

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2021.01.028

车用聚丙烯复合材料气味控制技术综述

赵福, 庞院, 任明辉, 郭秋彦, 马秋

[吉利汽车研究院(宁波)有限公司, 浙江宁波 315336]

摘要: 分析了车用聚丙烯(PP)复合材料气味来源,概述了当前PP复合材料气味控制技术的研究进展。对比了不同树脂粒料,指出氢调法PP树脂的气味优于氧化降解法;分析了不同助剂的气味影响和差异;简述了化学吸附剂和物理吸附剂的原理,指出不同吸附剂对挥发物质的吸收特性;介绍了萃取剂在PP气味提升中的应用,以及多种水基和溶剂体系的萃取剂制备方法。最后在加强原材料管控和添加助剂基础上,通过不同烘烤温度和分析,得出了最优的后处理工艺。

关键词: 车用聚丙烯;挥发性有机物;低气味;吸附除味;脱挥

中图分类号: U465.4+1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2021)01-0146-06

Review on Odor Control Technology of Polypropylene Composites for Vehicles

Zhao Fu, Pang Yuan, Ren Minghui, Guo Qiuyan, Ma Qiu

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

Abstract : The odor source of vehicle polypropylene composites was analyzed, and the research progress in the odor control technology of polypropylene composite was summarized. It was introduced that the odor of hydrogen-regulated polypropylene resin was superior to that of oxidative degradation, and the influence and difference of the odor of different polypropylene additives were analyzed. The principles of chemical and physical adsorbents were introduced, and the absorption characteristics of volatile matter by different adsorbents were pointed out. In addition, the application of the extractant in the odor lifting of polypropylene was analyzed, and the preparation methods of the extractant in water-based and solvent systems were introduced. Based on the control of raw materials and the addition of additives, the optimal post-treatment process was obtained through the analysis of different baking temperatures and times.

Keywords : automotive polypropylene ; volatile organic compounds ; low odor ; adsorption and odor removal ; volatilization

随着能源控制和环境保护要求不断提升,通过“以塑代钢”的形式实现车辆轻量化、降低能耗日益受到重视。汽车用塑料品种繁多,聚丙烯(PP)复合材料是主要品种之一,其用量占汽车塑料使用量的1/3以上^[1]。PP复合材料因综合性能优良、来源广泛、质优价廉等优点,已广泛应用于汽车内/外饰件中。但由于PP复合材料在制备、加工、储运过程中因降解、氧化等原因产生大量挥发性有机物(VOCs),造成车内环境质量下降,限制了PP材料在高档汽车中的应用。近年来,国内外学者已对PP复合材料中气味问题进行了大量研究^[2-4],取得了许多成果。笔者将对车用PP复合材料气味管控技术方面的研究进展进行介绍。

1 车用PP复合材料气味来源分析

车用PP复合材料气味的来源复杂,从基材的聚合到复合材料的改性加工再到运输、储存、使用等过程都会有散发性气体产生。

首先PP原料在聚合时,存在己烷、乙醇、庚烷等溶剂和部分小分子聚合物的残留。其次,加工过程中需要添加催化剂、助剂。如能增加两相相容性的增容剂;提高耐刮擦性能的耐刮擦剂;增强光热稳定性的抗氧剂和光稳定剂等。添加的催化剂和助剂基本都属于小分子化合物,这些小分子化合物赋予了PP复合材料更加优异的加工性能和应用性能的同时也对PP复合材料的异味有一定的贡献。有研究表明,增

通信作者: 赵福,工程师,主要研究方向为车用非金属零件与整车气味、VOCs管控 E-mail: afford_zf@163.com

收稿日期: 2020-10-12

引用格式: 赵福,庞院,任明辉,等. 车用聚丙烯复合材料气味控制技术综述[J]. 工程塑料应用,2021,49(1):146-151.

Zhao Fu, Pang Yuan, Ren Minghui, et al. Review on odor control technology of polypropylene composites for vehicles[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(1):146-151.

