

玻纤增强本体法 ABS、乳液法 ABS 复合材料的制备及其性能

傅荣政 王 芳 石正金

(中国石化上海石油化工研究院,上海 201208)

摘要 利用双螺杆挤出机共混挤出法分别制备了两种玻纤增强本体法(丙烯腈/丁二烯/苯乙烯)共聚物(ABS)复合材料和两种玻纤增强乳液法 ABS 复合材料,从熔体流动速率、力学性能、耐热性能等方面比较了它们的差别,并研究了(苯乙烯/马来酸酐)共聚物(SMAH)对玻纤增强 ABS 复合材料性能的影响。结果表明,少量的 SMAH 可明显提高玻纤增强 ABS 复合材料的拉伸强度、弯曲强度和冲击强度,玻纤增强本体法 ABS 复合材料有更好的力学性能。

关键词 本体法 ABS 乳液法 ABS (苯乙烯/马来酸酐)共聚物 玻璃纤维 复合材料

近年来,由于玻璃纤维(GF)增强(丙烯腈/丁二烯/苯乙烯)共聚物(ABS)复合材料在家用电器、机械零件等方面的应用越来越广,对 GF 增强 ABS 的研究已引起了人们的重视^[1-4]。以前人们研究 GF 增强 ABS 复合材料主要集中在偶联剂种类及其用量、GF 含量及加工工艺条件等对复合材料性能的影响上,所使用的 ABS 树脂也仅限于乳液法 ABS,随着中石化高桥分公司本体聚合法 ABS 的投产,又为我们提供了一种新的选择。两者究竟有何差别?这是一个需要探讨的问题。

笔者选用两种本体法 ABS 和两种乳液法 ABS 为基体,GF 为增强剂,制备了 GF 增强 ABS(ABS/GF)复合材料,从熔体流动速率(MFR)、力学性能、耐热性能等方面比较了它们的差别,并进一步研究了新型增容剂——(苯乙烯/马来酸酐)共聚物(SMAH)对 ABS/GF 复合材料性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

ABS: 8391, MFR(220℃, 10 kg) 为 30 g/10 min, 中石化高桥分公司;

ABS: 8434, MFR(220℃, 10 kg) 为 16 g/10 min, 中石化高桥分公司;

ABS: PA-757, MFR(220℃, 10 kg) 为 20 g/10 min, 中国台湾奇美工业公司;

ABS: D-180, MFR(220℃, 10 kg) 为 22 g/10 min, 镇江国亨塑料公司;

SMAH: 马来酸酐(MAH)质量分数 16%~18%, 中石化上海石油化工研究院;

GF: ER13-2000-RP988, 巨石集团有限公司。

1.2 主要仪器、设备

双螺杆挤出机: MICRO27 型, 德国 Leistritz 公司;

注塑机: SZ-68/400 型, 柳州塑料机械总厂上海分厂;

MFR 测定仪: 6542 型, 意大利 Ceast 公司;

万能材料试验机: 3367 型, 美国 Instron 公司;

冲击试验机: XJJ-5 型, 承德试验机厂;

热变形、维卡软化点温度测定仪: XRW-300 型, 承德市金建检测仪器有限公司。

1.3 试样制备

将 4 种 ABS、SMAH、GF 分别在 80、80、110℃ 下热风干燥 2~4 h, 备用。

分别把经过干燥的 4 种 ABS、SMAH 和少量的抗氧剂等助剂按比例混合加入双螺杆挤出机料斗中, 将双螺杆挤出机机筒(从加料口至机头出料口)分为 10 段, 控制各段温度为 200~240℃, 将 GF 从双螺杆挤出机机筒中部的开口引入, 在一定进料速度和双螺杆转速下将物料挤出、拉条, 经水冷切粒, 得到 4 种 ABS/GF 复合材料粒料。

将 4 种 ABS/GF 复合材料粒料在 80~85℃ 干燥 4 h 后, 用注塑机在 240~250℃ 下注塑成标准试样。

1.4 性能测试及表征

将试样在测试环境[23℃, (50±5)% RH] 放置 24 h 后, 测试各项性能。

GF 含量按 ASTM D 2584-68(1985) 测试;

