

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2018.10.021

低气味、低 VOC 含量麻纤维增强聚丙烯复合材料的制备

赵华

(恩施职业技术学院建工学院,湖北恩施 445000)

摘要: 利用麻纤维作为增强材料制备出了聚丙烯复合材料,通过筛选聚丙烯 085, EA5074, F401, K9020, S700 五种聚丙烯母料、马来酸酐接枝聚丙烯 18707, 3290 和 KT-1 三种共混增容剂,优化气味吸附剂的用量,制备出了低气味、低挥发性有机物 (VOC) 含量的高抗冲聚丙烯。通过对所制备聚丙烯/麻纤维复合材料的冲击性能、气味等级和 VOC 含量发现,当聚丙烯母料和共混增容剂为聚丙烯 EA5074 和马来酸酐接枝聚丙烯 KT-1,麻纤维用量为 30%,气味吸附剂 PY88TQ 为 5% 时,所制备聚丙烯/麻纤维复合材料的悬臂梁缺口冲击强度为 11.8 kJ/m^2 ,气味等级为 2.5 级,总 VOC 含量为 $52.32 \mu\text{g/g}$,且未检测到甲醛。

关键词: 聚丙烯; 马来酸酐接枝聚丙烯; 麻纤维; 低气味; 低 VOC 含量

中图分类号: TQ325.1+4 **文献标志码:** A **文章编号:** 1001-3539(2018)10-0107-04

Preparation of Ramie Fiber Reinforced Polypropylene Composites with Low Odor and Low VOC Content

Zhao Hua

(College of construction engineering, Enshi Technical College, Enshi 445000, China)

Abstract : A polypropylene composite was prepared by using linen fiber as an enhanced material. Through screening polypropylene 085, EA5074, F401, K9020 and S700, blending compatibilizer polypropylene grafted with maleic anhydride (PP-g-MAH) 18707, 3290 and KT-1 as well as optimizing the amount of odor adsorbents, a type of high-impact polypropylene with low odor and low VOC (volatile organic) content was prepared. The measurement results of impact strength, odor grade and VOC contents indicate that the employed polypropylene and blending compatibilizer are EA5074 and PP-g-MAH KT-1, the content of linen fiber and odor adsorbents are 30% and 5%, the impact strength of the polypropylene/linen fiber composites is 11.8 kJ/m^2 , the odor grade is 2.5, the total VOC content is $52.32 \mu\text{g/g}$, and the formaldehyde is not detected.

Keywords : polypropylene ; polypropylene grafted with maleic anhydride ; linen fiber ; low smell ; low VOC content

近年来,为了响应汽车轻量化发展主题,高分子材料在汽车中的应用越来越广泛,不仅可以用于汽车内饰件的生产,还广泛应用于密封材料、涂料、胶黏剂等,甚至可以用于某些汽车承重零部件的生产^[1-3]。随着高分子材料用量的大幅提升,汽车车内空气环境也逐渐显露,由于高分子材料自身降解或助剂挥发等原因导致车内有毒气体和难闻气体含量增加的现象,引起了人们的广泛关注^[4-6]。

聚丙烯是用量最大的车用高分子材料,约占所有车用高分子材料的 60% 左右,主要用于制备汽车保险杠、仪表盘、后视镜及诸多汽车内饰件^[7-9]。为

了保障汽车的安全性能,通常需要在聚丙烯基体中添加玻璃纤维、无机离子等增强材料,对其进行抗冲击改性^[10-11]。然而,在进行抗冲击改性过程中所添加的共混增容剂以及其他助剂容易在聚丙烯加工、储存和使用过程中从聚丙烯基体中释放出来,挥发至空气中;而所添加的增强材料也容易导致聚丙烯发生降解,从而释放出脂肪烃和醛酮类有毒气体。

为了降低聚丙烯基体中挥发有机物 (VOC) 的含量,优化汽车车内空气质量,需要在改性聚丙烯制备过程中采用高纯度的聚丙烯材料,以降低有毒 VOC 的产生;同时需利用合适的气味吸附剂对所产

通讯作者: 赵华,副教授,主要从事新型建筑材料研究 E-mail : 562768489@qq.com

收稿日期: 2018-08-08

引用格式: 赵华. 低气味、低 VOC 含量麻纤维增强聚丙烯复合材料的制备 [J]. 工程塑料应用, 2018, 46(10):107-110.

Zhao Hua. Preparation of ramie fiber reinforced polypropylene composites with low odor and low VOC content[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(10):107-110.

