

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2017.11.011

真空级数对 PC/ABS 合金力学性能的影响

陈晓东^{1,2}

(1. 中煤科工集团重庆研究院有限公司, 重庆 400037; 2. 重庆科聚孚工程塑料有限责任公司, 重庆 401332)

摘要: 针对在聚碳酸酯 (PC)/丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料 (ABS) 合金材料加工生产前必须对原材料进行较长时间的预烘干处理而导致的能耗成本高问题, 采用双排气挤出机通过熔融共混法制备了 PC/ABS 合金, 研究了预烘干原料以及真空级数对合金材料力学性能的影响, 并对各种条件下所得材料气味等级做出评价。结果表明, 预烘干原料对材料力学性能的提高幅度较增加真空级数的小; 真空级数的增加对材料的缺口冲击强度有明显提升, 提升幅度最高可达 12.3%。采用合理的 2 级真空组合方式, 在不需要预烘干原料的条件下, 可以降低 PC/ABS 合金的生产成本, 而制得的合金材料力学性能和气味等级与传统方法 (预烘干原料+1 级真空) 相当, 满足客户需求。随着真空级数的增加, 合金材料气味变小, 可制备更加环保的 PC/ABS 合金材料。

关键词: 聚碳酸酯; 丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料; 合金; 真空; 预烘干原料; 成本; 力学性能; 气味等级

中图分类号: TQ320.66 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2017)11-0055-05

Effects of Vacuum Levels on Mechanical Properties of PC/ABS Alloy

Chen Xiaodong^{1,2}

(1. Chongqing Research Institute of China Coal Technology & Engineering Group Corp., Chongqing 400037, China;

2. Chongqing Copolyforce Engineering Plastics Co., Ltd., Chongqing 401332, China)

Abstract: According to the problem that long time pre-drying of raw materials before processing of PC/ABS alloy leads to high cost and energy consumption, PC/ABS alloys were prepared by melt blending method through a extruder with two vents and the effects of the pre-drying of raw materials and the vacuum levels on mechanical properties and odor levels of the alloy were studied and assessed. The results show that the influences of pre-drying of raw materials is not as great as increasing vacuum levels on the improvement of mechanical properties of the alloy. The increase of vacuum levels can obviously increase the notched impact strength of the alloy by 12.3% furthest. To adopt a reasonable combination of two-stage vacuum production, the pre-drying of raw materials doesn't be need, in this way, the production costs can be reduced, and the mechanical properties and odor levels of the alloy can be kept at the same level as the alloy produced by traditional methods (pre-drying of raw materials and one-stage vacuum), which can meet the requirements of users. With the increase of vacuum levels, the odor of alloy material becomes smaller, and the more environment-friendly PC/ABS alloy can be prepared.

Keywords: PC; ABS; alloy; vacuum; pre-drying of raw material; cost; mechanical property; odor level

聚碳酸酯 (PC) 具有优异的力学性能、电性能和耐热稳定性, 丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料 (ABS) 具有优良的加工性能, PC/ABS 合金综合了两者的优势, 提高了 ABS 的拉伸强度和耐热性, 降低了 PC 熔体黏度, 改善了加工性能, 降低了制品内应力和冲击强度随制品厚度变化的敏感性, 广泛应用于汽车、建材和电子工业等领域^[1-2]。

PC 原料易吸潮, 在加工过程中受热时其分子链易发生降解, 影响合金性能; 而 ABS 和 PC 原料中带来的以及合金加工过程中产生的低分子挥发物不但影响性能, 对环保性也非常不利。通常在 PC/ABS 合金加工生产前必须预烘干原料以去除水分,

同时在加工生产过程中采用真空强制脱挥以去除低分子挥发物, 从而制得性能合格气味较小的合金材料。关于 PC/ABS 合金性能方面的研究很多, 主要从配方设计、原料选型、工艺温度、螺杆转速和螺杆组合等方面分析对性能的影响, 无一例外都要对原料预烘干, 而预烘干原料往往需要较长的时间, 能耗成本高。

