

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2017.01.007

低气味低 VOC 玻纤增强聚丙烯材料的研制

张伟,孙圳,吴玉成

(南京立汉化学有限公司,南京 211102)

摘要:以聚丙烯(PP)树脂为基体,PP接枝马来酸酐(PP-g-MAH)为相容剂,纳米氧化锌和纳米二氧化钛为复合气味吸收剂,经双螺杆挤出机制备了玻璃纤维(GF)增强PP材料,并分别研究了各组分对材料力学性能和气味等级的影响。结果表明,相容剂PP-g-MAH为GF增强PP材料气味的主要来源,在提高气味等级方面,选用相容剂时,固相接枝工艺比熔融接枝工艺的好,且接枝率不宜太高。在选用PP粒料、接枝率为1.2%的固相接枝PP-g-MAH以及纳米氧化锌和纳米二氧化钛复合气味吸收剂的基础上,制备了低气味和低挥发性有机化合物的GF增强PP材料,其拉伸强度为62 MPa,弯曲强度为76 MPa,缺口冲击强度为8.5 kJ/m²,由其制备的汽车空调电机风扇叶轮产品的气味等级达到了Q/JLY J711061-2009标准的7级要求。

关键词: 气味;挥发性有机化合物;固相接枝;玻璃纤维增强聚丙烯;聚丙烯接枝马来酸酐

中图分类号: TQ327.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2017)01-0035-04

Study on Glass Fiber Reinforced Polypropylene with Low Odor and Low VOC

Zhang Wei, Sun Zhen, Wu Yucheng

(Nanjing Lihan Chemical Co. Ltd., Nanjing 211102, China)

Abstract: Glass fiber (GF) reinforced polypropylene (PP) materials were prepared by the twin screw extruder with PP as matrix, PP grafted maleic anhydride (PP-g-MAH) as compatibilizer, nano zinc oxide and nano titanium dioxide as composite odor absorbent. The effects of each component on the mechanical properties and odor of the materials were discussed. The results show that PP-g-MAH is main odor source in the materials and in terms of improving odor level, when selecting the compatibilizer, solid-state grafting technology is better than melt grafting technology and the grafting rate should not be too high. The GF reinforced PP material with low odor and low volatile organic compounds (VOC) content was prepared on the basis of selecting granular PP, PP-g-MAH with 1.2% grafting rate via solid-state grafting and the composite odor absorbent, the tensile, bending strength and Izod notched impact strength reaches 62, 76 MPa and 8.5 kJ/m² respectively, the odor level of fan impeller in automotive air conditioning system produced by the low odor and low VOC material reaches the level 7 of Q/JLY J711061-2009 standard.

Keywords: odor; volatile organic compounds; solid-state grafting; glass fiber reinforced polypropylene; polypropylene grafted maleic anhydride

近年来,随着汽车轻量化的要求,塑料在汽车中的用量逐年增长。特别是聚丙烯(PP)材料,由于其具有密度小、性价比高、耐热性及耐化学腐蚀和耐应力开裂优良、易于成型和回收等特点,而被广泛应用于汽车的各个部位,如仪表台、车门内饰板、杂物箱等内饰件。但随着消费者对汽车产品质量要求的不断提高,对汽车内饰件产品的气味等级提出了更高的要求。目前,国内对于汽车内饰件常用的矿物填充PP材料的气味改善做了很多的研究^[1-2],但鲜有对玻璃纤维(GF)增强PP材料气味改善的研究报道,而GF增强PP材料的气味问题已引起了汽车厂商的日益关注。如浙江吉利汽车,除了对常用内饰件用矿物填充PP有气味的严格限制要求外,对

空调系统电机风扇叶轮用GF增强PP材料的气味也作出了严格的限制。

GF增强PP材料的气味来源有别于矿物填充PP体系,除了PP基体和助剂气味源以外,主要来源还有相容剂PP接枝马来酸酐(MAH)(PP-g-MAH)中的残留单体MAH。单体MAH具有强烈的刺激性气味,且能升华。因此对于GF增强PP材料,如何减少相容剂PP-g-MAH中残留单体MAH的含量,是影响该材料气味等级的关键因素。经过大量实验,笔者选用固相接枝工艺的PP-g-MAH^[3-4]作为相容