MFR 按 ISO 1133-1997 在 230℃, 5 kg 载荷下测试;

拉伸性能按 ISO 527-1993 测试, 1A 型试样, 拉伸速率 20 mm/min;

弯曲性能按 ISO 178-1993 测试, 试验速率 2

mm/min;

简支梁冲击强度按 ISO 179/1eU - 1993 测试,使用 4 J 摆锤;

简支梁缺口冲击强度按 ISO 179/1eA - 1993 测试,使用 1 J 摆锤;

热变形温度(HDT)按 ISO 75 - 1993 测试,试样尺寸为 80 mm ×10 mm ×4 mm,载荷 1.80 MPa,升温速率 120℃/h。

2 结果与讨论

2.1 未加 SMAH 的 4 种 ABS/GF 复合材料的性能

表 1 列出未加 SMAH 的两种本体聚合 法 ABS (8391)/GF、ABS (8434)/GF 和两种乳液法 ABS (PA - 757)/GF、ABS(D - 180)/GF 复合材料的性能。

表 1 4 种 ABS/GF 复合材料的性能比较

项 目	ABS/GF (8391)	ABS/GF (8434)	ABS/GF (PA - 757)	ABS/GF (D - 180)
GF 质量分数/%	21.2	21.4	19.1	19.6
MFR/g·(10 min) ⁻¹	3.8	2.5	3.4	5.0
拉伸强度/MPa	84.9	85.0	87.1	79.4
断裂伸长率/%	4.0	3.8	3.9	2.9
弯曲强度/MPa	119.0	115.4	115.8	107.8
弯曲弹性模量/MPa	5608	5629	5457	5181
缺口冲击强度/ kJ·m ⁻²	7.8	7.5	6.0	6.5
冲击强度/kJ·m ⁻²	23.4	22.1	17.1	21.5
HDT/℃	92.5	100	94.5	92

就 MFR 和 HDT 而言,本体法 ABS (8434)/GF 复合材料的 HDT 比两种乳液法 ABS/GF 复合材料的高,但 MFR 低于乳液法 ABS/GF 复合材料;本体法 ABS(8391)/GF 复合材料的 MFR 与两种乳液法 ABS/GF 复合材料相当,但 HDT 与 ABS(D - 180)/GF 复合材料相当,低于乳液法 ABS(PA - 757)/GF 复合材料。造成两种本体法 ABS/GF 复合材料的 MFR 和 HDT 差别较大的原因是所选择的本体法 ABS (8434) 是一种普通本体法 ABS,其组成成分同乳液法 ABS 一样由苯乙烯、丙烯腈、丁二烯三种成分组成,但由于生产工艺的不同,普通本体法 ABS 的 MFR 一般比乳液法 ABS 低;而 ABS (8391) 是一种高流动性本体法 ABS,它是在普通本体法 ABS 的基础上加入了共聚单体——丙烯酸酯,增加了熔体流动性,但降低了耐热性。而乳液法 ABS (PA - 757) 和(D - 180) 是两种通用 ABS 树脂,生产方法决定其 MFR 和耐热性差别不大,所以其 GF 增强复合材料的 MFR 和耐热性也差别不大。就力学性能

而言,两种本体法 ABS/GF 复合材料的拉伸强度、弯曲强度和弯曲弹性模量与乳液法 ABS (PA - 757)/GF 复合材料的相应性能相当,而乳液法 ABS (D - 180)/GF 复合材料的力学性能稍低;其缺口冲击强度和冲击强度则是两种本体法 ABS/GF 复合材料高于两种乳液法 ABS/GF 复合材料。

