

ABS 汽车防撞护栏材料的研制及应用^{*}

周拥仔 龙春光 华燮煜 陈曙光 戴春霞
(长沙理工大学材料科学与工程学院, 长沙 410076)

摘要 用正交实验设计和挤出-注射成型方法制备了纳米 CaCO_3 、钛酸钾晶须、丁腈橡胶改性(丙烯腈/丁二烯/苯乙烯)共聚物(ABS)复合材料,并以缺口冲击强度和弯曲弹性模量为主要指标,通过对正交实验结果的极差和方差分析得到了最佳配方,最后以其为基础制备了防撞护栏材料。结果表明,用挤出-注射成型方法制备 ABS 复合材料是可行的,正交实验设计、极差和方差分析方法能够有效应用于复合材料的配方优化,其最优方案为 $\text{A}_3\text{B}_3\text{C}_2\text{D}_4$,所制备 ABS 复合材料的缺口冲击强度、弯曲弹性模量、弯曲强度和拉伸强度分别比纯 ABS 提高了 39.8%、176%、79.3%和 20.1%。

关键词 汽车护栏 防撞材料 (丙烯腈/丁二烯/苯乙烯)共聚物

塑料用作公路护栏材料始于 20 世纪 70 年代的美国 Yodock Wall 有限公司^[1],与传统护栏相比,它具有安全、价廉、质轻、弹性好、拆装方便和环保等优点^[2]。90 年代末,美国较多的公路护栏专利涉及高密度聚乙烯(HDPE)、低密度聚乙烯(LDPE)、聚丙烯(PP)、(丙烯腈/丁二烯/苯乙烯)共聚物(ABS)/PP/聚碳酸酯(PC)和聚氯乙烯(PVC)等热塑性塑料^[3-4]。ABS 具有良好的综合性能,是一种价格适中、用途广泛的树脂,可作为汽车护栏的备选材料,但其冲击强度、弯曲强度及模量有待进一步改善。笔者以粉末丁腈橡胶、钛酸钾晶须^[5-6]、纳米 CaCO_3 ^[7]共同改性 ABS,研制了新型 ABS 汽车防撞护栏材料。该材料达到了防撞护栏材料行业标准规定的技术要求。

1 实验部分

1.1 主要原材料

ABS: D180, 镇江国亨化学有限公司;
钛酸钾晶须 (PTW): 粒径 200 μm 左右, 密度

3.3 g/cm^3 , 上海晶链冶金材料科技有限公司;
丁腈橡胶: P83, 粉末料, 法国伊立欧公司;
纳米 CaCO_3 : 粒径为 100 nm 左右, 上海汇精亚纳米新材料有限公司。

1.2 主要仪器与设备

塑料挤出机: SJ-30 型, 张家港市兰马机械有限公司;
注塑机: LS-80 型, 广西柳州塑料机械总厂;
电子万能试验机: CMT-4104 型, 深圳市新三思材料检测有限公司;
摆锤冲击试验机: CBD-7.5 型, 上海华龙测试仪器有限公司。

1.3 试样制备

ABS 复合材料的制备工艺流程见图 1。

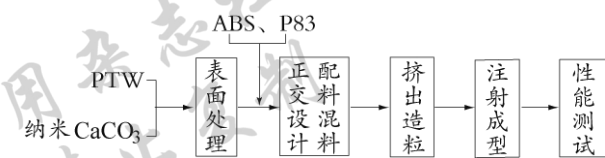


图 1 ABS 复合材料的制备工艺流程图

将 ABS 树脂在 80 ~90℃ 下干燥 8 ~16 h; 采用不同偶联剂对纳米 CaCO_3 和 PTW 进行表面处理后烘干; 在预备试验的基础上, 进行 ABS/纳米 CaCO_3 /PTW/P83 复合材料的配方及工艺优化的正交实验设计, 主要考虑如表 1 所示的因素及水平, 选用 $L_{16}(4^5)$ 正交表。

