

不锈钢纤维填充 ABS 复合材料的研究及应用

刘苏芹 何 杰 赵红玉 吕召胜 徐洪波 吴 灵

(中国兵器工业集团第五三研究所, 济南 250031)

摘要 以(丙烯腈/丁二烯/苯乙烯)共聚物(ABS)树脂为主要原料,利用不锈钢纤维(SSF)进行改性,为解决SSF在树脂基体中的分散性问题,采用母料法制样。对ABS/SSF复合材料的力学性能和电学性能进行表征,并利用扫描电子显微镜、差示扫描量热仪等对其微观结构进行研究,探讨了微观结构对复合材料性能的影响。该法制备的ABS/SSF复合材料抗静电性能优异,性价比高,已用于井下探测仪器外壳。

关键词 ABS树脂 不锈钢纤维 母料 导电性 形貌

(丙烯腈/丁二烯/苯乙烯)共聚物(ABS)综合性能较好,具有优良的耐磨性、电绝缘性^[1]、尺寸稳定性,易于加工成型。腈基的强极性使ABS具有较高的强度,可以用来制造汽车零部件,降低油耗,减少环境污染。另外,ABS良好的模塑性使它广泛用于制作机械零件、减摩耐磨零件^[2]。但ABS良好的电绝缘性易产生静电,限制了它在探测设备、精密仪器外壳中的应用。目前,不锈钢纤维(SSF)是填充型导电塑料的有效添加剂,它具有优良的导电性能和加工性能^[3];具有强度高、耐高温、不变形、稳定性好、抗腐蚀能力强等优点,且对合成树脂的外观、颜色、性能影响较小^[4]。笔者以ABS为基体、SSF母料为填料制备ABS/SSF填充型导电复合材料,研究了SSF母料对复合材料力学性能、导电性能的影响。该法制备的ABS/SSF复合材料已用于井下探测仪器外壳。

1 实验部分

1.1 主要原料

SSF: 12 μm, 湖南惠同新材料有限公司;
ABS: PA-757, 奇美实业股份有限公司;
其它助剂: 市售。

1.2 设备、仪器

挤出机: ZSE27 型, 德国 leistrizt 公司;
注塑机: BA/950/500 型, 奥地利 Battenfeld 公司;
扫描电子显微镜(SEM): QUANTA200 型, 荷兰 FEI 公司;
静电测试仪: 6517 型, 美国吉时利公司;
电热鼓风干燥箱: WMK-08 型, 山东电热仪器厂;
差示扫描量热(DSC)仪: DSC204 型, 德国耐驰仪器制造有限公司;

材料试验机: Instron 8032 型, 英国 Instron 公司;
冲击试验机: X CJ-22 型、X CJ-40 型, 承德试验机厂;
电阻率测试系统: Keithley 65 型, 美国 Keithley 公司。

1.3 试样制备

(1) SSF 母料制备

采用高密度聚乙烯(HDPE)、聚氯乙烯(PVC)、聚碳酸酯(PC)3种树脂包覆SSF,调整工艺参数,使树脂均匀地包覆在SSF表面,制得SSF母料,试样编号为1[#]、2[#]、3[#]。图1示出SSF母料的制备工艺流程。通过该法制备的SSF母料,SSF未经螺杆的强烈剪切,可使SSF在树脂基体中保持一定的长径比,保证了SSF的导电性能。而经偶联剂处理后树脂和SSF界面的结合效果增强,可改善复合材料的力学性能。

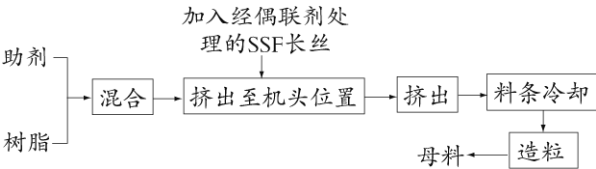


图1 SSF母料的制备工艺流程

(2) ABS/SSF 复合材料制备

按表1所示配方将包覆法制备的1[#]、2[#]、3[#]SSF

表1 挤出法制备ABS/SSF复合材料的配方设计

材料	批号		
	B-1	B-2	B-3
SSF母料	1 [#]	2 [#]	3 [#]
母料中SSF质量分数/%	67.2	77.8	70.1
SSF表层树脂	HDPE	PVC	PC
ABS质量分数/%	88.1	89.3	88.4
SSF质量分数/%	6	6	6
助剂质量分数/%	3	3	3

