

螺杆脱挥制备低散发型汽车内饰件专用料的研究及应用

汪家宝 韩琛 沈玉海 李文博 牛建勋 孙瑜 吴锡忠

(南京金杉汽车工程塑料有限责任公司, 南京 210039)

摘要 在高长径比的双螺杆挤出机熔体输送段安装多阶真空抽气装置,并添加自制的小分子驱除剂,制备了低散发型聚丙烯复合材料汽车内饰件专用料。复合材料的脱挥效果随着真空阶数的增加而提高;添加小分子驱除剂可以进一步提高脱挥效率,随着小分子驱除剂用量的增加,材料的总碳散发量呈下降趋势。在三阶真空条件下,小分子驱除剂质量分数为3%时,可以得到冲击性能优良、总碳散发量为12 $\mu\text{gC/g}$ 的低散发型汽车内饰件专用料。

关键词 聚丙烯 多阶真空 脱挥 内饰 总碳散发量

汽车用塑料品种繁多,聚丙烯(PP)是其中主要品种之一,其用量占汽车塑料使用量的1/3以上。PP由于具有密度小、价格便宜、耐热性能优良、耐化学药品腐蚀、耐应力开裂、易于成型和回收等特点,在汽车上得到了广泛应用,平均每辆汽车上PP用量超过40 kg^[1-2]。

近年来,随着我国汽车工业的快速发展,人民物质生活水平越来越高,消费者购车越来越挑剔,以往的一些中低档塑料已经不能满足新型车的需要,绿色、健康、安全、环保已成为汽车用非金属零部件的新时尚,尤其是汽车内饰件^[3]。面对这样的问题,部分汽车制造厂商制定了一些标准来控制汽车内饰件的气味散发性。目前,国内厂家生产的PP原料的气味散发性都很大,将小分子物质折合成碳含量(总碳散发量)来算,国产原料中最低的也高到300 $\mu\text{gC/g}$,与上海大众汽车有限公司制定的低于50 $\mu\text{gC/g}$ 的标准相比差距还很大。

目前,国内外制备低散发型专用料的方法很少。最常见的是在材料挤出过程中添加多孔吸附剂^[4-6],该方法的原理是利用吸附剂与复合材料熔融共混,在基体中捕捉并吸附一些小分子挥发物来达到降低气味散发性的要求,但是由于吸附-解吸附是一个平衡过程,随着温度、压力的不同,平衡移动方向也不同。如温度降低,吸附-解吸附平衡向吸附方向移动;温度升高,则平衡向解吸附方向移动^[7]。所以该方法很难完全高效地改善PP复合材料的气味散发性能。另外在PP合成过程中可以通过脱挥的方法来降低其小分子挥发物的含量,但是该方法所需设备、工艺条件复杂,不适用于共混改性工艺^[8-14]。

综上所述,现有方法存在着工艺复杂、成本高、效率低的缺点。如何将脱挥技术引入到螺杆挤出过

程中,利用简单的工艺与常见的助剂,高效地脱除PP复合材料中的小分子有机挥发物是本研究的重点。

1 实验部分

1.1 主要原料

PP-1、PP-2: 扬子石化有限公司;

(乙烯/辛烯)共聚物(POE): 5061, 埃克森美孚化工公司;

超细滑石粉: 粒径约2 μm (3000目), 辽宁海城第四石粉厂;

抗氧剂: 1010, 瑞士汽巴精化有限公司;

小分子驱除剂: 自制。

1.2 仪器及设备

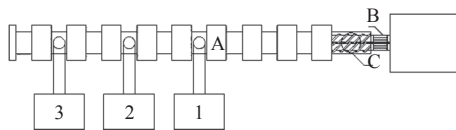
同向双螺杆挤出机: 螺杆直径50 mm, 长径比40, 三阶真空, 构造见图1, 南京广达化工装备有限公司;

注塑机: HTF86X1型, 宁波海天集团股份有限公司;

高速混合机: SHR-10A型, 张家港市亿利机械有限公司;

电热鼓风干燥器: DHG-9140型, 上海精宏实验设备有限公司;

简支梁冲击试验机: XJ5-5型, 承德市金建检测仪器有限公司;



1、2、3—真空抽气系统; A—双螺杆挤出机主体;
B—双螺杆挤出机螺杆; C—双螺杆挤出机喂料口

图1 双螺杆挤出机多阶脱挥系统示意图

气相色谱仪:GC-2014 型,日本株式会社岛津制作所。

1.3 试样制备

(1) 不同真空阶数下制备的试样

先将原料在 80℃ 下干燥 5~6 h,然后将 PP-1、PP-2、POE、超细滑石粉、抗氧剂按 32.5:32.5:12:20:3 的质量比称量并搅拌混合,得预混物。将上述预混物按如下工艺条件挤出造粒:挤出机 1~12 段温度设定分别为 175、180、185、185、185、190、190、190、190、185、185、180℃,模头温度 175℃,主机频率 20 Hz,喂料频率 18 Hz,真空口处分别采用自然排气、开启一阶真空、开启二阶真空、开启三阶真空。将制得的 4 组粒料在 80℃ 下干燥 3 h 后注塑成试样。