笔者通过熔融共混的方法制备 PC/ABS 合金, 研究对比分析预烘干原料与否及不同真空级数变化

联系人: 陈晓东, 工程师, 主要从事改性工程塑料注塑、挤出生产工艺及管理

收稿日期: 2017-08-24

对合金性能的影响,以及上述因素对气味等级的影响,从中找到不需要预烘干原料就能制得与传统工艺性能相当的 PC/ABS 合金产品,从而降低生产能耗成本,其在降低 PC/ABS 合金生产成本方面具有很强的现实意义,并为同类合金材料的实际生产工艺调整提供了一种新的思路。

1 实验部分

1.1 原料

PC: 1220R,三星第一毛织株式会社;

ABS: 727,台湾奇美化工有限公司;

甲基丙烯酸甲酯-丁二烯-苯乙烯塑料(MBS): M701,核壳结构,日本钟渊化学工业公司;

抗氧剂 1010、抗氧剂 168: 瑞士汽巴公司;

润滑剂、硅油: 市售。

1.2 主要设备及仪器

高速混合机: SHR-300 型,张家港亿利机械公司;

干燥机: DHD-600 型,广东信益电热有限公司;

同向双螺杆挤出机: TSE-75A 型,南京瑞亚弗斯特高聚物装备有限公司;

塑料成型精密注射机: SZ-90 型,广东东华机械有限公司;

微机控制电子万能试验机: CMT4204 型,美特斯工业系统(中国)有限公司;

塑料摆锤冲击试验机: ZBC1400-B 型,美特斯工业系统(中国)有限公司;

扫描电子显微镜(SEM): JSM-6460LV 型,日本电子株式会社。

1.3 试样制备

将 PC 和 ABS 在 100℃ 下预烘干 4 h,预烘干前 PC 和 ABS 的水分含量分别为 0.1% 和 0.12%,预烘干后测得水分含量分别为 0.04% 和 0.05%。根据表 1 所示配方称取 PC, ABS 及相容剂 MBS 和其它助剂,按预烘干和未烘干两种状态将各种物料加入高速混合机中混合均匀,然后在双螺杆挤出机中按无真空、1 级真空、2 级真空 3 种条件熔融共混、挤出造粒,制得 6 种粒料。挤出机各段温度从加料口到机头依次为 220,230,240,250,250,250,250,240,230,230℃,螺杆转速 420 r/min,真空度 0.041 MPa。采用的螺杆组合如表 2 所示。通过适当提高挤出机 1~4 区温度(比传统设置温度均提高 10℃),同时调整螺杆塑化段和均化段组合并在塑化熔融段适当增加 90° 错列角剪切元件,提高了物料的熔融和分散程度^[3],保证了物料在到达第 1 排气口时完全熔融,不至于将颗粒物料抽出;而在均化段适当增加剪切元件形成强剪切螺杆组合,可有利于提高 PC/ABS 合金材料的力学性能^[4]。

将所得粒料在 100℃ 下干燥 4 h,注塑成标准待测试样,注塑机温度从加料段到喷嘴依次设定为 200,250,250,245℃,注射压力 (80±5) MPa,成型周期 50 s。

表 1 PC/ABS 合金各组分的用量

试样编号	PC	ABS
1 [#]	35	65
2 [#]	50	50
3 [#]	65	35

注: 相容剂 MBS 用量均为 2 份,抗氧剂用量均为 0.5 份

表 2 螺杆组合形式

加料段	塑化段	第 1 处排气段	均化段	第 2 处排气段	输送段	螺杆总长/mm
56, 96×2 ^① , 72×2	56×3, K96×45° ^② , K56×45°, 72, K56×45°, K56×90°, K56×90°, 56, K56×60°, K56×90°	28L ^③ , 96×2, 72	56×2, K56×45°, K56×45°, K56L ^④ ×45°, 72, 56, K56×45°, K56×60°, K56×90°, 56×2, K56×45°, K56×45°, K56×60°	28L, 96×2	72×4, 56×2	2888

注: ① 96×2 表示输送元件数量为 2 个,螺纹长度为 96 mm; ② K96×45° 表示剪切元件长度为 96 mm,捏合片错列角呈 45° 排列; ③ L 表示反螺纹元件; ④ K56L 表示反剪切元件; 其余类似。

1.4 测试与表征

拉伸强度按 GB/T 1040.2-2006 测试,拉伸速率 50 mm/min;

缺口冲击强度按 GB/T 1843-2008 测试,试样缺口为 A 型;

