

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2021.03.007

PC/ASA 合金材料气味和散发性能

吴玥¹, 蒋晓峰², 周中玉², 周霆²

(1. 一汽-大众汽车有限公司, 长春 130000; 2. 上海锦湖日丽塑料有限公司, 上海 200000)

摘要:采用熔融共混法制备了聚碳酸酯(PC)/丙烯腈-苯乙烯-丙烯酸酯(ASA)合金,利用气相色谱-质谱分析手段考察了PC与ASA质量比、气味吸附剂和气味遮蔽剂的添加量以及相对真空度对PC/ASA合金气味和总挥发性有机物(TVOC)的影响。结果表明,随着PC含量、吸附剂添加量和相对真空度的增加,PC/ASA合金的气味强度和TVOC降低;添加遮蔽剂可以改善气味强度,TVOC却不断增加。当PC/ASA质量比为70/30、相对真空度为-0.09 MPa、气味吸附剂添加量为PC/ASA总质量的2%时,PC/ASA合金的气味强度达到3.2级,TVOC比纯PC/ASA合金下降了25.3%。

关键词:聚碳酸酯;丙烯腈-苯乙烯-丙烯酸酯;合金;气味;总挥发性有机物;吸附剂;遮蔽剂

中图分类号: TQ322.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2021)03-0038-04

Odor and Volatile Properties of PC/ASA Alloys

Wu Yue¹, Jiang Xiaofeng², Zhou Zhongyu², Zhou Ting²

(1. Faw-Volkswagen Automotive Co. Ltd., Changchun 130000, China; 2. Shanghai Kumho-Sunny Plastics Co. Ltd., Shanghai 200000, China)

Abstract: Polycarbonate (PC) / acrylonitrile-styrene-acrylate (ASA) alloys were prepared by melt blending. The effects of mass ratio of PC and ASA, addition of adsorbent, addition of masking agent and relative vacuum degree on the odor and total volatile organic compounds (TVOC) of the PC / ASA alloys were studied by the gas chromatography-mass spectrometry analysis. The results show that with the increasing of the content of PC, addition of adsorbent and relative vacuum degree, the odor and the TVOC of PC / ASA alloys decrease. With increasing the addition of masking agent, the odor is improved and the TVOC increases. When the mass ratio of PC and ASA is 70 / 30, the relative vacuum degree is -0.09 MPa and the addition of adsorbent is 2% of PC / ASA total mass, the odor intensity of PC / ASA alloy achieves grade 3.2, and the TVOC is 25.3% lower than that of neat PC / ASA alloy.

Keywords: polycarbonate; acrylonitrile-styrene-acrylate; alloy; odor; total volatile organic compounds; adsorbent; masking agent

聚碳酸酯(PC)/丙烯腈-苯乙烯-丙烯酸酯(ASA)合金是一种重要的工程塑料合金,其结合了两种材料的优异特性,具有易加工、韧性好、耐应力开裂、耐候性优良等优点,广泛应用于汽车及其它行业^[1-4]。随着人们环保和健康意识的不断提升,车内空气质量越来越受到关注和重视,我国也已于2012年实施了国家标准《乘用车内空气质量评价指南》(GB/T 27630-2011),因此环保、绿色、健康的汽车内饰塑料件成为了未来的发展趋势。塑料制品产生气味和挥发性有机物(VOC)的主要原因是聚合物材料在使用过程中受到光照、潮湿、高温等条件的影

响,会释放出来自短链低聚物、溶剂或加工助剂的挥发性有机气体^[5]。这些挥发性气体不仅具有难闻的气味,造成车内环境的恶化,而且还会危害车内人员健康。因此,开发具有低气味的塑料材料具有十分重要的现实意义。

目前,国内外研究人员已经针对如何降低聚合物材料的气味进行了大量的研究工作,其中一些研究通过改进合成工艺的方法来实现,还有一些研究通过向材料中添加遮蔽剂或吸附剂来实现产品气味的改善^[6-12]。而针对PC/ASA气味和VOC改善的研究工作还较少,刘杨等^[13]发现加入适量的抗氧化剂

通信作者: 周中玉, 硕士, 主要研究方向为工程塑料改性 E-mail: zyzhou@kumhosunny.com

收稿日期: 2021-01-06

引用格式: 吴玥, 蒋晓峰, 周中玉, 等. PC/ASA 合金材料气味和散发性能 [J]. 工程塑料应用, 2021, 49(3): 38-41, 46.

