

车用聚丙烯复合材料气味分析研究

罗忠富 李永华 杨 燕 杨 波 陈广强 丁 超 宁凯军

(金发科技股份有限公司,广州 510520)

摘要 通过气相色谱-质谱对车用聚丙烯复合材料气味进行了分析研究。结果发现气味大的试样产生的挥发性有机化合物是羰基化合物与烃类化合物,而气味小的试样产生的多是烃类化合物,证明了产生气味的化合物是羰基化合物,如酮、醛与酯,这些物质是在高温加工过程中热氧降解产生的。

关键词 气味 聚丙烯 气相色谱-质谱 汽车

聚丙烯(PP)复合材料由于其良好的综合性能已经获得了广泛的应用,特别是在汽车领域的用量日益增大。汽车内饰件与外饰件等大多使用PP复合材料注射成型。汽车内饰件包括仪表板、立柱、杂物箱、门板等,外饰件包括保险杠、防擦条、扰流板等。汽车内饰件除了具有良好的力学性能、加工性能、耐候性能与耐划伤性能外,还需要具有良好的低挥发性。其中气味是评价内饰件挥发性的一种手段。

为了限定内饰件材料气味,各汽车厂家制定了内饰件材料的气味限定标准,如大众汽车的PV 3900-2000、福特汽车的BO 131-03与通用汽车的GMW 3205等。这些标准的评价测试方法基本相同,只是评价级别有所不同。PV 3900-2000与BO 131-03采用1~6级评价,级别越高,气味越大;而GMW 3205采用1-10级评价,级别越高,气味越低。笔者采用PV 3900-2000对气味进行评级。

车用PP复合材料为满足汽车标准要求,往往添加无机填料、弹性体、抗氧剂、耐划伤剂等助剂。这些助剂在加工过程中会产生挥发性物质,这些物质是产生气味的主要来源。如果气味大,将会严重污染车内空气,影响驾乘人员的身体健康。消减气味是车用PP复合材料重要研究课题之一。要消减气味,必须对产生气味的物质进行分析研究。

复合材料的有机挥发性气体可以采用气相色谱与有机质谱联用(GC-MS)仪分析^[1]。B. Robert等^[2]用C-13标记了PP重复单元中三种不同碳原子的位置,通过质谱分析PP在高温氧化后生成的挥发性物质,从而得到PP氧化分解的反应历程。V. Kirsi等^[3]采用GC-MS研究了高密度聚乙烯(HDPE)产生气味的物质,发现产生气味的来源主要是醛类物质。

E. Ana等^[4]研究了PP/植物纤维复合材料的气

味。E. Oscar等^[5]研究了包装材料产生气味的物质。

笔者采用GC-MS对车用PP复合材料气味进行研究,分析产生气味的物质,对消减车用PP复合材料气味具有重要的指导意义。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PP: 中国石油化工股份有限公司广州分公司;
滑石粉: 合山化工集团;
弹性体: 陶氏化学有限公司;
抗氧剂 1010、抗氧剂 168: 汽巴精化有限公司;
除味剂: 市售。

1.2 主要设备、仪器

双螺杆挤出机: SHJ-30型, 南京瑞亚高聚物装备有限公司;

GC-MS仪: clarus 500型, 美国Perkin Elmer公司。

1.3 试样制备

按一定比例称量原料,混合均匀后分成两组。其中,在一组PP中添加质量分数为2%的除味剂,而另一组不添加,分别标示为PP-2、PP-1。然后在190~220℃条件下利用双螺杆挤出机挤出造粒,制成标准试样。

1.4 性能测试

气味按PV 3900-2000测试;

气味挥发物分析采用GC-MS测试。非极性柱(Perkinelmer Elite-5MS 0.25 mm × 0.25 μm × 30 m)。其中顶空-GC条件: 动态顶空, 80℃保持30 min, 分流比为1:1, 载气流率为1.2 mL/min; 柱温50℃保持5 min, 按升温速率10℃/min升温到200℃保持10 min。MS条件: 质荷比40~650。

2 结果与讨论

2.1 气味性能评价

表1 为车用 PP 复合材料的气味性能。由表 1 可知,PP-1 的气味等级为 6 级,有不能忍受的气味。而 PP-2 的气味等级为 3 级,有明显气味,但是无干扰气味,满足大众汽车 3 级的标准要求。由于 PP-1 与 PP-2 的材料组成差异在于 PP-2 中加入了除味剂,其余组成相同。可见,除味剂可以有效除去异味。

