

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2016.04.009

高性能低 VOC 环保 PC/ABS 合金材料的制备

申娟^{1,2}, 苏昱^{1,2}

(1. 北京航天试验技术研究所, 北京 530004; 2. 北京航天凯恩化工科技有限公司, 北京 530004)

摘要:以聚碳酸酯(PC)、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料(ABS)为基体树脂,加入聚烯烃弹性体(POE)、抗氧剂及其它助剂共混挤出造粒,制成低挥发性有机化合物(VOC)的环保 PC/ABS 合金材料。在用增韧剂 POE 及抗氧剂对 PC/ABS 体系进行改性的同时,探讨 PC/ABS 基料、增韧剂、抗氧剂对 PC/ABS 合金的力学性能、VOC 及气味等级的影响,从而得到具有高性能、低 VOC、低气味的环保 PC/ABS 合金材料,以期在汽车内饰件等方面得到应用。

关键词:PC/ABS 合金材料;增韧;抗氧剂;低挥发性有机化合物

中图分类号:TQ325.2 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-3539(2016)04-0039-05

Preparation of High-performance and Low-VOC PC/ABS Alloy Material With Environmental Friendly

Shen Juan^{1,2}, Su Yu^{1,2}

(1. Beijing Institute of Aerospace Testing Technology, Beijing 530004, China;

2. Beijing Aerospace Kaien Chemical Engineering Technology Co. Ltd., Beijing 530004, China)

Abstract: Based on polycarbonate (PC), acrylonitrile-butadiene-styrene plastic (ABS) as matrix resin, by adding polyolefin elastomer (POE), antioxidants and other additives blended extrusion granulation, low-volatile organic compounds (VOC) PC / ABS alloy material which is always be friendly to environment was made. With toughening POE and antioxidants for PC / ABS system modified, the impact of PC / ABS binder, plasticizer, antioxidant on mechanical properties, VOC and odor level of PC / ABS alloys was explored. Thereby, a high-performance low-VOC PC / ABS alloy material was obtained in order to get application in the automotive interior.

Keywords: PC / ABS alloy materials; toughening; antioxidants; low volatile organic compounds

近年来,随着汽车行业的迅猛发展,人们对汽车的依赖性越来越强,车内的空气质量与人民生活及健康息息相关。挥发性有机物(VOC)可作为衡量车内有害气体含量的指标也越来越受到人们的关注,而汽车排放 VOC 及气味的来源主要是汽车地毯、仪表板塑料件、车顶毡、座椅和其它装饰时使用的胶水等。近年来,汽车内饰的有机物挥发污染问题引起了世界汽车制造业的高度关注,欧美大多数汽车厂家如宝马、奔驰、奥迪、别克等已经生产并推广了其低 VOC 车型。因此,高性能、低 VOC 环保型内饰部件及其原材料的应用已经成为世界范围内的一种潮流^[1-3]。

聚碳酸酯(PC)和丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料(ABS)可共混而成 PC/ABS 合金塑料,PC/ABS 合金结合了两材料的优异特性,即 ABS 材料的成型性和 PC 的力学性能和耐温、抗紫外线等性质,可广泛应用在汽车内外饰上^[4-10]。

笔者通过对 PC/ABS 合金配方进行分析,探讨 PC/ABS 基料、增韧剂聚烯烃弹性体(POE)、抗氧剂

对 PC/ABS 合金的力学性能、VOC 及气味的影响,从而得到具有高性能低 VOC 低气味的环保 PC/ABS 合金材料。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PC : 1837, 注塑级,德国拜耳公司;
PC : 010, 注塑级,俄罗斯喀山公司;
PC : 1100, 注塑级,韩国乐天石化公司;
PC : 1250Y, 注塑级,日本帝人公司;
PC : 103R, 注塑级,沙比克公司;
ABS : AG15A1, 注塑级,台湾台化公司;
ABS : 121H, 注塑级, LG 甬兴公司;
ABS : DG-417, 注塑级,天津大沽化工有限公司;
ABS : 8391, 注塑级,台湾奇美公司;
ABS : CU-301, 注塑级,日本电气公司;
POE : VI6202, 注塑级,美国埃克森美孚公司;
POE : DF740, 注塑级,日本三井化学公司;

