

改性ABS及其在汽车上的应用

袁绍彦 刘奇祥 叶南飏 宁凯军

(金发科技股份有限公司,广州 510520)

摘要 综述汽车用改性ABS的特点、主要性能、关键要求及应用情况等,并介绍了市场上供应的主要汽车用改性ABS的牌号及主要性能,指出了各种改性ABS和具体汽车制件之间的对应关系以及改性ABS在汽车上的发展前景。

关键词 ABS 汽车 改性 应用

在安全、节能、环保和成本等因素推动下,汽车工业以塑代钢步伐加快。以塑料代替金属,不仅能减轻车重,实现轻量化,降低燃油消耗和碳氢化合物排放,还可提高动力,适应恶劣环境,增加安全性,而且汽车塑料制件易于回收,节省了制造过程中的资源消耗,最终使汽车在安全和成本两方面获得更多的突破。同时也为汽车外观设计更加人性化、多样化及内饰的手感舒适性、美观性提供了便利条件,降低了零部件加工、装配与维修的费用^[1]。

(丙烯腈/丁二烯/苯乙烯)共聚物(ABS)集聚丙烯腈的刚性和耐化学药品性、聚苯乙烯的加工流动性及聚丁二烯的抗冲击性等特性于一身,具有良好的综合性能,其价格适中,广泛应用于家用电器、汽车工业等领域。

ABS制件设计灵活,成型方便,而且在喷漆、电镀、焊接等二次加工方面比聚丙烯(PP)更为适宜。因此ABS及其改性料广泛用于汽车内外饰件及结构件,如仪表板、杂物箱、行李箱、扶手、散热格栅等。

随着对汽车材料要求的不断提高,加之ABS存在耐热、力学性能不足,耐候性差等缺点,其在汽车上的应用面临严重的挑战。因此,国内外厂商纷纷开发品种多样的改性ABS,最为常见的做法是将ABS与其它物质(如聚合物)进行掺混制备出具有新的性能、价格上也比较合理的改性ABS,如耐热ABS、ABS/聚碳酸酯(PC)合金、ABS/尼龙(PA)合金、ABS/聚氯乙烯(PVC)合金、ABS/聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)合金、增强ABS等。改性ABS除具备ABS的质量轻、耐腐蚀、良好的力学性能、设计方便等优点之外,还能发挥协同、增强、增韧等作用。改性ABS不仅可以巩固ABS在汽车市场上现有的地位,而且还可以进一步拓宽ABS在汽车上的应用范围^[2]。下面介绍几种应用于汽车上最具代表性的改性ABS。

1 耐热ABS

常见的耐热ABS的制备方法主要有两种:一是将ABS中的部分苯乙烯用 α -甲基苯乙烯取代。例如郑志强等^[3]对(α -甲基苯乙烯/丙烯腈)共聚物的乳液聚合制备方法进行改进,获得产物的维卡软化温度(VST) $\geq 125^{\circ}\text{C}$,用于ABS、PVC的耐热改性,可提高热变形温度(HDT) $10\sim 30^{\circ}\text{C}$;二是向ABS中引入N-苯基马来酰亚胺。由于第一种方法耐热性能提高幅度有限,一般只有 $10\sim 15^{\circ}\text{C}$ 左右,难以满足市场需求,已逐渐淡出市场。20世纪后期,人们开始在ABS中引入N-苯基马来酰亚胺,由于其分子结构中有环状结构,形成的聚合物分子链刚性强,而且分子链上N取代基上的苯环起到了增大分子链运动空间位阻的作用,更进一步提高了ABS的耐热性能^[4]。王亚弟等^[5]在ABS中同时引入 α -甲基苯乙烯和N-苯基马来酰亚胺,经混炼得到耐热ABS,在保证ABS冲击强度、拉伸强度和弯曲强度等性能的前提下,提高了HDT。

汽车仓内的温度一般高于仓外,尤其是夏天。因此耐热ABS适合于内饰件或温度要求较高的外饰件,如散热格栅等。其中内饰件主要有门板组件、出风口、手套箱盖、仪表板上的装饰件及其它太阳光能够照射到的部件。一般汽车厂家对耐热ABS关键性能的要求集中在冲击强度和VST的平衡上。表1给出了汽车厂家对典型耐热ABS的部分要求。

市场上常见的耐热ABS主要是国外的品牌,如DOW公司的3416SC, BASF公司的HH-106等。其中DOW公司的耐热ABS具有较高的冲击强度,因此应用较广。台湾CHIMEI公司的777系列及我公司开发的耐热ABS,也有不俗的表现,如表2所示。

