



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109749327 A

(43)申请公布日 2019.05.14

(21)申请号 201811623432.2 *C08L 51/04*(2006.01)  
(22)申请日 2018.12.28 *C08L 77/02*(2006.01)  
(71)申请人 重庆普利特新材料有限公司 *C08L 35/06*(2006.01)  
地址 402560 重庆市铜梁县蒲吕工业园区 *C08K 13/04*(2006.01)  
龙云路18号 *C08K 7/28*(2006.01)  
申请人 上海普利特复合材料股份有限公司 *C08K 5/134*(2006.01)  
浙江普利特新材料有限公司 *C08K 5/3435*(2006.01)  
上海普利特化工新材料有限公司 *C08K 5/544*(2006.01)  
上海普利特材料科技有限公司  
(72)发明人 吴俊 蔡青 周文  
(74)专利代理机构 上海伯瑞杰知识产权代理有限公司 31227  
代理人 胡永宏  
(51)Int.Cl.  
*C08L 33/20*(2006.01)

权利要求书2页 说明书5页

(54)发明名称

一种轻质、耐磨、汽车用低噪音ASA复合材料及其制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种轻质、耐磨、汽车用低噪音ASA复合材料及其制备方法,按以下重量百分比计的原料配制而成:丙烯腈-苯乙烯共聚物35%~80%;丙烯酸-苯乙烯-丙烯酸酯接枝共聚物10%~60%;聚酰胺树脂10%~30%;相容剂2%~8%;空心玻璃微珠1%~25%;偶联剂:0.3%~5%;抗氧剂0.2%~1%;光稳定剂0.2%~2%。本发明通过在丙烯腈-苯乙烯共聚物、丙烯酸-苯乙烯-丙烯酸酯接枝共聚物树脂中添加聚酰胺树脂,使制备的ASA复合材料具有耐磨和自润滑的效果,同时在配方添加了空心玻璃微珠,不仅能增强ASA的强度,还降低了增强ASA的密度,达到轻量化和减重的目的,在具有自润滑功能和空心玻璃微珠的特殊空心结构协同作用,使制备的ASA复合材料具有一定的降噪性能。

1. 一种轻质、耐磨、汽车用低噪音ASA复合材料,其特征在于:按以下重量百分比计的原料配制而成:

丙烯腈-苯乙烯共聚物	35%~80%;
丙烯酸-苯乙烯-丙烯酸酯接枝共聚物	10%~60%;
聚酰胺树脂	10%~30%;
相容剂	2%~8%;
空心玻璃微珠	1%~25%;
偶联剂:	0.3%~5%;
抗氧化剂	0.2%~1%;
光稳定剂	0.2%~2%。

2. 根据权利要求1所述一种轻质、耐磨、汽车用低噪音ASA复合材料,其特征在于:所述的丙烯腈-苯乙烯共聚物的熔体流动速率在10~60g/10min,测试条件为:220℃×10kg。

3. 根据权利要求1所述一种轻质、耐磨、汽车用低噪音ASA复合材料,其特征在于:所述的丙烯酸-苯乙烯-丙烯酸酯接枝共聚物以重量百分比计丙烯酸酯橡胶含量在40%~80%。

4. 根据权利要求1所述一种轻质、耐磨、汽车用低噪音ASA复合材料,其特征在于:所述的聚酰胺树脂为PA6,其相对粘度指数在2.0~4.0。

5. 根据权利要求1所述一种轻质、耐磨、汽车用低噪音ASA复合材料,其特征在于:所述的相容剂为苯乙烯-马来酸酐共聚物(SMA)。

6. 根据权利要求1所述一种轻质、耐磨、汽车用低噪音ASA复合材料,其特征在于:所述的空心玻璃微珠的粒径为5~40微米。

7. 根据权利要求1所述一种轻质、耐磨、汽车用低噪音ASA复合材料,其特征在于:所述的偶联剂为氨基硅烷偶联剂。

8. 根据权利要求1所述一种轻质、耐磨、汽车用低噪音ASA复合材料,其特征在于:所述的抗氧化剂为抗氧化剂1010、抗氧化剂1076、抗氧化剂1010与抗氧化剂619F复配物、抗氧化剂1076与抗氧化剂619F复配物中的一种。

9. 根据权利要求1所述一种轻质、耐磨、汽车用低噪音ASA复合材料,其特征在于:所述的光稳定剂为受阻胺类光稳定剂中的一种或几种。

10. 根据权利要求1~9任意之一种轻质、耐磨、汽车用低噪音ASA复合材料的制备方法,其特征在于:其步骤为:

(1) 将丙烯腈-苯乙烯共聚物、丙烯酸-苯乙烯-丙烯酸酯接枝共聚物和聚酰胺在100℃~120℃下干燥8小时以上,相容剂在70℃-100℃下干燥2~4小时;

(2) 将干燥处理后的丙烯腈-苯乙烯共聚物、丙烯酸-苯乙烯-丙烯酸酯接枝共聚物、聚酰胺、相容剂、1/3份空心玻璃微珠、偶联剂、抗氧化剂、光稳定剂按比例称取后放入高速搅拌机中,常温下搅拌5~10分钟;

(3) 将各组分充分混匀后投入到双螺杆挤出机的主喂料口中;再将另外2/3份的空心玻璃微珠分为两等分,分别从两个侧喂料口加入到主机筒中,螺杆直径35mm,长径比L/D=36,

机筒分段控制温度,一区190~220℃,二区220~240℃,三区230~245℃,四区220~240℃。主机转速为350转/分钟,经过熔融挤出、水槽冷却、干燥处理、切粒等工序后得到本发明的一种轻质、耐磨、汽车用低噪音ASA复合材料。

11. 根据权利要求10所述轻质、耐磨、汽车用低噪音ASA复合材料的制备方法,其特征在于:步骤(2)中,所述的双螺杆挤出机为双侧喂料螺杆挤出机,其中一个侧喂料口位于距离出料口1/5~3/5位置处,另外一个侧喂料口位于距离出料口3/5~4/5的位置处。

## 一种轻质、耐磨、汽车用低噪音ASA复合材料及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种ASA树脂复合材料,具体为一种轻质、耐磨、汽车用低噪音ASA复合材料及其制备方法,属于聚合物改性和加工技术领域。

### 背景技术

[0002] ASA树脂也成为AAS树脂,它是由丙烯腈(A),苯乙烯(S)和丙烯酸酯(A)共聚得到的一种三元接枝共聚物,AS是一种由丙烯腈(A)和苯乙烯共聚得到的一种二元共聚物,由于这两种聚合物中不像ABS中丁二烯聚合后还形成了一个新的双键,容易被氧化,因此它们相对于ABS具有更高的耐候性,通过适当的改性,能经受住长期的暴晒,其力学性能基本不发生降低,所以汽车厂家将ASA材料直接作为外露的内外饰件。然而ASA在用作汽车内饰中,容易产生异响,这引起了消费者的抱怨,国内外众多主流主机厂都开始对低噪音材料产生了浓厚的兴趣,因此开发低噪音材料将来必然是车用改性所料的必然趋势。聚酰胺是一种工程塑料,它不仅具有优良的机械性能,耐腐蚀性、还具有良好的耐磨性、自润滑性能。

[0003] 轻量化是汽车材料永恒不变的话题和研究方向,因为汽车的轻量化是汽车尤其是新能源汽车能增加续航里程、缩短制动距离和提升启动速度的手段、更是节能减排的有效方式,也能为“蓝天保卫战”贡献微薄力量,因此像以塑代钢、低密度、微发泡等等技术一直是材料商保持材料先进性的核心技术。相对于玻纤和玻璃微珠,在改性塑料中添加空心玻璃微球,不仅具有增强的作用,还具有减重的效果,同时其中空的特殊结构使得材料具有降噪的效果。本发明是通过在丙烯腈-苯乙烯共聚物、丙烯酸-苯乙烯-丙烯酸酯接枝共聚物树脂中添加聚酰胺树脂和空心玻璃微珠,在具有自润滑、耐磨功能的聚酰胺树脂和空心玻璃微珠的协同作用下,制备出了一种新型的低噪音耐磨ASA复合材料,同时实现了轻量化的效果。

### 发明内容

[0004] 本发明的目的在于提供轻质、耐磨、汽车用低噪音ASA复合材料,以解决现有技术的上述问题。

[0005] 本发明的目的主要通过以下技术方案来实现:

[0006] 一种轻质、耐磨、汽车用低噪音ASA复合材料,按以下重量百分比计的原料

[0007] 配制而成:

	丙烯腈-苯乙烯共聚物	35% ~ 80%;
	丙烯酸-苯乙烯-丙烯酸酯接枝共聚物	10%~60%;
	聚酰胺树脂	10%~30%;
[0008]	相容剂	2%~7%;
	空心玻璃微珠	1% ~25%;
	偶联剂:	0.3%~5%;
	抗氧化剂	0.2%~1%;
	光稳定剂	0.2%~2%。

