

低气味车用抗冲共聚聚丙烯的制备与性能*

景梦娜^{1,2}, 李 丽³, 韩 筱^{1,2}, 张定军^{1,2,**}, 董 静³

(1. 兰州理工大学材料科学与工程学院, 甘肃 兰州 730050; 2. 兰州理工大学有色金属与再利用国家重点实验室, 甘肃 兰州 730050;
3. 中国石油兰州化工研究中心, 甘肃 兰州 730050)

摘要: 通过热蒸汽-氮气预处理、使用抗氧化剂 YFK-1010/168、成核剂 HPN-20E 及除味剂硅藻土对抗冲共聚聚丙烯的气味和性能进行改善, 获得了低气味、高性能的车用抗冲共聚聚丙烯。采用挥发分测试、气味等级评价、挥发性有机物含量 (VOC) 与雾值 (FOG) 评价、力学性能测试等手段研究了添加剂对聚丙烯的气味和性能的影响。结果表明, 应用热蒸汽-氮气预处理 16 h, 且 $m(\text{HPN-20E}) : m(\text{硅藻土}) = 0.08 : 0.8$ 时, 能够得到低气味、高性能聚丙烯, 其 VOC 为 $158.8 \mu\text{g/g}$, FOG 为 $154.4 \mu\text{g/g}$, 气味等级为 3.0, 弯曲模量为 1382 MPa , 拉伸强度为 23.1 MPa , 冲击强度为 8.3 kJ/m^2 。

关键词: 聚丙烯; 成核剂; 除味剂; 低气味; 高性能

中图分类号: TQ325.1⁴

文献标识码: A

文章编号: 1005-5770 (2021) 12-0155-05

doi: 10.3969/j.issn.1005-5770.2021.12.030

开放科学 (资源服务) 标识码 (OSID):



Study on Preparation and Properties of Low-odor Vehicle Impact Copolymerization Polypropylene

JING Meng-na^{1,2}, LI Li³, HAN Xiao^{1,2}, ZHANG Ding-jun^{1,2}, DONG Jing³

(1. School of Materials Science and Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China;

2. State Key Laboratory of Nonferrous Metals and Reuse, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China;

3. Lanzhou Research Center of Chemical Industry, PetroChina, Lanzhou 730050, China)

Abstract: The odor and performance of polypropylene were improved by steam-nitrogen (N_2), antioxidant system YFK-1010/168, the nucleating agent HPN-20E and deodorant diatomite, and the low-odor and high-performance vehicle impact copolymer polypropylene was obtained. The effects of these additives on the properties and odor of polypropylene were studied and characterized by volatile matter test, odor grade evaluation, volatile organic compound (VOC) and fog density (FOG) evaluation, mechanical property test and so on. The results show when using hot steam- N_2 pretreatment for 16 h, and $m(\text{HPN-20E}) : m(\text{diatomite}) = 0.08 : 0.8$, the VOC value is $158.8 \mu\text{g/g}$, FOG value is $154.4 \mu\text{g/g}$, odor level is 3.0, bending modulus is 1382 MPa , tensile strength is 23.1 MPa , impact strength is 8.3 kJ/m^2 . The low odor and high-performance polypropylene can be obtained.

Keywords: Polypropylene; Nucleating Agent; Deodorant; Low Odor, High Performance

随着汽车轻量化理念的提出, 聚丙烯 (PP) 成为“以塑代刚”的重要材料之一, 因其低密度、高性价比、便于加工、优良的综合力学性能以及较强的耐化学腐蚀性能便被广泛应用于汽车、家电、日用品制造、工业生产等各个方面^[1], 其中抗冲共聚聚丙烯因其良好的综合性能被用作制造汽车保险杠、仪表盘、侧门板等制件。然而, 当汽车在高温、强光的户外环境中停放或运行时易产生挥发性有机物和刺激性气味, 对封闭车厢中的人员身体健康会造成威胁。为了使 PP 材料的刚韧平衡性、阻燃性能、低温韧性、

耐热性能等大幅度提升^[2-4], 范开鑫^[5]等研究了不同种类除味剂对 PP 复合材料气味等级和 VOC 含量的影响。王选伦等^[6]通过对比沸石和硅藻土两种除味剂, 发现其都对 PP 气味性能的改善起到了促进作用, 并且经硅藻土改性过的聚丙烯具有更好的力学性能和结晶性能。

