

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2018.09.021

SAG 对长玻纤增强 ASA/PUR-T 复合材料性能的影响

徐定红,张翔,何玮頔,周颖,郭建兵

(国家复合改性聚合物材料工程技术研究中心,贵阳 550014)

摘要:采用自主研发的长玻璃纤维(LGF)浸渍挤出装置制备 LGF 增强丙烯腈-苯乙烯-丙烯酸酯塑料(ASA)/热塑性聚氨酯弹性体(PUR-T)复合材料。选用苯乙烯-丙烯腈共聚物接枝甲基丙烯酸缩水甘油酯(SAG)和聚苯乙烯接枝马来酸酐(SMA)作为增容剂提升 LGF 与基体树脂的相容性,以获得性能优异的 ASA/PUR-T/LGF 复合材料。研究发现 SAG 作为增容剂的增容效果好于 SMA,当 SAG 用量为 6 份时,复合材料的力学性能最优,其拉伸强度、弯曲强度、弯曲弹性模量和缺口冲击强度分别达到 131.1, 181.3, 6790 MPa 和 27.8 kJ/m²。使用动态热机械分析研究了 SAG 增容复合材料的动态力学性能。结果表明,随着 SAG 用量的增加,复合材料的储能模量先逐渐增大然后降低,而损耗因子(tan δ)峰值先逐渐降低而后有所升高;当增容剂用量为 6 份时,储能模量最高、tan δ 峰值最低。此外,通过扫描电子显微镜观察 SAG 增容复合材料的微观形貌,发现 LGF 和基体树脂之间的界面粘合由于增容剂 SAG 的加入明显改善。

关键词:长玻璃纤维;复合材料;增容剂;丙烯腈-苯乙烯-丙烯酸酯塑料;热塑性聚氨酯弹性体;甲基丙烯酸缩水甘油酯;马来酸酐

中图分类号:TQ322.2 文献标识码:A 文章编号:1001-3539(2018)09-0117-05

Effects of SAG on Properties of LGF Reinforced ASA/PUR-T Composites

Xu Dinghong, Zhang Xiang, He Weidi, Zhou Ying, Guo Jianbing

(National Engineering Research Center for Compounding and Modification of Polymeric Materials, Guiyang 550014, china)

Abstract: A series of long glass fiber (LGF) reinforced acrylonitrile-styrene-acrylate plastic (ASA) / thermoplastic polyurethane elastomer (PUR-T) composites were prepared using a long glass fiber dipping extrusion device independently designed by self. The (styrene-acrylonitrile) copolymer grafted glycidyl methacrylate (SAG) and polystyrene grafted maleic anhydride (SMA) were used as compatibilizers to enhance the compatibility of the LGF with the matrix resin to obtain a ASA/PUR-T/LGF composite with excellent properties. It is found that the compatibilizing effects of SAG as compatibilizer on the composite are better than that of SMA. When the SAG content is 6 phr, the mechanical properties of the composite are optimal, the tensile strength reaches 131.1 MPa, flexural strength reaches 181.3 MPa, flexural modulus reaches 6790 MPa, and the notched impact strength reaches 27.8 kJ/m². Dynamic thermal mechanical analysis was used to study the dynamic mechanical properties of the composite with the compatibilizer SAG. The results show that as the content of SAG increases, the storage modulus of the composite first increases and then decreases, but the loss factor (tan δ) peak value decreases firstly and increases lastly. When the content of SAG is 6 phr, the storage modulus is the highest and tan δ peak value is the lowest. In addition, the microscopic morphology of the composite with the SAG was observed by scanning electron microscopy. it is found that the interfacial adhesion between the LGF and the matrix resin is significantly improved due to the addition of the compatibilizer SAG.