表 1 汽车厂家对耐热 ABS 的部分要求

汽车厂家	标准号	相对密度	缺口冲击强度 / $\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$	冲击强度 / $\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$	VST/ $^{\circ}\text{C}$
大众	TL527B	1.04 ~ 1.08	≥ 5.0	≥ 18.0	≥ 106.0
福特	WSB-M4D690-A	1.04 ~ 1.10	≥ 11.5		≥ 106.0

注:大众采用的是德国标准,福特为 ISO 标准(下同),以下除标注外,性能测试均采用 ISO 标准; VST 测试时的负荷为 50 N(下同)。

表 2 耐热 ABS 的典型性能

供应商	牌号	相对密度	缺口冲击强度 / $\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$	冲击强度 / $\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$	屈服强度 /MPa	弯曲弹性模量 /GPa	VST/ $^{\circ}\text{C}$
DOW	3416SC	1.05	16.2	不断裂	43.1	2.2	107.7
BASF	HH-106	1.05	16.9	189.8	51.0		106.1
CHIMEI	777D	1.06	11.0		45.0	2.3	115.0
金发	HR-527B	1.06	16.0		46.0	2.2	110.0

2 ABS/PC 合金

ABS/PC 合金具有良好的成型性和低温冲击性能、较高的 HDT 及光稳定性。与 PC 相比,其熔体粘度较低,改善了加工性能,并大大提高了耐应力开裂性能;与 ABS 相比,其耐热性、耐候性及力学性能均有所提高。ABS/PC 合金的成本介于 PC 和 ABS 之间,又兼具两者的良好性能,能更好地应用于汽车、电子、电器等行业^[6]。

ABS/PC 合金的性能主要受基体树脂种类、含量及增容剂的影响。一般来说,采用高冲击 ABS 制备的合金,其冲击强度也较高。在一定范围内,随着 PC 含量的增加,合金的冲击、拉伸、耐热性能均得以提高。用于 ABS/PC 合金的增容剂有接枝聚乙烯(PE)、接枝 ABS、(苯乙烯/顺丁烯二酸酐)共聚物(SMAH)等。S. Balakrishnan 等^[7]发现接枝 ABS/PC 合金的力学性能等于或高于混合法则的预测值,而未接枝 ABS/PC 合金的表现却相反。

ABS/PC 合金的耐热性能较高,而且缺口冲击强度高达 30 kJ/m^2 ,因此非常适用于要求苛刻的场合,如汽车仪表板等。汽车厂家对 ABS/PC 合金的典型要求如表 3 所示。ABS/PC 合金在汽车上应用广泛,主要有仪表板骨架、装饰条、挡泥板、扶手、衬板、托架、灯体、散热格栅、除霜格栅、杂物箱等。

表 3 汽车厂家对 ABS/PC 合金的部分要求

汽车厂家	标准号	相对密度	缺口冲击强度	弯曲强度 /MPa	弯曲弹性模量 /GPa	耐热温度 / $^{\circ}\text{C}$
大众	TL52231	1.09 ~ 1.11	$\geq 30.0 \text{ kJ/m}^2$	≥ 60.0		≥ 110.0 (VST)
通用	GMP. ABS + PC.003	1.07 ~ 1.09	$\geq 270.0 \text{ J/m}$		≥ 2.2	≥ 110.0 (HDT)

注:通用采用 ASTM 标准, HDT 测试应力为 0.45MPa。

国内外有很多厂家生产 ABS/PC 合金,如 GE 公司的 MC1300、BAYER 公司的 T45、LANXESS 公司的 H801、我公司的 MAC 系列等。典型 ABS/PC 合金的性能见表 4。

表 4 典型 ABS/PC 合金的性能

供应商	牌号	相对密度	缺口冲击强度 / $\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$	屈服强度 /MPa	弯曲强度 /MPa	弯曲弹性模量 /GPa	VST/ $^{\circ}\text{C}$
BAYER	T45	1.10	40.0	49.0			110.0
LANXESS	H801	1.07	30.0	49.0	77.0	2.3	105.0

