

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2020.12.012

低 VOC 散发性长玻纤增强 PP 复合材料

郑云磊¹, 吴玥², 侯洋², 陈永波¹, 周琴恩¹, 宋玉兴¹

(1. 中广核俊尔新材料有限公司, 浙江温州 325011; 2. 一汽大众汽车有限公司, 长春 130011)

摘要:以聚丙烯(PP)为基体,利用熔融浸渍法制备长玻纤增强聚丙烯(PP/LGF)复合材料,研究不同牌号PP和加工工艺对PP/LGF复合材料有机挥发物(VOC)散发性的影响。结果表明,不同PP原材料因自身有机小分子挥发物含量不同会对最终PP/LGF复合材料的VOC散发性产生影响;选择合适的浸渍温度和浸渍时间可以在保证PP/LGF复合材料性能的同时,降低PP/LGF复合材料的VOC散发性;热处理工艺作为后处理工艺的一种,在去除PP/LGF复合材料多余水分的同时,选择合适的工艺参数可以有效降低PP/LGF复合材料的VOC散发性。

关键词:低有机挥发物;长玻纤增强;聚丙烯;复合材料

中图分类号: TQ327.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2020)12-0058-04

The Low VOC Emission Long Glass Fiber Reinforced PP Composites

Zheng Yunlei¹, Wu Yue², Hou Yang², Chen Yongbo¹, Zhou Qinen¹, Song Yuxing¹

(1. CGN Juner New Materials Co. Ltd., Wenzhou 325011, China; 2. FAW-Volkswagen Automotive Co. Ltd., Changchun 130011, China)

Abstract: Long glass fiber reinforced polypropylene (PP/LGF) composites were prepared by melting impregnation processes by using PP as matrix. The effects of PP/LGF composites' VOC emission were studied by different polypropylene and processing technology. The results indicate that the VOC emission of PP/LGF composites is affected by different PP raw materials due to their own small molecular organic volatile contents; choosing the appropriate impregnation temperature and impregnation time can ensure the performance of PP/LGF composite and reduce the VOC emission contents; heating treatment process, as one of the post-treatment processes, can effectively reduce the VOC emission contents of PP/LGF composite while removing the excess moisture.

Keywords: low VOC emission; long glass fiber reinforced; polypropylene; composite

伴随着汽车工业在我国快速发展,塑料因给汽车带来轻量化、节能、美观等优势在汽车上的应用越来越广泛^[1-2]。同时随着汽车在我国家庭的快速普及,人们对汽车的健康环保越来越重视,其中车内有机挥发物(VOC)因其对人体健康的危害已成为大家首要关注的问题。车内VOC最大的来源是汽车内饰材料^[3-5],随着国家对车内空气质量强制标准的出现,车用材料的VOC含量过高问题将变得格外突出。长玻纤增强聚丙烯(PP/LGF)复合材料以其良好的综合性能,在汽车内外饰件及结构功能件方面应用广泛^[6-7]。近年来,PP/LGF复合材料越来越多地应用于汽车内饰件,对气味的要求越来越高,针对PP/LGF复合材料的VOC散发性研究显得尤为重要。

PP/LGF复合材料的VOC散发性主要由释放的VOC含量决定的,VOC主要由低分子量的烷烃同系物或同分异构体组成^[8]。PP分子量分布的宽窄在一定程度上影响了产品的VOC值;而且在制备PP/LGF复合材料的过程中,添加剂附带的小分子、PP因高温加工降解产生的有机小分子都会使PP/LGF复合材料的VOC含量大量增加,从而影响PP/LGF复合材料的散发性。笔者采用气相色谱-质谱联用(GC-MS)法通过测定材料的总挥发性有机挥发物(TVOC)含量来研究原材料和加工工艺对PP/LGF复合材料的VOC散发性的影响^[9]。

1 实验部分

1.1 原材料

PP: EA5076 和 HA5029,利安德巴塞尔工业公

通信作者: 郑云磊, 硕士, 工程师, 主要从事高分子材料的产品研发 E-mail: wzzyl@cgjuner.com

收稿日期: 2020-10-29

引用格式: 郑云磊, 吴玥, 侯洋, 等. 低 VOC 散发性长玻纤增强 PP 复合材料[J]. 工程塑料应用, 2020, 48(12): 58-61.

