

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2019.03.018

自然老化对汽车地毯挥发性有机物的影响

娄金分¹, 吴述璐¹, 王莉¹, 胡智¹, 丁小艳¹, 谭刚², 麦成猛², 韦武进²

(1. 国家复合改性聚合物材料工程技术研究中心, 贵阳 550014; 2. 上汽通用五菱汽车股份有限公司, 广西柳州 545007)

摘要: 对上汽通用五菱某车型的地毯小总成进行自然老化研究, 测试挥发性有机物 (VOC) 随时间的变化情况。地毯由针刺地毯、聚氨酯发泡海绵、无纺布组成, 从生产线上取下后包装严实送达实验室, 截取 100 mm × 100 mm 大小后模拟汽车内环境进行自然老化, 采用 10 L 袋子热脱附法测试一年内挥发性有机物的变化情况。结果表明地毯的苯烯物从生产线取下 15 d 内迅速挥发, 之后挥发量大幅下降, 达到一个最小值。15 d 后苯系物降幅达到 83% 以上, 此后挥发量维持在较低的水平。甲醛、丙酮、丙烯醛的挥发量在散发 15 d 后变化不大, 而乙醛的挥发量则在第 15 d 后迅速增加, 第 366 d 的挥发量达到第一天的 51 倍。分析认为聚氨酯发泡海绵的发泡原料聚醚多元醇、有机硅匀泡剂和改善泡沫性能的添加剂是导致乙醛挥发的最主要的原因。

关键词: 汽车地毯; 挥发性有机物; 苯烯物; 乙醛; 自然老化

中图分类号: TQ320.77 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2019)03-0092-04

Effect of Natural Aging on Volatile Organic Compounds of Automobile Carpet

Lou Jinfen¹, Wu Shulu¹, Wang Li¹, Hu Zhi¹, Ding Xiaoyan¹, Tan Gang², Mai Chengmeng², Wei Wujin²

(1. National Engineering Research Center for Compounding and Modification of Polymeric Materials, Guiyang 550014, China;

2. SAIC GM Wuling Automotive Limited by Share Ltd, Liuzhou 545007, China)

Abstract: The natural aging of carpet assembly of a vehicle in SAIC GM Wuling Automobile co.ltd was studied, and the change of volatile organic compounds (VOC) with time was tested. The carpet is made up of needle carpet, polyurethane foam sponge and non-woven cloth. After being removed from the production line, the carpets were packed strictly and delivered to the laboratory. The samples of 100 mm × 100 mm were intercepted from carpets to simulate natural aging in car environment. 10 L bag thermal desorption method was used to test the changes of volatile organic compounds in one year. The results show that benzenes of carpet volatilized rapidly from the production line within 15 days, and the volatilization decreased significantly, reaching a minimum. After 15 days, the benzene series decrease by more than 83%, and the volatility remain at a low level. The volatilization of formaldehyde, acetone and acrolein does not change much after 15 days, while the volatilization of acetaldehyde increase rapidly after 15 days. The volatilization of acetaldehyde on 366 days reach 51 times of that on the first day. It is considered that foaming agent, polyether polyol, silicone and foam additives are the main reasons leading to volatilization of acetaldehyde.

Keywords: automobile carpet; volatile organic compound; benzene series; acetaldehyde; natural aging

随着汽车工业迅猛发展, 人们停留在车内的时间越来越长, 对乘用车车内空气质量的要求越来越高, 汽车内饰材料的挥发性有机化合物 (VOC) 是影响乘用车内空气质量的关键, 空间相对窄小且密闭性又好, 汽车内有害气体超标易引发呼吸道以及神经系统等方面的疾病, 长期处于这种环境中将会损害听觉和视觉, 也可造成神经质、偏激症忧郁症等,

对人体的危害极大。因此对汽车内饰材料的散发性能及其检测技术的关注也越来越多^[1-6], 由于 VOC 中的甲苯、乙苯、二甲苯、苯乙烯、甲醛、乙醛、丙酮、丙烯醛等物质具有极大的危害性, 已经被喻为人类的“隐形杀手”^[7-19]。

车内的空气质量决定于车内材料在使用过程中的挥发性有机化合物的总贡献, 车内材料散

基金项目: 黔科合平台人才项目 [(2018)5715]

通讯作者: 娄金分, 工程师, 主要从事高分子材料结构与性能研究 E-mail: jinfenLou@163.com

收稿日期: 2019-01-05

引用格式: 娄金分, 吴述璐, 王莉, 等. 自然老化对汽车地毯挥发性有机物的影响 [J]. 工程塑料应用, 2019, 47(3):92-95.

