

The Application of an Interior Low VOC Polypropylene Material

Lili Zhang¹, Huimin Ding¹, Ji Cao², Tao Yan¹, Xiaoyan Jia¹, Weiwei Wang³

¹Chang Chun Faway Adient Automotive Systems CO., LTD., Changchun Jilin

²BAIC Motor Corporation LTD. R & D Center, Beijing

³FAW-Volkswagen Automotive CO., LTD. R & D Center, Changchun Jilin

Email: lili.zhang@adient.com

Received: Nov. 4th, 2019; accepted: Nov. 19th, 2019; published: Nov. 26th, 2019

Abstract

Automotive interior air quality brings great influence on the health of the driver and passengers. OEM requirements for vehicle emissions and VOCs (volatile organic compounds) are more and more seriously. In this paper, we studied a kind of polymer material, which using 5% inorganic porous mineral shale protein powder replaced 5% talc powder basis on modified polypropylene PP/PE-TD20 material. The studies show that the basic physical properties and appearance test of the new material can meet the OEM standard, four emissions and VOC test values decrease obviously. It is proved that the material is a kind of healthy and environmentally friendly low VOC modified polypropylene materials.

Keywords

Low VOC, Polypropylene, Shale Protein Powder, Environmental Protection

一种低VOC汽车内饰聚丙烯材料的应用

张丽丽¹, 丁慧敏¹, 曹 骥², 闫 涛¹, 贾晓彦¹, 王微微³

¹长春富维安道拓汽车饰件系统有限公司, 吉林 长春

²北京汽车股份有限公司汽车研究院, 北京

³一汽 - 大众汽车有限公司技术开发部, 吉林 长春

Email: lili.zhang@adient.com

收稿日期: 2019年11月4日; 录用日期: 2019年11月19日; 发布日期: 2019年11月26日

摘要

车内空气质量对司机及乘员的健康带来很大影响, 各大主机厂对汽车散发特性和VOC的要求越来越高。本文研究了一种高分子材料, 该材料在改性聚丙烯PP/PE-TD20的基础上, 用5%无机多孔矿物质页岩蛋白石粉代替5%滑石粉。研究表明新材料的基本物理性能及系列外观检测满足客户标准, 散发四项及VOC检测数值明显降低, 证明此材料是一种健康环保型低VOC改性聚丙烯材料。

关键词

低VOC, 聚丙烯, 页岩蛋白石粉, 环保型

Copyright © 2019 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

当前, 汽车是人们生活的重要组成部分, 车内空气质量对司机及乘员的健康带来很大影响[1]。医学研究表明, 车内恶劣的空气质量会导致司乘人员头晕、困倦、恶心、咳嗽、脱发失眠等症状, 长时间乘坐甚至会引起皮肤、呼吸道及神经系统疾病, 甚至提高癌症的发病率[2] [3]。因此, 控制车内空气污染, 对于规范和引导汽车及相关产业可持续性发展, 促进汽车产业加快结构调整和技术升级, 保护消费者的身体健康具有重要意义[4]。

国家法规和行业标准促使汽车向健康环保方向发展。我国于2007年底发布了《HJ/T 400-2007: 车内挥发性有机物和醛酮类物质采样测定方法》, 并于2008年3月开始实施[5]; 2011年10月发布了《GB/T 27630-2011 乘用车内空气质量评价指南》, 作为管控车内空气质量的指导性文件[6]。同时, 各大主机厂对汽车散发特性和VOC的要求越来越高, 例如一汽轿车于2014年发布了《Q/FC-CD05-011-2014 车内非金属零件材料苯系物及醛类物质限值要求》标准, 一汽大众2016年发布了《Q/FAWVW 0001-2016 汽车内饰零部件挥发性有机物散发标准》。

在PP原料方面, 许多企业开展了低气味PP树脂的生产研究[7] [8]。某材料公司开发了一款环保材料, 该材料利用5%无机多孔矿物质页岩蛋白石粉替换5%滑石粉对聚丙烯(PP)进行改性, 该页岩蛋白石粉可有效吸附聚合物加工过程中逸出的小分子, 从而降低产品的气味。我公司将此研发成果在一款轿车门板上进行产品验证, 进一步研究此健康环保型低VOC聚丙烯材料的系列性能。

