C}$	$T_p/^\circ\text{C}$	$T_f/^\circ\text{C}$
1#	411	477	503
2#	419	485	513
3#	410	474	504
4#	416	484	510

2.4 阻燃性能及气味等级

汽车内饰表皮的阻燃性能和气味等级都属于汽车内饰材料安全性能评价指标之一。良好的阻燃性能可以为汽车驾乘人员提高必要的安全防护和逃生时间，气味等级则是直接关系到整个汽车座舱的空气质量环境，影响驾乘人员驾驶体验。因此，在实际生产之后、投入使用之前都要按照相应标准进行严格把控。

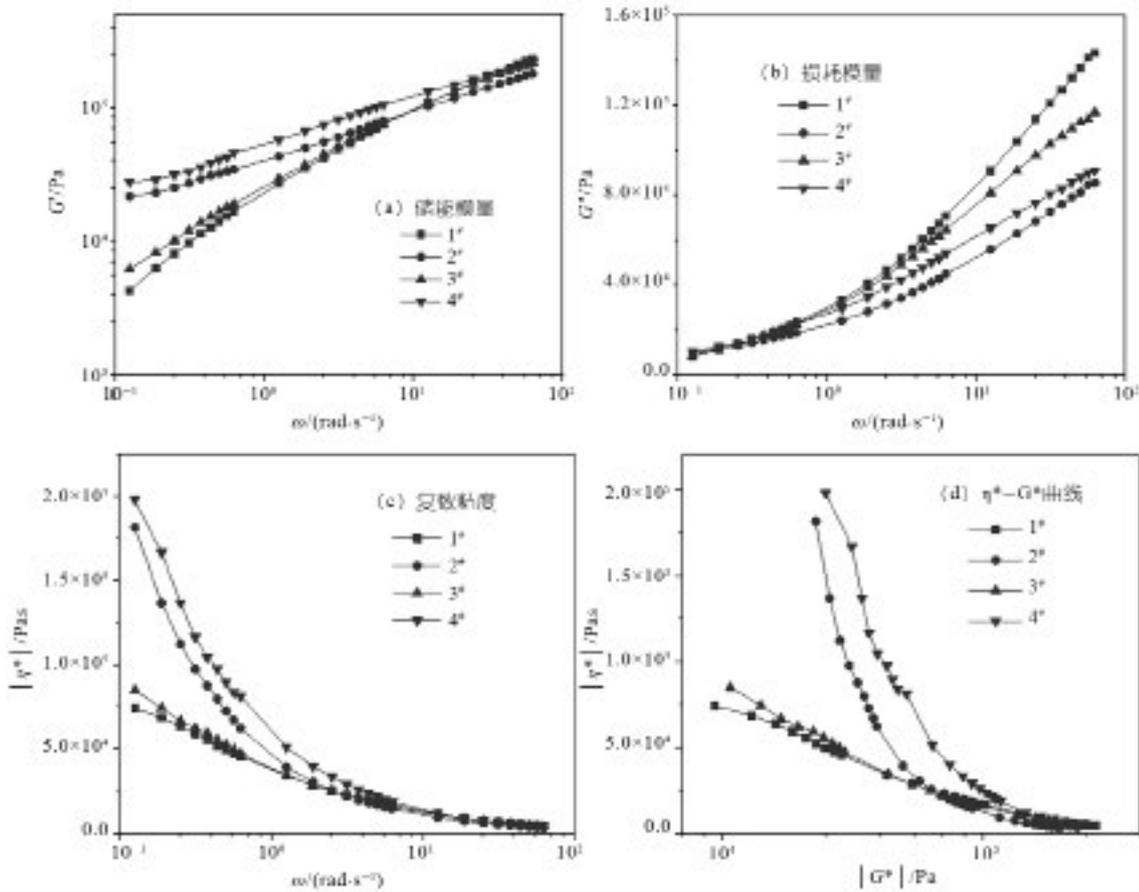


图2 电子交联对不同 EPDM 种类内饰表皮熔融状态下流变性能的影响

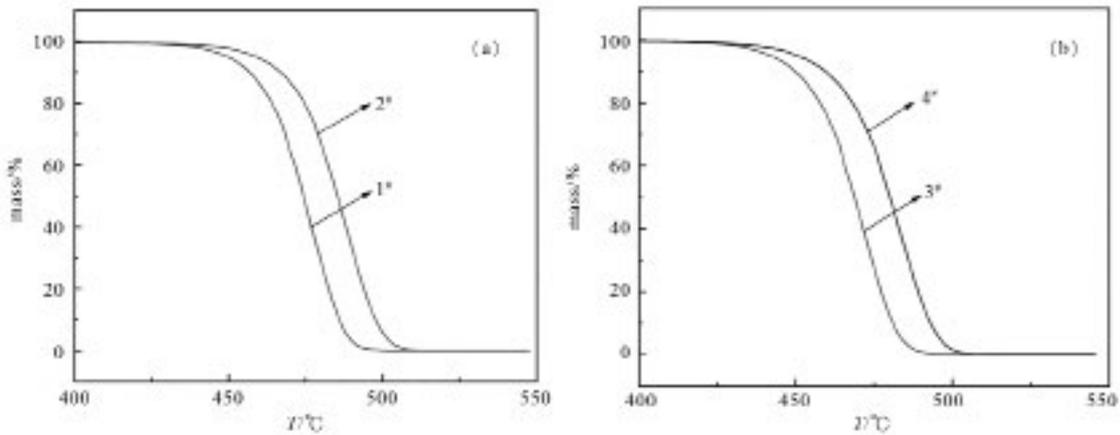


图3 TPO 表皮的热失重曲线

表3 是不同内饰材料的阻燃性能和气味等级测试结果。由表3可知, 1#和3#内饰表皮经过电子交联后阻燃性能提升显著, 分别提高了16.75%和13.37%, 说明电子交联产生的微观网状结构能够有效改善材料的阻燃性能, 而且不需要添加其它阻燃剂。1#和2#内

饰表皮的阻燃效果要优于3#和4#表皮, 这可能与不同EPDM自身性能、共混组分相容性有关。除原料本身影响之外, 阻燃效果还会受到汽车内饰材料厚度、背衬层种类以及电子交联剂量等因素的影响, 实际生产需要针对不同情况进行调整。

从表 3 还可以看出, 内饰表皮在经过电子交联后, 气味等级大幅度提高, 产生严重的塑料异味, 主要原因可能是电子束冲击加剧了小分子物质的挥发^[10]和臭氧的产生。TPO 汽车内饰材料主体部分为塑料、橡胶、化纤、聚烯烃发泡材料、胶黏剂及其他助剂等, 这些高分子材料中会存在部分未聚合的小分子物质, 经高能射线辐照后会加剧它们的挥发, 导致气味异常; 同时, 高能射线会电离空气中的氧气, 使氧气变为臭氧, 导致表皮带有部分腥味^[11]。因此内饰表皮辐照交联处理后还需要经过低气味处理, 例如高温烘烤、除味剂预处理等。