联系人: 申娟,工程师,主要从事改性塑料的研究

收稿日期: 2016-01-30

POE : 8150, 8003, 注塑级, 美国陶氏公司;
 POE : LC170, 注塑级, LG 化学公司;
 抗氧剂: 1010, 1076, 168, 德国巴斯夫公司;
 抗氧剂: BHT, 德国拜耳公司。

1.2 主要设备与仪器

高速混合机: SHR-10A 型, 张家港市恒丰机械厂;
 真空干燥烘箱: PH 型, 南京鑫达干燥臭氧设备厂;

注塑机: 128T 型, 常州豪屹塑化有限公司;
 双螺杆挤出机: SHJ-35 型, 德国 MELCHERS 公司;

复合式冲击试验机: HIT-2492 型, 承德市金健检测设备有限公司;

气质联用仪: 7890A-5975C 型, 美国 Agilent (安捷伦) 科技公司;

万能材料试验机: UTM-1422 型, 承德市金健检测设备有限公司;

热吸附仪: UNITY2TD-100 型, 英国 Markes 国际公司。

1.3 试样制备

PC, ABS 在 100℃ 下烘干 2 h, 加入 POE、抗氧剂等共混挤出造粒, 之后通过注塑机注塑成型, 得到试样样条。

1.4 性能测试

冲击性能测试: 按 ISO 179-2000 进行测试;

拉伸性能测试: 按 ISO 527-2012 进行测试, 拉伸速率为 5 mm/min;

VOC 测试: 将待测产品按照测试标准放入测试袋中, 填充高纯氮气, 转入烘箱, 根据标准设定烘箱温度, 到达规定时间后取出晾置, 通过大气采样仪将待测气体采入 TENAX 管中, 待测。按 VS-01.00-T-14012-A1-2014 进行测试, 袋式法, 袋子大小 10 L, 65℃, 2 h;

气味测试: 按 VS-01.00-T-14004-A1-2014 进行测试, 测试瓶大小 1 L, 2 类。

2 结果讨论

2.1 PC 对 PC/ABS 合金材料性能的影响

为对比出不同牌号 PC 原料对 PC/ABS 合金材料性能的影响, 现固定其它原料为 ABS 121H, POE 8003, 抗氧剂 1010。主料配比为: PC : ABS : POE : 抗氧剂 = 62 : 30 : 7 : 1, 测试 PC/ABS 样品性能, 对其进行对比研究。图 1 ~ 图

