

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2015.04.010

PC/PBT 合金材料汽车门把手异常变黄现象的改进

别明智¹,陈健¹,张震²,刘小林¹,叶淑英¹,肖利群¹

(1. 中煤科工集团重庆研究院有限公司,重庆 400037; 2. 中国石油克拉玛依石化公司,新疆克拉玛依 834003)

摘要:针对自制聚碳酸酯(PC)/聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)合金材料在注塑成型汽车门把手过程中的异常变黄现象原因进行分析。对操作人员、注塑成型设备、加工工艺及材料配方等影响因素进行了分析。对配方中的PC, PBT分别进行250~300℃程序升温注塑实验无变黄现象,抗氧化剂、硅油助剂分别进行热失重实验也没有发生明显失重现象。PC/PBT合金材料在料筒中熔胶后立即注塑成型时,随着PBT含量的增加,PC/PBT合金材料变黄现象越明显;相同PBT含量下,在料筒中停留时间越长变黄现象越明显。实验结果表明,PC, PBT熔融混合加工过程中发生酯交换反应引起PC/PBT合金材料变黄现象。通过在合金材料配方中添加磷酸二氢钠作为酯交换抑制剂,有效降低了门把手的变黄现象。

关键词:PC/PBT合金材料;变黄现象;改进

中图分类号:TQ320.63 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-3539(2015)04-0046-04

Abnormal Yellowing Phenomena Improvement of Automobile Door Handle Made by PC/PBT Alloy Material

Bie Mingzhi¹, Chen Jian¹, Zhang Zhen², Liu Xiaolin¹, Ye Shuying¹, Xiao Lique¹

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

2. Karamay Petrochemical Company, CNPC, Karamay 834003, China)

Abstract: The causes of abnormal yellowing phenomena of self-made polycarbonate(PC)/poly(butylene terephthalate)(PBT) alloy material in the process of injection molding of automobile door handle was studied. The effects of many factors on it were discussed, such as operating personnel, formulation of injection molding equipment, processing technology and material. Firstly, there was no yellowing phenomenon when programmed injection test of PC and PBT resin used in the alloy at 250~300℃ was conducted. Secondly, the weightlessness in the thermogravimetric experiments of additives of antioxidant and silicone oil additives weren't observed. Then it was more obvious for the yellowing phenomenon during the injection molding with the increased content of PBT resin. The longer the alloy stayed in the barrel of injector, the more serious of the yellowing phenomenon with the same content of PBT resin. In conclusion, the transesterification of PC and PBT during their melting processing causes the yellowing phenomenon of PC/PBT alloy material. The yellowing phenomenon of PC/PBT alloy material can be reduced effectively by adding sodium dihydrogen phosphate from its restraintment of transesterification.

Keywords: polycarbonate/poly(butylene terephthalate alloy material; yellowing phenomena; improvement

聚碳酸酯(PC)/聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)(PC/PBT)合金材料广泛应用于汽车的门把手、空调部件、车大灯灯具等部位,具有很好的耐高温性、喷涂性。笔者所在公司使用自制的PC/PBT合金材料用于制备某家用轿车外开门把手,把手在高温注塑成型加工中出现了异常变黄情况,从而影响后续的喷涂外观。笔者对PC/PBT合金材料变黄的原因进行了分析,找出了解决问题的办法。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PC树脂:SC-1220R,熔体流动速率22 g/

(10 min),韩国三星第一毛织株式会社;

PBT树脂:GX121,中国石化仪征化纤股份有限公司;

抗氧化剂:1010,德国巴斯夫股份有限公司;

1000号甲基硅油:长城工业润滑油有限公司。

1.2 主要仪器与设备

注塑机:SZ-140型,广东东华机械有限公司;

