

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2016.08.025

永丰超白大方解石粉在 ABS 中的应用

彭鹤松¹, 曾伟¹, 宋建强¹, 张翔¹, 王光硕^{1,2}

(1. 江西广源化工有限责任公司, 江西吉安 331500; 2. 河北工程大学装备制造学院, 河北邯郸 056038)

摘要: 选取3种不同细度的由永丰超白大方解石制成的超细碳酸钙(CC) (CC-1250, CC-2500, CC-6000CC) 作为无机填料, 以丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料(ABS) 为基体, 采用双螺杆挤出机制备了ABS/CC复合材料, 研究了CC的细度和用量对ABS力学性能、熔体流动速率(MFR) 和密度的影响。结果表明, 在相同的CC(20份) 用量下, 细度适中的CC-2500在ABS中的分散性最好, 由其制备的ABS复合材料具有最好的综合力学性能和加工流动性以及最小的密度。随CC-2500用量的增加, 复合材料的拉伸强度和弯曲强度逐渐减小, MFR先增加后降低, 密度逐渐增大, 而缺口冲击强度总体呈降低的趋势, 但在CC-2500用量为20份时有所回升, 基本与CC-2500用量为5份时的数值相当。当CC-2500用量为20份时, 复合材料的综合性能最好, 拉伸强度、弯曲强度、简支梁和悬臂梁冲击强度分别达到37.25 MPa, 54.98 MPa, 18.42 kJ/m² 和 22.87 kJ/m², MFR为12.33 g/10 min, 密度为1.081 g/cm³。扫描电子显微镜结果显示, 即使在用量较高的情况下, CC-2500仍可以均匀地分散在ABS基体中。

关键词: 方解石; 超细碳酸钙; 丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料; 细度; 力学性能; 熔体流动速率; 密度; 分散

中图分类号: TQ314.263 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2016)08-0115-05

Application of Ultra-white Big Calcite Powder Produced from Yongfeng on ABS

Peng Hesong¹, Zeng Wei¹, Song Jianqiang¹, Zhang Xiang¹, Wang Guangshuo^{1,2}

(1. Jiangxi Guangyuan Chemical Co. Ltd., Ji'an 331500, China;

2. College of Equipment Manufacturing, Hebei University of Engineering, Handan 056038, China)

Abstract: Selecting three kinds of ultra-fine calcium carbonate (CC) (CC-1250, CC-2500, CC-6000) made of ultra-white big calcite produced from yongfeng of Ji'an with different fineness as inorganic fillers and acrylonitrile-butadiene-styrene plastic (ABS) as matrix, the ABS/CC composites were prepared successfully using a twin-screw extruder, the effects of CC fineness and content on the mechanical properties, melt flow rate (MFR) and density of the composites were studied in detail. The results show that, under same CC content (20 phr), compared with the CC-1250 and CC-6000, CC-2500 with medium fineness has best dispersion in the ABS matrix and the ABS/CC-2500 composite has best comprehensive mechanical properties, processing flowability and lowest density. With the increase of CC-2500 content, the tensile strength and bending strength of the composite decrease gradually, MFR increases initially and decreases afterwards, density increases gradually, while the Charpy and Izod notched impact strength decrease as a whole, but when CC-2500 content is 20 phr, their values are rebounded and are basically equal to those when CC-2500 content is 5 phr. When CC-2500 content is 20 phr, the composite has best comprehensive properties, the tensile strength, bending strength, Charpy notched impact strength, Izod notched impact strength, MFR and density are 37.25 MPa, 54.98 MPa, 18.42 kJ/m², 22.87 kJ/m², 12.33 g/10 min and 1.081 g/cm³, respectively. The SEM results show that under high content, CC-2500 still has homogeneous dispersion in ABS matrix.