4 为不同牌号 PC 对 PC/ABS 合金材料的拉伸强度、缺口冲击强度、VOC 及气味等级的影响。

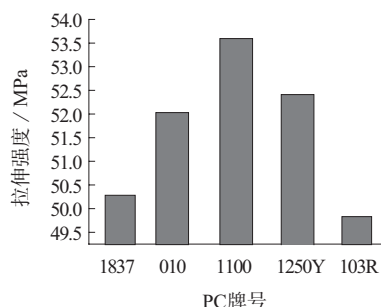


图1 不同牌号 PC 对 PC/ABS 合金材料拉伸强度的影响

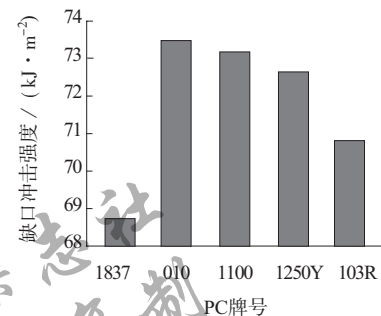


图2 不同牌号 PC 对 PC/ABS 合金材料冲击强度的影响

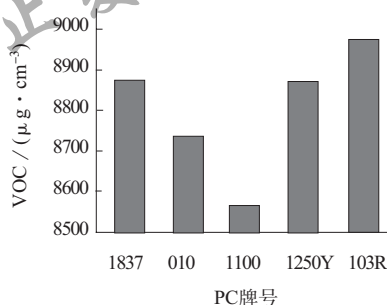


图3 不同牌号 PC 对 PC/ABS 合金材料 VOC 的影响

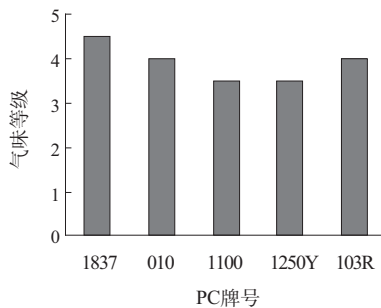


图4 不同牌号 PC 对 PC/ABS 合金材料气味等级的影响

由图 1 ~ 图 4 可看出, 当 PC 为 PC 010 时, 缺口冲击强度最高, 而 PC 1100 具有最高的拉伸强度、VOC 及较低的气味等级。这是因为上述 PC 的合成方法不同, 常用的酯交换法因其原理为双酚 A 与碳酸二苯酯熔融缩聚, 进行酯交换, 在高温减压条件下不断排除苯酚, 提高了反应程度和分子量, 但会存在较多小分子, 导致气味等级较高。综上所述, 选择 PC 1100 作为高性能低 VOC 合金材料的 PC 原料。

2.2 ABS 对 PC/ABS 合金材料性能的影响

通过上述实验,已确定 PC 基料为 PC 1100,固定 PC 选材,探讨不同 ABS 原料对 PC/ABS 合金材料性能的影响,现固定其它原料为 POE 8003,抗氧剂 1010。主料配比为:PC : ABS : POE : 抗氧剂 = 62 : 30 : 7 : 1,测试 PC/ABS 合金材料性能,对其进行对比研究。图 5~图 8 为不同牌号 ABS 对 PC/ABS 合金材料拉伸强度、缺口冲击强度、VOC 及气味等级的影响。

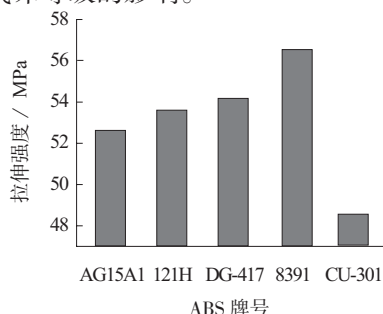


图 5 不同牌号 ABS 对 PC/ABS 合金材料拉伸强度的影响

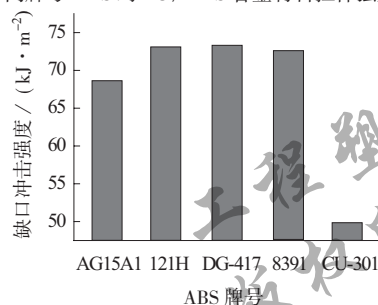


图 6 不同牌号 ABS 对 PC/ABS 合金材料冲击强度的影响

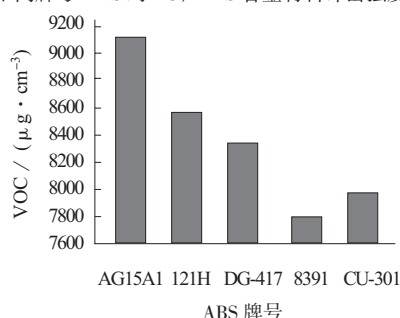


图 7 不同牌号 ABS 对 PC/ABS 合金材料 VOC 的影响

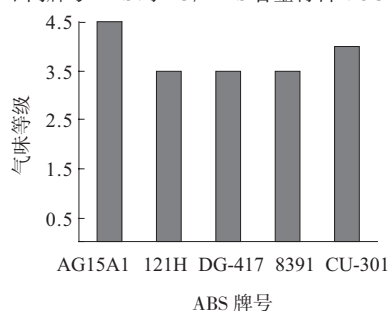


图 8 不同牌号 ABS 对 PC/ABS 合金材料气味等级的影响

由图 5~图 8 可看出,ABS 为 DG-417 时,缺口冲击强度最高,而相较之下 ABS 8391 具有最高的

拉伸强度、VOC 及较低的气味等级。ABS 的 VOC 含量和气味等级是由其中胶含量决定的,胶含量较大时,耐热温度不够,加工过程中易导致分解而产生小分子气体。ABS 8391 的胶含量比较低,所以在保证力学性能的同时也具有较低的 VOC 和气味等级。

2.3 POE 对合金材料性能的影响

通过上述实验,已确定 PC 基料为 PC 1100,ABS 基料为 ABS 8391,探讨不同牌号 POE 对合金性能的影响,现固定抗氧剂 1010。主料配比为 PC : ABS : POE : 抗氧剂 = 62 : 30 : 7 : 1。测试 PC/ABS 合金样品性能,对其进行对比研究。

