

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2018.02.006

汽车内饰用耐热级 ABS 树脂光泽度的影响因素

孟涛¹, 张志强², 曹巍², 赵艳青², 丁步鹏¹, 何沅洲¹, 罗明华¹

(1. 上海锦湖日丽塑料有限公司, 上海 201107; 2. 上汽大众汽车有限公司, 上海 201805)

摘要: 研究了丁二烯橡胶粒径、聚合物种类以及消光剂含量对耐热级丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物 (ABS) 树脂光泽度的影响。结果表明, 橡胶粒径较低时, 增韧效果很差, 需要复配一定量的大粒径橡胶才能平衡力学性能, 随着橡胶粒径的增加, 树脂表面光泽度降低。不同聚合物对 ABS 树脂光泽度的影响差异很大, 非结晶聚合物对 ABS 树脂表面光泽度没有改善效果, 结晶聚合物可进一步降低 ABS 树脂表面光泽度, 其中尼龙 (PA)6 的改善效果最佳。在大粒径聚丁二烯橡胶的 ABS 树脂基础上添加 PA6, 可进一步得到更均匀细腻的表面低光泽效果, 非常适用于制备汽车内饰件等低光泽要求的产品。

关键词: ABS 树脂; 低光泽; 橡胶粒径; 结晶聚合物; 尼龙 6 树脂

中图分类号: TQ325.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2018)02-0026-05

Affecting Factors on Gloss of Heat-Resistant ABS Resin Used in Automobile Interior

Meng Tao¹, Zhang Zhiqiang², Cao Wei², Zhao Yanqing², Ding Bupeng¹, He Fengzhou¹, Luo Minghua¹

(1. Shanghai Kumhosunny Plastics Co., Ltd., Shanghai 201107, China; 2. Shanghai Volkswagen Co., Ltd., Shanghai 201805, China)

Abstract: The influences of butadiene rubber particle sizes, polymer types and flattening agent contents on the gloss of heat-resistant acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer (ABS) were studied. The results indicated that the toughening effect was poor with small size rubber particles, therefore large size rubber particles were introduced to balance the mechanical properties, the surface gloss of ABS decreased with the increase of ABS rubber particle size. The influences of different polymers on gloss were various, amorphous polymers could not decrease the gloss of heat-resistant ABS resin, while crystalline polymers could decrease the gloss, the decreasing extent of nylon (PA) 6 on the gloss of heat-resistant ABS resin was the highest. The addition of PA6 in ABS resin with large rubber particles could further produce more uniform and matte gloss effect, it was very suitable for preparing products with low gloss, such as automotive interior parts.

Keywords: ABS resin; low gloss; rubber particle size; crystalline polymer; nylon 6 resin

丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物 (ABS) 树脂一般是指聚丁二烯与苯乙烯、丙烯腈接枝共聚物和游离苯乙烯-丙烯腈共聚物 (SAN) 的混合物, 其三组分间不同比例以及复杂的二相结构赋予了 ABS 树脂抗冲击性、高刚性、耐油性、耐低温性、耐化学药品性、高力学强度等优异性能, 十分适用于成型汽车零部件产品, 其用量也随近几年来汽车行业的发展而逐步攀升^[1-3]。

由于在阳光照射时, 汽车内部的温度上升很快, 要求汽车内饰材料具有较高的耐热性能。针对

不同的零部件, 通用、大众等汽车主机厂都有相应的耐热要求, 最低的耐热要求也要达到 85℃^[3]。随着消费者对安全性和舒适性要求的不断提升, 汽车内饰件的哑光或超哑光效果越来越受到青睐。结合低成本方面的考虑, 低光泽耐热级 ABS 树脂材料的市场需要量会越来越多。

ABS 树脂的加工成型工艺对其光泽度影响很大。根据目前研究成果, 成型温度, 包括熔体温度和模具温度, 对塑料件光泽度的影响更为突出, 适当提高注塑温度、模具温度和保压压力, 可获得哑光效果

通讯作者: 孟涛, 工程师, 主要从事汽车类塑料用产品的研究和开发 E-mail: mengtao@kumhosunny.com

收稿日期: 2017-12-06

引用格式: 孟涛, 张志强, 曹巍, 等. 汽车内饰用耐热级 ABS 树脂光泽度的影响因素 [J]. 工程塑料应用, 2018, 46(2):26-30.