(2) 添加小分子驱除剂的试样

将原材料在 80℃ 下干燥 5~6 h,按表 1 配方称量并搅拌混合,得预混物。将上述 6 组预混物在相同工艺条件并开启三阶真空时挤出造粒。将制得的粒料在 80℃ 下干燥 3 h 后注塑成所需试样。

表 1 实验配方						%
编号	PP-1	PP-2	POE	超细滑石粉	抗氧剂	小分子驱除剂
0	32.5	32.5	12	20	3	0
1	32.5	32.5	12	20	3	1
2	32.5	32.5	12	20	3	2
3	32.5	32.5	12	20	3	3
4	32.5	32.5	12	20	3	4
5	32.5	32.5	12	20	3	5

1.4 性能测试

简支梁冲击强度按 DIN 53453 测试;
总碳散发量按大众汽车有限公司 PV3341 标准测试。

2 结果与讨论

2.1 多阶真空对试样总碳散发量的影响

图 2 示出挤出过程真空阶数与试样总碳散发量的关系。

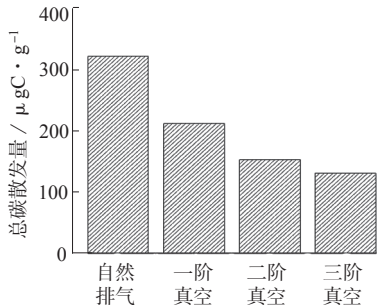


图 2 挤出过程真空阶数与试样总碳散发量的关系

由图 2 可以看出,在双螺杆挤出造粒过程中,仅仅通过自然排气的方式脱挥制得的试样总碳散发量很高,当在挤出过程中引入真空装置后,所得试样的总碳散发量显著降低,并且随着真空阶数的提高而降低。同时,随着真空阶数的增加,试样的总碳散发量的下降速率逐渐变缓。

根据 Langmuir 单分子层吸附理论及吸附等温式^[7]:

$$\theta = bp / (1 + bp) = V^a / V_m^a \tag{1}$$

式中: θ ——覆盖率;

b ——吸附系数;

p ——气体压力;

V^a ——覆盖率为 θ 时的平衡吸附量;

V_m^a ——饱和吸附量。

在等温条件下,当压力很低时, $bp \ll 1$, 则式(1)可以简化为:

$$V^a = V_m^a bp \tag{2}$$

由式(2)知吸附量与压力成正比。

在挤出过程中引入真空装置后,机筒内气体压力骤降,熔体对小分子挥发物的吸附量大幅下降,表现为小分子挥发物被大量抽提并脱除。随着真空阶数的增多,机筒内的气体压力逐渐趋于极限值,则熔体对小分子挥发物的吸附量也趋于恒定,吸附-解吸附达到新的平衡态,表现为小分子挥发物的脱除效率逐渐降低。

2.2 小分子驱除剂对三阶真空脱挥效率及材料冲击性能的影响

图 3 示出三阶真空条件下小分子驱除剂用量对试样总碳散发量及缺口冲击强度的影响。

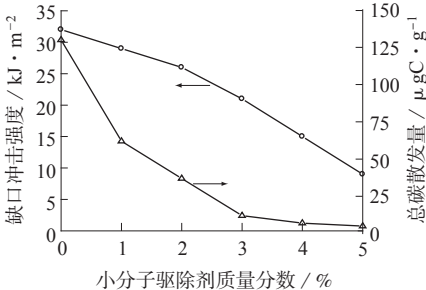


图 3 小分子驱除剂用量对试样总碳散发量及缺口冲击强度的影响

由图 3 看出,小分子驱除剂可以显著降低试样的总碳散发量。随着小分子驱除剂用量的增加,试样总碳散发量的降低速率逐渐变缓,其缺口冲击强度下降。

自制的小分子驱除剂在高温条件下可以分解及气化,在螺杆挤出过程中随机地捕捉从熔体内散逸

出来的小分子挥发物,并与之结合形成气泡,在熔体中生长,随着螺杆的剪切与推动,气泡迁移到熔体的表面并破裂^[12-13,15],此时辅助以三阶真空抽提,可以将小分子挥发物最大限度地脱除。小分子驱除剂在体系中改变了式(1)或式(2)中的 b 值,即通过降低熔体对小分子挥发物的吸附系数,提高了真空脱挥的效率。同时,小分子驱除剂与小分子挥发物之间也存在吸附-解吸附平衡关系,小分子驱除剂质量分数小于3%时,脱挥效率随着其用量的增加而大幅提高。当小分子驱除剂质量分数为3%时,试样的总碳散发量仅为12 $\mu\text{gC/g}$,其缺口冲击强度为21 kJ/m^2 ,仍能满足使用要求。质量分数大于3%后,游离于熔体表面的小分子挥发物浓度较低,压力极小,可以被小分子驱除剂吸附的量很少,此时,脱挥效率变化较小。