Zheng Yunlei, Wu Yue, Hou Yang, et al. The low VOC emission long glass fiber reinforced PP composites[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(12): 58-61.

司;

PP : M60T,中国石化镇海炼化公司;
PP : 3854,台塑工业(宁波)有限公司;
PP : YPJ3100H,中国石化扬子石油化工有限公司;

司;

PP : K7100,中国石化燕山石化有限公司;
PP : HJ311MO,博禄塑料(上海)有限公司;
PP : BX3900,韩国 SK 化学株式会社;
不同牌号的 PP 的熔体流动速率(MFR)以及 TVOC 含量列于表 1。

表 1 不同牌号 PP 树脂的 MFR 及 TVOC 含量

牌号	MFR/(g·10 min ⁻¹)	TVOC/(μgC·g ⁻¹)
M60T	60	45.9
EA5076	110	20.1
3854	80	116.7
HA5029	65	75.3
YPJ3100H	100	236.1
K7100	100	286.4
HJ311MO	60	127.7
BX3900	60	36.0

LGF : EDR240-T838T,泰山玻璃纤维有限公司;

增容剂: FH118B,宁波能之光新材料科技股份有限公司;

抗氧剂 1010 :巴斯夫股份公司。

1.2 仪器与设备

双螺杆挤出机: STS 35 MCH 型,科倍隆(南京)机械有限公司;

浸渍模头: 自制;

顶空气相色谱仪: 7890A 型,安捷伦科技有限公司;

热风循环烘箱: FD115 型,德国宾得公司。

1.3 试样制备

将 PP、增容剂、抗氧剂等按照表 2 的配方混合搅拌均匀后于主喂料口投料下料,经双螺杆挤出机进行熔融挤出,将 LGF 通过玻纤架引入浸渍模头中,采用了不同的浸渍模头温度、浸渍时间进行浸渍包覆,经水冷、牵引、切粒得到 PP/LGF 复合材料粒子。制得制品后在后处理过程中采用不同的热处理工艺。PP/LGF 复合材料具体工艺流程图如图 1 所示。

表 2 PP/LGF 复合材料配方组成

材料	质量分数	%
PP	64	
LGF	30	
抗氧剂	1	
增容剂	5	

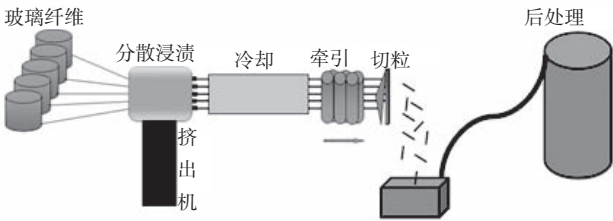


图 1 PP/LGF 具体的生产工艺流程图

1.4 测试与表征

TVOC 散发性测试: 依据 VDA277 标准,称取 (2.0±0.002) g PP/LGF 复合材料粒子于 2 mL 顶空瓶中,于 120℃下干燥 5 h,将顶空瓶放入自动进样器中进行测试;

拉伸强度按照 GB/T 1040.2-2006 测试,拉伸速率 5 mm/min ;

简支梁缺口冲击强度按照 GB/T 1043.1-2008 测试,缺口深度为 2 mm。

2 结果与讨论

2.1 不同牌号 PP 对 PP/LGF 复合材料散发性的影响

由于特殊的 PP/LGF 复合材料熔融浸渍法生产工艺,在选用 PP 原材料时通常会选择 MFR 较高 (MFR ≥ 50 g/10 min) 的 PP 作为基体树脂。PP 因催化剂种类和含量不同、聚合工艺不同导致不同牌号的 PP 的 TVOC 含量有明显区别。通过测试不同牌号的 PP 的 TVOC 含量 (见表 1),可见不同牌号 PP 的 TVOC 含量存在明显差异,这是由于不同石化厂家生产 PP 所采用的聚合方法和催化物种类存在差异^[10],导致催化剂残留、PP 单体小分子及反应副产物的含量也截然不同。