Meng Tao, Zhang Zhiqiang, Cao Wei, et al. Affecting factors on gloss of heat-resistant ABS resin used in automobile interior[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(2):26-30.

更好的注塑件^[4-12]。成型加工工艺主要是从提高模具表面纹理复制效果的角度来改善表面光泽;事实上,光泽不仅与材料的表面状况有关,还与材料的组成有关,即材料本身的光泽属性会直接影响其制品表面的光泽,通过对材料的配方改进可以获得需要的光泽效果制品。

通常的哑光处理方法有添加大粒径橡胶和添加填料^[13-15]。而对于 ABS 树脂,其自身的光泽度很高,虽然丙烯腈、丁二烯及苯乙烯各组分不同会带来光泽度的差异,但通过组分调配对降低表面光泽的程度比较有限;矿物填充通常会带来其他性能的损失。赵金德等^[16]研究了影响 ABS 光泽度的因素。研究发现, SAN 树脂拥有良好的光泽,加入丁二烯接枝聚合物后,材料光泽降低,橡胶粒径增加, ABS 树脂光泽度降低。研究还发现,润滑剂可提高产品的光泽度。

笔者主要从材料方面研究耐热级 ABS 树脂的光泽度影响因素,通过对比不同橡胶粒径的耐热级 ABS 树脂的表面光泽和物性差异,研究橡胶粒径对耐热级 ABS 树脂表面光泽的影响。众所周知,不同聚合物树脂的表面光泽差异很大,而聚合物的添加对耐热级 ABS 树脂光泽影响方面的文献报道较少,基于此,笔者进一步研究了聚合物种类对耐热级 ABS 树脂表面光泽的影响;并通过和消光剂的消光效果做比较,得出消光作用明显、性能适用于汽车内饰件的低光泽耐热级 ABS 树脂。

1 实验部分

1.1 主要原材料

乳液法 ABS 橡胶粉: ABS I~III, 韩国锦湖石油
化工有限公司;

本体法 ABS 树脂: ABS IV, 上海市高桥石油化工有限公司;

SAN 树脂: D-168, 镇江奇美化工有限公司;

耐热剂: MS-NB, 日本电气化学株式会社;

尼龙 (PA)6 : M2500, 广东新会美达锦纶股份有限公司;

聚丙烯 (PP) : K7926, 上海赛科石油化工有限
责任公司;

聚碳酸酯 (PC) : PC-1100, 韩国湖南石化株式会社;

聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) : V040, 法国 Arkema 公司;

消光剂: BMAT, 美国康普顿公司;

加工助剂(抗氧剂,润滑剂,光稳定剂):市售;
炭黑母粒:市售。

表 1 列出实验用 ABS 原料的基本信息。

表 1 实验用 ABS 原料的基本信息

原料	丁二烯含量 / %	橡胶粒径 / nm	重均分子量 / 万
ABS I	51.5	100	12
ABS II	50.0	130 / 370 ¹⁾	12
ABS III	58.5	370	12
ABS IV	14.0	1 000	15.5

注: 1) 130 nm 和 370 nm 粒径复配。

1.2 仪器设备

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;

注塑机: JM138Ai-svp/2 型, 震雄机器厂有限公司;

光泽度仪: Micro-TRI-gloss 4446 型, 德国 BYK 公司;

金相显微镜: BX51M 型, 奥林巴斯(中国)有限公司:

万能材料试验机: Z010 TN ProLine 型, 德国 Zwick 公司;

摆锤冲击试验机: HIT25P 型, 德国 Zwick 公司;
缺口制样仪: 899 型, 美国 Tinius Olsen 公司;
热变形维卡试验机: IC6+ 型, 德国 Coesfeld 公
司;

熔体流动速率 (MFR) 测试仪: RL-11B1 型, 上海思尔达科学仪器有限公司。

1.3 试样制备

将 ABS I~IV 与 SAN 树脂、耐热剂、聚合物、抗氧剂、润滑剂按照表 2 配比称取质量份,其中,1[#] 配方不含聚丁二烯橡胶,2[#]~11[#] 配方的橡胶含量为 12.6%;将称取好的上述各组分在高速混合机中预先混合 10 min;将混合物从双螺杆挤出机的喂料

表 2 耐热级 ABS 树脂配方组分及含量 份

[illegible]