目前, 从 PP 生产源头进行气味控制的相关研究较少。因此, 迫切需要探索从粉料进行气味处理的方法, 并与其他方法相结合, 研究出低气味高性能的车用抗冲共聚聚丙烯材料, 以满足汽车内饰材料的综合

* 国家自然科学基金项目 (51663013)

** 通信作者: 张定军, 教授, 主要从事功能高分子材料及其应用方面的研究。zhangdingjunlut@163.com

作者简介: 景梦娜, 女, 1996 年生, 硕士研究生, 主要从事功能高分子材料及其应用方面的研究。
18291605702@163.com

性能要求。基于这一现状，本文开展了对低气味车用抗冲共聚聚丙烯材料的制备及性能研究。

1 实验部分

1.1 原材料

抗冲共聚聚丙烯: EP508N, 北京万塑化工有限公司; 成核剂: HPN-20E, $\geq 96\%$, 美国 Milliken 公司; 抗氧剂: YFK-1010/168, 德国巴斯夫股份公司; 硬脂酸钙: 纯度 40%~97%, 河北千友新材料科技有限公司; 硅藻土: 分析纯, 国药集团。

1.2 设备和仪器

气相色谱-质谱联用仪: Agilent 7890 (GC) - 5977 (MS), 美国安捷伦科技有限公司; 热脱附仪 (TDS): Agilent TD-100, 美国安捷伦科技有限公司; 双螺杆挤出机: ZSE-34, 德国 LEISTRITZE 公司; 电子万能材料试验机: Instron 55, 英斯特朗 (上海) 试验设备贸易有限公司; 摆锤冲击试验机: 66IT504/92T, 美国 TINIUS OLSEN 公司; 冲模冲压机, 6054, 英斯特朗 (上海) 试验设备贸易有限公司。

1.3 试样制备

(1) 热蒸汽-氮气预处理

将 PP 粉料放置布氏漏斗中, 在抽滤瓶中加入适量的蒸馏水, 塞紧橡胶塞。然后将抽滤瓶置于油浴锅中加热使蒸馏水达到沸点, 并分别在无氮气通入及有氮气通入两种条件下进行预处理 16 h (氮气流量为 5 L/min)。

(2) HPN-20E 与硅藻土复配改性 PP 材料的制备

先将经过 16 h 的蒸汽-氮气预处理得到的 PP 样品转移至真空干燥箱中, 完全干燥后取出, 再按照表 1 的配方配置成不同成核剂 HPN-20E 与硅藻土含量的样品, 并与抗氧剂 YFK-1010/168 一起采用高速混合机低速档混合 1 min, 使其混合均匀, 再通过双螺杆挤出机熔融挤出造粒, 干燥, 最后采用注塑机注塑成测试样条。

表 1 制备成核剂与硅藻土改性复配改性 EP508N 材料的配方

Tab 1 Preparation of nucleating agent and diatomite modified compound modified EP508N material formula

成分	配方编号						
	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#
EP508N/%	100	100	100	100	100	100	100
HPN-20E/%	0	0.06	0.06	0.08	0.08	0.10	0.10
硅藻土/%	0	0.5	0.8	0.5	0.8	0.5	0.8

1.4 性能测试

挥发分测试: 按 GB/T 2914—2008 测定挥发物含量。

气味等级评价: 采用大众汽车的 PV3900-2000 进行气味检测, 将 50 g 待测样品放置于密封、无异味的广口瓶中, 塞紧玻璃塞并将广口瓶放在烘箱中于 80 °C 左右加热 2 h, 取出加热后的广口瓶, 由专业人员根据嗅闻确定其气味等级。

挥发性有机物含量 (VOC) 与雾值 (FOG): 按测试标准 VDA 278-2011, 采用热脱附-气质联用仪对样品进行气相色谱-质谱 (GC-MS) 测试, 得到样品的 VOC 及 FOG。

力学性能测试: 拉伸性能试验按照 GB/T 1040.1—2006; 弯曲性能试验按照 GB/T 9341—2008; 冲击性能试验按照 GB/T 1843—2008。