[0009] 所述的丙烯腈-苯乙烯共聚物的熔体流动速率在10~60g/10min,测试条件为:220℃×10kg。

[0010] 所述的丙烯酸-苯乙烯-丙烯酸酯接枝共聚物以重量百分比计丙烯酸酯橡胶含量在40%~80%。

[0011] 所述的聚酰胺树脂为PA6,其相对粘度指数在2.0~4.0。

[0012] 所述的相容剂为苯乙烯-马来酸酐共聚物(SMA)。

[0013] 所述的空心玻璃微珠的粒径为5~40微米;

[0014] 所述的偶联剂为氨基硅烷偶联剂;

[0015] 所述的抗氧化剂为抗氧化剂1010、抗氧化剂1076、抗氧化剂1010与抗氧化剂619F复配物、抗氧化剂1076与抗氧化剂619F复配物中的一种。

[0016] 所述的光稳定剂为受阻胺类光稳定剂中的一种或几种。

[0017] 所述的一种轻质、耐磨、汽车用低噪音ASA复合材料,其特征在于:其步骤为:

[0018] (1) 将丙烯腈-苯乙烯共聚物、丙烯酸-苯乙烯-丙烯酸酯接枝共聚物和聚酰胺在100℃~120℃下干燥8小时以上,相容剂在70℃-100℃下干燥2~4小时;

[0019] (2) 将干燥处理后的丙烯腈-苯乙烯共聚物、丙烯酸-苯乙烯-丙烯酸酯接枝共聚物、聚酰胺、相容剂、1/3份空心玻璃微珠、偶联剂、抗氧化剂、光稳定剂按比例称取后放入高速混合机中,常温下搅拌5~10分钟;

[0020] (3) 将各组分充分混匀后投入到双螺杆挤出机的主喂料口中;再将另外2/3份的空心玻璃微珠分为两等分,分别从两个侧喂料口加入到主机筒中,螺杆直径35mm,长径比L/D=36,机筒分段控制温度,一区190~220℃,二区220~240℃,三区230~245℃,四区220~240℃。主机转速为350转/分钟,经过熔融挤出、水槽冷却、干燥处理、切粒等工序后得到本发明的一种轻质、耐磨、汽车用低噪音ASA复合材料。

[0021] 步骤(2)中,所述的双螺杆挤出机为双侧喂料螺杆挤出机,其中一个侧喂料口位于距离出料口1/5~3/5位置处,另外一个侧喂料口位于距离出料口3/5~4/5的位置处。

[0022] 该技术与现有技术相比,本发明的优点在于以下几个方面:

[0023] 1、本发明通过在丙烯腈-苯乙烯共聚物、丙烯酸-苯乙烯-丙烯酸酯接枝共聚物树脂中添加聚酰胺树脂,使制备的ASA复合材料具有耐磨和自润滑的效果;

[0024] 2、本发明配方添加了空心玻璃微珠,不仅能增强ASA的强度,还降低了增强ASA的密度,达到轻量化和减重的目的;

[0025] 3、本发明中在自润滑功能的聚酰胺和空心玻璃微珠的特殊空心结构协同作用,使得制备的ASA复合材料具有一定的降噪性能;

[0026] 4、本发明选用双侧喂料的方式添加空心玻璃微珠,减少螺杆对空心玻璃微珠在熔融共挤出过程中破坏,同时还可以提高玻璃微珠在基材中的分散性,使得制备的材料性能更佳,更稳定;

[0027] 5、本发明提出的轻质、耐磨、汽车用低噪音ASA复合材料的制备,其生产成本低,易于批量化生产。

[0028] 具体的实施方式

[0029] 下面结合实施例,对本发明做进一步的详细说明。

[0030] 在实施例及对比例复合材料配方中,丙烯腈-苯乙烯共聚物两种分别为DN89和DN59为苯领公司生产,其中DN89的熔指为10~20g/10min, DN59熔指为10~20g/10min (220℃×10min)。丙烯腈-苯乙烯-丙烯酸酯接枝共聚物为美国GE公司生产的960A产品,其中胶含量为60%,聚酰胺树脂为广州新会美达有限公司提供的M2000,相对粘度2.0。相容剂为市售的南京银新化工有限公司的苯乙烯-马来酸酐共聚物SMA-218HF。空心玻璃微珠为3M市售的空心玻璃微珠,商品名牌号为S60, D50粒径为30微米。硅烷偶联剂为市售南京奥诚化工有限公司的氨基硅烷偶联剂KH792,化学名称为N-2-氨基乙基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷,是一种双官能团硅烷,。抗氧剂为CIBA公司生产的1010,化学名为:四[β-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯。光稳定剂为CIBA公司生产的UV-770,化学名称为双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)癸二酸酯,是一类受阻胺光稳定剂。