溶剂马来酸酐接枝聚丙烯 (PP-g-MAH) 就是玻纤增强的 PP 材料中主要气味来源^[5]。由于一些耐刮擦剂本身有一定的气味,耐刮擦剂的加入在提高 PP 复合材料耐刮擦性的同时也增加了 PP 材料散发的气味^[6]。黄险波等^[7]研究表明,滑石粉中含有的金属杂质会导致抗氧化剂、热稳定剂等添加剂的降解,产生额外的气味。其次是加工过程,在注塑、挤压加工改性时,PP 在高温高剪切加工下由于自由基的断裂以及分子歧化反应产生醛、酮等散发性气味^[8]。PP 分子链上含有极不稳定的叔碳原子,在光、热、机械等外界作用下发生降解释放一些散发性物质, B. Levent 等^[9]检测 PP 的分解产物发现,PP 高温下分解成短链烷烃、烯烃等,而分解产物中又以 9 个碳原子的烃类所占比例最大。陈桂吉等^[10]研究表明,分子量调节剂过氧化物的引入能有效调节聚合物的分子量,但在加工过程中的降解会造成苯系物、醛酮类气味性物质产生,并且还发现过量的抗氧化剂和光稳定剂会导致聚合物中残留苯类挥发物。

2 车用 PP 复合材料气味控制技术

车用 PP 复合材料的气味主要是挥发性有机物 (VOCs), 目前对车用材料 VOCs 的检测主要是采用高效液相色谱 (HPLC) 仪与气相色谱-质谱 (GC-MS) 联用仪进行分析。根据对样品的测试方法不同又分为采样袋法、检测舱法、热解析法和顶空法四种方法。日系车企一般使用采样袋法;而检测舱法主要应用在德系和美系车企中;热解析法和顶空法是欧系车企检测 VOCs 的方法,其中顶空法采样方法比较简单,最为通用,吉利汽车目前也采用顶空法。叶碧华^[11]、罗忠富等^[12]采用 GC-MS 联用仪、HPLC 仪对车用 PP 复合材料的半成品、主要原料、助剂以及复合材料的挥发性物质进行分析,发现气味来源主要是烷烃类物质和含有羰基的醛酮酯等小分子物质,其中烷烃类物质可能是来自高温热降解,而羰基类小分子则可能主要来源各种助剂。崔伟等^[13]采用顶空固相微萃取-气质联用法,标定 PP 散发的气味物质,测试的气体有 28 种组成,主要是烷烃类、醇醚类以及烯烃类化合物。而 A. Espert 等^[14]同样利用该方法研究了高温降解后 PP 复合材料中 VOCs 的组成,发现抗氧化剂高温降解后生成了酚类化合物。

2.1 PP 粒料的选择

为了满足轻量化、薄壁化的零件设计要求,PP 改性材料要求较高的流动性,即较高的熔体流动速率。当前生产高流动 PP 粒料方法有氧化降解法和氢调法。氧化降解法工艺简单,可操作性强,但在气味方面存在缺陷。随着国六标准强制执行,对车内空气质量要求的加强,这种方法在车用 PP 粒料生产中逐渐表现出了应用的局限性。在氧化降解法中,过剩的自由基会促使 PP 过度断链,导致小分子聚合物和端基

的氧化反应。而氢调法通过氢气浓度对 PP 粒料的流动性进行调节,不会产生强烈的异味物质,在车用 PP 粒料的生产中逐渐受到青睐。由于分子量调节剂氢气反应活性低,对催化剂的要求较高,工艺尚不十分成熟,但也有不少企业取得了一定的进展。周彬等^[15]通过添加对氢气敏感的催化体系的氢调法,制备出低气味、性能优良的汽车内饰专用材料。余鹏等^[16]采用氢调法生产的 PP 基材,探索出了耐热性好、模量高等特点的 PP 复合材料配方。将加氢法和氧化降解法生产的树脂制备的复合材料进行 VOCs 含量的对比测试,结果见图 1。图 1 表明,加氢法树脂制备的复合材料 VOCs 含量降至 $28 \mu\text{g/g}$ 以下,而降解法的 VOCs 含量高于 $45 \mu\text{g/g}$,加氢法 VOCs 下降幅度高达 38%。

