

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2025.11.026

基于扩散动力学模型的抗氧剂168异常析出多因素耦合效应分析

金玉明, 苏英霞, 刘振华

[吉利汽车研究院(宁波)有限公司, 浙江宁波 315336]

摘要: 介绍了聚丙烯/三元乙丙橡胶/滑石粉改性材料(PP+EPDM-TD20)某蓝色汽车内饰件表面发白问题的分析过程,从宏观现象逐步深入到微观机理与动力学层面。采用傅里叶变换红外光谱(FTIR)、气相色谱-质谱(GC-MS)及扫描电子显微镜-能量色散X射线光谱(SEM-EDS)等分析方法,确认内饰件表面发白析出物主要成分为抗氧剂168,并检测到硅、钠等外来污染元素,表明存在脱模剂等助剂残留。通过高效液相色谱(HPLC)定量分析进一步指出,内饰件中抗氧剂168质量分数高达0.563%,明显超出常规配方水平(0.3%),导致基体树脂对抗氧剂168的容纳能力饱和及热力学稳定性破坏,促使抗氧剂向表面迁移。基于Fick第二定律,构建抗氧剂析出的非稳态扩散动力学模型,该模型引入与温度、湿度相关的扩散系数(D)及表面抽提常数(k_{extract}),用以量化湿热老化条件下抗氧剂的迁移行为。研究揭示,该失效是由抗氧剂含量超标引发的多因素耦合协同效应:外来污染物显著降低界面能,提高表面抽提效率;蓝色色粉与滑石粉填料在基体树脂中形成扩散通道网络,增大有效扩散系数;湿热环境通过水解与溶胀作用加剧界面溶蚀与分子迁移,该耦合机制可用于汽车内饰件耐析出性能预测、配方兼容性设计及工艺清洁度控制。

关键词: 聚丙烯/三元乙丙橡胶/滑石粉改性材料;表面发白;抗氧剂168;抗氧剂析出;湿热老化

中图分类号: TQ325.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2025)11-0190-09

Analysis of multi-factor coupling effects of abnormal precipitation of antioxidant 168 based on diffusion dynamics model

JIN Yuming, SU Yingxia, LIU Zhenhua

[Geely Automobile Research Institute (Ningbo) Co., Ltd., Ningbo 315336, China]

Abstract : The analysis process of the whitening problem on the surface of a certain blue automotive interior part made of polypropylene/ethylene propylene diene monomer rubber/talcum powder modified material (PP+EPDM-TD20) is introduced from macroscopic phenomena to microscopic mechanisms and dynamics. Using Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS), and scanning electron microscopy energy dispersive X-ray spectroscopy (SEM-EDS) analysis methods, it was confirmed that the main component of the white precipitate on the surface of the automobile interior parts was antioxidant 168, and foreign pollutants such as silicon and sodium were detected, indicating the presence of residual additives such as mold release agents. Further quantitative analysis by high-performance liquid chromatography (HPLC) revealed that the mass fraction of antioxidant 168 in automobile interior parts was as high as 0.563%, significantly exceeding the conventional formulation level (0.3%), leading to saturation of the matrix resin's ability to accommodate antioxidant 168 and thermodynamic stability degradation, promoting the migration of antioxidant to the surface. Based on Fick's second law, a non-steady-state diffusion kinetics model for antioxidant precipitation was established, which introduces diffusion coefficient (D) and surface extraction constant (k_{extract}) related to temperature and humidity to quantify the migration behavior of antioxidants under wet heat aging conditions. Research has revealed that the failure is caused by the synergistic effect of multiple factors coupled with excessive antioxidant content: foreign pollutants significantly reduce interfacial energy and improve surface extraction efficiency; Blue color powder and talc powder

通信作者: 苏英霞,高级工程师,研究方向为汽车材料前瞻、创新非金属材料

收稿日期: 2025-09-07

引用格式: 金玉明,苏英霞,刘振华.基于扩散动力学模型的抗氧剂168异常析出多因素耦合效应分析[J].工程塑料应用,2025,53(11):190-198.

JIN Yuming, SU Yingxia, LIU Zhenhua. Analysis of multi-factor coupling effects of abnormal precipitation of antioxidant 168 based on diffusion dynamics model[J]. Engineering Plastics Application, 2025, 53(11): 190-198.

fillers form a diffusion channel network in the matrix resin, increasing the effective diffusion coefficient; The humid and hot environment exacerbates interface dissolution and molecular migration through hydrolysis and swelling, and this coupling mechanism can be used for predicting the precipitation resistance performance of automotive interior parts, designing formula compatibility, and controlling process cleanliness.

Keywords : PP+EPDM-TD20 ; surface whitening ; antioxidant 168 ; antioxidant migration ; wet heat aging

汽车内饰材料的性能稳定性与耐久性直接关系到整车品质与用户体验,其中聚丙烯/三元乙丙橡胶/滑石粉改性材料(PP+EPDM-TD20)因具备优良的力学性能、耐化学品性和成本优势,被广泛应用于仪表板、门板等内饰部件^[1-6]。然而,该类材料在高温高湿等环境中易出现配方稳定性下降,导致小分子添加剂迁移至表面,出现发白现象,严重影响外观质量。发白失效是一个涉及多物理场耦合的复杂过程,其机理不仅取决于材料本身,还与湿热老化、外来污染物等多种因素密切相关。为系统探究PP材料中抗氧剂168的异常析出行为,笔者综合运用傅里叶变换红外光谱(FTIR)、气相色谱-质谱联用(GC-MS)、扫描电子显微镜-能量色散X射线光谱(SEM-EDS)等先进表征手段,对析出物的化学组成、元素分布及表面形貌进行解析,并结合Fick扩散动力学模型,揭示多因素协同作用下的析出机制,以期内饰材料耐老化性能优化与故障提供理论依据^[7-11]。