3 ABS/PA6 合金

PA6 具有坚韧、耐磨、耐溶剂和使用温度范围宽、熔体粘度低等优点,但也有低温和干态冲击强度低、吸水率大和尺寸稳定性差等缺点。ABS/PA6 合金既具有 ABS 的韧性和刚性,又具有 PA6 的耐热和耐化学药品性等。和其它 ABS 合金相比,ABS/PA6 合金的密度低,耐高温、韧性好、易成型,可以取代 ABS/PC 合金、PC/PBT 合金、ABS/PBT 合金等产品^[8],广泛用于汽车、电子电气等领域。ABS/PA6 合金在汽车上的应用主要有出风口、除霜格栅、仪表板、外饰件等,其典型性能要求见表 5。

表 5 汽车厂家对 ABS/PA6 合金的部分要求

汽车厂家	标准号	相对密度	缺口冲击强度 / $\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$	冲击强度	弯曲强度 /MPa	拉伸强度 /MPa	VST/ $^{\circ}\text{C}$
大众	TL52475	1.04 ~ 1.10	≥ 30.0	不断裂	≥ 75.0		≥ 105.0
奔驰	DBL5404	1.03 ~ 1.09	≥ 45.0	不断裂		≥ 30.0	≥ 100.0

注:奔驰采用德国标准(下同)。

BASF 生产的 ABS/PA6 合金,商品名为 Terblend,具有平衡的韧性和刚性、良好的加工性、极好的表面外观和手感。其声音阻尼性能优于 ABS/PC 合金^[9],非常适于制作汽车内外饰件等。法国 RHODIA 公司的 ABS/PA6 合金密度低,兼具结晶性树脂和无定形树脂的性能,适用于汽车内饰件等。另外,其加工流动性好,可成型大型制件,替代 ABS/PC 合金做汽车仪表板,可减重 6%,并能提高制件的耐化学药品性和耐热性^[10]。BASF 公司和法国 RHODIA 公司的典型牌号性能见表 6。

表 6 ABS/PA6 的典型性能

供应商	牌号	相对密度	缺口冲击强度 / $\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$	屈服强度 /MPa	弯曲强度 /MPa	弯曲弹性模量 /GPa	VST/ $^{\circ}\text{C}$
BASF	NM-19	1.07	66.6	43.0	61.9	1.8	102.8
RHODIA	KC246	1.08	63.0			2.1	

4 (丙烯腈/苯乙烯/丙烯酸酯)共聚物

(丙烯腈/苯乙烯/丙烯酸酯)共聚物(ASA)与 ABS 的主要差别在于橡胶组分的不同,因此一般也

把ASA归为耐候ABS系列。由于引入不含双键的丙烯酸酯取代丁二烯,因而ASA的耐候性有了本质改善,比ABS高出10倍左右^[11]。ASA具有优异的力学性能、良好的热稳定性和显著的耐候性,因此特别适于高持久稳定性或持久颜色稳定性的应用场合。与ABS相比,ASA具有更好的耐化学药品性和耐环境应力开裂性能。染色的ASA可直接替代喷漆的ABS,减少了工序,更环保,更经济,而且不用担心漆层脱落,主要应用于后视镜、散热格栅、门角盖板、门立柱装饰板、窗框、车顶通风口格栅、流线型罩壳及后尾灯壳等部件^[12],典型材料性能要求见表7。市场上常见的ASA生产厂家有BASF公司、CHIMEI公司等,表8给出了其典型牌号的性能。

表7 汽车厂家对ASA的部分要求

汽车厂家	标准号	相对密度	缺口冲击强度 / kJ·m ⁻²	冲击强度 / kJ·m ⁻²	弯曲强度 / MPa	屈服强度 / MPa	VST / ℃
大众	TL52311	1.04 ~ 1.09	≥10.0	不断裂	≥70.0		≥103.0
奔驰	DBL5416	1.05 ~ 1.09	≥4.0	≥15.0		≥50.0	
福特	WSB - M4D833 - A	1.04 ~ 1.15	≥7.0			≥38.0	≥96.0

表8 ASA的典型性能

供应 商	牌号	相对 密度	缺口冲 击强度	屈服强 度 /MPa	弯曲强 度 /MPa	VST / ℃
BASF	S778T	1.07	14.9 kJ/m ²	53.9	79.9	103.9
CHIMEI	PW-978B	1.07	147 J/m	44.1	58.8	113.0

注:CHIMEI采用ASTM标准。

5 玻璃纤维(GF)增强ABS

GF增强ABS综合了ABS和GF的性能特点。加入GF的目的主要是提高ABS的强度、HDT,降低线胀系数和成型收缩率。按GF的长度可分为长GF增强ABS和短GF增强ABS。虽然力学性能上短GF增强ABS不如长GF增强ABS,但易成型,模具磨损小,易于回收,所以较为常见、应用较广的为短GF增强ABS(简称GF增强ABS)。GF增强ABS具有良好的综合性能,如强度高、刚性好、耐腐蚀、隔热、耐高温、成型性好、尺寸稳定等,可取代金属广泛应用于电动工具、汽车等领域。