2 结果与讨论

2.1 热蒸汽-氮气预处理结果评价

2.1.1 挥发分

由图 1 可知, 热蒸汽-氮气处理法对于改善 PP 粉料的挥发分具有明显的作用。当处理时间超过 4 h 后, 样品的挥发分明显降低, 处理时间达到 8 h 时, 挥发分降到低值, 此后逐渐趋于稳定。这是由于 PP 粉料是具有一定的粒径的颗粒, 其颗粒内部分布着诸多孔道, 聚丙烯聚合阶段产生的挥发性小分子在颗粒间和孔道内附着^[7]。在热蒸汽的作用下, 样品中挥发性小分子受热运动加剧, 从样品内部逸出。且随着处理时间的延长, 挥发性小分子的逸出量达到平衡, 因此挥发分变化逐渐平缓趋于定值。同时, 为了探索氮气在粉料处理过程中的作用, 比较无氮气与有氮气两种实验环境, 发现当处理时长在 4 h 以上时, 在相同的处理时长下, 经氮气辅助处理的样品具有更低的挥发分, 这是由于恒定流量氮气的通入使得水蒸气定向流动性能增加, 增加了从粉料内部迁移到样品表面的挥发性小分子的流动速率, 使得样品表面更新速率加快, 更有利于挥发性小分子由内而外的迁移运动并最终脱离样品, 从而使得样品挥发分测量值降低。

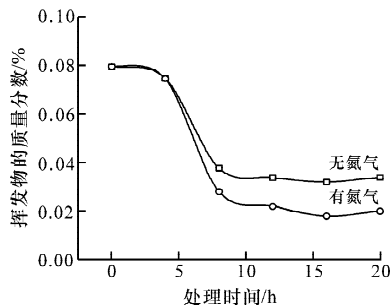


图 1 热蒸汽-氮气处理法样品的挥发分

Fig 1 Volatile matter of samples treated of hot steam-N₂

2.1.2 气味等级

经热蒸汽-氮气处理法 16 h 得到的样品, 其气味等级相比较于未处理粉料降低了 1.5, 可以明显改善气味性能。

表 2 热蒸汽-氮气处理法处理 PP 样品的气味等级

Tab 2 Hot steam-N₂ treatment method to treat the odor grade of PP samples

样品	等级	评价
未处理	5.0	有明显的刺激性气味
热蒸汽-N ₂ 处理法	3.5	有不明显的刺激性气味

2.1.3 VOC 及 FOG

表 3 热蒸汽-氮气处理法的 VOC 及 FOG 测试结果

Tab 3 VOC and FOG tests results of hot steam-N₂ treatment method

样品处理时间/h	0	4	8	12	16	20
VOC/($\mu\text{g/g}$)	818.2	448.5	323.4	280.1	260.4	254.5
FOG/($\mu\text{g/g}$)	495.4	385.3	336	329.5	324.2	320.3
气味等级	5.0	4.0	4.0	3.5	3.5	3.5

采用热脱附-气质联用仪对 VOC 及 FOG 进行分析, 结果如表 3 所示。由表 3 可知, 采用热蒸汽-氮气处理法得到的样品, 随着处理时间的增加, 样品 VOC 先迅速降低并逐渐趋于平衡, FOG 呈现同样的规律。这是由于样品在热蒸气的作用下温度升高, 其中的挥发性有机物受热活动加快, 从样品内部迁移至样品表面, 并随着热蒸气的定向流动, 样品表面的挥发性有机物逸出, 样品 VOC 降低。当处理时间足够长时, 样品中挥发性有机物的逸出量达到稳定, VOC 减少趋势减缓并趋于稳定。

综合考虑 VOC、FOG 测试结果以及样品处理过程中时间成本等因素, 在后续实验中选择处理时间为 16 h 的样品进行进一步改性处理。

2.1.4 挥发性有机物组成

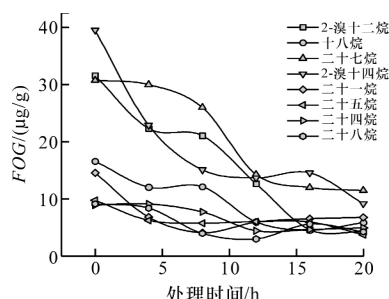


图 2 FOG 组分检测结果及浓度变化

Fig 2 FOG component detection results and concentration changes

采用 GC-MS 分析技术对不同预处理时间的挥发性有机物组成进行分析, 结果如图 2。由图 2 可知, 挥发分有机物主要有 2-溴十二烷、十八烷、二十七

烷、2-溴十四烷、二十一烷等, 随着处理时间的延长, 各个组分的含量均呈现出下降趋势并逐渐趋于稳定。其中, 下降幅度大的几种组分为 2-溴十四烷、2-溴十二烷、二十七烷。说明热蒸汽-氮气处理法可以明显降低 EP508N 的 FOG。