Wu Yue, Jiang Xiaofeng, Zhou Zhongyu, et al. Odor and volatile properties of PC / ASA alloys[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(3): 38-41, 46.

和润滑剂能够降低 PC/ASA 合金的 VOC,减小螺杆转速和施加真空也有利于 VOC 的降低。大部分研究基本集中在专利申请方面^[14-15],而且以上的研究工作没有从根本上解决合金气味和 VOC 偏高的问题。

笔者通过熔融共混方法制备了 PC/ASA 合金,选择不同质量比的 PC/ASA、不同添加量的气味吸附剂和气味遮蔽剂以及不同相对真空度,研究这些因素对 PC/ASA 气味和 VOC 的影响,使 PC/ASA 的气味和 VOC 从根本上得以大幅降低,进而制备出低气味、低散发的 PC/ASA 合金。

1 实验部分

1.1 主要原料

PC 树脂: L1250Y,日本帝人公司;

ASA 胶粉: XC500,韩国锦湖石化公司;

苯乙烯-丙烯腈 (SAN) 树脂: SAN326,韩国锦湖石化公司;

气味吸附剂: XC01,多孔结构、具有螯合反应活性,白色,马鞍山科立化工科技有限公司;

气味遮蔽剂: 851,美国 Adhesive(Mc) 化学品助剂公司;

抗氧剂 1010、抗氧剂 168: 德国巴斯夫公司。

1.2 主要仪器与设备

高速混合机: H-5 型,连云港白熊集团;

双螺杆挤出机: CET35 型,长径比为 44:1,科倍隆(南京)机械有限公司;

塑料注射成型机: JM138Ai-svp/2 型,震雄机器厂有限公司;

顶空进样器: 7697A Headspace sampler 型,安捷伦科技有限公司;

气相色谱仪: 7890A GC-system 型,安捷伦科技有限公司;

质谱仪: inert MSD with triple-detector 型,安捷伦科技有限公司。

1.3 试样制备

首先将 ASA 胶粉和 SAN 树脂按照 1:1 的质量比在高速混合机中混合后,在同向双螺杆挤出机上熔融挤出造粒制备 ASA,然后将 ASA、PC 与气味吸附剂(或气味遮蔽剂)和抗氧剂按照一定比例混合均匀,在同向双螺杆挤出机上熔融挤出造粒,具体配方见表 1。挤出机温度为 200~250℃,螺杆转速为 350 r/min,相对真空度为 -0.09 MPa;将所得粒料在 100℃下干燥 4 h,注塑成样板

(140 mm×90 mm×3 mm),其中,注塑温度为 250℃,注塑压力为 80 MPa,成型周期为 50 s。

表 1 PC/ASA 合金中各组分用量 g

编号	PC	ASA	气味吸附剂	气味遮蔽剂
1	100	900	0	0
2	300	700	0	0
3	500	500	0	0
4	700	300	0	0
5	900	100	0	0
6	700	300	5	0
7	700	300	10	0
8	700	300	20	0
9	700	300	30	0
10	700	300	40	0
11	700	300	0	5
12	700	300	0	10
13	700	300	0	20
14	700	300	0	30
15	700	300	0	40

注:抗氧剂 1010 和抗氧剂 168 的用量均为 2 g。

1.4 测试与表征

气味强度评级按大众企业标准 PV3900:2000 进行,容器体积 1 L,样品体积 (50±5) cm³;处理条件为温度 (80±2)℃,时间 (120±10) min;气味强度评判标准分为 1~6 级,具体评级标准见表 2,最后气味强度评级为 5 人给出的评分等级的平均值。

表 2 气味强度评级标准

气味强度 / 级	描述
1	不易感觉到
2	可感觉到(轻微)但不刺鼻
3	可明显感觉到(强烈)但不刺鼻
4	感觉到明显难闻刺鼻性气味
5	感觉到强烈刺激性、非常刺鼻的气味
6	不可忍受