生 VOC 进行有效吸收,防止其挥发至空气中^[12]。

笔者通过对聚丙烯母料和共混增容剂马来酸酐接枝聚丙烯 (PP-g-MAH) 进行筛选,进一步添加气味吸附剂,研究了不同制备和加工条件下,麻纤维增强聚丙烯复合材料的 VOC 含量和气味等级。

1 实验部分

1.1 主要原材料

聚丙烯: 085, 东莞市能和化工有限公司;

聚丙烯: EA5074, 苏州金城达工程塑料有限公司;

聚丙烯: F401, 余姚市泰美塑化有限公司;

聚丙烯: K9020, 余姚志塑进出口有限公司;

聚丙烯: S700, 余姚市瑞轩塑化有限公司;

PP-g-MAH: 18707, 东莞市塑大塑胶原料有限公司;

PP-g-MAH: 3290, 深圳汇鑫塑胶化工有限公司;

PP-g-MAH: KT-1, 沈阳科通塑胶科技有限公司;

黄麻纤维: 含杂率 < 2.0%, 纤维强度 > 255 cN / dtex, 江西思创麻业有限公司;

气味吸附剂: PY88TQ, 广州梵泰新材料科技有限公司。

1.2 主要设备及仪器

转矩流变仪: VT6 Plus 型, 德国 HAAKE 公司;

气相色谱-质谱联用仪: Agilent 5977B 型, 安捷伦科技(中国)有限公司;

悬臂梁冲击试验机: ZBC1000 型, 美特斯工业系统(中国)有限公司。

1.3 聚丙烯/麻纤维复合材料的制备

按照配方称取聚丙烯母料、麻纤维、PP-g-MAH 和气味吸附剂 PY88TQ, 具体配方为: 聚丙烯母料 55~100 份, 麻纤维 0~30 份, PP-g-MAH 0~5 份, 气味吸附剂 PY88TQ 0~10 份, 然后将其加入转矩流变仪中, 于 190℃ 下熔融共混均匀, 并挤出造粒, 制得聚丙烯/麻纤维复合材料。

1.4 性能测试

VOC 含量测试: 利用气相色谱-质谱联用仪进行测试, 测试方法和样品制备方法按照 GB/T 27630-2011 标准进行。

气味等级测试: 通过 10 位专业气味测试员进行人工测试; 气味等级为 1 级, 代表不易察觉到味道; 气味等级为 2 级, 代表可以轻微察觉到味道, 但不刺鼻; 气味等级为 3 级, 代表可察觉到强烈的味道, 但不刺鼻; 气味等级为 4 级, 代表可察觉到强烈的味道, 且刺鼻; 气味等级为 5 级, 代表可察觉到强烈的

味道, 且非常刺鼻; 气味等级为 6 级, 代表可察觉到强烈的味道, 且无法忍受。等级划分标准参照 GB/T 27630-2011。

缺口冲击强度测试: 利用悬臂梁冲击试验机进行测试, 冲击强度测试及其试样制备参照 GB/T 1843-2008。

2 结果与讨论

2.1 麻纤维用量对聚丙烯缺口冲击强度的影响

要将改性聚丙烯材料用于汽车零部件的生产, 其力学性能是首要关注的性能。以黄麻纤维为增强材料, 按照不同比例与聚丙烯 EA5074 进行共混, 制备出了聚丙烯/麻纤维复合材料, 并对其悬臂梁缺口冲击强度进行了测试, 实验结果如图 1 所示。

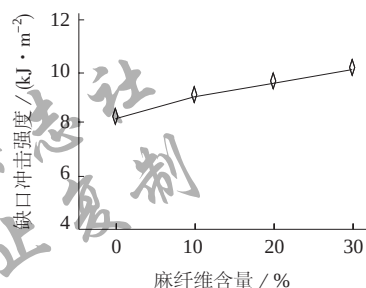


图1 不同麻纤维含量时聚丙烯复合材料的缺口冲击强度

由图 1 可知, 当麻纤维含量为 0 时, 纯聚丙烯 EA5074 的缺口冲击强度为 8.3 kJ/m²。随着麻纤维含量的增加, 所制备聚丙烯/麻纤维复合材料的缺口冲击强度也逐渐提高。当麻纤维含量为 30% 时, 聚丙烯/麻纤维复合材料的缺口冲击强度提高至 10.3 kJ/m²。为了保证改性聚丙烯/麻纤维复合材料的力学性能, 在后续试验研究过程中均采用 30% 的麻纤维用量。