3 低散发型汽车内饰件专用料的应用

该低散发型汽车内饰件专用料的制备技术已通过南京市科学技术局科技成果鉴定,达到国内领先、国际先进水平,并且完全拥有自主知识产权。采用该技术制得的低散发型汽车内饰件专用料气味散发性低,力学性能良好,可以达到大众、奇瑞等汽车主机厂相关企业标准,并已成功应用于奇瑞汽车各车型中的门板、立柱护板等内饰件的制造,取得了良好的经济效益与社会效益。

4 结论

(1) 在螺杆挤出过程中引入多阶真空系统,可以大幅提高PP复合材料的脱挥效率,并且脱挥效率随着真空阶数的增加而提高。

(2) 小分子驱除剂可以进一步提高多阶真空下PP复合材料的脱挥效率、降低其总碳散发量,并且总碳散发量随着小分子驱除剂用量的增加而提高。随小分子驱除剂用量的增加,PP复合材料的缺口冲

击强度逐渐降低。

(3) 在三阶真空条件下,小分子驱除剂质量分数为3%时,可以制得缺口冲击强度为21 kJ/m^2 ,总碳散发量仅为12 $\mu\text{gC/g}$ 的低散发型汽车内饰件专用料。

参考文献

- [1] 陈涛,吴三清,马海炜.汽车用聚丙烯材料及其加工工艺新进展[J].汽车工艺与材料,2004(11):25-28.
- [2] 赵敏,高俊刚,邓奎林,等.改性聚丙烯新材料[M].北京:化学工业出版社,2002.
- [3] 杨涛,陈晓龙,吴小龙.综合性能优异的汽车用新型聚丙烯专用料的研制[J].工程塑料应用,2005,33(10):16-19.
- [4] 上海普利特复合材料有限公司.一种低气味、低挥发分聚丙烯复合材料及其制备方法:中国,CN1727391A[P].2006-02-01.
- [5] 上海普利特复合材料有限公司.一种低气味的聚丙烯复合材料及其制备方法:中国,CN1727390A[P].2006-02-01.
- [6] 上海普利特复合材料有限公司.一种低气味的聚丙烯复物:中国,CN1699460A[P].2005-11-23.
- [7] 天津大学物理化学教研室.物理化学[M].北京:高等教育出版社,2001.
- [8] 陈庆,扬欣宇.反应挤出合成聚乳酸与脱挥技术研究[J].塑料工业,2006,34(12):7-9.
- [9] 范文元.非牛顿流体中气泡生成的研究[D].天津:天津大学,2005.
- [10] 谢建军,潘勤敏,潘祖仁.聚合物系脱挥研究进展[J].合成橡胶工业,1998,21(3):135-141.
- [11] 顾培韵.聚合物系的脱挥发分设备[J].合成橡胶工业,1994,17(4):195-199.
- [12] 顾培韵,陈剑霞,潘勤敏,等.聚合物系的挥发分脱除——起泡泡脱挥机理及模型[J].合成橡胶工业,1993,16(5):305-309.
- [13] 王文清,马青山,冯连芳,等.小分子物质在聚烯烃粒子内的传质[J].化学工程,2001,29(6):15-19.
- [14] 夏燕敏,陈德铨.落条式脱挥器在本体聚合中的应用[J].石油化工,2000,29(11):879-883.
- [15] Albalak R J.聚合物脱挥[M].北京:化学工业出版社,2005.

RESEARCH AND APPLICATION OF LOW ODOUR-EMITTING CAR INTERIOR DECORATION SPECIAL MATERIAL PREPARED BY SCREW DEVOLATILIZING

Wang Jiabao, Han Chen, Shen Yuhai, Li Wenbo, Niu Jianxun, Sun Yu, Wu Xizhong

(Nanjing Jinshan Automobile Engineering Plastics Co. Ltd., Nanjing 210039, China)

ABSTRACT Multistage vacuum pumping system was installed in high length-diameter ratio twin-screw extruder, then the composite based on PP as low odour-emitting car interior decoration special material was prepared with the addition of low molecule expellent. The devolatilizing efficiency of composite increased with the stage number of vacuum increasing, and it could be highly increased with addition of low molecule expellent. The value of total carbon emission decreased with the dosage of low molecule expellent increasing. Low odour-emitting car interior decoration special material could be gained under the condition of tri-stage vacuum when the mass fraction of low molecule expellent was 3%, and it had good impact strength and the value of total carbon emission was only 12 $\mu\text{gC/g}$.

KEYWORDS PP, multistage vacuum, devolatilization, interior decoration, the value of total carbon emission