弯曲性能按 GB/T 9341-2008 测试,测试速率为 2 mm/min;

用 SEM 对喷金处理后的试样冲击断面形貌进行观察、拍照,扫描电压 20 kV;

气味等级按 VS-01.00-T-14004-A1-2016《长安汽车车内非金属材料气味试验规范》测试,测试瓶大小 1 L,取料 50 g,测试条件 1 类,将样料置于密闭测试瓶中在烘箱温度 (65±2)℃ 下保持 (2±0.2) h,取出冷却到 (30±2)℃ 进行嗅辨。

2 结果与讨论

2.1 真空级数及预烘干原料对 PC/ABS 合金材料力学性能的影响

在 PC/ABS 合金生产过程中采用了预烘干和

未烘干两种原料干燥形式,同时采用了无真空、1级真空、2级真空3种真空条件,分别用真空级数0级,1级和2级表示:真空级数0级是指螺筒两处排气口均对空排气;真空级数1级是指第1处排气口对空排气,第2处排气口真空强制脱挥;真空级数2级是指两处排气口均真空强制脱挥。在实验过程中笔者发现几种实验条件对生产进程和粒料的外观有比较大的影响,无真空(指对空排气)时易断条、料条表面毛糙、颗粒截面有细小的蜂窝孔;而2级真空所得物料的外观最好,光滑、密实。PC/ABS合金有三相:PC相、SAN相、聚丁二烯相,相界面层的结构、厚度及其粘接强度决定着材料的力学性能^[5]。PC、ABS原料中残留的单体、乳化剂、相容剂以及PC/ABS合金加工中的润滑剂和ABS橡胶组分剪切分解是挥发性有机化合物(VOC)的重要来源,低分子挥发物的存在使组分相界面粘结力下降,从而影响力学性能。这些低分子挥发物和水汽必须通过挤出机的排气口排出,其中苯类物质还是重点监控对象^[6-7],否则会造成材料性能的劣化和生产加工的难以进行。采用真空强制脱挥可以有效实施,而且开设两个排气口的效果要明显优于一个,可大大降低制品的总VOC(TVOC)含量^[8]。

对不同条件下制备的合金材料进行力学性能测试,结果如图1所示。现从真空级数和是否预烘干原料两个方面分析它们对合金材料力学性能的影响。

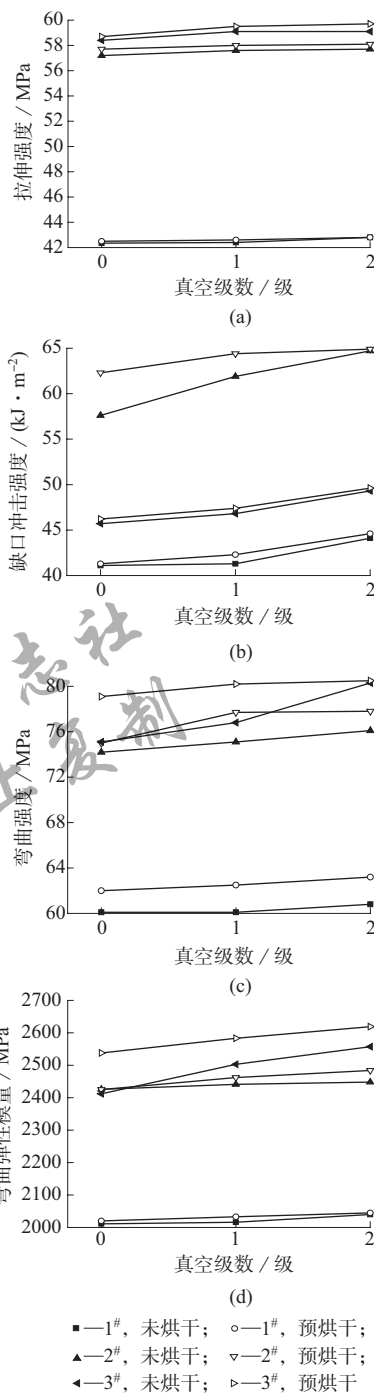
(1) 真空级数的影响。

由图1a可以看出,随着真空级数的增加,拉伸强度的变化幅度很小,仅略有提高,增幅最大的是3[#]试样,在预烘干原料的条件下,采用2级真空比无真空提高1.7%。

图1b表明不论对原料是否预烘干,随着真空级数的增加,各个试样的缺口冲击强度都有不同程度的提高,提升幅度最大的是2[#]试样,在未烘干原料的条件下,采用2级真空比无真空提高12.3%,效果明显。