将上述 PP 通过熔融浸渍法制备 PP/LGF 复合材料并测试其 TVOC 含量,表 3 为不同 PP 树脂制备 PP/LGF 的 TVOC 含量。可见当 PP 基体树脂的 TVOC 含量高时,PP/LGF 复合材料的 TVOC 含量只会更高。这是由于 PP 熔体在浸渍模头中受热容易降解产生更多有机小分子挥发物^[11-12],导致 PP/LGF 复合材料散发性变差。

表 3 不同 PP 树脂制备 PP/LGF 复合材料的 TVOC 含量

不同牌号 PP 的复合材料	TVOC/(μgC·g ⁻¹)
M60T/LGF	67.7
EA5076/LGF	28.1
3854/LGF	138.1
HA5029/LGF	99.6
YPJ3100H/LGF	264.3
K7100//LGF	308.3
HJ311MO/LGF	153.4
BX3900/LGF	47.3

2.2 浸渍模头温度对 PP/LGF 复合材料散发性的影响

浸渍模头在制备 PP/LGF 复合材料中起到分散玻纤、提升 PP 和玻纤浸渍效果的作用,为确保 PP 熔体能顺利在每根单丝玻纤周围充分浸渍需要适当提高浸渍模头温度,降低 PP 熔体黏度,降低浸渍模头腔体内熔体压力,提升 PP 和玻纤的浸渍效果。选用 EA5076 作为 PP 基体树脂制备的 PP/LGF 复合材料,测试不同浸渍模头温度对 PP/LGF 复合材料散发性的影响见表 4。由表 4 可以看出,随着浸渍模头温度上升,PP/LGF 复合材料的 TVOC 含量逐渐增加,但若浸渍模头温度过低会导致 PP/LGF 复合材料性能下降,这是由于 PP 熔体黏度高,模头内玻纤容易发生拉扯断裂从而影响复合材料的性能。高温下 PP 降解促使更多的有机小分子挥发物产生^[13],当浸渍模头温度超过 300℃时,PP/LGF 复合材料达到热分解温度,导致 PP/LGF 复合材料的散发性明显变差。由此可见,在实际生产中,浸渍模头温度不能超过 320℃。

表 4 不同浸渍模头温度的 PP/LGF 复合材料性能

浸渍模头温度 /℃	TVOC / ($\mu\text{gC} \cdot \text{g}^{-1}$)	拉伸强度 / MPa	简支梁缺口冲击强度 / ($\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$)
240	23.7	91.8	15
260	26.9	99.7	18
280	28.1	108.3	24
300	36.7	109.7	25
320	53.1	101.1	22
340	89.7	97.1	17

2.3 浸渍时间对 PP/LGF 复合材料散发性的影响

PP 熔体在浸渍模头中停留时间的长短对 PP/LGF 复合材料浸渍效果有明显影响,不同牵引速率对应的浸渍时间见表 5。当浸渍时间短时 PP 熔体在浸渍模头中与玻纤相互接触,分散浸渍时间不足,导致 PP 树脂无法完全浸透玻纤,影响 PP/LGF 复合材料的性能。当浸渍时间过长,导致基体树脂降解加速,PP/LGF 复合材料的力学性能下降,散发性变差。

表 5 不同牵引速度对应的浸渍时间

牵引速度 /Hz	浸渍时间 /s
3	67.2
5	40.3
10	20.3
15	13.6
20	10.5
25	8.1
30	6.7
35	5.8
40	5.2

