

低 VOC 聚丙烯复合材料的制备与性能研究

王晓晖, 洪远杰, 王选伦*

(重庆理工大学材料科学与工程学院, 重庆 400054)

摘要: 本文以聚丙烯为基体, 使用碳酸钙填充母料模拟聚丙烯材料日常生产使用中主要可挥发性有机物 (VOC) 的来源, 系统研究了萃取剂 (BYK-P4200) 对于 PP 复合材料 VOC 的影响, 与此同时, 还研究了其力学性能、热稳定性、结晶性能。实验结果表明, BYK-P4200 用量的增加, 挥发性有机化合物的含量明显减少, 高温使用性能显著提高, 抗拉强度变化不大。少量萃取剂的加入, 在聚丙烯复合材料体系中起异相成核的作用, 有效的促进了聚丙烯的结晶, 提高其结晶速率。

关键词: 聚丙烯; VOC; 萃取剂; 力学性能; 热性能

中图分类号: TQ335.14

文献标识码: B

文章编号: 1009-797X(2024)05-0010-05

DOI: 10.13520/j.cnki.rpte.2024.05.003

聚丙烯 (PP) 是一种产量较大的通用塑料, PP 为无色、无味、热塑性树脂, 其密度较小、硬度较高、热变形温度好、加工比较容易, 价格成本比较低, 因此而广泛应用于汽车产品、电器、电子产品、包装等方面。聚丙烯复合材料因其良好的综合性能广泛应用于汽车内、外饰件和结构功能件^[1], 但由于 PP 复合材料的合成与加工过程中受到多种因素的影响, 例如催化剂、加工工艺和氧化物残留等, 因此, 在高温下聚丙烯会释放一些有害的挥发性有机物, 产生刺激性的气味, 严重影响了车内的空气质量。2017年, 国家对 GB/T27630—2011 中关于甲醛、乙醛、丙烯醛、苯、甲苯、乙苯、二甲苯、苯乙烯等含量指标的推荐性标准转变成强制执行标准, 强化了车内空气质量的管控, 使得低气味、低 VOC 含量的研究成为汽车内饰行业的研究热点之一^[2]。所以本文通过在聚丙烯中加入具有复杂组分的碳酸钙填充母料模拟聚丙烯材料日常生产使用中主要 VOC 的来源, 通过双螺杆挤出机生产颗粒料, 利用气相色谱仪研究萃取剂 (BYK-P4200) 用量对于降低 PP 复合材料 VOC 的影响, 该萃取剂的主要成分是吸附在聚丙烯载体上的含聚合物表面活性物质的水性溶液。在这项研究中, 也研究了聚丙烯复合材料的热稳定性、结晶性能以及力学性能, 为生产高性能、低 VOC 的聚丙烯复合材料提供理论基础。