图1c和图1d表明真空级数增加对试样的弯曲强度和弯曲弹性模量有一定的提升作用,提升幅度最大的是3[#]试样,未烘干原料的条件下,采用2级真空比无真空分别提高6.9%和6%。

上述实验结果表明真空级数增加对合金力学性能的提升是有叠加效应的,尤其是对缺口冲击强度提升最为明显。



a—拉伸强度; b—缺口冲击强度; c—弯曲强度; d—弯曲弹性模量

图1 未烘干和预烘干条件下不同真空级数的PC/ABS合金力学性能

(2) 预烘干原料的影响。

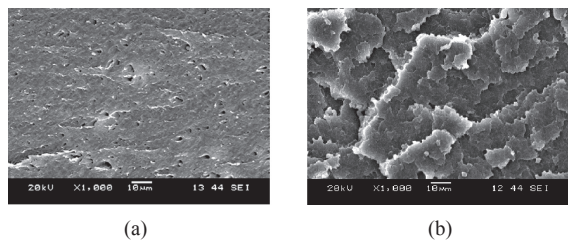
PC因分子中的极性基团及表面吸附作用而具有一定的亲水性,在受热时分子链上的酯键易发生水解反应而劣化性能,因此在挤出和注塑前必须进行彻底干燥^[9]。

由图1可以看出,在预烘干原料的条件下,1[#], 2[#], 3[#]试样各个力学性能总体在未烘干原料之上,说明预烘干原料对力学性能提高有一定的帮助。拉伸

强度提升幅度最大的是 3[#] 试样,2 级真空时采用预烘干原料比未烘干提高 1%; 缺口冲击强度提升幅度最大的是 2[#] 试样,无真空时采用预烘干原料比未烘干提高 8.2%; 弯曲强度和弯曲弹性模量提升幅度最大的是 3[#] 试样,均是无真空时采用预烘干原料比未烘干分别提升 5.3% 和 5.2%。预烘干原料作用主要在于去除水分,避免 PC 水解造成大分子链断裂而使合金性能劣化。由上述分析可以得出在工艺参数和真空状态相同时,挤出造粒前预烘干原料对 PC/ABS 合金力学性能有一定的提升,但效果弱于增加真空级数对力学性能的提升作用,这是因为在熔融状态下熔体包裹的气体和低分子挥发物会向表面迁徙,经过螺杆排气段时更易被强制脱挥。

另外,从图 1b 还可以看出,随着真空级数的增加,预烘干物料和未烘干两种情况下 2[#] 试样的缺口冲击强度差异在逐渐减小,当采用 2 级真空时,两者已非常接近。同样的情况也出现在图 1c 和图 1d 的 3[#] 试样中。这表明随着真空级数的增加,预烘干原料的作用已经变得越来越不明显,这也从另一方面证明了增加真空级数对合金力学性能的提升作用要高于预烘干原料。

图 2 是 2[#] 试样件在两种实验条件下的冲击断面 SEM 照片。从图 2a 可以看出断面有密集的尺寸大小不等的孔洞,有水分造成 PC 大分子链断裂形成的微缺陷缩孔^[10]; 也有空气或低分子挥发物裹挟其中产生的孔洞,因相界面处的束缚力相对薄弱,这种孔洞易在该处形成,从而减弱界面粘结力,综合起来造成力学性能的劣化。图 2b 中的断面密实,少见孔洞,说明水分、空气、低分子挥发物脱出比较彻底,相界面不明显、粘合较好,从而提高了力学性能。