Lou Jinfen, Wu Shulu, Wang Li, et al. Effect of natural aging on volatile organic compounds of automobile carpet[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(3):92-95.

发的有机化合物是导致车内空气质量较差的主要原因之一,挥发性有机化合物的散发含量跟车内材料的物性及所占体积相关,地毯作为汽车内饰的重要零部件,它因具有所占体积大、所含材料(比如针刺地毯、聚氨酯海绵)容易散发 VOC 而成为改善车内空气质量的关键零部件^[12]。

笔者以汽车地毯材料为研究对象,选取刚生产的地毯材料作为待测样品,研究自然老化对地毯挥发性有机物的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

地毯小总成:由针刺地毯,聚氨酯发泡海绵,无纺布组成,柳州市富英华工贸有限公司。

1.2 主要设备及仪器

气相色谱-质谱联用仪:TD-GCMS 型,安捷伦科技有限公司;

高效液相色谱仪:HLPC 型,安捷伦科技有限公司;

电热恒温鼓风干燥箱:DHG-9240A 型,上海飞越实验仪器有限公司;

采样管:Tenax-TA 型,德国 Gerstel 公司;

采样管:DNPH 型,上海安谱实验科技股份有限公司;

皂膜流量计:M-5 型,美国 A P Buck 公司;

恒流气体采样泵:LP-5 型,美国 A P Buck 公司;

Tedlar 采样袋(10 L,带密封条):江苏绿萌科技有限公司。

1.3 自然老化方案

自然老化样品为上汽通用五菱的宝骏系列车型的地毯小总成,取自柳州市富英华工贸有限公司,地毯小总成从生产线取下采用锡箔纸包裹并用聚乙烯(PE)保鲜包装严实后送达实验室,选取地毯上包含海绵、针刺地毯和无纺织的平整区域切割成 100 mm×100 mm 悬挂于密闭房间的窗户边,定时通风来进行自然老化实验。收到样品的当天作为第一天,分别测试第 1,3,6,9,12,15,30,60,90,180,366 d 的挥发性有机物。

1.4 VOC 测试

取实验样品放入提前做好空白处理的 Tedlar 采样袋中,填充氮气清洗并抽出所有气体,反复进行三次,再定量充入 5 L 氮气,65℃恒温 2 h 后,手动摇摆使空气均匀,用采样管采集 1 L 袋中的气体用于苯系物类挥发物检测(用气相色谱-质谱联用仪

分析);用采样管采集 2 L 袋中的气体用于醛酮类物质检测,醛酮检测用 5 mL 乙腈将采样管洗脱后用高效液相色谱仪分析。根据仪器检出结果计算材料中的可挥发性有机物(苯、甲苯、乙苯、二甲苯、苯乙烯、TVOC、甲醛、乙醛、丙酮、丙烯醛、醛酮总量)。

气相色谱-质谱联用分析:热脱附,250℃热解析 10 min, -10℃冷阱捕集热解析气体,然后 300℃解析冷阱吸附物 8 min,解析传输线温度 200℃,氮气气流流量 40 mL/min,解析分流流量 10 mL/min。色谱分析使用 DB-5MS 色谱柱(30 m×0.25 μm×0.25 mm),载气为高纯氦气,流量 0.8 mL/min,进样口温度 220℃,分流比 20:1。程序升温:45℃保温 4 min,10℃/min 升高至 150℃,分析完成后升温至 250℃并保持 3 min。气质条件:四级杆温度 150℃,离子源温度 230℃,质量范围 35~350,接口温度 280℃。

高效液相分析:色谱柱 Poloshell120 EC-C18(3.0 mm×75 mm,2.7 μm),检测器 DAD,光波长 360 nm,色谱柱温度 30℃,流量 1.0 mL/min,进样量 5 μL,流动相 A 为水, B 为乙腈。流动相比例见表 1。