联系人:张伟,硕士,主要研究方向为工程塑料、特种工程塑料的改性及其合金化

收稿日期:2016-10-19

剂,而非目前市场上常用的熔融接枝工艺法的 PP-g-MAH,最大限度地减少了体系中单体 MAH 的含量,再配以适量的气味吸收剂,制备了低气味低挥发性有机化合物 (VOC) 含量的 GF 增强 PP 材料,并对该材料所制备的产品——风扇叶轮按照吉利汽车的标准 Q/JLY J711061-2009 测试标准在指定第三方测试机构进行了气味等级测试,测试结果显示该材料的气味等级已达到吉利汽车的标准,为 7 级。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PP: 085, 粉状, 金陵石化南京炼油厂;

PP: S700, 粒状, 扬子石油化工有限公司;

PP: BH, 粒状, 兰州石油化工有限公司;

PP: B380G, 粒状, 韩国 SK 公司;

PP-g-MAH: KT-1, 沈阳科通塑胶有限公司;

PP-g-MAH: 7452, 科莱恩化工(中国)有限公

司;

PP-g-MAH: 9012, 毕克化学公司;

GF: ER13-2000-988AW, 浙江巨石集团公司;

纳米氧化锌: 50 nm, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司;

纳米二氧化钛: 锐钛型, 40 nm, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司。

1.2 主要仪器及设备

同向双螺杆挤出机: SHJ-40 型, $L/D=40$, 南京广达化工装备有限公司;

注塑机: HMK880-F5 型, 宁波海明公司;

万能电子拉力试验机: CMT6104 型, 深圳新三思集团公司;

悬臂梁冲击试验仪: XJU-5.5 型, 承德市金建检测仪器有限公司。

1.3 试样制备

将 PP、相容剂及其它助剂按一定配比于高速搅拌机中高速混合, 然后加入双螺杆挤出机, 连续 GF 经螺杆第四区加入, 挤出、冷却、造粒。挤出加工温度分别设置为 200, 225, 225, 222, 218, 215, 210, 205, 200 $^{\circ}\text{C}$, 机头温度为 215 $^{\circ}\text{C}$, 真空度为 -0.08 PMa。粒料经注塑机注塑成标准试样, 注塑温度控制在 200~220 $^{\circ}\text{C}$ 。气味等级和 VOC 测试用试样均委托客户注塑成汽车空调电机风扇叶轮后再进行测试。

1.4 性能测试

拉伸性能按 ISO 527-2012 测试, 拉伸速率 10 mm/min。

弯曲性能按 ISO 178-2010 测试, 测试速度 2 mm/min。

悬臂梁缺口冲击强度按 ISO 180-2000 测试。

气味等级测试试验按吉利汽车气味试验测试标准 Q/JLY J711061-2009 由第三方测试机构 CTI 公司测试。表 1 为其气味等级测试评判标准。

表 1 Q/JLY J711061-2009 气味评判标准

气味等级	评判标准	气味等级	评判标准
等级 1	无法忍受	等级 6	可以忍受
等级 2	非常厌恶	等级 7	轻微忍受
等级 3	厌恶	等级 8	明显气味
等级 4	反感	等级 9	有点明显气味
等级 5	有点不能忍受	等级 10	无气味

VOC 试验按 Q/CC SY248-2011 由第三方测试机构 CTI 公司测试。

2 结果与讨论

2.1 不同 PP 树脂对材料气味等级的影响

由于 PP 牌号众多, 首先比较了在同一相容剂 (牌号为 KT-1 的 PP-g-MAH) 条件下, 不同 PP 树脂基体对材料气味等级的影响。不同 PP 树脂基体的 GF 增强 PP 材料的配方见表 2, 力学性能及气味等级见表 3。

表 2 不同 PP 树脂基体的 GF 增强 PP 各组分质量分数 %

配方编号	PP 085	PP S700	PP BH	PP B380G	KT-1	GF
配方一	59			8	8	25
配方二		59		8	8	25
配方三			59	8	8	25

表 3 不同 PP 树脂基体的 GF 增强 PP 的力学性能及气味等级

项 目	配方一	配方二	配方三
拉伸强度 / MPa	62	65	66
弯曲强度 / MPa	75	82	81
弯曲弹性模量 / MPa	3 400	3 500	3 550
缺口冲击强度 / (kJ · m ⁻²)	8	9	9
气味等级	4 级	4 级	4 级

