

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2017.08.025

沸石粉对 PP 中 VOC 散发性能的影响

熊一鸣¹, 秦舒浩², 王莉², 刘小箐², 吴述璐²

(1. 贵州师范大学化学与材料科学学院, 贵阳 550001; 2. 国家复合改性聚合物材料工程技术研究中心, 贵阳 550014)

摘要:报道了利用沸石粉减少聚丙烯(PP)中挥发性有机化合物(VOC)的方法。通过调整烘烤、挤出工艺等方法优化了PP中VOC散发性能,并利用气相色谱—质谱联用仪对结果进行表征。结果表明,将PP以110℃烘烤18 h,并与2份沸石粉共混后在挤出机内210℃下真空挤出是最佳挤出工艺。在该条件下,PP中TVOC散发浓度在10 307 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 左右,表明该方法具有一定的开发价值。

关键词:聚丙烯;沸石粉;挥发性有机化合物

中图分类号: TQ322.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2017)08-0118-05

Influence of Zeolite Powder on the Emission Properties of PP VOC

Xiong Yiming¹, Qin Shuhao², Wang Li², Liu Xiaoqing², Wu Shulu²

(1. School of Chemistry and Materials Science, Guizhou Normal University, Guiyang 550001, China;

2. National Engineering Research Center for Compounding and Modification of Polymeric Materials, Guiyang 550014, China)

Abstract: A method for reducing VOC in polypropylene (PP) by using zeolite powder is reported. The VOC emission properties in PP were optimized by adjusting the baking process and extrusion process, and the results were certified by GC-MS. The results show that the best extrusion process is to bake 18 h at 110 °C and blend with 2 pieces of zeolite powder and vacuum extrusion at 210 °C in the extruder. Under this condition, the concentration of TVOC in PP is about 10 307 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, which indicates the method has certain development value.

Keywords: polypropylene; zeolite powder; volatile organic compound

聚丙烯(PP)由于其密度低、易降解、物理性能好和易加工等特点,成为世界上发展最快的塑料。但随着人们对挥发性有机化合物(VOC)的危害逐渐重视,PP的VOC散发性能对人体健康的影响逐渐被关注。越来越多的产品都被要求有可以接受的VOC散发性能,开发具有低VOC散发性能的PP具有一定的现实意义。

不同的VOC种类对人体影响有所不同,有的容易产生令人不适的气味,如醛酮和卤代烃等;有的还能够对人体呼吸系统和粘膜产生刺激作用,如甲苯、苯乙烯等;甚至有的有致癌或致畸作用,如甲醛、苯、二氯联苯胺等^[1-3]。朱中等^[4]研究认为,4~5岁学龄前儿童暴露在VOC环境中会导致明显心理问题。因此,笔者不仅关注某一种有机物,而且关注VOC总量(即TVOC,是指一定温度、时间挥发出来的总的有机物,通常是指C1~C20的挥发性和半挥发性有机物的总量)^[5]。

沸石粉是常用的聚烯烃化合物除味剂,具有良好的除味效果,有关专利多有报道^[6-7]。但对沸石粉

挤出工艺研究较少。笔者利用PP K9026为基体,以人造沸石粉为除味剂,研究了挤出前的烘烤工艺、挤出工艺和沸石粉用量对沸石粉改性PP中VOC散发性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PP: K9026,燕山石化公司;

人造沸石粉:宁波嘉和新材料科技有限公司。

1.2 仪器及设备

平行双螺杆挤出机: SHJ-72型,南京杰亚挤出装备有限公司;

气相色谱—质谱(GC-MS)联用仪: 7890B/5977A型,安捷伦科技(上海)有限公司;

电热鼓风干燥箱: DHG-9240A型,上海飞越实验仪器设备有限公司;

梅特勒—托利多分析天平: XS型,梅特勒—托

联系人: 秦舒浩,工学博士,主要从事聚合物材料的共混改性、聚合物材料的聚集态结构与性能

收稿日期: 2017-05-15

利多仪器(上海)有限公司。

1.3 PP/沸石粉复合材料的制备

将沸石粉在180℃下烘烤4 h,按实验要求将每100份烘烤处理后的PP与1~4份沸石粉进行混合,然后投入到带真空泵的平行双螺杆挤出机中共混、挤出。挤出后经水冷、切粒干燥得到PP颗粒,待降至室温后用锡箔纸包好,备测。