口加入,经熔融挤出、冷却、干燥、切粒得到物料。挤出机从加料口到口模共有 10 个温控区,其参数设置为:第 1~3 区温度为 160~200℃;第 4~7 区温度为 200~260℃;第 8~10 区温度为 230~280℃。真空度设置为 0.08 MPa。螺杆转速设置为 350~450 r/min。

将经双螺杆挤出机制备的耐热级 ABS 树脂粒子在 95℃下干燥 4 h,然后注射成有光面和皮纹面的标准样板(尺寸为 210 mm×140 mm×3 mm)。注射成型过程中,工艺参数均根据材料正常的加工工艺选取,注塑温度选择为 230~260℃,模具温度为 30~90℃,注塑速度为 30~100 mm/s,保压压力为 5~15 MPa。

1.4 测试和表征

按照 DIN 标准,将不同粒子分别注塑力学性能试样,室温存放 48 h 后再进行测试。每个测试项目重复测试 5 次,最终的测试结果取算术平均值。

弯曲弹性模量按照 DIN ISO178 进行测试,测试速度为 1 mm/min;

简支梁缺口冲击强度按照 DIN ISO179-1 进行测试,摆锤能量为 4 J;

维卡软化温度按照 DIN ISO306 进行测试,载荷为 5 kg,升温速率为 50℃/h;

MFR 按照 DIN ISO1133-1 进行测试,温度为 220℃,载荷为 10 kg;

光泽度使用光泽度测试仪对标准样板进行测试,每次测试 3 个位置,结果取算术平均值。

2 结果与讨论

2.1 橡胶粒径对耐热级 ABS 树脂光泽度的影响

图 1 为耐热级 ABS 树脂光泽度随橡胶粒径的变化曲线(SAN 可理解为橡胶粒径为 0 的情况),表 3 为不同橡胶粒径的耐热级 ABS 树脂的物理性能。结合图 1 和表 3 可以看出,橡胶对耐热级 ABS 树脂的表面光泽影响很大,与无橡胶含量的树脂相比,12.6% 橡胶含量的 ABS 树脂的光面和皮纹面光泽度降低明显;这主要是因为橡胶相对光的反射能力弱于 SAN 树脂相,ABS 树脂的光反射现象就会减少,引起光泽度降低;同时,橡胶相和 SAN 树脂相的收缩率也不同,SAN 的收缩率在 0.2%~0.6%,而丁二烯橡胶的收缩率在 1%~2%,两相收缩率的差异导致在 ABS 树脂熔融过程中的弹性形变不同,而树脂在经熔融冻结之后,两相及两相界面之间就会产生收缩应力,这会引起表面密度的不一致,从而使

表面发生漫反射的能力增加,同样会引起光泽度降低^[16]。

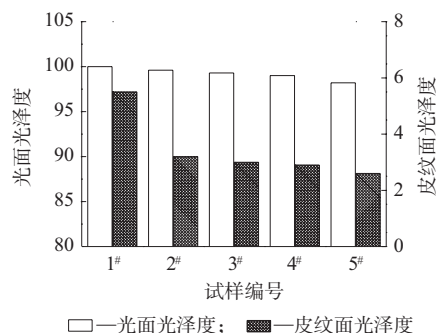


图1 橡胶粒径对耐热级 ABS 树脂光泽度的影响

表3 不同橡胶粒径的耐热级 ABS 树脂的物理性能

项目	1#	2#	3#	4#	5#
橡胶粒径/nm	0	100	130/370	370	1000
弯曲弹性模量/MPa	3 012	2 390	2 330	2 270	2 210
简支梁缺口冲击强度/(kJ·m ⁻²)	0.6	2.6	10.7	11.6	15.3
维卡软化温度/℃	111.5	106.3	105.6	106.7	105.7
MFR/[g·(10 min) ⁻¹]	10.2	3.1	6.5	7.2	8.5

随着橡胶粒径的增加,样板光面和皮纹面的光泽都降低,当橡胶粒径很小(100 nm)时,材料冲击强度很低,即韧性很差;随着 ABS 树脂中橡胶粒径增加,材料韧性明显增加,同时表面光泽度降低,皮纹面光泽最高可降低 0.6,光面光泽最高可降低 1.8。这主要是因为,较大的橡胶颗粒在应力作用下容易产生空洞化,引发银纹,有利于改善树脂的冲击强度,但大粒径橡胶粒子与 SAN 树脂的折光率和收缩率差异都大于小粒径橡胶,材料光泽度降低^[16]。