从表 3 结果来看, 用 PP 粉料树脂生产的 GF 增强 PP 的力学性能整体偏低于用 PP 粒料树脂生产的增强材料, 但不同配方材料的气味等级均为 4 级。由于在 PP 粉料表面残留有大量聚合过程中添加的助剂及单体, 因此从气味方面来讲, 粉料的气味程度肯定高于粒料, 但从表 3 的检测结果来看, 并无区别。这可能是因为在 GF 增强 PP 体系中, 气味的最根本来源在于相容剂 PP-g-MAH, 其次才是 PP 树脂本身和抗氧剂、偶联剂等低分子物质^[5-9]。相容剂 KT-1 采用熔融接枝工艺生产, 该方法操作简单, 性价比高, 但相容剂接枝率低, 残留单体含量较高, 因而该类工艺生产的相容剂本身会有较强的刺激性气味。另外, 由于此类相容剂所需的添加量相对较高, 导致 GF 增强 PP 材料的气味较大。

2.2 不同相容剂对材料气味等级的影响

由上述研究发现,在 GF 增强 PP 中气味的根源在于相容剂 PP-g-MAH,因此比较了牌号为 KT-1, 7452 和 9012 的相容剂 PP-g-MAH 对材料气味等级的影响。不同相容剂的 GF 增强 PP 材料的配方见表 4,力学性能及气味等级见表 5。

表 4 不同相容剂的 GF 增强 PP 各组分质量分数 %

配方编号	PP S700	PP B380G	KT-1	7452	9012	GF
配方二	59	8	8			25
配方四	65.5	8		1.5		25
配方五	65.5	8			1.5	25

表 5 不同相容剂的 GF 增强 PP 的力学性能及气味等级

项 目	配方二	配方四	配方五
拉伸强度 /MPa	65	67	68
弯曲强度 /MPa	82	83	82
弯曲弹性模量 /MPa	3 500	3 530	3 510
缺口冲击强度 /(kJ·m ⁻²)	9	9	9
气味等级	4 级	5 级	6 级

从表 5 结果来看,加入不同相容剂的 GF 增强 PP 材料力学性能相当,但气味等级差别较大,加入相容剂 7452 和 9012 的材料气味等级均比加入 KT-1 的等级要高。这与相容剂的接枝工艺和接枝率不同有关。目前国内的相容剂 PP-g-MAH 一般采用熔融接枝工艺生产,操作简单,但接枝率一般不高,0.8% 左右,因而需要的添加量较大,达到 8%。且由于熔融接枝反应时间即停留时间短,接枝效率较低,导致残留的 MAH 单体含量较高,因而带来产品的气味较大。若想在此基础上进一步提高相容剂的接枝率,减少添加量,则在配方组成中必须增加 MAH 单体含量,而这反过来又造成相容剂中游离的 MAH 单体含量上升,反而进一步使产品的气味变得难以接受。相容剂 7452 和 9012 均采用固相接枝工艺。该工艺生产的相容剂接枝率相对较高,通常大于 1.0%,能够更好地改善 PP 和 GF 之间的相容性,因而作为相容剂使用时添加量一般较少,1%~2% 即可。且在固相接枝工艺中 MAH 单体接枝在 PP 粒子表面,反应时间较长,接枝效率较高,因而单体 MAH 的残留率相对较低。因此,加入固相接枝工艺的相容剂的材料气味比加入熔融接枝工艺的相容剂要低得多。此外,7452 和 9012 虽均采用固相接枝工艺,但可能在具体的生产操作细节上存在区别,因而出现材料气味等级的不同。

2.3 气味吸收剂对材料气味等级的影响

由于在使用固相接枝工艺的相容剂之后,GF 增强 PP 的材料气味等级也只达到 6 级,还没有达到吉利汽车的技术标准要求,因此还需要加入气味

吸收剂。将纳米氧化锌和纳米二氧化钛按质量比 1 : 1 配制成气味吸收剂,由于发现两种固相接枝的相容剂对材料的气味有不同影响,因此比较了添加气味吸收剂后这两种相容剂下材料的力学性能和气味等级。材料相关配方如表 6 所示,力学性能和气味等级如表 7 所示。