表 1 $L_{16}(4^5)$ 正交实验设计的因素和水平表

水平	因 素			
	P83 质量分 数 /%	纳米 CaCO_3 质量分数 /%	PTW 质量分 数 /%	PTW 处理 方法
1	5	7.5	0	不处理
2	7.5	0	10	KH-550
3	10	2.5	20	NDZ-101
4	12.5	5	30	NDZ-201

在极差和方差分析的基础上, 确定材料的优化配方, 按优化配方在挤出温度 150、180、200℃、螺杆转速 20 r/min、注射温度 130、160、180、200℃的条件下制备 ABS 复合材料标准试样。

1.4 性能测试

缺口冲击强度按 GB/T 1043-1993 测试;
弯曲性能按 GB/T 9341-2000 测试;
拉伸强度按 GB/T 1040-1992 测试。

^{*} 湖南省科技项目(06GK3063)、长沙市科技项目(K069037)
收稿日期: 2008-03-21

2 结果与讨论

2.1 ABS 复合材料的正交实验结果分析

2.1.1 极差分析

利用 $L_{16}(4^5)$ 正交表进行实验后, 将所得性能数据参照文献[8] 进行计算, 可得到表 2、表 3 所示的正交实验数据及极差分析表。根据极差分析原理^[9], 由表 2、表 3 得出各因素的主次关系为: PTW 的含量影响最大, 其次是 P83 的含量, 再次是纳米 CaCO_3 的含量和 PTW 的表面处理方法; 得出 ABS 复合材料的最优制备配方为 PTW 的质量分数为 10% 左右, P83 的质量分数为 10% 左右, 纳米 CaCO_3 的质量分数为 2.5% ~5%, PTW 的表面处理方法为 NDZ-201 处理, 即最优方案为 $A_3B_{3(4)}C_2D_4$ 。

表 2 正交实验方案、数据表

试验号	P83 (A)	纳米 CaCO_3 (B)	PTW (C)	PTW 处理 方法 (D)	误差 列	缺口冲击强度/ $\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$	弯曲弹性模量/MPa
纯 ABS						11.23	627
1	1	1	1	1	1	8.1	922
2	1	2	2	2	2	6.77	1 043
3	1	3	3	3	3	7.6	1 560
4	1	4	4	4	4	4.55	2 120
5	2	1	2	3	4	9	1 058
6	2	2	1	4	3	21.3	989
7	2	3	4	1	2	4.8	1 749
8	2	4	3	2	1	8.53	2 050
9	3	1	3	4	2	8.88	2 063
10	3	2	4	3	1	7.1	2 068
11	3	3	1	2	4	23.2	981
12	3	4	2	1	3	13.8	1 739
13	4	1	4	2	3	5.31	1 488
14	4	2	3	1	4	13.4	1 399
15	4	3	2	4	1	15.76	1 647
16	4	4	1	3	2	24.8	942

表 3 正交实验极差分析表

指标	系数	因素				
		A	B	C	D	误差
缺口冲击强度 ¹⁾	K1	6.76	7.82	19.35	10	9.87
	K2	10.9	12.14	11.33	10.95	11.31
	K3	13.25	12.84	9.6	12.13	12
	K4	14.82	12.92	5.44	12.67	12.4
	R	8.06	5.1	13.91	2.67	2.53
弯曲弹性模量 ²⁾	K1	1411	1383	959	1 452	1 672
	K2	1 462	1 375	1 372	1 391	1 449
	K3	1 713	1 484	1 768	1 407	1 444
	K4	1 369	1 713	1 865	1 705	1 390
	R	344	338	895	314	283

注: 1) $\bar{y}_{\text{缺}} = 11.43$, 缺口冲击强度的平均值;

2) $\bar{y}_{\text{弯}} = 1489$, 弯曲弹性模量的平均值。

2.1.2 方差分析

正交实验数据的方差计算与分析可参考文献[8] 进行, 得到表 4 所示分析结果, 经查表可得:

取 $\alpha=0.05$ 时, $F_{0.95}(3, 3) = 9.28$; 取 $\alpha=0.10$ 时, $F_{0.90}(3, 3) = 5.39$ 。

根据方差分析理论^[9] 由表 3 可得: $F_c = 25.56 > F_{0.95}(3, 3) = 9.28$, $F_c = 13.77 > F_{0.95}(3, 3) = 9.28$, 故因素 C(PTW 含量) 对实验结果的影响最显著, 这与极差分析结果完全一致。根据方差分析理论, 由于 PTW 的含量对实验结果影响特别显著。因此, 综合分析缺口冲击强度和弯曲弹性模量的值, 取 PTW 的质量分数 10% 作为组分设计最佳值。

同理, $F_A = 9.24 > F_{0.90}(3, 3) = 5.39$, 可以认为 P83 的含量对缺口冲击强度影响显著, 而对弯曲弹性模量无显著影响。 F_B 和 F_D 均小于 $F_{0.90}(3, 3)$, 故纳米 CaCO_3 的含量和 PTW 的表面处理方法对实验结果无显著影响。

表 4 缺口冲击强度和弯曲弹性模量的方差分析表

因素	缺口冲击强度					弯曲弹性模量				
	平方和 S_j	自由度 f_j	均方和 $\bar{S}_j$	F_j	显著性 ¹⁾	平方和 S_j	自由度 f_j	均方和 $\bar{S}_j$	F_j	显著性
P83 含量	147.52	3	49.17	9.24	*	3.0×10^5	3	1×10^5	2.05	
纳米 CaCO_3 含量	70.97	3	23.66	4.45		2.98×10^5	3	9.9×10^4	2.02	
PTW 含量	407.88	3	135.96	25.56	**	2.0×10^6	3	6.76×10^5	13.77	**
PTW 处理方法	20.7	3	6.9	1.30		2.57×10^5	3	8.58×10^4	1.75	
误差列	15.97	3	5.32			1.47×10^5	3	4.9×10^4		

注: 1) * 一影响显著; *** 一影响特别显著。

2.2 ABS 复合材料的力学性能及应用

根据上述正交实验的优化结果, 按最优配方重新制备了 ABS 复合材料, 并测试了其力学性能, 其结果见表 5。

表 5 纯 ABS 与 ABS 复合材料力学性能比较

配方	缺口冲击强度/ $\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$	弯曲弹性模量/MPa	弯曲强度/MPa	拉伸强度/MPa
纯 ABS	11.23	627	28.5	22.68
$A_3B_3C_2D_4$	15.7	1 733	51.1	27.25
$A_3B_4C_2D_4$	12.8	1 716	49.08	26.95

由表 5 可知, ABS 复合材料的最优制备方案应为 $A_3B_3C_2D_4$, 其缺口冲击强度、弯曲弹性模量、弯曲强度和拉伸强度分别比纯 ABS 提高了 39.8%、176%、79.3% 和 20.1%。

表 6 是防撞护栏材料的行业标准 (2006QYZJ0043) 的技术要求。

表 6 防撞护栏材料技术要求(节选)

项目	缺口冲击强度/ $\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$	弯曲弹性模量/ MPa	外 观
技术要求	≥ 5	≥ 1500	异型材可视面的颜色应均匀, 表面光滑、平整, 无凹陷, 杂质和其他表面缺陷。型材端部应清洁、无毛刺。

根据笔者实验结果和表 5、表 6 数据相比较可知, 笔者制备的 ABS 复合材料的缺口冲击强度和弯曲弹性模量等主要性能都符合要求, 同时制品在外观方面也满足要求。因此本研究按 $A_3B_3C_2D_4$ 最优方案所制备的 ABS 复合材料在主要性能上能满足行业标准要求, 可应用于汽车防撞护栏上。