2.2 聚丙烯母料筛选

在聚丙烯母料生产过程中, 通常会有金属催化剂等杂质的残留。这些杂质会加速聚丙烯在储存和使用过程中的分解, 进而产生大量的 VOC。因此, 对聚丙烯母料进行筛选, 选用高纯的聚丙烯材料, 是制备低气味、低 VOC 含量改性聚丙烯的有效手段。对聚丙烯 S700, EA5074, 085, K9020, F401 进行了筛选, 分别在这五种聚丙烯母料中添加了 30% 的麻纤维, 并对所制备的复合材料进行了力学性能、气味等级和 VOC 含量的分析, 结果见表 2。分析表 2 数据可知, 以 EA5074、085 和 S700 为聚丙烯母料时, 其缺口冲击强度较高, 分别为 10.3, 9.70, 9.20 kJ/m²; 而当以 S700 和 085 为母料时, 复合材料的气味等级较高, 均为 4 级, 总 VOC (TVOC) 含量分别为

277.3, 293.6 $\mu\text{g/g}$, 甲醛含量分别为 0.11 $\mu\text{g/L}$ 和 0.15 $\mu\text{g/L}$ 。而当以 EA5074 为母料时, 其气味等级仅为 3 级, TVOC 含量为 98.69 $\mu\text{g/g}$, 且未检测到甲醛的挥发。这说明聚丙烯 EA5074 是一种适用于制备低气味、低 VOC 含量聚丙烯的母料, 在后续实验研究中采用这一聚丙烯原料。

表 2 不同聚丙烯母料时聚丙烯 / 麻纤维复合材料 VOC 含量

聚丙烯母料	缺口冲击强度 / ($\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$)	气味等级 / 级	TVOC 含量 / ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	甲醛含量 / ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)
S700	9.20	4	277.3	0.11
EA5074	10.3	3	98.69	
085	9.70	4	293.6	0.15
K9020	6.40	4.5	286.9	0.22
F401	5.30	4	325.3	

2.3 共混增容剂筛选

通常在聚丙烯复合材料中, 增强材料和聚丙烯基体的相容性较差, 需要加入一定比例的共混增容剂来提高二者的相容性, 从而进一步提高聚丙烯复合材料的力学性能。然而, 加入共混增容剂后, 往往也会导致聚丙烯复合材料中 VOC 含量和气味等级的提高。以 PP-g-MAH KT-1, 18707, 3290 为共混增容剂, 按照聚丙烯 EA5074 / 麻纤维 / PP-MAH 质量比为 65 / 30 / 5 的比例, 制备了一系列聚丙烯 / 麻纤维复合材料, 并对其力学性能、气味等级和 VOC 含量进行了测试, 实验结果见表 3。

表 3 不同增容剂时聚丙烯 / 麻纤维复合材料 VOC 含量

增容剂种类	缺口冲击强度 / ($\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$)	气味等级 / 级	TVOC 含量 / ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	甲醛含量 / ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)
KT-1	12.3	3.5	126.8	-
18707	12.5	4	277.2	-
3290	12.2	4	267.3	-

分析表 3 数据可知, 当在聚丙烯 / 麻纤维复合材料中加入 PP-g-MAH 之后, 复合材料的缺口冲击强度得到了进一步的提升, 这说明共混增容剂的加入有效提高了聚丙烯和麻纤维的共混相容性, 改善了二者之间的界面性能。利用不同的 PP-g-MAH 为共混增容剂时, 聚丙烯 / 麻纤维复合材料的缺口冲击强度相差不大, 均处于 12.2 ~ 12.5 kJ/m^2 之间。然而, 不同 PP-g-MAH 的加入却导致相应聚丙烯 / 麻纤维复合材料的气味等级和 VOC 含量有不同程度的提升。当以 PP-g-MAH KT-1 为共混增容剂时, 聚丙烯 EA5074 / 麻纤维 / KT-1 复合材料的气味等级为 3.5 级, TVOC 含量为 126.8 $\mu\text{g/g}$; 而当以 18707 和 3290 为共混增容剂时, 相应复合材料的气味等级均为 4 级, TVOC 含量分别为 277.2 $\mu\text{g/g}$ 和 267.3 $\mu\text{g/g}$ 。另外, 在这三种聚丙烯 / 麻纤维

复合材料中均未检测到甲醛的释放。对比以上数据可知, KT-1 更有利于控制聚丙烯复合材料的 VOC 含量和气味等级, 因此在后续的实验过程中均采用 KT-1 作为共混增容剂。