Keywords: calcite; ultra-fine calcium carbonate; acrylonitrile-butadiene-styrene plastic; fineness; mechanical property; melting flow rate; density; dispersion

丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料(ABS)产量大、应用广泛,其具有优良尺寸稳定性、耐低温性、耐化学溶剂性和抗冲击性等特点,因而在机械制造、汽车仪表、电子电器、纺织工业和建筑建材等领域被广泛应用。但是,ABS具有耐候性较差且热变形温度较低的缺点,由于具体应用的条件、场合、环境等的

不同,需要通过不同的技术对ABS进行改性,使其达到特定场合的使用要求^[1-2]。

方解石是一种结晶的碳酸盐,其母岩是石灰

联系人: 彭鹤松,工学学士,主要从事碳酸钙、滑石粉等无机非金属粉体填料在塑料中的加工应用研究

收稿日期: 2016-07-08

岩,一般是通过地质沉积作用形成。有的是岩浆后期低温热液活动的产物,或者由化学沉积作用所形成。方解石在地质作用的形成中,经过了不断的溶解-沉积作用,这相当于不断的提纯过程,故方解石的碳酸钙含量一般很高。相比较采用小方解石、白云石、大理石等原矿加工的其它矿石,大方解石具有白度高、纯度高、硬度低、光泽度高、比表面积大、加工流动性好、制品力学性能好等一系列优点。2014年10月,江西省吉安市永丰县陶唐乡发现一处罕见的大方解石矿,经江西广源化工有限责任公司合理开发利用及深加工,现已成功应用于PVC管件、型材、压延、电线电缆、功能母粒、色母粒、橡胶鞋材、热塑性弹性体等多个行业。

为了考察超白大方解石粉对ABS性能的影响,笔者将3种由超白大方解石粉制备的不同细度的超细碳酸钙(CC)添加到ABS中,制备ABS/CC复合材料,研究了CC的细度和用量对ABS/CC复合材料拉伸强度、弯曲强度、冲击强度和熔体流动速率(MFR)的影响,为超白大方解石粉在ABS制品中的实际应用提供理论基础和技术保障。

1 实验部分

1.1 主要原材料

ABS: PA-757, 奇美宝业股份有限公司;

CC: 型号分别为CC-1250, CC-2500, CC-6000, 江西广源化工有限责任公司, 具体性能见表1;

N, N'-亚乙基双硬脂酰胺(EBS), 硬脂酸锌, 硬脂酸: 市售;

抗氧剂: GY-168, GY-1010, 北京极易化工有限公司。

表1 CC-1250, CC-2500, CC-6000 的性能

项 目	CC 型号		
	CC-1250	CC-2500	CC-6000
$D_{97}^{(1)}/\mu\text{m}$	12	6	2.5
白度/%	97.30	97.68	98.11
沉降体积(60 min)/ (mL·g ⁻¹)	1.2	1.25	(浑浊) ²⁾
吸油量/[mL·(100 g) ⁻¹]	27	31	33
pH 值	9.73	9.67	10.24
松散密度/(g·cm ⁻³)	0.58	0.53	0.40
流动性指数	28	24	25.5
CaCO ₃ 含量/%	98.82	98.98	98.72
MgO 含量/%	0.53	0.47	0.59
SiO ₂ 含量/%	0.01	0.01	0.01

注: 1) D_{97} 为细度的一个指标, 表示粒径小于该值的颗粒占 97%;
2) 表示不沉降, 体系成浑浊状态。

1.2 主要仪器及设备

高速混合机: GRH-10D 型, 阜新鑫克机械制造有限公司;

双螺杆挤出机: SHJ-36 型, 螺杆长径比为 50, 螺杆直径为 35.5 mm, 南京杰恩特机电有限公司;

注塑机: ZX-80 型, 震雄集团公司;

电子万能力学试验机: CMT6104 型, 美斯特工业系统(中国)有限公司;

冲击试验机: ZBC1400-B 型, 美斯特工业系统(中国)有限公司;

