

板材用 ABS 树脂改性及其加工应用

何连成 王 乐 郑红兵 王永峰 翟云芳

(中国石油兰州化工研究中心,兰州 730060)

摘要 采用乳液接枝聚合-(苯乙烯/丙烯腈)共聚物(SAN)掺混法制备(丙烯腈/丁二烯/苯乙烯)共聚物(ABS),并考察不同 SAN 掺混配方及挤出工艺对 ABS 板材专用料性能的影响,确定最佳配方。添加适当改性剂改善树脂基体与填料之间的相容性,通过不同润滑剂的添加研究树脂熔体流动速率对材料加工性能及板材外观质量的影响,开发出性能与商品专用料相当的 ABS 板材专用料。

关键词 ABS 板材专用料 SAN 熔体流动速率

近年来,我国通用级(丙烯腈/丁二烯/苯乙烯)共聚物(ABS)产能有了巨大提高^[1],但由于市场需求大,每年仍需大量进口,尤其是应用于计算机、冰箱、冷柜门及内胆等电器的 ABS 专用料。国内 ABS 主要为通用级 ABS,在吹胀过程中不能均匀减薄,成品率低,不适于二次成型等加工要求。据不完全统计,我国目前有 50 多条 ABS 板材挤出生产线,但大都使用进口原料。因此,板材级 ABS 专用料的开发仍是 ABS 研究领域中的一个重要课题,对特种 ABS 品种进行研究开发,创造更多的社会效益和经济效益具有重要意义^[2]。

ABS 树脂是介于通用塑料与工程塑料之间的一种高分子材料。其微观结构是聚丁二烯(PB)橡胶分散在(苯乙烯/丙烯腈)共聚物(SAN)连续相中的“海-岛”型两相结构。ABS 兼具 PB 橡胶的韧性、低温抗冲击性和聚丙烯腈(PAN)树脂的耐热、化学稳定性及聚苯乙烯(PS)的刚性和光泽性。同时,目前国内 ABS 装置大多采用乳液接枝聚合-SAN 掺混改性技术,通过设计掺混配方和工艺,根据市场需求,开发多种牌号特种 ABS 专用料^[3]。笔者以中国石油兰州石化公司的 SAN 为基础,以冰箱用 ABS 为目标,通过不同掺混配方和挤出工艺研究 ABS 板材专用料。

1 实验部分

1.1 主要原材料

高胶 ABS 接枝粉: JZ-L, 特性粘数 0.3~0.4 dL/g, PB 含量 60%~62%, 自制; JZ-H, 特性粘数 0.45~0.55 dL/g, PB 含量 69%~72%, 自制;

SAN 共聚物: AP-H 型、AP-N 型, 悬浮法产品, 珠料; HH-C 200 型, 本体法产品, 粒料; 中国石油兰州石化公司;

稳定剂: 硬脂酸镁, 兰州石化翔鑫公司;

润滑剂: N,N'-乙撑双硬脂酰胺(EBS), 常州可赛成功塑胶材料有限公司;

改性剂 1: (丁二烯/丙烯腈)共聚物, 自制;

改性剂 2: 丙烯酸酯类聚合物, 苏州安利化工厂。

1.2 主要设备及仪器

高速混合机: GH-200DY 型, 北京英特塑料机械总厂;

挤出机: SHJ-20B 型, 南京杰恩特机电有限公司;

哈克流变仪: Rheocord 90 型, 德国 Haake 公司;

流变仪: RVDV-III 型, 上海精密仪器仪表有限公司;

拉力试验机: Instron 4320 型, 美国 Instron 公司;

冲击试验机: ZBC1251 型, 深圳新三思材料检测公司;

热变形维卡温度测试仪: MC-300 型, 台湾明驰仪器股份有限公司。

1.3 试样制备

按配方将高胶 ABS 接枝粉、SAN 和其它助剂加入高速混合机中掺混, 在双螺杆挤出机中挤出造粒, 控制温度分别为 175、185、195、205、215℃。在哈克流变仪中挤出片材, 制样。

1.4 性能测试与表征

拉伸性能按 GB/T 1040.2-2006 测试, 载荷 10 kN;

