

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2012.01.003

# ABS 微孔发泡材料的制备与性能研究<sup>\*</sup>

虞吉钧<sup>1,2</sup>, 杨永兵<sup>2</sup>, 岳邦毅<sup>2</sup>, 罗国菁<sup>1,2</sup>, 李锦春<sup>1</sup>, 陈强<sup>1,2,3</sup>(1. 常州大学材料科学与工程学院, 江苏常州 213164; 2. 南京大学常州高新技术研究院, 江苏常州 213164;  
3. 南京大学化学化工学院, 南京 210093)

**摘要:** 利用化学交联模压法制备了丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料(ABS)微孔发泡材料,研究了发泡剂偶氮二甲酰胺(AC)、活化剂氧化锌(ZnO)、交联剂过氧化二异丙苯(DCP)用量对ABS微孔发泡材料力学性能和泡孔结构形态的影响。结果表明,当AC为2份、DCP为0.15份、ZnO为0.2份时,制得的ABS微孔发泡材料的泡孔密度为 $1.31 \times 10^8$  cells/cm<sup>3</sup>,平均泡孔尺寸为24 μm,比强度达到44.7 N/tex,综合性能最佳,可以满足微孔发泡材料的要求。

**关键词:** 丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料;微孔发泡;模压法;化学交联

**中图分类号:** TQ328 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2012)01-0012-04

## Study of Preparation and Properties of Microcellular ABS Foam

Yu Jijun<sup>1,2</sup>, Yang Yongbing<sup>2</sup>, Yue Bangyi<sup>2</sup>, Luo Guojing<sup>1,2</sup>, Li Jinchun<sup>1</sup>, Chen Qiang<sup>1,2,3</sup>(1. School of Materials Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China;  
2. High Technology Research Institute of Nanjing University, Changzhou 213164, China;  
3. School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

**Abstract:** Microcellular acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) foam was prepared by chemical cross-linked compression molding. The effects of foaming agent (AC), activator (ZnO), crosslink agent (DCP) on the mechanical properties and cell structure of microcellular ABS foam were researched. The results showed that when the content of foaming agent, crosslink agent and activator were 2%, 0.15%, 0.2%, the cell density was  $1.31 \times 10^8$  cells/cm<sup>3</sup>, the cell dimension was 24 μm and the specific strength was up to 44.7 N/tex. The microcellular ABS foam had excellent properties, which met the requirements of microcellular foam material.

**Key words:** acrylonitrile-butadiene-styrene plastic; microcellular foaming; compression molding; chemical cross linking

微孔发泡材料一般是指泡孔直径在5~100 μm、泡孔密度超过 $1 \times 10^8$  cells/cm<sup>3</sup>的泡沫材料<sup>[1]</sup>。相比普通发泡材料,这种材料内部的泡孔更为均匀细密,可以应用于包装材料、航空和汽车工业零部件、隔音材料、绝缘和绝热材料、运动器材中要求质轻而具有高吸收能量的材料。开孔结构的微孔塑料还可以用作分离材料、吸附材料、催化剂载体、药物缓释材料等<sup>[2]</sup>,微孔发泡材料是近期泡沫材料研究领域的热点之一。

以聚乙烯、聚碳酸酯、聚氯乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯等塑料为基体的发泡材料已为人们所熟知,部分产品已产业化<sup>[3-6]</sup>。丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料(ABS)是一种通用塑料,其力学性能优良,且具有较好的熔体流动性和热稳定性,应用范围广<sup>[7-9]</sup>,而有关ABS发泡材料的研究在国内却鲜有报道。

笔者利用化学交联模压法<sup>[10]</sup>制备了ABS微孔

发泡材料,探讨了发泡剂、活化剂、交联剂等对ABS微孔发泡材料力学性能和泡孔结构形态的影响,以为ABS微孔发泡材料的工业化生产提供工艺参数。

## 1 实验部分

### 1.1 原材料

ABS: PA-757K, 镇江奇美化工有限公司;

偶氮二甲酰胺(AC): 工业品, 上海文华化工有限公司;

过氧化二异丙苯(DCP): 化学纯, 上海凌峰化学试剂有限公司;