热重(TG)分析仪:Q50型,美国TA仪器有限公司。

联系人:别明智,工程师,从事改性工程塑料及制品工作

收稿日期:2015-01-27

2 加工过程分析

自制的 PC/PBT 合金材料外观为本白色,颗粒如图 1 所示。

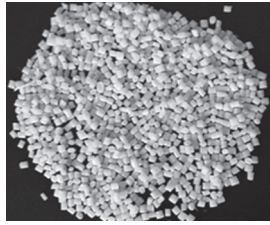


图 1 PC/PBT 合金材料颗粒外观照片

PC/PBT 合金材料初次注塑成型时按照表 1、表 2 的工艺条件进行。

表 1 PC/PBT 合金材料注塑温度设定

材料	各区温度 / $^{\circ}\text{C}$			
	一区温度 (喷嘴温度)	二区温度	三区温度	四区温度
PC/PBT 合金	270	260	250	230

表 2 PC/PBT 合金材料注塑、熔胶、保压工艺设定参数

工艺	压力 / MPa	速度 / ($\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$)	时间 / s
注射	75	60	/
熔胶	65	55	/
保压	60	/	12

在 230 ~ 270 $^{\circ}\text{C}$ 成型温度范围内,注塑成型后的 PC/PBT 合金门把手会出现变黄现象,影响初次加工产品外观。不合格注塑成型的门把手如图 2a 所示,在最终喷涂后会对外观造成不良影响。而正常成型的门把手外观如图 2b 所示。从人、机、原料、工艺等原因分析考虑,首先,操作人员都经过了严格的培训并取得了上岗资格,经调查能够熟练按照作业标准进行操作,对制品外观不合格的影响可以不予考虑。经检查,注塑机运行正常,不会对制品外观造成影响。通过调整注塑压力、速度,熔胶背压发现,门把手外观有变化,但仍然不能消除变黄现象,说明成型加工工艺有一定影响^[1]。对 PC/PBT 合金材料配方使用的原材料进行分析,使用的原材料为 PC、PBT 及抗氧化剂和硅油,分别对其进行验证。

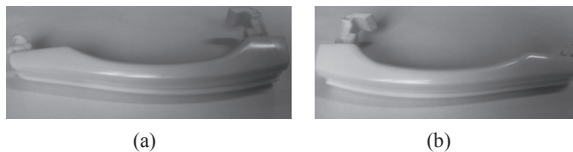


图 2 注塑 PC/PBT 合金材料门把手照片
a—变黄门把手; b—正常门把手

3 配方原材料分析

PC/PBT 合金材料配方使用了 PC、PBT 及抗氧化剂 1010 和 1000 号甲基硅油,各组分配比如表 3 所示。

表 3 PC/PBT 合金材料的各组分配比

PC	PBT	抗氧化剂 1010	1000 号甲基硅油
65	35	0.3	0.3

注: PC 牌号为 SC-1220R, PBT 牌号为 GX121。

3.1 树脂原材料

首先验证配方中 PC、PBT 原材料对异常变色的影响。PC、PBT 的颗粒外观如图 3 所示。将 PC、PBT 烘干后进行注塑,调整注塑压力和速度高于正常注塑时,注塑压力 90 MPa、速度 80 mm/s,同时熔体背压调到最大,模拟材料在实际注塑过程中的极端情况,以此考察工艺是否导致材料变色。

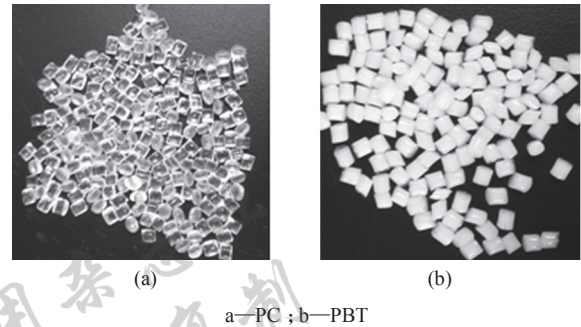


图 3 PC、PBT 颗粒外观图片
a—PC; b—PBT

在注塑压力 90 MPa、速度 80 mm/s 条件下,对 PC 从 250 $^{\circ}\text{C}$ 到 300 $^{\circ}\text{C}$ 进行升温速率为 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的程序升温注塑样板实验,结果证明,未出现样板外观变黄的情况,在 300 $^{\circ}\text{C}$ 时注塑的样板外观如图 4 所示。