缺口冲击强度按 GB/T 1843-1996 测试;

热变形温度按 GB/T 1633-2000 测试, 载荷 1.8 MPa, 升温速率 12℃/6 min。

抗氧剂: 1010、168, 北京助剂厂;

收稿日期: 2009-09-19

2 结果与讨论

2.1 筛选 SAN 牌号及确定接枝粉与 SAN 的比例

利用乳液接枝 - SAN 掺混法制备 ABS 时, 由于选用的 SAN 牌号不同, 对其最终性能会有一定影响。

笔者采用橡胶含量不同的两种接枝粉各 50%, 与 3 种 SAN 通过熔融掺混造粒制备 ABS 树脂, 并测试其拉伸性能, 结果如表 1 所示。从表 1 可以看出, 3 种牌号 SAN 混合使用后, 随 AP - N 型含量的增加, 拉伸强度增大。这是因为 AP - N 采用悬浮法生产, 其分子量较大的缘故。分析表明, 配方 5 虽然提高了拉伸强度, 但熔体流动速率(MFR) 过小, 加工性能较差。因此确定以配方 4 和配方 5 为基本配方, 再进一步改进其它性能。

表 1 ABS 接枝粉与 SAN 含量对材料性能的影响

编号	JZ - L + JZ - H	AP - H	AP - N	HH - C 200	MFR / $\text{g} \cdot (10 \text{ min})^{-1}$	拉伸强度 / MPa
1	36	24	0	40	1.4	38.5
2	36	24	20	20	1.0	42.5
3	33	24	25	18	0.9	43.4
4	34	24	30	12	0.7	43.6
5	34	24	35	7	0.5	45.5

2.2 改性剂对 ABS 专用料性能的影响

板材级 ABS 专用料在使用过程中, 通常根据需要加入相应的无机填料。由于高分子与无机填料的分子结构及物理性质差异较大, 如不加入适当的改性剂改善其相容性, 在加工过程中必然会出现分层、渗出等现象。因此改性剂的选择及含量对板材最终性能有着重要影响。

笔者采用两种不同改性剂, 考察其含量对材料缺口冲击强度和断裂伸长率的影响, 结果如图 1、图 2 所示。由图 1、图 2 可知, 随改性剂含量的增加, 缺口冲击强度和断裂伸长率均先增加后减小。这是因为改性剂的加入改善了 ABS 中分散相和连续相的界面相容性, 并且随着改性剂含量的增加, 相容性变

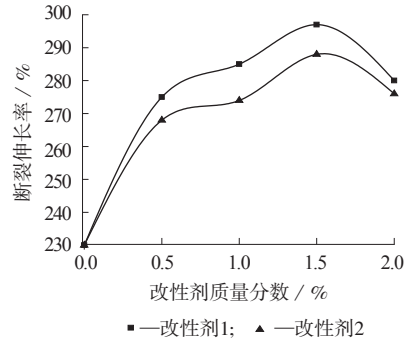


图 1 改性剂对 ABS 断裂伸长率的影响

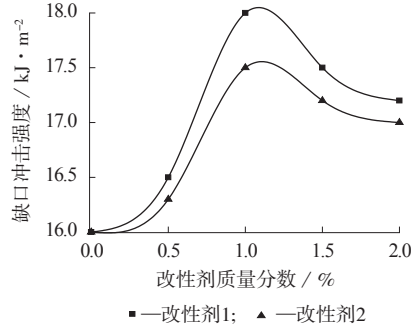


图 2 改性剂对 ABS 缺口冲击强度的影响

好, 缺口冲击强度和断裂伸长率提高。但改性剂含量达到一定程度后, 分散相和连续相的界面相容性达到最高点, 多余的改性剂成为杂质反而影响 ABS 树脂的力学性能。因此改性剂含量控制在 1.0% ~ 1.5% 比较好。