1 实验部分

1.1 实验原料

聚丙烯树脂, 牌号: L5E89, 四川石化有限责任公司。

萃取剂, 牌号: BYK-P4200, 东莞市龙之源化工有限公司。

液体石蜡, 分析纯, 天津市大茂化学试剂厂。

碳酸钙填充母料, 市售。

1.2 实验设备

塑料注射成型机, TTI-95G, 东华机械有限公司。

高速混合机, SHR-10, 江苏白熊机械有限公司。

双螺杆挤出机, HSJ-35D, 南京聚力化工机械有限公司。

电热鼓风干燥箱, DHG-9123A, 上海一恒科学仪器有限公司。

电子万能拉力试验机, CMT-2503, 珠海市三思泰捷电气设备有限公司。

摆锤式冲击试验机, ZBC1400-B (悬臂梁, 能量 4.4 J), 美特斯工业系统 (中国) 有限公司。

G5 顶空气相色谱仪 (配氢火焰离子化检测器), 北京普析通用仪器有限公司。

作者简介: 王晓晖 (1999-), 男, 在读硕士研究生, 主要从事塑料改性及加工工艺方面的研究。

收稿日期: 2023-10-09

差示扫描量热仪, Q20, 美国 TA 公司。

热重分析仪, Q50, 美国 TA 公司。

1.3 实验步骤

1.3.1 样品的制备

将 PP 和碳酸钙填充母料与萃取剂 (BYK-P4200) 和液体石蜡按照表 1 聚丙烯复合材料配方混合于高速混合机中 (按照 1 份为 15 g 称量) 进行混合, 混料时间控制在 1~2 min, 使其充分混匀。如表 1 所示, 配方中添加了 80 份聚丙烯, 添加 20 份的碳酸钙母料, 添加 2 份的液体石蜡, BYK-P4200 从 0 份加到 5 份。混料后使用双螺杆挤出机制备加工制得 PP 复合材料颗粒料。然后颗粒料使用电热鼓风干燥箱中 80 °C 下烘干 12 h 后, 通过塑料注射成型机注射成型标准样条。

表 1 聚丙烯复合材料配方

实验编号	组分			
	聚丙烯 / 份	碳酸钙 / 份	液体石蜡 / 份	BYK-P4200 / 份
1	80	20	2	0
2	80	20	2	1
3	80	20	2	2
4	80	20	2	3
5	80	20	2	4
6	80	20	2	5

1.3.2 拉伸性能测试

按照 GB/T1040.3—2006 标准在室温下用 CMT-2503 型电子万能拉力试验机在 100 mm/min 的拉伸速率下测定 PP/BYK-P4200 的拉伸力学性能。

1.3.3 冲击性能测试

采用切割机制备的 V 形缺口聚丙烯复合材料冲击样条 (缺口端直径 0.2 mm) 按 GB/T1043—1993 标准在室温下用 ZBC1400-B 型摆锤式冲击试验机研究 PP/BYK-P4200 复合材料的冲击破坏行为。

1.3.4 差式扫描量热仪 (DSC)

在 DSC 仪器中设置测试程序, 升温速度 10 °C / min。将样品放置在 DSC 仪器中进行测试。测试过程中, 样品被加热至 220 °C 后, 在一定时间内保持温度稳定, 最后冷却至室温。通过分析测试数据, 可以确定聚丙烯复合材料的热性能和热稳定性。

化合物的结晶度 (X_c) 可以根据下式计算^[3]:

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{W\Delta H} \times 100\%$$

式中, ΔH_m 是聚合物的熔融热焓, ΔH 是结晶度为 100% 聚合物的熔融热焓 ($\Delta H(\text{PP})=209 \text{ J/g}$)^[4], W 是结晶组分的质量分数。

1.3.5 VOC 分析

配置 20 mL 浓度为 10% 丙酮溶液将其装满三分之二的顶空瓶, 称取 0.3 g 的待测颗粒料装入顶空瓶中。当温度升温到设定温度时, 打开空气与氢气并调节分压为 0.4 MPa, 然后通过 FID 装置点火, 通过顶空进样器的程序控制谱图的绘制, 最终得到总的峰面积。

1.3.6 热重分析

将待测的聚丙烯样品取出适量, 注意避免外来污染和水分, 用天平精确称量样品质量。选用一个符合要求的坩埚, 清洗干净, 并放置于热重仪中。将热重仪加热至 800 °C 左右, 保持 10 min 以上, 使坩埚内的全部氧化物得以清除。从而研究材料的热稳定性能。

2 结果与讨论

2.1 力学性能

2.1.1 拉伸性能

如图 1 所示, 在对不同配比的 PP/BYK-P4200 的样条进行拉伸测试, 发现萃取剂 (BYK-P4200) 的添加聚丙烯复合材料的抗拉强度变化不大。当萃取剂的质量分数由 0% 增加到 5% 时, 聚丙烯复合材料的拉伸强度呈下降趋势。其中未加入萃取剂时, 聚丙烯复合材料的拉伸强度达到 31.59 MPa; 相较于添加萃取剂的组分, 萃取剂的质量分数为 2% 时聚丙烯复合材料的拉伸强度最大, 达到 31.04 MPa; 所测样条中, 聚丙烯复合材料的拉伸强度最低为 29.19 MPa。萃取剂 (BYK-P4200) 的加入, 吸附于聚丙烯复合材料载体上, 使复合材料承担拉伸负荷的有效面积减小, 复合材料的内部界面增大, 在 PP 复合材料受到纵向拉伸应力的时候, BYK-P4200 会在聚丙烯复合材料分子内作为一个应力集中点, 使其承受更多的力, 造成样条拉伸强度下降。但是因为萃取剂 (BYK-P4200) 占比较小, 所以对聚丙烯复合材料的拉伸性能影响比较小。