GF增强ABS的性能不但取决于ABS基体和GF的性质,而且也受GF含量、取向、长径比、分布以及界面粘结等因素的影响。一般来说,在一定范围内,随着GF含量的增加,GF增强ABS的拉伸和弯曲性能提高,冲击性能下降^[13]。GF增强ABS在汽车上可用于中控台、叶片、尾灯、后视镜等场合,其

典型材料性能要求见表9。表10给出了典型GF增强ABS牌号的性能。

表9 汽车厂家对GF增强ABS的部分要求

汽车厂家	标准号	相对密度	灰分 / %	冲击强度 / kJ·m ⁻²	屈服强度 / MPa	VST / ℃
奔驰	DBL5404	1.13 ~ 1.17	13.0 ~ 17.0	5.0	55.0	103.0
欧宝	QK002200	1.15 ~ 1.19	15.0 ~ 20.0	14.0	57.0	99.0

表10 GF增强ABS的典型性能

供应 商	牌号	相对 密度	缺口冲击强度 / kJ·m ⁻²	拉伸强度 / MPa	弯曲弹性 模量 /GPa	VST / ℃
INEOS	P2HGV	1.16	6.0	74.0	5.4	105.0
金发	GFABS-17	1.17	7.5	75.0	5.2	

6 其它改性ABS

6.1 ABS/PVC合金

国内一般采用PVC生产汽车门窗密封条,其拉伸强度和冲击强度低,遇热易变形,使用寿命短。国外采用的三元乙丙橡胶(EPDM)等密封条使用寿命长,但价格昂贵。ABS/PVC合金既具有ABS树脂耐冲击、耐低温、易于成型加工等优点,又具有PVC的阻燃性和耐腐蚀性。ABS/PVC汽车密封条克服了PVC密封条热稳定性较差、缺口冲击强度敏感的缺陷,而且价格比进口密封条便宜^[14]。

6.2 ABS/PBT合金

ABS/PBT合金具有优良的成型性、尺寸稳定性和耐化学药品性,缺口冲击强度较PBT大大提高,广泛应用于汽车、通信设备、家用电器等领域。国外对ABS/PBT合金的开发颇为活跃,ABS/PBT合金优良的加工流动性和极高的冲击强度,对汽车大型制件的成型具有重要意义。GE公司开发的低光泽ABS/PBT合金可以作为PP、ABS、ABS/PC合金的升级替代品,其冲击强度远远高于矿物填充PP,流动性优于ABS、ABS/PC合金,PBT的耐磨性则赋予其优异的耐刮擦性能,因而ABS/PBT合金是一种较为理想的汽车内、外饰材料,可用于生产仪表板、安全气囊盖、座椅扶手等^[15]。

6.3 阻燃ABS

ABS的氧指数只有18%,易燃烧。为了满足防火安全的要求,需要对其进行阻燃改性。世界各国对电子、电器等产品所用塑料的阻燃等级均有明确的规定。一般要求阻燃级别达到UL94V-0级。汽车对ABS及其合金的阻燃级别的要求一般不高,不加入阻燃剂即可满足使用要求,但对于车载烟灰盒等特殊制件,最好使用遇火自熄的阻燃材料。目

前,ABS的阻燃改性以添加高效含卤阻燃剂为主,阻燃ABS/PC合金以更为环保的磷系阻燃剂为主。

6.4 ABS/聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)合金

ABS/PMMA合金保留了ABS良好的加工性、韧性,同时兼具PMMA优异的耐候性、表面硬度、光泽性等优点,因此广泛用于外观亮丽的液晶电视等大型家电。ABS/PMMA合金的一大突出特点是制件无需喷涂,这不仅提高了生产效率,降低了生产成本,而且避免了溶剂的使用,因而更加环保。高光泽、耐磨损性能优异的ABS/PMMA合金可用于车载电视、车载多媒体、后视镜等。

