

ABS/镁盐晶须复合材料的研究

童筱莉 徐亮成 邬润德

(浙江工业大学化工材料学院,杭州 310014)

摘要 以(乙烯/乙酸乙烯酯/苯乙烯)三元共聚物(BS树脂)为增容剂,采用双螺杆挤出机制备了(丙烯腈/丁二烯/苯乙烯)共聚物(ABS)/镁盐晶须复合材料,研究了BS树脂、镁盐晶须用量对复合材料力学性能、流动性能的影响。结果表明,加入BS树脂有利于提高复合材料的拉伸强度和冲击强度,复合材料的熔体流动速率(MFR)随BS树脂用量增加而增大,且其MFR对温度或负荷呈非线性函数关系,比ABS对负荷更为敏感。

关键词 (丙烯腈/丁二烯/苯乙烯)共聚物 镁盐晶须 复合材料 熔体流动速率 力学性能

具有优良综合性能的(丙烯腈/丁二烯/苯乙烯)共聚物(ABS)通常采用少量碳酸钙^[1]、蒙脱土^[2]等无机刚性填料填充改性。一方面,片状或纤维状的无机刚性填料对ABS具有极好的二维或一维增强效应,使ABS/无机刚性填料复合材料具有较高的弹性模量,另一方面无机刚性填料又能提高ABS树脂的热降解温度、热收缩率和阻燃性能,同时还能降低ABS复合材料的成本。但是,添加无机刚性填料会使ABS的熔体流动性能大幅降低^[3,4]。

镁盐晶须是一种纤维状的无机盐晶体^[5],具有高强度、低密度、高弹性模量的特点,可以用于增强聚合物^[6]。但镁盐晶须表面极性极强,与聚合物相容性差,直接填充聚合物制得的复合材料力学性能降低。采用钛酸酯偶联剂、马来酸酐接枝聚丙烯等对镁盐晶须表面进行处理或包覆,可以增加聚合物与镁盐晶须表面的附着力,避免两相界面剥离。笔者考察了不同增容剂对ABS/镁盐晶须复合材料力学性能的影响,同时研究了镁盐晶须填充ABS的熔体流动性能。

1 实验

1.1 主要原料

ABS树脂:0215A,中国石化吉林分公司;

镁盐晶须:江苏山达化工有限公司;

马来酸酐接枝聚丙烯(PP-g-MAH):湖州杰事杰塑料有限公司;

马来酸酐接枝聚乙烯(PE-g-MAH):自制;

(乙烯/乙酸乙烯酯/苯乙烯)三元共聚物(BS树脂):杭州海一高分子材料有限公司。

1.2 仪器与设备

高速混合机:GH-1000,北京塑料机械厂;

双螺杆挤出机:TE35,南京科亚公司;

注塑机:SZ-160/80NB,宁波塑料机械厂;

电子万能材料试验机:CMT5104,深圳新三思计量技术有限公司;

塑料冲击试验机:CHARPY/XCJ-4,吴忠材料试验机有限公司;

熔体流动速率(MFR)测试仪:XRZ-100C,吉林大学科教仪器厂。

1.3 试样制备

按配方分别称取ABS树脂、镁盐晶须、不同增容剂、分散剂、抗氧剂,在高速混合机中低速混合后,用双螺杆挤出机在适当的温度和转速下挤出造粒。粒料烘干后用注塑机注塑,制取含有不同增韧剂的多种标准试样。

1.4 性能测试

拉伸强度和断裂伸长率按GB/T 1040-1992测试;缺口冲击强度按GB/T 1043-1993测试;弯曲强度和弯曲弹性模量按GB/T 9341-2000测试;MFR按GB/T 3682-2000测试。

2 结果与讨论

2.1 不同增容剂对ABS/镁盐晶须复合材料力学性能的影响

镁盐晶须具有很高的强度和较大的长径比,但是晶须表面极性极强,与ABS缺乏相容性。可采用3种不同的增容剂来增加镁盐晶须与ABS的相容性,结果见表1。镁盐晶须表面带有羟基^[7],PE-g-MAH、PP-g-MAH中的酸酐可以与晶须表面的羟基产生较强的作用力,不仅降低了晶须的表面极性,而且在表面形成有机包覆层,但这两种增容剂的酸酐接枝率不高,当镁盐晶须填充量为15%时,PE-g-MAH、PP-g-MAH对ABS/镁盐晶须复合材料的增容效果不如BS树脂。

表 1 不同增容剂对 ABS/镁盐晶须复合材料性能的影响

增容剂	镁盐晶须用量 / %	拉伸强度 / MPa	断裂伸长率 / %	弯曲强度 / MPa	弯曲弹性模量 / GPa	缺口冲击强度 / kJ · m ⁻²
BS 树脂	15	39.8	4.0	52.8	1.8	10.2
PE-g-MAH	15	36.9	2.4	48.5	1.4	9.2
PP-g-MAH	15	38.0	2.7	50.3	1.6	8.3