2.4 气味吸附剂用量优化

除对原料进行筛选之外, 添加气味吸附剂也是有效控制聚丙烯复合材料中 VOC 释放的主要手段。以 PY88TQ 为气味吸附剂添加到聚丙烯 / 麻纤维复合材料中, 并通过改变气味吸附剂的用量, 研究了聚丙烯缺口冲击强度、气味等级和 VOC 含量的变化规律, 实验结果见表 4。其中复合材料中麻纤维和 PP-g-MAH KT-1 的用量分别为 30% 和 5%, 聚丙烯用量为 55% ~ 65%, 气味吸附剂 PY88TQ 的用量为 0 ~ 10%。

表 4 气味吸附剂含量不同时聚丙烯 / 麻纤维复合材料 VOC 含量

气味吸附剂用量 / %	缺口冲击强度 / ($\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$)	气味等级 / 级	TVOC 含量 / ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	甲醛含量 / ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)
0	12.3	3.5	126.8	-
2	12.0	3	89.44	-
5	11.8	2.5	52.32	-
10	11.4	2.5	41.69	-

分析表 4 数据可知, 加入气味吸附剂 PY88TQ 可以有效降低聚丙烯 / 麻纤维复合材料的 VOC 含量和气味等级。当未加入气味吸附剂时, 聚丙烯 / 麻纤维复合材料的气味等级为 3.5 级, TVOC 含量为 126.8 $\mu\text{g/g}$, 未检测到甲醛; 随着气味吸附剂含量的增加, 聚丙烯 / 麻纤维复合材料的气味等级和 TVOC 含量逐渐下降。当 PY88TQ 的用量为 5% 时, 聚丙烯 / 麻纤维复合材料气味等级为 2.5 级, TVOC 含量仅为 52.32 $\mu\text{g/g}$, 未检测到甲醛释放; 进一步提高 PY88TQ 的用量至 10% 时, 聚丙烯 / 麻纤维复合材料气味等级依然为 2.5 级, TVOC 含量仅为 41.69 $\mu\text{g/g}$, 未检测到甲醛释放。

然而, 随着气味吸附剂的加入, 聚丙烯 / 麻纤维复合材料的缺口冲击强度发生了一定程度的降低。当未添加气味吸附剂时, 聚丙烯 / 麻纤维复合材料的缺口冲击强度为 12.3 kJ/m^2 ; 而添加了 2% 的气味吸附剂后, 其缺口冲击强度降低至 12.0 kJ/m^2 ; 进一步提高气味吸附剂的用量, 聚丙烯 / 麻纤维复合材料的冲击强度进一步降低, 当气味吸附剂用量为 5% 和 10% 时, 聚丙烯 / 麻纤维复合材料的缺口冲击强度分别为 11.8 kJ/m^2 和 11.4 kJ/m^2 。虽然加入气味吸附剂后, 聚丙烯 / 麻纤维的冲击强度降低, 但依然高于纯聚丙烯 EA5074 的缺口冲击

强度。综合考虑聚丙烯/麻纤维复合材料的力学性能、VOC含量和气味等级,低气味、低VOC含量聚丙烯/麻纤维复合材料的最佳配方比例为聚丙烯EA5074/麻纤维/KT-1/气味吸附剂PY88TQ为60/30/5/5,聚丙烯/麻纤维复合材料的缺口冲击强度为11.8 kJ/m²,气味等级为2.5级,TVOC含量为52.32 μg/g,甲醛含量为0 μg/L。

3 结论

通过对聚丙烯母料和共混增容剂进行筛选,分别以麻纤维和PY88TQ为增强材料和气味吸附剂,制备了一种低气味、低VOC含量的改性聚丙烯材料,并对其力学性能、VOC含量和气味等级进行了测试,主要结论如下:

(1) 黄麻纤维能够有效提高聚丙烯的冲击性能,当黄麻纤维用量为30%,聚丙烯EA5074的缺口冲击强度由8.3 kJ/m²提高至10.3 kJ/m²。

(2) 在聚丙烯S700, EA5074, 085, K9020, F401五种母料中,聚丙烯EA5074最适于制备低气味、低VOC含量的聚丙烯/麻纤维复合材料,可使制备复合材料的气味等级仅为3级,TVOC含量为98.69 μg/g,甲醛为0 μg/L。