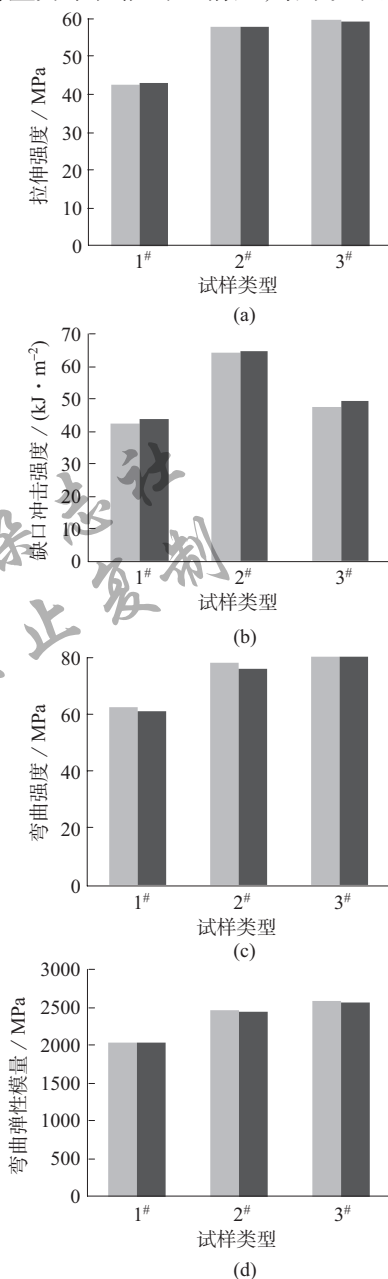
实验条件: a—未烘干无真空; b—预烘干+2 级真空

图 2 不同实验条件下 PC/ABS 合金冲击断面 SEM 照片

2.2 预烘干+1 级真空工艺和未烘干+2 级真空工艺的对比

从上述结果分析可知,预烘干原料对 PC/ABS 合金力学性能的提升作用不如增加真空级数的大,因此探讨了省去传统工艺中预烘干原料步骤以降低

成本的可能性。由于传统工艺一般采用预烘干原料+1 级真空的工艺,因此探讨了由预烘干原料+1 级真空工艺与未烘干原料+2 级真空工艺制得的 PC/ABS 合金力学性能对比情况,结果如图 3 所示。



■—预烘干原料+1级真空; ■—未烘干原料+2级真空

a—拉伸强度; b—缺口冲击强度; c—弯曲强度; d—弯曲弹性模量

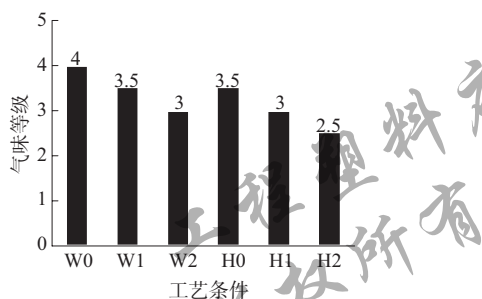
图 3 两种工艺条件下 PC/ABS 合金力学性能

由图 3 可以看出,两种工艺条件下合金的拉伸强度波动范围为 $-0.7\% \sim 0.5\%$, 缺口冲击强度波动范围为 $0.5\% \sim 4.3\%$, 弯曲强度波动范围为 $-2.7\% \sim 0.1\%$, 弯曲弹性模量波动范围为 $-0.6\% \sim 1\%$, 波动范围非常小,可以认为由这两种工艺条件所得合金材料力学性能相当。因此,可以认为不需要预

烘干原料而直接采用2级真空强制脱挥制备的PC/ABS合金材料,性能完全可以达到传统工艺方法的水平,经估算每吨材料可节约能耗人工费用150~200元。

2.3 不同真空级数脱挥对合金材料气味等级的影响

根据挥发性物质发出的气味性质和刺激程度将气味强度评判标准分为1~6级,气味强度可按0.5个单位评估,数字越大气味越刺激、浓度越高。采用人工嗅辩的方法,5人评价,结果差异 ≤ 0.5 。图4是以2#试样料为例进行的气味等级测试评价。由图4可以看出,随着真空级数的增加,材料中VOC含量大幅减少,气味等级明显下降。另外,还可看出由未烘干+2级真空工艺制备的试样气味等级与由预烘干+1级真空工艺制备的相同,说明采用未烘干+2级真空工艺不仅可以节约成本,而且可以达到与传统工艺相当的气味等级水准。



工艺条件 W0, W1, W2, H0, H1, H2 中: W 表示未烘干原料; H 表示预烘干原料; 0, 1, 2 表示真空级数分别为 0 级, 1 级, 2 级