2.2 BS 树脂用量对 ABS/镁盐晶须复合材料性能的影响

2.2.1 力学性能

图 1 是 BS 树脂用量对 ABS/镁盐晶须复合材料拉伸强度和断裂伸长率的影响。从图 1 可看出,随着 BS 树脂用量的增加,拉伸强度逐渐提高,断裂伸长率先提高后降低,在 BS 树脂用量为 3.5% 时达到最大值。在镁盐晶须包覆优良的情况下,ABS 复合材料受到外力拉伸作用时,在 ABS、镁盐晶须二者界面产生剪切应力。这种剪切应力随着镁盐晶须与 ABS 相容性的增加而增大,表现为复合材料的拉伸强度随之提高。但过量的 BS 树脂使包覆层过厚,易引起内聚破坏,导致材料迅速断裂,因而断裂伸长率在 BS 树脂用量超过 3.5% 时开始逐渐降低。

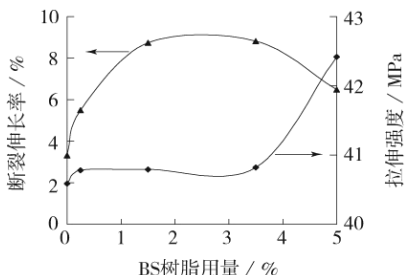


图 1 BS 树脂用量对 ABS/镁盐晶须复合材料拉伸性能的影响

图 2 是 BS 树脂的用量对 ABS/镁盐晶须复合材料缺口冲击强度的影响。从图 2 可以看出,复合材料的缺口冲击强度随 BS 树脂用量的增加而提高。这是由于 BS 树脂改善了镁盐晶须与 ABS 的相容性,使镁盐晶须能很好地传递、分散应力,起到缓冲的作用。

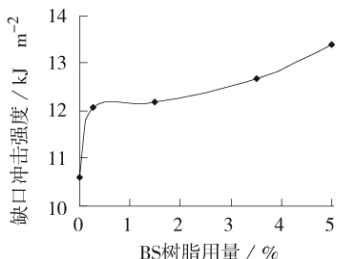


图 2 BS 树脂对 ABS/镁盐晶须复合材料冲击强度的影响

2.2.2 流动性能

在 220℃、21.6 N 条件下测试 ABS/镁盐晶须复

合材料的 MFR,BS 树脂用量与 ABS/镁盐晶须复合材料 MFR 的关系见图 3。从图 3 可以看出,ABS/镁盐晶须复合材料的 MFR 随 BS 树脂用量增加而增大。未加入 BS 树脂时,ABS/镁盐晶须复合材料的 MFR 是 1.62 g/10 min,当添加 5% 的 BS 树脂时,ABS/镁盐晶须复合材料的 MFR 增至 1.86 g/10 min,增大了 15%。BS 树脂在镁盐晶须与 ABS 树脂间形成良好的相容界面,镁盐晶须在熔体流动方向上更容易排列取向,相对改善了 ABS/镁盐晶须复合材料的流动性。

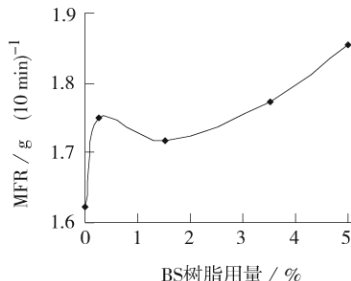


图 3 BS 树脂用量对 ABS/镁盐晶须复合材料 MFR 的影响

2.3 镁盐晶须用量对 ABS/镁盐晶须复合材料流动性能的影响

ABS 熔体粘度较高,镁盐晶须的加入对其流动性能更会产生不良影响。图 4 给出了 220℃、21.6 N 条件下镁盐晶须用量对 ABS/镁盐晶须复合材料 MFR 的影响曲线。当镁盐晶须用量为 5% 时,复合材料的 MFR 有所增加,为 1.86 g/10 min;当镁盐晶须用量增至 20% 时,ABS/镁盐晶须复合材料的 MFR 下降至 1.63 g/10 min,绝对值变化不大。这是因为镁盐晶须表面缺陷少且有较大的长径比,在流动剪切应力作用下易于取向,因此,镁盐晶须用量对 ABS 的熔体流动性能影响较小。

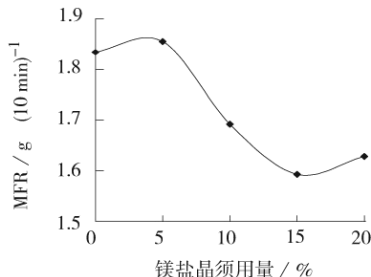


图 4 镁盐晶须对 ABS/镁盐晶须复合材料 MFR 的影响

2.4 温度和负荷对 ABS/镁盐晶须复合材料流动性能的影响

图 5 给出了 ABS 和含 15% 镁盐晶须的 ABS/镁盐晶须复合材料 MFR 与温度的关系曲线。由图 5 可以看出,MFR 对温度呈非线性函数关系。在固定

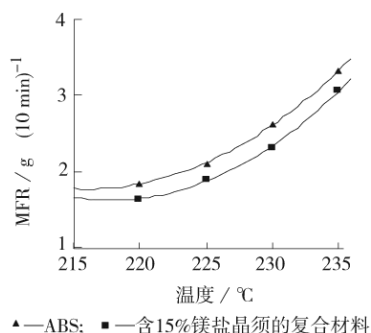


图5 ABS及ABS/镁盐晶须复合材料的
MFR与温度的关系(负荷21.6 N)