2.1.2 冲击性能

由图 2 可知, 随着萃取剂的质量分数由 0 增加到 5%, 聚丙烯复合材料的缺口冲击强度呈现逐步提高的趋势, 从平均值为 5.769 kJ/m² 上升到均值为 7.387 kJ/m²。结果表明, 萃取剂 (BYK-P4200) 的质量分数在 5% 以内, 随着萃取剂含量的增加, 聚丙烯复合材料的抗冲击性能显著提高, 使其更具有韧性和耐用性。

2.2 结晶性能

由表 2 可以得到: 与未加入萃取剂 (BYK-P4200) 的复合材料相比, 随着萃取剂 (BYK-P4200) 的用量

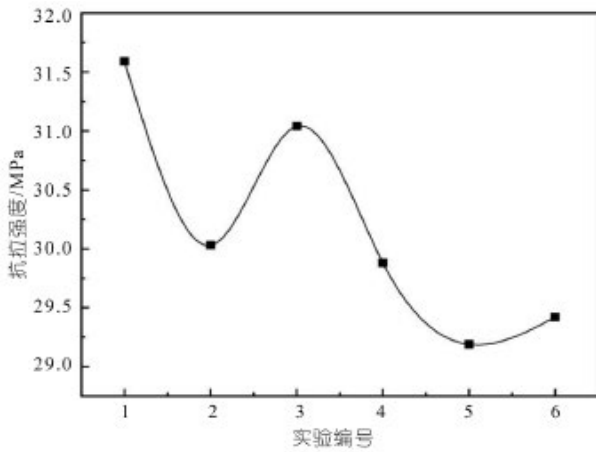


图1 不同组分 PP/BYK-P4200 复合材料的拉伸强度

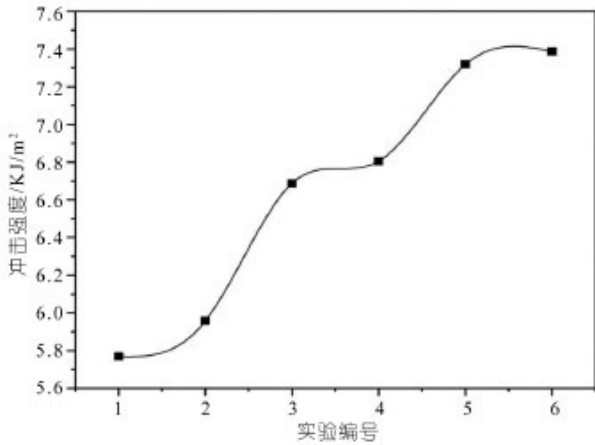


图2 不同组分 PP/BYK-P4200 复合材料的冲击性能

的增加,聚丙烯复合材料中的PP相的结晶度(X_c)显著提高;当萃取剂(BYK-P4200)用量为2份时,即其质量分数为2%时,聚丙烯复合材料中的PP相的结晶度达到最高,为63.34%;当进一步提高萃取剂(BYK-P4200)的使用量,聚丙烯复合材料中的PP相的 X_c 则逐渐降低。

表2 不同组分 PP/BYK-P4200 复合材料的热分析数据

实验编号	$T_m/^\circ\text{C}$	$T_c/^\circ\text{C}$	$\Delta T/^\circ\text{C}$	$\Delta H_m/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$X_c/^\circ\text{C}$
1	164.32	117.08	47.24	98.82	59.12
2	163.87	118.19	45.68	102.61	61.36
3	163.82	119.22	44.60	105.91	63.34
4	164.01	118.28	45.73	102.51	61.31
5	163.52	117.57	45.95	96.86	57.93
6	163.42	117.23	46.19	95.18	56.93

图4为聚丙烯复合材料的熔融曲线。实验显示了,随着增大BYK-P4200的使用量, ΔT 逐渐减小;当萃取剂(BYK-P4200)用量为2份时,即其质量分数为2%时, ΔT 达到最小,为44.60 $^\circ\text{C}$;当进一步提高萃取剂