<sup>\*</sup> 江苏省前瞻性研究计划项目(BY2009122)、常州市科技支撑计划项目(CE20110011)、常州市重大公共平台计划项目(CZ2010002)

联系人: 陈强, 高级工程师, 硕士生导师, 主要从事精细化工及功能材料研究

收稿日期: 2011-10-19

氧化锌(ZnO):分析纯,江苏永华精细化学品有限公司。

## 1.2 仪器及设备

双辊开炼机:BL-6175型,东莞市宝轮精密检测仪器有限公司;

电磁平板硫化机:XL-D400型,常州武进橡胶机械厂;

微机控制电子万能试验机:WDT型,深圳市凯强利试验仪器有限公司;

摆锤冲击试验机:XJU-2.75型,承德试验机有限责任公司;

扫描电子显微镜(SEM):1530VP型,德国LEO公司;

差示扫描量热(DSC)仪:Pyris 1型,美国Perkin Elmer公司;

发泡模具:自制。

## 1.3 试样制备

制备ABS微孔发泡材料的实验流程如图1所示。

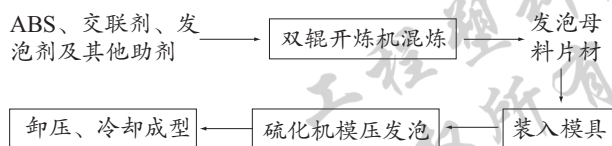


图1 制备ABS微孔发泡材料的实验流程

根据实验配方设计称取一定量ABS树脂、发泡剂AC、交联剂DCP和其它加工助剂,在155℃的双辊开炼机上混炼均匀,制备出ABS发泡母料片材。然后放入自制的模具中,在恒温的模压机模腔中预热一段时间后施加所需的压力,待达到预定的饱和发泡时间后快速卸压、冷却成型,制得ABS微孔发泡材料。

## 1.4 性能测试

弯曲强度按GB/T 9341-2000测试;

拉伸强度按GB/T 16421-1996测试;

冲击强度按GB/T 1843-2008测试;

表观密度按GB 6343-1986测试;

断面形貌分析:将试样在液氮中冷却、脆断,断面表面喷金,利用SEM观察发泡制品的切面,分析泡孔结构形态、泡孔尺寸。

## 2 结果与讨论

根据前期实验结果,笔者以170~175℃、10 MPa下模压12 min作为工艺研究基础,探讨了不同物料配比对ABS微孔发泡材料性能的影响。

## 2.1 活化剂用量对ABS微孔发泡材料表观密度的影响

实验采用AC作为发泡剂,由于纯AC的分解温度为200~220℃,需加入一定量的活化剂调节AC的分解温度。采用ZnO作为活化剂,可以有效地降低AC的分解温度,将ZnO与AC的质量比定义为活化比。

固定ABS为100份,DCP为0.15份,AC为2份,图2示出不同活化比对ABS微孔发泡材料表观密度的影响。由图2可以看出,未添加活化剂时,制品的表观密度较大,为0.86 g/cm<sup>3</sup>,随着活化剂的加入,制品的表观密度明显下降;当活化比为0.1时,表观密度为0.58 g/cm<sup>3</sup>,当活化比为0.2~0.3时,制品的表观密度与活化比为0.1相比变化不大,但制品表面出现了一定的缺损现象;当活化比超过0.3时,制品表面缺损、凹陷现象更加明显,且表观密度有所上升。活化剂ZnO的添加能有效地降低AC的分解温度,由于AC分解是一个放热反应,当活化比为0.1时,AC在饱和温度的工作区间内能充分分解,分解速率适中,整个发泡过程能在适宜的熔体强度下平稳地进行。随着ZnO添加量不断增加,对AC的活化效果更加明显,促使AC分解自加速,AC分解速率过快,产生的大量气体使得模具内的压力迅速上升,当超过材料熔体强度所能承受的额定压力时,高压气体将从材料内部迅速扩散逸出,在制品的表面形成不同程度缺损、凹陷现象,并使材料的表观密度有所上升。