2.2 SMAH 对 ABS/GF 复合材料性能的影响

为了提高 ABS/GF 复合材料的性能,除了用硅烷偶联剂处理 GF 外,人们还常常采用加入能改善 GF 与 ABS 之间结合力的增容剂的方法^[4-6]。SMAH 是一种有效的增容剂,已被广泛用于制备乳液法 ABS/GF 复合材料。笔者研究了 SMAH 对本体法 ABS/GF 复合材料的增容效果,并与添加 SMAH 的乳液法 ABS/GF 复合材料进行了对比,如表 2 所示。

表 2 SMAH 对 ABS/GF 复合材料性能的影响

项 目	ABS/GF (8391)	ABS/GF (8434)	ABS/GF (PA - 757)	ABS/GF (D - 180)
SMAH 用量/(份 ¹⁾)	5.0	6.2	5.0	5.0
GF 质量分数/%	22.0	21.6	20.8	22.6
MFR/g·(10 min) ⁻¹	4.3	2.8	3.8	4.7
拉伸强度/MPa	97.0	92.5	95.8	95.0
断裂伸长率/%	4.3	4.6	4.0	4.0
弯曲强度/MPa	132.9	129.7	122.1	125.4
弯曲弹性模量/MPa	5752	5700	5905	6098
缺口冲击强度/ kJ·m ⁻²	11.7	11.5	7.3	8.4
冲击强度/kJ·m ⁻²	34.3	31.9	21.8	25.9
HDT/℃	94	101.5	96.5	94

注:1) 每 100 份 ABS 树脂中加入 SMAH 的份数。

从表 1 和表 2 可看出,加入增容剂 SMAH 后每种 ABS/GF 复合材料的拉伸强度、弯曲强度、缺口冲击强度和冲击强度都比未加 SMAH 时有明显提高,其中本体法 ABS/GF 复合材料弯曲强度、缺口冲击强度和冲击强度的提高幅度比乳液法 ABS/GF 复合材料的增幅大,造成这种现象的原因是乳液法 ABS 的丙烯腈含量比本体法 ABS 高,与所用增容剂 SMAH 的相容性比本体法 ABS 差。文献[5]也说明在制备乳液法 ABS/GF 复合材料时使用高 MAH 含量(质量分数为 40% ~49%) 的 SMAH 比使用低 MAH 含量(质量分数 15%) 的 SMAH 要好。另外,加入 SMAH 后 ABS/GF 复合材料的 MFR 和 HDT 也略有提高。

2.3 高 GF 含量对 ABS/GF 复合材料性能的影响

表 3 列出高 GF 含量对两种本体法 ABS/GF 和一种乳液法 ABS/GF 复合材料性能的影响。

表 3 高 GF 含量对 ABS/GF 复合材料性能的影响

项 目	ABS/GF (8391)	ABS/GF (8434)	ABS/GF (D - 180)
SMAH 用量 / 份	6	6	6
GF 质量分数 / %	37.9	37.9	37.2
MFR / g · (10 min) ⁻¹	4.0	2.5	3.4
拉伸强度 / MPa	113.2	107.9	108.0
断裂伸长率 / %	4.2	4.0	3.0
弯曲强度 / MPa	159.9	153.1	144.4
弯曲弹性模量 / MPa	8938	8689	8149
缺口冲击强度 / kJ · m ⁻²	9.8	9.8	7.3
冲击强度 / kJ · m ⁻²	29.6	28.6	20.0
HDT / ℃	95	102	95

对比表 2 和表 3 可以看出, 随 GF 含量的增加, ABS/GF 复合材料的 MFR 降低, 拉伸强度、弯曲强度和弯曲弹性模量则大幅提高, 冲击强度均有所降低, 而 HDT 略有提高。从力学性能来看, 高 GF 含量对提高本体法 ABS/GF 复合材料的力学性能比乳液法 ABS/GF 复合材料好。

3 结论

(1) 普通本体法 ABS(8434) /GF 复合材料的加工流动性低于通用乳液法 ABS/GF 复合材料, 但耐热性高于通用乳液法 ABS/GF 复合材料; 高流动性本体法 ABS(8391) /GF 复合材料的加工流动性与通用乳液法 ABS/GF 复合材料相当, 但耐热性略低。