母料和 ABS 树脂进行混合,加入挤出机料斗挤出造粒,温度设定为 200 ~220℃,螺杆转速为 65 r/min。制得的粒料经注塑机制备标准试样。

1.4 性能测试

拉伸强度按 GB/T 1040 - 1992 测试,拉伸速率为 2 mm/min;

弯曲强度按 GB/T 9341 - 2000 测试,试验速率为 2 mm/min;

悬臂梁冲击强度按 GB/T 1043 - 1993 测试,摆锤冲击速率为 2.9 m/s;

表面电阻率、体积电阻率按 GB/T 1410 - 1989 测试,状态调节温度为(23 ±2)℃,状态调节湿度为(50 ±5)℃;

断裂横截面形貌采用 SEM 观察并拍照。

2 结果与讨论

2.1 SSF 的含量对复合材料导电性能的影响

图 2 示出 SSF 的含量对 ABS/SSF 复合材料体积电阻率(ρ_v)的影响。

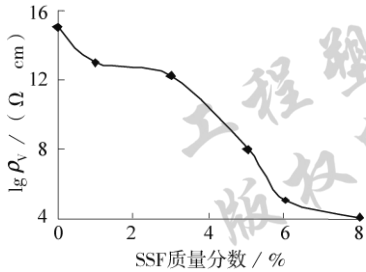


图 2 SSF 的含量对 ABS/SSF 复合材料体积电阻率的影响

由图 2 可见,当 SSF 质量分数在 3% 以下时 ABS/SSF 复合材料的体积电阻率在 $1 \times 10^{15} \sim 1 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ 之间,当 SSF 质量分数在 3% ~6% 时,复合材料的体积电阻率由 $1 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ 急剧下降到 $1 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$,此值便是复合材料的渗滤阈值。渗滤现象是在填充性聚合物复合材料中,当填充粒子达到一定浓度时,体系物理性质发生突变的行为。这种物理转变点处所对应的填料浓度称为渗滤阈值。SSF 含量在渗滤阈值时,SSF 稍微增加,纤维之间就会互相搭接形成导电通路。在 ABS/SSF 复合材料中,当 SSF 质量分数达到 3% 时,纤维之间即可互相搭接形成导电通路,从而使材料的电阻率降低,继续增加 SSF 的含量,当 SSF 质量分数达到 6% 时,电阻率下降缓慢。

2.2 SSF 母料对复合材料力学性能的影响

表 2 为 3 种 SSF 母料对 ABS 复合材料力学性能的影响。从表 2 可以看出,加入 SSF 后除拉伸弹

表 2 3 种 SSF 母料对 ABS 复合材料力学性能的影响

项 目	纯 ABS	B - 1	B - 2	B - 3
拉伸强度 /MPa	52.5	45.3	45.4	48.5
拉伸弹性模量 /GPa	1.50	2.99	3.12	2.98
断裂伸长率 /%	14	4.5	5.2	5.5
弯曲强度 /MPa	81.0	74.3	76.4	79.1
弯曲弹性模量 /GPa	2.76	2.91	2.89	2.99
缺口冲击强度 /kJ · m ⁻²	14	5.1	5.6	6.9

性模量和弯曲弹性模量提高外,其它力学性能均产生不同幅度的降低,其中,缺口冲击强度和断裂伸长率下降显著。这可能是由于局部纤维断裂时释放出的能量扩展到基体中,引发的裂纹又连续扩展到基体和相邻的纤维,由于基体与相邻的纤维之间粘结力存在,导致相邻的纤维断裂并进一步延续这一过程,从而使复合材料的冲击韧性降低。塑料在加工过程中会发生塑性屈服,使材料的断裂伸长率升高,由表 2 可见,纯 ABS 材料的断裂伸长率为 14%,加入 SSF 后,由于 SSF 传递应力作用,限制了材料的塑性屈服,直到材料被拉断,材料的断裂伸长率降低。从 3 种纤维母料的对比中可以看出,B - 2、B - 3 批性能相差不大,纤维在 B - 2 批和 B - 3 批中的分散性较 B - 1 批好,从所得材料性能数据看,材料性能稳定,尤其 B - 3 批,断裂伸长率和缺口冲击强度较 B - 1 批有较大幅度的提高。