1.4 VOC的采集

对VOC采集流程包括:气体采样袋及配管前处理、样品存放及制取、放置样品与充气、样品中VOC散发、采集气体、仪器分析。

(1) 采样袋的制备。

将聚四氟乙烯(PTFE)袋用高纯氮气冲洗3次,并充入一定量高纯氮气,放在85℃鼓风烘箱中烘烤3 d,每天换洗2次气体,早晚各一次,以减少由采样袋引起的误差。要求采样袋空白样品中TVOC含量不超过测试结果的5%。

(2) 样品存放及制取。

挤出、切粒的粒料用金属容器转移至铝箔或锡箔纸包裹保存,样品必须在3天内测试。

(3) 放置样品与充气。

打开处理好的采样袋,放入(100±1)g样品后,密封好,确保不漏气。用氮气冲洗3次并抽空气体,用皂膜流量计校正气体流量,定量冲入5 L氮气。

(4) 样品中VOC散发。

预先将恒温箱加热到65℃,将装有样品的采样袋放入恒温箱,恒温加热2 h。

(5) 采集气体。

恒温加热结束后,晃动袋子使气体分布均匀,以200 mL/min速度采集1 L气体,用老化好的TENAX管采集烃类物质。

1.5 结果表征

用GC-MS分析烃类物质,将色谱峰面积用事先绘制的标准曲线换算成TENAX管所捕集的化合物量 W ,再通过下式换算成样品的TVOC挥发量 G ,结果表示在0.005 m³空间内,100 g PP颗粒在65℃下散发2 h后空气中TVOC浓度(下称TVOC散发浓度)。

$$G=W \times 1000 / Q \quad (1)$$

式中: G ——样品的TVOC挥发量,μg/m³;

W ——TENAX管所捕集的化合物量,μg;

Q ——捕集管内所捕集的气体体积,L。

2 结果与讨论

2.1 烘烤条件的筛选

烘烤可以直接降低PP中VOC含量,使VOC短时间内散发出来而不影响材料的其它性能。其原理在于升高温度可以提高VOC分子迁移速率、PP内自由空间体积和降低PP基体与VOC分子的分之间作用力^[8-9]。

烘烤最重要的是烘烤温度的选择,若温度过低,VOC散发速率则过低,温度越高散发速率越高。温度过高会导致PP发生热氧降解,尽管程度不高,但应当尽可能避免,并且过高的温度会引起颗粒料表面粘连,这会影响其颗粒料在连续生产中的稳定性,会给生产带来不必要的麻烦。胡萍等^[10]研究发现在120℃下烘烤即可以导致PP发生一定程度的热降解,因此,笔者选用的烘烤温度为110℃。

将PP颗粒于110℃烘烤后直接测定其VOC散发性能,如图1所示。由图1可以看出,110℃下烘烤可以明显优化PP中VOC的散发性能。在烘烤2 h后TVOC散发浓度大大降低,从未处理的78 944 μg/m³降低到23 902 μg/m³,减少了70%左右,之后TVOC散发浓度减少不明显。这一现象可以根据菲克第二定律(公式2)解释,挥发物浓度梯度越大,扩散通量越大,即TVOC散发速率与其浓度梯度成正比。随着烘烤的进行,材料表面的TVOC浓度已经明显降低,浓度梯度也随之减少,进而引起TVOC散发速率下降。

$$J=-DdC/dx \quad (2)$$

J ——扩散通量,kg/(m²·s);

D ——扩散系数,m²/s;

C ——扩散物质的体积浓度,kg/m³;