MFR 仪: ZRZ1452 型, 美斯特工业系统(中国)有限公司;

直读式电子比重计: DH-300 型, 北京仪特诺电子科技有限公司;

场发射扫描电子显微镜(SEM): SU8010 型, 日立(中国)有限公司。

1.3 试样制备

按配方称取定量的各组分添加到高速混合机中, 搅拌 10 min, 冷却出料; 再将混合好的原料加入到双螺杆挤出机中熔融挤出造粒, 挤出温度设为 180~200℃, 最后用注塑机将粒子注塑为标准试样, 其中料筒温度为 200~220℃, 喷嘴温度为 190~210℃, 模具温度为 50~70℃, 注塑压力为 50~70 MPa, 注塑时间为 50 s。采用型号为 CC-1250, CC-2500 和 CC-6000 的超细碳酸钙制备的 ABS/CC 复合材料试样分别标记为 A, B, C。复合材料配方如下: ABS 100 份; EBS 4 份; 硬脂酸锌 5 份; 硬脂酸 0.6 份; 复配抗氧剂(GY-168/GY-1010, 自配) 0.3 份; CC 用量分别为 5, 10, 15, 20, 25, 30 份。

1.4 测试与表征

拉伸性能按 GB/T 1040-2006 测试, 拉伸速率为 50 mm/min;

弯曲性能按 GB/T 9341-2008 测试, 测试速率为 20 mm/min;

简支梁缺口冲击强度按 GB/T 1043.1-2008 测试, 冲锤能量 2 J, 跨度 40 mm;

悬臂梁缺口冲击强度按 GB/T 1843-2008 测试, 冲锤能量 2.75 J, 跨度 40 mm;

MFR 按 GB/T 3682-2000 测试, 压力 3.8 kg, 温度 230℃;

密度按 GB/T 1033.1-2008 测试;

将试样在液氮状态下淬断喷金, 采用 SEM 观察 CC 在复合材料中的分散情况并拍照。

2 结果与讨论

2.1 CC 细度对复合材料性能的影响

重质碳酸钙被广泛用作塑料的无机填料, 其颗

粒的细度对塑料制品的力学性能有较大影响。通常碳酸钙粒径越小,分布越均匀,制备的塑料制品的力学性能就越好。但需要注意的是,碳酸钙颗粒的粒径越小,均匀分散就越困难,这就需要在塑料制品的加工过程中添加更多的助剂和选用更好的加工设备,相应的塑料制品的加工费用也就更高。为了考察CC细度对制备的ABS/CC复合材料的性能影响,选取了3种不同细度的CC(CC-1250, CC-2500, CC-6000)对ABS进行改性,CC的用量均为20份,研究了CC-1250, CC-2500, CC-6000对ABS/CC复合材料拉伸强度、弯曲强度、缺口冲击强度和MFR的影响,结果如表2所示。

表2 不同CC细度的ABS/CC复合材料力学性能和MFR

项 目	复合材料试样编号		
	A	B	C
拉伸强度/MPa	32.12	37.25	33.91
弯曲强度/MPa	55.91	54.98	53.99
简支梁缺口冲击强度/(kJ·m ⁻²)	12.06	18.42	12.45
悬臂梁缺口冲击强度/(kJ·m ⁻²)	14.59	22.87	15.39
MFR/[g·(10 min) ⁻¹]	5.39	12.33	4.74

从表2可以看出,在CC用量均为20份的情况下,由CC-2500制备的复合材料的拉伸强度、缺口冲击强度和MFR最高,其拉伸强度、弯曲强度、简支梁和悬臂梁缺口冲击强度分别达到37.25 MPa, 54.98 MPa, 18.42 kJ/m²和22.87 kJ/m², MFR达到12.33 g/10 min。综合各项力学性能指标和加工流动性,细度适中的CC-2500应用到ABS中最为合适。