1 实验部分

1.1 失效件和对比件

如图1所示,失效件出现目视可见的析出发白。采集和失效件不同批次的正常零件作为对比样本,以确保分析结果的准确性。失效件和对比件材料均为PP+EPDM-TD20。



图1 零件发白的典型照片

Fig. 1 Typical photo of parts turning white

1.2 主要仪器及设备

FTIR 仪: Nicolet iS20, 赛默飞世尔科技(中国)有限公司;

GC-MS 仪: GCMS-QP2010 SE, 株式会社岛津制作所;

SEM-EDS 联用仪: Axia ChemiSEM, 赛默飞世尔科技(中国)有限公司;

高效液相色谱(HPLC)仪: 1260, 美国安捷伦科技有限公司;

整车阳光模拟加速老化试验设备: UC234-XT, 重庆阿泰可科技股份有限公司;

热空气老化箱: FED115, 德国 BINDER GmbH 公司;

氙灯老化箱: Ci4400, 美国 Atlas Materials Testing Technology 公司;

高低温交变湿热试验箱: MKFT720, 德国 BINDER GmbH 公司。

1.3 测试与表征

为深入探究发白塑料的失效机制,本研究采用多种分析手段对发白塑料及其对比样品进行了详细的表征。

1.3.1 FTIR 分析

使用KBr对发白塑料表面及对比件表面进行预处理,随后进行FTIR测试。通过分析FTIR谱图,来识别失效件和对比件材料表面化学成分及结构的区别,从而为后续失效机制的探讨提供基础数据。

1.3.2 GC-MS 分析

在发白塑料件及对比件表面使用脱脂棉擦拭,然后对脱脂棉进行氯仿萃取,对萃取液进行GC-MS测试,以此来鉴定样品中所含有机化合物的种类及含量,为分析发白现象的化学成因提供关键依据。

1.3.3 SEM-EDS 分析

采用SEM-EDS分析检测失效件和对比件样品表面的元素组成及分布情况,从微观层面揭示发白塑料的失效特征。SEM用于详细观察样品的微观形态和结构,其利用高能电子束扫描样品表面,激发二次电子等信号,然后对信号进行收集并转换成图像,从而生成具有高分辨率的图像,揭示样品表面的微观细节。同时配合分析样品元素组成的

EDS仪,当电子束与样品作用产生特征X射线,通过检测这些X射线的能量,来识别样品中存在的元素种类及含量。

1.3.4 HPLC分析

先用氯仿萃取,然后通过HPLC对发白失效件中的抗氧剂168含量进行定量分析。

1.3.5 整车阳光模拟-干热

模拟整车在干热条件下太阳光加速老化试验,试验结束后对整车老化状态进行检查。白昼设定温度42℃,相对湿度(RH)≤30%,光照强度1000 W/m²;夜间设定温度10℃,RH≥55%,无光照。单个循环24 h,分别为白昼8 h→夜间3.5 h→白昼8 h→夜间3.5 h→维修维护时间1 h。

1.3.6 耐热测试

耐热测试在热空气老化箱中进行,每隔24 h观察,如样件出现析出发白,则停止试验,记录样件出现发白的时间。

1.3.7 耐光测试

耐光测试在氙灯老化箱中进行,选用窗玻璃滤光器,辐照度1.25 W/(m²·nm),波长420 nm,黑标温度(BST)100±2℃,RH为50%±5%,每隔24 h观察,如样件出现析出发白,则停止试验,记录样件出现发白的时间。

1.3.8 湿热老化测试

湿热老化测试在高低温交变湿热试验箱中进行,每隔24 h观察,如样件出现析出发白,则停止试验,记录样件出现发白的时间。

2 结果与讨论

2.1 定性分析

2.1.1 FTIR分析

抗氧剂168属于亚磷酸酯类抗氧剂,作为辅助抗氧剂用于防止加工过程中聚合物材料的热氧化降解。红外光谱中抗氧剂168具有以下特征吸收峰^[12-14]:(1)波数约为853 cm⁻¹的吸收峰来源于抗氧剂P=O的伸缩振动,此峰是抗氧剂168的特征吸收峰;(2)波数约为1083 cm⁻¹的吸收峰与抗氧剂P—O—C的伸缩振动有关,此峰是抗氧剂168在PP中的特征吸收峰;(3)波数约为2964 cm⁻¹的吸收峰,虽然该峰并非抗氧剂168的特有吸收峰,但在含有抗氧剂168的塑料样品中,该峰可能与C—H键的伸缩振动有关。

如图2所示,发白塑料表面存在853 cm⁻¹和

1083 cm⁻¹附近的特征峰,同时进行FTIR匹配分析,发白塑料表面的FTIR谱图与标准抗氧剂168的FTIR谱图高度相似,表明抗氧剂168在发白过程中起到了重要作用。而对比件表面的FTIR谱图,未出现抗氧剂168的有效信息。