x ——距离,m。

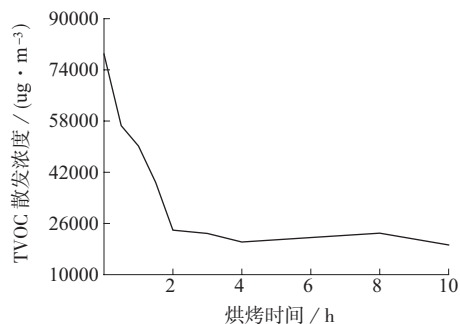


图1 110℃下烘烤对TVOC散发浓度的变化

接着将PP烘烤不同时间后常压下挤出,并测试挤出后的PP颗粒的VOC散发性能。图2为110℃下烘烤挤出后TVOC散发浓度的变化。从图

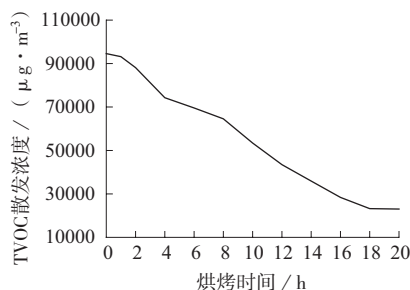


图2 挤出后 TVOC 散发浓度的变化

2可以看出,挤出后 PP 的 TVOC 散发浓度明显升高,从未处理的 $78\,944\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ 升高到 $94\,570\ \mu\text{g}/\text{m}^3$,升高了 20% 左右。这首先是因为挤出后 PP 颗粒发生了表面更新作用^[11],原本在颗粒料内部的物料迁移到表面,由于颗粒料内部的 TVOC 浓度高于表面,挤出后 TVOC 散发浓度升高;其次是因为在挤出机中 PP 发生了部分降解,产生了更多的 VOC 分子,导致 TVOC 浓度升高。

但是,通过延长烘烤时间, VOC 散发性能仍然可以得到明显优化,尽管降低速率与未挤出相比更加缓慢。这是因为烘烤首先使 PP 表面的 VOC 分子散发,当 PP 表面 TVOC 浓度降低后,内部与表面形成了浓度梯度,使内部的 VOC 分子才能扩散到表面并挥发到空气中。在烘烤 18 h 之后, PP 的 TVOC 散发浓度降低至 $23\,226\ \mu\text{g}/\text{m}^3$,减少了 75%。由于烘烤工艺是在挤出工艺之前,因此烘烤不可能减少挤出工艺中产生的 VOC 分子,说明 PP 中大部分 VOC 分子都是在挤出之前也就是聚合工艺中产生,而非挤出工艺中产生。

此时 PP 颗粒内部 TVOC 浓度已经明显降低,内部与表面的浓度梯度减少,导致烘烤效率降低,继续延长烘烤时间所带来的收益也减少。由于在 PP 的生产中不可避免地需要使用挤出工艺,因此,短时间内烘烤无明显意义,最佳烘烤条件应在 110°C 下烘烤 18 h。

2.2 挤出条件的筛选

根据前文筛选的条件,将 PP 在 110°C 下烘烤 18 h 后,利用双螺杆挤出机挤出,分别考察了真空和挤出温度对 VOC 散发性能的影响。

(1) 真空对 PP 中 VOC 散发性能的影响。

表1 真空与常压挤出的 PP 中 VOC 散发性能对比

挤出工艺	TVOC 散发浓度 / (μg·m ⁻³)
真空挤出	20 819
常压挤出	23 226

从表 1 可以看出,真空挤出可以有效地减少 PP

的 VOC 散发。在用真空工艺后, TVOC 散发浓度从 $23\,226\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ 降至 $20\,819\ \mu\text{g}/\text{m}^3$,下降了约 10% 左右。根据文献 [12] 描述,是由于减少压强导致 PP 体积增大, PP 内自由空间体积增大导致的。因此,在挤出过程中添加真空工艺能够有效优化 PP 中 VOC 的散发性能。

(2) 挤出温度的筛选。

将 PP 以 110°C 烘烤 18 h 后,考察了真空挤出下不同挤出温度对 PP 中 VOC 散发性能的影响,考察温度范围为 $170\sim 220^\circ\text{C}$,图 3 是纯 PP 不同挤出温度时 TVOC 散发浓度变化。图 4 是加入 1 份沸石粉后不同挤出温度时 TVOC 散发浓度的变化。