2.2 硅藻土与成核剂复配改性 PP 性能评价

2.2.1 挥发分

表 4 不同比例成核剂、硅藻土配合改性 PP 的 VOC

Tab 4 VOC value of modified EP508N with different proportions of nucleating agent and diatomite

样品	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]
VOC/($\mu\text{g/g}$)	271.2	161.0	155.8	162.0	158.8	179.0	162.7

由表 4 可知, 采用成核剂与硅藻土除味剂相配合的方式对于降低 EP508N 的 VOC 具有明显的作用, 同时, 比较 2[#]~7[#]样品的 VOC, 发现 6[#]、7[#]样品的 VOC 相对较高, 而比较 2[#]、4[#]、6[#]与 3[#]、5[#]、7[#] (两组样品可以发现, 硅藻土添加量为 0.8% 时对 EP508N 的改性效果更好。

表 5 为 HPN-20E 与硅藻土按照均匀实验设计的比例复配改性 EP508N 的 FOG 测试结果。从表中可以明显看出, 与未经成核剂与除味剂复配改性的样品相比, 改性过的样品同样具有较低的 FOG, 这说明成核剂与除味剂复配对于降低样品中不易挥发的 C₁₆~C₃₂等烷烃也具有明显的改性效果。同时, 与 VOC 的测定结果类似, 当硅藻土除味剂添加量为 0.8% 时样品也具有较低的 FOG。

表 5 不同比例成核剂、硅藻土配合改性 PP 的 FOG

Tab 5 FOG value of modified PP with different proportions of nucleating agent and diatomite

样品	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]
FOG/($\mu\text{g/g}$)	228.1	164.7	160.0	162.0	154.4	156.8	153.2

2.2.2 气味等级

表 6 不同比例成核剂、硅藻土配合改性 PP 的气味等级

Tab 6 Odour grade of modified PP with different proportions of nucleating agent and diatomite

样品	等级	评价
2 [#]	3.2	有痕量刺激性气味
3 [#]	3.0	有明显气味, 但无刺激性气味
4 [#]	3.2	有痕量刺激性气味
5 [#]	3.0	有明显气味, 但无刺激性气味
6 [#]	3.5	有不明显刺激性气味
7 [#]	3.5	有不明显刺激性气味

如表 6 所示, 复配改性后的样品均具有较低的气味等级, 证明 HPN-20E 与硅藻土复配改性对于降低

EP508N 的气味有显著的作用。

综合 VOC、FOG 与气味等级的测定结果,当 HPN-20E 与硅藻土的添加量为 0.06%~0.8% 时样品的 VOC 最小 (155.8 $\mu\text{g/g}$), 其次为添加量为 0.08%~0.8% 的样品 (VOC 为 158.8 $\mu\text{g/g}$); 当 HPN-20E 与硅藻土的添加量为 0.1%~0.8% 时, 样品的 FOG 最小 (153.2 $\mu\text{g/g}$), 其次为添加量为 0.08%~0.8% 的样品 (FOG 为 154.4 $\mu\text{g/g}$); 当添加量为 0.06%~0.8%、0.08%~0.8% 时样品的气味等级均较低。由此可以得出当成核剂 HPN-20E 添加量为 0.08%、硅藻土添加量为 0.8% 时, 样品的 VOC 与 FOG 与最低值比较接近, 且气味等级评价较低, 因此可认为此时二者复配对 EP508N 气味性能的改善效果最好。

2.2.3 力学性能

由图 3a 中可以看出, 随着成核剂 HPN-20E 与硅藻土除味剂复配比例的不同, 改性后 PP 的弯曲模量都有明显的提高。这是由于成核剂 HPN-20E 的加入向 PP 样品中引入了晶核, 改性后的 PP 中晶核密度增大、晶粒尺寸减小, 晶体之间的界限变得不再明显, 球晶之间结合强度较高, 样品的结晶速率加快, 同时可以避免 PP 熔体在冷却过程中的焓松弛现象, 从而使得改性后的 PP 具有较高的弯曲模量。同时, 不同比例成核剂与硅藻土复配改性的 PP 样品之间弯曲模量的差别不大, 但比较 2[#]、4[#]、6[#] 和 3[#]、5[#]、7[#] 两组样品时可发现硅藻土添加量较大的一组具有更高的弯曲模量, 说明硅藻土添加量的增大会使得样品的弯曲性能提高。这是由于硅藻土在 PP 基体中分布, 当材料受到弯曲应力时, 硅藻土会产生应力集中效应, 使其附近的基体发生屈服, 屈服过程会吸收大量的能量, 从而起到增刚的效果。