图 9~图 12 为不同牌号 POE 对 PC/ABS 合金材料拉伸强度、缺口冲击强度、VOC 及气味等级的影响。由图 9~图 12 可看出,POE 为 8003 时,合金材料 VOC 和气味等级最优;POE LC170 具有最高的拉伸强度,但其 VOC 及气味等级较高;相较之下 POE 8150 具有最优的力学性能,而气味性能与 POE 8003 相近,因此选择 POE 8150 作为 POE 基料。

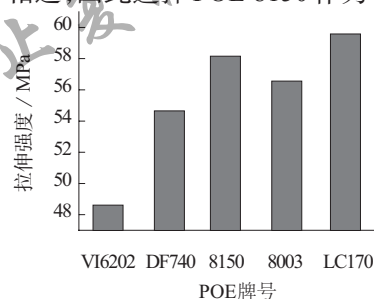


图 9 不同牌号 POE 对 PC/ABS 合金材料拉伸强度的影响

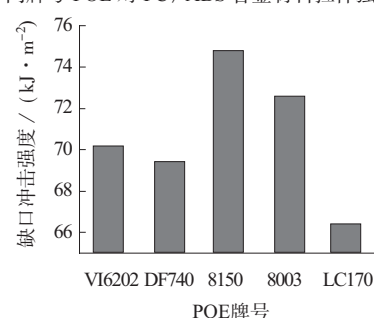


图 10 不同牌号 POE 对 PC/ABS 合金材料冲击强度的影响

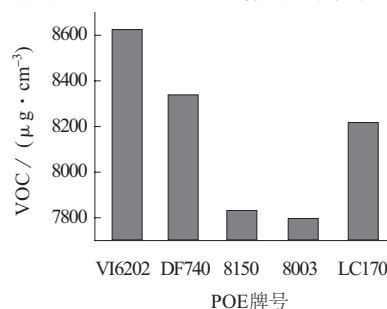


图 11 不同牌号 POE 对 PC/ABS 合金材料 VOC 的影响

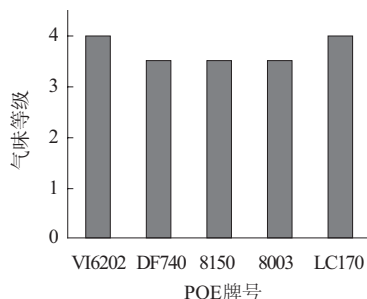


图 12 不同牌号 POE 对 PC/ABS 合金材料气味等级的影响

2.4 抗氧剂对合金材料性能的影响

塑料改性过程中经常要加入抗氧剂以提高制品综合性能,添加适宜的抗氧剂至关重要,选错抗氧剂,助剂分解会给 VOC 和气味把控带来新的污染源;选对抗氧剂,不仅可以起到助剂应有的作用,还可抑制其它基材的分解,减少小分子物的释放。

通过上述实验,已确定 PC 1100, ABS 8391, POE 8150 为基材,固定 PC, ABS, POE 选材,探讨不同抗氧剂原料对 PC/ABS 合金材料性能的影响,主料配比为 PC : ABS : POE : 抗氧剂 = 62 : 30 : 7 : 1。测试 PC/ABS 合金样品性能,对其进行对比研究。图 13~图 16 为不同牌号抗氧剂对 PC/ABS 合金材料拉伸强度、缺口冲击强度、VOC 及气味等级的影响。由图 13~图 16 可看出,抗氧剂为 1010 时,合金材料 VOC 和气味等级最优,相较之下抗氧剂 BHT 具有最优的力学性能及 VOC 和气味等级,因此,选择抗氧剂 BHT 作为高性能低 VOC 合金材料的抗氧剂基料。

