

不锈钢纤维填充 ABS 的制备与性能研究

方 鲲¹ 白树林² 高校维¹ 郭志山¹

(1. 北京纳盛通新材料科技有限公司, 北京 100035; 2. 北京大学工学院, 北京 100871)

摘要 制备了不锈钢纤维(SSF)填充(丙烯腈/丁二烯/苯乙烯)共聚物(ABS)导电工程塑料,研究了材料的屏蔽效能、网络结构、物理力学性能及加工性能。结果表明,SSF长径比和接触面积越大,搭接与分散越好,可获得越高的导电性能和屏蔽效能。随着SSF添加量的增加,材料的屏蔽效能显著提高,但其加工性能及冲击强度降低。

关键词 不锈钢纤维 (丙烯腈/丁二烯/苯乙烯)共聚物 电磁干扰 屏蔽效能

抗电磁(波)干扰(EMI/RFI)用的导电塑料具有良好的导电性能和衰减电磁波性能,在较宽频率范围内具有很好的电磁屏蔽作用,并且具有轻质、耐腐蚀、易成型加工等特点,可作为屏蔽材料使用,在家电、通讯、防爆器材、军工、航空航天、医疗器材等领域具有十分重要的应用价值和广阔市场^[1-2]。

导电塑料通常为复合型导电高分子材料,它由导电填料与高分子材料组成,根据导电填料的不同可分为抗静电剂系导电塑料、金属系(各种金属粉末、纤维、片材等)导电塑料、碳系(炭黑、石墨等)导电塑料等;也可以根据制品电阻值的不同分为抗静电型导电塑料、消除静电型导电塑料、EMI/RFI型导电塑料。其中,EMI/RFI用的金属纤维填充工程塑料是目前最重要和应用领域最广泛的导电塑料品种之一。

目前,国内外对金属纤维填充工程塑料的研究大多使用(丙烯腈/丁二烯/苯乙烯)共聚物、聚碳酸酯、聚酰胺等及其合金为基体,而导电填料多采用铝合金纤维、铜纤维、不锈钢纤维(SSF)等。SSF具有优良的导电性能和加工性能,尤其是在高温加工过程中不易产生表面氧化,无需进行繁杂的去氧化层和实施表面防护处理;且由冷拉拔技术生产的SSF直径小,对塑料基体的性能如成型收缩率、拉伸强度、弯曲弹性模量等的影响较小。此外,SSF不仅对聚合物的外观颜色、力学性能、加工性能等的影响非常轻微,而且达到相同的屏蔽效能所需的添加量较少^[3]。

在国外,比利时贝尔卡特公司、美国GE公司(LNP公司)、美国RTP公司、美国Wilson微纤公司、日本大璐塑料工业公司、荷兰DSM公司等都有多种金属纤维填充型导电工程塑料生产,其应用非常广泛。而国内对这类导电工程塑料只有研究报告,还没有工业化生产,也未见到电磁兼容导电工

程塑料制品的应用。在此笔者制备了SSF填充ABS(ABS/SSF)导电工程塑料,并研究了其屏蔽效能、网络结构、物理力学性能及加工性能。

1 实验部分

1.1 主要原料

SSF:316L,直径10~13 μm,湖南惠同新材料有限公司;

ABS:CB1230(耐热级),上海普利特复合材料有限公司;

(乙烯/丙烯酸酯)共聚物:美国杜邦公司;

十溴联苯醚、三氧化二锑:美国大湖公司;

硅烷偶联剂:KH-560、KH-570,市售。

1.2 设备及仪器

单螺杆挤出机: SJ-30型,南京杰恩特机电设备有限公司;

注塑机: HTB110X/1型,宁波海天塑料机械有限公司;

缺口制样机: XQZ-1型,承德精密试验机有限公司;

冲击试验机: XJC-25ZD型,承德精密试验机有限公司;

电子拉力机: 4045型,深圳市新三思检测仪器有限公司;

数字微欧电阻测量计: SW-2型, $10^{-3} \sim 10^3 \Omega$, 苏州无线电二厂;

数字万用电表测量计: DT-830型, $10^2 \sim 10^6 \Omega$, 日本NEC公司;

表面电阻测试仪: 385型, $10^3 \sim 10^{12} \Omega$, 日本VAST公司;

Hewlett Packard 远场屏蔽效能测试仪: 东南大学电子工程系EMC研究室;

扫描电子显微镜 (SEM): 520 型, 日本日立公司。

1.3 试样制备

在自制改装单螺杆挤出机上, 通过特殊设计的 V 型胶道口模, 调节牵引速率和控制十溴联苯醚、硅烷偶联剂、SSF 等添加量, 加入 ABS 熔融共挤出造粒, 用切粒机切成 8 ~11 mm 长的 ABS/SSF 粒料。用注塑机制成标准试样。