Keywords: long glass fiber ; composite ; compatibilizer ; acrylonitrile-styrene-acrylate plastic ; thermoplastic polyurethane elastomer ; glycidyl methacrylate ; maleic anhydride

基金项目:贵州省高层次创新型人才培养项目(黔科合人才[2016]5667号),贵州省优秀青年科技人才培养对象专项资金项目(黔科合人字[2015]26号),贵州省科技计划项目(黔科合基础[2018]1087),贵阳市白云区科技计划项目(白科合同[2017]66号)

通讯作者:郭建兵,研究员,主要从事聚合物结构与性能研究 E-mail: 469936106@qq.com

收稿日期:2018-06-19

引用格式:徐定红,张翔,何玮頔,等. SAG 对长玻纤增强 ASA/PUR-T 复合材料性能的影响[J]. 工程塑料应用,2018,46(9):117-121.

Xu Dinghong, Zhang Xiang, He Weidi, et al. Effects of SAG on properties of LGF reinforced ASA/PUR-T composites[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(9):117-121.

近年来,长玻璃纤维(LGF)增强热塑性复合材料(LGFT)由于其质量轻、成本低、可回收等特点而发展迅速^[1-3]。LGFT的力学性能取决于GF和基体材料之间的界面,为了获得优异的力学性能,需大幅提高GF和基体之间的界面粘结强度^[4-5]。GF和基体树脂之间的化学结合力与GF的表面结构有关^[6-7],而增容剂的使用可使GF和聚合物基体之间更好地粘合,进而提高复合材料的力学性能,在这一方面已有许多研究人员报道。张道海等^[8-10]系统研究了增容剂聚苯乙烯接枝马来酸酐(SMA)、苯乙烯-丙烯腈共聚物接枝甲基丙烯酸缩水甘油酯(SAG)对LGF增强聚苯乙烯复合材料、聚乳酸复合材料、苯乙烯-丙烯腈复合材料的影响,发现添加增容剂能有效改善GF和聚合物基体之间的界面粘结强度。何敏等^[11]在研究LGF增强丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料(ABS)/热塑性聚氨酯弹性体(PUR-T)复合材料时也发现有相似效应。

丙烯腈-苯乙烯-丙烯酸酯塑料(ASA)是一种具有核壳结构的三元共聚物。丙烯酸酯类聚合物弹性体构成ASA中的核心,而苯乙烯和丙烯腈单体接枝到核心上形成刚性苯乙烯-丙烯腈外壳^[12-13]。ASA与ABS具有相似的结构,几乎保留了所有优异的性能,如理想的耐冲击性、易加工性、耐化学药品性、尺寸稳定性等^[14-15]。ABS的核心组分是具有不饱和主链的丁二烯橡胶,而ASA的核心组分是具有饱和主链的丙烯酸酯橡胶。主链中含有C=C双键的聚合物对降解非常敏感,这导致ABS在紫外线和热等户外环境下的耐候性差^[16-17],而具有饱和主链使ASA在长期户外应用中比ABS更具吸引力^[12],在此基础上,GF增强ASA复合材料也开始得到应用,而通过添加增韧剂热塑性聚氨酯弹性体(PUR-T)及增容剂可进一步提高复合材料的力学性能,扩大其应用范围,但目前研究增容剂对ASA/PUR-T/LGF复合材料性能影响的文献较少。

笔者采用自行研发设计的浸渍挤出装置制备ASA/PUR-T/LGF复合材料,采用增容剂SAG与SMA提高GF与基体树脂界面的相容性,以获得具有优异力学性能的ASA/PUR-T/LGF复合材料。对比分析了SAG与SMA对复合材料力学性能的影响,从中优选出一种增容剂,然后使用动态热机械分析(DMA)研究了不同增容剂用量下复合材料的动态力学性能,并通过扫描电子显微镜(SEM)对添加增容剂前后复合材料的微观形态进行表征。

1 实验部分

1.1 主要原料

ASA:PW-957,台湾奇美实业股份有限公司;

PUR-T:2103-80AE,诺誉化工(上海)有限公司;