表 6 添加气味吸收剂的 GF 增强 PP 各组分质量分数 %

配方编号	PP S700	PP B380G	7452	9012	气味吸收剂	GF
配方六	63.5	8	1.5		2	25
配方七	63.5	8		1.5	2	25

表 7 添加气味吸收剂的 GF 增强 PP 的力学性能及气味等级

项 目	配方六	配方七
拉伸强度 /MPa	61	62
弯曲强度 /MPa	75	76
弯曲弹性模量 /MPa	3 420	3 450
缺口冲击强度 /(kJ·m ⁻²)	8.5	8.5
气味等级	6 级	7 级

结合表 5 和表 7 来看,添加气味吸收剂之后,材料的力学性能有所下降,但下降幅度较小,而气味等级均比原来提高一个等级。其中含相容剂 9012 的材料在添加气味吸收剂后的拉伸、弯曲和缺口冲击强度分别为 62,76 MPa 和 8.5 kJ/m²,仍能满足使用要求,且其气味等级为 7 级,达到了吉利汽车关于气味的技术标准要求。该气味吸收剂为纳米氧化锌和纳米二氧化钛的复配物,其原理主要是通过纳米氧化锌和纳米二氧化钛粒子的表面吸附效应^[10-11]将材料中的小分子物质尤其是游离 MAH 单体吸附在纳米粒子表面,再通过双螺杆挤出机挤出生产过程中的抽真空工艺将这些小分子从材料中抽离出去,从而达到永久去除材料气味的效果。在使用该气味吸收剂时挤出机的真空度控制非常关键,此举关系到能否有效将小分子从材料中抽提出去。

从表 7 还可以看出,在气味吸收剂用量相同及其它加工条件相同的情况下,使用两种均由固相接枝工艺制备的相容剂的产品仍存在气味等级的差别。这进一步证明了相容剂是 GF 增强 PP 材料气味的主要来源。气味等级上的差异可能与相容剂的接枝率有关。相容剂 7452 的接枝率高达 7%,外观上呈淡黄色,而相容剂 9012 的接枝率仅为 1.2%,且呈透明白色。正是由于相容剂 7452 高接枝率一方面影响了相容剂的颜色,另一方面在接枝配方组成中 MAH 单体的含量较高从而带来相容剂 7452 中游离 MAH 单体的含量相较相容剂 9012 多,从而影响了产品的气味等级。同时可以看出,高接枝率的相容剂 7452 并没有给材料带来高的力学性能,其力学性能与含有低接枝率相容剂的材料相差不大。

2.4 VOC 试验

针对配方一和配方七,即改善前和改善后的两种材料分别制成的汽车空调系统电机风扇叶轮零件的 VOC 含量按技术标准 Q/CC SY248-2011 进行了测试,并与技术标准要求的限量值进行了对比,结果如表 8 所示。

表 8 技术标准和配方一与配方七制备的风扇叶轮 VOC 含量 $\mu\text{g/L}$

检测项目	标准要求	配方一	配方七
苯	≤ 1.28	2.17	ND
甲苯	≤ 4.5	2.53	0.19
乙苯	≤ 1.29	21.62	0.10
二甲苯	≤ 2.64	17.48	0.22
苯乙烯	≤ 1.87	30.78	ND
TVOC		495.85	41.69
甲醛	≤ 8.01	1.28	0.15
乙醛	≤ 3.9	0.59	ND
丙烯醛	≤ 0.65	ND	ND

注:ND 表示未测出,TVOC 表示总挥发性有机化合物。

从表 8 可以看出,由配方七即改善后的低气味 GF 增强 PP 材料制备的风扇叶轮的各种有机物质的检测含量远低于由配方一(即改善前的未进行任何低气味处理的 GF 增强 PP 材料)制备的叶轮,且 TVOC 含量降低到原来的 1/10,表明通过 PP 基体、相容剂 PP-g-MAH 的选择以及气味吸收剂的加入不仅有效提高了 GF 增强 PP 的气味等级,且大幅降低了材料的 VOC 含量。由最终配方制成的汽车空调系统电机风扇的叶轮如图 1 所示。