[0031] 将丙烯腈-苯乙烯共聚物、丙烯酸-苯乙烯-丙烯酸酯接枝共聚物和聚酰胺在100℃~120℃下干燥8小时以上,相容剂在70℃-100℃下干燥2~4小时;将干燥处理后的丙烯腈-苯乙烯共聚物、丙烯酸-苯乙烯-丙烯酸酯接枝共聚物、聚酰胺、相容剂、1/3份空心玻璃微珠、偶联剂、抗氧剂、光稳定剂按比例称取后放入高速混合机中,常温下搅拌5~10分钟;将各组分充分混匀后投入到双螺杆挤出机的主喂料口中;再将另外2/3份的空心玻璃微珠分为两等分,分别从两个侧喂料口加入到主机筒中,螺杆直径35mm,长径比L/D=36,机筒分段控制温度,一区190~220℃,二区220~240℃,三区230~245℃,四区220~240℃。主机转速为350转/分钟,经过熔融挤出、水槽冷却、干燥处理、切粒等工序后得到本发明的一种轻质、耐磨、汽车用低噪音ASA复合材料

[0032] 性能评价及实行标准:

[0033] 将按上述方法制造的塑料粒子材料置于100℃的鼓风干燥箱中干燥4~6小时,然后再将干燥好的粒料在注射成型机上进行注射成型制样。密度按照ISO1183进行,试样尺寸为10×10×4mm,拉伸性能按照ISO 527进行,试样尺寸为170×10×4mm哑铃型样条,拉伸速度为50mm/min;弯曲性能测试按照ISO178进行,试样尺寸为80×10×4mm,弯曲速度为2mm/min,跨距为64mm;简支梁缺口冲击强度按ISO 179进行,试样尺寸为80×10×4mm,缺口深度为试样宽度的1/3。

[0034] 噪音危险值RPN评价,按照德国汽车工业协会标准进行测试,采用的是Ziegler生产的SSP-02粘滑振动标准试验机,载荷为10N,速度10mm/s,这种方法是模拟两个零部件可能产生噪音的风险,RPN值越小,产生噪音的风险越小,分为10级,0~3级表示噪音发生概率低,4-5级表示噪音发生风险中等,大于6级表示噪音发生风险高。

[0035] 材料的综合性能通过测试所得的密度,缺口冲击强度、拉伸强度、弯曲模量、RPN值。实施例配方、对比例配方及各项性能测试结果见下列各表:

[0036] 表1实施例1~5及对比例1、2配方(wt%)。

[0037]

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	对比例 1	对比例 2
DN89	33	15	3	23	8	73	
DN59	30	48	50	20	35		23
960A	15	10	10	25	20	10	60
PA6 树	10	10	10	15	20	10	0
相容剂	3	3	3	3	3	3	3
空心玻 璃微珠	5	10	20	10	10	0	10
偶联剂	3	3	3	3	3	3	3
抗氧化 剂	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
光稳定 剂	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5

[0038] 表2实施例1~5及对比例1、2测试结果

[0039]

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	对比例 1	对比例 2
密度 g/cm <sup>3</sup>	1.064	1.049	1.021	1.043	1.048	1.061	1.04
拉伸强 度(MPa)	44.3	45.8	46.2	44.7	47.5	44.4	43.2
弯曲模 量(MPa)	2156	2495	2578	2364	2586	2312	2267
缺口冲 击强度	9.4	13.7	11.6	10.5	12.2	9.8	8.1
RPN 值	3	2	1	2	1	5	6

[0040] 从实施例1~5与对比例1、2的对比可以看出,本发明所制备的ASA复合材料具有较低的密度和较好的机械性能,在自润滑功能的聚酰胺和空心玻璃微珠协同作用下,这种轻质ASA复合材料还具有作用耐磨和降噪的功能性,聚酰胺含量和空心玻璃微珠含量的增加有助于材料的降噪效果。其在汽车内外饰轻量化和降噪方面具有很大的利用价值,这类轻质、耐磨低噪音ASA复合材料可以用于汽车立柱、格栅、饰条,防刮条等等汽车内外饰塑料件。

[0041] 本发明的范围不受所述具体实施方案的限制,所述实施方案只欲作为阐明本发明

各个方面的单个例子,本发明范围内还包括功能等同的方法和组分。实际上,除了本文所述的内容外,本领域技术人员参照上文的描述可以容易地掌握对本发明的多种改进。所述改进也落入所附权利要求书的范围之内。