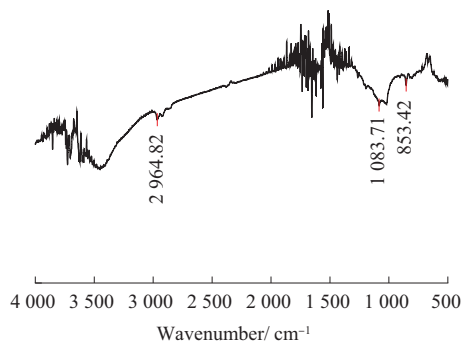


图2 发白塑料表面的FTIR谱图

Fig. 2 FTIR spectrum of whitening plastic surface

2.1.2 GC-MS测试

利用GC-MS对发白塑料表面的氯仿萃取液进行测试,检测其中有机化合物^[15-17]。发白塑料件表面(发白件)、脱脂棉空白样件表面(空白样)、对比件表面(对比件)氯仿萃取液的GC-MS对比总离子流图如图3所示。从图3中可以看出,与脱脂棉空白对比件表面相比,发白件在保留时间约为21.025 min处出现了一个明显的峰,该峰与抗氧剂168标准品GC-MS记录的保留时间一致,初步推断该峰对应抗氧剂168。并通过发白塑料件和抗氧剂168的标准质谱图进行比对,发白塑料件谱图中显示了几个显著的峰,位于质荷比(*m/z*)为57,91,147,308,441处,这些峰与抗氧剂168的已知碎片离子峰相匹配,亦推断发白塑料件外表面存在抗氧剂168。

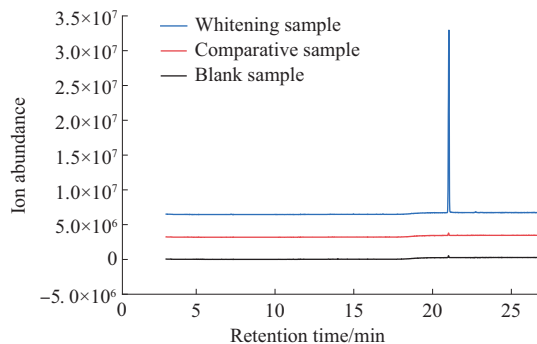


图3 脱脂棉空白样件表面(空白样)、对比件表面(对比件)和发白塑料表面(发白件)氯仿萃取液的GC-MS对比总离子流图

Fig. 3 GC-MS comparison of total ion chromatogram of chloroform extract from defatted cotton blank sample surface, comparative sample surface, and whitening sample surface

2.1.3 SEM-EDS 分析

SEM-EDS结果表明,发白塑料件表面除了C和O元素外,还检测到P, Si, Na, Mg等,其中P原子百分比为0.21%, Na原子百分比为0.08%, Si原子百分比为0.07%, Cl原子百分比为0.05%。其中P可能揭示了抗氧剂168的存在, Mg, Si元素分析存在滑石粉析出, C元素增加应该是炭黑析出。其他元素是发白失效件受到了外来助剂的污染, 外来助剂会导致抗氧剂168抽提, 即使抗氧剂168从零件内部向零件外表面迁移, 导致零件外观出现发白失效缺陷, 这为理解塑料析出发白的失效机制提供了新的视角。

2.2 定量分析

采用HPLC法进行定量分析。发白失效件经过氯仿萃取液的保留时间为7.262 min, 这是样品中抗氧剂168从色谱柱中洗脱出来的时间, 此时间经过抗氧剂168标准品标定得到, 保留时间是化合物的一个特征属性, 用来识别化合物。HPLC软件计算发白失效件中抗氧剂168的实际浓度11.176 mg/L, 换算失效件中抗氧剂168的质量分数为0.563%, 且从失效件不同位置取样, 检测抗氧剂168的质量分数均超过0.5%, 这一数值明显高于正常件中的质量分数(0.3%)。同步对供应商半年内的留样零件进行检测, 仅失效批次抗氧剂168超标, 抗氧剂168质量分数为0.5%~0.7%; 其余批次抗氧剂168质量分数在0.3%~0.4%, 属于正常范围。

2.3 失效复现

2.3.1 环境试验

为深入探究失效机理, 对失效件同批次样件进行表面清理, 然后进行测试。结果见表1。整车阳光模拟老化(Vehicle aging)及湿热老化(70 °C, 95%RH)测试100 h就能高效准确复现失效, 失效表现和失效件一致, 且老化后发白物质取样测试FTIR, 表明存在抗氧剂168。但氙灯老化(Light)及90 °C热老化测试500 h未复现失效, 虽然90 °C热老化740 h失效, 但发白情况比失效件轻微很多, 目视不明显。

整车阳光模拟老化72 h, 湿热老化(70 °C, 95%RH)测试92 h, 零件均出现明显的抗氧剂168析出发白, 分析与温湿度变化密切相关, 分述如下。

(1)温度对助剂溶解度的影响: 温度变化会显著影响抗氧剂168在材料中的溶解度。高温条件下分

表1 失效批次老化测试

Tab. 1 Aging test for failed batches

Aging tests	Light	90 °C	80 °C	70 °C, 95%RH	90 °C, 96%RH	Vehicle aging
Invalid batch	576 h OK	740 h NG	236 h NG	92 h NG	335 h NG	72 h NG
Normal batch	576 h OK	740 h OK	740 h OK	500 h OK	335 h OK	361 h OK

Notes: "Light" denotes the light resistance test; "90 °C" and "80 °C" refers to heat resistance test; "70 °C, 95%RH" and "90 °C, 96%RH" correspond to the wet heat aging test; "Vehicle aging" indicates the full vehicle sunlight simulation (dry heat) test; "Invalid batch" refers to parts batch that failed due to surface whitening; "Normal batch" refers to non-whitening qualified parts batch; "NG" means surface whitening occurred on the parts; "OK" means no surface whitening was observed.