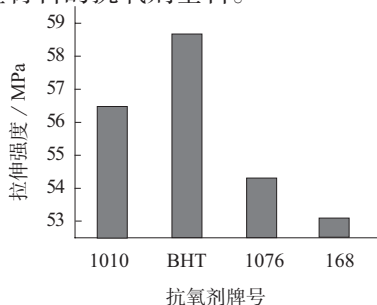


图 13 不同牌号抗氧剂对 PC/ABS 合金材料拉伸强度的影响

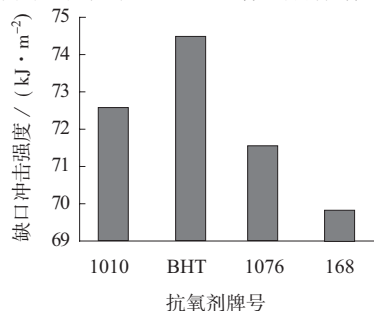


图 14 不同牌号抗氧剂对 PC/ABS 合金材料冲击强度的影响

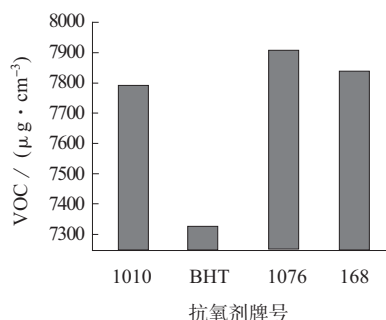


图 15 不同牌号抗氧剂对 PC/ABS 合金材料 VOC 的影响

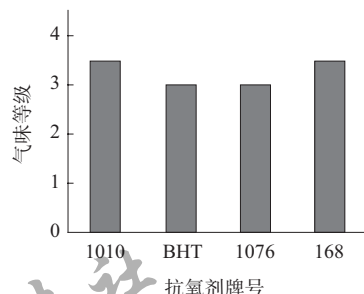


图 16 不同牌号抗氧剂对 PC/ABS 合金材料气味等级的影响

3 结论

(1) 选用 PC 1100, ABS 8391, POE 8150, 抗氧剂 BHT 可制得高性能的环保 PC/ABS 合金材料。

(2) ABS 的 VOC 含量和气味等级是由其中胶含量决定的,胶含量较大时,耐热温度不够,加工过程中易导致分解而产生小分子气体。

参考文献

- [1] 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. Development trend of automotive interior plastic and low VOC improvement method[J]. Green Technology, 2015(9):320-321.
- [2] Jansen D, Neubauer J, Goetz-Neunhoffer F, et al. Change in reaction kinetics of a Portland cement caused by a superplasticizer-calculation of heat flow curves from XRD data[J]. Cement and Concrete Research, 2012, 42(4):327-332.
- [3] Chih R C, Feng C C. Polymer blends of polyamide-6 (PA6) and poly(phenylene oxide)(PPO) compatibilized by styrene-maleic anhydride (SMA) copolymer Polymer[J]. Polym Sci, 1997, 38(19):7-17.
- [4] Lei L, Plank J. A concept for a polycarboxylate superplasticizer possessing enhanced clay tolerance[J]. Cement and Concrete Research, 2012, 42(10):1299-1306.
- [5] 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.

- [6] Jiang B, Zhou S, Ji H, et al. Dispersion and rheological properties of ceramic suspensions using linear polyacrylate copolymers with carboxylic groups as superplasticizer[J]. Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects, 2012, 396:310-316.
- [7] Yamada K, Takahashi T, Hanehara S. Effects of the chemical structure on the properties of polycarboxylate-type superplasticizer[J]. Cement and Concrete Research, 2000, 30(2):197-207.
- [8] Frank W, Stefan B, Joachi P. Effects of the molecular architecture of comb-shaped superplasticizers on their performance in cementitious systems[J]. Cement and Concrete Composites, 2007, 29(4):251-262.
- [9] Zingg A, Winnfel F, Holzer L. Adsorption of polyelectrolytes and its influence on the rheology, zeta potential and microstructure of various cement and hydrate phases[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2008, 323(2):301-312.
- [10] Plank, Zhimin D, Andres P R. Preparation and characterization of new Ca-Al-polycarboxylate layered double hydroxides[J]. Materials Letters, 2006, 60(29):3 614-3 617.

(上接第 34 页)

