

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2012.01.006

汽车用 SMIA 改性 ABS 研究

丛日新, 李晓银, 任美红, 李晶, 王琦

(中国石油天然气股份有限公司石油化工研究院兰州化工研究中心, 兰州 730060)

摘要:以氮苯基马来酰亚胺(NPMI)为耐热组分,合成了耐热改性树脂 SMIA (NPMI、苯乙烯、丙烯腈三元共聚物)并将其应用于丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料(ABS)。研究表明, NPMI 可大幅度提高 ABS 的热变形温度,但 NPMI 在 SMIA 树脂中的质量分数超过 30% 时, SMIA 树脂与 ABS 胶粉的相容性降低会导致耐热 ABS 的冲击强度降低,使用抗冲改性剂可在一定程度上改善 ABS 的冲击强度。SMIA 还可使耐热 ABS 的流动性能得以提高,而且加入 SMIA 越多,这种作用越明显。

关键词:氮苯基马来酰亚胺; ABS; 耐热性; 冲击强度

中图分类号: TQ322.3

文献标识码: A

文章编号: 1001-3539(2012)01-0024-04

Research on SMIA Modified ABS for Automobile

Cong Rixin, Li Xiaoyin, Ren Meihong, Li Jing, Wang Qi

(Lanzhou Petrochemical Research Center, Petrochemical Research Institute of PetroChina, Lanzhou 730060, China)

Abstract: Series of heat-resistant SMIA resins were synthesized by using NPMI as functional components. Then SMIA terpolymers were applied to ABS. The results showed that NPMI could greatly improve the heat distortion temperature of ABS. When the mass fraction of NPMI was more than 30% in SMIA resin, the compatibility between SMIA resin and ABS rubber became poor, which led to lower impact strength of the heat-resistant ABS. To some extent, impact modifier could improve the impact strength of the heat resistant ABS. The liquidity of the heat-resistant ABS could also be increased by modifying with SMIA resin, and the more SMIA resin added, the more obvious the effect was.

Keywords: NPMI; ABS; heat resistance; impact strength

近年来,随着我国汽车产业的迅速发展,对丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料(ABS)的需求量迅速增加,ABS已经成为在汽车上用量最多的塑料品种之一。很多应用场合需要ABS具有一定的耐热性、抗冲击性以及耐热阻燃性,如汽车仪表板、综合罩格栅等。如果ABS能够保持价格基本不变或变化较小的情况下实现较高温度下的使用要求,其经济效益不言而喻,因此对耐热ABS合金的研发具有很高的经济价值。

SMIA是氮苯基马来酰亚胺(NPMI)、苯乙烯(St)、丙烯腈(AN)的三元悬浮聚合产物,因其分子链中引入了带有苯环的平面五元环结构,具有很高的结构刚性和热稳定性,是一种很好的高分子耐热改性剂^[1]。笔者以SMIA为耐热组分,研制开发出具有较高耐热温度的汽车用ABS合金。

1 实验部分

1.1 主要原材料及助剂

丁二烯(BD):兰州石化橡胶厂;

St:兰州石化橡胶厂;

AN:兰州石化化工厂;

苯乙烯-丙烯腈塑料(SAN):兰州石化化工厂;

歧化松香酸钾(乳化剂A):兰州石化有机厂;

叔十二碳硫醇:兰州石化有机厂;

过氧化氢异丙苯(引发剂):兰州石化化工厂;

防老剂:1076,1010,168,甘肃银城工贸公司;

苯乙烯接枝马来酸酐(增容剂):自制;

硅油(掺混助剂):甘肃银城工贸公司;

抗冲击改性剂1:MG37EPX,GE公司;

抗冲击改性剂2:INP703,GE公司;

NPMI:淡黄色泛绿晶体,纯度大于等于97%,兰州石化有机厂。

1.2 主要仪器及设备

乙烯-丁二烯橡胶(EBR)胶乳聚合设备:10 L

联系人:丛日新,工程师,主要从事苯乙烯系聚合物及合成橡胶的合成与改性

收稿日期:2011-10-31

不锈钢聚合釜,釜径 202 mm,圆柱部分高 300 mm,三叶平桨,叶间角 120°,转速 300 r/min;