图 4 300 $^{\circ}\text{C}$ 时注塑的 PC 样板外观照片

在 250 $^{\circ}\text{C}$ 到 300 $^{\circ}\text{C}$ 工艺条件下,同样对 PBT 进行升温速率为 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的程序升温注塑圆形样板实验,结果同样证明,样板外观也未出现变黄现象。可见,PC 及 PBT 均有较好的成型耐温性。

3.2 助剂

对配方中使用的抗氧化剂 1010 进行 TG 分析,升温速率 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$,升温范围 40 ~ 600 $^{\circ}\text{C}$,验证抗氧化剂 1010 在高温下的分解情况。实验测得抗氧化剂 1010 的 TG 曲线如图 5 所示。从 TG 曲线可以看出,抗氧化剂 1010 在 362 $^{\circ}\text{C}$ 以下不会分解,到 398 $^{\circ}\text{C}$ 时的失重率仅为 5%。由此可见,在 PC/PBT 合金材料加工温度范围 (230 ~ 270 $^{\circ}\text{C}$) 内,抗氧化剂不会发生降

解变色的情况。

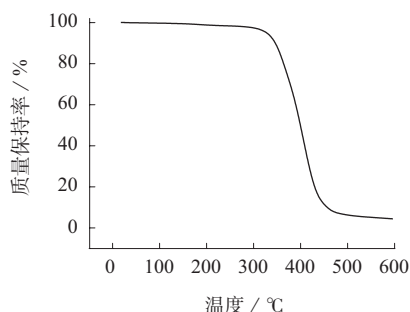


图 5 抗氧化剂 1010 的 TG 曲线

对配方中使用的 1000 号甲基硅油在不同温度下进行 TG 分析,得出各温度下的数据如表 4 所示。

表 4 各温度下 1000 号甲基硅油的失重率

项目	温度 / °C				
	220	260	280	300	340
失重率 / %	0	0	0.64	0.91	2.18

由上述 TG 分析可以看出,两种助剂在 260℃以下都不会分解,到 300℃时的失重不到 1%,而通常 PC/PBT 合金材料的加工温度范围在 230~270℃之间。由此可见,在材料注塑加工温度范围内,助剂不会发生分解变色的情况。

4 合金材料的外观分析^[2]

为验证 PC/PBT 合金材料在注塑成型中的异常情况,设定实验方案如下:将 PC/PBT 合金材料编为 1[#]~4[#],分别对应 PBT 用量为 45,35,25,20 份的 PC/PBT 合金材料配方,而抗氧化剂 1010 及 1000 号甲基硅油的用量不变。注塑温度为 270℃,熔胶后分别停留 0 min 和 8 min,然后注塑圆形试样,分析各 PBT 用量配方材料注塑圆形试样的表面颜色变化,如图 6 所示。

由图 6a 可以看出,当配方中 PBT 用量为 45 份时,即使在停留时间为 0 min 下立即注塑,圆形试样也会有黄变的现象。由图 6e、图 6g 可以看出,随着 PBT 用量减少为 25,20 份时,合金材料在停留时间为 0 min 下注塑成圆形试样的变黄现象逐渐减轻。同时,由图 6b、图 6d、图 6f 及图 6h 可以看出,不同 PBT 用量配方的合金材料在料筒中熔胶后停留时间为 8 min 时,注射成型的圆形试样较停留 0 min 时注射成型的圆形试样的变黄情况更明显,可见停留时间越久,黄变越明显。在自制的汽车门把手 PC/PBT 合金材料中 PBT 用量为 35 份,两种树脂在共混改性后发生化学反应是导致门把手黄变的根本原因。