表 1 车用 PP 复合材料的气味性能		
材料	PP-1	PP-2
气味等级	6	3

2.2 GC-MS 分析

PP-1 与 PP-2 的气味级别相差 3 个级别,可通过 GC-MS 分析产生气味的物质。图 1 是两种试样的 GC 谱图。

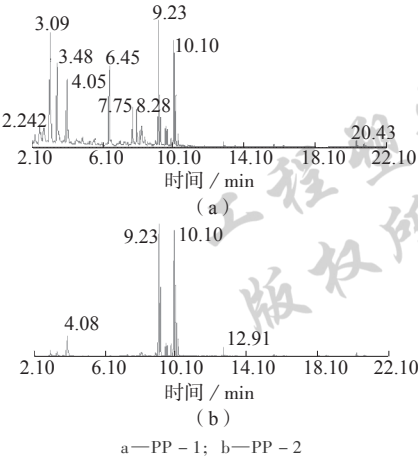


图 1 PP-1 与 PP-2 的 GC 谱图

由图 1 可以看出,两种试样产生气味物质的量很小,但是产生气味的强度却较大。由图 1 还可以看出,PP-1 的 GC 谱图比 PP-2 的谱图明显多了很多有机挥发性化合物。

通过连接 MS,检测出这些物质的种类与名称,结果见表 2。这些物质可以简单分为低沸点烃类与羰基化合物。气味低的 PP-2 试样挥发出来的物质大多是烃类物质。而 PP-1 试样明显多了很多羰基化合物,多为酮、醛与酯。酮化合物有 5,9-二甲基-2-癸酮、氧丙基戊酮、4-甲基-2-庚酮、乙基环己酮、6-甲基-7-辛烯酮等;醛类化合物有异丁醛等;酯有乙酸戊酯等。这些羰基化合物均有明显的刺激气味或者令人不能忍受的特殊味道,所以可以确定这些醛、酮、酯类化合物是产生气味的来源。羰基化合物气味阈值(TOC)比烃类更低,很少的量可以产生

明显的味道。

表 2 PP-1 与 PP-2 的 GC-MS 检测物质对比

保留时间 / min	PP-1	PP-2	气味描述
2.24	5,9-二甲基-2-癸酮		芳香族气味
2.49	氧丙基戊酮		刺激气味
2.71	2-羟基-己烯		刺激气味
3.09	2,4-二甲基戊烷	2,4-二甲基戊烷	刺激气味
3.48	2,4-二甲基庚烯	2,4-二甲基庚烯	
4.05	4-甲基-辛烷	4-甲基-辛烷	
5.60	异丁醛		特异臭味
6.45	4-甲基-2-庚酮		特异香味
7.06	乙基环己酮		薄荷味、泥土味
7.75	乙酸戊酯		果味
8.00	6-甲基-7-辛烯酮		焦味
8.28	二甲基十六烷	二甲基十六烷	
9.23	三甲基戊烷	三甲基戊烷	
9.33	4-甲基癸烯	4-甲基癸烯	
10.10	二甲基十二烷	二甲基十二烷	
10.19	癸烷	癸烷	
10.32	2-甲基-6-乙基辛烷	2-甲基-6-乙基辛烷	
12.91	十七烷	十七烷	
20.43	丙基二十烷	丙基二十烷	

笔者所用的除味剂是一种活性的高比表面积硅酸盐粉体,其特点是亲水疏油。利用其比表面积大与亲水特性,使其具有对羰基化合物很强的吸附功能。另外其可以除去材料里面少量的水,因为少量的水可促进生成羰基化合物促进剂。通过 PP-1 与 PP-2 的 GC-MS 谱图比较,可知除味剂可以高效地吸附羰基化合物。

2.3 气味物质的生成

PP 材料在挤出和注塑加工过程中,受到强剪切、高温、氧气等因素,自身结构中的叔氢原子容易被氧化,聚合物链段发生断裂,生成各种氧化产物,如酮、醛、酯类小分子化合物。根据前面 MS 分析,结合气味等级的评价可知,人们嗅觉能感觉到的气味主要来自于低分子的羰基化合物,这类物质的生成反应历程如图 2~图 4 所示。