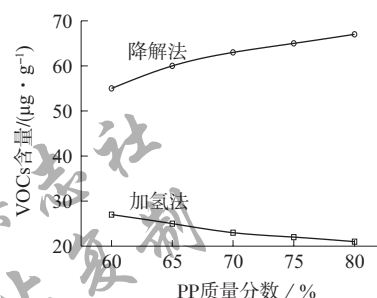


图 1 加氢法和降解法 PP 的 VOCs 数据

2.2 助剂的选择

PP 材料在汽车领域的应用十分广泛,是汽车零部件代替钢材、形成轻量化、低成本的主流材料。汽车上的应用有主副仪表板、门板、立柱等零件。为满足不同零部件对材料特性的要求,通常会加入各种助剂。助剂的加入改善了 PP 复合材料的性能,但同时也给 PP 材料带来了气味问题。究其原因,或是因为有些助剂自身的气味又或是因为加工过程中的高温降解,生成一些气味物质。汽车主副仪表板、门板、立柱等具有外露面的零件,对材料的耐刮擦性要求较高,因此生产这些零件时需加入耐刮擦剂进行性能优化,耐刮擦剂主要有聚硅氧烷类和酰胺类。屈国梁等^[17]以脂肪酰胺为主体,将低分子量 PP 作为基材,制备出一种具有低气味性能的耐刮擦剂母粒。杨涛等^[18]首先使用半受阻酚类抗氧化剂代替传统的受阻酚类抗氧化剂,采用极性平衡的低分子量有机物代替传统受阻胺类光稳定体系,并结合马来酸酐接枝增容剂,制备成新型紫外光稳定剂/抗氧化剂/增容剂体系 (UV/AO/P-g)。然后使用新型的 UV/AO/P-g 体系制备出了低气味 PP 复合材料。新制得的 PP 材料在抗析出方面也有突出表现,该材料已进入通用汽车和福特汽车供应体系。部分 PP 材料中采用过氧化物作为分子量调节剂,产生新的气味问题。传统的过氧化物如氧化二异丙苯、二叔丁基过氧化物等在高温下易分解成醛、酮等异味分子。而采用二叔戊基过

氧化物与PP树脂混合制成母粒,有效降低了过氧化物降解带来的气味问题^[19]。PP若发生氧化反应,会导致材料变黄、硬化等不良现象。而通过加入抗氧化剂,可以捕捉自由基形成稳定产物,延长PP材料使用寿命。有研究表明^[20],不同类型的抗氧化剂挥发性不同,挥发性随相对分子质量升高而降低,可以选择高相对分子质量的抗氧化剂作为降低气味的手段之一。

PP复合材料助剂种类复杂,选择合适的助剂对材料的气味改进效果是明显的。助剂的优化从以下三个角度出发,一是助剂在低浓度下的高效性;二是助剂与基材良好的相容性且不与复合材料其它组分反应、不影响复合材料的其它性能;三是高热稳定性、低挥发性、无异味。

2.3 吸附剂除味

添加吸附剂是提升PP改性材料气味的有效手段之一。吸附剂除味主要分为化学反应和物理吸附。

化学反应是指在PP材料中加入特殊的螯合剂,使其与易挥发物质发生螯合反应。由于反应产物的分子量较大,不易挥发出来,从而锁定了异味成分。化学吸附主要依靠物质间的化学键,即需要吸附剂和气味物质产生一定的化学反应,因此化学吸附的针对性特别强,适用于挥发性物质种类少且明确的情况下。G. Burch^[21]通过添加松香酯与降解后的小分子反应,达到除味效果。徐国平^[22]采用XC01型化学除味剂有效降低了PP改性材料的气味,使气味达到了企业标准,并将改性后低气味的PP材料成功应用到上汽某款车型的仪表板和门内饰板上。余林华^[6]仅添加1%的气味吸附剂PY88TQ,就可以有效处理因耐摩擦剂带来的气味影响,制备出低气味耐摩擦车内饰PP复合材料。PY88TQ吸附剂具有经过特殊表面处理的多孔材料,能够同时吸附并与硫类基团、胺类基团进行反应,从而固化异味物质。郝源增等^[23]发明了一种光触媒材料,铈盐中掺杂纳米TiO₂粒子,在光照作用下能促进异味组分的分解。而Cel-SPAN E除味母粒^[24]能够与低聚烷烃、醛酮类等小分子螯合固化,从而减少气味物质含量。文献[25]报道了使用苯并咪唑酮类自由基捕捉剂与基体树脂、抗氧化剂、全硫化粉末硅橡胶等高速共混造粒制备出PP用VOCs抑制母粒。其中的原理就是利用苯并咪唑酮类自由基捕捉剂优良的捕捉碳自由基的能力,捕捉PP加工过程因热、氧、机械降解产生的碳自由基,阻止分子链进一步断裂成小分子,进而抑制VOCs的产生。