2.2 CC用量对复合材料性能的影响

表3为CC-2500用量对ABS/CC复合材料拉伸强度、弯曲强度、缺口冲击强度和MFR的影响。

表3 不同CC-2500用量的ABS/CC复合材料力学性能和MFR

项 目	CC-2500用量/份					
	5	10	15	20	25	30
拉伸强度/MPa	50.33	46.40	40.29	37.25	37.46	36.43
弯曲强度/MPa	60.36	57.06	50.15	54.98	49.62	47.01
简支梁缺口冲击强度/(kJ·m ⁻²)	19.76	18.55	15.11	18.42	12.57	11.63
悬臂梁缺口冲击强度/(kJ·m ⁻²)	21.73	21.53	17.42	22.87	13.17	11.54
MFR/[g·(10 min) ⁻¹]	3.88	5.49	6.67	12.33	7.06	8.79

从表3可以看出,随着CC-2500用量的增加,复合材料的拉伸强度和弯曲强度呈现逐渐降低的趋势;简支梁和悬臂梁缺口冲击强度总体表现出降低的趋势,但是当CC-2500用量为20份时,复合材料的缺口冲击强度有所回升,基本与CC-2500用量为5份时的数值相当;MFR表现出先增加后降低的现

象,当CC-2500用量为20份时达到最大。综合考虑以上各项性能指标,当CC-2500用量为20份时,复合材料的力学性能和加工流动性总体上最佳。

2.3 CC细度和用量对复合材料密度的影响

随着“节能环保”越来越成为人们广泛关注的话题,轻量化已逐渐成为塑料加工领域的一个发展方向。简单而言,在添加相同无机填料的情况下,所制备的复合材料密度应越小越好,单位质量的原材料所制得的塑料制品数量增加,单位数量的塑料制品成本下降^[3-6]。为考察不同细度CC对ABS/CC复合材料密度的影响,设定其用量为20份,测试了编号为A, B, C的3种复合材料试样的密度,结果如图1所示。同时,测试了CC-2500用量分别为5, 10, 15, 20, 25, 30份时复合材料的密度,结果如图2所示。