表 3 电子交联对 TPO 内饰材料阻燃、气味的影响

配方种类	阻燃性能/(mm·min ⁻¹)	气味等级
1 [#]	36.00	3.5
2 [#]	29.97	4.5
3 [#]	42.56	3.5
4 [#]	36.87	5

3 结论

(1) 不同 EPDM 的汽车内饰表皮电子交联后机械性能变化不同。低门尼黏度的石油基 EPDM 与 PP 熔融共混时黏度匹配, 成膜后表皮机械性能优异, 电子交联后因部分分子链被打断, 导致机械性能会略有下降; 采用生产中少有的 Bio-EPDM 制备 TPO 内饰表皮, 可以从源头上减少内饰产品碳足迹, 有利于节能减排。但与传统的石油基 EPDM 制备的内饰表皮相比, 拉伸、撕裂等机械性能较差, 经过电子交联后分子链断裂重组形成网状结构会优化组分相容性, 表皮机械性能整体提高, 但与传统石油基表皮仍有不小差距。

(2) 不同 EPDM 内饰表皮熔融后的流变性能差别不大, 经过电子交联的表皮材料具有更高的储能模量和熔体黏度, 内部产生明显的应力屈服行为, 主要与材料内部网状结构的形成有关, 分子链之间的纠缠、摩擦作用增加, 有利于压花后内饰表面花纹的保持。

(3) 不同 EPDM 内饰表皮经电子交联处理以后,

热稳定性和阻燃性能都有提升。表皮材料初始分解温度升高 6~8 °C, 阻燃效果提升 10% 以上, 提高了汽车内饰材料的安全系数。

(4) TPO 汽车内饰表皮经过电子交联后, 会加剧小分子物质的挥发与空气中臭氧的产生, 使内饰表皮气味等级明显上升 1~2 级, 使用前必须经过低气味处理。

参考文献:

- [1] 白兰. 未来我国汽车发展趋势浅析[J]. 中小企业管理与科技(下旬刊), 2020(08):74-75.
- [2] 叶复灿, 李庆楠, 李卓. 汽车内饰表皮材料产品的感官体验设计研究[J]. 艺术与设计(理论), 2022,2(02):119-120. DOI:10.16824/j.cnki.issn10082832.2022.02.034.
- [3] 陈慧雪. TPO 汽车内饰材料的改性研究[J]. 橡塑技术与装备, 2019,45(14):17-20. DOI:10.13520/j.cnki.rpte.2019.14.004.
- [4] 王雪, 周美辰, 任晓珊, 等. TPO 表皮在汽车仪表板上应用[J]. 汽车工艺与材料, 2022(04):10-14. DOI:10.19710/J.cnki.1003-8817.20210142.
- [5] R. Rajeshbabu, U. Gohs, K. Naskar, et al. Heinrich. Preparation of polypropylene (PP)/ethylene octene copolymer (EOC) thermoplastic vulcanizates (TPVs) by high energy electron reactive processing[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2011,80(12).
- [6] 田婷, 蒋思源, 何敏, 等. 辐照交联在材料耐热改性中的应用进展[J]. 上海塑料, 2021,49(01):28-33. DOI:10.16777/j.cnki.issn.1009-5993.2021.01.004.
- [7] 顾磊, 刘海洋, 滕大勇, 等. 不同的电子交联剂量对于热塑性聚烯烃弹性体的热力学性能的影响[C]//中国化学会 2017 全国高分子学术论文报告会摘要集——主题 L: 高分子加工. 2017:14.
- [8] 路敏. 硅烷交联 PP/POE(EPDM) 共混材料的成型工艺研究[D]. 郑州大学, 2019.
- [9] 路海冰. EPDM/PP 热塑性弹性体的制备及研究[D]. 东华大学, 2013.
- [10] 李晓飞. 二烯类橡胶复合材料中 VOCs 的表征与气味成分的研究[D]. 北京化工大学, 2020. DOI:10.26939/d.cnki.gbhgu.2020.001398.
- [11] 武晨瑜. 大气压脉冲放电产生臭氧及其污水脱色处理研究[D]. 东华大学, 2021. DOI:10.27012/d.cnki.gdhuu.2021.001195.

Effect of electronic crosslinking on the performance of TPO automotive interiors

Cui Shuangqing¹, Du Lijie², Ma Yao², Gao Jing¹

(1.College of textlie, Donghua University, Shanghai 201620, China ;

2.Benecke Changshun Auto Trim(zhangjiagang) Co. LTD., Zhangjiagang 215600, Jiangsu, China)

Abstract : This article presents the preparation of thermoplastic elastomer (TPO) automotive interior skins

by melt blending polypropylene (PP) materials with bio based EPDM and petroleum based EPDM respectively. High energy electron beam crosslinking treatment was applied to the interior skin of automobiles, and the changes in related properties of different types of EPDM interior skin after electron crosslinking treatment were analyzed. The results showed that the mechanical properties of Bio EPDM were improved after electronic crosslinking, while the mechanical properties of EPDM skin were reduced after electronic crosslinking; The melting viscosity of the cross-linked skin material increases, which is beneficial for maintaining the pattern of the car interior; Electronic crosslinking can improve the flame retardancy and thermal stability of the interior surface, but it will worsen the odor of the interior skin, and low odor treatment is required before use.

Key words : automotive interiors; TPO; electron crosslinking; EPDM

(R-03)



炭黑龙头 重大项目签约

Leading enterprise of carbon black sign major projects

据报道，青岛黑猫研究院近日与四川轻化工大学材料科学与工程学院在四川省自贡市举行了产学研合作签约仪式。双方签订“超导电炭黑在锂电池中的应用评测及机理研究”项目合作协议，共同开展黑猫国产超导电炭黑在新能源领域的开发及应用研究，助力黑猫加速实现产业转型升级。

四川轻化工大学材料科学与工程学院院长金永中教授对合作协议签署表示衷心祝贺，并指出本次洽谈签约是全面推进产学研融合校企合作的重要体现，学院将深度结合黑猫当下发展需求，进一步促进双方在行业、产业和学校人才培养高质量发展，为企业提供点对点产学研对接服务。

青岛黑猫研究院负责人王宏先生表示，希望通过此次合作签约，双方建立紧密的合作关系，实现优势互补、资源共享。未来，要以此次合作为起点，充分发掘和利用双方各自领域的优势资源，紧贴不同行业碳材料产业发展科技需求，力争取得更多技术合作成果，共同书写合作发展、携手共赢的新华章。

编自“中国轮胎商务网”

14.6 亿轮胎项目，获批！

1.46 billion tire project approved!

“A 股绿色报告”项目监控到的数据显示，风神股份（SH600469，股价 6.08 元，市值 44.35 亿元）高性能巨型工程子午胎扩能增效项目环评审批获原则同意。该项目总投资额达 14.64 亿元。该审批信息于 2024 年 4 月 22 日被相关监管机构披露。

风神股份的主营业务为轮胎加工制造，占营收比例为 98.01%。202 年，风神轮胎实现营业总收入 57.39 亿元，同比增长 15.05%；归母净利润 3.49 亿元，同比增长 312.74%；扣非净利润 3.30 亿元，同比增长 548.60%。

编自“中国轮胎商务网”

(R-03)