散发性能按大众企业标准 PV3341:1995 检测,通过总挥发性有机物 (TVOC) 表征。

2 结果与讨论

2.1 PC/ASA 配比对 PC/ASA 合金气味和散发性能的影响

图 1 为不同 PC/ASA 的配比对 PC/ASA 合金气味强度和 TVOC 的影响。从图 1 可以看到,合金的气味强度随着 PC 含量的增加而下降,与 PC/ASA 质量比为 10/90 时相比,当 PC/ASA 的质量比为 90/10 时,合金的气味强度从 4.2 级下降到 3.3 级;合金的 TVOC 也随着 PC 含量的增加而降低,与 PC/ASA 质量比为 10/90 时相比,当 PC/ASA 的质量比为 90/10 时,TVOC 从 77.9 μg/m³ 下降到 17.3 μg/m³,下降了 77.8%。

出现以上现象的原因是,ASA 生产过程中,会

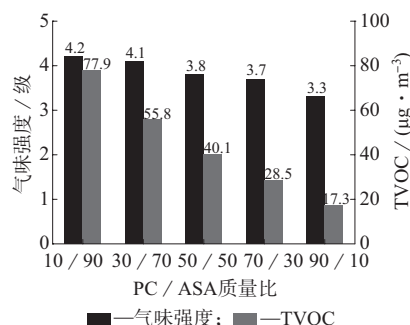


图1 不同 PC/ASA 配比的 PC/ASA 合金气味强度和 TVOC

残留苯乙烯及丙烯腈单体,导致 TVOC 较大,气味也较重;而 PC 无论是光气法或酯交换法,残留单体比较少。因此,PC 含量的上升可以显著降低合金的气味强度和 TVOC。

为了更深入地研究气味吸附剂和气味遮蔽剂对 PC/ASA 合金气味和散发性能的影响,以下实验选用典型的 PC/ASA 质量比为 70/30 的合金作为代表进行深入研究。

2.2 气味吸附剂和气味遮蔽剂对 PC/ASA 合金气味和散发性能的影响

图2为 PC/ASA 合金气味强度和 TVOC 在气味吸附剂不同添加量下的变化值。从图2可以看到,PC/ASA 的气味强度和 TVOC 随着吸附剂添加量的增加先明显下降,然后下降趋势减弱,当吸附剂的添加量达到 2% (相对于 PC/ASA 总质量的百分数,下同) 时,合金的气味强度从未添加吸附剂时的 3.7 级下降到 3.2 级,TVOC 从 $28.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 下降到 $21.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$,下降了 25.3%;当吸附剂的添加量进一步增加到 5% 时,气味强度下降到 3.1 级,TVOC 降低到 $20.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$,对合金的气味和 TVOC 没有明显的改善。

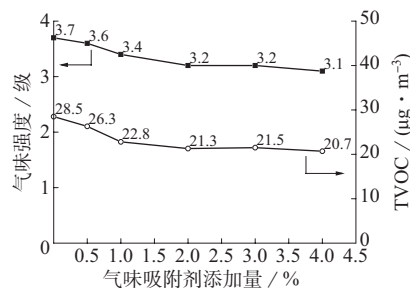


图2 不同气味吸附剂添加量的 PC/ASA 合金气味强度和 TVOC

这主要是由于,气味吸附剂是一种具有多微孔骨架结构的化学吸附剂,多孔骨架中有多种亚纳米大小的通道和空穴,具有很强的物理吸附能力,能够先将合金中的气味小分子通过范德华力吸附到表面和空穴中;吸附剂中的活性物质具有螯合分解反应

活性,能够与被吸附的气味小分子进行螯合分解反应形成稳定的结构,使其不易逃脱。因此吸附剂加入到 PC/ASA 合金中后,抑制了合金中的低分子物质的挥发能力,降低了挥发物的总量,从而有效改善 PC/ASA 的气味强度和 TVOC^[8]。但是,当添加的吸附剂到达一定量后,继续增大添加量,吸附剂容易发生团聚,其吸附能力达到饱和,无法继续提高改善效果。

图3为 PC/ASA 合金气味强度和 TVOC 在气味遮蔽剂不同添加量下的变化值。从图3可以看到,PC/ASA 的气味强度随着遮蔽剂添加量的增加先逐渐下降,最后趋于不变,而合金的 TVOC 随着遮蔽剂添加量的增加逐渐升高,当遮蔽剂的添加量达到 1% 时,合金的气味强度从未添加遮蔽剂时的 3.7 级下降到 3.2 级,TVOC 从 $28.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 上升到 $38.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$,上升了 36.5%;当遮蔽剂的添加量进一步增加到 5% 时,气味强度下降到 3.1 级,对合金的气味没有明显的改善,TVOC 上升到 $85.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$,达到未添加遮蔽剂时的近 3 倍。