如图 3b 所示, 与弯曲模量测试结果类似, 改性后的样品拉伸强度较未改性 EP508N 均有所提高, 这同样是成核剂 EP508N 的引入使 PP 样品均由相成核转变为异相成核、结晶速率加快、结晶性能提高的结果。同样的, 各个改性样品之间拉伸强度差别较小, 但比较 2[#]、4[#]、6[#] 和 3[#]、5[#]、7[#] 两组样品时可知硅藻土添加量较小的一组具有更高的拉伸强度, 说明硅藻土的加入量较多时会导致拉伸性能的降低, 这是由于硅藻土的成分为 SiO_2 属于刚性无机粒子, 与 PP 基体相容性较差, 利用硅藻土对 PP 进行改性后, 当样品受到拉伸时, 每一个刚性粒子都可能成为一个应力集中点, 在拉伸应力的作用下材料更易发生断裂, 因此硅藻土含量较高的样品其拉伸强度略有降低。

图 3c 为冲击强度的测试结果, 与前两项测试结果相反, 改性后样品的冲击强度较未改性的 EP508N 有所下降, 这是由于成核剂的加入使 PP 的结晶性能增加, 而 PP 的抗冲击性能正是由样品中的非晶部分贡献的, 当结晶度增加时, 分子链规整性提高, 材料韧性降低, 冲击性能变差。

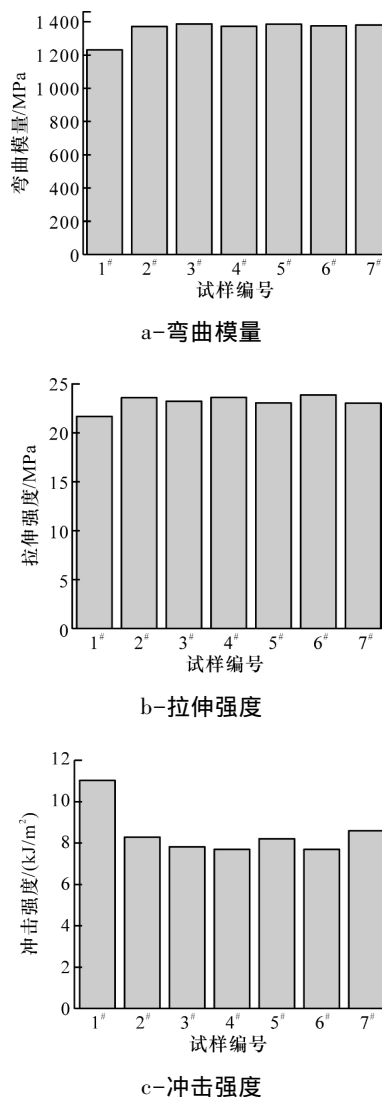


图 3 不同比例成核剂、硅藻土配合改性 EP508N 的力学性能
Fig 3 Mechanical properties of modified EP508N with different proportions of nucleating agent and deodorant

从力学性能综合考虑, 成核剂与硅藻土的最佳质量比为 0.08 : 0.8, 此时 PP 的弯曲性能和拉伸性能都有不同程度的提高, 并且依然保留着较好的抗冲击性能, 综合力学性能优良。

3 结论

1) 无论是从处理效果还是成本方面考虑, 16 h 为热蒸汽-氮气处理的佳处理时间, 此时 VOC 由 818.2 $\mu\text{g/g}$ 降至 254.5 $\mu\text{g/g}$, FOG 由 495.4 $\mu\text{g/g}$ 降

至 320.3 $\mu\text{g/g}$, 气味等级由 5.0 级降至 3.5 级。

2) 采用热蒸汽-氮气处理法对 PP 粉料进行预处理 16 h, 且选用质量比为 0.08 : 0.8 的 HPN-20E/硅藻土改性 PP 时, 不但其气味等级从 5.0 降到了 3.0, 而且其弯曲性能、冲击性能等力学性能也在不同程度上有了提高。说明采用此方法可以有效改善 PP 的气味并且满足其高性能要求。