- 孙 Chunbao, Xing Yi, Wang Qifeng. High-strength deep-sea buoyancy material made of polymer filled with hollow glass micro-beads[J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2006, 28(6):554-558.
- [3] 周金磊, 戴金辉, 吴平伟, 等. 环氧树脂基固体浮力材料的制备及性能研究[J]. 材料开发与应用, 2013, 28(2):59-65.
- Zhou Jinlei, Dai Jinhui, Wu Pingwei, et al. Research on preparation and properties of solid buoyancy materials based on epoxy resins[J]. Development and Application of Materials, 2013, 28(2):59-65.
- [4] Gupta N, Nagorny R. Tensile properties of glass microballoon-epoxy resin syntactic foams[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 102(2):1 254-1 261.
- [5] 冯忠江. 世界自然地理总论[M]. 北京: 中国环境出版社, 2007.
- Feng Zhongjiang. World physical geography pandect[M]. Beijing: China Environmental Science Press, 2007.
- [6] Nikhil G, Eyassu W. Hygrothermal studies on syntactic foams and compressive strength determination[J]. Composite Structures, 2003, 61(4):311-320.
- [7] Swetha C, Kumar R. Quasi-static uni-axial compression behaviour of hollow glass microspheres / epoxy based syntactic foams[J]. Materials and Design, 2011, 32(8): 4 152-4 163.
- [8] Wouterson E, Boey F, Hu X, et al. Specific properties and fracture toughness of syntactic foam: Effect of foam microstructures[J]. Compos Sci Techn, 2005, 65:1 840-1 850.
- [9] 孙曼灵. 环氧树脂应用原理与技术[M]. 机械工业出版社, 2002.
- Sun Manling. Application principles and techniques of epoxy resin[M]. Beijing: China Machine Press, 2002.
- [10] 汪澎. 环氧树脂与胺类固化剂当量比对固化物性能的影响[D]. 北京化工大学, 2012.
- Wang Peng. The effect of stoichiometric ratio of epoxy and amine on the mechanical property of epoxy / curing agents fabrication[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2012.
- [11] Courtney L, Sherman R C, Zeigler N E, et al. Structure-property relationships of controlled epoxy networks with quantified levels of excess epoxy etherification[J]. Polymer, 2008, 49: 1 164-1 172.
- [12] Jung O P, Beom J Y, Mohan S. Effect of chemical structure on the crosslinking behavior of bismaleimides: Rheological study[J]. Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, 2011, 166: 925-931.

我国高性能碳纤维产品有望替代进口产品

碳纤维是新材料界的宠儿,有“黑色黄金”之称,多年来我国高性能碳纤维依赖进口。如今,这一局面被黑龙江省碳纤维复合材料龙头企业、哈尔滨天顺化工科技开发有限公司打破。由该公司承担的黑龙江省科技攻关重大项目“T700级碳纤维碳化中试生产线及工艺研究”,通过了黑龙江省科技厅组织的专家鉴定。

由我国复合材料学会理事长杜善义院士为主任委员的鉴定委员会认为,天顺公司以自主研制生产的碳纤维原丝为原料,经过工艺优化,所研发的具有完全自主知识产权的碳纤维生产工艺及装备技术达到国际先进水平,其产品可替代进口。

该项目经过 5 年艰苦卓绝的创新攻关,终于突破高性能碳纤维生产的关键技术。据该公司总经理孟凡钧介绍,该项目采用独特的纺丝工艺、DMSO 溶剂回收技术、精密的碳化生产技术及先进的废水处理技术,质量稳定,生产成本低,环境污染小,生产中废水排放少,生产成本可控制在 200 元 / kg 以内,接近国际先进企业的生产成本,而当前国内成本大

多在 1 000 ~ 3 000 元 / kg。解决了国产高性能碳纤维生产成本高、质量不稳定这两个关键瓶颈问题,提高了我国碳纤维的国际竞争力。(中塑在线)

美国注塑机新安全标准取消安全杆

美国今年新出台的机械安全标准将取代安全杆(drop bar,用于固定夹具的安全设备,避免其意外关闭),而代之以最先进的控制技术。这项 ANSI/SPI B151.1 标准的改变仅适用于新的注塑机。ANSI 的全称是美国国家标准学会。美国塑料工业协会(SPI)设备委员会下设注塑安全分委员会协调了此次标准更新。该决定旨在取消新生产注塑机的安全杆。所有现有注塑机仍必须保持安全杆。此外,立式夹注成型机仍需安装机械安全杆,这是考虑到重力效应的缘故。

安全标准分委员会主席 Stan Glover 说道:“这是一种用于阻止夹具意外关闭的物理屏障。”这对于工厂来说是一个重大的安全隐患,工人们在打开操作门时必须经过成型区域。SPI 是塑料机械标准的制定团体。SPI 协同美国的 ANSI 编写相关标准,并会同国际标准化组织(ISO)编写全球性标准。(中塑在线)