物理吸附主要是采用多孔结构物质,利用其大量的结晶空洞对气味分子或挥发性的小分子进行吸附,常用的物理吸附剂有氧化铝、活性炭、硅藻土、凹凸棒硅胶、分子筛等。文献[7]验证分析了多孔材料M2对PP改性材料气味的吸附效果。结果显示,吸附剂M2能有效吸附PP造粒和

注塑中分解的低聚烷烃。当M2添加1%时,总挥发性有机物(TVOC)含量从155.19 mg/m³降到17.51 mg/m³。罗忠富等^[26]对比分析了四种不同类型的多孔材料对白油蒸汽的吸附能力。研究表明,选用合适的多孔材料能够极大地提高吸附效果。CN1727389A和CN1727390A公开了使用细孔硅胶和分子筛作为吸附剂来降低材料的气味和有机化合物的挥发问题,CN102276921A公开了使用植物纤维作为吸附剂来降低PP材料的气味。周英辉等^[27]通过添加多孔分子筛作为吸附剂制备出了低气味的汽车仪表盘专用PP改性材料,依靠吸附剂自身大量的孔洞结构,能有效吸附小分子物质如H₂S、CH₂O等。张鹰等^[28]首先使用季铵盐型表面活性剂对凹凸棒土进行改性;然后与基体PP树脂混合、挤出、造粒制备出能有效抑制PP材料气味的疏水型气味母粒,再将疏水型母粒与PP、无机填料、POE等其它助剂混合,经熔融挤出、造粒制造出了一种低气味PP复合材料。该方法最具特点之处就是,疏水型气味吸附母粒能吸附各种挥发性物质,但不吸附水分,从而不会对材料的加工性产生影响。八苯基倍半硅氧烷具有较高的热稳定性,其笼型结构的八个顶端具有非极性的苯环和PP具有较好的相容性,能以纳米级分散在PP树脂基体中,可高效抑制PP中VOCs的散发。纳米笼型结构能有效吸附低聚烃类挥发物,基于此种特性,康鹏等^[29]采用水萃取处理的八苯基倍半硅氧烷、PP树脂等材料熔融共混,挤出造粒制备出PP用低气味母粒,并将该低气味母粒应用到PP材料中,使材料气味等级提升至3.5级以下,可应用于环保要求较高的高档汽车内饰件、医用和食品包装材料等领域。

物理吸附效率受到本体孔径与被吸附物质孔径的影响。只有本体孔径与被吸附物质的孔径相当,才能进行有效吸附。本体孔径过小,孔径较大的气味物质不能被有效吸附;本体孔径过大,孔穴不易对气味分子进行吸附,同时易导致已吸附的小分子重新逸出形成异味。因此通常将不同孔径的物理吸附剂进行复配来提高对PP复合材料的去味效果。杨燕等^[30]考察了PY88,硅藻土, A1, A2等吸附剂对PP材料气味的吸附性。研究发现,不同吸附剂对气味分子的吸收具有针对性,如硅藻土, A1, A2对甲醛的吸收效果最好。在硅藻土, A1, A2三种吸附剂协同效应下,复配吸附剂除味效果最佳,能使气味等级降低一个等级。

物理吸附和化学吸附从其吸附除味原理来看,应用中各有限制,为增加吸附效果目前产业中将多种除味剂进行复配使用的较多。张小峰^[31]将物理吸附剂BX分子筛与化学吸附剂ZEOFLAIR按1:1~1:2质量比复配成混合吸附剂,制备出用于汽车的低气味塑料。基本除味原理就是当进行挤出加工时,BX分子筛因大量的孔穴和非常大的比表面