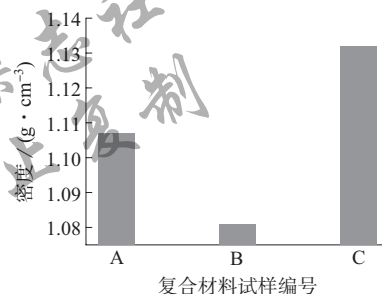


图1 不同CC细度的ABS/CC复合材料的密度

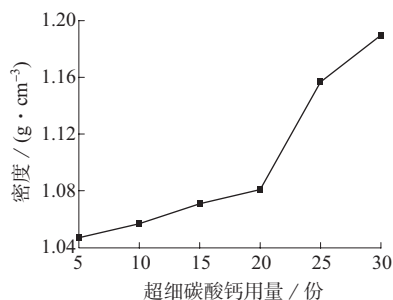


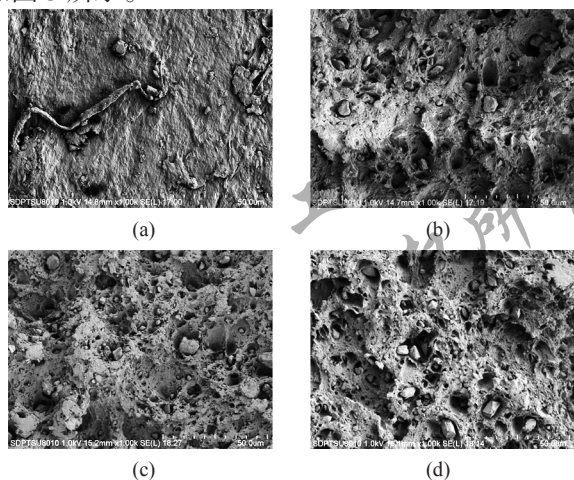
图2 不同CC-2500用量的ABS/CC复合材料的密度

从图1可知,在相同的用量下,采用CC-1250制备的复合材料密度为1.107 g/cm³,采用CC-2500制备的复合材料密度最小,为1.081 g/cm³,采用CC-6000制备的复合材料密度最大,为1.132 g/cm³。原因是CC-1250的细度较大,粒子较粗,分布也相对较宽,其密度较大;CC-6000的颗粒粒径最小,但其分散性相对较困难,较细的粒子在ABS中分散不均匀,其加工过程中产生了部分团聚,添加到基材的粒子并非其原生粒子,密度也相应变大。从图2可知,随着CC-2500用量的增加,制备的复合材料密度逐渐增加。结合流动性和力学性能考虑,在CC用量为20份的情况下,由CC-2500制备的

复合材料流动性和综合力学性能最好,而密度也相对较小,具有最好的综合性能。

2.4 CC在复合材料中分散性的研究

随着现代科学技术的发展,微纳米材料的合成、开发与应用已发展成为材料科学领域的热点和难点。研究表明,微纳米材料和树脂基体的相互作用能够产生新的特殊效应,利用这一效应开发综合性能优异的新兴有机-无机复合材料,已经引起科学家的广泛关注和强烈兴趣^[7-8]。但微纳米颗粒具有粒径小、表面能高和比表面积大等特点,使其易于团聚并形成二次颗粒,这势必极大的影响微纳米颗粒诸多优势的发挥。因此,如何把微纳米粉体稳定均匀地分散到树脂基体中是制备性能优异复合材料的关键^[9-10]。为了考察CC在复合材料中的分散情况,采用SEM研究了不同细度的CC-1250, CC-2500和CC-6000在ABS基体中的分散情况,如图3所示。



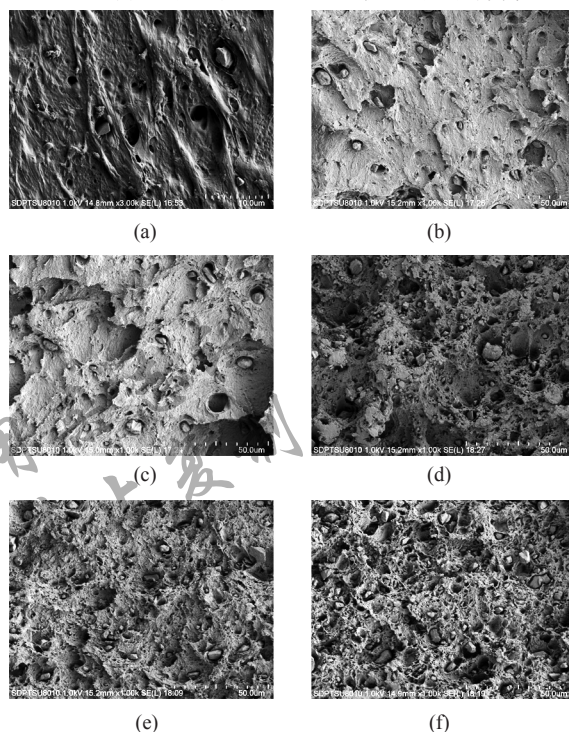
a—纯ABS; b—复合材料A; c—复合材料B; d—复合材料C

图3 纯ABS及ABS/CC复合材料的断面SEM照片

由图3可以看出,当在ABS基体中添加细度较大的CC-1250后,其断面上有许多CC粒子的团聚体颗粒,表明CC-1250在ABS基体中的分散性较差;加入CC-2500后,CC粒子在ABS基体中的分散较为均匀,团聚的现象较少;而当加入细度较小的CC-6000后,CC粒子在ABS基体中的团聚现象有所增加,断面中出现较多的团聚体颗粒。这主要是由于CC-6000粒径较小,比表面积大,更容易在ABS基体中发生团聚,这也解释了由CC-6000制备的ABS/CC复合材料密度较大的原因。