熊文等^[3]研究认为,PC 与 PBT 熔融共混时,

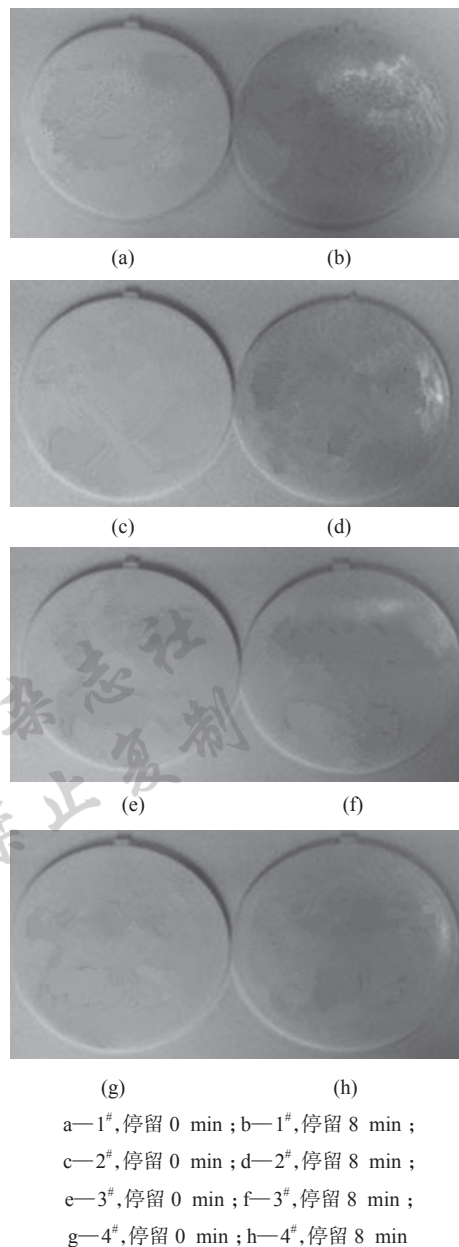


图 6 270℃下 PBT 用量对 PC/PBT 合金材料注塑圆形试样外观的影响
会发生 PC 与 PBT 间的酯交换反应,合成 PBT 时残余的 Ti 催化剂会对酯交换反应起催化作用,产生嵌段共聚酯。在此过程中, Ti 催化剂变为黄色钛盐,从而引起 PC/PBT 合金材料黄变。酯交换反应在 PC 与 PBT 共混改性时会在不同链段发生,这会使产品的性能不均一,而且每一次热历史都会使产品的性状发生变化。此外由于酯交换反应会使 PBT 相对分子质量下降,因而产品的耐化学药品性也会下降。

5 改进措施

为了在挤出加工过程中抑制酯交换反应,需选择合适的酯交换抑制剂^[4],一种为液体亚磷酸三苯

酯,液体助剂在材料共混加工时会出现粘附现象,使得添加量不准确,且液体助剂加入后存在材料有刺激性气味的挥发情况,不能满足汽车用材料的气味性环保要求;另一种为固体磷酸二氢钠,添加固体颗粒方便,共混时更加均匀,且无气味。

在 PC/PBT 合金材料共混改性时,分别加入 0.3、0.5、0.8 份的磷酸二氢钠,均匀混合后造粒,再在 270℃ 下熔胶后停留 8 min 注塑成圆形试样,结果如图 7 所示。分别观察圆形试样的变色程度,从而确定合适的添加量。结果发现,随着配方中磷酸二氢钠含量的增加,圆形试样变黄情况减轻(图中圆圈处为发生变黄区域),加入 0.5 份磷酸二氢钠时,圆形试样的变黄已不明显,加入 0.8 份磷酸二氢钠时,圆形试样基本无变黄情况。PC/PBT 合金材料的异常变黄主要来源于 PC 与 PBT 的酯交换反应,形成了低分子物质,在高温下变色。添加磷酸二氢钠作为酯交换抑制剂,能有效降低合金材料的变黄现象。

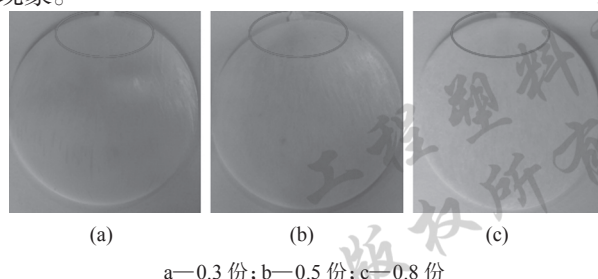


图 7 磷酸二氢钠用量对 PC/PBT 合金材料圆形试样外观的影响

6 结论

(1) PC, PBT 均有很好的耐热性,在 250~300℃ 范围内程序升温注塑实验验证无变黄现象,抗氧剂 1010、1000 号甲基硅油助剂分别进行 TG 分析证明,抗氧剂 1010 在 362℃ 以下不会分解,在 398℃ 时的失重率为 5%,1000 号甲基硅油分别在 280,

