

散香型 ABS 的制备及性能研究

刘小林 杨 其 冯德才 李光宪 毛益民 孙雅杰

(四川大学高分子科学与工程学院, 成都 610065)

摘要 以茉莉花香精、檀香香精等为原料, 通过双螺杆挤出机制得香母料, 将其添加到(丙烯腈/丁二烯/苯乙烯)共聚物(ABS)基体中制得散香型 ABS。考察了香母料中香精挥发性的影响因素, 以及香母料用量对 ABS 力学性能、加工性能的影响。结果表明, 香精本身的性质、香精与 ABS 基体的相容性及其加工工艺和外部环境对香精挥发性有较大影响; 香母料用量在 5 份以内时对 ABS 的综合力学性能影响较小, 且对 ABS 的成型加工有利; 制得的散香型 ABS 的香味能持续半年以上。

关键词 (丙烯腈/丁二烯/苯乙烯)共聚物 香精 香母料 轻质 CaCO_3

近几十年来, 随着科学技术的发展和时代的进步, 塑料的应用领域不断拓展。作为热塑性工程塑料的(丙烯腈/丁二烯/苯乙烯)共聚物(ABS)因具有十分优异的综合性能而在电子电气、汽车、纺织器材、建筑及生活用品等领域得到广泛应用^[1]。

随着人们生活水平的提高, 对塑料制品的性能和应用提出了更高的要求。在一些高档的装饰件如塑料香花、塑料香味工艺品、塑料香味玩具、汽车内部饰件等制品上则要求其散香, 因此研究开发散香型塑料具有极为重要的现实意义^[2~4], 其中以开发散香型 ABS 最为活跃。

散香型 ABS 除了具有普通 ABS 所拥有的刚度、强度、抗静电、阻燃等优点外, 还具有芳香、抑菌、驱虫、掩盖异味、使身心舒适等优点, 因而被广泛应用于汽车、火车、船舶及人们日常生活的卧室、客厅、厨房、卫生间等领域, 起到调节环境气氛的功效, 得到人们的普遍喜爱^[5]。笔者以茉莉花香精、檀香香精等为原料制得香母料, 再将其添加到 ABS 基体中制得散香型 ABS, 并考察了香母料中香精挥发性的影响因素, 以及香母料用量对 ABS 力学性能、加工性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原料

ABS: HI-121H 型(乳液聚合), 宁波乐金甬兴化工有限公司;

茉莉花香精: 工业级, 市售;

檀香香精: 工业级, 市售;

高岭土: 工业级, 市售;

重质 CaCO_3 : 工业级, 市售;

滑石粉: 工业级, 市售;

超细轻质 CaCO_3 : 市售。

1.2 主要设备和仪器

双螺杆挤出机: 25 mm, 晨光化工研究院塑料机械研究所;

高速混合机: SHR210A 型, 张家港大辰机械制造有限公司;

万能拉伸试验机: RGT210 型, 深圳瑞格尔实验仪器厂;

悬臂梁冲击试验机: UJ240 型, 河北承德市材料试验机厂;

熔体流动速率(MFR)仪: XNR-400 型, 河北承德市试验机厂;

扫描电子显微镜(SEM): S-450 型, 日本日立公司;

分析天平: TG328B 型, 上海精科天平有限公司。

1.3 试样制备

(1) 香母料的制备

将 ABS、香精、填料等按一定比例和顺序加入高速混合机中, 先低速搅拌一定时间, 再高速搅拌, 合理控制温度待物料混合均匀后, 在双螺杆挤出机上进行挤出造粒制得香母料。

(2) 散香型 ABS 的制备

将 ABS 基础料加入高速混合机中搅拌均匀, 再加入香母料混合均匀, 用双螺杆挤出机挤出造粒, 制得散香型 ABS 粒料, 然后用注塑机注塑制样。

1.4 性能测试

拉伸强度按 GB/T 1040-1992 测试, 采用 I 型试样;