2.3 MFR 对挤出温度、挤出压力及溢料量的影响

板材级 ABS 专用料除了力学性能要求较高外, 还需适宜的熔体强度和 MFR。笔者通过哈克流变仪挤出片材, 确定了不同 MFR 的 ABS 专用料的挤出温度、挤出压力和溢料量, 其结果如表 2、图 3、图 4 所示。从表 2 可以看出, ABS 板材专用料的 MFR 值取 0.7 ~ 1.5 g/10 min 为宜。由图 3、图 4 可知, 在其它条件恒定下, MFR 与挤出压力、挤出温度等呈线性关系。提高挤出温度, 可以减少溢料量, 但却导致机头口模上下模唇处分解物增多, 造成片材横向线形咖啡色污染。因此, ABS 加工过程中在保证片材较好的外观质量下, MFR 为 0.7 ~ 1.5 较好。结果表明, MFR 愈低, 在挤出温度不变的情况下, 挤出压力势必明显升高, 树脂熔体的过滤更加困难, 螺筒中部抽真空处的淤料外溢和真空管道的堵塞也愈

表 2 MFR 对挤出中溢料量及片材外观质量的影响

MFR / $\text{g} \cdot (10 \text{ min})^{-1}$	溢料量 ¹⁾ / g	片材表面
0.3 ~ 0.4	42	极不光洁
0.5 ~ 0.7	33	不太光洁
0.7 ~ 1.0	27	较光洁
1.0 ~ 1.5	23	光洁

注: 1) 连续 2.0 h 的溢料量。

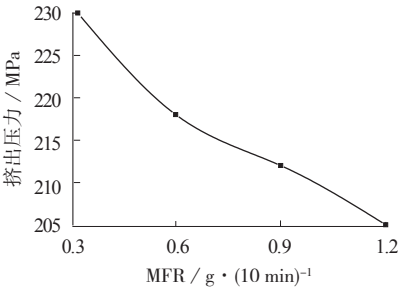


图 3 MFR 与挤出压力的关系

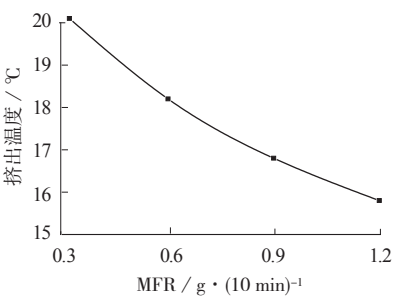


图4 MFR与挤出温度的关系

严重,物料中的水分和低分子挥发物就难以脱除。

2.4 复合润滑剂的影响

添加适当的润滑剂,可以改善树脂的加工性能,对板材加工至关重要,它减少了物料与螺杆之间的摩擦,防止了物料过热时对添加色料的影响,保证了发色效果的一致性,同时也起到润滑机头模唇的作用,避免模唇粘附的高分子由于热分解导致的物料污染。

挤出片材试验表明,板材的挤出温度应维持在200~230℃最好。为维持合适的挤出温度,笔者选用EBS、硬脂酸镁等组成复合润滑剂。充分利用了

两者良好的润滑作用、助染性、分散性、抗静电作用和爽滑作用。将EBS与硬脂酸镁以1:1的比例复配,与ABS接枝粉、SAN等一起掺混、挤出造粒,测试其流动性,结果如表3所示。根据板材MFR值的要求,确定复合润滑剂质量分数为2.0%左右。

表3 复合润滑剂对ABS板材专用料MFR的影响

复合润滑剂质量分数 / %	0	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5
MFR / g · (10 min) ⁻¹	0.4	0.7	0.9	1.2	1.4	1.7

2.5 ABS树脂板材性能对比

优化板材级ABS树脂配方及工艺,以30份板材专用接枝粉与70份SAN树脂(包括HH-C200和AP-N)、复合润滑剂、改性剂、抗氧剂等掺混造粒,开发出牌号为E-2002S的ABS板材专用料,并按照板材挤出标准GB 10009-1988与商品专用料GPX-3700(美国GE公司)、GSE-21040(美国GE公司)、PA-747S(台湾奇美公司)挤出板材(3.8~4mm)进行对比分析,结果如表4所示。从表4可以看出,E-2002S(本色)、E-2002S(钛白)板材性能与GPX-3700、PA-747S相当。