3 结论

(1) 正交实验设计及其方差和极差分析方法是有效的复合材料研究方法, 用较少实验可得出复合材料的最优制备方案为 $A_3B_3C_2D_4$, 即 PTW 的质量分数为 10% 左右, P83 的质量分数为 10% 左右, 纳米 CaCO_3 的质量分数为 2.5% ~5%, PTW 的表面处理方法为 NDZ-201 处理。

(2) 用挤出-注射成型方法制备的 ABS/纳米 CaCO_3 /PTW/P83 复合材料的缺口冲击强度、弯曲弹性模量、弯曲强度和拉伸强度分别比纯 ABS 提高了

39.8%、176%、79.3% 和 20.1%, 在主要性能上能满足防撞护栏材料行业标准要求。

参 考 文 献

[1] 梁洁. 聚乙烯用作公路中间护栏材料的调查报告[J]. 广石化科技, 2002(4): 57-62.

[2] 李汉初. 怎样解决 PE 公路护栏不耐冲击的问题[J]. 广东化工, 2003(3): 22-24.

[3] Roger P Bligh, Dean C Alberson, Barbara G Butler. Summary and recommendations of recycled materials in roadside safety devices [M]. Texas: Texas Transportation Institute Press, 2001.

[4] Roger P Bligh, Dean C Alberson, Barbara G Butler. Laboratory testing of recycled materials in roadside safety devices[M]. Texas: Texas Transportation Institute Press, 2001.

[5] 陈卫平. 钛酸钾晶须的表面改性和表征及界面性质的研究 [D]. 南京: 南京工业大学, 2004.

[6] 熊英, 陈光顺, 郭少云, 等. 聚氯乙烯/钛酸钾晶须复合材料性能的研究[J]. 塑料工业, 2004, 32(7): 32-35.

[7] 刘霞. 纳米磷酸钙的表面改性及其在 ABS 中的应用[D]. 北京: 北京化工大学, 2003.

[8] 龙春光, 王霞瑜. 提高聚甲醛复合材料耐磨性的正交试验研究 [J]. 应用科学学报, 2004(2): 233-237.

[9] 李云雁, 胡传荣. 试验设计与数据处理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.

PREPARATION AND APPLICATION OF ABS ANTI-COLLISION GUARDRAIL FOR AUTOMOBILE

Zhou Yongzi, Long Chunguang, Hua Manyu, Chen Shuguang, Dai Chunxia

(Institute of Materials Science and Engineering, Changsha University of Science & Technology, Changsha 410076, China)

ABSTRACT Nano- CaCO_3 /PTW/P83/ABS composite was prepared by the orthogonal experiment design and extrusion-injection molding. An optimum component was gotten by analyzing the variance and range of orthogonal experiment results, while the notched impact strength and bend Young's modulus of the material were considered as the two main data. At last, the anti-collision guardrail composite was prepared on the basis of it. Results showed that it was possible to apply extrusion-injection molding to prepare ABS composite, and compounding of composite could be efficiently optimized by the orthogonal experiment design, and variance and range analysis. The best component was $A_3B_3C_2D_4$, with the material notched impact strength, bend Young's modulus, flexural strength and tensile strength being separately 139.8%、276%、179.3% and 120.1% higher than those of pure ABS resin.

KEYWORDS automobile guardrail, anti-collision material, ABS

欢迎查询有关广告

对于在我刊刊登的所有广告, 如读者需要查询更详细的资料或了解情况, 请填写《读者查询广告资料服务卡》后寄回或来函。本杂志社将为您提供或转请有关单位提供资料, 以满足您的要求。如需购买任何广告单位的材料、设备、仪器及配件等产品, 我社将帮助您联系, 以保证产品质量, 争取优惠价格。欢迎各单位在我刊刊登广告。刊登办法函索即寄。

《工程塑料应用》读者查询广告资料服务卡

No_____

读者姓名_____单位_____

通讯地址_____电话_____ 邮政编码_____

欲获得《工程塑料应用》_____年第_____期第_____页_____

广告中有关_____的详细资料。

如空位不够, 请另附纸。填好后请寄回。

山东省济南市 108 信箱杂志社

邮政编码: 250031