2.3 SSF 母料对复合材料导电性能的影响

表 3 示出 3 种 SSF 母料对 ABS 复合材料导电性能的影响。对每一批号的材料取 3 个试样进行检测,考察纤维的分散性。由表 3 可见,B - 1、B - 3 的导电性优于 B - 2,说明 HDPE、PC 包覆 SSF 母料的效果较佳,PVC 包覆 SSF 母料的效果较差。

表 3 3 种 SSF 母料对 ABS 复合材料导电性能的影响

批号	表面电阻率 /Ω	体积电阻率 /Ω · cm
B - 1	1.4×10^5	3.2×10^6
	2.2×10^5	4.2×10^6
	2.6×10^5	3.2×10^6
B - 2	2.7×10^8	4.4×10^8
	2.5×10^8	4.6×10^8
	2.8×10^8	2.7×10^6
B - 3	3.3×10^5	3.5×10^6
	1.6×10^5	4.6×10^5
	1.7×10^5	5.8×10^5

ABS 是三元共聚物,各种单体含量不同,可以构成不同的改性效果。苯乙烯主要是调节体系的粘度和加工性,丙烯腈起到强极性和刚性作用,丙烯腈的含量影响其与 PVC 的相容性,根据相容性原理,ABS 与 PVC 是半相容的,ABS 的 A 相丙烯腈与 PVC 的溶解度参数接近,因此,少量 PVC 在 ABS 中的分

散性较好。而 HDPE 为非极性聚合物, 与 ABS 的相容性较差, PC 与 ABS 在相容剂存在时才达到一定的相容性。而表 3 的实验结果显示 B-2 批材料的导电性能较差, 分析原因, 可能是纤维表面包覆的 PVC 与 ABS 树脂相容性较好, 较强的界面粘结使树脂完全包覆在纤维表面, 经充分混合后, 导电网络中的“搭接点”被树脂包覆, 电阻增大, 导电性降低。

2.4 形貌分析

图 3 ~图 5 为 3 种 SSF 母料填充 ABS 复合材料的 SEM 照片。从图 3 ~图 5 可以明显看出, 纤维表面被不同程度的树脂包覆, 试样经低温脆断后, SSF 不像其它纤维(玻纤、碳纤等)呈针状分散, 而是互相缠绕, 弯曲分散, 因此很难测出纤维长度, 图中纤维分布呈现很大的随机性, 但从不同取样点的 SEM 照片来看, 挤出法制备的 SSF 分散相对均匀, 无明显“团聚”现象。

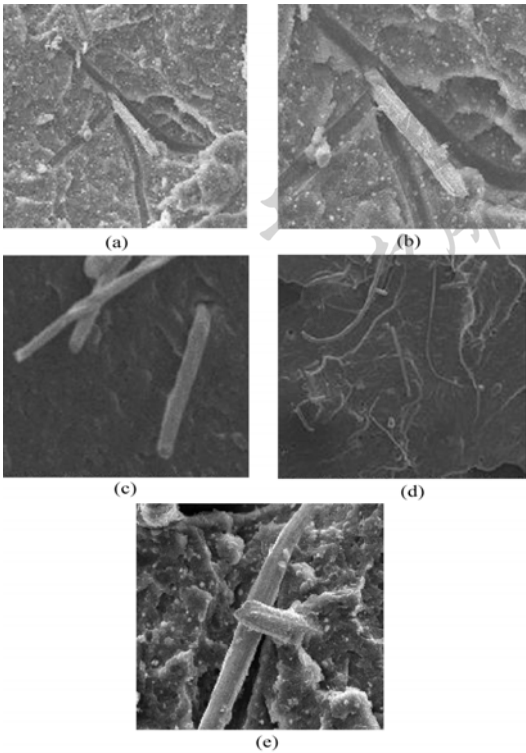


图 3 B-1 批材料断面形貌

从图 3 可知, 纤维和树脂基体呈界面脱粘状态, 断裂纤维的表面树脂粘附量少, 图 3 中纤维脱离树脂的“孔洞”较多, 照片显示的多条“通道”也间接说明纤维在外力作用下易与树脂发生脱离, 界面粘结力较低, 导致材料力学性能降低。