缺口冲击强度按 GB/T 1843-1996 测试, 试样

尺寸为 65 mm × 10 mm × 4 mm, 铣 A 型缺口, 缺口深度为 (2 ± 0.12) mm;

MFR 按 GB/T 3682 - 2000 测试, 测试温度为 200 °C, 负载 50 N;

香母料的挥发性以香母料定期挥发的质量来评价, 用精度 0.001 g 的分析天平称量。

2 结果与讨论

2.1 填料对香精吸附效果的影响

不同的填料对香精的吸附性存在着差异, 不同的香精对填料的吸附用量也不尽相同。分别选用高岭土、超细轻质 CaCO_3 、重质 CaCO_3 和滑石粉作为香精的吸附剂, 并按吸附相同质量香精所需填料的质量确定填料吸附香精的能力。结果表明, 吸附 10 g 茉莉花香精, 需滑石粉约 35 g, 或重质 CaCO_3 约 30 g, 或者超细轻质 CaCO_3 和高岭土各约 28 g; 吸附 10 g 檀香香精, 需滑石粉约 32 g, 或重质 CaCO_3 约 28 g, 或者超细轻质 CaCO_3 和高岭土各约 25 g。

以上实验结果表明, 相同质量的檀香香精比茉莉花香精所需的吸附剂要少; 滑石粉对香精的吸附效果最差, 重质 CaCO_3 次之, 超细轻质 CaCO_3 和高岭土最佳。但由于高岭土易团聚成块, 给加工带来困难, 故选用超细轻质 CaCO_3 作为香精的吸附剂; 并确定香母料中香精质量分数为 7.7%。

2.2 香母料中香精挥发性的影响因素

香母料中香精的挥发性取决于多方面, 其主要影响因素是香精本身的性质、香精与 ABS 基体间的相容性、加工工艺及外部环境等。

(1) 香精本身的性质

香精本身的性质决定了香精的挥发活性, 而香精的挥发活性是香精挥发性最重要的指标。香精的挥发活性主要与香精的熔点和沸点有关, 通常熔点和沸点越低, 其挥发活性越高。茉莉花香精的熔点和沸点都比檀香香精的低, 在同等条件下茉莉花香精更容易挥发。

(2) 香精与 ABS 基体间的相容性

香精与 ABS 基体之间的相容性也是影响香精挥发性的因素。香精的分子结构与 ABS 的结构越相似, 两者的相容性就越好, 香精在 ABS 基体中的分散性及香精的挥发性就越好, 香精就越能均匀、持久地挥发出来。

ABS 是丙烯腈、丁二烯、苯乙烯三单体的共聚物, 含有苯环、不饱和双键、腈基等几种结构; 茉莉花香精中含有乙酸苄酯、水仙醇、二氢月桂烯醇、邻氨

基苯甲酸甲酯、丙酸苄酯等物质; 檀香香精中含有苯乙醇、柏木油、桉叶油、乙酸松油酯、松油醇等物质^[6]。由于 ABS 与茉莉花香精和檀香香精结构上的不同, 导致 ABS 与两种香精之间的相容性不好。但两种香精在 ABS 基体中用量很少, 质量分数仅为 0.1% ~ 0.5%。因此两种香精由相容性引起的挥发性差别不大。

(3) 加工工艺

在加工过程中, 加工工艺不当如在混合过程中物料没有得到充分混合, 将使香精在 ABS 基体中分散不均, 容易在 ABS 基体中形成团状物, 这样香精易被包裹在里面, 不仅香精难挥发出来, 导致香味变淡, 而且还会影响到散香型 ABS 的力学性能。