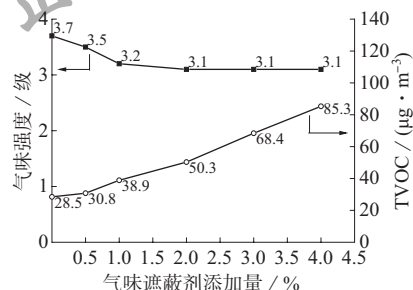


图3 不同气味遮蔽剂添加量的 PC/ASA 合金气味强度和 TVOC

这是因为气味遮蔽剂是一种具有香精成分的遮蔽剂,可以起到一定的气味遮蔽效果,对合金的气味具有一定的改善效果;当添加的遮蔽剂到达一定量后,继续增大添加量,其改善能力达到饱和,无法继续提高改善气味的效果。而由于香精本身属于小分子物质,会影响合金的 TVOC,因此导致合金的 TVOC 随着遮蔽剂添加量的提高而逐渐上升。

2.3 相对真空度对 PC/ASA 合金气味和散发性能的影响

图4为不同相对真空度对 PC/ASA 合金气味强度和 TVOC 的影响。从图4可以发现,当 PC/ASA 的质量比为 70/30、不添加气味吸附剂或遮蔽剂时,随着挤出造粒过程中的相对真空度的不断增加,PC/ASA 合金的气味强度随之降低,TVOC 明显得到改善,当相对真空度从 -0.05 MPa 提高到 -0.08 MPa 时,气味强度从 4.3 级下降到 3.8 级,

TVOC 从 $54.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 下降到 $31.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 下降了 42.6%; 当相对真空度进一步升高时, 其对气味强度和 TVOC 的改善不明显, 相对真空度为 -0.09 MPa 时, 气味强度降低到 3.7 级, TVOC 降低到 $28.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 较相对真空度为 -0.05 MPa 时下降了 47.7%。这主要是由于在 PC/ASA 挤出造粒过程中, 螺杆的剪切加速了熔体界面的更新, 促进熔体中的气味小分子气泡的成核与增长, 同时由于负压的存在导致气味小分子在螺槽内已经达到过饱和状态, 使气泡发生破裂, 从而使气味小分子熔体得到释放^[16]; 另外, 负压会大幅降低熔体对气味小分子的吸附能力, 进而使大量气味小分子被抽提并脱除。因此真空的存在可以有效脱除熔体中的气味小分子, 从而改善 PC/ASA 合金的气味和散发性能。但是随着相对真空度的增加, 挤出机的机筒内气体压力逐渐趋于极限, 熔体对气味小分子的吸附量也趋于恒定, 使吸附-解吸附过程达到了新的平衡, 气味小分子的脱除效率降低。

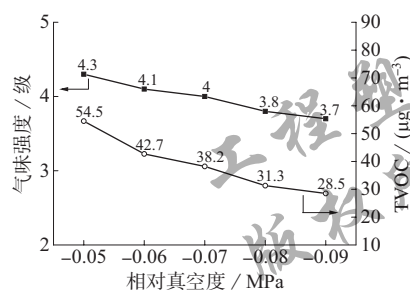


图4 不同相对真空度的 PC/ASA 合金气味强度和 TVOC

3 结论

(1) PC/ASA 合金的气味和 TVOC 随着 PC 含量的增加而降低, 与 PC/ASA 质量比为 10/90 时相比, 当 PC/ASA 质量比为 90/10 时, 合金的气味强度下降到 3.3 级, TVOC 下降了 77.8%。

(2) 随着气味吸附剂添加量的增加, PC/ASA 合金气味强度和 TVOC 显著下降, 当吸附剂的添加量达到 2% 时, 合金的气味强度下降到 3.2 级, TVOC 下降了 25.3%; 随着气味遮蔽剂添加量的增加, PC/ASA 合金气味强度下降, TVOC 逐渐升高, 当遮蔽剂的添加量达到 1% 时, 合金的气味强度下降到 3.2 级, 与未加遮蔽剂时相比 TVOC 上升了 36.5%。

(3) 随着相对真空度的增加, PC/ASA 合金气味强度和 TVOC 逐渐降低, 当相对真空度达到 -0.08 MPa 后, 合金的气味强度和 TVOC 的降低幅度变小。