2. 实验部分

2.1. 样品选取

本文基于汽车内饰常用的改性聚丙烯PP/PE-TD20材料, 将5%的页岩蛋白石粉替换5%的滑石粉, 并对这两种材料进行对比研究, 如表1所示, 样品由台湾震雄1500吨注塑机制备。

2.2. 检测项目

5%页岩蛋白石粉替换5%滑石粉后, 需要在保证材料基本物理和外观性能的基础上, 降低散发四项和VOC的数值, 表2为主要检测项。

Table 1. Test materials**表 1.** 试验材料

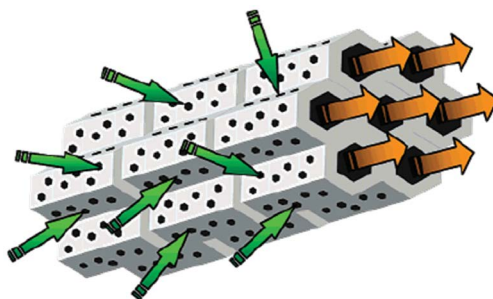
样品编号	原材料	牌号	供应商
1#	PP/PE-TD20 (滑石粉 20)	PPB104D15022	东承住化
2#	PP/PE-MD20 (滑石粉 15 + 页岩蛋白石粉 5)	BRE62HBJD-16	东承住化

Table 2. Test items and standard**表 2.** 试验项目及检测标准

检测项目	检测设备	设备型号	检测标准
密度	电子天平	BP221S	DIN EN ISO 1183
拉伸强度/断裂伸长率	万能试验机	Z005C	DINENISO 527-2
缺口冲击强度	Zwick 冲击试验机	HIT5.5	DINENISO 179-1eA
弯曲模量	万能试验机	Z005C	DINENISO 178
熔融指数	熔融指数仪	MP600	DINENISO 1133
耐刮擦	耐刮擦试验机	430P-1	PV3952
耐光性	氙灯老化试验箱	Ci4000	PV1303
耐发粘	氙灯老化试验箱	XXL	PV1306
耐热老化	高温试验箱	PH-101	TL52388
气味	气味瓶(1 L)	---	PV3900
总碳	气相色谱仪	7890A	PV3341
甲醛	测试仪	---	PV3925
冷凝	雾化仪	HAAKE K20	PV3015
VOC (醛酮)	液相色谱仪	1525	Q/FC-CD05-011
VOC (苯系物)	气相-质谱联用仪	7890A/5975C	Q/FC-CD05-011

2.3. 原理分析

在聚丙烯(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、弹性体及抗氧剂等,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、高剪切而产生气味[9]。物理吸附从理论上讲,可以吸附所有挥发出来的小分子化合物。随着物理吸附剂不断发展,出现了很多的物理吸附体系,包括活性炭体系、硅胶体系、金属氧化物等矿物土体系以及分子筛体系等,当上述系列吸附剂体系以一定形式分布于树脂基体时,它们均能对树脂材料中产生的气味或是挥发性小分子进行吸附[8]。同样,页岩蛋白石粉的作用原理为物理吸附原理,对改性聚丙烯中挥发的有机小分子进行吸附和捕捉,如图1所示。

**Figure 1.** The schematic diagram of sorption**图 1.** 吸附原理图

3. 结果与讨论

3.1. 添加页岩蛋白石粉后对制件力学性能和熔体流动性能(MFR)的影响

表 3 为两种材料制件的力学性能和 MFR 的测试结果,从表中可以看出,由 5%页岩蛋白质粉代替 5%滑石粉后,材料的密度无变化,拉伸强度、缺口冲击强度、弯曲模量和 MFR 有所下降,断裂伸长率有所增加,但检测值都在标准范围以内。这说明用页岩蛋白石粉替换部分滑石粉后,力学性能和加工性能是有下降趋势的,所以要保证材料满足标准要求,页岩蛋白石粉的含量要控制在 5%以内。

Table 3. Two samples physical properties test results comparison

表 3. 两种材料制件物理性能检测结果

样品编号	密度 (g/cm ³)	拉伸强度 (MPa)	断裂伸长率 (%)	缺口冲击强度 (KJ/m ²)	弯曲模量 (MPa)	MFR (g/10 min)
1#	1.02	20.2	108	24.8	1503	25.2
2#	1.02	17.9	125	21.6	1284	21.2
检测标准	1.04 ± 0.02	≥15	≥4	≥20	≥1100	实测值