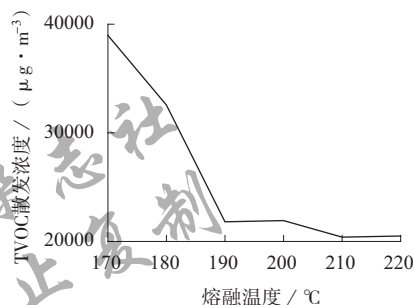


图3 纯 PP 不同挤出温度时 TVOC 散发浓度变化

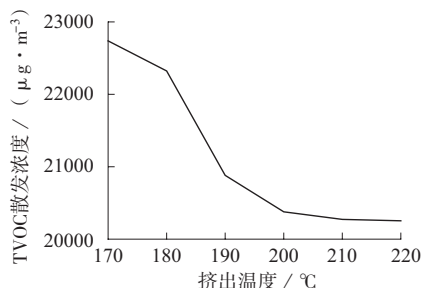


图4 加入 1 份沸石粉后不同挤出温度时 TVOC 散发浓度变化

从图 3 和图 4 可以看出, PP 的 TVOC 散发浓度随挤出温度的升高明显降低,这与通常的经验相悖,通常认为升高温度会导致更多的 VOC 产生。从图 3 看出,纯 PP 的 TVOC 散发浓度从 170°C 的 $38\,970\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ 降至 190°C 的 $21\,807\ \mu\text{g}/\text{m}^3$,下降了约 44%,继续升高挤出温度, TVOC 的散发浓度略微下降,但是程度不明显。这是因为 PP 中 VOC 大部分来自于聚合阶段而非挤出阶段。首先,当挤出温度在 190°C 时, PP 完全熔融,熔融态下的 PP 熔体强度相比于高弹态下有明显降低。真空工艺能够提供更大的 PP 体积变化, PP 基体内有更大的自由空间体积,促使 VOC 更快散发;其次,升高温度也能使 PP 内 VOC 分子迁移速率增加、PP 内自由空间体积增加、PP 基体与 VOC 分子之间作用力降低。

两者共同作用使PP中VOC加速散发,VOC散发性能变好。但是继续升高温度,以上因素变化不明显,因此PP中TVOC散发浓度不会再有明显下降。所以,纯PP最佳挤出温度为190℃。

从图4看出,继续升高温度PP的TVOC散发浓度仍然继续下降。TVOC散发浓度从170℃时的 $22\,737\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ 下降至190℃时的 $20\,881\ \mu\text{g}/\text{m}^3$,继续升高温度至210℃时TVOC散发浓度降至 $20\,273\ \mu\text{g}/\text{m}^3$,这可能是由于升高温度有利于沸石粉在PP中扩散,形成均匀的PP复合材料,使得PP中VOC散发性能继续变好。因此,在加入沸石粉后PP最佳挤出温度为210℃。

2.3 沸石粉对VOC散发性能的影响

分别考察了常压和真空挤出条件下沸石粉对PP的VOC散发性能的影响,在110℃下烘烤18 h的PP料在210℃下与沸石粉共混挤出,常压挤出下TVOC散发浓度随沸石粉用量变化关系如图5所示,真空挤出下TVOC散发浓度随沸石粉用量的变化关系如图6所示。

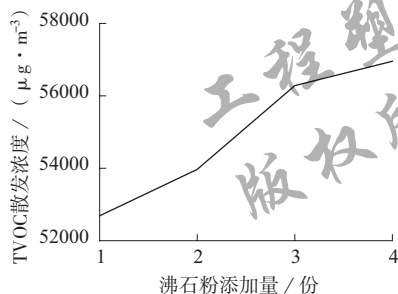


图5 常压挤出下TVOC散发浓度随沸石粉用量变化关系

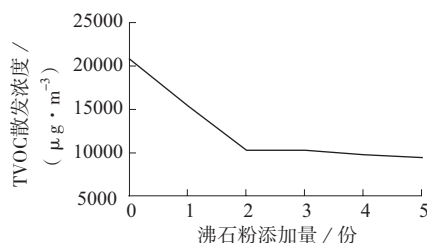


图6 真空挤出下TVOC散发浓度随沸石粉用量的变化关系

从图5可以看出,在常压挤出下,VOC散发性能会随着沸石粉用量的升高而变差。TVOC散发浓度从添加1份沸石粉的 $52\,686\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ 上升至添加4份沸石粉的 $56\,954\ \mu\text{g}/\text{m}^3$,上升了约8%。说明通常认为的吸附作用在沸石粉对PP中VOC控制机理中作用不明显。导致VOC散发性能变差的原因可能有两点:首先是由于挤出后沸石粉在PP表面形成大量孔隙,这些孔隙起到了增大PP表面积