2.2 聚合物对耐热级 ABS 树脂光泽度的影响

在 5# 低光泽耐热级 ABS 树脂的基础上添加不同聚合物,图 2、图 3 给出了耐热级 ABS 树脂的光泽度数据和表面效果,表 4 给出了物理性能。

从图 2 可以看出,不同聚合物对耐热级 ABS 树脂光面和皮纹面的光泽影响很大:非结晶聚合物(PC 和 PMMA)对光泽影响不大,物理力学性能变化也不大;结晶聚合物(PA6 和 PP)可有效降低光泽,但由于相容性问题,以及 PP 中乙烯含量及分散状态对表面光泽的影响^[17],添加 PP 的耐热级 ABS 树脂光泽很不均匀,表面效果较差,并且对材料物理力学性能影响较大,尤其是冲击强度和弯曲弹性模量降低幅度较大,已经很难满足汽车主机厂对材料的性能要求;相比之下,添加 PA6 的耐热 ABS 树脂的光泽度降低明显,光面光泽度降低至 89.2,降低了 9.0,皮纹面光泽度降低至 2.0,降低了 0.6,这个数值已经接近内饰件用量巨大的 PP 类材料的光泽度,

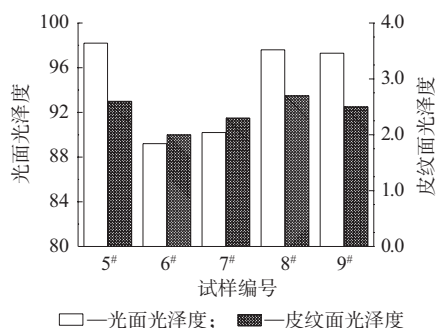


图2 添加不同聚合物时耐热级 ABS 树脂的光泽度

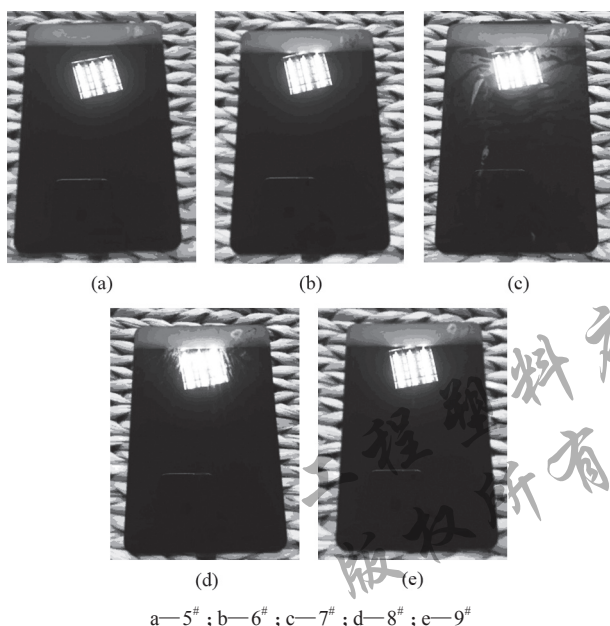


图3 添加不同聚合物时耐热级 ABS 树脂的光面表面效果

表4 添加不同聚合物时耐热级 ABS 树脂的物理性能

项目	5#	6#	7#	8#	9#
聚合物	无	PA6	PP	PC	PMMA
弯曲弹性模量 / MPa	2210	2260	1920	2250	2270
简支梁缺口冲击强度 / (kJ · m ⁻²)	15.3	13.1	7.3	15.1	15.5
维卡软化温度 / °C	105.7	106.6	103.2	107.4	105.2
MFR / [g · (10 min) ⁻¹]	8.5	8.0	9.2	8.4	8.3

目视上可以和 PP 类制品形成很好的吻合;并且物理力学性能良好,可以满足大众、通用等主机厂对材料的性能要求。

2.3 消光剂对耐热级 ABS 树脂光泽度的影响

利用聚合物交联化原理可以实现材料表面光泽的降低。加入消光剂的聚合物,在注塑成制品或样板时,由于化学交联导致的微凝胶化效应会在材料表面形成微粗糙(凹凸)效果,当入射光到达微粗糙表面时,光的反射方向会发生改变,出现漫反射,由此产生低光泽外观,达到消光的目的^[18]。