接枝聚合设备:3 L 玻璃三颈烧瓶,桨式搅拌,直径 100 mm,水浴加热;

悬浮聚合设备:30 L 聚合釜,Brumagin 式搅拌,釜径 300 mm,桨径 180 mm,夹套换热,转速可调;

高速混合机:GH-10 型,北京塑料机械厂;

双螺杆挤出机:HJ-Φ30 型,南京塑料机械厂;

拉力试验机:LJ500 型,中国微型试验机厂;

维卡软化点温度测定仪:XWB-300C 型,承德试验机有限责任公司。

1.3 试验方法

耐热 ABS 的主要合成工艺流程见图 1。

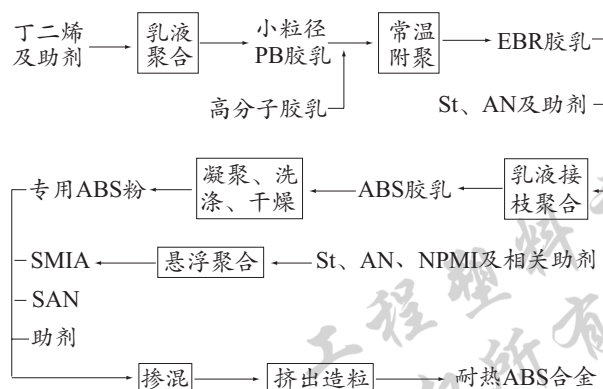


图 1 耐热 ABS 合成工艺流程

(1) EBR 胶乳聚合

在清洗后的聚合釜中真空下加适量软水,然后依次加入已配好的乳化剂 A、叔十二碳硫醇、引发剂,抽真空用氮气置换三次,加入 BD。预乳化 10~15 min 后开始升温,经约 40 min 由室温升到反应设定温度,聚合反应开始。每 4 h 取样分析胶乳中固体产物一次,至转化率达到控制指标后降至常温,加入配方量高分子胶乳及后稳定剂,常温搅拌 10 min 后卸料。

(2) 接枝聚合

在 3 L 玻璃三颈烧瓶内进行,先加入 EBR 胶乳,搅拌升温 40℃,分批加入 St、AN 及所有助剂,使接枝过程反应进程明显。反应结束后加入防老剂,用硫酸镁溶液完全凝聚,加热使接枝料熟化、过滤、洗涤、干燥,即合成专用 ABS 接枝胶粉。

(3) 耐热改性树脂悬浮聚合

在 3 L 玻璃三颈烧瓶内依次加入溶有引发剂的单体、分散体系,开启搅拌,单体在分散体系的保护下以液滴形态悬浮在水中,待取样检测分散均匀后

按照聚合控制升温时序图进行反应,粒子成型后结束反应,离心洗涤干燥后制得耐热改性树脂。

(4) 掺混、造粒

将专用 ABS 接枝胶粉、SMIA、SAN 珠料、增容剂、掺混助剂按配方比例在高速混合机中掺混 8~10 min 后,混合料在 185~245℃下经双螺杆挤出机挤出造粒即为耐热 ABS 合金。

1.4 性能测试

悬臂梁冲击强度按 GB/T 1843-1996 测试;

拉伸强度按 GB/T 1040.2-2006 测试;

静弯曲强度按 GB/T 9341-2000 测试;

维卡软化点按 GB/T 1633-2000 测试;