(2) 本体法 ABS/GF 复合材料的冲击强度高于通用乳液法 ABS/GF 复合材料, 特别是加入增容剂 SMAH 后本体法 ABS/GF 复合材料的冲击强度比通用乳液法 ABS/GF 复合材料提高得更为明显。

(3) 增容剂 SMAH 还可以提高本体法 ABS/GF 或乳液法 ABS/GF 复合材料的拉伸强度、弯曲强度, 对加工流动性和耐热性影响较小。

(4) 随 GF 含量的增加, 本体法 ABS/GF 或乳液法 ABS/GF 复合材料的加工流动性降低, 拉伸强度、弯曲强度和弯曲弹性模量大幅度提高, 冲击强度降低。

参 考 文 献

[1] 马运兰, 刘玉明, 包明辉. 玻纤增强 ABS 复合材料的制备及性能研究[J]. 塑料制造, 2007(9) : 74 - 79.

[2] 李东红. 短玻璃纤维增强 ABS 复合材料性能的研制[J]. 山西师范大学学报: 自然科学版, 2005, 19(1) : 74 - 78.

[3] 金敏善, 张文华, 陈光岩. 玻纤增强 ABS 复合材料的研究[J]. 塑料科技, 2004(12) : 1 - 4.

[4] Alfred P, Herbert E, Horst P. Glass-fiber-reinforced thermoplastic ABS compositions: US, 6211269[P]. 2001-04-03.

[5] Hemberuto Aihenauaa, Etsukeharuto. 强化 ABS 成形用混合物: 日本, 特開平 7 - 173367[P]. 1995 -07-11.

[6] Karl Z, Christoph T, Joachim D, et al. Glass-fiber-reinforced ABS- molding compositions: US, 4547533[P]. 1985 -10-15.

PREPARATION AND PROPERTIES COMPARISON BETWEEN MASS ABS AND EMULSION ABS GLASS-FIBER COMPOSITES

Fu Rongzheng, Wang Fang, Shi Zhengjin

(Shanghai Research Institute of Petrochemical Technology, SINOPEC, Shanghai 201208, China)

ABSTRACT Two mass ABS resins and two emulsion ABS resins glass-fiber compositions were prepared in two screw extruder. The melt flow rate, mechanical properties, the heat resistance of these composites were examined. The effect of styrene-maleic anhydride copolymer(SMAH resin) on these properties was also investigated. The results revealed that small amounts SMAH resin could significantly improve the tensile strength, the flexural strength, the charpy impact strength of two type ABS resins glass-fiber composites and mass ABS glass-fiber composites had better mechanical properties.

KEYWORDS mass ABS resin, emulsion ABS resin, SMAH resin, glass-fiber, composite

《工程塑料应用》杂志开设“技术转让与合作”、“企业风采”栏目

为做好广大作者、读者单位最新科研成果及新产品、新技术的推广服务,《工程塑料应用》杂志和“工程塑料网”(www. epa1973. com) 网站已开设“技术转让与合作”栏目, 以方便买卖双方的有效交流与沟通。栏目内容可涉及科研成果及专利技术的转让, 公司新产品、新技术简介等方面。另外, 为了全方位宣传塑料行业精英企事业单位形象,《工程塑料应用》杂志增设“企业风采”栏目。报道内容主要是企业发展历史、企业文化、企业管理、研发创新能力、新产品发布、攻关项目介绍, 人物专访等。来稿字数控制在 5000 字以内, 可以附带图片。

《工程塑料应用》为中文核心期刊, 是中国工程塑料工业协会会刊, 国内外公开发行, 屡获国家期刊奖, 是中国塑料行业的权威媒体, 知名度高, 发行量大。可确保您发布的信息有足够的浏览量。

欢迎各有关企事业单位踊跃投稿! 投稿时请加盖单位公章。具体刊登事宜请与编辑部直接联系。
地址: 济南市 108 信箱杂志社(250031) 电话: 0531 - 85878057 传真: 0531 - 85878224 E-mail: epa@ epa1973. com