在 5# 低光泽耐热级 ABS 树脂的基础上添加消

光剂,图4给出了不同消光剂含量耐热级 ABS 树脂的光泽度,表5给出了相关物理性能。从图4可以看出,消光剂确实可以有效降低材料的表面光泽,添加2份时可使耐热级 ABS 树脂的皮纹面光泽度降低至2.1,光面光泽度可以降低至82.1。但由于交联引起的凝胶化效果,添加消光剂的表面哑光效果不够均一,经金相显微镜放大后,表面呈现明显的颗粒状不平整,并且消光剂的添加对物理力学性能影响也大,综合改善效果不如 PA6。

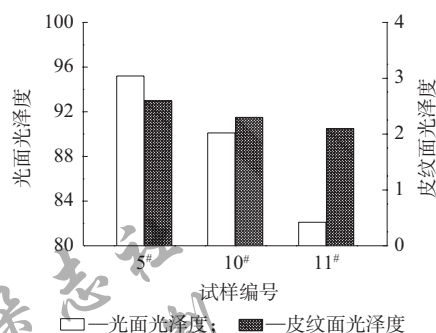


图4 不同消光剂含量耐热级 ABS 树脂的光泽度

表5 不同消光剂含量耐热级 ABS 树脂的物理性能

项目	5#	10#	11#
消光剂含量 / 份	0	1.0	2.0
弯曲弹性模量 / MPa	2210	2230	2285
简支梁缺口冲击强度 / (kJ · m ⁻²)	15.3	12.5	11.0
维卡软化温度 / °C	105.7	104.4	103.1
MFR / [g · (10 min) ⁻¹]	8.5	7.4	6.1

3 结论

(1) 橡胶粒径对耐热级 ABS 树脂的表面光泽度影响很大,当橡胶粒径很小时,ABS 树脂光泽度很高,但材料韧性和加工性能较差,橡胶粒径增加,表面光泽度降低,皮纹面光泽度最高可降低0.6,光面光泽度最高可降低1.8;而当橡胶粒径较大时,材料的强度和刚性则较低。

(2) 不同聚合物对耐热级 ABS 树脂光面和皮纹面的光泽度影响很大:非结晶聚合物(PC和PMMA)对光泽度影响不大,物性变化也不大;结晶聚合物(PA6和PP)可有效降低光泽度;添加PP的ABS树脂表面效果较差,添加PA6的ABS树脂表面光泽度和物性较好,适合于汽车内饰件材料。

(3) 半交联聚合物类消光剂可降低ABS树脂的表面光泽度,但表面光泽分布不均匀,且对物理力学性能影响较大。

参考文献

- [1] 王荣伟,杨为民,辛敏琦. ABS树脂及其应用[M]. 北京:化学工业出版社,2011.