GF:988A,直径为9~13 μm,中国巨石股份有限公司;

SAG:SAG-008,上海日之升新技术发展有限公司;

SMA:上海日之升新技术发展有限公司;

抗氧剂:Finox245,东莞市凯越化工科技有限公司。

1.2 主要仪器及设备

双螺杆挤出机:CTE-35型,南京瑞亚高聚物装备有限公司;

切料机:PQS-150型,南京强瑞机械厂;

塑料注射成型机:CJ-80型,无锡海天机械有限公司;

微机控制电子万能试验机:WDW-10C型,上海华龙测试仪器有限公司;

液晶式摆锤冲击试验机:ZBC-4B型,深圳市新三思技术有限公司;

缺口制样机:QYJ-1251型,美斯特工业系统有限公司;

DMA仪:Q800型,美国TA仪器公司;

SEM:KYKY-2800B型,北京中科科仪股份有限公司。

1.3 试样制备

将PUR-T、ASA及增容剂SAG或SMA分别真空干燥后与抗氧剂在双螺杆挤出机中混合熔融,挤出温度分别为190,195,215,215,225,225℃,螺杆转速为200 r/min;LGF进入自制的浸渍装置^[8](浸渍温度为250℃),经上述混合熔体浸渍后,通过冷却、牵引、切粒制得ASA/PUR-T/LGF复合材料粒料,复合材料中ASA与PUR-T的质量比为70/30,增容剂用量为0,2,4,6,8份。将得到的复合材料粒料在90℃的真空烘箱中干燥8 h,然后注塑成标准试样(注塑机的3段温度分别为230,240,235℃,模具温度为60℃,保压压力为最大压力的50%,保压时间8 s)。

1.4 性能测试

(1) 力学性能测试

根据ASTM D638-2008和ASTM D790-2007,在室温下采用微机控制电子万能试验机对试样分别

进行拉伸强度 (测试速率为 20 mm/min) 和弯曲强度 (采用 A 法,测试速率为 2 mm/min) 测试,每组试样测试 5 根;根据 ASTM D256-2010,在室温下采用液晶式摆锤冲击试验机对试样进行 Izod 缺口冲击强度测试,每组试样测试 5 根。

(2) 动态力学性能测试。

采用 DMA 仪,在加热速率 10 K/min 及扫描频率 1 Hz 的条件下测试试样的动态力学性能,测试温度范围为 -50 ~ 150 °C,试样尺寸为 60 mm × 10 mm × 4 mm。

(3) SEM 表征。

为了观察 LGF 在复合材料中的界面行为和分散性,将试样在液氮条件下淬断。观测前,将试样断裂表面用真空镀金,以 300 倍的放大倍数观测复合材料断面的微观形态,加速电压为 25 kV。

2 结果与讨论

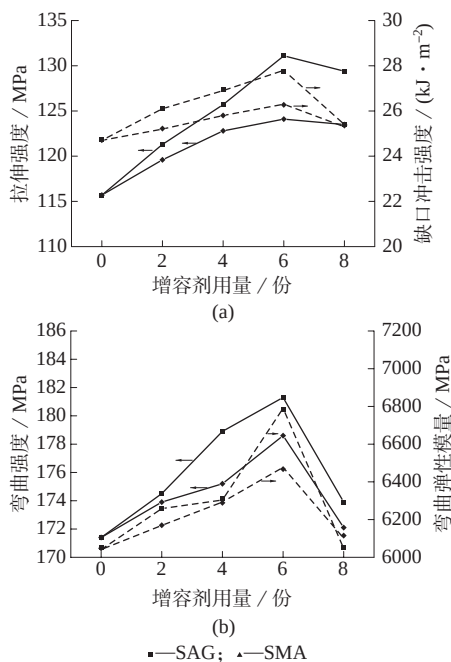
2.1 增容剂对复合材料力学性能的影响

图 1 是两种增容剂用量对 ASA/PUR-T/LGF 复合材料力学性能的影响。从图 1 看出,复合材料的拉伸强度、弯曲强度、弯曲弹性模量和缺口冲击强度均随增容剂用量的增加先逐渐变大而后减小。LGF 与 ASA 之间的粘合力由于 SAG 或 SMA 的桥接作用而增强,这归因于 SAG 中的环氧基团或 SMA 中的酸酐基团与 LGF 中羟基之间的反应^[18-19],使得 LGF 和树脂基体之间的作用力增强,进