熔体流动速率(MFR)按 GB/T 3682-2000 测试。

2 结果与讨论

2.1 单体配比对 SMIA 树脂性能的影响

在 SMIA 的共聚反应中,St、AN、NPMI 的配比对聚合反应及产物的性能至关重要。单体对 SMIA 树脂玻璃化转变温度(T_g)的影响见图 2。

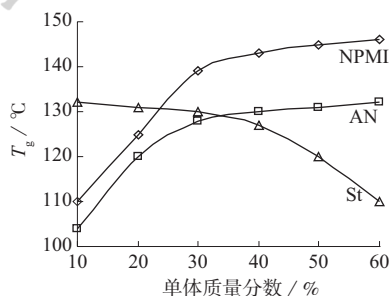


图 2 单体对 SMIA 树脂 T_g 的影响

由图 2 可看出,随着 NPMI 含量的增加,SMIA 树脂的 T_g 有明显升高趋势。这是由于 NPMI 独特的分子结构,在聚合物中引入了空间位阻大且带极性的基团,提高了 SMIA 的 T_g 。当 NPMI 的质量分数超过 30% 时,对 SMIA 树脂的 T_g 影响不大,但随着 NPMI 含量的增加,生成的 SMIA 树脂与 ABS 胶粉的相容性降低,会导致耐热 ABS 的冲击强度降低。在 3 种单体中 St 所形成的自聚物 T_g 最低,而成型加工性最好。这就意味着 St 含量的增加会引起 SMIA 树脂耐热性下降,而加工性变好。St 的极性也相对最小,因此 St 的用量也对 SMIA 分子链的极性产生影响,并对 SMIA 与 ABS 胶粉的相容性起调节作用。AN 质量分数小于 30% 时,SMIA 树脂的 T_g 随 AN 用量的增加而升高,当含量超过 30% 后,升高趋势缓慢。这说明 AN 依靠自身的极性,能在

一定程度上提高 SMIA 树脂的耐热性,但在三元共聚体系中,AN 用量增加势必相应降低 NPMI 的量,而 NPMI 含量降低又导致了 SMIA 树脂耐热性下降。在一定条件下,共聚物中各种组分含量增加是有一定限度的,超过这个限度,即使某种组分的比例再高,其在共聚物中的含量仍保持不变。

最终确定的单体配比为: NPMI 30%, St 41%, AN 29%。

2.2 调节剂用量对耐热 ABS 性能的影响

聚合物的性能受分子量的影响较大,所以对 SMIA 三元共聚反应中调节剂的用量对耐热 ABS 性能的影响进行了试验,结果见表 1。

表 1 调节剂用量对耐热 ABS 性能的影响

项目	调节剂用量/g					
	0.28	0.3	0.33	0.35	0.38	0.4
热变形温度/℃	124	120	114	110	106	103
冲击强度/ $\text{J} \cdot \text{m}^{-1}$	179.7	148.4	121.6	99.3	75.1	63.1
拉伸强度/MPa	46	42.9	41.3	40.6	39.8	37.9
静弯曲强度/MPa	77.4	76.5	72.2	70.6	67.1	62.4
MFR/ $\text{g} \cdot (10 \text{ min})^{-1}$	0.43	0.60	0.89	1.23	1.55	1.84

由表 1 可看出,增加调节剂用量,ABS 的耐热性能、冲击性能、拉伸强度及静弯曲强度均下降, MFR 大幅度上升。这是由于增加调节剂用量, SMIA 树脂的分子量减小, T_g 及特性黏度下降。

2.3 SMIA 含量对耐热 ABS 热性能的影响

图 3 示出 SMIA 含量对 ABS 热性能的影响。由图 3 可看出, SMIA 含量越大, ABS 的热变形温度越高。这是因为 SMIA 分子所含有的 NPMI 环状刚性基团使其具有很好的耐热性能,该物质在的比例越高,合金的耐热性能愈好。因此热变形温度随 SMIA 含量的增加而升高。

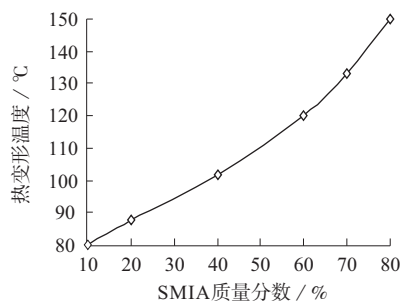


图 3 SMIA 含量对 ABS 热变形温度的影响

2.4 SMIA 含量对耐热 ABS 力学性能的影响

ABS 的力学性能与树脂相的结构和含量有很大关系,随着树脂相刚性结构的增加、极性的上升和含量的增大,强度升高;抗冲击性能受 ABS 胶粉用量的制约;而加工性能与 SAN 用量有关^[2]。图 4