300℃ 时的失重率为 0.64%,0.91%,两种助剂均不是试样变黄的主要因素。

(2) PC, PBT 共混改性后发生化学反应是导致门把手黄变的根本原因。在 270℃ 下 PC/PBT 合金材料在料筒中熔胶后立即注塑成型时,随着 PBT 含量的增加,PC/PBT 合金材料变黄越明显;相同 PBT 含量下,停留时间越长,变黄现象越明显。在 PC, PBT 熔融共混加工过程中,PBT 中残留的 Ti 催化剂变为黄色钛盐,会引起合金材料变黄。

(3) 通过在 PC/PBT 合金材料中添加 0.5~0.8 份的磷酸二氢钠作为酯交换抑制剂,能有效降低合金材料的变黄现象,对于改善合金材料制品的后续喷漆加工具有重要意义。

参考文献

- [1] 严志云,谢鹏程,丁玉梅,等.注射成型典型缺陷形成的原因及解决措施[J].模具制造,2010(3):60-69.
Yan Zhiyun, Xie Pengcheng, Ding Yumei, et al. Analysis of common defects in the injection molding products and the solving measures[J]. Die & Mould Manufacture, 2010(3):60-69.
- [2] 宁方林,蒋智强,黄险波,等.PC/PBT 合金体系热老化行为研究[J].工程塑料应用,2009,37(8):68-71.
Ning Fanglin, Jiang Zhiqiang, Huang Xianbo, et al. Study on long-term aging of PC/PBT alloy[J]. Engineering Plastics Application, 2009, 37(8):68-71.
- [3] 熊文,周达飞.PC/PBT 共混体系的研究 I. PC/PBT 熔融共混时的酯交换反应[J].功能高分子学报,1997,10(2):236-240.
Xiong Wen, Zhou Dafei. Studies of PC/PBT blend system I. The transesterification taking place in molten blends of PC and PBT[J]. Journal of Functional Polymers, 1997, 10(2):236-240.
- [4] 杨勇,张师军.酯交换抑制剂对 PBT/PC 共混体系性能的影响[J].合成树脂及塑料,2004,21(4):61-64.
Yan Yong, Zhang Shijun. Effect of transesterification inhibitor on properties and structure of PBT/PC blends[J]. China Synthetic Resin and Plastics, 2004, 21(4):61-64.

塑料制品进入欧洲市场受限

东莞樟木头、黄江、常平是华南规模最大的塑料货源集散地。日前,东莞塑胶网发出提醒,欧盟委员会公布的食物接触塑料材料和制品新法规在 3 月 25 日执行,主要调整涉及多种化学物质特定迁移量的收紧。不达要求的塑料制品将被禁止进入欧盟市场,这会影响到企业的出口市场份额。

这部法规的全名是“食品接触塑料材料和制品 10/2011 号法规”。2015 年 2 月初,欧盟委员会称,去年公布的新法规,自 3 月 25 日起正式实施。这也是 2011 年以来欧盟委员会再次修改此类法规。

新法规增加了两种可用于制造食品接触材料的单体;对双氰胺单体的特定迁移限量予以明确,定为 60 mg/kg;把

原来单独限制的物质改变为与新增物质间苯二甲基异氰酸酯共同限制,特定迁移总量为 0.05 mg/kg。同时,还对限制说明等内容予以更新。按惯例,今后不符合规定的食品接触塑料制品等将被禁止进入欧盟市场。

欧盟还是留出了一些余地,对今年 2 月 26 日以前符合规定的塑料材料与制品仍允许继续流通至 2016 年 2 月 26 日,直到库存用完。

东莞塑胶网分析,这些年欧盟对塑料材料和制品的要求越来越高,包括东莞企业在内的出口厂商要主动去适应,提高生产技术,否则将会丧失这些市场。虽然塑料出口商或面临行业洗牌,但从长远来说,这能够提升企业的附加值和实力,有利于提高企业的议价能力。(工程塑料网)