3.2. 添加页岩蛋白石粉后对制件外观评价的影响

表 4 和图 2 为 5%页岩蛋白石粉代替 5%滑石粉后材料在耐刮擦、耐光照、耐发粘和耐热老化试验后的表面变化。塑料件的耐刮擦性定义为材料本身具有的对机械压力(例如尖锐物体或圆头物体的耐刮擦动作)的抵抗性,采用比色法测量,制件在进行耐刮擦试验后测量值是 1.27,满足试验标准要求。耐光照试验是按照 PV1303 标准对光照后(5 个周期)的制件表面进行评价,该评价通过五个等级的灰度尺来判断受光照后制件表面的褪色程度,从 5 级到 1 级(灰度)代表受光照后样件的颜色变得越来越浅,也就是褪色程度越来越大。如表 4 及图 2(b)所示,经过 5 个周期的照射后,制件目视外观质量都满足标准要求,表面无亮斑或发花现象,无可见或可以感觉到的析出物等异常现象,灰度等级为 4 级,满足要求。耐发粘试验是按照 PV1306 标准对制件进行 5 个周期的照射,然后评价制件表面的发粘程度,共分为 8 个等级。如表 4 及图 2(b)所示,经过 5 个周期的照射后,样件表面无任何异常变化,不发粘,满足标准要求。耐热老化是在 150℃ 400 小时的条件下,评价制件是否有表面结构的变化,PP 是否有典型的分解。从表中描述和图 2(c),图 2(d)可看出,耐老化试验后表面无明显变化,由 5%页岩蛋白质粉代替 5%滑石粉后的改性聚丙烯制件,可以满足系列外观类试验检测要求。

3.3. 添加页岩蛋白石粉后对制件散发四项的影响

散发四项是对气味、总碳、雾度、甲醛进行检测。根据 PV3900 汽车内饰件气味检测标准,气味评价标准可分 6 级,从表 5 中数据读出,由 5%页岩蛋白石粉代替 5%滑石粉后,气味由 5 级降低到 4 级。总碳测试的是材料中总的有机小分子挥发物;甲醛的限制主要考虑甲醛的挥发对人体的伤害;冷凝是用来检测温度 100℃左右材料中挥发出来的小分子的量,用来模拟车内高温环境下,仪表板等零件中挥发出来的小分子凝结在风挡上对车内环境造成的污染以及对视线造成影响等问题。表 5 数据表明,制件 1#和 2#的总碳、甲醛和冷凝测试结果均满足标准要求,但 2#件的数值更低。综合来看,5%页岩蛋白石粉代替 5%滑石粉,对 PP 材料的气味等降低起到很大作用。

3.4. 添加页岩蛋白石粉后对制件 VOC 的影响

VOCs (volatile organic compounds),是指车辆驾驶舱/行李舱内零件或材料散发的挥发性有机化合物,

主要包括苯系物、醛酮类物质以及十一烷、乙酸丁酯、邻苯二甲酸酯类等。按照一汽轿车 Q/FC-CD05-011 标准, 用 10L 袋子评价方法的规定对 2 种样品进行 VOC 检测, 散发到空气中的苯、甲苯、二甲苯、乙苯、苯乙烯、甲醛、乙醛、丙烯醛的检测结果见表 6。从表中数据可看出, 由 5% 页岩蛋白石粉代替 5% 滑石粉后, 除了甲苯的检测值略有升高、苯的检测值保持不变外均大幅度下降。同时, 1# 样品二甲苯、乙苯和乙醛的检测结果不合格, 2# 样品测试结果均在标准要求范围内。从 VOC 测试结果上看, 2# 样品是一种低 VOC 环保型聚丙烯材料。