示出 SMIA 含量对 ABS 冲击强度的影响。由图 4 可知,随着 SMIA 含量的增加,ABS 的冲击强度不断下降,加入 20% SMIA 时冲击强度为 242 J/m ,加入 40% SMIA 时则冲击强度下降为 168 J/m ,加入 60% SMIA 时冲击强度下降为 105 J/m 。

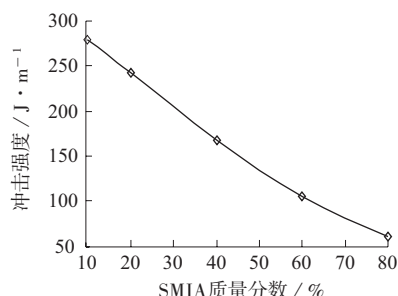


图 4 SMIA 含量对 ABS 冲击强度的影响

影响该体系冲击强度的因素有 3 个:

(1) SAN 用量。SAN 用量减少,则 ABS/SAN 比值升高,橡胶相的比例相对增加,这会导致冲击强度升高。

(2) SMIA 用量。SMIA 分子链呈现较大的刚性,引入到体系中会使冲击强度降低。

(3) 橡胶粒子和 SMIA 之间的相互作用,如果橡胶粒子对 SMIA 存在较强的增韧作用,则材料呈现大的冲击强度^[3]。

图 4 表明,这几个因素综合作用的结果是冲击强度呈现大幅度下降趋势, SMIA 含量越大冲击强度下降越多。这是因为 SMIA 树脂本身并不容易被橡胶粒子引发银纹屈服,第三个因素的影响将会很小。尽管 SAN 用量减少造成的 ABS/SAN 比值升高会使冲击强度有一定的提高,但是其作用远小于 SMIA 刚性分子所造成的冲击强度降低。SMIA 含量是影响冲击强度的重要因素。

图 5 示出 SMIA 含量对 ABS 弯曲强度和拉伸强度的影响。由图 5 可看出,弯曲强度和拉伸强度均随 SMIA 的含量的增加而逐渐增大,体现了二者的一致性。

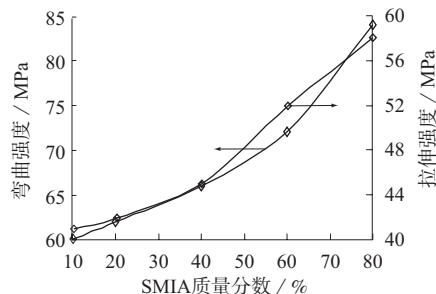


图 5 SMIA 含量对 ABS 弯曲强度和拉伸强度的影响

2.5 SMIA 含量对耐热 ABS 流动性的影响

由于 SMIA 本身的流动性能很好,而且与共混体系的其他组分相容性良好,界面粘合力较大,相与相之间的作用很强,SMIA 良好的流动性会对 ABS 产生很大的影响。图 6 示出 SMIA 含量对 ABS MFR 的影响。由图 6 可看出,将 SMIA 引入到 ABS/SAN 中可使得流动性能得以提高,而且加入 SMIA 越多,这种作用越明显,MFR 就越大。

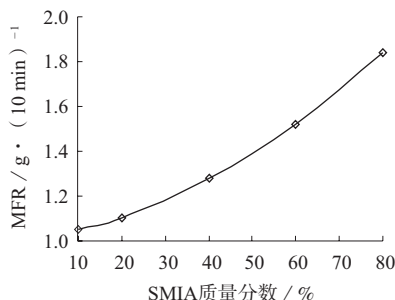


图 6 SMIA 含量对 ABS MFR 的影响

2.6 耐热 ABS 的抗冲击改性

以 SMIA 为 45%、SAN 珠料为 10%,ABS 胶粉为 45% 的比例制备耐热 ABS,选择两种抗冲改性剂,以调节耐热 ABS 的力学性能,试验结果见表 2。由表 2 可看出,两种抗冲击改性剂都起到改善冲击性能的作用,但抗冲击改性剂 1 比抗冲击改性剂 2 使材料的耐热性能下降大。因此抗冲击改性剂 2 更