表4 不同板材级ABS专用料的典型数据分析

原材料牌号	拉伸屈服应力 / MPa		悬臂梁冲击强度 / J · m ⁻¹		维卡软化点 / °C	球压痕硬度 / N · mm ⁻²	尺寸变化率 / %	
	纵	横	纵	横			纵	横
GPX-3700	40.0	39.4	361.9	239.4	96.9	91.2	8.6	0.40
GSE-21040	41.6	42.4	184.0	116.0	98.2	96.5	7.4	0.90
PA-747S	40.4	38.3	390.0	220.0	96.1	89.8	5.63	1.50
E-2002S(本色)	44.9	39.9	400.0	193.3	92.7	93.7	16.1	1.3
E-2002S(钛白)	40.5	40.3	402.6	194.2	95.9	96.2	4.5	0.8

2.6 ABS板材专用料挤板及其应用

笔者在自主研制开发的E-2002S牌号的ABS板材专用料挤出的ABS板材基础上,经真空吸塑二次加工制成冰箱箱体和门胆,装配冰箱4台,实验得到的ABS板材厚度均匀,制得的冰箱内胆厚薄均匀,尺寸稳定。但其低温韧性和冲击性能还有待进一步研究。挤板工艺主要参数如表5所示。

表5 ABS板材挤出成型工艺参数

工艺	数据	工艺	数据
螺杆转速 / r · min ⁻¹	90~142	排气段温度 / °C	200~250
网前熔体压力 / MPa	≤25.5	第二压缩段温度 / °C	220~235
真空度 / MPa	≤-0.097	第二计量段 / °C	220~235
送料段 / °C	175~220	换网区温度 / °C	200~245
第一压缩段温度 / °C	190~225	合器区温度 / °C	200~245
第一计量段温度 / °C	200~230	模头区温度 / °C	200~268

板材冷却定型工艺参数为,三辊及牵引线速1~4m/min;三辊中,上辊温度80~118℃,中辊温度95~120℃,下辊温度75~90℃。

3 结论

(1) 3种SAN混合使用提高了ABS的综合性能。适当的改性剂能提高填料与树脂基体之间相容性,提高材料缺口冲击强度和断裂伸长率,改性剂质量分数控制在1.0%~1.5%较好。

(2) 为保证在ABS加工窗口时板材有较好的外观质量,通过添加复合润滑剂,控制ABS专用料的MFR在0.7~1.5g/10min为好。

(3) 开发的E-2002SABS板材专用料主要性能指标与商品专用料相当,制得冰箱内胆厚薄均匀,尺寸稳定。

参考文献

[1] 崔小明. 国内外ABS树脂生产现状及发展对策[J]. 新材料产业论坛, 2003(117): 21-28.

[2] 张传贤. 兰州石化公司ABS树脂研究开发历程[J]. 石化技术与应用, 2003, 21(1): 29-36.

[3] 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.

MODIFICATION OF ABS USES OF PLATE AND ITS PROCESS APPLICATION

He Liancheng, Wang Yue, Zheng Hongbin, Wang Yongfeng, Qu Yunfang

(Lanzhou Petrochemical Research Center, PetroChina Company Limited, Lanzhou 730060, China)

ABSTRACT Three kinds of SAN were investigated for improving ABS properties and determining the recipe. Adding some modifier properly could enhance the compatibility between matrix and inorganic fillers. Different lubricants were introduced to study the relationship between melt flow rate and the material processing feasibility and product appearance. The new ABS panel was developed, and its performance was similar to product special materials.

KEYWORDS panel ABS, SAN, melt flow rate

模具工业面临空前的发展机遇

模具工业是高新技术产业的一个组成部分,属于高新技术领域集成电路的设计与制造。做引线框架的精密级进冲模和精密的集成电路塑封模,计算机机壳、接插件和许多元器件的制造,数字化电子产品(包括通讯产品)的发展,航空航天领域等都离不开精密模具。例如形状误差小于 $0.1 \sim 0.3$ 的航空导弹红外线接收器的非球面反射镜必须用高精度的塑料模具成形。因此,许多高精度模具本身就是高新技术产业的一部分。有些生产高精度模具的企业已被命名为“高新技术企业”。