(BYK-P4200)的使用量, ΔT 逐渐增大。少量萃取剂(BYK-P4200)在PP复合材料体系中起异相成核的作用,提高了PP的结晶速率;当萃取剂(BYK-P4200)含量的增多,阻碍了分子链的运动,抑制其进一步结晶,从而降低聚丙烯复合材料的结晶度如图3。

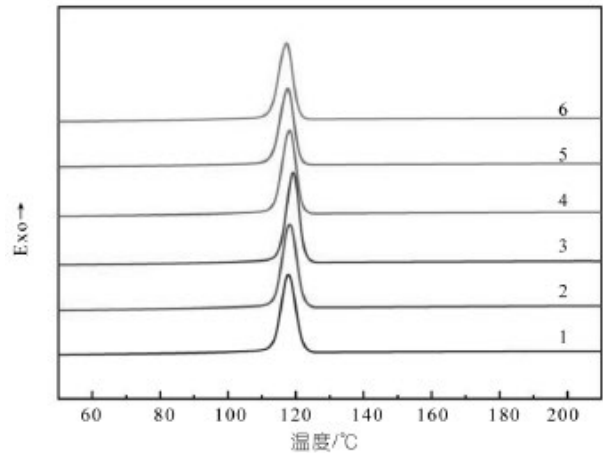


图3 不同组分 PP/BYK-P4200 复合材料 DSC 结晶曲线

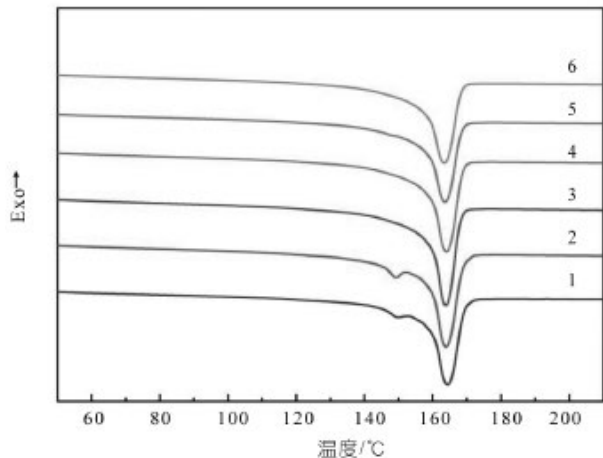


图4 不同组分 PP/BYK-P4200 复合材料 DSC 熔融曲线

2.3 VOC 分析

图5,图6为不同萃取剂含量的样品的气相色谱总峰面积和总的碳排放量。实验结果表明,在添加萃取剂后,聚丙烯复合材料的气相色谱总峰面积急剧减小,总的峰面积由四十几万减小到八万八千多,说明了萃取剂(BYK-P4200)可以降低聚丙烯复合材料中的挥发性有机物。在PP复合材料的制备过程中,载体被软化,并在加热后释放出低沸点萃取剂。萃取剂在热和剪切力作用下形成大量微气泡。微气泡相互溶解,如烷烃、烯烃、醛和酮等,在挤出机中间的负压作用下进行抽真空。该萃取剂能有效地去除低分子量的挥