图4为不同用量的CC-2500填充ABS复合材料的断面SEM照片。由图4可以看出,不同用量

的CC-2500粒子在ABS基体中的分散较为均匀,即使在较高的用量下,CC-2500粒子团聚的现象仍较少,即使有少许团聚体颗粒,其尺寸也不是很大,这表明CC-2500粒子应用于ABS中具有较大的优越性,有利于得到力学性能、加工性能和分散性能均良好的ABS基复合材料,为江西永丰超白大方解石粉在ABS制品中的广泛应用提供了技术保障。



CC-2500用量: a—5份; b—10份; c—15份;
d—20份; e—25份; f—30份

图4 不同用量的CC-2500填充ABS复合材料的断面SEM照片

3 结论

(1) 在3种细度的CC中,相同用量的情况下细度适中的CC-2500对ABS的改性效果最好,由其制备的ABS/CC复合材料的各项力学性能和加工流动性最好,密度最小。

(2) 随CC-2500用量增加,复合材料的拉伸和弯曲强度逐渐降低, MFR先升高后降低,密度逐渐增大,缺口冲击强度总体呈降低趋势,但当CC-2500用量为20份时有所回升,基本与CC-2500用量为5份时的数值相当。

(3) 当CC-2500用量为20份时,制备的ABS/CC复合材料综合性能最好,其拉伸强度、弯曲强度、简支梁和悬臂梁冲击强度分别达到37.25 MPa, 54.98 MPa, 18.41 kJ/m²和22.87 kJ/m², MFR达到12.33 g/10 min,密度为1.081 g/cm³。