- Wang Rongwei, Yang Weimin, Xin Minqi. ABS resin and its application[M]. Beijing:Chemical Industry Press, 2011.
- [2] 黄立本,张立基,赵旭涛. ABS树脂及其应用[M]. 北京:化学工业出版社, 2001.
- Huang Liben, Zhang Liji, Zhao Xutao. ABS resin and its application[M]. Beijing:Chemical Industry Press, 2001.
- [3] 索延辉,张传贤. ABS树脂生产实践及其应用[M]. 北京:中国石化出版社, 2015.
- Suo Yanhui, Zhang Chuanxian. Production practice and application of ABS resin[M]. Beijing:China Petrochemical Press, 2015.
- [4] 张志强,曹巍,杨慧,等. 成型温度对PP和ABS试样表面颜色和光泽度的影响[J]. 工程塑料应用, 2017, 45(5):69-73.
- Zhang Zhiqiang, Cao Wei, Yang Hui, et al. Influence of molding temperature on color and gloss of pp and ABS parts[J]. Engineering Plastics Application, 2017, 45(5):69-73.
- [5] 朱春龙,季得运,邱卫美. 注塑工艺对ASA光泽的影响[J]. 工程塑料应用, 2015, 43(7):57-60.
- Zhu Chunlong, Ji Deyun, Qiu Weimei. Influence of injection molding process on gloss of ASA[J]. Engineering Plastics Application, 2015, 43(7):57-60.
- [6] Oliveira M J, Brito A M, Costa M C. Gloss and surface topography of ABS: A study on the influence of the injection molding parameters[J]. Polym Eng Sci, 2006, 10:1394-1401.
- [7] 柏莲桂,胡建建,李强. 注塑工艺对哑光PC/ABS光泽度的影响[J]. 上海塑料, 2015, 171(3):46-48.
- Bo Liangui, Hu Jianjian, Li Qiang. Influence of injection molding on gloss of matt PC / ABS[J]. Shanghai Plastics, 2015, 171(3):46-48.
- [8] 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. Influence of injection molding process on gloss of PC / ASA[J]. Engineering Plastics Application, 2017, 45(3):82-85.
- [9] 刘西文,杨中文. 注射成型工艺条件对聚丙烯制品光泽度的影响[J]. 中国塑料, 2011, 25(1):76-79.
- Liu Xiwen, Yang Zhongwen. Effects of injection molding parameters on glossiness of polypropylene parts[J]. China Plastics, 2011, 25(1):76-79.
- [10] 胡慧林,陆书来,陶悦,等. 影响高光黑色ABS树脂光泽度因素分析[J]. 塑料工业, 2017, 45(2):112-114.
- Hu Huilin, Lu Shulai, Tao Yue, et al. The analysis of contributory factors to high-gloss black ABS resin[J]. China Plastics Industry, 2017, 45(2):112-114.
- [11] Gallucci R, Vernon M. Low gloss thermoplastic blends:US, 4894416[P]. 1990-01-16.
- [12] Chang M O, Padwa A R. Low gloss ASA resin:US, 6395828[P]. 2002-05-28.
- [13] 刘英俊,何顺伦. ABS树脂的改性及功能化研究与开发[C]. 中国塑料加工工业协会改性塑料专业委员会二〇〇五年年会、无机粉体材料在塑料中应用技术进展研讨会, 成都, 2005.
- Liu Yingjun, He Shunlun. Research and development of modification and functionalization of ABS resin[C]. China Plastics Processing Industry Association Annual Meeting of 2005, A Symposium on the Application of Inorganic Powder Materials in Plastics, Chengdu, 2005.
- [14] 陆书来,罗丽宏,何琳,等. ABS树脂的技术概况和发展趋势[J]. 化工科技, 2003, 11(5):55-59.
- Lu Shulai, Luo Lihong, He Lin, et al. Technical survey and developing trend of ABS[J]. Science & Technology in Chemical Industry, 2003, 11(5):55-59.
- [15] 姜英涛. 聚合物消光剂[J]. 上海涂料, 2004, 42(3):37-38.
- Jiang Yingtao. Polymer mating agent[J]. Shanghai Paint, 2004, 42(3):37-38.
- [16] 赵金德,宋振彪,吴丽明,等. 影响ABS产品光泽的因素[C]. 吉林省第七届科学技术学术年会, 长春, 2012:105-107.
- Zhao Jinde, Song Zhenbiao, Wu Liming, et al. Factors affecting the glossiness of ABS products[C]. The Seventh Annual Conference on Science and Technology in Jilin, Changchun, 2012:105-107.
- [17] 何京昌,樊亚绒. 塑料制品表面光泽的控制[J]. 塑料, 1997(2):38-43.
- He Jingchang, Fan Yarong. Control of surface gloss of plastic products[J]. Plastics, 1997(2):38-43.
- [18] 李雄武,姚峰,刘彦星,等. SBS在低光泽ABS材料中的应用[J]. 中国塑料, 2013, 27(4):57-61.
- Li Xiongwu, Yao Feng, Liu Yanxing, et al. Application of SBS on the material of low gloss ABS[J]. China Plastics, 2013, 27(4):57-61.
- [19] 何曼君,张红东. 高分子物理[M]. 3版. 上海:复旦大学出版社, 2011.
- He Manjun, Zhang Hongdong. Polymer physics[M]. 3rd Ed. Shanghai:Fudan University Press, 2011.

(上接第25页)

- Yu Juan. Modification of polyimide and characterization of its film[D]. Nanjing:Nanjing University of Technology, 2010.
- [13] Ghosh S K, Ganapathy R, Krishnaswamy R, et al. Structure of mesh phases in a cationic surfactant system with strongly bound counterions[J]. Langmuir, 2007, 23(7):3606-3614.
- [14] Feng J, Wang X, Jiang Y, et al. Study on thermal conductivities of aromatic polyimide aerogels[J]. Acs Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(20):12992.
- [15] 杨明君,邓彬彬,马占. 聚酰亚胺玻璃化转变的动力学模拟[J]. 材料导报, 2017, 31(12):136-139.
- Yang Mingjun, Deng Binbin, Ma Zhan. A molecular dynamics simulation of polyimide glass transition[J]. Materials Review, 2017, 31(12):136-139.