而使复合材料的力学性能随之增加,另外,由基体中的 LGF 形成的三维网络结构有利于应力的传递并且可以分担主要的作用力。从图 1 可以看出,当增容剂用量为 6 份时,复合材料的拉伸强度、弯曲强度、弯曲弹性模量和缺口冲击强度达到最佳,但是由于两种增容剂中都含有脆性链段,当增容剂用量超过 6 份时,增容剂会单独成为一相,复合材料的力学性能下降。增容剂 SMA 增容机理为 SMA 的酸酐与 LGF 的羟基反应, SMA 的主链聚苯乙烯与基体 ASA 的苯乙烯链段相似相容;增容剂 SAG 增容机理为 SAG 中环氧官能团与 LGF 的羟基反应, SAG 的苯乙烯-丙烯腈链段与 ASA 中苯乙烯-丙烯腈链段相似相容,且 SAG 中环氧基团可与 ASA 的丙烯酸酯基团发生反应,其桥接作用较 SMA 更强。因此,采用 SAG 增容 ASA/PUR-T/LGF 复合材料的力学性能优于采用 SMA 增容的复合材料,当 SAG 用量达到 6 份时,复合材料的拉伸强度、弯曲强度、弯曲弹性模量和缺口冲击强度分别可达 131.1, 181.3, 6790 MPa 和 27.8 kJ/m²。大量研究表明,界面粘合对于复合材料的力学性能起着决定性的作用,可确保在冲击或拉伸变形过程中从基体到纤维之间有效应力传递,较强的界面结合可提高 LGF 在基体断裂变形时承受能量的能力,从而提高 ASA/PUR-T/LGF 复合材料的拉伸、弯曲和冲击性能^[20-24]。

2.2 动态力学性能分析

DMA 测试是研究塑料和聚合物复合材料黏弹性行为的最有力工具之一,它可以快速简便地测量材料性能^[25]。图 2 为不同 SAG 用量下 ASA/PUR-T/LGF 复合材料的动态储能模量。由图 2 所示,随着 SAG 用量的增加,复合材料的储能模量先逐渐升高,而后下降,当 SAG 用量达到 6 份时最大。这是由于增容剂的加入,基体树脂和 LGF 之间的界面粘合力增强,两者间的界面粘结强度增加,因此,复合材料的储能模量变大。然而,当增容剂用量超过 6 份后,会使增容剂以第三相的形式存在,又由于增容剂 SAG 在测试条件下呈现脆性,故复合材料的储能模量降低。储能模量变化趋势与复合材料的力学性能测试结果变化趋势相同。复合材料的储能模量表现出几乎相似的模式,它可以分为两个不同的区域。第 1 个区域是在 -50 ~ 120 °C 的温度区间内,被称为玻璃态-橡胶过渡区域,复合材料的储能模量明显下降,这是由自由体积中小部分聚合物链



a—拉伸与缺口冲击强度; b—弯曲性能
图 1 不同增容剂用量下复合材料的力学性能

的运动引起的。第2个区域是橡胶态区,在120~150℃温度区间内,该区域内分子链段的运动使得复合材料发生玻璃-橡胶松弛,从玻璃态向橡胶态转变,此时复合材料的储能模量呈现相对较低的水平。