子运动加剧, 抗氧剂分子更容易从聚合物基体中脱离并迁移到表面。整车干热老化白昼设定温度42 °C, 实际车内温度接近80 °C, 这种高温环境为抗氧剂168的迁移提供了足够的能量, 使其更容易析出。

(2)湿度对助剂迁移的影响: 整车干热老化白昼RH较低($\leq 30\%$), 但夜间RH会升高($\geq 55\%$)。这种湿度变化会促使抗氧剂分子向表面迁移。在高湿度环境下, 材料内部水分子会与抗氧剂分子相互作用, 形成氢键或其他弱相互作用, 从而降低抗氧剂在聚合物基体中的稳定性。水分子的渗透还会破坏材料内部的化学平衡, 促使抗氧剂向表面迁移。

(3)竞争析出影响: 除了抗氧剂168, 材料还添加耐刮擦助剂、耐光助剂、炭黑、滑石粉、有机色粉。这些添加剂在适当温湿度下也会析出, 不同添加剂析出倾向不同, 抗氧剂168由于其较低的溶解度和较高的迁移倾向, 在竞争中更容易析出到材料表面。这种竞争析出现象进一步加剧了抗氧剂168的表面富集, 导致发白。

失效批次热老化90 °C测试740 h仅轻微发白, 但热老化80 °C测试236 h出现明显发白; 同样湿热老化(90 °C, 96%RH)测试335 h发白, 但湿热老化(70 °C, 95%RH)仅测试92 h发白, 推断PP+EPDM-TD20材料在70 °C到80 °C之间更容易析出; 如果温度低于70 °C, 抗氧剂不具备析出所需要的能量, 不易析出; 而高于90 °C, 抗氧剂168在材料中的溶解度增大, 析出风险也会下降。

综上所述, 抗氧剂168在PP+EPDM-TD20材料

中的快速析出是多种因素共同作用的结果。单独的氙灯辐射或者高温老化不会导致抗氧剂急速析出,温湿度共同作用尤其是温湿度变化使得抗氧剂在材料中溶解度发生变化,会导致抗氧剂快速析出,呈现发白现象。

2.3.2 材料配方评估验证

初步分析 PP+EPDM-TD20 中抗氧剂 168 和耐刮擦助剂对析出有关键作用,所以调整材料中二者比例开展验证,首先其他原料配比不变,仅调整抗氧剂 168 和耐刮擦助剂比例进行造粒,造粒温度为 210±10 °C,机头温度为 201 °C,转速采用 420 r/min;然后注塑样板,注塑温度 190±5 °C,注塑压力 5.5 MPa,背压 6.5 MPa。对注塑样板进行老化测试,测试结果见表 2。结果表明,抗氧剂质量分数超过 1.5%,湿热老化测试 24 h 内即出现发白,但是抗氧剂 168 质量分数在 0%~0.6%、耐刮擦助剂质量分数在 0%~0.5%时,氙灯耐光、湿热老化均未复现零件发白问题。其中配方 3 中抗氧剂 168 质量分数为 0.6%,采用 HPLC 进行定量分析得到的质量分数为 0.68%,与失效批次的抗氧剂含量相当,但湿热老化未出现析出发白,分析抗氧剂质量分数低于 1%时,析出非单一因素导致。

表 2 样板老化测试

Tab. 2 Sample aging test

No.	Mass fraction of anti-oxidant 168/%	Mass fraction of anti-scratch additives/%	80 °C	70 °C, 95%RH	90 °C, 96%RH
1	0.2	0.5	400 h OK	552 h OK	312 h OK
2	0.3	0.5	400 h OK	552 h OK	312 h OK
3	0.6	0.5	400 h OK	552 h OK	312 h OK
4	0.2	0	400 h OK	552 h OK	312 h OK
5	0.2	0.1	400 h OK	552 h OK	312 h OK
6	0.2	0.3	400 h OK	552 h OK	312 h OK
7	1.0	0.5		200 h NG	
8	1.5	0.5		24 h NG	
9	2.0	0.5		20 h NG	

2.3.3 工艺影响评估验证

为考察注塑、后处理对零件析出的影响,按实际零件生产模拟了几种特征工况来制作零件,详见

表 3,对制备的零件开展 70 °C,95%RH 的湿热老化查看零件析出,其中抗氧剂 168 质量分数在正常范围,即 0.3%。工况 1 是 PP+EPDM-TD20 塑料粒子不烘料,打开包装袋后直接注塑零件,此工况模拟了注塑厂为加快生产节拍,不按规定进行注塑前烘料的情况;工况 2 是 PP+EPDM-TD20 塑料粒子打开包装后,按照 80 °C 2 h 烘干,然后添加质量分数为 10% 回料注塑零件,其中回料由同材料牌号的零件粉碎后制备得到,按我司质量要求,零件不允许使用回料,此工况模拟注塑厂违规使用回料的情况;工况 3 采用高温高压注塑零件,即注塑温度、注射压力为正常工艺的 110%,此工况模拟注塑厂为了加快生产节拍,不按规定进行注塑的情况。工况 4 至 6 是按照工况 1 至 3 制备零件后,在零件表面上喷涂薄薄的一层脱模剂,脱模剂采用银晶高效脱模剂 LR-11,按照我司质量要求,零件不允许使用脱模剂,此工况模拟注塑厂未按规定违规使用脱模剂的情况。工况 7 至 12 是按照工况 1-3 制备零件后,在零件表面上喷涂薄薄的一层修补漆,修补漆为屹扬蓝色修补漆,其中工况 7 至 9 为采用修补漆 1,工况 10 至 12 采用修补漆 2,2 款修补漆的颜色不同,按照我司质量要求,零件不允许使用修补漆,此工况模拟注塑厂未按规定违规使用修补漆的情况。

表 3 注塑、后处理工艺对零件析出发白的影响

Tab. 3 Influence of injection molding and post-treatment processes on precipitation and whitening of parts

No.	Condition	Time/h	Results
1	No drying	456	OK
2	10% recycled material	456	OK
3	High temperature and pressure injection	456	OK
4	No drying+ Release agent	334	NG
5	10% recycled material+Release agent	456	NG
6	High temperature and pressure injection+ Release agent	456	OK
7	No drying+Paint 1	456	OK
8	10% recycled material+Paint 1	456	OK
9	High temperature and pressure injection+Paint 1	456	OK
10	No drying+Paint 2	456	OK
11	10% recycled material+Paint 2	456	OK
12	High temperature and pressure injection+Paint 2	456	OK