积能很好地吸附小分子挥发物,使得这些挥发物能稳定地保留在树脂中而不会散发出来,从而降低塑料的气味;而化学吸附剂 ZEOFLAIR 是一种多微孔结构、亲有机物的无机粉末,能很好地与小分子挥发物发生反应,与这些挥发物结合生成没有异味的稳定化合物保留在树脂中而不散发出来,从而起到去除塑料异味的作用。将物理型和化学型吸附剂复配到一起,使两者之间发生协同作用,通过化学反应和物理吸附共同作用,能够较好地提升 PP 材料的气味性能。高翔等^[32]使用纳米氧化锌改性活性炭,即通过乳液法将多孔活性炭表面与纳米氧化锌结合。结合后的组合吸附剂,既有活性炭的高比表面积特性,能够迅速有效地吸附气味分子,又有纳米氧化锌的光触媒效应,能够将吸附的气味分子进行反应和分解。组合后的吸附剂,还能够避免物理吸附类产品的饱和限制,避免物理吸附在特殊环境中解吸附的问题,能够长效地对气味分子进行降解。

由于吸附剂的种类多样,吸附原理和作用不同,对 PP 材料本身的物性影响也有不同,因此,在实际生产加工中,需要进行多轮的试验、小批量验证,最终优选最佳的吸附剂选用方案。

另外通过 CNABS 数据库^[33]收集的专利资料来看,关于车用 PP VOCs 性能改进专利申请的热点是添加吸附剂,一方面由于吸附剂种类繁多,可选择性强;另一方面是添加吸附剂不需要额外的加工条件。而对于聚合工艺本身的研究相对较少,由于 PP 聚合工艺受限于少数几家化工巨头的研究开发,不同阶段的工厂和生产工艺,会导致较大的差异,且难以在短时间内进行优化提升。

2.4 萃取-脱挥技术

吸附型除味技术是将气味分子以化学或物理形式吸附,从而减少气味分子的挥发。而萃取型除味则是通过加入挥发性强的萃取剂,萃取剂通常为低沸点化合物,利用萃取剂与气味小分子共沸原理,将气味分子脱离 PP 材料。当前常用的萃取剂有水、低分子醇醚、含水的聚合物母粒以及表面活性剂等。从萃取型除味原理来看,萃取除味技术通常需结合 PP 材料造粒过程中的抽真空,即脱挥技术来提高除味效果。一般在 PP 材料改性造粒生产过程中,采用的是双螺杆挤出机。双螺杆挤出机的剪切较强,且可以分段执行不同功能,有剪切区和推进区之分。在推进区可以将部分螺杆区域开孔、开槽,和抽真空设备一起形成脱挥区。多阶脱挥装置在合成、混炼、造粒的过程中脱除小分子物质,从而减少加工过程中的副反应^[34]。

而萃取剂在熔体中快速挥发运动,进一步加快了小分子的脱离。汪家宝等^[35]研究了多阶真空和萃取剂对 PP 改性材料气味的影响。他们在双螺杆挤出造粒时增加多阶抽

真空脱挥装置,并在此基础上添加易挥发的萃取剂。其研究表明,添加的小分子萃取剂在高温下分解气化,与熔体中小分子挥发物结合形成气泡,在双螺杆的剪切和推动下,迁移到熔体表面并破裂,在后端真空负压下,达到脱除气味性小分子。即在真空抽提和萃取剂两者协同作用下,提高了脱挥效率,气味物质可以充分有效地进行释放和逸出。