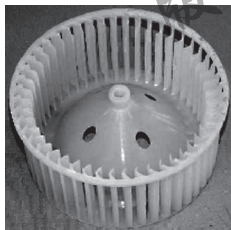


图 1 由最终配方制成的空调系统电机风扇叶轮

3 结论

(1) 在 GF 增强 PP 材料体系中,气味源主要来自于相容剂 PP-g-MAH,在气味方面,选择 PP-g-MAH 时,固相接枝工艺生产要好于熔融接枝工艺,且接枝率不宜太高。

(2) 以粒状 PP 树脂为基体、固相接枝工艺且接枝率为 1.2% 的 PP-g-MAH 为相容剂以及纳米氧化锌和纳米二氧化钛为气味吸收剂,制备了低气味、低 VOC 的 GF 增强 PP 材料,由其制备的汽车空调系统电机风扇叶轮气味等级达到了吉利汽车气味测试标准 Q/JLY J711061-2009 的 7 级。

参考文献

[1] 刘凯,崔恩有,黄家齐,等.一种高强度低气味低 VOC 聚丙烯复

合材料的研究[J].汽车零部件,2015(10):28-29.

- Liu Kai, Cui Enyou, Huang Jiaqi, et al. Study on polypropylene composite material with high toughness, low odor and low VOC[J]. Automobile Parts, 2015(10):28-29.
- [2] 余林华.低散发耐刮擦汽车内饰用聚丙烯复合材料的研制[J].工程塑料应用,2012,40(9):9-12.
Yu Linhua. Polypropylene composite with low emission and scratch resistant used for automobile interior trim[J]. Engineering Plastics Application, 2012, 40(9):9-12.
- [3] 芮英宇,陈赛赛,殷雯青,等.固相接枝法制备聚丙烯相容剂[J].化工科技,2013,21(2):21-24.
Rui Yingyu, Chen Saisai, Yin Wenqing, et al. Grafting of GMA and St onto polypropylene in solid state[J]. Science & Technology in Chemical Industry, 2013, 21(2):21-24.
- [4] 刘太闯,靳玲,徐冬梅,等.固相接枝法制备高熔体强度聚丙烯的研究[J].工程塑料应用,2015,43(12):35-38.
Liu Taichuang, Jin Ling, Xu Dongmei, et al. Study on high melt strength polypropylene prepared by solid phase grafting method[J]. Engineering Plastics Application, 2015, 43(12):35-38.
- [5] Reingruber E, Reussner J, Sauer C, et al. Studies on the emission behavior of polypropylene by gas chromatography / mass spectrometry with static headspace or thermodesorption[J]. Journal of Chromatography A, 2011, 1218:3326-3331.
- [6] 潘瑞琦,金滢,康鹏,等.助剂对聚丙烯气味及挥发性有机物影响的研究进展[J].合成树脂及塑料,2016,33(2):88-91.
Pan Ruiqi, Jin Yan, Kang Peng, et al. Effects of additives on polypropylene odors and volatile organic compounds[J]. China Synthetic Resin and Plastics, 2016, 33(2):88-91.
- [7] Agnes L D, Celine E, Sylvie T H, et al. What do plastics emit HS-SPME-GC / MS analyses of new standard plastics and plastic objects in museum collections[J]. Journal of Cultural Heritage, 2013, 14:238-247.
- [8] 康鹏,金滢,石胜鹏,等.基于电子鼻技术的聚丙烯气味识别研究[J].塑料工业,2015,43(3):119-122.
Kang Peng, Jin Yan, Shi Shengpeng, et al. Research on odor discrimination of Polypropylene based on electronic nose[J]. Plastics Industry, 2015, 43(3):119-122.
- [9] 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, Wan Xiaoxian, et al. Progresses in control technology for volatile organic compounds in modified Polypropylene for vehicle[J]. Engineering Plastics Application, 2016, 44(6):124-127.
- [10] 郭树梁.纳米二氧化钛的性能研究及其在环保领域的应用[J].广西纺织科技,2010,39(3):31-33.
Guo Shuliang. Characteristics of nano titanium dioxide and its application in environmental protection[J]. Guangxi Textile Science and Technology, 2010, 39(3):31-33.
- [11] 郝喜海,李慧敏,李菲,等.纳米二氧化钛的表面改性研究[J].无机盐工业,2012,44(1):30-32.
Hao Xihai, Li Huimin, Li Fei, et al. Study on surface modification of nano-sized titania[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2012, 44(1):30-32.