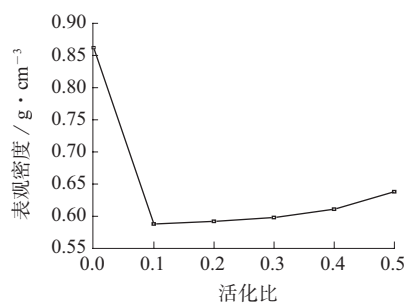


图2 不同活化比对ABS微孔发泡材料表观密度的影响

图3示出不同活化比时样品的DSC分析曲线。由图3可以看出,当活化比为0.1时,AC的分解温度区间下降至170~180℃,满足饱和温度的加工条件。当活化比为0.3~0.5时,AC的分解放热峰变窄,此时AC的分解速率变大,分解速率大于交联速率,且迅速分解产生的大量热会促使树脂的部分分解,易产生泡孔塌陷、合并及气泡逃逸的现象,在制品表

面形成缺陷,这与图2中制品的表观密度以及表面现象的变化是一致的,因此在实验范围内最佳活化比为0.1。

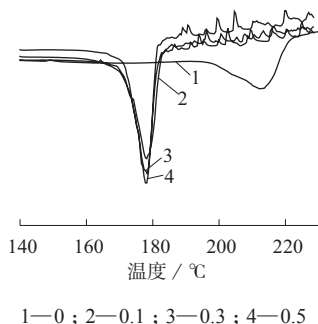


图3 不同活化比时样品的DSC分析曲线

## 2.2 发泡剂用量对ABS微孔发泡材料性能的影响

图4示出ABS为100份、DCP为0.15份、活化比为0.1时,发泡剂AC用量对ABS微孔发泡材料性能的影响。由图4可以看出,随着发泡剂用量的增加,制品的表观密度先降低后增加,而冲击强度先增加后减小。当发泡剂用量为2份时,制品的表观密度为 $0.53 \text{ g/cm}^3$ ,达到最小值,冲击强度达到最大值 $19.6 \text{ kJ/m}^2$ 。当发泡剂用量过少时,发气量少,泡孔密度小,表观密度较大;发泡剂用量过大时,发泡剂分解速率大于交联速率,且放出大量热,使得树脂熔体强度下降,泡孔壁破裂,气泡合并、逃逸,制品表面有凹陷、缺损现象产生。因此在试验范围内,选择发泡剂用量为2份,此时发泡剂分解速率与交联速率相适应,熔体强度适中,气泡核充分膨胀,泡孔密度最大,表观密度最小,当材料发生应力开裂时,材料内部的微小泡孔能使原有的裂纹尖端钝化,有利于阻止裂纹在应力作用下的扩展,从而改善材料的冲击强度<sup>[11]</sup>。

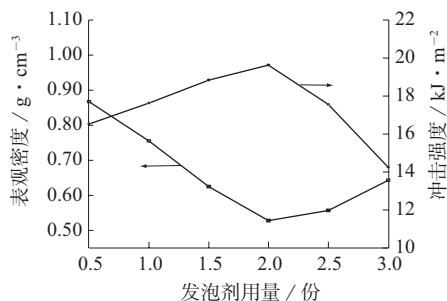


图4 发泡剂用量对ABS微孔发泡材料表观密度及冲击强度的影响

## 2.3 交联剂用量对ABS微孔发泡材料性能的影响

图5示出ABS为100份、发泡剂为2份、活化比为0.1时,交联剂DCP用量对ABS微孔发泡材料性能的影响。由图5可以看出,随着DCP用量的

增加,发泡制品的表观密度先减小后增大,冲击强度随着DCP用量的增加先增加后降低。当DCP用量为0.15份时,制品的表观密度达到最小值,为 $0.58 \text{ g/cm}^3$ ,冲击强度达到最大值 $18.3 \text{ kJ/m}^2$ ;当DCP用量超过0.2份时,制品硬度较大,其冲击强度明显下降。由于交联剂DCP用量较少时,交联速率低于发泡剂分解速率,树脂熔体强度较低,不足以包裹内部产生气的体,材料的表观密度较大。当DCP用量为0.15份时,交联度适中,气泡核充分膨胀,表观密度最小。当DCP用量超过0.2份时,交联速率大于发泡剂分解速率,不利于熔体内气泡的生长,表观密度增加,同时过度交联使得材料的脆性变大,其冲击强度明显下降。