发性化合物,从而有效地降低PP复合材料的VOC含量和气味。

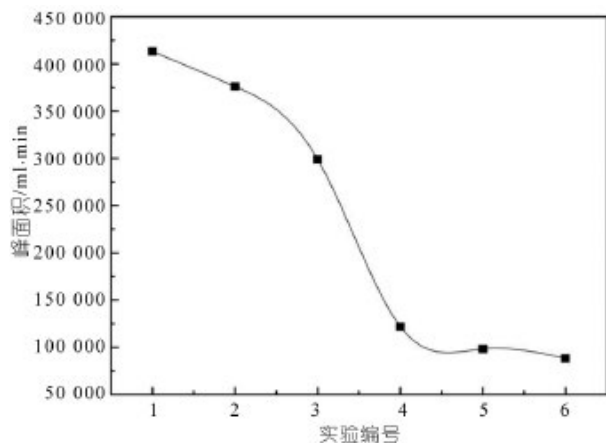


图5 不同组分PP/BYK-P4200复合材料气相色谱总峰面积

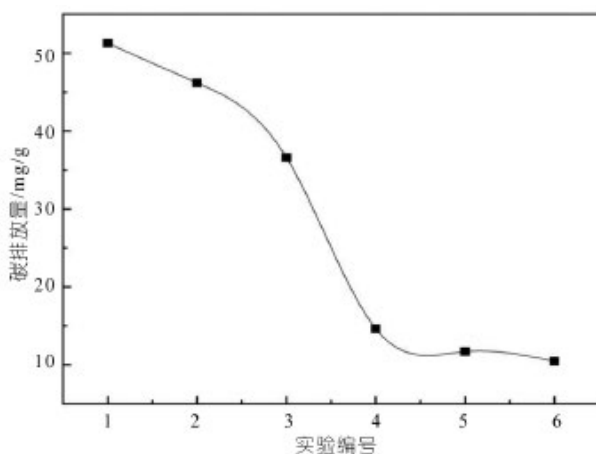


图6 不同组分PP/BYK-P4200复合材料总的碳排放量

2.4 热重分析

图7为聚丙烯/萃取剂(BYK-P4200)复合材料的热重曲线图。如图7所示,在没有添加萃取剂(BYK-P4200)的情况下,PP复合材料的分解温度为477.43℃,试验样品分解一半时的温度为456.11℃。随着BYK-P4200质量分数的增多,从质量分数为0增加到5%,萃取剂改性聚丙烯复合材料的分解温度到达了486.61℃,样品分解一半时的温度提高到了460.31℃。当萃取剂的质量分数达到4%时,残炭率达到最大值,为21.22%。说明了萃取剂(BYK-P4200)提高了聚丙烯复合材料的热稳定性,提高了耐热性。在聚丙烯复合材料开始受热分解时,萃取剂(BYK-P4200)可以在聚丙烯复合材料表面形成一层薄膜,这种薄膜可以减少挥发性有机化合物从聚

丙烯复合材料中挥发出来,从而减少VOC的排放。

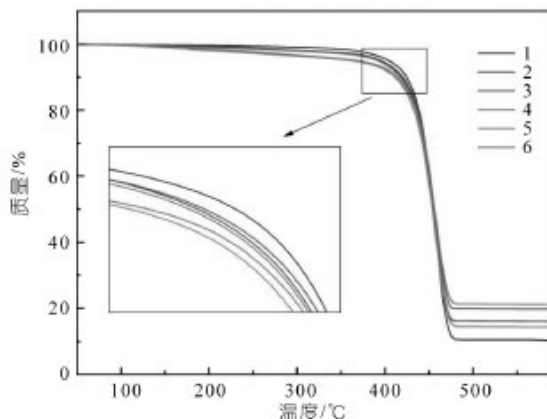


图7 不同组分PP/BYK-P4200复合材料热重曲线

3 结论

(1) 加入的萃取剂吸附于聚丙烯复合材料载体上,使复合材料承担拉伸负荷的有效面积减小,复合材料的内部界面增大,在聚丙烯复合材料受到拉伸应力的时候,萃取剂(BYK-P4200)会作为应力集中点,承受更多的力,造成复合材料拉伸强度下降。

(2) 在萃取剂改性聚丙烯复合材料的体系中,萃取剂(BYK-P4200)含量的增加,聚丙烯复合材料的抗冲击性能得到增强,使其更具有韧性和耐用性。

(3) 一定量的萃取剂加入,有利于提高聚丙烯复合材料中的PP相的结晶度(X_c),过量使用萃取剂时,聚丙烯复合材料的结晶度则会降低。加入少量的BYK-P4200,能够在聚丙烯复合材料体系中起异相成核的作用,有利于PP的结晶。

(4) 萃取剂可以降低聚丙烯复合材料中的挥发性有机物,BYK-P4200在PP复合材料的制备过程中,载体被软化,并在加热后释放出低沸点萃取剂。该萃取剂能有效地去除低分子量的挥发性化合物,从而有效地降低PP复合材料的VOC含量和气味。