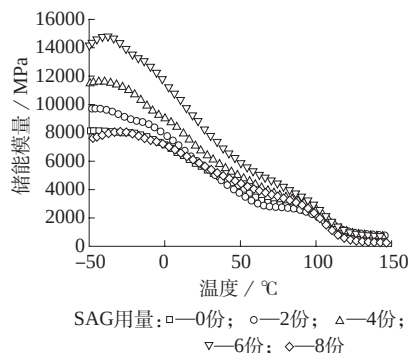


图2 不同SAG用量下复合材料的储能模量

通过测量复合材料的储能模量和损耗模量,可计算复合材料的损耗角正切即损耗因子($\tan\delta$),其值等于储能与损耗模量的比值。图3显示不同SAG用量下ASA/PUR-T/LGF复合材料的 $\tan\delta$ 。从图3可以看出,随着SAG用量的增加,复合材料的 $\tan\delta$ 峰值先逐渐降低,这意味着基体树脂和LGF之间的界面粘附力增强,复合材料的力学性能提高。当增容剂用量超过6份时, $\tan\delta$ 峰值又有所升高。当增容剂用量为6份时, $\tan\delta$ 峰值最低,这说明此时复合材料中基体树脂和LGF之间的相容性最佳。

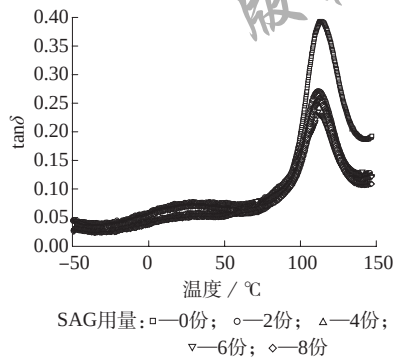
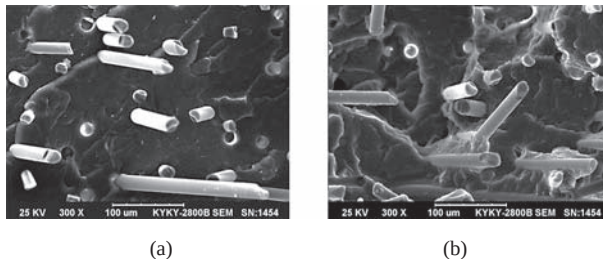


图3 不同SAG用量下复合材料的 $\tan\delta$

2.3 微观形态分析

添加增容剂前后ASA/PUR-T/LGF复合材料的淬断面SEM照片如图4所示。图4显示,复合材料中不含增容剂时,大量LGF从聚合物基体中被直接拉出,纤维表面光滑,未有树脂基体粘附现象。这表明,未添加增容剂时,复合材料基体树脂和LGF之间的界面粘合力非常弱。当将增容剂用于复合材料时,复合材料中的LGF很少从基体树脂中直接拔出,SAG用量为6份时,复合材料中LGF表面粘附有一层树脂。这说明添加增容剂SAG有助于增加

LGF和基体树脂之间的界面粘合力,这在一定程度上验证了动态力学性能测试结果。



(a) SAG用量: a—0份; b—6份

图4 添加增容剂前后复合材料淬断面SEM照片

3 结论

采用拉伸、弯曲与冲击性能测试,以及DMA和SEM研究了增容剂SAG和SMA对ASA/PUR-T/LGF复合材料性能的影响,研究发现:

(1) 增容剂SAG对复合材料的增容效果好于SMA,当SAG用量为6份时,复合材料的拉伸强度、弯曲强度、弯曲弹性模量和缺口冲击强度均达到最大,分别为131.4、181.3、6790 MPa和27.8 kJ/m²;

(2) 随着SAG用量的增加,复合材料的储能模量先增大后减小,而 $\tan\delta$ 峰值先减小后增大,当增容剂用量为6份时,储能模量最大、 $\tan\delta$ 峰值最小,复合材料具有最好的相容性;