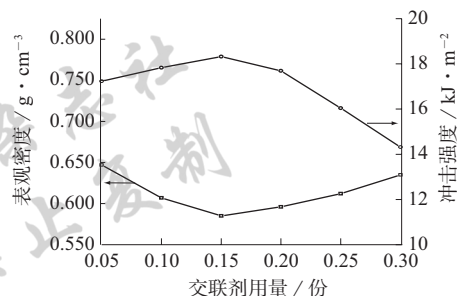
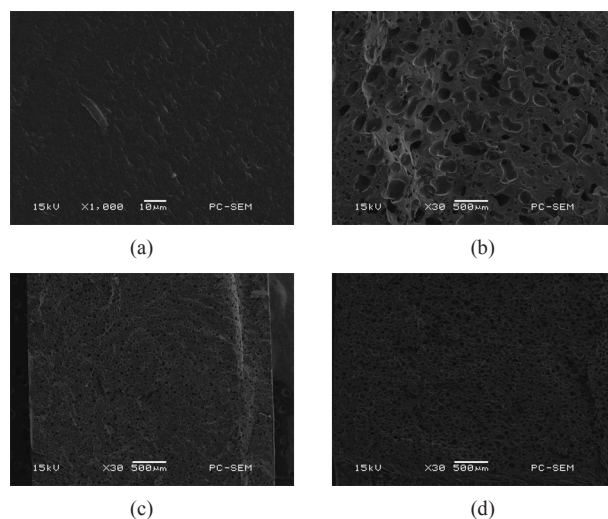


图5 交联剂用量对ABS微孔发泡材料表观密度及冲击强度的影响

## 2.4 SEM分析

图6为纯ABS及不同物料配比下,ABS微孔发泡材料断面的SEM照片。



a—纯ABS;b—发泡ABS(DCP:0.15份;ZnO/AC:3份/0.3份);  
c—发泡ABS(DCP:0.3份;ZnO/AC:2份/0.2份);  
d—发泡ABS(DCP:0.15份;ZnO/AC:2份/0.2份)

图6 纯ABS及发泡ABS冲击断面SEM照片

由图6可以看出,当发泡剂用量为3份时,材料断面出现泡孔尺寸偏大、大小不均的现象,说明发泡

剂用量过大时,材料内部的泡孔发生了塌陷、合并,气体逃逸。宏观上表现为材料的表观密度下降,冲击强度降低。当交联剂用量为0.3份时,材料断面的泡孔尺寸较小,但泡孔壁较厚,泡孔不够密集。表明交联剂用量过大时,熔体强度过大,不利于泡孔的生长,气泡核不能充分膨胀,泡孔密度较低。当发泡剂用量为2份、交联剂为0.15份、活化剂为0.2份时,材料内部的泡孔均匀、细密,在此配方下,通过平均弦长法<sup>[12]</sup>计算,材料的平均泡孔直径约为24 μm。

## 2.5 ABS微孔发泡材料与纯ABS的性能比较

固定发泡剂用量为2份、交联剂为0.15份、活化剂为0.2份,考察ABS微孔发泡材料的性能,并与纯ABS进行比较,结果见表1。由表1可知,ABS微孔发泡材料的密度为0.53 g/cm<sup>3</sup>,相比发泡之前下降了50%左右;而孔发泡材料的冲击强度为20.8 kJ/m<sup>2</sup>,与纯ABS相比下降7.9 kJ/m<sup>2</sup>。

表1 ABS微孔发泡材料与纯ABS的性能比较

| 材料        | 密度 /<br>g · cm <sup>-3</sup> | 冲击强度 /<br>kJ · m <sup>-2</sup> | 拉伸强度 /<br>MPa | 比强度 /<br>N · tex <sup>-1</sup> |
|-----------|------------------------------|--------------------------------|---------------|--------------------------------|
| 纯ABS      | 1.05                         | 28.7                           | 38.4          | 36.6                           |
| ABS微孔发泡材料 | 0.53                         | 20.8                           | 23.6          | 44.7                           |

对于脆性聚合物,断裂过程主要是裂纹扩展,微孔起到了阻隔裂纹扩展的效果,从而使冲击性能提高;而对于韧性聚合物ABS,断裂的过程主要是塑变撕裂,微孔的引入减小了材料的有效承载面积,反而使冲击性能降低<sup>[13]</sup>。ABS微孔发泡材料的比强度相比发泡之前提高了8.1 N/tex,达到44.7 N/tex。