表 1 高效液相分析测试时流动相的比例

样品测试周期/min	A/%	B/%
0	65	35
2	65	35
7	55	45
12	30	70

2 结果与分析

地毯样块通过不同时间取样检测,挥发性有机物含量结果见表 2。

表 2 不同自然老化时间各有机物挥发量

时间/ d	μg·m ⁻³									
	苯	甲苯	乙苯	二甲苯	苯乙烯	TVOC	甲醛	乙醛	丙酮	丙烯醛
1	0.0	146.6	14.7	73.3	325.6	64894.9	133.8	166.7	22.4	45.7
3	0.0	146.3	41.3	41.2	124.1	38822.9	127.7	316.7	111.6	186.2
6	0.0	86.4	32.1	69.2	138.3	50113.9	387.4	367.9	0.0	162.8
9	0.0	29.5	11.0	25.3	32.1	26406.2	192.8	147.2	0.0	89.2
12	0.2	19.5	14.8	19.6	39.0	20832.2	204.6	162.0	10.9	116.1
15	0.6	0.0	0.6	12.4	12.5	19381.2	127.9	118.5	0.0	39.2
30	4.6	15.5	15.5	15.5	4.6	6607.4	105.4	183.8	10.3	86.3
60	11.3	11.3	22.5	28.2	11.3	3385.7	98.9	351.1	44.7	133.3
90	0.0	11.0	64.7	64.7	11.0	3897.8	214.1	714.4	26.6	132.5
180	10.5	10.5	21.1	31.6	0.0	33507.5	160.5	1958.5	19.8	54.2
366	11.1	22.2	22.2	33.3	22.2	336.4	302.0	8502.9	131.2	179.4

从表 2 可以看出,地毯从生产线取下的 15 d 内苯烯物迅速挥发,挥发量大幅下降,达到一个最小值。数据显示地毯总成中苯和乙苯的含量非常少,

自然老化过程苯的挥发量也非常小,乙苯、二甲苯在一年自然老化过程中挥发性在一个很低的范围内波动。

图1为苯烯物挥发量随时间的变化。地毯小总成中苯乙烯和甲苯的含量较苯、甲苯、二甲苯高,但是在第9 d时其散发量是第一天的90%和80%,见表3中数据,15 d后苯烯物降幅达到83%以上。VOC挥发总量相对5种苯类物质的含量来说非常的高,这是因为地毯总成的组成材料在制备时就使用了较少含苯类物质的材料,VOC挥发总量在挥发9 d后是第一天的60%。

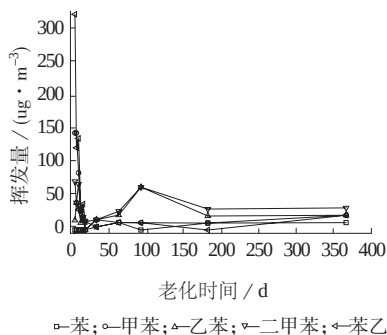


图1 苯烯物挥发量随时间的变化

表3 自然老化第15 d 苯烯物含量降幅/%

时间/d	苯	甲苯	乙苯	二甲苯	苯乙烯	TVOC
15	/	100	96.0	83.0	92.6	70.1

综上所述,可以认为地毯小总成生产后一周内,苯烯物迅速挥发,总成生产下线后一周在进行整车组装,可大幅降低新车内苯类物质的含量。

由表2看出,丙酮的散发量维持在一个非常低的水平,丙烯醛的散含量也维持在较低的范围内,甲醛的含量较高,一年内散发量变化不大。二乙醛的挥发则是在15 d内先增加后较低,在第6 d是第一天的3倍,第15 d与第一天相当。而在15 d后迅速增加,第366 d的挥发量达到第一天的51倍,如图2所示。

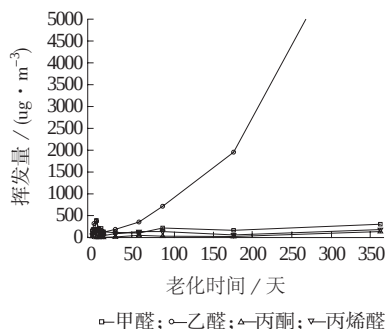


图2 醛酮挥发量随时间的变化

汽车地毯主要由针刺地毯和发泡海绵组成,针刺地毯是采用涤纶或丙纶短纤维经梳棉铺排针刺等工艺制作而成,自然老化过程不会产生大量的乙醛。李岩峰等^[20]对聚氨酯发泡海绵的6种发泡原料进行VOC测试,发现其中5种原料含有大量醇醚类物质,3种原料含有胺类物质,认为醇醚类物质主要来源于发泡的主原料聚醚多元醇、有机硅匀泡剂和改善泡沫性能的添加剂。聚醚多元醇分子主链含有醚键(R—O—R)其端基或侧基含有2个以上羟基(—OH),醚键和羟基极具活性,易与发泡材料中残留的催化剂作用形成醛类物质,这是乙醛挥发量迅速增加的原因。

