

车用聚丙烯改性材料气味控制技术进展

李应平,郑化安,王小宪,李国法,胡国和,崔东旭

(陕西煤业化工技术研究院有限责任公司新材料技术研究所,西安 710065)

摘要:介绍了车用聚丙烯改性材料气味的形成原因及气味组成,对气味控制技术现状进行了综述,展望了车用聚丙烯改性材料无味(低味)化改性的发展趋势。

关键词:车用聚丙烯;低气味;挥发性有机化合物

中图分类号: TQ 322.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2016)06-0124-04

Progresses in Control Technology for Volatile Organic Compounds in Modified Polypropylene for Vehicle

Li Yingping, Zheng Huaan, Wan Xiaoxian, Li Guofa, Hu Guohe, Cui Dongxu

(Research Institute of New Material, Shaanxi Coal and Chemical Technology Institute Co. Ltd., Xi'an 710065, China)

Abstract: The formation cause and composition of volatile organic compounds in modified polypropylene for vehicle were presented, and the research status of control technologies for volatile organic compounds was summarized. The trends of the further development of tasteless modified polypropylene was pointed out.

Keywords: polypropylene for vehicle; tasteless; volatile organic compounds

2015年中国汽车销量超过2400万辆,位列全球第一,这已经是自2013年以来连续3年超过2000万辆。随着汽车在中国家庭的快速普及,人们对汽车的健康环保越来越重视,其中车内气味因其对人体健康的危害成为大家首要关注的问题^[1-2]。车内气味最大的来源是车内材料,随着国家对车内空气质量强制标准的出现^[3],车用材料的气味问题将变得非常突出。聚丙烯(PP)改性材料以其良好的综合性能,在汽车内外饰件及结构功能件方面应用广泛,成为车用塑料中应用最大的品种,平均单车用量将近50 kg,占车用改性塑料总用量的48%以上^[4]。因此车用改性PP的气味控制对于改善车内空气质量具有重要的意义,事实上,无论是PP树脂生产企业还是改性企业,都在不断加强对PP气味问题的关注和研究,取得了许多成果,笔者将对车用改性塑料气味控制技术方面的一些进展进行介绍。

1 改性PP的气味组成及形成

改性PP材料的气味主要来源于材料的挥发性有机化合物(VOC),其组成可以通过气相色谱-有机质谱联用仪^[5-6]、顶空法^[7]等方法进行分析。罗忠富^[8]通过气相色谱-质谱对车用PP复合材料气味进行了分析研究。结果发现,PP材料的挥发性气体组分有近20种,主要由羰基化合物与烃类化合物组成,并且在这些组分中,羰基化合物如酮、醛与酯比烃类化合物能产生更明显的气味。

PP气味的产生过程涵盖了PP材料从聚合、存储、改性到制品制备的全过程,尤其是在聚合和改性过程中产生的气

味最明显。在聚合过程中,PP树脂中往往会残留许多未反应物或者催化剂的残留物,包括丙烯单体、丙烷等小分子、丙烯低聚物以及己烷、乙醇、庚烷等^[9]。康鹏等^[10]采用气相色谱-质谱联用的方法研究了PP纯树脂中VOC的种类及含量。结果表明不同牌号PP在一定温度下可释放出多达50多种VOC,其中未聚合的单体、聚合溶剂、催化剂残留、PP降解所形成的低分子链烷烃、酮类、醇、烯烃和四氢呋喃占总VOC的1%~10%,其余为丙烯低聚形成的支链或直链烷烃(C9~C18)。另外PP纯树脂中的添加剂如抗氧化剂、润滑剂以及可控流变中用到的过氧化物也会形成其气味^[11]。

在PP改性过程中,通常会加入一些辅助材料和添加剂,如矿物填料、玻璃纤维、相容剂、过氧化物、抗氧化剂等,这些组分的加入会由于本身的气味或者加工过程中的高温、高剪切造成气味生成^[12]。例如矿物填料中的金属杂质会在改性过程中催化PP和抗氧化剂、热稳定剂降解,产生挥发性物质^[13],对PP耐刮擦性进行改性时添加的耐刮擦剂也会对PP带来很大的气味^[14]。