(5) 萃取剂提高了聚丙烯复合材料的耐高温使用性能,提高了耐热性。在聚丙烯复合材料开始受热分解时,由于分子链的热运动和断裂会生成低分子有机挥发物(VOC),这些VOC会促进聚丙烯复合材料的热分解速度,而萃取剂可以在聚丙烯复合材料表面形成一层薄膜,这种薄膜可以减少挥发性有机化合物从聚丙烯复合材料中挥发出来,从而减少VOC的排放。

参考文献:

[1] 廖雄兵,姚晨光,朱敏,等.汽车用低气味聚丙烯复合材料生

产工艺 [J]. 工程塑料应用, 2022,50(02):96-100.
 [2] 闫溥, 李荣群, 邵之杰, 等. 汽车内饰用低 VOC 含量聚丙烯复合材料的制备 [J]. 合成树脂及塑料, 2017,34(04):17-20.
 [3] 刘芳, 吴小华, 林晓丹, 等. 原位反应法聚丙烯 / 蒙脱土复合材料的制备、结构与性能 II. 热分析与流变行为 [J]. 塑料工业, 2005(05):39-42.
 [4] 倪卓, 张丽兴, 刘啸天, 等. SEBS/PP 共混材料中 PP 结晶行为 [J]. 塑料, 2020,49(04):141-145.

Preparation and performance study of low VOC polypropylene composites

Wang Xiaohui, Hong Yuanjie, Wang Xuanlun*

(Chongqing University of Technology, Chongqing 400054, China)

Abstract: This article uses polypropylene as the matrix and calcium carbonate as the filler to simulate the main sources of volatile organic compounds (VOCs) in the daily production and use of polypropylene materials. This article systematically studied the effect of extractant (BYK-P4200) on the VOC of PP composite materials, as well as its mechanical properties, thermal stability, and crystallization performance. The experimental results show that with the increase of BYK-P4200 dosage, the content of volatile organic compounds significantly decreases, the high-temperature performance is significantly improved, and the tensile strength does not change much. The addition of a small amount of extractant plays a role in heterogeneous nucleation in the polypropylene composite material system, effectively promoting the crystallization of polypropylene and improving its crystallization rate.

Key words: polypropylene; VOC; extractant; mechanical properties; thermal performance

(R-03)

研究人员开发出一种生物基塑料 LAHB，可用于对 PLA 进行改性 Researchers have developed a bio based plastic LAHB that can be used to modify PLA

日本神户大学的研究人员在开发环保塑料方面取得了重大突破。他们的方法包括对生物基塑料聚乳酸 (PLA) 进行改性，以解决其局限性。

PLA 来源于植物等可再生资源，为传统的石油基塑料提供了一种更环保的替代品。然而，PLA 质地较脆，并且缺乏某些应用所需的完全生物降解性，特别是在海洋环境中。

为了克服这些挑战，日本神户大学的研究人员重点研究了一种名为 LAHB 的生物基塑料。LAHB 具有优异的生物降解性，但目前难以大量生产且价格昂贵。

该团队的独创性在于利用工程细菌。通过操纵细菌的基因组，他们成功地创建了一个“细菌塑料工厂”，能够使用现成的葡萄糖作为原料高效生产大量的 LAHB。

此外，研究人员发现，通过控制细菌的基因修饰，他们可以调整 LAHB 分子的长度。LAHB 链越长，最终塑料产品就越坚固。

最令人兴奋的成果是将这种特殊设计的 LAHB 与 PLA 相结合。这种创新混合物提供了卓越的性能组合，例如加工性能的增强、强度的提升和快速的生物降解——这种生物基塑料混合物即使在海水中也能在一周内完全分解，解决了关键的环境问题。

研究人员表示：“通过将 PLA 与 LAHB 混合，我们可以一步解决 PLA 的多种缺点。这种改性材料作为真正可持续的生物基塑料具有巨大的前景，可以满足耐久性和生物降解性这两个经常相互矛盾的需求。”

这一发展标志着塑料生产朝着更可持续的未来迈出了重要一步，有可能为各种应用中的环保替代品铺平道路。

编自“PUWORLD”

(R-03)