3 结论

自然老化的结果表明,汽车地毯苯类物质从生产线下取苯系物迅速挥发,15 d后达到最小值,15 d后苯系物降幅达到83%以上,此后挥发量维持在较低的水平。甲醛、丙酮、丙烯醛的挥发量一年内变化不大,而乙醛的挥发量则在第15 d后迅速增加,第366 d的挥发量达到第一天的51倍。分析认为聚氨酯发泡海绵的发泡原料聚醚多元醇、有机硅匀泡剂和改善泡沫性能的添加剂是导致乙醛挥发的最主要的原因。

本实验模拟的自然老化条件为大面积透光,密封,定时通风,在一年时间内感应四季变化,虽与汽车地毯装配使用的实际状况有差异,但能实际反映材料在使用过程中不挥发性有害物质的变化趋势。实验结果与分析表明,内饰组成的材料是影响车内空气质量的关键,因此要改善车内环境,就必须寻找安全的可替代原材料。

参考文献

- [1] 田永,韦俊.汽车内饰件散发特性的试验研究[J].汽车工艺与材料,2011(8):15-17.
Tian Yong, Wei Jun. Study on emission characteristics of automotive interiors[J]. Automobile Technology & Material 2011(8):15-17.
- [2] 李兰.乘用车内空气污染物特性研究[D].北京:北京理工大学,2015.
Li Lan. Study on characteristics of air pollutants in passenger vehicles [D]. Beijing: Beijing University of Technology, 2015.
- [3] 谢成屏,李勇,蓝敏剑.热脱附-气相色谱质谱分析热环境下汽车沙发释放的挥发性有机物[J].分析化学,2011,39(2):265-268.
Xie Chengping, Li Yong, Lan Minjian. Analysis of volatile organic compounds released from automobile sofa by thermal desorption-gas chromatography-mass spectrometry [J]. Analytical chemistry, 2011, 39(2):265-268.