Table 4. 2# Samples appearance properties test results

表 4. 2#制品外观性能测试结果

	耐刮擦	耐光照	耐发粘	耐热老化
检测值	1.27	4 级	无发粘	无粉化, 无裂纹
检测标准	≤1.5	≥4 级	无发粘	无表面的结构变化

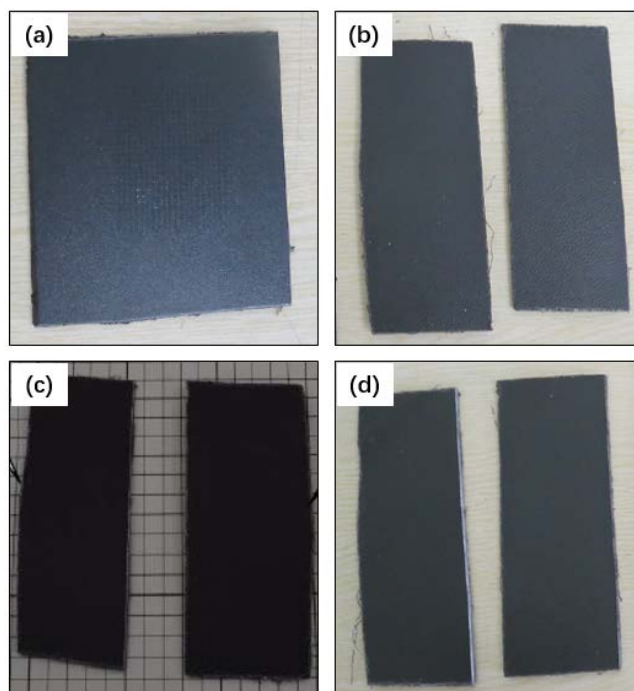


Figure 2. 2# Samples before and after test appearance comparison. (a) Scratch resistant, (b) Light resistant, (c) Sticky resistant, (d) Heat aging resistant

图 2. 2#制品外观试验前后对比。(a) 耐刮擦, (b) 耐光照, (c) 耐发粘, (d) 耐热老化

Table 5. Two samples four emission test results comparison

表 5. 两种制品散发四项测试结果对比

测试项目	限定值	1#	2#
气味	4.0 级	5	4.0
总碳	≤40 μgC/g	16.7	1.3
甲醛	≤3 mg/Kg	0.068	0.042
冷凝	≤1.5 mg	0.98	0.25

Table 6. Two samples VOC test results comparison
表 6. 两种制品 VOC 测试结果对比

编号	苯	甲苯	二甲苯	乙苯	苯乙烯	甲醛	乙醛	丙烯醛
1#	1.7	2.4	97.2	59.8	1.5	30.5	139.5	N.D
2#	1.7	5.5	0.8	1.1	0.8	7.7	36.7	N.D
标准	≤30	≤60	≤60	≤50	≤50	≤100	≤50	≤20

4. 结论

本文基于汽车内饰常用的改性聚丙烯 PP/PE-TD20 材料, 将 5%的页岩蛋白石粉替换 5%的滑石粉, 并对这两种材料进行对比研究。研究表明新材料的物理性能和外观试验检测均满足客户试验标准要求, 同时散发四项和 VOC 检测数值明显降低, 说明 PP/EP-MD20 是一种健康环保低 VOC 改性聚丙烯汽车内饰材料, 可进一步推广应用。

参考文献

- [1] 陈小开, 罗会龙, 程赫明. 汽车室内空气品质的研究进展[J]. 制冷与空调, 2014, 28(5): 615-618.
- [2] 叶盛基. 关注车内空气质量, 保护乘员健康安[J]. 汽车与安全, 2016(6): 36-39.
- [3] 陆佳俊, 李晓东. 轿车内甲醛污染及对司机健康的影响[J]. 交通医学, 2010(24): 490-492.
- [4] 董文茂. 车内空气治检行业将迎来标准化契机[J]. 环境, 2006(11): 84-86.
- [5] 高. 车内空气质量标准国内尚无车主维权难[J]. 化学分析计量, 2009(6): 77.
- [6] 王春娥. 《乘用车内空气质量评价指南》标准发布[J]. 中国标准导报, 2012(1): 51.
- [7] 康鹏, 金滢, 蔡涛. 聚丙烯中挥发性有机物释放行为的研究[J]. 合成树脂及塑料, 2010, 27(1): 60-63.
- [8] 宋美丽, 孙亚楠, 刘志芳, 等. 聚丙烯制品气味来源及控制措施研究进展[J]. 宁夏工程技术, 2013(12): 181-185.
- [9] 徐国平. 低气味聚丙烯改性料的研制[J]. 工程塑料应用, 2011, 39(1): 58-60.