2 改性PP气味控制技术

2.1 选用低气味原料和助剂

在PP改性过程中,选择低气味的原料和助剂有利于从源头上降低PP改性材料的气味。在PP原料方面,许多企

联系人:李应平,工程师,主要研究方向为聚丙烯材料的改性和加工

收稿日期:2016-03-26

业开展了低气味 PP 树脂的生产研究^[9-11],并且推出了多种低气味 PP 牌号的树脂,如表 1。博禄采用高纯度 PP,通过高效生产工艺和配方改进,生产出牌号为 Daplen 的低气味汽车内饰用改性 PP 材料,专用于门控、中控台和仪表板等内饰产品^[15]。

表 1 市场上常见低气味 PP 树脂牌号

	企业名称	产品牌号	共聚物类型	MFR ¹⁾ /[g·(10 min) ⁻¹]
国内	上海石化	M800E	无规共聚物	6 ~ 10
	中海壳牌	RP346R	无规共聚物	25
	李长荣化工 (福聚)	6331		14
	韩国 SK	R372Y	无规共聚物	14
国外		J-560SW		18
	韩国湖南	J-550S		12
		J-580S	无规共聚物	35
	韩国大林	RP348S	无规共聚物	35
	Basell			
	道达尔	RJ581Z		15
	埃克森美孚	1364E1	均聚物	12
		PP7555KNE2	无规共聚物	50
		ME212U		12
	北欧化工	BE170MO	无规共聚物	
		BE170CF	无规共聚物	
	利安德巴塞尔	RP441N	无规共聚物	10
	RP348NK	无规共聚物	11	
	泰国 SCG	P700 J	无规共聚物	11
	韩国三星	BI961	无规共聚物	60

注:1) 熔体流动速率 MFR 测试条件为 230℃, 2.16 kg。

由于 PP 材料耐划痕性能较差,在用于汽车仪表板、门板等汽车内饰时,使用过程中表面容易划伤、刮花而影响轿车的美观,因此耐刮擦 PP 成为车用改性 PP 中的一类重要材料。在制备耐刮擦改性 PP 材料时,需要添加耐刮擦改性剂,为了改善表面抗刮擦剂在 PP 树脂中的分散性,耐刮擦改性剂中往往需要加入 PE 蜡、PP 蜡作为分散载体,从而大大增加了耐刮擦剂的气味。屈国梁等^[14]采用低分子量 PP 作为耐刮擦剂的分散载体,通过利用低分子量 PP 的润滑性及与 PP 优良的相容性,制备出一种低气味、高分散的 PP 耐刮擦助剂母粒产品。

相容剂作为另外一种车用 PP 改性常用助剂,其无味化技术也受到关注。马来酸酐接枝 PP 是 PP 改性相容剂中一种常见且有效的相容剂,在马来酸酐接枝 PP 过程中,接枝率随着马来酸酐的加入量增加而增加,但是马来酸酐加入量的增加会大大加重最终接枝料的气味,因此单纯用马来酸酐改性 PP,制得的低气味接枝物接枝率普遍较低,市场上实际较好的马来酸酐接枝 PP 产品接枝率只有 1% 左右,而且存在气味问题。徐力群等^[16]在马来酸酐接枝 PP 过程中加入单体苯乙烯和含双键的石油树脂,通过苯乙烯的供电子效应提高马来酸酐的反应活性,和通过石油树脂的相溶、接枝作用提高接枝物中各相的相容性,制备出了接枝率高达 1.45%,

同时气味大大降低的马来酸酐接枝 PP 相容剂产品。

在 PP 改性中,过氧化物的应用也非常普遍,由于在改性过程中,过氧化物会分解并产生醛、酮、酯等高气味小分子,因此采用复合过氧化物或者无味过氧化物也成为降低改性 PP 气味的重要手段,例如采用无味双叔丁基过氧化二异丙基苯代替过氧化二异丙苯可以大大降低过氧化物引发剂降解带来的气味问题。