(3) SEM照片显示LGF和基体树脂之间的界面粘合由于增容剂SAG的加入而明显得到加强。

参考文献

- [1] 明星星,徐定红,张凯舟,等.长玻纤增强聚丙烯复合材料[J].塑料,2012,41(5):37-39.
Ming Xingxing, Xu Dinghong, Zhang Kaizhou, et al. Long glass fiber reinforced polypropylene composites[J].Plastics,2012,41(5):37-39.
- [2] 左晓玲,张道海,罗兴,等.长玻纤增强复合材料老化研究进展及防老化研究[J].塑料工业,2013,41(1):18-21.
Zuo Xiaoling, Zhang Daohai, Luo Xing, et al. Research progress and aging resistance of long glass fiber reinforced composites[J].China Plastics Industry,2013,41(1):18-21.
- [3] Jones F R, Huff N T. Structure and properties of glass fibres[M]//Bunsell A R. Handbook of properties of textile and technical fibres. 2nd ed. Cambridge:Woodhead Publishing,2009:529-573.
- [4] Bergeret A, Ferry L, Jenny P. Influence of the fibre/matrix interface on ageing mechanisms of glass fibre reinforced thermoplastic composites (PA-6,6, PET, PBT) in a hygrothermal environment[J]. Polymer Degradation & Stability,2009,94(9):1315-1324.
- [5] 周武雷,潘惠平,张道海,等.DCP对长玻纤增强聚丙烯复合材料性能的影响[J].塑料,2015,44(3):45-47.
Zhou Wulei, Pan Huiping, Zhang Daohai, et al. Effect of DCP