脱挥效率在一定范围内随着真空度的增加而提高,同时增加萃取剂的用量,也能促进 PP 改性材料中挥发物的散发速度。但过大的真空度会导致生产成本的增加且当真空度达到一定值后,也即当吸附-解吸附达到平衡后继续增加真空度,对脱挥效率基本无明显提高,真空度的选择需跟进生产情况综合考虑。闫溥等^[36]研究表明,以水母粒 LDV1040 为除味剂,PP 材料的 TVOC 含量得到有效控制。由于脱除效果与汽化量成正比,除味母粒 LDV1040 用量越大,汽化量越大,脱除气味分子的效率越高,当 LDV1040 用量为 3% 时,除味效率达到最大。随着真空度的增加,PP 材料的 TVOC 含量逐渐降低。当真空度为 0.08 MPa 时复合材料的 TVOC 含量趋于稳定,此时再增加真空度,气味结果无明显差异。吴锡忠等^[37]发明了一种使用低分子碳酸盐作有机物驱除剂(如异丙醇/水)配合熔体三级真空挤出造粒制备低散发型汽车内饰专用材料的制备方法。杨波等^[38]通过添加液体萃取剂(水、六甲基二硅氧烷、六甲基二硅烷等)和二级真空脱挥方法,制备出可用于主副仪表板、门板、立柱等汽车内饰件专用的低气味 PP 材料。康兴宾等^[39]在 PP 基配方中加入适量的水溶性聚合物表面活性剂,然后再与其它材料混合造粒挤出。其中水溶性表面活性剂在加工过程中利用其亲水和疏水作用,形成微气泡。这些微气泡与熔体中的挥发性有机物互溶萃取,最后通过抽真空被抽离,最终提升了 PP 材料的气味性能。裘浩成等^[40]使用有机溶剂(三乙基硅烷)和无机盐水溶液(钼酸钙等)复配制备专用除味液。实际生产时是通过离心泵从侧喂料输入除味液,这样一方面既减少了有机溶剂的散失,又能够使得有机溶剂在体系中分散更加均匀,能有效吸收挥发性小分子;另一方面无机盐水溶液更好地渗入到填充矿粉中,有助于矿粉中有机物的解吸附和防止加入过程这种小分子有机物在矿粉中的再吸附。通过添加复配除味液并在挤出阶段设置真空脱挥,有效降低矿物填充体系中 PP 复合材料的气味。

2.5 后处理条件的选择

在 PP 改性造粒过程中,温度一般在 230℃ 以上。在这个温度区间,PP 材料本身已开始分解。同时,在高温条件下,PP 和助剂会产生复杂的聚合和分解反应。PP 的分解产物和助剂参与反应的副产物,是 PP 材料加工过程中新产生的小分子物质,会明显影响材料的气味状态。因此,需要针对

这些小分子材料,通过增加烘烤后处理的方式,有效地使其挥发,减少其对材料的气味影响。目前,主流的改性厂家,均采用烘料罐的形式,对粒子进行烘烤后处理。部分生产厂家,甚至会采用多轮烘料罐的形式,增加烘料的时间和烘料的均匀度,进一步增强小分子异味的散发。

赵鑫^[41]研究表明,在一定范围内升高烘料温度,可以有效降低材料的气味等级,见表1,随着烘料温度升高,小分子运动加快,能更好地脱除出去。同时作者还探讨了烘料时间对材料气味的影响,结果见表2,在特定温度下随着烘料时间的增加,气味等级降低。这是由于烘料时间越长,体系中的气味分子脱除得越充分,材料气味性能就越好。但烘料时间超过4 h时,气味等级基本不再变化,这说明烘料4 h后,能自由挥发的小分子已基本很少。综合生产效率和成本建议烘料温度定为90℃,时间宜定为44 h。

表1 不同烘料温度的气味等级¹⁾

烘料温度 / °C	气味等级
60	4.5
70	4.2
80	4.0
90	3.5
100	3.5

注:1) 气味等级按照 VDA270 标准,以6级制进行判定。

表2 不同烘料时间的气味等级

烘料时间 / h	气味等级
1	4.5
2	4.0
3	3.8
4	3.5
5	3.5

3 结语

PP 复合材料的气味来源是复杂多样的,或因为聚合物在光、热等外界作用下的降解;或是由于加入各种助剂的氧化、分解作用等。在车用 PP 复合材料生产中,应根据不同零部件所需性能的要求,选择合适的原料和助剂,适当地优化工艺参数,科学地选择除味方法,高效地使用脱挥设备,将多种气味改性技术协同化,最终达到提升材料气味等级的目标。

参考文献

- [1] 陈涛,等. 汽车工艺与材料,2004(11):25-28.
Chen Tao, et al. Automobile Technology & Material,2004(11):25-28.
- [2] 康鹏,等. 合成树脂及塑料,2010,27(1):60-63.
Kang Peng, et al. China Synthetic Resin and Plastics,2010,27(1):60-63.
- [3] Andersson T, et al. Journal of Applied Polymer Science,2005,97(4):847-857.