(4) 外部环境

外部环境对香精挥发性的影响很大, 影响因素包括温度、空气的流动性、湿度等, 其中最主要的影响因素是温度。图 1 示出香母料在不同温度下的质量保持率。

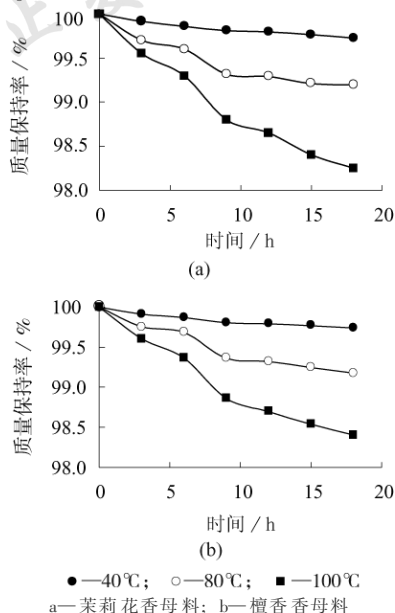


图 1 香母料在不同温度下的质量保持率

由图 1 可以看出, 随着温度的升高, 香精的挥发逐渐加快, 在各个温度的初期, 香精挥发最快, 随着时间的推移而逐渐变慢, 最后趋于平缓, 但高温总比低温挥发得快。实验证明, 温度对香精挥发性的影响是很大的。

图 2 示出香母料室温下的质量保持率。由图 2 可见, 茉莉花香精和檀香香精虽然成分相差较大, 但室温下在 ABS 基体中的挥发性差别却不大, 这两种香精在初期挥发较大, 随着时间的增加, 挥发性逐渐