1.4 性能测试

拉伸性能按 ISO 527 - 1993 (E) 测试, 拉伸速率 50 mm/min;

弯曲性能按 ISO 178 - 1993 (E) 测试, 弯曲速率 2 mm/min;

悬臂梁缺口冲击强度按 ISO180 - 1993 (E) 测试, 环境温度 23℃, 试样厚度 3.21 mm, 摆锤能量 1 J;

热变形温度按 ISO 75 - 1993 (E) 测试, 试样厚度 6.4 mm, 负荷 1.85 MPa, 升温速率 10℃/min;

表面电阻率与体积电阻率按 ASTM D257 - 92 测试^[4];

试样形貌用 SEM 观察。

2 结果与讨论

2.1 屏蔽效能

影响 ABS/SSF 材料屏蔽效能的主要因素是 SSF 含量、SSF 之间的相互搭接程度与分散性。经北京工业大学国家教委新型功能材料重点实验室采用传输线法兰同轴法对 ABS/SSF 材料进行标准制样和测试(频率范围 30 ~1 500 MHz), 按(1)式^[5-6]计算屏蔽效能:

SE = 20lg(P₀/P₁) (1)

式中: E——屏蔽效能, dB;

P₀——无屏蔽材料时的接收功率, W;

P₁——有屏蔽材料时的接收功率, W。

表 1 列出不同 SSF 含量时 ABS/SSF 材料的导电性能与屏蔽效能。

项 目	SSF 质量分数 /%			
	0	10	30	50
表面电阻率 /Ω	1 ×10 ¹⁵	1281.63	251.37	52.79
体积电阻率 /Ω·cm	1 ×10 ¹²	967.14	168.25	26.40
屏蔽效能 /dB	0	30 ~50	55 ~75	64 ~85

由表 1 可以看出, SSF 质量分数越大, ABS/SSF 的表面电阻率和体积电阻率越低, 屏蔽效能越高, EMI/RFI 能力越强。因此, 从材料表面电阻率和体

积电阻率大小可预测其屏蔽效能的高低。ABS/SSF 的屏蔽效能还可根据具体使用要求, 通过对 SSF 含量与加工工艺等进行设计及对结构与性能的控制来调节。

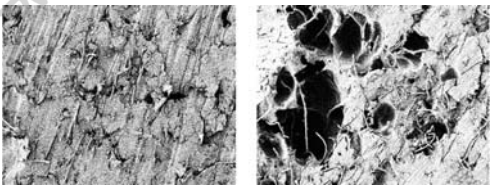
2.2 三维导电网络结构

理论研究表明, ABS/SSF 可形成图 1 所示的三维导电网络结构。SSF 长径比和接触面积越大, 相互之间搭接与分散越好, 则越易形成三维网络结构。导电阈值(渗滤阈值) 越低, 电荷迁移形成导电通路越容易, 从而可获得越高的导电性能和 EMI/RFI 性能^[7-8]。



图 1 ABS/SSF 的三维导电网络结构示意图

图 2 为 ABS/SSF 试样的平面和断口 SEM 照片。



(a) (b)

a—平面; b—断口

图 2 ABS/SSF 试样的平面和断口 SEM 照片

从图 2 可以看出, 试样平面和断口具有由长短尺寸不同的 SSF 组成的三维导电网络结构。实验中可通过设计与控制长短 SSF 的长径比, 使纤维接触面积增大, 长短纤维搭接与分散更好, 三维导电网络结构分布更均匀, 以印证三维导电网络结构的设计与控制是影响金属纤维填充型导电工程塑料获得较高的导电性能和屏蔽效能的重要因素^[9]。

2.3 物理力学性能与加工性能

表 2 列出 ABS/SSF 材料的物理力学性能和加工性能。

由表 2 可见, SSF 的加入量对 ABS/SSF 的物理力学性能、加工性能都有显著影响。这是因为 SSF 很容易填充到 ABS 中, 而且在较低填充量下就有很好的屏蔽效果。SSF 填充量较低(≤10%) 时, 材料的物理力学性能、加工性能都没有显著变化; 但是 SSF 填充量较高(≥30%) 时, 材料的上述性能则有

表 2 ABS/SSF 材料的物理力学性能和加工性能

项 目	SSF 质量分数 /%			
	0	10	30	50
密度 / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1.13	1.37	1.65	2.73
拉伸强度 / MPa	53.0	87.2	90.8	127.4
断裂伸长率 / %	60.0	74.3	86.4	92.1
弯曲强度 / MPa	87.6	83.9	65.3	57.6
弯曲弹性模量 / MPa	2250	2473	3370	4185
缺口冲击强度 / $\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$	NB	97	81	67
冲击强度 / $\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$	59	47	30	21
热变形温度 / $^{\circ}\text{C}$	102	115	123	133
成型收缩率 / %	1.3	1.2	0.9	0.7
加工性能	易	易	较难	难
自然颜色	本色	本色	浅灰	深灰