- [4] Espert A, et al. Polymer Degradation and Stability,2005,90(3):555-562.
- [5] 张伟,等. 工程塑料应用,2017,45(1):35-38.
Zhang Wei, et al. Engineering Plastics Application,2017,45(1):35-38.
- [6] 余林华. 工程塑料应用,2012,40(9):9-12.
Yu Linhua. Engineering Plastics Application,2012,40(9):9-12.
- [7] 黄险波,等. 塑料工业,2011,39(12):113-115,123.
Huang Xianbo, et al. China Plastics Industry,2011,39(12):113-115,123.
- [8] Xiang Q, et al. Advances in Polymer Technology,2002,21(4):235-242.
- [9] Levent B, et al. Chemical Engineering and Processing,2002,41:289-296.
- [10] 陈桂吉,等. 合成材料老化与应用,2019,48(3):33-36,106.
Chen Guiji, et al. Synthetic Materials Aging and Application,2019,48(3):33-36,106.
- [11] 叶碧华,等. 车用聚丙烯材料气味溯源分析研究 [A]. 中国汽车工程学会,2019:4.
Ye Bihua, et al. Study on Odor Traceability of Automotive Polypropylene Composites[A]. Chinese Society of Automotive Engineering,2019:4.
- [12] 罗忠富,等. 工程塑料应用,2010,38(7):51-53.
Luo Zhongfu, et al. Engineering Plastics Application,2010,38(7):51-53.
- [13] 崔伟,等. 塑料,2010,39(1):129-131.
Cui Wei, et al. Plastics,2010,39(1):129-131.
- [14] Espert A, et al. Polym Degrad Stab,2005,90(3):555-562.
- [15] 周彬,等. 广州化工,2018,46(15):73-75.
Zhou Bin, et al. Guangzhou Chemical Industry,2018,46(15):73-75.
- [16] 余鹏,等. 精细石油化工进展,2009,10(12):24-26.
Yu Peng, et al. Advances in Fine Petrochemicals,2009,10(12):24-26.
- [17] 屈国梁,等. CN104774375[P].2014-12-26.
Qu Guoliang, et al. CN104774375[P].2014-12-26.
- [18] 杨涛,等. 高耐候低排放聚丙烯专用料的研制 [C]//PPTS2005 塑料加工技术高峰论坛论文集. 中国塑料加工工业协会,2005.
Yang Tao, et al. Development of special polypropylene material with high weather resistance and low emission[C]//PPTS2005. Proceedings of plastic processing Technology Summit Forum. China Plastics Processing Industry Association,2005.