由图 4、图 5 可知, 纤维的断裂呈明显非脱粘破坏状态, 同时破坏时的树脂表面也有被拉伸出的部

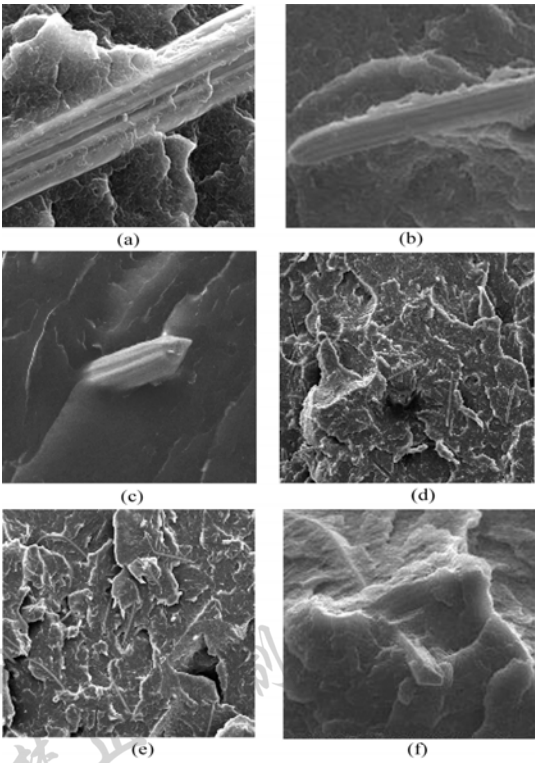


图 4 B-2 批材料断面形貌

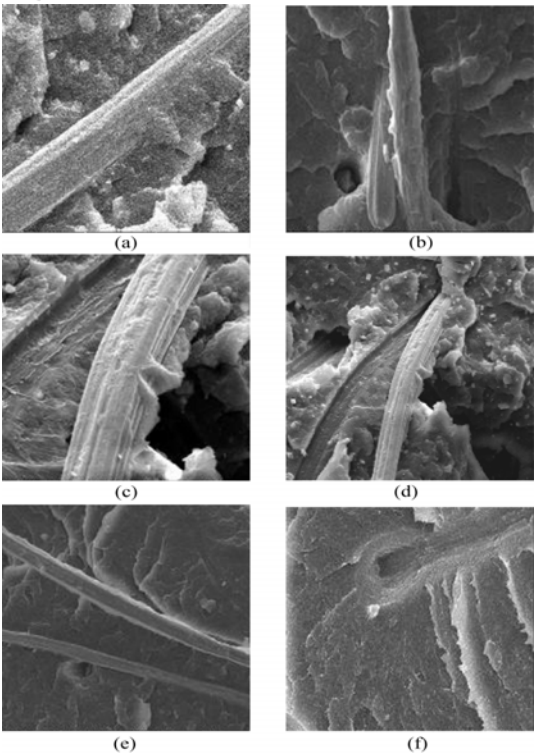


图 5 B-3 批材料断面形貌

分空洞和拉伸的“通道”(见图 5), 该“通道”表面粗糙, 有“撕裂”树脂的痕迹, 说明 ABS/SSF 复合材料中, SSF 周围的树脂在应力作用下发生较大变形, 有

利于应力在基体上分散,从而有助于提高韧性,呈现部分非脱粘界面破坏形态,这在其它界面粘结良好的复合材料中也经常出现。SEM 观察表明,复合材料的低温脆断形态结果与力学性能测试结果相吻合。

从图 4(d)、图 4(e) 可清晰看出,纤维在树脂基体中弯曲分布、互相交错、互相“搭接”,包埋在树脂基体中形成导电网络,由于 SSF 具有较好的柔韧性,即使材料在低温下脆断,纤维仍保持互相之间的接触,形成有效的网络。从图 3 还可以看出,纤维表面附着物较少,“光滑”的表面说明了它的脱粘破坏状态,也证明了它较好的导电性能,由于表面极少量树脂的包覆,形成导电网络后纤维“搭接点”间的电阻降低,保证了导电通路的实现。从图 4 可以看出,纤维与树脂基体的界面结合效果较好,尤其是图 4(c)、图 4(f),在外界应力的强烈作用下,纤维和树脂之间仍保持完好的结合,被“拔出”部分仍可见树脂粘连在纤维表面,紧密包覆着纤维,充分说明了纤维与树脂之间较强的界面粘结,其力学性能优异但导电性能较低,这些特征与上述 B-2 批材料的力学性能、导电性能的测试结果一致。