减小,最后趋于平稳。实验中发现散香型 ABS 放置半年后仍能嗅出较纯的香味。

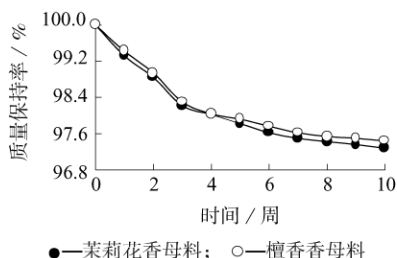


图2 香母料室温下的质量保持率

另外,空气的流动性和湿度对香精的挥发性也有影响。空气流动越快,湿度越低,即环境越干燥,香精的挥发越快;反之,挥发越慢。

2.3 香母料用量对散香型 ABS 性能的影响

(1) 力学性能

香母料用量对散香型 ABS 力学性能的影响如图3所示。

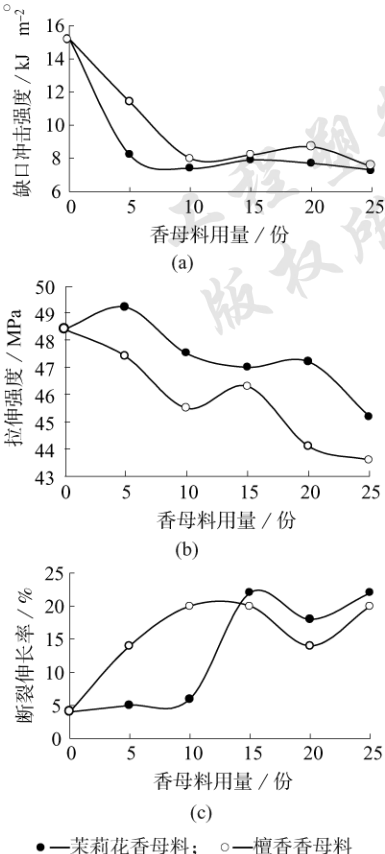


图3 香母料用量对散香型 ABS 力学性能的影响

由图3可见,随着香母料用量的增多,ABS的缺口冲击强度、拉伸强度逐渐降低,而断裂伸长率却有较大提高。香母料用量在5份以内时对ABS的综合力学性能影响较小。

图4是纯ABS和不同茉莉花香母料用量的ABS冲击断面的SEM照片。由图4可看出,随着香母料用量的增多,散香型ABS的内部会出现更多缺陷,如香精挥发后形成的空洞及超细轻质 CaCO_3 的团聚现象,这些都在很大程度上影响了散香型ABS的力学性能。试样中部分香精挥发后形成的空洞使ABS基体连续地受到一定程度的破坏,引起力学性能的相应降低。虽然超细轻质 CaCO_3 能对ABS的缺口冲击强度、拉伸强度有所贡献^[7],但用量太少(含量为0.7%~3%)时则贡献不大;相比之下,香精挥发后所形成的空洞对缺口冲击强度、拉伸强度的削弱程度要大一些。随着香母料用量的增多,香精挥发后形成的空洞增多增大(见图4c),使得ABS基体连续性破坏更严重,导致ABS缺口冲击强度、拉伸强度的进一步降低。因此选用5份以内的香母料较为合适。

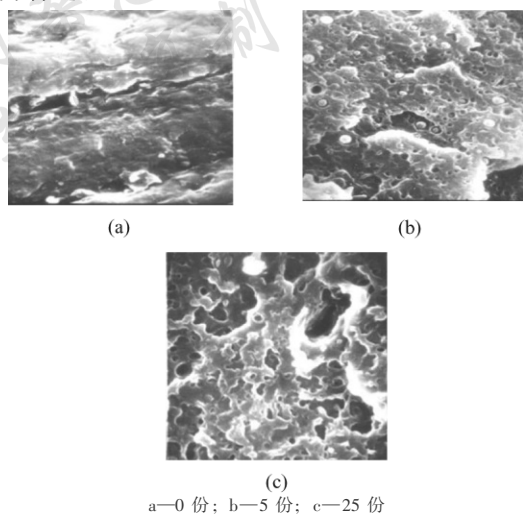


图4 纯ABS和不同香母料用量的ABS冲击断面的SEM照片

但是香精挥发后形成的空洞在适量的范围内对ABS断裂伸长率的提高是有利的。随着香母料用量的增多,香精挥发后形成的空洞也增多,使ABS的断裂伸长率也得到相应提高。当然并不是香母料用量越多,断裂伸长率就越高(见图3c),在茉莉花香母料或檀香香母料用量为15份时,散香型ABS的断裂伸长率可达到一极大值。

(2) 加工性能

图5示出香母料用量对散香型ABS MFR的影响。由图5可看出,香母料使得ABS的MFR增大,即其加工流动性得到较大改善。这主要是因为香母料中含有一些脂肪酸酰胺类、脂肪酸酯类及脂肪醇类等物质,这些物质在ABS的加工过程中起着润