负荷($P = 21.6 \text{ N}$)的作用下, ABS/镁盐晶须复合材料的 MFR 值低于 ABS。这表明, 镁盐晶须会在一定程度上削弱材料的流动性, 导致 ABS/镁盐晶须复合材料的 MFR 值相应减小。

图6示出220℃时ABS和含15%镁盐晶须的ABS/镁盐晶须复合材料 MFR 与负荷的关系曲线。从图6可看出, 随着负荷的增加, ABS 和 ABS/镁盐晶须复合材料的 MFR 呈非线性函数形式增加。当负荷达30 N时, 两条曲线出现交点, 再增加负荷, ABS/镁盐晶须复合材料的 MFR 大于 ABS。由此可见, ABS/镁盐晶须复合材料的 MFR 对负荷更敏感。

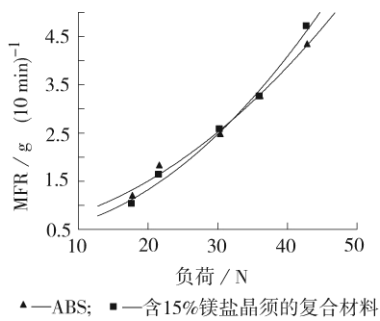


图6 ABS及ABS/镁盐晶须复合材料的
MFR与负荷的关系(温度220℃)

曾有文献^[3,4]报道, 复合体系的 MFR 对负荷呈非线性变化, 而填料的形态对 MFR 影响较小。但是

镁盐晶须具有特殊形态结构, 高负荷有利于镁盐晶须取向, 使两熔体流动层之间的阻力减小, 体系的粘度降低。

3 结论

(1) BS 树脂对 ABS/镁盐晶须复合材料的增容效果优于 PP-g-MAH 和 PE-g-MAH。加入5%的 BS 树脂不仅提高了 ABS/镁盐晶须复合材料的力学性能, 而且复合材料的 MFR 在220℃、21.6 N时增大了15%。

(2) 在220℃、21.6 N的负荷下, 当镁盐晶须用量为5%时, ABS/镁盐晶须复合材料的 MFR 略有增大; 当镁盐晶须用量增至20%时, MFR 略有减小, 在此范围中晶须对复合材料的流动性影响不大。

(3) ABS/镁盐晶须(85/15)复合材料的 MFR 对温度、负荷呈非线性函数关系, 而且对负荷更为敏感。当负荷大于30 N时, ABS/镁盐晶须复合材料的 MFR 高于 ABS 的 MFR。

参考文献

- Jiang L, Lam Y C, Tam K C, et al. Strengthening acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) with nano-sized and micron-sized calcium carbonate. *Polymer*, 2005, 46: 243
- Wang S F, Hu Y, Zong R W, et al. Preparation and characterization of flame retardant ABS/montmorillonit nano-composite. *Appl Clay Sci*, 2004, 25: 49
- Tanga C Y, Lian J Z. A study of the melt flow behaviour of ABS/CaCO₃ composites. *J Mater Process Technol*, 2003, 138: 408
- 梁基照, 李锋华, 郭荣基, 等. 阻燃 ABS 流动性与耐热性能的研究. *合成材料老化与应用*, 2001(1): 4
- Xiang L, Liu F, Li J, et al. Hydrothermal formation and characterization of magnesium oxysulfate whiskers. *Mater Chemi Phys*, 2004, 87: 424
- 刘春林, 姚汝奇. 镁盐晶须/聚丙烯复合材料的研究. *塑料工业*, 2003(8): 19
- 魏钟晴, 马培华, 徐刚, 等. 水合碱式硫酸镁晶须的物理化学性能表征. *盐湖研究*, 1998(2-3): 1

STUDY ON ABS/M-HOS COMPOSITE

Tong Xiaoli, Xu Liangcheng, Wu Runde

(Chemical Engineering and Materials Institute, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

ABSTRACT The composite of acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer (ABS) filled with magnesium hydroxide oxysulfate (M-HOS) whisker was prepared by using a double-screw extruder with BS resin as a compatibilizer. The effects of BS resin and M-HOS on the melt flow behavior and the mechanical properties of the ABS/M-HOS composite were investigated. Test result showed that the tensile and impact strength of the ABS/M-HOS composite increased after adding BS resin, while the MFR of the composite was improved with increasing BS content. Simulated the curve of MFR versus temperature or load by function analogue, a quadratic equation can express the function relationship between MFR and temperature or load, the melt flow property of ABS/M-HOS depended on load was more sensitive than that of ABS.

KEYWORDS ABS, magnesium hydroxide oxysulfate whisker, composite material, melt flow rate, mechanical properties