6.5 改性回收ABS

2008年我国生产汽车934.5万辆,超过美国的868.1万辆,位居世界第二,2009年将超过1000万辆。工业发达国家每辆汽车平均用塑料100~130 kg,占整车质量的10%左右。目前我国年报废汽车数量超过400万辆,可以预计以后每年报废的汽车会越来越多,汽车报废将带来车用塑料资源再生利用的问题和机遇。汽车用塑料品种繁多,按大类分就有PP、PVC、PE、聚氨酯(PUR)、ABS、PA、聚甲醛(POM)、PC等,单ABS又可以分为通用ABS、改性ABS等。来源于报废汽车的废弃ABS绝大部分都不适合直接回用,一般都要根据废弃ABS的老化、污染程度,杂质的性质、含量等进行改性,全部或部分代替新料,重新用于生产汽车制件,国外已有汽车厂开始使用基于再生料的改性塑料。

7 结语

ABS性能优异,加工方便,价格适中,广泛应用于汽车、家电等领域。但随着汽车用材料要求的不断提高,加之ABS耐候性差等自身方面的原因,使其在汽车上的应用面临严重的挑战。于是,耐热ABS、耐候ABS、ABS/PC合金、ABS/PA合金、增强ABS、ABS/PMMA合金、ABS/PBT合金、ABS/PVC合金、阻燃ABS等多种改性ABS应运而生。其中,ABS/PC合金、ABS/PA合金冲击强度高,耐热性高,可以用于性能要求较高的仪表板、中控台等汽车制

件;ASA、ABS/PMMA合金光泽度高,耐候性好,可以代替喷涂件,环保又降低制件成本,适用于后视镜等;ABS/PVC合金、阻燃ABS阻燃性能较好,适用于阻燃级别要求较高的汽车制件,如车载烟灰盒、车载电器外壳等;增强ABS力学性能高,可以代替金属,降低件重和制造成本;回收改性ABS符合国家相关法规、政策,具有很好的发展前景。

参考文献

- [1] 朱建芳.塑料和复合材料为汽车飞机节能助力[J].World Plastics, 2008, 26(2): 46-50.
- [2] 朱伟平,韩强,戴惠茹.ABS树脂及其共混合金研究进展及在汽车上的应用[J].弹性体, 1998, 8(2): 57-67.
- [3] 郑志强,李家旭.耐热共聚物的合成方法:中国, 200610038291.9[P]. 2007-08-22.
- [4] 邵卫,王乐,周雷,等.NPMI对高耐热ABS树脂性能的影响[J].塑料制造, 2008(10): 66-68.
- [5] 王亚弟,宫本和男.高耐热改性合成树脂料:中国, 200610028829.8[P]. 2008-01-16.
- [6] 周琨生,兰浩.PC/ABS合金的研究进展及其在汽车上的应用[J].汽车工艺与材料, 2004(12): 21-23.
- [7] Balakrishnan S, Neelakantan N R. Mechanical properties of blends of polycarbonate with unmodified and maleic anhydride grafted ABS[J]. Polymer International, 1998, 45(4): 347-352.
- [8] Leaversuch Robert. New generation nylon/ABS alloys target automobile interiors[J]. Plastics Technology, 2003, 49(7): 45.
- [9] 佚名.ABS/PA6挑战PC/ABS[J].合成材料老化与应用, 2003(2): 46.
- [10] 化信.罗地亚推出车用PA6/ABS新合金[J].化工新型材料, 2003(8): 47.
- [11] 邱卫美,田治.ASA树脂及其合金的性能与应用[J].塑料工业, 2008, 36(7): 53-55.
- [12] Laesche Harald, van Roessel Rainier. Styrene copolymers (ABS, ASA, SAN)[J]. Kunststoffe Plast Europe, 1999, 89(10): 27-29.
- [13] Guralp Ozkoc, Goknur Bayram, Erdal Bayramli. Short glass fiber reinforced ABS and ABS/PA6 composites: Processing and characterization[J]. Polymer Composites, 2005, 26: 745-755.
- [14] 金鼎铭,谈敦礼.汽车用ABS/PVC密封条的开发[J].石化技术与应用, 2003, 21(5): 330-332.
- [15] 辛敏琦.ABS/PBT合金的研究进展及其在汽车领域的应用[J].上海塑料, 2003, 124(4): 32-37.

MODIFIED ABS AND ITS APPLICATION IN AUTOMOBILE

Yuan Shaoyan, Liu Qixiang, Ye Nanbiao, Ning Kaijun
(Kingfa Sci. & Tech. Co. Ltd, Guangzhou 510520, China)

ABSTRACT The characteristic, main performance, key requirement and application to car of modified ABS were reviewed. The brand and property of primary modified ABS available in the market were presented. The correlation between modified ABS and automobile parts, and the perspective of modified ABS in car were pointed out.

KEYWORDS ABS, automobile, modification, application