利用Kumar方法,孔隙率按下式计算<sup>[14]</sup>:

$$\sigma = 1 - \frac{\rho}{\rho_0} \quad (1)$$

式中:σ——微孔发泡材料的孔隙率;

ρ——微孔发泡材料的表观密度, g/cm<sup>3</sup>;

ρ<sub>0</sub>——加工前ABS的密度, g/cm<sup>3</sup>。

泡孔密度的计算公式为:

$$\rho_m = \frac{6\sigma}{\pi d^3(1-\rho)} \quad (2)$$

式中:ρ<sub>m</sub>——微孔发泡材料的泡孔密度, cell/cm<sup>3</sup>;

d——微孔发泡材料的平均泡孔直径, cm。

通过计算实验中制备的ABS发泡材料的泡孔

密度约为1.31 × 10<sup>8</sup> cells/cm<sup>3</sup>,满足工业上微孔发泡材料泡孔密度的要求。

## 3 结论

以ABS为基体,采用化学交联模压法,制备了ABS微孔发泡材料,当发泡剂用量为2份,交联剂为0.15份,活化剂为0.2份时,获得的制品发泡效果最佳,平均泡孔尺寸为24 μm,泡孔密度为1.31 × 10<sup>8</sup> cells/cm<sup>3</sup>,且泡孔细密、均匀,制品具有较好的综合性能。

## 参考文献

- [1] 王必勤,管蓉,鲁德平.微孔发泡塑料的制备方法[J].现代塑料加工应用,2002,15(1):48-51.
- [2] 邓小珍,柳和生.微孔(发泡)塑料的制备方法[J].轻工机械,2006,24(2):16-19.
- [3] 何亚东.聚合物微孔发泡材料制备技术应用研究进展[J].塑料,2004,33(5):12-13.
- [4] 肖兆新,管蓉,蒋亚静,等.加工参数对微孔PC泡孔性能的影响[J].塑料工业,2007,25(5):27-29.
- [5] 张金锋,徐卫兵.发泡聚丙烯的制备及其表征[J].科技信息,2009(13):36-37.
- [6] 苑会林,廖前程.交联发泡聚氯乙烯板材的研究与制备[J].塑料工业,2010,38(6):68-71.
- [7] Arostegui A, Sarrionandia M, Aurrekoetxea J, et al. Effect of dissolution-based recycling on the degradation and the mechanical properties of acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer [J]. Polymer Degradation and Stability, 2006, 91: 2768-2774.
- [8] Bokria J G, Schlick S. Spatial effects in the photodegradation of poly (acrylonitrile-butadiene-styrene): A study by ATR-FTIR [J]. Polymer, 2002, 43: 3239-3246.
- [9] 袁绍彦,刘奇祥,叶南飏,等.改性ABS及其在汽车上的应用[J].工程塑料应用,2010,38(1):51-54.
- [10] 肖兆新.模压法微孔发泡PC片材的制备及机理研究[D].武汉:湖北大学,2008.
- [11] 卢子兴.微孔泡沫塑料力学行为的研究综述[J].力学进展,2002,32(3):365-377.
- [12] 梁书恩,王建华,田春蓉,等.利用二维图像分析方法表征泡沫塑料的孔径[C].高分子材料科学与工程研讨会,2006.
- [13] 张凯舟,张纯,徐国敏,等.微孔发泡聚合物材料断裂性能研究[J].工程塑料应用,2010,38(3):52-54.
- [14] 蒋亚静.加工条件对微孔PC片材泡孔结构及力学性能的影响[D].武汉:湖北大学,2007:22.

## 瑞奕塑料制品公司聚丙烯塑料滤板项目开工

日前,广西瑞奕塑料制品有限公司年产1万t聚丙烯塑料滤板项目在来宾市工业园区正式开工。

据介绍,该项目由广西瑞奕塑料制品有限公司投资1.02

亿元打造。项目建成后,年产值将达1.8亿元,将填补广西聚丙烯系列产品空白,同时成为广西来宾市循环利用和环保产业的重要补充。来宾市各部门也将积极介入,促进项目早日建成投产。  
(塑橡网)