图4 不同工艺条件下2#试样气味等级

3 结论

(1) 预烘干原料和增加真空级数均能对PC/ABS合金材料的力学性能起到提升作用,而后的提升幅度大于前者,尤其是对缺口冲击强度的提高较大,提高幅度最大可达12.3%。

(2) 采用未烘干原料+2级真空工艺所得试样的力学性能和气味等级与传统方法(预烘干原料+1级真空)相当,可以满足客户需求,而能耗人工成本可降低150~200元/t。

(3) 随着真空级数的增加,PC/ABS合金材料的气味等级明显下降。

(4) 实验结果为PC/ABS合金材料生产工艺调整提供了新的思路,对于采用未烘干原料+多级真空工艺制备性能更加优良的合金材料研究提供了借鉴。

参考文献

[1] 周健,徐泽平,杨菁菁,等.改性PC/ABS合金的研究[J].工程塑料应用,2014,42(9):25-29.

Zhou Jian, Xu Zeping, Yang Jingjing, et al. Study of modifying PC / ABS alloy[J]. Engineering Plastics Application, 2014, 42(9):25-29.

[2] 黄金霞,孟凡忠,盛光.国内外PC/ABS合金的生产与研究[J].弹性体,2012,22(1):80-84.

Huang Jinxia, Meng Fanzhong, Sheng Guang. Production and marker of PC / ABS alloy[J]. China Elastomerics, 2012, 22(1):80-84.

[3] 曾建广.螺杆组合对可降解聚碳酸酯合金材料的影响[J].塑料工业,2014,42(7):58-60.

Zeng Jianguang. Effect of screw combination on the biodegradable polycarbonate alloy material[J]. China Plastics Industry, 2014, 42(7):58-60.

[4] 陈健,梁全才,刘小林,等.挤出加工工艺对PC/ABS合金力学性能的影响[J].工程塑料应用,2014,42(2):59-61.

Chen Jian, Liang Quancai, Liu Xiaolin, et al. Effects of extrusion processing technology on mechanical properties of PC / ABS alloy[J]. Engineering Plastics Application, 2014, 42(2):59-61.

[5] 耿孝正.塑料混合及连续混合设备[M].北京:中国轻工业出版社,2008:9-11.

Gen Xiaozheng. Plastics mixture & continuous mixing equipment. [M]. Beijing :China Light Industry Press, 2008:9-11.

[6] 庄梦梦,徐耀宗,刘雪峰,等.车用内饰塑料发展趋势及低VOC改进方法[J].绿色科技,2015(9):320-321.

Zhuang Mengmeng, Xu Yaozong, Liu Xuefeng, et al. The development trend of automotive interior plastics and the improved method of volatile organic compounds(VOC)[J]. Journal of Green Science and Technology, 2015(9):320-321.

[7] 申娟,苏昱.高性能低VOC环保PC/ABS合金材料的制备[J].工程塑料应用,2016,44(4):39-42.

Shen Juan, Su Yu. Preparation of high-performance and low-VOC PC / ABS alloy material with environmental friendly[J]. Engineering Plastics Application, 2016, 44(4):39-42.

[8] 张志强,王大中,叶南魔.双螺杆挤出机的排气原理及在改性ABS中的应用[J].塑料工业,2013,41(12):39-43.

Zhang Zhiqiang, Wang Dazhong, Ye Nanbiao. The exhaust principle of twin-screw extruder and application in modified ABS[J]. China Plastics Industry, 2013, 41(12):39-43.

[9] 孙永峰,王益龙,王瑞妹.聚碳酸酯熔融挤出后的物性变化[J].合成树脂及塑料,2012,29(2):59-61.

Sun Yongfeng, Wang Yilong, Wang Ruishu. Variation in physical properties of polycarbonate after melt extrusion[J]. China Synthetic Resin And Plastics, 2012, 29(2):59-61.

[10] 刘伟,李小明,黄祥明,等.ABS/PC回收再造过程中形成孔洞规律的研究[J].塑料工业,2002,30(6):44-46.

Liu Wei, Li Xiaojing, Huang Xiangming, et al. Law of hole emergence in recycling of ABS / PC[J]. China Plastics Industry, 2002, 30(6):44-46.