2.2 吸附剂除味

对于 PP 改性过程中已经产生的气味小分子,可以通过吸附的方法进行去除。该方法的原理是将吸附剂和 PP 复合材料熔融共混,在基体中吸附和捕捉气味小分子来达到降低 PP 改性材料气味散发的目的。吸附分为物理吸附和化学吸附两类:物理吸附是指气味分子与吸附剂表面原子或分子间以分子间力进行的吸附作用,常用的物理吸附剂有活性炭、分子筛、沸石、粘土矿物体系等^[11,17]。化学吸附是指吸附剂可与气味小分子进行螯合反应,将其固定成为不会从材料中挥发出来的另一种化合物,从而达到消除气味的效果。

余林华等^[18]采用具有螯合功能的气味吸附剂 PY88TQ 来制备低散发耐刮擦汽车内饰用 PP 复合材料,往其中加入 1% 的吸附剂就可以达到较优的气味散发特性,并成功应用在上海大众、一汽大众以及通用福特等车型上。徐国平^[12]采用化学吸附型吸附剂 XC01 来降低改性 PP 的气味,将改性 PP 分别用于上汽汽车制造有限公司的轿车仪表板和门内板上,气味可以达到一级标准。在物理吸附方面,黄险波等^[13]采用物理吸附型多孔材料 M2 来降低改性 PP 的气味,结果表明,添加 1% 的吸附剂后,改性 PP 的室内 VOC(TVOC) 从 155.19 $\mu\text{g C/g}$ 下降到 17.51 $\mu\text{g C/g}$,低于标准限定值 (50 $\mu\text{g C/g}$)。

由于化学吸附过程中所涉及的反应较为复杂,理论上只有和吸附剂活性位点发生反应的气味分子才能被吸附。而物理吸附过程中则强烈依赖吸附剂孔径和气味分子尺寸的匹配:孔径过小,分子量较大的挥发物质不能进入材料孔穴并被吸附;孔径过大,孔穴对分子的捕捉能力减弱,被吸附的小分子容易在较低温度下脱附^[19-20],因此,单一的吸附剂吸附气味分子的能力总是有限的,通过将不同孔径的物理吸附型吸附剂进行复配^[21-23],则可以大大增强物理吸附剂的吸附范围。

2.3 汽提除味

和吸附剂将气味分子固定在基体树脂中不同,汽提除味技术则是通过在 PP 改性过程中引入大量挥发性物质,通过挥发性物质的挥发,将气味分子带离树脂基体。汽提除味技术通常需要结合抽真空的工艺进行。汽提剂可以是加入的挥发性组分,如水、低分子醇、醚等^[24-26],也可以是水合金

属氧化物^[27]、含水聚合物母粒^[28-29]或表面活性剂^[30]等。

汪家宝等^[31]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汽提剂,制备了低散发型PP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 $\mu\text{g C/g}$ 的低散发型汽车内饰件专用料。王恩礼等^[26]则直接往双螺杆挤出机塑料熔融段(第五节筒体)加入5%~10% 70℃以上的纯净水,与混合料形成共沸,并在第九和第十一节筒体部分进行抽真空处理,使塑料中的异味随水蒸气排出,所制备改性塑料总碳散发量可低至16.3 $\mu\text{g C/g}$ 。由于加入有机物驱除剂如异丙醇/水来降低材料的气味,存在相容性、持久性的问题,康兴滨等^[30]在改性过程中添加少量的水溶性环氧乙烷/环氧丙烷嵌段共聚物型表面活性剂组分,这种表面活性剂组分在双螺杆高温挤出共混过程中会产生大量的微气泡,并且吸附PP熔体中的挥发性有机物,在抽真空的作用下这些挥发物随着微气泡从挤出机真空排气孔中排出,从而有效地降低了PP材料的挥发性有机物。

2.4 复合除味

虽然在PP改性过程中发展了吸附型、汽提型除味技术,相应的除味剂种类也非常多,但是每种除味剂可清除的味道分子比较有限,也存在自身的缺点,例如物理吸附型除味剂由于受自身的化学结构及孔结构影响,可吸附的气味分子具有针对性,同时在温度较高时气体小分子可能会重新从材料基体中扩散出来;化学吸附型除味剂通过分子键合的方式对气味分子进行固定,不存在重新释放的问题,但由于对反应基团存在选择性,化学吸附型除味剂往往对含氮、硫、胺等官能团的气味分子具有吸附作用,而对其他一些气味分子则效果不佳。因此将不同类型的除味剂进行复合,使其发挥协同作用,可以获得更好的除味效果。