结果表明,PP+EPDM-TD20 塑料粒子中抗氧剂 168 含量在正常范围时,工况 4 零件测试湿热老化 334 h 轻微发白,工况 5 零件测试湿热老化 456 h 轻微发白,但轻微发白评估不影响零件外观。另外,PP+EPDM-TD20 塑料粒子中抗氧剂 168 含量在正常范围时,即使注塑不烘料、使用 10% 回料、违规使用脱模剂或修补漆,也无抗氧剂析出发白风险。

2.3.4 多因素实验

零件析出是由材料配方、环境、外来助剂等多因素造成的^[18-20],故进行多因素试验,PP+EPDM-TD20材料配方中抗氧剂168质量分数为0.6%,制备塑料粒子,然后注塑样板,先在注塑模具上喷涂模具清洗剂银晶CM-31,注塑10模样板后废弃,然后在注塑模具上喷涂顶针润滑剂银晶LT-16,再注塑10模样板后废弃,然后取后面注塑样板进行测试,为样板1;同样采用抗氧剂168质量分数为0.6%的塑料粒子,先在注塑模具上喷涂模具清洗剂银晶CM-31,注塑10模样板后废弃,然后在注塑模具上喷涂银晶高效脱模剂LR-11,再注塑10模样板后废弃,取后面注塑样板进行测试,为样板2。对注塑样板1和2开展70℃,95%RH湿热老化查看零件析出现象。湿热老化测试时间7h,样板1和样板2均出现显著发白,且同一块样板上一半为光板面,一半为皮纹面,光板面发白显著,纹理面无显著发白,如图4所示,而使用相同材料注塑未使用助剂的样板,湿热老化测试无发白。说明助剂对析出有较大影响。

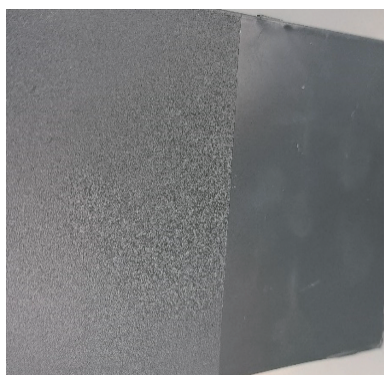


图4 多因素验证样板湿热老化后发白图片

Fig. 4 Whitening image of multi factor validation sample after wet heat aging

对模具清洗剂进行红外测试,其红外与99%甲苯的匹配值为96.43。顶针润滑剂和脱模剂经红外分析,其成分均为有机硅改性剂,如注塑过程中有两者残留,168会溶于甲苯中,零件表面和内部形成浓度差,有机硅有较好的表面活性,在高温下会连同已相容的甲苯和168加速向零件表面迁移,最终随着甲苯的挥发,已相容的168聚集在零件表面呈现发白现象,分析除了抗氧剂,滑石粉、炭黑等也可能被抽提出来,所以发白塑料表面的SEM-EDS测试结果,表面除了C和O元素外,还检测到了其他元素,如P, Si, Na, Mg等。

3 机理研究

3.1 机理讨论

通过推导相关模型和方程,可以从理论上分析抗氧剂168析出的原因。假设抗氧剂168从PP/EPDM基体向表面迁移的过程符合Fick扩散定律,且湿热环境加速扩散。迁移速率受抗氧剂浓度梯度、材料微观结构(如滑石粉分布)和外来助剂的影响。Fick第一定律(稳态扩散)描述了在浓度不随时间变化的稳态下的扩散流量,见式(1)。

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (1)$$

式中: J 为扩散通量,表示单位时间内通过单位面积的物质流量,此处指的是抗氧剂的析出速度; D 为扩散系数,代表了抗氧剂在材料内部迁移的难易程度,是材料本身的性质(如分子结构、自由体积、温度、添加剂等)决定的, D 值越大,扩散越快,抗氧剂析出得越快; $\partial C/\partial x$ 为浓度梯度,即浓度在空间上的变化率;负号表示扩散方向是从高浓度指向低浓度。

抗氧剂析出的快慢取决于材料本身扩散的难易程度和内外浓度差。但抗氧剂析出属于非稳态扩散,用Fick第二定律来解释,见式(2)、式(3)。

$$\frac{\partial C(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(x, t)}{\partial x^2} \quad (2)$$

$$D = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \cdot f(\varphi) \quad (3)$$

式中: $C(x, t)$ 为时间 t 时,在距离表面 x 位置处的抗氧剂168的质量浓度; D_0 为指前因子,是与材料本身相关的常数,代表了扩散发生的频率因子; $\exp(-E_a/RT)$ 为阿伦尼乌斯项,描述了温度(T)的影响,其中, R 为摩尔气体常量, E_a 为活化能; $f(\varphi)$ 为湿度影响函数,描述了RH的影响, $f(\varphi)$ 是增函数,通常 $f(\varphi) > 1$ 。

式(3)表征 D 并非常数,它由材料本质和环境共同决定。高湿度环境使水分子渗透到聚合物中,引起聚合物溶胀,分子链间距增大,自由体积增加,从而为抗氧剂迁移提供了更宽敞的“通道”,等效于增大了 D 。

假设抗氧剂到达表面后的析出过程并非瞬间完成,而是受一个动力学过程控制,详见式(4)。

$$-D \frac{\partial C}{\partial x} \bigg|_{x=0} = k_{\text{extract}} \cdot C_{\text{surface}} \quad (4)$$

式中: k_{extract} 为抽提常数; C_{surface} 表示抗氧剂在零件表面的质量浓度; E_a 为活化能,是抗氧剂分子在聚合物链中“跳跃”所需要克服的能量势垒,温度越