参 考 文 献

- [1] 薛毅. 透明聚丙烯的开发应用及发展趋势探析 [J]. 中小企业管理与科技, 2018 (11): 119-120.
XUE Y. Exploration on the development, application and development trend of transparent polypropylene [J]. Management and Technology of SEM, 2018 (11): 119-120.
- [2] 汤维, 钱立军, 邱勇, 等. 聚丙烯材料无卤阻燃改性研究进展 [J]. 中国塑料, 2021, 35 (1): 14.
TANG W, QIAN L J, QIU Y, et al. Research progress in halogen-free flame retardant technology for polypropylene [J]. China Plastics, 2021, 35 (1): 14.
- [3] 祁蓉, 铁文安, 康少冉, 等. 车用聚丙烯材料改性技术的研究进展 [J]. 现代塑料加工应用, 2020, 32 (6): 4.
QI R, TIE W A, KANG S R, et al. Research and progress of modified polypropylene material in automotive [J]. Modern Plastics Processing and Applications, 2020, 32 (6): 4.
- [4] 胡成浪, 张才亮, 盛仲夷. 成核剂改性共聚聚丙烯的研究进展 [J]. 塑料助剂, 2020, 140 (2): 5-10.
HU C L, ZHANG C L, SHENG Z Y. Research progress in the modified copolymerized polypropylene for nucleation agents [J]. Plastics Additives, 2020, 140 (2): 5-10.
- [5] 范开鑫, 金江彬, 陈江明. 汽车用低气味、低 VOC 聚丙烯复合材料的制备及性能 [J]. 工程塑料应用, 2019 (8): 23-28.
FANG K X, JIN J B, CHEN J M. Preparation and properties of low odor and low VOC polypropylene composites for automotive [J]. Engineering Plastics Application, 2019 (8): 23-28.
- [6] 王选伦, 李俊. 车用环保低 VOC 聚丙烯复合材料的研究开发 [J]. 西南汽车信息, 2018 (4): 7.
WANG X L, LI J. Research and development of environmentally friendly low VOC polypropylene composites for vehicles [J]. Southwest Automobile, 2018 (4): 7.
- [7] 张泉, 段德忠, 毕文波. 聚丙烯气味的因素分析及对策 [J]. 橡塑技术与装备, 2016 (22): 65-68.
ZHANG Q, DUAN D Z, BI W B. Analysis of the factors of polypropylene odor and its countermeasures [J]. China Rubber/Plastics Technology and Equipment, 2016 (22): 65-68.

(本文于 2021-08-31 收到)

(上接第 71 页)

- YANG L, MENG J G, XUE T. Effects of 3D printing parameters on tensile properties of PLA [J]. China Plastics Industry, 2021, 49 (5): 73-77, 142.
- [11] 徐良文, 吴章平, 陈守军, 等. FDM 工艺参数对 PLA 试件力学性能的影响 [J]. 塑料工业, 2020, 48 (10): 92-96.
XU L W, WU Z P, CHEN S J, et al. Effects of FDM 3D printing parameters on tensile properties of polylactic acid [J]. China Plastics Industry, 2020, 48 (10): 92-96.
- [12] 金泽枫, 金杨福, 周密, 等. 基于 FDM 聚乳酸 3D 打印材料的工艺性能研究 [J]. 塑料工业, 2016, 44 (2): 67-70.
JIN Z F, JIN Y F, ZHOU M, et al. Research of processing property of PLA materials for 3D printing based on FDM [J]. China Plastics Industry, 2016, 44 (2): 67-70.
- [13] 施佳楠, 雷文. 打印温度对 3D 打印用黄芪药渣/聚乳酸材料性能的影响 [J]. 塑料工业, 2021, 49 (3): 69-73.
SHI J N, LEI W. Effect of printing temperature on properties of astragalus dregs/polylactic acid material for 3D printing [J]. China Plastics Industry, 2021, 49 (3): 69-73.
- [14] 林广义, 刘峰, 赵辉绩, 等. FDM 分层高度对制品力学性能和表面质量的影响 [J]. 塑料, 2017, 46 (3): 83-85, 88.
LIN G Y, LIU F, ZHAO H J, et al. Effects of layer thickness in FDM on mechanical properties and surface quality of printed products [J]. Plastics, 2017, 46 (3): 83-85, 88.
- [15] CHACON J M, CAMINERO M A, NUNEZ P J, et al. Additive manufacturing of continuous fibre reinforced thermoplastic composites using fused deposition modelling: Effects of process parameters on mechanical properties [J]. Composites Science and Technology, 2019, 181: 107688.
- [16] CHACON J M, CAMINERO M A, GARCIA-PLAZA E, et al. Additive manufacturing of PLA structures using fused deposition modelling: Effect of process parameters on mechanical properties and their optimal selection [J]. Materials and Design, 2017, 124: 143-157.

(本文于 2021-08-25 收到)