的作用,增加了PP中VOC的散发;其次是挤出后VOC被吸附到沸石粉孔隙内,由于吸附力主要依靠物理吸附,在测试中可能脱附到空气相中而导致VOC散发性能变差。

从图6可以看出,相比于常压挤出,真空下沸石粉能够有效优化PP中VOC的散发性能,在添加2份沸石粉后,PP中TVOC散发浓度从 $20\,819\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ 降至 $10\,307\ \mu\text{g}/\text{m}^3$,下降了约50%,继续添加沸石粉,TVOC散发浓度仍然可以继续下降但是降幅不明显。说明沸石粉只有在与真空挤出工艺相结合的情况下才能起到减少PP中VOC散发的作用,沸石粉作用机理可能是:沸石粉在PP熔体中形成了大量空腔,这些空腔增大了PP与空气相的接触面积,使VOC能够更快地从PP基体中逃逸到空气中来,当逃逸到PP表面后,在真空作用下被抽走;二是沸石粉在PP熔体中包裹了部分VOC分子,在螺杆表面更新作用下,这些沸石粉孔穴迁移到了熔体表面,在真空抽取下将VOC分子抽至空气相中。综合看,在真空挤出下添加2份沸石粉是控制PP中VOC散发性能的最适条件。

3 结论

(1) 通过筛选烘烤工艺、挤出工艺、沸石粉用量等因素,得到VOC散发性能最优的PP材料:在110℃下烘烤18 h,每100份PP添加2份沸石粉后,在210℃下真空挤出,PP中TVOC散发浓度从 $94\,570\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ 降至 $10\,307\ \mu\text{g}/\text{m}^3$,降低了89%左右。

(2) 常压挤出下沸石粉无法优化PP中VOC散发性能,反而会导致其散发性能变差;只有在真空的条件下沸石粉才能明显减少PP中VOC的散发。

(3) 通过添加沸石粉并在真空条件下挤出造粒从而减少PP中VOC散发的方法具有成本低、效果好、使用方便等优势,随着我国对塑料有害气体排放限制的逐渐落实,该方法有望得到广泛应用。

参考文献

- [1] 林立,鲁君,马英歌,等.国内外VOCs排放管理控制历程[J].环境监测管理与技术,2011(5):12-16.
Lin Li, Lu Jun, Ma Yingge, et al. Reviews of VOCs control at home and abroad[J]. The Administration and Technique of Environmental Monitoring, 2011(5):12-16.
- [2] Phillips M, Gleeson K, Hughes J M, et al. Volatile organic compounds in breath as markers of lung cancer: a cross-sectional study[J]. Lancet (London, England), 1999, 353(9168):1930-1933.

- [3] Ramirez N, Cuadras A, Rovira E, et al. Chronic risk assessment of exposure to volatile organic compounds in the atmosphere near the largest Mediterranean industrial site[J]. *Environment International*, 2012, 39(1):200–209.
- [4] 朱中平,杜海荣,钟逵迤,等. 居室环境 TVOC 暴露对学龄前儿童行为的影响[J]. *环境与健康杂志*, 2011(8):708–710.
- Zhu Zhongping, Du Hairong, Zhong Weiyi, et al. Effect of indoor TVOC exposure on children behavior[J]. *Journal of Environment and Health*, 2011(8):708–710.
- [5] Mølhave L, Clausen G, Berglund B, et al. Total volatile organic compounds (TVOC) in indoor air quality investigations[J]. *Indoor Air*, 1997, 7(4):225–240.
- [6] 金发科技股份有限公司. 一种低气味 PP 组合物及其制备方法: 中国, CN201010590860.7[P]. 2011-05-18.
- Kingfa Sci. and Tech. Co. Ltd. A low odor polypropylene composition and preparation method: CN, CN201010590860.7[P]. 2011-05-18.
- [7] 中国石油化工股份有限公司. 一种低 VOCPP 树脂组合物及其制备方法: 中国, CN201210428771.1[P]. 2014-05-14.
- China Petroleum and Chemical Corporation. Low VOC polypropylene resin composition and preparation method: CN, CN201210428771.1[P]. 2014-05-14.
- [8] 吕宏凌,王保国,杨基础. 用 Simha-Somcynsky 状态方程改进高分子中溶剂扩散系数模型[J]. *化工学报*, 2006, 57(7):1513–1517.
- Lyu Hongling, Wang Baoguo, Yang Jichu. A modified model of diffusion coefficient in polymer-solvent systems based on simha-somcynsky equation-of-state[J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering*, 2006, 57(7):1513–1517.
- [9] 娄彦敏,刘娟红,周晓平,等. 温度对水的粘度和扩散系数影响的研究[J]. *西南师范大学学报:自然科学版*, 2009, 34(6):34–39.
- Lou Yanmin, Liu Juanhong, Zhou Xiaoping, et al. The influence of temperature on water viscosity and diffusion coefficient[J]. *Journal of Southwest China Normal University: Natural Science Edition*, 2009, 34(6):34–39.
- [10] 胡萍,刘佐民,姜明,等. PP 热降解性能研究[J]. *合成材料老化与应用*, 2006, 35(3):27–30.
- Hu Ping, Liu Zuomin, Jiang Ming, et al. Research on thermal degradation property of polypropylene[J]. *Synthetic Material Aging and Application*, 2006, 35(3):27–30.
- [11] 李峰,康鹏,金滢. 加工技术对聚丙烯中 VOC 含量的影响[J]. *合成树脂及塑料*, 2013(3):55–57.
- Li Feng, Kang Peng, Jin Yan. Effect of processing technology on VOC content in polypropylene[J]. *China Synthetic Resin and Plastics*, 2013(3):55–57.
- [12] 刘志刚,卢立新,王志伟. 塑料包装材料内的小分子物质扩散系数模型[J]. *高分子材料科学与工程*, 2008(12):25–28.
- Liu Zhigang, Lu Lixin, Wang Zhiwei. Diffusion coefficient model of small molecular substances in plastic packaging materials[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2008(12):25–28.