张小峰等^[32]将BX型物理吸附型除味剂和ZEOFLAIR化学吸附型除味剂进行复配,从化学和物理两方面去除小分子挥发物,从而有效降低了改性塑料的气味,改性PP材料的气味等级可以达到3级,满足汽车发动机周围、内饰物、仪表板等汽车内部部件的环保要求。高翔等^[33]将纳米氧化锌负载于多孔活性炭表面,制备出复合型除味剂,利用多孔碳的高比表面积实现对气味分子的高吸附,同时利用纳米氧化锌对有机散发物的光催化分解能力,实现对有机散发物的原位分解,达到持久的低散发净化的目的。张春怀等^[34]将粘土/沸石混合的物理吸附型除味剂和C1~C8醇类TVOC脱除剂组成复合除味剂,制备的改性PP材料可以满足汽车内

饰用材料要求。汪理文等^[35]将吸水树脂、水、反应型蓖麻油组成复合除味剂,利用吸水树脂中的水分和额外添加的水分在熔融加工过程中汽化,将PP材料中产生的气味小分子带出材料,同时通过反应型蓖麻油的活性官能团整合材料中的胺类、硫类、硫醇类气味物质,该复合除味剂不仅可以降低PP改性材料的气味,而且不影响材料力学性能。

3 结语

PP因其综合性能优异,同时价格低廉,因而广泛应用于汽车内外饰件,随着汽车轻量化技术的发展以及汽车材料可回收性要求的提高,改性PP在汽车塑料中的应用比例将会不断加大。虽然在使用性能上符合相应要求,但随着汽车的普及和人们环保健康意识的提高,车内空气污染问题越来越受到重视,车用改性PP材料将受到严峻挑战。然而和车用PP其他改性技术相比,无味或低气味改性研究还很不充分,只有少数几家企业进行了相关的研究,未来还有很大的技术提升空间。目前虽然发展了多种比较有效的无味改性技术,但每种技术都存在一定的缺陷,多种改性技术协同化、复合化将是车用PP材料低气味改性技术的发展方向。

参考文献

- [1] 王依. 客车技术与研究, 2015(5):60-62.
Wang Yi. Bus & Coach Technology and Research, 2015(5):60-62.
- [2] 杨超. 客车技术与研究, 2010(1):48-51.
Yang Chao. Bus & Coach Technology and Research, 2010(1):48-51.
- [3] <http://mt.sohu.com/20160120/n435172327.shtml>. 2016-01-20.
- [4] 唐尧. 国外塑料, 2011, 29(1):43-45.
Tang Yao. World Plastics, 2011, 29(1):43-45.
- [5] Thornberg S M, et al. Macromolecules, 2006, 39(17):5 592-5 594.
- [6] Robert B, et al. Polymer Degradation and Stability, 2007, 92(7):2 076-2 094.
- [7] 周珊, 等. 分析测试学报, 2005, 24:254-255.
Zhou Shan, et al. Journal of Instrumental Analysis, 2005, 24:254-255.
- [8] 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.
- [9] 康鹏, 等. 石油化工, 2014, 43(8):966-970.
Kang Peng, et al. Petrochemical Technology, 2014, 43(8):966-970.
- [10] 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.
- [11] 宋美丽, 等. 宁夏工程技术, 2013, 12(2):181-185.
Song Meili, et al. Ningxia Engineering Technology, 2013, 12(2):181-185.
- [12] 徐国平. 工程塑料应用, 2011, 39(1):58-60.