适宜耐热 ABS 体系。

表 2 抗冲击改性剂对耐热 ABS 合金性能影响

项目	试样编号 ¹⁾		
	1 [#]	2 [#]	3 [#]
冲击强度 / J · m ⁻¹	149.7	173.7	195.6
拉伸强度 / MPa	43	43	41
弯曲强度 / MPa	64	65	62
热变形温度 / °C	109	103.7	107.5
MFR / g · (10 min) ⁻¹	1.31	1.27	1.21

注:1) 1[#]试样不加抗冲击改性剂,2[#]试样加 5 份抗冲击改性剂 1,3[#]试样加 5 份抗冲击改性剂 2。

3 结论

NPMI 可大幅度提高 ABS 的热变形温度,但 NPMI 在 SMIA 树脂中的质量分数超过 30% 时,SMIA 树脂与 ABS 胶粉的相容性降低会导致耐热 ABS 的冲击强度降低,使用抗冲改性剂可在一定程度上改善 ABS 的冲击强度。SMIA 还可使耐热 ABS 的流动性能得以提高,而且加入 SMIA 越多,这种作用越明显。

参考文献

- [1] 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,2001:110-111.
- [2] 谭志勇,张明耀,杨海东,等. SAN 树脂相对分子量的连续变化对 ABS 树脂力学性能的影响[J]. 高分子材料科学与工程,2004,20(2):122-129.
- [3] J. 谢尔斯, D.B. 普里迪. 现代苯乙烯系聚合物[M]. 高明智,李昌秀,王军,等译. 北京:化学工业出版社,2004:195-197.

兰州化物所研发聚苯并咪唑复合材料

中科院兰州化物所研发的含碳纤维的聚苯并咪唑复合材料制备新方法日前获得国家发明专利授权。

研究人员先在氧化碳纤维表面原位聚合聚苯并咪唑,然后将含碳纤维的聚苯并咪唑在真空热压烧结炉中热压烧结,一次成型,制备出碳纤维增强的聚苯并咪唑复合材料。该方法克服了碳纤维填料分布不均匀、聚苯并咪唑与碳纤维填料之间剪切应力弱的缺点,便于大规模生产。聚苯并咪唑复合材料具有较好的力学性能,可以进行机械加工,制成各种零部件,如润滑轴承、齿轮和密封圈等。(中化报)

富士施乐开发出植物成分占 50% 以上的塑料

日本富士施乐公司日前开发出了植物成分占 50% (质量分数) 以上的生物基塑料。与 2007 年开始使用的现有生物基塑料相比,该材料的二氧化碳排放量约可削减 41%。新材料已经被普及促进团体日本生物塑料协会认定为植物成分占 50% 以上的产品,并取得了“生物基塑料 50 标志”认证。

新材料是以用做饲料的玉米为原料制成的环保型塑料,可最大限度地降低原先由石油精炼制成的塑料的使用比例,削减二氧化碳排放量。新开发的生物基塑料只采用聚乳酸

作为基础塑料成分。

一般情况下,如果聚乳酸的比例提高,阻燃性及柔软性就会下降,还容易因水分等而产生分解。但新开发的生物基塑料通过组合使用多种添加剂,提高了阻燃性,同时还抑制了解。另外还确保了与现有材料同等的强度。因此可用做可移动部分的部件(机构部件)。

富士施乐 2007 年开始在商品中采用以植物成分占 30% 以上的生物基塑料为材料制成的部件。此次在不使用石油类材料的理念下对其进行了改进。该材料是在富士胶片公司的技术协助下制造的,并在量产化方面得到了尤尼吉可公司的协助。(生态网)

霍尼韦尔新推环保发泡剂

日前,霍尼韦尔公司在美国推出低温室效应泡沫材料液体发泡剂。产品节能效果显著,使用安全且性价比高。

该液体发泡剂可用于各种绝热发泡材料。与碳氢化合物发泡剂相比,使用该产品的冰箱节能率可达 10%~12%。在建筑中,采用该液体发泡剂的喷涂泡沫的绝热效果要比目前广泛应用的 HFC-245fa 提高 5%。如果在全球范围内推广该发泡剂,每年可减少 6000 万 t 二氧化碳排放,相当于减少 1180 万辆汽车的二氧化碳排放量。(中化报)