- on properties of long glass fiber reinforced polypropylene composites[J]. *Plastics*, 2015, 44(3):45–47.
- [6] Rana R S, Kumre A, Rana S, et al. Characterization of properties of epoxy sisal / glass fiber reinforced hybrid composite[J]. *Materials Today Proceedings*, 2017, 4(4):5 445–5 451.
- [7] Obaid N, Kortschot M T, Sain M. Predicting the stress relaxation behavior of glass-fiber reinforced polypropylene composites[J]. *Composites Science & Technology*, 2018, 161(16):85–91.
- [8] 张道海,何敏,郭建兵,等. 相容剂对长玻纤增强聚苯乙烯复合材料性能的影响 [J]. *高分子学报*, 2014(3):378–384.
- Zhang Daohai, He Min, Guo Jianbing, et al. Effect of compatibilizer on the properties of long glass fiber reinforced polystyrene composites[J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2014(3):378–384.
- [9] 张道海,何敏,秦舒浩,等. 增容剂对长玻纤增强热塑性聚氨酯弹性体 / 聚乳酸复合材料性能的影响 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2017, 33(8):50–55.
- Zhang Daohai, He Min, Qin Shuhao, et al. Effects of compatibilizers on the properties of long glass fiber reinforced thermoplastic polyurethane elastomer / polylactide composites[J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2017, 33(8):50–55.
- [10] 张道海,何敏,郭建兵,等. SAG 对长玻纤增强 AS 复合材料性能的影响 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2014, 30(10):62–65.
- Zhang Daohai, He Min, Guo Jianbing, et al. Effect of SAG on the properties of long glass fiber reinforced AS composites[J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2014, 30(10):62–65.
- [11] He Min, Zhang Daohai, Guo Jianbing, et al. Dynamic mechanical properties, thermal, mechanical properties and morphology of long glass fiber-reinforced thermoplastic polyurethane / acrylonitrile-butadiene-styrene composites[J]. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 2014, 29(3):217–225.
- [12] Wypych G. *Handbook of polymer*[M]. 2nd ed. Ontario:ChemTec Publishing, 2016.
- [13] Tolu S, Moghbeli M R. Preparation of ASA (acrylonitrile-styrene-acrylate) structural latexes via seeded emulsion polymerization[J]. *European Polymer Journal*, 2009, 45(3):714–720.
- [14] An J, Kim C, Choi B, et al. Characterization of acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) copolymer blends with foreign polymers using fracture mechanism maps[J]. *Polymer Engineering & Science*, 2015, 54(12):2 791–2 798.
- [15] Triantou M I, Tarantili P A. Studies on morphology and thermo-mechanical performance of ABS / PC / organoclay hybrids[J]. *Polymer Composites*, 2014, 35(7):1 395–1 407.
- [16] Radhakrishnan C K, Alex R, Unnikrishnan G. Thermal, ozone and gamma ageing of styrene butadiene rubber and poly(ethylene-co-vinyl acetate) blends[J]. *Polymer Degradation & Stability*, 2006, 91(4):902–910.
- [17] Moghbeli M R, Tolu S. Acrylonitrile / styrene / acrylate structural rubber latex particles as impact modifier for SAN copolymer[J]. *Iranian Polymer Journal*, 2011, 20(2):137–146.
- [18] Pesetskii S S, Shevchenko V V, Dubrovsky V V. Multifunctionality of polymer composites[M]. Amsterdam:Elsevier, 2015:302–337.
- [19] Srisuwan S, Prasertsopha N, Suppakarn N, et al. The effects of alkalized and silanized woven sisal fibers on mechanical properties of natural rubber modified epoxy resin[J]. *Energy Procedia*, 2014, 56:19–25.
- [20] Li Shuiping, Cui Chong. Enhancing the mechanical properties of epoxy resin by addition of an amino-terminated hyperbranched polymer grown on glass fiber[J]. *Journal of Materials Science*, 2016, 51(4):1 829–1 837.
- [21] Li S, Lin Q, Hou H, et al. Mechanical characterization of epoxy composites with glass fibers grafted by hyperbranched polymer with amino terminal groups[J]. *Polymer Bulletin*, 2016, 73(11):1–14.
- [22] Dana H R, Casari P, Abdi R E, et al. Characterisation of the hygro-thermo-mechanical behaviour of organic matrix composites instrumented with optical fibres:A study of interfacial bonding[J]. *International Journal of Adhesion & Adhesives*, 2017, 77:63–71.
- [23] 秦文贞,于俊荣,贺建强,等. 纤维增强复合材料界面剪切强度及界面微观结构的表征 [J]. *高分子通报*, 2013(2):14–22.
- Qin Wenzhen, Yu Junrong, He Jianqiang, et al. Interfacial shear strength and interfacial microstructure characterization of fiber reinforced composites[J]. *Polymer Bulletin*, 2013(2):14–22.
- [24] 陈现景,岳云龙,于晓杰,等. 界面改性方法对玻纤增强聚丙烯复合材料力学性能的影响 [J]. *玻璃钢 / 复合材料*, 2008(1):14–16.
- Chen Xianjing, Yue Yunlong, Yu Xiaojie, et al. Effect of interfacial modification on mechanical properties of glass fiber reinforced polypropylene composites[J]. *Fiber Reinforced Plastics / Composites*, 2008(1):14–16.
- [25] Jayanarayanan K, Rasana N, Mishra R K. Dynamic mechanical thermal analysis of polymer nanocomposites[M]. Amsterdam:Elsevier, 2017.

欢迎订阅 2019 年《工程塑料应用》、《化学分析计量》杂志

邮发代号 24-42, 24-138 全国各地邮局均可订阅

欢迎广大读者到当地邮政局(所)订阅 2019 年《工程塑料应用》、《化学分析计量》杂志, 订阅杂志及合订本光盘及过期刊物的读者可直接向杂志社办理订阅。《工程塑料应用》为月刊, 大 16 开本, 每月 10 日出版, 2019 年定价 20 元 / 期, 全年 240 元。《化学分析计量》为双月刊, 大 16 开本, 单月 20 日出版, 2019 年定价 20 元 / 期, 全年 120 元。

电话: (0531)85878223 85878057 传真: (0531)85947355