- Xu Guoping. Engineering Plastics Application, 2011, 39(1):58-60.
- [13] 黄险波,等. 塑料工业, 2011, 39(12):113-115.
Huang Xianbo, et al. China Plastics Industry, 2011, 39(12):113-115.
- [14] 屈国梁,等. 中国, 104774375[P]. 2015-07-15.
Qu Guoliang, et al. China, 104774375[P]. 2015-07-15.
- [15] 佚名. 汽车与配件, 2015(23):38.
Anony. Automobile & Parts, 2015(23):38.
- [16] 徐力群,等. 中国, 105131203[P]. 2015-12-09.
Xu Liqun, et al. China, 105131203[P]. 2015-12-09.
- [17] 蒋国民,等. 中国, 105400081[P]. 2016-03-16.
Jiang Guomin, et al. China, 105400081[P]. 2016-03-16.
- [18] 余林华. 工程塑料应用, 2012, 40(9):9-12.
Yu Linhua. Engineering Plastics Application, 2012, 40(9):9-12.
- [19] 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.
- [20] 罗忠富,等. 环境技术, 2010(6):42-46.
Luo Zhongfu, et al. Environmental Technology, 2010(6):42-46.
- [21] 周磊,等. 中国, 104710688[P]. 2015-06-17.
Zhou Lei, et al. China, 104710688[P]. 2015-06-17.
- [22] 顾在春,等. 中国, 101817953[P]. 2010-09-01.
Gu Zaichun, et al. China, 101817953[P]. 2010-09-01.
- [23] 顾在春,等. 中国, 101787159[P]. 2010-07-28.
Gu Zaichun, et al. China, 101787159[P]. 2010-07-28.
- [24] 史昊东. 中国, 103059428[P]. 2013-04-24.
Shi Haodong. China, 103059428[P]. 2013-04-24.
- [25] 王恩礼,等. 中国, 104552866[P]. 2015-04-29.
Wang Enli, et al. China, 104552866[P]. 2015-04-29.
- [26] 裴浩成,等. 中国, 104262783[P]. 2015-01-07.
Qiu Haocheng, et al. China, 104262783[P]. 2015-01-07.
- [27] 宋治乾,等. 中国, 102372896[P]. 2012-03-14.
Song Zhiqian, et al. China, 102372896[P]. 2012-03-14.
- [28] 肖华明,等. 中国, 103724921[P]. 2014-04-16.
Xiao Huaming, et al. China, 103724921[P]. 2014-04-16.
- [29] 肖华明,等. 中国, 103772884[P]. 2014-05-07.
Xiao Huaming, et al. China, 103772884[P]. 2014-05-07.
- [30] 康兴滨,等. 中国, 103044771[P]. 2012-12-17.
Kang Xingbin, et al. China, 103044771[P]. 2012-12-17.
- [31] 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.
- [32] 张小峰,等. 中国, 102079880[P]. 2011-06-01.
Zhang Xiaofeng, et al. China, 102079880[P]. 2011-06-01.
- [33] 高翔,等. 中国, 103059409[P]. 2013-04-24.
Gao Xiang, et al. China, 103059409[P]. 2013-04-24.
- [34] 张春怀,等. 中国, 103756135[P]. 2014-04-30.
Zhang Chuanhuai, et al. China, 103756135[P]. 2014-04-30.
- [35] 汪理文,等. 中国, 104311999[P]. 2015-01-28.
Wang Liwen, et al. China, 104311999[P]. 2015-01-28.

优惠销售中国工程塑料复合材料技术研讨会《论文集》及论文集光盘

中国合成树脂供销协会加工与应用分会为了配合 2000~2015 年先后召开的中国工程塑料复合材料技术研讨会,共编辑、出版了 16 本《论文集》。其内容涉及工程塑料及通用塑料的合成与改性、加工、应用、测试、模具、设备新技术,以及文献综述、评论等,突出了我国工程塑料行业发展规划、热点分析。现尚有部分《论文集》,以及应广大读者要求加工制作的论文集光盘,现以优惠价格(含邮费)销售,欢迎订阅。

1. 2004~2015 年中国工程塑料复合材料技术研讨会《论文集》,优惠价 350 元/套。

2. 2000~2015 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集光盘,优惠价 300 元/盘。本光盘除收录 2000~2015 年 16 本《论文集》的全部内容外,还包括约 3 100 人次的会议代表通讯录。

邮局汇款

收款地址: 山东济南市天桥区田庄东路 3 号

收款单位:《工程塑料应用》杂志社

邮 编: 250031

电 话: (0531)85878223 85878057 85878278

传 真: (0531)85947355

银行汇款

户 名: 山东非金属材料研究所

开户银行: 济南市工商银行经十一路支行

帐 号: 1602001229014425546

网上订购: <http://www.epa1973.com>