- [19] 张泉,等. 橡塑技术与装备,2016,42(22):65-68.
Zhang Quan, et al. China Rubber Plastics Technology and Equipment, 2016, 42(22):65-68.
- [20] 严一丰,等. 塑料稳定剂及其应用[M]. 北京:化学工业出版社, 2008:196.
Yan Yifeng, et al. Plastic stabilizer and its application[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2008:196.
- [21] Burch G. US5041483A. 1991-08-20.
- [22] 徐国平. 工程塑料应用,2011,39(1):58-60.
Xu Guoping. Engineering Plastics Application, 2011, 39(1):58-60.
- [23] 郝源增,等. CN101570612A[P]. 2009-11-04.
Hao Yuanzeng, et al. CN101570612A[P]. 2009-11-04.
- [24] 杨燕,等. 合成材料老化与应用,2012,41(3):30-33.
Yang Yan, et al. Synthetic Materials Aging and Application, 2012, 41(3):30-33.
- [25] 康鹏,等. CN103304892A[P]. 2012-03-16.
Kang Peng, et al. CN103304892A[P]. 2012-03-16.
- [26] 罗忠富,等. 环境技术,2010,31(6):42-46.
Luo Zhongfu, et al. Environmental Technology, 2010, 31(6):42-46.
- [27] 周英辉,等. CN1840576A[P]. 2015-04-01.
Zhou Yinghui, et al. CN1840576A[P]. 2015-04-01.
- [28] 张鹰,等. CN101469094A[P]. 2009-07-01.
Zhang Ying, et al. CN101469094A[P]. 2009-07-01.
- [29] 康鹏,等. CN109694516A[P]. 2009-04-30.
Kang Peng, et al. CN109694516A[P]. 2009-04-30.
- [30] 杨燕,等. 合成材料老化与应用,2012,41(3):30-33.
Yang Yan, et al. Synthetic Materials Aging and Application, 2012, 41(3):30-33.
- [31] 张小峰. CN102079880A[P]. 2009-12-01.
Zhang Xiaofeng. CN102079880A[P]. 2009-12-01.
- [32] 高翔,等. CN103059409A[P]. 2012-12-24.
Gao Xiang, et al. CN103059409A[P]. 2012-12-24.
- [33] 吕晓琴,等. 广东化工,2019,46(7):144-145, 133.
Lyu Xiaoqin, et al. Guangzhou Chemical Industry, 2019, 46(7):144-145, 133.
- [34] 康鹏,等. 车用聚丙烯材料 VOC 研究进展[C]. 第七届中美材料环境腐蚀与老化试验学术研讨会, 2013.
Kang Peng, et al. Research progress of vehicle polypropylene VOC[C]. Proceedings of the 7th Sino-American Symposium on Environmental Corrosion and Aging Testing of Materials, 2013.
- [35] 汪家宝,等. 工程塑料应用,2009,37(7):53-55.
Wang Jiabao, et al. Engineering Plastics Application, 2009, 37(7):53-55.
- [36] 闫溥,等. 合成树脂及塑料,2017,34(4):17-20.
Yan Pu, et al. China Synthetic Resin and Plastics, 2017, 34(4):17-20.
- [37] 吴锡忠,等. CN101255252A[P]. 2008-04-08.
Wu Xizhong, et al. CN101255252A[P]. 2008-04-08.
- [38] 杨波,等. CN102719021A[P]. 2012-10-10.
Yang Bo, et al. CN102719021A[P]. 2012-10-10.
- [39] 康兴宾,等. CN103044771B[P]. 2015-12-02.
Kang Xingbin, et al. CN103044771B[P]. 2015-12-02.
- [40] 裴浩成,等. CN104262783A[P]. 2015-01-07.
Qiu Haocheng, et al. CN104262783A[P]. 2015-01-07.
- [41] 赵鑫. 广东化工,2020,47(2):48, 53.
Zhao Xin. Guangzhou Chemical Industry, 2020, 47(2):48, 53.

(上接第 145 页)

- [28] 费小马,等. CN111040702A. 2020-04-21.
Fei Xiaoma, et al. CN111040702A. 2020-04-21.
- [29] Qiu X, et al. 17th international conference on thermal, mechanical and multi-physics simulation and experiments in microelectronics and microsystems[C]. New York:IEEE, 2016:1-7.
- [30] 田口雄亮,等. CN101629018. 2010-01-20.
Tageshiakira Taguti, et al. CN101629018. 2010-01-20.
- [31] 孙宏杰,等. CN107501942A. 2017-12-22.
Sun Hongjie, et al. CN107501942A. 2017-12-22.
- [32] 田崎益次,等. CN106025053A. 2016-10-12.
Masuji Tazaki, et al. CN106025053A. 2016-10-12.
- [33] 蔡耀全,等. CN109957204A. 2019-07-02.
Cai Yaoquan, et al. CN109957204A. 2019-07-02.
- [34] 长冈淳,等. CN102598326A. 2012-07-18.
Jyun Nagaoka, et al. CN102598326A. 2012-07-18.
- [35] 原田健司,等. CN107615108B. 2020-02-14.
Kenji Harada, et al. CN107615108B. 2020-02-14.
- [36] 小山智仁. CN104471732A. 2015-03-25.
Tomohito Koyama, et al. CN104471732A. 2015-03-25.
- [37] Lin C, et al. 10th international microsystems, packaging, assembly and circuits technology conference[C]. New York:IEEE, 2015:319-322.