(4) 在3种细度的CC中,CC-2500在ABS中的分散性最好,且在其用量较高时,CC-2500粒子也能均匀地分散在ABS树脂基体中,没有明显的团聚现象发生。

参考文献

- [1] 于志省. ABS树脂研究进展[J]. 高分子通报, 2012(5):40-46.
Yu Zhisheng. Research progress in ABS resin[J]. Chinese Polymer Bulletin, 2012(5):40-46.
- [2] 吴晓音. 我国ABS树脂现状及其发展策略[J]. 当代石油石化, 2011(6):13-17.
Wu Xiaoyin. Research states and development strategies of ABS resin in China[J]. Petroleum & Petrochemical Today, 2011(6):13-17.
- [3] 刘仿军, 吕恒勇, 李亮, 等. 汽车内饰件用聚丙烯材料的研究[J]. 塑料科技, 2013, 41(6):49-52.
Liu Fangjun, Lv Hengyong, Li Liang, et al. Study on PP material for automotive interior part[J]. Plastics Science and Technology, 2013, 41(6):49-52.
- [4] 马鸣图, 魏莉霞, 朱丽娟. 塑料复合材料在汽车轻量化中的应用[J]. 化工新型材料, 2011, 39(11):1-4.
Ma Mingtu, Wei Lixia, Zhu Lijuan. Application of plastic composite in vehicle lightweight[J]. New Chemical Materials, 2011, 39(11):1-4.
- [5] 任辉. 塑料在汽车轻量化中的应用[J]. 技术与市场, 2012, 19(6):58-59.
Ren Hui. Application of plastic in vehicle lightweight[J]. Technology and Market, 2012, 19(6):58-59.
- [6] 唐赛珍. 塑料包装材料轻量化薄型化发展概况与趋向[J]. 中国包装工业, 2010(12):9-10.
Tang Saizhen. Development state and trend of lightweight and thinning in plastic packaging materials[J]. China Packaging Industry, 2010(12):9-10.
- [7] 刘景富, 陈海洪, 夏正斌, 等. 纳米粒子的分散机理、方法及应用进展[J]. 合成材料老化与应用, 2010, 39(2):36-40.
Liu Jingfu, Chen Haihong, Xia Zhengbin, et al. Advance on the nanoparticles, dispersion mechanism, methods and application[J]. Synthetic Materials Aging and Application, 2010, 39(2):36-40.
- [8] 梁基照. 无机纳米粒子在聚合物熔体中分散机理及表征[J]. 现代塑料加工应用, 2005, 17(2):57-60.
Liang Jizhao. Dispersion mechanisms and characterization of inorganic nanoparticles in polymer melts[J]. Modern Plastics Processing and Applications, 2005, 17(2):57-60.
- [9] 刘刚, 张代军, 张晖, 等. 纳米粒子改性环氧树脂及其复合材料力学性能研究[J]. 材料工程, 2010(1):47-53.
Liu Gang, Zhang Daijun, Zhang Hui, et al. Mechanical properties of nanoparticles modified epoxy matrix and composites[J]. Materials Engineering, 2010(1):47-53.
- [10] 柯昌美, 胡永, 汤宁, 等. 纳米乳液改性纳米CaCO₃/PVC复合材料的结构和性能研究[J]. 武汉科技大学学报, 2009, 32(5):510-513.
Ke Changmei, Hu Yong, Tang Ning, et al. Structure and properties of nanometer CaCO₃/PVC composites modified by nanosize acrylic microlatexes[J]. Journal of Wuhan University of Science and Technology, 2009, 32(5):510-513.
- [6] Chen Yanai, Mao Yimin, Li Zhongming, et al. Competitive growth of α - and β -crystals in b-nucleated isotactic polypropylene under shear flow[J]. Macromolecules, 2010, 43(16):6760-6771.
- [7] Cho K, Nabi Saheb D, Yang H, et al. Memory effect of locally ordered α -phase in the melting and phase transformation behavior of β -isotactic polypropylene[J]. Environmental Pollution, 2003, 157(1):4053-4059.
- [8] Zhang Jie, Liu Hong, Zhang Lei, et al. The effects of vibration field on crystal structures and orientation of isotactic polypropylene injection samples[J]. Polymer Bulletin, 2011, 68(1):239-251.
- [9] Zhao Shicheng, Xu Na, Xin Zhong, et al. A novel highly efficient β -nucleating agent for isotactic polypropylene[J]. J Appl Polym Sci, 2012, 123(1):108-117.
- [10] Dai Xin, Zhang Zishou, Wang Chuanguang, et al. A novel montmorillonite with β -nucleating surface for enhancing β -crystallization of isotactic polypropylene[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2013, 49:1-8.
- [11] Kang Jian, Yang Feng, Xiang Ming, et al. Comparative study on the crystallization behavior of β -isotactic polypropylene nucleated with different β -nucleation agents effects of thermal conditions[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2014, 131(7):40115-40127.
- [12] Zhao Shicheng, Xin Zhong, Zhang Jing, et al. Combined effect of organic phosphate sodium and nanoclay on the mechanical properties and crystallization behavior of isotactic polypropylene[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2012, 123(1):617-626.
- [13] 孙聚堂, 王东利, 张克立, 等. 邻苯二甲酸锌配合物的合成, 红外光谱和晶体结构[J]. 应用化学, 1997(5):98-100.
Sun Jutang, Wang Dongli, Zhang Keli, et al. Synthesis, infrared spectra and crystal structures of zinc phthalate complexes[J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 1997(5):98-100.
- [14] Jones A T, Aizlewood J M, Beckett D R. Crystalline forms of isotactic polypropylene[J]. Die Makromolekulare Chemie, 1964, 75(1):134-158.
- [15] Mohmeyer N, Schmidt H W, Kristiansen P M, et al. Influence of chemical structure and solubility of bisamide additives on the nucleation of isotactic polypropylene and the improvement of its charge storage properties[J]. Macromolecules, 2006, 39(17):5760-5767.