表 6 为不同浸渍时间制得的 PP/LGF 复合材料性能。由表 6 可以发现,当浸渍时间过长时因 PP 熔体在浸渍模头的腔体中停留时间过长,导致热降解反应程度加剧,大量的有机小分子挥发物产生,不仅产生大量 TVOC 也因 PP 聚合物分子链断裂导致材料性能下降。随着浸渍时间的缩短,PP 降解程度有所改善,TVOC 随之下降并趋于平缓,性能逐渐提高,但当浸渍时间继续缩短时,PP 熔体在浸渍模头中停留时间不足,导致无法与玻纤充分浸渍,PP/LGF 复合材料性能反而下降^[14]。

表 6 不同浸渍时间制得的 PP/LGF 复合材料的性能

浸渍时间 /s	TVOC / ($\mu\text{gC} \cdot \text{g}^{-1}$)	拉伸强度 / MPa	简支梁缺口冲击强度 / ($\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$)
67.2	97.3	103.4	22.1
40.3	67.8	107.6	23.8
20.3	53.7	112.1	26.3
13.6	39.3	110.5	25.7
10.5	35.9	108.3	24.4
8.1	31.3	106.8	23.6
6.7	29.3	103.1	22.3
5.8	29.1	101.2	21.7
5.2	28.3	98.4	18.7

2.4 热处理工艺对 PP/LGF 复合材料散发性影响

改性塑料加工的后处理工艺中,立式烘箱干燥是一步重要工序,主要是用于去除多余水分。近年来研究发现,在处理物料水分的同时,VOC 散发性也随之改善。表 7 为不同热处理时间的 PP/LGF 复合材料的 TVOC 含量(热处理温度 100℃)。表 8 为不同热处理温度的 PP/LGF 复合材料的 TVOC 含量(热处理时间 6 h)。

由表 7、表 8 可以发现,随着热处理温度的上升,PP/LGF 复合材料的 TVOC 含量先下降后上

表 7 不同热处理时间的 PP/LGF 复合材料的 TVOC 含量

热处理时间 /h	TVOC / ($\mu\text{gC} \cdot \text{g}^{-1}$)
0	35.9
2	31.7
4	26.7
6	23.4
8	21.4
10	21.1
12	20.8

表 8 不同热处理温度的 PP/LGF 复合材料 TVOC 含量

热处理温度 /℃	TVOC / ($\mu\text{gC} \cdot \text{g}^{-1}$)
80	27.8
90	25.9
100	23.4
110	22.9
120	23.9
130	26.3
140	34.9

升,当热处理温度增加时,热循环风在与外界空气进行交换时能顺利地将PP/LGF粒子表面的有机小分子挥发物带出烘箱,当热处理温度进一步增加至120℃以上时,在带走有机小分子挥发物同时PP/LGF复合材料因过度受热开始发生热氧降解反应,产生的有机小分子挥发物大于带走的,导致复合材料的TVOC含量反而上升。在一定热处理温度下,随着时间的增加PP/LGF复合材料的TVOC含量逐渐下降并趋于平缓。

3 结论

(1) 不同PP原材料因自身VOC散发性不同会对最终PP/LGF复合材料的VOC散发性产生影响,在制备低VOC散发性PP/LGF复合材料时应选择合适的PP原材料。