滑剂的作用,可降低聚合物的熔体粘度,从而改善其加工流动性能。同时实验中还发现这种润滑作用有利于降低螺杆扭矩、降低制品表面粗糙度等级,使加工过程更加顺利。

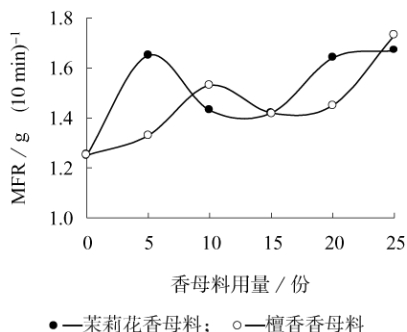


图5 香母料用量对散香型 ABS MFR 的影响

3 结论

- (1) 超细轻质 CaCO_3 填料对香精的吸附效果最佳。
- (2) 香精本身的性质、香精与 ABS 基体的相容

性、加工工艺及外部环境对香精挥发性都有较大的影响。

(3) 香母料用量在 5 份以内时对 ABS 的综合力学性能影响较小,且对 ABS 的成型加工有利。其中对 ABS 力学性能的影响主要源于香精挥发后形成的空洞。

(4) 散香型 ABS 的香味持续时间较长,放置半年后仍能嗅出较纯的香味。

参考文献

- 1 丁浩. 塑料工业实用手册. 北京: 化学工业出版社, 1995.
- 2 黄荣国. 香味塑料. 塑料加工应用, 1996(3): 41
- 3 张广成. 散香塑料及其制品的开发研究. 塑料, 1993, 22(5): 43
- 4 雷德轩. 塑料芳香化加工技术. 广西化工, 1992, 21(2): 32
- 5 古振永. 芳香塑料包装薄膜. 现代塑料加工应用, 1996, 7(6): 34
- 6 林翔云. 日用品加香. 北京: 化学工业出版社, 2003.
- 7 孙树林, 张会轩, 张皓瑜, 等. 纳米 CaCO_3 /ABS 复合材料的制备. 吉林工学院学报, 2001, 9(3): 32

PREPARATION AND PROPERTY STUDIES OF FRAGRANT ABS COMPOSITE

Liu Xiaolin, Yang Qi, Feng Decai, Li Guangxian, Mao Yimin, Sun Yajie

(College of Polymer Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

ABSTRACT Fragrant polymer composite was prepared by adding fragrance mother batch that was obtained through mixing the essence of jasmine or sandalwood and acrylonitrile/butadiene/styrene copolymer (ABS) resin with twin-screw extruder into ABS matrix. The factors influencing the volatility of essence in fragrance mother batch and the effect of fragrance mother batch content on the mechanical properties and processibility of ABS were investigated. It was found that the volatility of essence was greatly affected by the nature of essence, the compatibility between essence and ABS matrix, the processing procedure, and the exotic environment. With the addition of essence lower than 5 phr, the mechanical properties of the composite showed only slight change, while the processing property was improved and the fragrance could be maintained for more than half a year.

KEYWORDS acrylonitrile/butadiene/styrene copolymer, essence, fragrance mother batch, light CaCO_3

高 MFR 抗冲共聚 PP 性能优良

由独山子石化公司研究院承担的中国石油公司 2005 年重点科研项目——高熔指(MFR)抗冲共聚聚丙烯(PP)系列专用料开发课题,日前在独山子石化公司乙烯厂 PP 装置完成工业化试生产。陆续推广到市场的 3000 t 高 MFR 抗冲共聚 PP 系列专用料通过产品使用情况跟踪分析,各项性能指标优良,填补了中国石油公司的一项树脂产品空白。

高 MFR 抗冲共聚 PP 系列专用料是在独山子石化公司现有的 PP 生产工艺基础上,以 PP 为基础树脂,采用新型工艺提高产品的 MFR,通过改性达到专用料所特定的加工性能,使专用料具有高韧性、高刚性,优良的耐热性、耐老化性及很好的耐低温性等特点,可广泛应用于汽车、家电和注塑制品等行业,用以替代金属材料。

与国内其它生产厂家研发的高 MFR 抗冲共聚 PP 系列专用料相比,该专用料具有更高的耐冲击性与更好的流动

性,技术含量居国内同类产品前列。(陈莉薇)

台湾塑机企业近半数投资大陆

据台湾机器工业同业公会近日出版的“2004~2005 年机械业大陆台商名录”显示,在其所记录的 32 家塑料机械台商中,有 47% 在大陆设有生产点。这些生产厂主要分布在广东省、上海市、江苏省、浙江省,主要分布城市为东莞、上海、深圳、中山等。这些台湾塑机企业所生产的产品包括塑料注塑机、回收再生造粒机、切粒机等中央供料系统及接口设备。其产品约 40% 多内销大陆,50% 多外销,小部分回销台湾。

业内人士分析认为,塑料机械台商赴大陆投资的原因在于:可利用大陆低廉劳动力及原料、配合上下游厂商就地供货、拓展大陆市场和企业规模等。台商投资较为重视的项目包括:当地优惠措施、水电供应情况、对外交通便利性和劳动力工资水准等。(天明)