参考文献

- [1] 刘俊威, 高山俊, 沈春晖. ASA 树脂的合成及 PC/ASA 合金的研究现状 [J]. 中国塑料, 2017, 31(2):8-16.
Liu Junwei, Gao Shanjun, Shen Chunhui. A review on preparation of ASA resin and its alloys with PC[J]. China Plastics, 2017, 31(2):8-16.
- [2] 刘俊威, 高山俊, 沈春晖, 等. 硅-磷复配阻燃剂对聚碳酸酯/ASA 复合材料阻燃性能及动态力学性能的影响 [J]. 复合材料学报, 2018, 35(11):150-160.
Liu Junwei, Gao Shanjun, Shen Chunhui, et al. Flame-retardation synergism and dynamic mechanical properties of polycarbonate/ASA composites modified by silicon and organo-phosphate containing flame retardants[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2018, 35(11):150-160.
- [3] 孙东立, 林润雄. 不同核壳比 ASA 对 PC/ASA 合金性能的影响 [J]. 橡塑技术与装备, 2018, 44(8):48-51.
Sun Dongli, Lin Runxiong. Effect of ASA with different core-shell ratios on the properties of PC/ASA alloy[J]. China Rubber/Plastics Technology and Equipment, 2018, 44(8):48-51.
- [4] 周中玉, 李强, 罗明华. 注塑工艺对 PC/ASA 合金光泽度的影响 [J]. 工程塑料应用, 2017, 45(3):82-85.
Zhou Zhongyu, Li Qiang, Luo Minghua. Effect of injection process on gloss of PC/ASA alloy[J]. Engineering Plastics Application, 2017, 45(3):82-85.
- [5] 刘垚均, 张营, 达伟伟. 车内空气质量开发与管控方式的研究 [J]. 汽车实用技术, 2020(2):100-101.
Liu Yaojun, Zhang Ying, Da Weiwei. Research on the method of air quality development and control in the vehicle[J]. Automobile Applied Technology, 2020(2):100-101.
- [6] Villberg K, Veijanen A, Gustafsson I, et al. Analysis of odor and taste problems in high-density polyethylene[J]. Journal of Chromatography A, 1997, 791(1-2):213-219.
- [7] Reingruber E, Reussner J, Sauer C, et al. Studies on the emission behavior of polypropylene by gas chromatography/mass spectrometry with static headspace or thermodesorption[J]. Journal of Chromatography A, 2011, 1218(21):3326-3331.
- [8] 陈晓东, 刘小林. 低气味、低散发 PC/ABS 合金的研究 [J]. 中国塑料, 2018, 32(8):72-78.
Chen Xiaodong, Liu Xiaolin. Study on PC/ABS alloys with low odor volatile organic compounds content[J]. China Plastics, 2018, 32(8):72-78.
- [9] 李应平, 郑化安, 王小宪, 等. 车用聚丙烯改性材料气味控制技术进展 [J]. 工程塑料应用, 2016, 44(6):124-127.
Li Yingping, Zhen Huaan, Wang Xiaoxian, et al. Progresses in control technology for volatile organic compounds in modified polypropylene for vehicle[J]. Engineering Plastics Application, 2016, 44(6):124-127.
- [10] 黄兴宇, 陈婧, 安峻莹, 等. 不同哑光剂和除味剂对车用 PC/ABS 合金性能的影响 [J]. 工程塑料应用, 2018, 46(3):132-137.