高,分子热运动越剧烈,越容易克服这个势垒,因此扩散急剧加快。

公式左边表示根据Fick第一定律,从材料内部扩散到表面的通量(流量)。公式的右边,表示从表面被“抽提”到环境中的速率。 k_{extract} 衡量了这个过程的快慢。这个边界条件说明了,析出的总体速率不仅受内部扩散控制,还受表面逸出过程的影响。脱模剂等外来助剂的存在,可能会降低界面能,从而增大 k_{extract} ,加速整体析出。

经过一定的时间,从单位面积析出的抗氧剂总量满足式(5)。

$$Q(t) = \int_0^t [k_{\text{extract}} \cdot C(0, \tau)] d\tau \quad (5)$$

式中: τ 为积分变量。 $Q(t)$ 为时间 t 时单位表面的累积析出量。

当 $Q(t)$ 达到了引发目视可见的“发白”现象所需的临界析出量(Q_{critical}),则样件出现明显可见的发白。

3.2 数值计算

扩散发生在三维空间中,其驱动力是浓度梯度,即单位体积内物质含量的差异。因此,扩散方程(菲克定律)中的浓度 C 必须是单位体积内的质量(g/cm^3)。所以用一个单位转换公式,将宏观的、便于配方称量的质量分数(ω_0),转换为微观扩散理论中使用的质量浓度(C_0),见式(6)。

$$C_0 = \rho \times \omega_0 \quad (6)$$

式中: C_0 为抗氧剂初始质量浓度,单位 g/cm^3 ; ρ 为材料密度,单位 g/cm^3 ; ω_0 为抗氧剂初始质量分数,单位%。

根据物理失效模型,假设发白是由表面厚度为 l 的薄层内的抗氧剂完全损失造成的。对于单位表面积(1 cm^2)的材料,这一薄层的体积为 $1 \times l \text{ cm}^3$,那么这个体积内包含的抗氧剂总质量为 $C_0 \times l \text{ g}$ 。可以得到,导致“目视发白”现象所需的、从单位面积上析出的临界抗氧剂质量满足式(7)。

$$Q_{\text{critical}} \approx C_0 \times l \quad (7)$$

式中: Q_{critical} 为导致材料表面发生“目视发白”失效的临界析出量,单位 g/cm^2 ,它是一个阈值; l 为薄层厚度,单位 μm 。

Q_{critical} 意味着,当每 1 cm^2 的材料表面损失了 $C_0 \times l \text{ g}$ 抗氧剂时,可以认为材料“失效”了。

在时间 t 时, $Q(t)$ 占总可析出量的比例的计算见式(8)。

$$\frac{Q(t)}{Q_{\infty}} \approx \frac{2}{L} \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \quad (8)$$

式中: Q_{∞} 为时间趋于无穷时,理论上能析出的最大量,单位 g/cm^2 ; $Q(t)/Q_{\infty}$ 表示析出进度,从0%到100%; L 为零件厚度,单位 cm ; $\sqrt{Dt}$ 为扩散理论的标志性项,扩散长度,单位 cm 。 $\sqrt{Dt}$ 表示在时间 t 内,抗氧剂分子能够渗透的平均距离。

对于一块厚度为 L 的板材,如果环境无限大,最终所有抗氧剂都会析出,所以 $Q_{\infty} = C_0 \cdot L$ 。析出的进度 $Q(t)/Q_{\infty}$ 与 $\sqrt{Dt}$ 成正比,而不是与 t 成正比。这意味着早期析出很快,但随着时间推移,内部浓度下降,梯度减小,析出速度会变慢。式(8)提供了 $Q(t)$ 与 D 和 t 之间的定量关系。

失效批次的抗氧剂初始质量分数高达0.563%,而设计配方质量分数为0.3%,这超出了其在PP/EPDM共混物基体中的饱和溶解度,导致了严重的热力学不稳定性,为后续的快速析出提供了巨大的内在驱动力。材料密度为 $1.05 \text{ g}/\text{cm}^3$,在 70°C ,95% RH湿热老化条件下,92 h后目视发白,且失效批次零件表面存在污染物(假设其为脱模剂或其他硅氧烷类物质)。

假设失效是由表面深度 $10 \mu\text{m}$ 内的抗氧剂完全析出引起,将 $\omega_0 = 0.563\%$, $\rho = 1.05 \text{ g}/\text{cm}^3$ 代入式(6),得到抗氧剂初始质量浓度 $C_0 = 0.00591 \text{ g}/\text{cm}^3$ 。将 C_0 和 $l = 0.001 \text{ cm}$ 代入式(7),得到 Q_{critical} 。将 $t = 92 \text{ h}$, $Q(92) = Q_{\text{critical}}$ 代入式(8),计算抗氧剂168的有效扩散系数 D 约为 $8.54 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ 。纯PP中,抗氧剂168在 70°C 下的典型扩散系数为 $10^{-11} \sim 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$ 。计算得到的值(约 $10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$)比典型值高了100到1000倍。推测这是“抗氧剂过饱和”、“表面污染物”和“材料体系”三者的综合耦合效应,具体分析如下。

(1)首先,过高的初始浓度(C_0)是根本原因,它提供了远超常规的可析出物总量(Q_{∞}),并极大地提升了扩散的浓度梯度驱动力($\partial C/\partial x$)。在此基础之上,两个外部因素进一步剧烈加速了析出动力学。

(2)界面抽提加速。脱模剂等硅氧烷类污染物迁移到表面,降低了聚合物-空气的界面能。这极大地促进了抗氧剂分子从表面“逃脱”到环境中的动力学过程。根据边界条件式(4), k_{extract} 增大意味着表面浓度 C_{surface} 可以维持在一个更低的水平,从而在本已很大的浓度梯度基础上,进一步显著增大了内部的 $\partial C/\partial x$ 。从宏观上看,这等效于大大加快了整体的