柏力开米推出可替代金属的聚邻苯二甲酰胺复合材料

位于瑞典的柏力开米推出了一系列新的聚邻苯二甲酰胺(PPA)复合材料,其力学性能可在实际应用中替代金属。该公司称, Scanrex 产品线展示了两款产品,分别是 30% 玻璃纤维(GF)增强 PPA 和 50% GF 增强 PPA,相比 GF 增强脂肪族聚酰胺和聚酯等常用树脂,其性能更加卓越。

柏力开米在新闻发布会上表示,该系列新材料出色的力学性能使它能在一些领域替代金属。该材料在低吸湿性和高温环境下仍能保持强度的特性确保了尺寸稳定性,其典型应用包括机械零部件和汽车零部件。

在机械应用领域,这款材料的优势性能包括耐磨性、强度,以及在潮湿环境和接触油类物质后都能保持尺寸稳定,适合制造的产品包括球形接头、轴承、齿轮、铰链等。该系列 PPA 还能对汽车行业的轻量化做出贡献,可用于组件外壳、空气质量测量门阀、节流阀和燃油管接插件。(中国聚合物网)

烟台万华将建单线产能达 8 万 t/a 的 PMMA 项目

万华化学在烟台万华工业园正加速推进单线产能达 8 万 t/a 的超透光学级聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)项目,该项目计划 2017 年底完工,2018 年上半年投产。

该项目由万华化学集团股份有限公司兴建,主要建设超透光学级 PMMA 装置以及公用工程和辅助设施。该项目建成后可实现年产值 20 亿元、利税 4 亿元。

据介绍,作为今年开发区集中开工的最大单体项目,该项目拥有自主研发技术,不仅生产成本低、环境污染小、不受原料限制,而且可打破跨国公司垄断,推动国内 PMMA 行业发展。

据悉,烟台万华工业园 PMMA 项目产品,因其优异的透明性、光学特性、耐化学药品性等特性,广泛应用于光学玻璃、光纤纤维、液晶显示屏等领域。(慧聪塑料网)

国内第一条 3D 打印聚氨酯轮胎落户烟台

日前,由山东玲珑轮胎股份有限公司与北京化工大学联合开发的 3D 打印聚氨酯轮胎成功面世,并测试合格,成为国内首条通过 3D 打印的方式制备出标准规格的聚氨酯轮胎。

此次开发成功的 3D 打印聚氨酯轮胎,采用热塑性聚氨酯(PUR-T)材料,相比传统橡胶胎面具有更低的生热和更低的滚动阻力,由聚氨酯材料制作的轮胎工艺简单,安全、耐用、环保,废旧轮胎可循环使用或用于制造其它工业产品,成本大大低于传统的橡胶轮胎,有望成为下一代绿色轮胎的主打材料。

同时,该研究将聚氨酯材料与 3D 打印技术结合,通过熔融沉积法完成 3D 打印,轮胎内部为正六边形空心结构,实现轮胎一体成型,无需模具就可制备出具有各种花纹结构的低滚阻、高耐磨轮胎,工艺流程短、全自动、可实现现场制造,因此,制造更快速、更高效。(慧聪塑料网)