- Plastics Application, 2019, 47(5):21-26.
- [8] Thomason J L. Influence of fibre length and concentration on the properties of glass fibre-reinforced polypropylene:1.Tensile and flexural modulus[J]. Composites Part A:Applied Science and Manufacturing, 1996, 27(6):477-484.
- [9] Thomason J L. Influence of fibre length and concentration on the properties of glass fibre-reinforced polypropylene:2. Thermal properties[J]. Composites Part A:Applied Science and Manufacturing, 1996, 27(7):555-565.
- [10] Thomason J L. Influence of fibre length and concentration on the properties of glass fibre-reinforced polypropylene:3.Strength and strain at failure[J]. Composites Part A:Applied Science and Manufacturing, 1996, 27(11):1 075-1 084.
- [11] Fu Xiang, He Bobing, Chen Xian. Effects of compatibilizers on mechanical properties of long glass fiber-reinforced polypropylene[J]. Journal of Reinforced Plastics & Composites, 2010, 29(6):936-949.
- [12] 周武雷,潘惠平,张道海,等. DCP对长玻纤增强聚丙烯复合材料性能的影响[J]. 塑料, 2015, 44(3):45-47.
Zhou Wulei, Pan Huiping, Zhang Daohai, et al. Effect of DCP on properties of long glass fibers reinforced polypropylene composite[J]. Plastics, 2015, 44(3):45-47.
- [13] 张峰,吴斌,张凯舟,等. 注塑温度对长玻纤增强聚丙烯复合材料性能的影响[J]. 塑料, 2012, 41(6):60-62.
Zhang Feng, Wu Bin, Zhang Kaizhou, et al. Effect of injection temperature on tensile strength of long glass fiber reinforced PP[J]. Plastics, 2012, 41(6):60-62.
- [14] 谢孝勋,孙晨霜,黄诚珑,等. LFT-G用玻璃纤维工艺性及其复合材料性能的评估[J]. 玻璃纤维, 2016(5):23-25.
Xie Xiaoxun, Sun Chenshuang, Huang Chenglong, et al. Evaluation of processability and composite properties of glass fibers for LFT-G[J]. Fiber Glass, 2016(5):23-25.
- [15] Thomason J L. The production and properties of injection molded long fiber PP with high fiber content:OC Technical Report 04-T-73[R]. Toledo:Owenscorning, 1996.
- [16] Hamada H, Fujihara K, Harada A. The influence of sizing condition on bending properties of continuous glass fiber reinforced polypropylene composites[J]. Composites Part A:Applied Science and Manufacturing, 2000, 31(9):979-990.
- [17] Lopes P E, Sousa J A. Influence of interphase characteristics on mechanical properties of polypropylene/glass fiber composites with PP-g-MAH interfacial compatibilizer[J]. Polimeros, 1999, 9(4):1359-1365.
- [18] 姚国英,张英强,白欣晔. 大分子增容剂对GFPP体系性能和形态结构的影响[J]. 上海应用技术学院报:自然科学版, 2008, 8(3):165-168.
Yao Guoying, Zhang Yingqiang, Bai Xinye. The influence of macrocompatibilizer on the properties of GFPP composites[J]. Journal of Shanghai Institute of Technology:Natural Science, 2008, 8(3):165-168.

(上接第41页)

- Huang Xingyu, Chen Jing, An Junying, et al. Effects of different matting agents and deodorants on properties of automotive PC / ABS alloy[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(3):132-137.
- [11] 李炜. 低气味ABS树脂制备工艺研究[J]. 化工生产与技术, 2019, 25(3):26-29.
Li Wei. Process research on low odor ABS resin[J]. Chemical Production and Technology, 2019, 25(3):26-29.
- [12] 李永华,魏丽娟,王益波. 低气味/低VOC含量绿色环保ABS树脂制备[J]. 中国塑料, 2019, 33(6):24-30.
Li Yonghua, Wei Lijuan, Wang Yibo. Preparation of ecologically friendly ABS resin with low odor / low VOC[J]. China Plastics, 2019, 33(6):24-30.
- [13] 刘杨,曹贤武. PC/ASA合金VOC含量来源分析及影响因素研究[J]. 塑料工业, 2018, 46(3):24-28.
Liu Yang, Cao Xianwu. Study on source and influence factors of VOC content of PC / ASA alloy[J]. China Plastics Industry, 2018, 46(3):24-28.
- [14] 付金鹏,王帅,陈永东,等. 一种低气味、高抗冲PC/ASA共混材料及其制备方法:CN103740081A[P]. 2014-04-23.
Fu Jinpeng, Wang Shuai, Chen Yongdong, et al. A low-odor and high-impact PC / ASA blending material and its preparation: CN103740081A[P]. 2014-04-23.
- [15] 陈腾渊,潘志军,黄雄关,等. 低气味高耐候ASA/PC/PETG合金材料及其制备方法:CN106751327A[P]. 2017-05-31.
Chen Tengyuan, Pan Zhijun, Huang Xiongguan, et al. A low odor and high weather resistance ASA / PC / PETG alloy material and its preparation:CN106751327A[P]. 2017-05-31.
- [16] 奥尔布莱克 R J. 聚合物脱挥[M]. 北京:化学工业出版社, 2005.
Albalak R J. Polymer devolatilization[M]. Beijing:Chemical Industry Press, 2005.