扩散析出速率,表现为计算出的 D 值异常高。

(3)体相扩散加速。失效样件是蓝色样件,材料中添加大量蓝色色粉,常用色粉为酞菁蓝颜料,其与聚合物基体(PP/EPDM)的相容性差,会在界面处形成微小的缺陷、空隙或低分子区域。这些界面区域的组织有序度低于纯粹的聚合物基体,分子间作用力更弱。这些界面缺陷为抗氧剂分子提供了优先的扩散路径(通道)和析出成核点。抗氧剂分子可以沿着颜料颗粒表面“滑行”,比穿过致密的聚合物基体要容易得多。同时蓝色颜料及其表面处理剂具有表面活性或极性,会吸附抗氧剂168分子,使得抗氧剂与聚合物的结合力变弱,更容易发生迁移。温度通过阿伦尼乌斯方程 $\exp(-E_a/RT)$ 提供主要能量,使分子运动加剧。湿度使得水分子渗透到聚合物内部,尤其是极性的滑石粉界面区域,引起界面溶胀,进一步扩大了这些潜在的“高速通道”,使 D 进一步增大。以上显著增大了 D 。

综上所述,失效的根本原因是抗氧剂168含量超标导致的热力学不稳定(高 C_0)。在此前提下,表面污染显著降低了析出能垒(高 k_{extract}),而色粉/填料体系则构筑了高速扩散通道网络(高 D)。这三个因素并非简单叠加,而是产生了强烈的协同效应,共同导致了抗氧剂在极短时间内大量析出,这完美解释了为何计算出的表观扩散系数 D 值(约 $10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$)远高于纯PP的基准值,以及为何仅在92 h内就发生了严重的目视发白失效。

4 结论

综合运用FTIR, GC-MS, SEM-EDS及HPLC等多种分析技术,结合基于Fick第二定律建立的扩散动力学模型,对PP+EPDM-TD20汽车内饰件的抗氧剂168异常析出发白现象进行了系统研究,主要结论如下。

(1)FTIR与GC-MS分析确认失效件表面析出物主要为抗氧剂168,其从基体内部向表面的迁移是导致发白的直接原因。SEM-EDS检测到P, Si, Na, Mg, Al及Cl等多种外来元素,表明零件表面存在脱模剂等助剂污染,显著降低了界面能,增大了 k_{extract} ,从而加速了抗氧剂的析出动力学过程。

(2)HPLC定量分析表明失效件中抗氧剂168质量分数为0.563%,超出常规配方范围。研究揭示,发白失效并非单一组分超标所致,而是源于抗氧剂含量、外来污染、湿热环境及蓝色色粉等多因素的

协同效应:污染剂提供表面逸出通道,色粉与滑石粉填料形成内部快速扩散路径,显著提高有效扩散系数,湿热条件则通过热促进与界面溶胀进一步加剧该过程。

(3)老化试验表明,单独热或光辐照条件难以诱发快速析出,而温度与湿度的共同作用是导致抗氧剂溶解度下降与扩散速率急剧升高的关键环境诱因,其耦合效应可较好地通过引入湿度影响函数 $f(\varphi)$ 的扩散模型进行描述。

本研究从多物理场耦合角度揭示了复合配方塑料中添加剂析出的失效机制,明确了界面污染、颜料效应与环境因子协同作用的核心影响,为汽车内饰材料在配方兼容性设计、工艺清洁度控制及使用环境风险评估方面提供了理论依据与工程解决方案。后续工作将聚焦于多组分扩散模型的建立与验证,以及不同颜料-助剂体系的相容性研究。

参考文献

- [1] 张嘉伟,李浩浩,刘文华.汽车用聚丙烯轻量化设计与制备[J].广州化工,2024,52(9):47-50.
ZHANG Jiawei, LI Haohao, LIU Wenhua. Lightweight design and preparation of polypropylene for automobiles[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2024, 52(9):47-50.
- [2] 柯胜蓝,李晶,刘洋.汽车内饰用再生聚丙烯材料气味溯源与改性分析[J].上海塑料,2023,51(5):32-38.
KE Shenglan, LI Jing, LIU Yang. Odor tracing and modification analysis of recycled polypropylene material for automotive interior parts[J]. Shanghai Plastics, 2023, 51(5):32-38.
- [3] 苏英霞,乔蒙,欧相麟.汽车薄壁门板结构优化[J].中国塑料,2024,38(10):67-69.
SU Yingxia, QIAO Meng, OU Xianglin. Structural optimization of automotive thin-walled door panels[J]. China Plastics, 2024, 38(10):67-69.
- [4] 程发祥,陈浩然,苏英霞,等.汽车内饰聚丙烯材料耐污性研究[J].汽车零部件,2022(8):22-27.
CHENG Faxiang, CHEN Haoran, SU Yingxia, et al. Study on stain resistance of polypropylene material for vehicle interior[J]. Automobile Parts, 2022(8):22-27.
- [5] 魏丽霞,黄润鹏,赖辛长,等.汽车外饰聚丙烯材料发白条纹产生的机理及影响因素[J].工程塑料应用,2025,53(3):146-152.
WEI Lixia, HUANG Runpeng, LAI Xinchang, et al. Formation mechanism and influencing factors of whitening stripes in PP materials for automotive exterior[J]. Engineering Plastics Application, 2025, 53(3):146-152.
- [6] 苏昱,姜昊.汽车内饰用聚丙烯复合材料制备与性能[J].工程塑料应用,2020,48(6):20-26.
SU Yu, JIANG Hao. Preparation and properties of polypropylene