在二十世纪九十年代之前,我国模具发展情况并不理想,但1989年国务院颁布《关于当前产业政策要点的决定》后,模具被列为机械工业技术改造序列的第一位。1997年以来,国家又相继把模具及加工技术和设备列入“国家重点”鼓励发展的产业,并大力扶持。我国加入WTO后,被欧美等发达国家誉为“磁力工业”的模具工业开始向我国转移,模具工业正面临空前的发展机遇。

汽车模具 我国汽车、摩托车市场竞争逐渐白热化,许久不变的型号车将被淘汰出局,消费者除追求其性能更为完善、配制更为优良外,对车辆外观也有了更高期望。只有不断推出新产品、新型号才能适应购买者需求,而每一型号的汽车都需要几千副模具,价格上亿元。每一型号的摩托车都要近千副模具,价值1000多万元。且每种汽车改型时将有八成模具要被淘汰。

电子和通讯IT模具 这类模具市场中,音像产品占主导部分,尤以彩电模具为主。生产一台微机需模具30多副,且由于通讯产业发展迅猛,通讯产品更新较快,对模具的需求也很大。

家电模具 现在生产一台电冰箱约需模具350副,价值400万元;生产一台全自动洗衣机需模具200副,价值3000万元;生产一台空调的塑料模具有20副,价值150万元。

建材、医药、厨卫器械 今后五年塑料门窗、塑料排水管和装饰塑料制品、医药器械、厨卫设备将有一个很大的发展。到2010年,塑料门窗的普及率和塑料管的普及率将达到30%~50%,对模具的需求会有很大增长。生产塑料管件、门窗的模具企业,发展前景很好,“入世”后也不会受到冲击。显而易见,模具工业已从过去依赖进口的附属产业走向独立的新型产业。

我国已成为模具生产和消费大国,世界模具生产中心也正在向我国转移。但是,模具行业发展中仍存在很多不完善的地方。具体表现为:技术含量低的模具供过于求,而技术含量较高的中、高档模具还远不能适应国民经济发展的需要,诸如精密、复杂的冲压模具和塑料模具、轿车覆盖件模具、电子接插件等电子产品模具等高档模具仍有很大一部分依靠进口。近5年来,我国平均每年进口模具费用约11.2亿美元,仅2003年模具进口花费近13.7亿美元,且不包括随设备和生产线作为附件带进来的模具。

模具工业是高新技术产业化的重要领域。模具企业新增投资中,加工设备的投入占80%。据模具行业专家罗百辉预测,全国约有40亿元的模具设备市场,并且每年以15%以上的速度增长。

罗百辉指出,模具行业发展的关键是用信息技术带动和提升模具工业的制造技术水平。目前,CAD/CAE/CAM技术、快速模型制造技术使模具的设计制造技术发生了重大变革。另外,数控精密高效加工设备在模具的开发和制造水平的应用(如五轴加工机床、高速铣等)也大大提高了模具行业的发展水平。

(徐)

云天化股份将建设国内最大聚甲醛科研生产基地

云天化股份有限公司紧紧围绕国内外市场的需求实施产业升级,在云南水富和重庆市两地建成国内最大的新材料产业——聚甲醛科研生产基地,年产聚甲醛新材料达5万t以上(产能达到9万t),产品畅销全国并实现批量出口。

据介绍,聚甲醛是一种性能优异的有机化工塑料,在众多制造领域内具有广泛的用途和巨大的发展前景。过去多年,我国所需聚甲醛产品主要依靠进口,面对这一新产业,云天化股份有限公司在从国外引进年产万吨聚甲醛建设项目的的基础上进行扩产,建成了2万t的聚甲醛装置生产线,结束了国内无吨以上规模聚甲醛生产装置及生产线的历史。在省科技厅的大力支持下,公司与四川大学高分子材料国家重点实验室共建了“工程塑料研究室”;在北京中关村科技园实施了“高性能低成本工程塑料制备技术项目”,在聚甲醛生产领域内获得了9项具有自主知识产权的核心技术。

云天化股份有限公司除已在水富县建立起年产达3万t的生产基地外,又在重庆市投资15亿余元,建立起年产能达6万t的聚甲醛新材料深加工基地,形成两大基地连为一体的良性互补互动。

(中工信)