(3) 共混增容剂可有效提高聚丙烯/麻纤维复合材料的缺口冲击强度,但却会提高其气味等级和VOC含量。在PP-g-MAH KT-1, 18707, 3290中,KT-1的综合性能最为优异,所制备复合材料的缺口冲击强度为12.3 kJ/m²,气味等级为3.5级,TVOC含量为126.8 μg/g,甲醛为0 μg/L。

(4) 气味吸附剂PY88TQ可有效降低聚丙烯/麻纤维复合材料的气味等级和VOC含量,但会导致冲击性能有所下降。当聚丙烯EA5074/麻纤维/KT-1/PY88TQ质量比为60/30/5/5时,复合材料的缺口冲击强度为11.8 kJ/m²,气味等级为2.5级,TVOC含量为52.32 μg/g,甲醛含量为0 μg/L。

参考文献

- [1] 刘文济,涂伟萍,王锋,等.汽车用聚氨酯材料的应用与研究进展[J].聚氨酯工业,2015(3):26-30.
Liu Wenji, Tu Weiping, Wang Feng, et al. Application and research progress of polyurethane materials for automobile[J]. Polyurethane Industry, 2015(3):26-30.
- [2] 田永,韦俊.车用ABS材料的性能和应用研究[J].汽车实用技术,2013(6):79-83.
Tian Yong, Wei Jun. Study on property and application of ABS material[J]. Automobile Technology, 2013(6):79-83.
- [3] 赵敏.一种汽车用高耐油性的丁腈橡胶基磁流变弹性材料及其制备方法[J].橡胶工业,2018,65(1):73-73.
Zhao Min. Preparation of high oil resistant NBR based magnetorheological elastomer for automobile[J]. China Rubber Industry, 2018, 65(1):73-73.
- [4] 申娟,苏昱.高性能低VOC环保PC/ABS合金材料的制备[J].工程塑料应用,2016,44(4):39-43.
Shen Juan, Su Yu. Preparation of high-performance and low-VOC PC/ABS alloy material with environmental friendly[J]. Engineering Plastics Application, 2016, 44(4):39-43.
- [5] 季孟渊,程健,刘凯.一种耐刮擦、低气味、低VOC聚乙烯复合材料的研究[J].汽车零部件,2016(11):60-62.
Ji Mengyuan, Cheng Jian, Liu Kai. Study on polyethylene alloy with scratch, low odor and low VOC[J]. Automobile Parts, 2016(11):60-62.
- [6] 阳霞.低VOC聚氨酯软泡的研究[J].聚氨酯工业,2017,32(5):45-48.
Yang Xia. Study on low VOC flexible polyurethane foam[J]. Polyurethane Industry, 2017, 32(5):45-48.
- [7] 袁华强.浅析车用聚丙烯改性料的发展趋势[J].当代石油石化,2018(2):43-46.
Yuan Huaqiang. Analysis on development trends of automotive modified PP compounds[J]. Petroleum & Petrochemical Today, 2018(2):43-46.
- [8] 杨波,苏娟霞,姚程,等.耐划伤剂对车用聚丙烯材料耐划伤和散发性能的影响[J].工程塑料应用,2017,45(6):105-110.
Yang Bo, Su Juanxia, Yao Cheng, et al. Effects of anti-scratch additives on scratch resistance and emission lever of polypropylene composite for automobile[J]. Engineering Plastics Application, 2017, 45(6):105-110.
- [9] 严淑芬.汽车用的碳纤维增强聚丙烯复合物[J].现代塑料加工应用,2017(2):14-14.
Yan Shufen. Carbon fiber reinforced polypropylene composites for automobile[J]. Modern Plastics Processing and Applications, 2017(2):14-14.
- [10] 王荣华,唐龙祥,刘春华.赤泥填充改性聚丙烯的研究[J].现代塑料加工应用,2016,28(6):12-15.
Wang Ronghua, Tang Longxiang, Liu Chunhua. Modification of polypropylene with red mud[J]. Modern Plastics Processing and Applications, 2016, 28(6):12-15.
- [11] 陈延安,陈桂吉,孙刚,等.HDPE/POE协同增韧改性聚丙烯[J].上海塑料,2016(4):35-39.
Chen Yanan, Chen Guiji, Sun Gang, et al. Study on synergistic toughening of PP by HDPE and POE[J]. Shanghai Plastics, 2016(4):35-39.
- [12] 刘小林.低气味、低VOC聚丙烯共混物的研究[J].塑料科技,2017,45(6):21-25.
Liu Xiaolin. Study on polypropylene blend with low odor and low VOC[J]. Plastics Science and Technology, 2017, 45(6):21-25.