- composite for automobile interior parts[J]. *Engineering Plastics Application*, 2020, 48(6):20–26.
- [7] 仝岩,王鑫,徐昌竹.车用内饰材料大气曝晒发白问题分析与改善[J]. *上海塑料*, 2023, 51(1):60–64.
- TONG Yan, WANG Xin, XU Changzhu. Analysis and improvement of whitening problem of automotive interior exposed to atmospheric sunlight[J]. *Shanghai Plastics*, 2023, 51(1):60–64.
- [8] 何明宇,董晗,靳小平,等.聚丙烯防老化的研究进展[J]. *塑料工业*, 2021, 49(2):1–6.
- HE Mingyu, DONG Han, JIN Xiaoping, et al. Research progress of polypropylene anti-aging[J]. *China Plastics Industry*, 2021, 49(2):1–6.
- [9] 陈磊,黄仁军.汽车内饰抗菌聚丙烯材料热老化行为研究[J]. *时代汽车*, 2020(24):137–139, 170.
- CHEN Lei, HUANG Renjun. Research on thermal aging behavior of antibacterial polypropylene material for automobile interior[J]. *Auto Time*, 2020(24):137–139, 170.
- [10] 郑樑.汽车内饰件用改性聚丙烯材料表面析出的失效分析及优化[J]. *汽车工艺与材料*, 2015(12):44–47.
- JIA Liang. Failure analysis and optimization of surface precipitation of modified polypropylene material for automobile interior decoration[J]. *Automobile Technology & Material*, 2015(12):44–47.
- [11] 马翠婷,沈旭渠.不同抗氧化剂体系对增强聚丙烯热氧老化的性能影响[J]. *广东化工*, 2025, 52(2):17–20.
- MA Cuiting, SHEN Xuqu. Effect of different antioxidant systems on thermal oxidative aging properties of reinforced polypropylene[J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2025, 52(2):17–20.
- [12] 陈键,张桂云,梁进杰,等.红外光谱法对聚丙烯中抗氧化剂168的定量研究[J]. *仲恺农业工程学院学报*, 2014, 27(1):23–26.
- CHEN Jian, ZHANG Guiyun, LIANG Jinjie, et al. Quantitative determination of antioxidant 168 in polypropylene by infrared spectrometry[J]. *Journal of Zhongkai University of Agriculture and Engineering*, 2014, 27(1):23–26.
- [13] 陈桂吉,陆佳琦,朱春龙.抗氧化剂1010在聚烯烃材料注塑过程中的析出性研究[J]. *上海塑料*, 2018, 46(4):9–14.
- CHEN Guiji, LU Jiaqi, ZHU Chunlong. Study on the precipitation of antioxidant 1010 in polyolefin injection molding process[J]. *Shanghai Plastics*, 2018, 46(4):9–14.
- [14] 陈业中,龚德君,欧阳春平,等.抗氧化剂对PBAT/PLA/碳酸钙共混物力学性能与散发性能的影响[J]. *化工新型材料*, 2025, 53(8):161–166.
- CHEN Yezhong, GONG Dejun, OUYANG Chunping, et al. Effect of antioxidants on mechanical and emission properties of PBAT/PLA/calcium carbonate blends[J]. *New Chemical Materials*, 2025, 53(8):161–166.
- [15] 张仲荣,李明贺,李骊璇.高效液相色谱法测定聚烯烃制品中的抗氧化剂[J]. *化学分析计量*, 2022, 31(11):63–66.
- ZHANG Zhongrong, LI Minghe, LI Lixuan. Determination of antioxidant in polyolefin products by high performance liquid chromatography[J]. *Chemical Analysis and Meterage*, 2022, 31(11):63–66.
- [16] 闫玉禧,吴玥,王鑫,等.热裂解-气相色谱质谱联用法快速检测聚丙烯材料中5种抗氧化剂[J]. *汽车零部件*, 2021(1):95–97.
- YAN Yuxi, WU Yue, WANG Xin, et al. Application of PY-GC/MS in rapid determination for 5 kinds of antioxidants polypropylene[J]. *Automobile Parts*, 2021(1):95–97.
- [17] 冯彬,徐婷婷,赵铁凯,等.超高效液相色谱法快速测定复合助剂中抗氧化剂168、抗氧化剂1010及硬脂酸钙的含量[J]. *精细石油化工进展*, 2022, 23(2):55–58.
- FENG Bin, XU Tingting, ZHAO Tiecai, et al. Content determine of antioxidant 168, 1010 and calcium stearate compound additives by U-HPLC[J]. *Advances in Fine Petrochemicals*, 2022, 23(2):55–58.
- [18] 菅田田,张钦发,刘悦悦,等.不同溶剂对聚丙烯中抗氧化剂168迁移规律的影响[J]. *塑料科技*, 2018, 46(11):102–107.
- JIAN Tiantian, ZHANG Qinfa, LIU Yueyue, et al. Effect of different solvents on migration of antioxidant 168 in polypropylene[J]. *Plastics Science and Technology*, 2018, 46(11):102–107.
- [19] 蔡莹.色粉对汽车内饰用改性聚丙烯材料性能的影响[J]. *上海塑料*, 2022, 50(3):55–60.
- CAI Ying. Effect of toner on properties of modified polypropylene materials for automotive interior[J]. *Shanghai Plastics*, 2022, 50(3):55–60.
- [20] 陈明祖,魏孔祥,王鹏,等.抗氧化剂在PP中的应用与研究[J]. *山东化工*, 2024, 53(22):149–152.
- CHEN Mingzu, WEI Kongxiang, WANG Peng, et al. Application and research of antioxidant in PP[J]. *Shandong Chemical Industry*, 2024, 53(22):149–152.