- [4] 贺小凤,刘艳霖,王桂霞,等.汽车内装饰材料挥发性有机物GC-MS测定和分析[J].环境科学与技术,2010,33(12):149-152.
He Xiaofeng, Liu Yanlin, Wang Guixia, et al. Determination and analysis of volatile organic compounds in automobile interior decoration material by GC-MS [J]. Environmental Science and Technology, 2010, 33(12):149-152.
- [5] 吴洁珊,刘崇华,张晓利,等.汽车内部装饰材料挥发性苯系物的热脱附/气相色谱-质谱法测定[J].分析测试学报,2008,27(8):874-877.
Wu Jieshan, Liu Chonghua, Zhang Xiaoli, et al. Thermal desorption / gas chromatography-mass spectrometry determination of volatile benzene compounds in automotive interior decoration materials [J]. Journal of Analytical testing, 2008, 27 (8):874-877.
- [6] 吴惠勤,朱志鑫,黄晓兰,等.汽车装饰材料挥发性有机物的气相色谱-质谱法测定[J].分析测试学报,2008,27(7):705-708.
Wu Huiqin, Zhu Zhixin, Huang Xiaolan, et al. Determination of volatile organic compounds in automotive decoration materials by gas chromatography-mass spectrometry[J]. Journal of Analytical testing, 2008, 27(7):705-708.
- [7] 朱雪荣.聚氨酯泡沫中挥发性有机物的测定方法比较和研究[J].聚氨酯工业,2015(2):42-46.
Zhu Xuerong. Comparison and study on determination of volatile organic compounds in polyurethane foam[J]. Polyurethane Industry, 2015(2):42-46.
- [8] 赵龙,钟瑞华,李腾峰,等.高效液相色谱法测定汽车内饰件中的甲醛、乙醛和丙酮[J].理化检验:化学分册,2016,52(10):1194-1196.
Zhao long, Zhong Ruihua, Li Tengfeng, et al. Determination of formaldehyde, acetaldehyde and acetone in automotive interior by HPLC[J]. Physical and Chemical examination:chemical Division, 2016, 52 (10):1194-1196.
- [9] 吴洁珊.汽车内部装饰材料中醛类物质测试方法的研究[J].广东科技,2008(3):196-196.
Wu Jieshan. Study on the testing method of aldehydes in automotive interior decoration material[J]. Guangdong Science and Technology, 2008 (3):196-196.
- [10] 王亮,黄江玲,刘丹丹.汽车内饰零部件及其材料VOC含量分析的采样方法[J].汽车工艺与材料,2012(12):12-17.
Wang Liang, Huang Jiangling, Liu Dandan. Sampling method for VOC content analysis of automotive interior parts and materials [J]. Automotive Technology and Materials, 2012 (12):12-17.
- [11] 孙成武,陈林萍,曹维福.采样袋法检测汽车内饰零部件VOC及结果分析[J].汽车零部件,2014(6):16-18.
Sun Chengwu, Chen Linping, Cao Weifu. VOC Test of automotive interior trim paers using sampling bags method and result analysis[J]. Automobile Parts, 2014(6):16-18.
- [12] 夏庆云.汽车车内有机挥发物(VOC)的检测[J].环境技术,2010,29(4):40-43.
Xia Qingyun. Detection of volatile organic compounds (VOC) in vehicles [J]. Environmental Technology, 2010, 29(4):40-43.
- [13] Evelyn Lofquist. Using gas chromatography to investigate the cause of malodors in molded polymers:a case study[D]. Partial Fulfillment: University of Tennessee at Chattanooga, 2012.
- [14] 张华,陈智勇.汽车内饰材料老化试验研究[J].环境技术,2011(6):12-15.
Zhang Hua, Chen Zhiyong. Study on aging test of automotive interior decoration material[J]. Environmental Technology, 2011 (6):12-15.
- [15] 徐萍萍,周青,刘海蓉.聚氨酯泡沫VOC袋式法测试影响因素分析[J].聚氨酯工业,2017,32(1):43-46.
Xu Pingping, Zhou Qing, Liu Hai Rong. Analysis of the factors affecting the VOC in polyurethane foam with tedlar bag method[J]. Polyurethane Industry, 2017, 32 (1):43-46.
- [16] 李志峰,孙军,于善平,等.汽车座椅用软质聚氨酯泡沫的进展[J].聚氨酯工业,2014(2):5-9.
Li Zhifeng, Sun Jun, Yu Shanping, et al. The development of soft polyurethane foam used for automobile seat[J]. Polyurethane Industry, 2014(2):5-9.
- [17] 侯辉,盛先志,牛彦雷,等.汽车座椅聚氨酯发泡VOC优化方法[J].汽车实用技术,2017(21):138-140.
Hou Hui, Sheng Xianzhi, Niu Yanlei, et al. Optimization methods of polyurethane foam VOC about automobile seat[J]. Practical Automotive Technology, 2017 (21):138-140.
- [18] Chien Y C. Variations in amounts and potential sources of volatile organic chemicals in new cars.[J]. Science of the Total Environment, 2007, 382(2):228-239.
- [19] Wypych, George. Handbook of odors in plastic materials[M]. Canada: ChemTec Publishing, 2013, 60-90.
- [20] 李岩峰,王玉,徐源林,等.汽车座椅泡沫VOC主要来源的实验研究[J].聚氨酯工业,2017,32(5):22-25.
Li Yanfeng, Wang Yu, Xu Yuanlin, et al. Study on the main source of foam VOC for automobile seat [J]. Polyurethane Industry, 2017, 32(5):22-25.

本刊声明

近期有不法网站和个人假借本刊名义向广大读者征稿,同时收取高额注册费、审稿费、版面费。本刊特此声明:《工程塑料应用》为中国兵器工业集团第五三研究所(山东非金属材料研究所)主办,杂志社所在地为山东省济南市,本刊唯一合法投稿网址为 www.epa1973.com,本刊未委托任何机构和个人从事征稿和组稿业务。请广大作者牢记本刊投稿网址,辨别来电属地,不要给个人账号汇款,防止受骗。本刊保留对相关网站和个人追究法律责任的权利。

(工程塑料应用杂志社)