(2) 选择合适的浸渍温度和浸渍时间可以在保证PP/LGF复合材料性能的同时,降低PP/LGF复合材料的VOC散发性。

(3) 热处理工艺作为后处理工艺的一种,在去除PP/LGF复合材料多余水分的同时,选择合适的工艺参数可以有效降低PP/LGF复合材料的VOC散发性。

参考文献

- [1] 高春雨,杨桂英. 车用塑料的现状与发展趋势[J]. 当代石油石化, 2015(4):1-6.
Gao Chunyu, Yang Guiying. Current situation and development trend of automotive plastics[J]. Petroleum Petrochemical Today, 2015(4):1-6.
- [2] 李桐,孙晓晗,鲁晓杰. 塑料材料在汽车内外饰中的应用[J]. 当代化工研究, 2018(7):98-100.
Li Tong, Sun Xiaohan, Lu Xiaojie. Application of plastic materials in automobile interior and exterior decoration[J]. Chemical intermediate, 2018(7):98-100.
- [3] 郭瑞华,孙翰林,胡盼,等. 汽车内饰材料与车内空气污染[J]. 汽车零部件, 2018(11):94-99.
Guo Ruihua, Sun Hanlin, Hu Fen, et al. Automotive interior materials and interior air pollution [J]. Automobile Parts, 2018(11):94-99.
- [4] 王国友. 浅谈汽车内饰件VOC控制策略[J]. 汽车实用技术, 2018(18):265-267.
Wang Guoyou. VOC control strategy of automobile interior parts[J]. Automobile Applied Technology, 2018(18):265-267.
- [5] 鲍家锋,刘喆. 汽车内饰件VOC控制对策研究[J]. 科学与信息化, 2019(9):56-57.
Bao Jiafeng, Liu Zhe. Research on VOC control strategy of automobile interior parts[J]. Science and Information, 2019(9):56-57.
- [6] 李彬,谢静雅,付丹. 长玻纤增强PP材料在汽车上的应用[J]. 汽车零部件, 2017(12):78-79.
Li Bin, Xie Jingya, Fu Dan. Application of long glass fiber reinforced PP material in automobile[J]. Auto Parts, 2017(12):78-79.
- [7] 冯宇飞. 汽车行业中塑料材料在汽车内外饰中的应用[J]. 内燃机与配件, 2016(2):105-106.
Feng Yufei. Application of plastic materials in automobile interior and exterior decoration[J]. Internal Combustion Engine & Parts, 2016(2):105-106.
- [8] 康鹏,金滢,蔡涛. 聚丙烯中挥发性有机物释放行为的研究[J]. 合成树脂及塑料, 2010(1):60-63.
Kang Peng, Jin Yan, Cai Tao. Study on the release behavior of volatile organic compounds from polypropylene[J]. China Synthetic Resin and Plastics, 2010(1):60-63.
- [9] 方万漂,周建武,郑京连. 汽车内饰原材料的VOC含量的测试方法与标准[J]. 塑料助剂, 2016(1):21-23.
Fang Wanpiao, Zhou Jianwu, Zheng Jinglian. Test methods and standards for VOC content of automotive interior materials[J]. Plastics Additives, 2016(1):21-23.
- [10] 李应平,郑化安,王小宪,等. 车用聚丙烯改性材料气味控制技术进展[J]. 工程塑料应用, 2016, 44(6):124-127.
Li Yingping, Zheng Huaan, Wang Xiaoxian, et al. Progress in odor control technology of modified polypropylene for vehicles[J]. Engineering Plastics Application, 2016, 44(6):124-127.
- [11] 孙亚光,康蕾,陈湊喜,等. 浅论聚丙烯材料的气味来源及控制手段[J]. 广东化工, 2012(6):109-110.
Sun Yaguang, Kang Lei, Chen Couxi, et al. Discussion on odor source and control method of polypropylene material[J]. Guangdong Chemical Industry, 2012(6):109-110.
- [12] 庄辉,刘学习,程勇锋,等. 长玻璃纤维增强聚丙烯复合材料的力学性能[J]. 塑料科技, 2007(5):54-58.
Zhuang Hui, Liu Xuexi, Cheng Yongfeng, et al. Mechanical properties of long glass fiber reinforced polypropylene composites[J]. Plastics Science and Technology, 2007(5):54-58.
- [13] Adams K, Bankston J, Barlow A, et al. Development of emission factors for polypropylene processing[J]. Journal of the Air & Waste Management Association, 1999, 49:49-56.
- [14] 宋河海,信春玲,李刚,等. 制备长玻纤增强聚丙烯复合材料的熔融浸渍过程分析[J]. 北京化工大学学报, 2013(2):31-36.
Song Hehai, Xin Chunling, Li Gang, et al. Analysis of melt impregnation process for preparing long glass fiber reinforced polypropylene composites[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology, 2013(2):31-36.