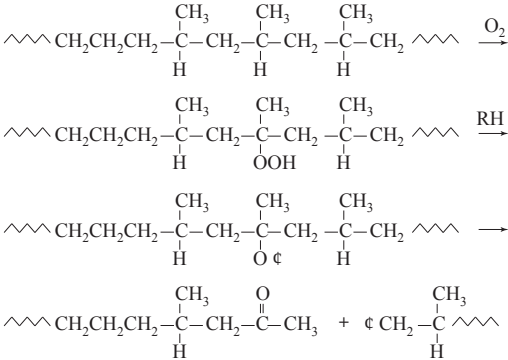


图 2 酮类物质的生成反应历程

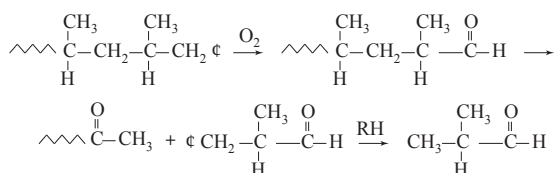


图3 醛类物质的生成反应历程

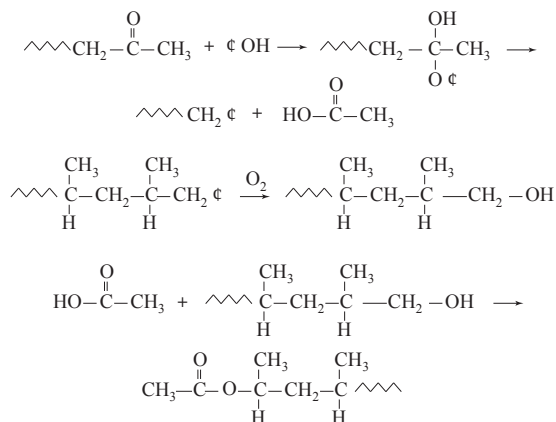


图4 酯类物质的生成反应历程

由图2~图4可见,PP在氧化降解过程中产生了气味较大的酮、醛、酯类物质。此外,在PP中加入的滑石粉中的金属原子还会催化抗氧化剂发生降解,从而生成低分子的酯类物质。

3 结论

(1) 采用GC-MS仪可以有效地分离与鉴定产

生气味的有机挥发性化合物。

(2) PP复合材料产生气味的有机挥发性化合物主要是羰基化合物,多为酮、醛与酯类化合物。

(3) 产生气味的有机挥发性羰基化合物是PP复合材料在高温加工过程中热氧降解产生的。

参考文献

- [1] Thomberg S M, Bernstein R, Mowerg D M. Insights into oxidation pathways, from volatile products of polypropylene with selective isotopic labeling[J]. *Macromolecules*, 2006, 39 (17) : 5 592 - 5 594.
- [2] Robert B, Steven M T, Roger A A, et al. The volatile oxidation products in the thermal degradation of polypropylene, identified by selective isotopic labeling[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2007, 92(7) : 2 076 - 2 094.
- [3] Kirs V, Anja V, Irma G, et al. Analysis of odour and taste problems in high-density polyethylene[J]. *Journal of Chromatography A*, 1997, 791(1 - 2) : 213 - 219.
- [4] Ana E, Luis A, Sigbritt K. Emission of possible odourous low molecular weight compounds in recycled biofibre/polypropylene composites monitored by head-space SPME - GC - MS[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2005, 90(3) : 555 - 562.
- [5] Escar E, Begona P, Maria T. Development of a headspace solid-phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry method for the identification of odour-causing volatile compounds in packaging materials[J]. *Journal of Chromatography A*, 2002, 963 (1 - 2) : 381 - 392.

STUDY ON ANALYSIS OF ODOUR IN POLYPROPYLENE COMPOSITES FOR AUTOMOBILE

Luo Zhongfu, Li Yonghua, Yang Yan, Yang Bo, Chen Guangqiang, Ding Chao, Ning Kaijun

(Kingfa Science & Technology Co. Ltd., Guangzhou 510520, China)

ABSTRACT Analysis of odour in polypropylene composites was investigated by gas chromatography-mass spectrometry(GC - MS). The research indicated that volatile organic compounds were carbonyl compounds and aliphatic hydrocarbons in the higher odour sample, but most of them were aliphatic hydrocarbons in the lower odour sample. The carbonyl compounds were responsible for odour such as ketone, aldehyde and ester. They could be produced by the thermo-oxidative degradation at high processing temperature of the composites.

KEYWORDS odour, polypropylene, GC - MS, automobile

PVC木塑仿木型材挤出生产线通过鉴定

青岛一塑挤出设备有限公司研制生产的高速聚氯乙烯(PVC)木塑仿木型材挤出生产线日前通过专家鉴定。该生产线自动化程度高,生产速度快(高达6 m/min),采用了多项专利技术。该生产线生产的PVC木塑仿木型材木质感强,密度小,具有较高的强度和硬度,耐酸碱,抗腐蚀,不变形,既保留了木材在加工性能方面的优势,又克服了木材不耐用、怕虫蛀的缺点,可替代木材应用于建筑、装修、家具等多个领域。(中化报)

陶氏新增医疗和药物专用聚乙烯牌号

美国陶氏(Dow)化学公司最近推出医疗和药物包装及

医疗部件防护套和罩专用聚乙烯(PE)系列树脂Health+新牌号。Health+牌号是按照严格的质量规格要求生产的PE树脂,具有较稳定一致的性能,并为客户提供高水平的服务,例如Dow公司提供时间长达12个月的产品规格更改、产品组分来源地和产品终止的通告。Dow公司也对其一些Health+产品进行USP(美国药典)VI级、USP61/FDA(食品药品监督管理局)和/或ISO10993标准的检验认证。虽然Dow公司已供应Health+系列牌号多年,但这次Dow公司Health+新牌号表明,公司进一步加强重视卫生保健市场,现在Health+系列树脂有8个HDPE牌号和2个LDPE牌号。

(工程塑料网)