从图 5 可以发现,在 B-3 批材料中,纤维断裂后,图 5(a)、图 5(c)、图 5(d) 中纤维表面光滑,对纤维与树脂的脱离面而言,纤维表面并无明显树脂附着,说明该面纤维的脱离为脱粘破坏状态,而另一端则由于良好的界面粘结与树脂紧密相连。图 5(b) 所示的两根纤维表面不同量的附着物,也可较直观的证明纤维的“部分改性”,其中一根表面光滑利于树脂基体中导电通路的形成,另一根表面明显粘附大量树脂,表明纤维与树脂基体的界面结合效果较好,有利于力学性能的提高,表明在 B-3 批材料中既存在脱粘破坏状态又存在非脱粘破坏状态。因此,B-3 批材料的导电性能和力学性能俱佳。图 5(f) 为纤维拉出后的“通道”,可见随着纤维的“拔出”,周围树脂出现明显变形,这是纤维“拔出”时强的“拉扯力”所致。

2.5 SSF 母料对复合材料 T_g 的影响

图 6 示出加入 SSF 母料对 ABS 复合材料 T_g 的影响。由图 6 可知,B-1、B-2、B-3 批材料的 T_g 比纯 ABS 树脂的 T_g 要提高十几度,主要是复合材料基体大分子链的运动受到 SSF 的限制,分子链活动性变差,因此需要较高的温度才能发生玻璃化转变。纯 ABS 的 DSC 曲线中有两弱峰,其中,第一个吸热

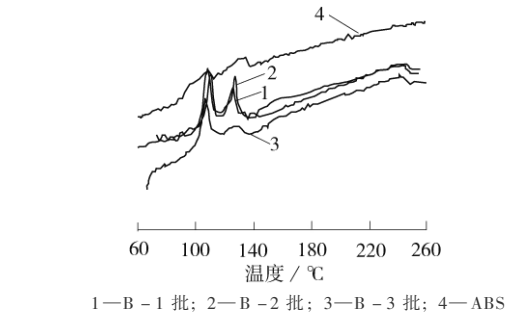


图 6 加入不同 SSF 母料对 ABS/SSF 材料 T_g 的影响

峰是由于过程的有序化造成的,第二个吸热峰是熔融造成的。加入 SSF 提高了 ABS 材料的 T_g ,所有加入 SSF 的材料均呈现两个吸热峰,表明加入 SSF 改变了 ABS 的相态分布。从每批材料的两个峰值来看,B-2 批材料的两个 T_g 相差较小(T_{g1} 为 110.6℃, T_{g2} 为 125.7℃),说明 B-2 批材料的相容性较好,这主要与 PVC 包覆纤维与树脂结合的界面决定,与力学性能的测试结果相吻合。

2.6 ABS/SSF 复合材料的应用

该法制备的 ABS/SSF 复合材料比镀镍碳纤维的复合材料成本低,与短切黄铜纤维填充树脂基材料相比,具有良好的外观和模塑加工性,且达到抗静电指标要求,目前已成功应用于井下探测仪器的外壳,最终制得的材料性能指标如表 4 所示。

表 4 材料性能指标

项 目	数 值	项 目	数 值
拉伸强度 /MPa	48.5	拉伸弹性模量 /GPa	2.98
断裂伸长率 /%	5.5	弯曲强度 /MPa	79.1
弯曲弹性模量 /GPa	2.99	缺口冲击强度 /kJ · m ⁻²	6.9
体积电阻率 /Ω · cm	5.8 × 10 ⁵		

由于黄铜短纤维填充的复合体系具有优异的电磁屏蔽效果,却难以满足实用化提出的阻燃、低密度、良好的制品外观等要求;镍及镀镍石墨纤维虽也具有优异的电性能,但由于价格昂贵而限制了其使用性;而 SSF 具有优良的导电、耐磨、防腐蚀性和加工性能,且其表面不易氧化,SSF 填充树脂基复合材料以其优异的性能、合适的价格、赢得了广泛的市场需求。