显著变化^[10]。随着 SSF 含量的提高, 材料的加工性能和冲击强度降低。

由于 SSF 与 ABS 基体的表面能差异较大, 不易在基体中分散均匀, 所以改善 SSF 的表面性能, 并优化复合工艺成为制备导电工程塑料的技术关键。理论和实验研究表明^[11], 通过使用偶联剂对 SSF 进行表面处理, 可改善其在树脂基体中的分散性与均匀性, 从而提高复合材料的力学性能和加工性能。本实验利用偶联剂对 SSF 进行表面改性, 可明显改善 SSF 与 ABS 基体的“湿润”状态, 使复合材料的缺口冲击强度提高, 并改善流动性。所用偶联剂在分子结构上具有如下特点: 一端为亲油性基团, 另一端为亲水性基团, 亲水性基团可与 SSF 表面作用, 而亲油性基团则可与 ABS 基体亲合。在 SSF 用量相同情况下, 经表面处理, 材料的电阻率会下降 1 ~ 3 个数量级, 但缺口冲击强度可提高 30% ~ 35%。

3 结语

ABS/SSF 导电工程塑料具有优良的导电性能和屏蔽效能, 且加工性能及物理力学性能好, 是一类很有发展前途的轻质高分子屏蔽材料。选择合适加工设备与正确加工方法对 SSF 填充型导电工程塑料

的力学性能和屏蔽效能提高具有十分重要的作用。这种填充型导电工程塑料在 EMI/RFI 领域具有广泛的用途。目前急需解决的问题有: (1) 降低 SSF 填充量, 增加分散性与取向性, 设计与控制三维导电网络结构; (2) 提高 SSF 的力学性能和导电、导磁性; (3) 研究与开发专用生产设备, 降低材料制备与加工成本; (4) 改善成型工艺技术和制品外观。

参 考 文 献

[1] (日) 雀部博之. 导电高分子材料[M]. 曹镛, 叶成, 朱道本译. 北京: 科学出版社, 1989.

[2] 曾汉民. 高分子导电复合材料[M]. 北京: 科学出版社, 1995.

[3] Larry Rupprecht. Development of conductive thermoplastic compounds for EMI/RFI applications[C]. EMI/RFI 40/60 Shielding Conference, Tempe: 1998: 1 269 - 1 305 .

[4] 范五一. 表面改性对不锈钢纤维/HDPE 复合材料性能的影响[J]. 高分子材料与工程, 1997, 13(2): 67 - 82 .

[5] 谭松庭, 章明秋, 容敏智, 等. 金属纤维/聚合物导电复合材料的性能研究[J]. 材料工程, 1998(12): 126 - 171.

[6] Huang Chiyuan , Wu Changcheng. The EMI shielding effectiveness of PC/ABS/nickel-coated-carbon-fibre composites[J]. Eur Polym J, 2000, 36: 2 729 - 2 737.

[7] 潘成, 方鲲, 周志彪, 等. 导电高分子电磁屏蔽材料研究进展[J]. 安全与电磁兼容, 2004(3): 1 - 4 .

[8] 方鲲, 曹传宝, 朱鹤孙, 等. 导电塑料材料在 EMC/EMI 中的应用[J]. 安全与电磁兼容, 2005(3): 78 - 80.

[9] Gupta G, Yee H. EMI shielding effectiveness of conductive composites[C]. // Annual Technical Conference — ANTEC, Conference Proceedings. Search of Excellence, 1991: 566 - 570.

[10] Tan Songting, Zhang Mingqiu, Rong Minzhi, et al. Properties of metal fibre filled thermoplastics as candidates for electromagnetic interference shielding[J]. Polymers and Polymer Composites, 2001, 9(4): 257 - 262.

[11] Yang S Y, Chen C Y, Pang S H. Effects of conductive fibers and processing conditions on the electromagnetic shielding effectiveness of injection molded composites[J]. Polymer Composites, 2002, 23(6): 1 003 - 1 013.

STUDY ON PREPARATION AND PROPERTIES OF STAINLESS-STEEL-FIBER FILLED ABS

Fang Kun¹, Bai Shulin², Gao Xiaowei¹, Guo Zhishan¹

(1. Beijing NST Advanced Materials Co. Ltd., Beijing 100085, China; 2. College of Engineering, Peking University, 100871 Beijing, China)

ABSTRACT Stainless-steel-fiber filled ABS (ABS/SSF) conductive plastics is prepared. The shielding effectiveness (SE), network structure, mechanical properties and processing properties of the conductive plastics are studied. The results show that the larger slenderness ratio and contact area of SSF, the more uniformly SS joins and disperses, and the conductive plastics can get higher conductivity and interference shielding. The interference shielding increases markedly while the processing and impact strength decrease with the increasing of SSF content.

KEYWORDS stainless-steel-fiber, ABS, electromagnetic interfere, interference shielding