3 结论

(1) 加入 PVC 包覆 SSF 母料,纤维与 ABS 基体的界面结合效果较好,力学性能较高,但导电性能较差。加入 HDPE 包覆 SSF 母料,材料的导电性能提高,但力学性能较差。PC 包覆 SSF 母料填充的 ABS/SSF 复合材料的力学性能优于 PVC 包覆 SSF、HDPE 包覆 SSF 母料且导电性能良好。

(2) 断面的 SEM 照片可以明显看出,纤维间互相搭接形成导电通路, PVC 包覆 SSF 母料加入后纤维与树脂的脱离表现为明显的非脱粘破坏状态,进一步证明了纤维和树脂间的界面结合较好;加入 PC 包覆 SSF 母料后,材料与纤维间的结合为“部分结合”状态,使材料的力学性能和电学性能均有不同程度的提高,综合性能优异。

(3) 加入 SSF 使非晶聚合物的 T_g 提高,表现为突出的两峰,其中加入 PVC 包覆 SSF 纤维母料两个 T_g 峰值较近,相容性较好。

(4) 该法制备的 ABS/SSF 复合材料已成功应用

于井下探测仪器外壳,具有优异的抗静电性能、较高的性价比,使材料具有更加广阔的应用前景。

参考文献

- [1] 郑玉婴. ABS 阻燃抗静电体系的研究[J]. 福州大学学报:自然科学版, 2000, 28(4): 95-98.
- [2] 段玉平, 刘顺华, 胡雅琴, 等. 炭黑/ABS 高密度复合体的电性能与电磁特性[J]. 功能材料, 2006, 37(1): 36-39.
- [3] Larry Rupprecht. Development of conductive thermoplastic compounds for EMI/RFI applications[C]. EMI-RFI 40/60 Shielding Conference, Arizona: Tempe, 1998: 4.
- [4] 陈永东, 杨桂生. 热塑性导电塑料在屏蔽电磁波干扰中的应用[J]. 现代塑料加工应用, 2002, 14(5): 28-31.

DEVELOPMENT AND APPLICATION OF ABS/SSF COMPOSITES

Liu Suqin, He Jie, Zhao Hongyu, Lü Zhaosheng, Xu Hongbo, Wu Jiong

(CNGC Institute 53, Jinan 250031, China)

ABSTRACT Stainless steel fibers (SSF) was used to modify ABS. To improve the dispersivity of SSF in resin, the sample was prepared by masterbatch method. The mechanical and electrical properties of ABS/SSF composites were characterized, the microstructure of composites was studied by using SEM and DSC, and the effects of microstructure on the properties of composites were discussed. The composites prepared by this method had excellent antistatic property, high cost performance ratio and they were used for mine detection equipment shell.

KEYWORDS ABS resin, stainless steel fibers, masterbatch, electrical conductivity, morphology

聚赛龙工程塑料有限公司 SUPER-DRAGON ENGINEERING PLASTICS CO.,LTD.

聚赛龙工程塑料有限公司为中国工程塑料工业协会副理事长单位,是专业从事研发、生产和销售改性塑料的高新技术企业。

聚赛龙人精心铸造了行业知名品牌——聚赛龙、聚宝龙、SELON,公司年生产能力 4 万吨,生产规模和研发能力国内领先。

公司主要产品为改性 PPS、LCP、MPPO、PP、PC、PBT、PC/ABS、ABS、PA6、PA66、AS、HIPS 等十几个系列百余种型号,广泛应用于军工、航天、家电、汽车、建筑、电子、通讯、医疗器械、办公用品等领域。多项成果获得省、市科技进步奖,专利十一项,主要产品已获得美国 UL 认证,远销美国、欧洲、东南亚等国家和地区。

SELON 聚赛龙®

地址:广东·佛山市顺德区容桂大道南 16 号 A 邮编:528305

Ronggui Road South 16-A, Shunde, Foshan, Guangdong

电话:0757-28887799 传真:0757-28871997

邮箱:selon@gzselon.com

网址:www.gdselon.com.cn www.gzselon.com www.gzselon.com.cn