

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2014.11.026

增容剂对 GF 增强 SAN 复合材料性能的影响^{*}

何颖¹, 龚维¹, 张道海², 郭建兵², 张翔², 瞿进²

(1. 贵州师范大学材料与建筑工程学院, 贵阳 550002; 2. 国家复合改性聚合物材料工程技术研究中心, 贵阳 550014)

摘要: 玻璃纤维 (GF) 增强苯乙烯-丙烯腈塑料 (SAN) 复合材料采用熔体浸渍工艺制备, 研究了不同增容剂对 GF 增强 SAN 复合材料性能的影响。结果表明, 添加增容剂的 GF 增强 SAN 复合材料的缺口冲击强度、拉伸强度和弯曲强度均有提高, 加入增容剂苯乙烯-丙烯腈接枝甲基丙烯酸缩水甘油酯 (SAG) 时, 复合材料的综合性能最优, 其缺口冲击强度、拉伸强度和弯曲强度分别为 23.09 kJ/m², 103.48 MPa, 174.92 MPa; 复合材料的储能模量最大, 损耗因子峰值最小。加入 SAG 的 GF 增强 SAN 复合材料的相容性比加入苯乙烯接枝马来酸酐 (SMA) 的复合材料的好。扫描电子显微镜分析表明, GF 增强 SAN 复合材料中的 GF 没有被拔出, 且表面包覆一层基体树脂。

关键词: 增容剂; 苯乙烯-丙烯腈塑料; 玻璃纤维; 复合材料; 性能

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2014)11-0122-05

Effect of Compatibilizers on Properties of Glass Fiber Reinforced Styrene-Acrylonitrile Plastic Composites

He Ying¹, Gong Wei¹, Zhang Dao Hai², Guo Jianbing², Zhang Xiang², Qu Jin²

(1. School of Material and Architectural Engineering, Guizhou Normal University, Guiyang 550002, China;

2. National Engineering Research Center for Compounding and Modification of Polymeric Materials, Guiyang 550014, China)

Abstract: Glass fiber (GF) reinforced styrene-acrylonitrile plastic (SAN) composites were prepared by using self-designed impregnation device. Effects of compatibilizers on properties of GF reinforced SAN composites were studied. The results demonstrate that notched Izod impact strength, tensile strength and flexural strength of the composites with compatibilizer are higher than the composites without compatibilizer. When the compatibilizer is SAG, the properties of the composites are best, the notched Izod impact strength, tensile strength and flexural strength of the composites are 23.09 kJ/m², 103.48 MPa, 174.92 MPa. The storage modulus of the composites with SAG is greatest, the loss factor peak value of the composites with SAG is minimum, which indicates the compatibility of the composites with SAG is better than the compatibility of the composites with SMA. SEM results demonstrate that GF of the composites aren't pulled out, what's more, GF are coated by the matrix resins.

Keywords: compatibilizer; styrene-acrylonitrile plastic; glass fiber; composite; property

随着科技的发展, 塑料的应用领域越来越广, 用量越来越大, 技术性能要求越来越高, 但通用塑料结构强度低, 耐低温性、耐老化性、抗疲劳性等都难以满足工程应用需求, 制约了其应用发展^[1-6]。以现有树脂为基础, 通过纤维增强、接枝共混等复合技术研发制备纤维增强热塑性树脂复合材料已成为当今复合材料发展的趋势。由于玻璃纤维 (GF) 表面相对比较均一, 且价格较便宜, 因此以 GF 为增强体的复合材料在纤维复合材料研究中占有相当大比例, 尤其是对 GF 增强热塑性塑料界面结构的研究, 因为 GF 增强复合材料的力学性能与 GF 与基体树脂之间的界面结合强度有关^[7-11]。郭涛等^[12]研究了不同牌号的苯乙烯-丙烯腈塑料 (SAN)、不同单丝直径的 GF、不同种类和含量的偶联剂以及加工温度对 GF 增强 SAN 复合材料的影响, 但是没有研究

增容剂对 GF 增强 SAN 复合材料的影响。张志军等^[13]使用硅烷偶联剂改善 GF 与 SAN 之间的相容性, 并使用聚烯烃弹性体接枝马来酸酐作增韧剂, 研究表明, 当 GF、增韧剂和偶联剂质量分数分别为 20%, 6%, 0.4% 时, 所得复合材料的力学性能最好, 用该配方制备的材料可用于空调轴流和贯流风扇等产品中。以上学者主要是通过偶联剂对 GF 进行改性研究, 而苯乙烯-丙烯腈接枝甲基丙烯酸缩水甘油酯 (SAG) 和苯乙烯接枝马来酸酐 (SMA) 中具有聚苯乙烯 (PS) 嵌段, 与 SAN 中的 PS 嵌段有很好的相容性, 并且, 由于 SAG 分子结构中的环氧基团具有极高的化学反应活性, 环氧基团可在挤出共混过

^{*} 贵州省科技计划项目 (黔科合 GY 字 [2013]3026)

联系人: 张道海, 硕士, 主要从事高性能复合材料的研究及应用

收稿日期: 2014-08-29

程中与 GF 表面的羟基反应,而 SMA 中的马来酸酐功能团也可以与 GF 上的亲水基团发生反应^[14-16]。郭建兵等^[16]在制备 GF 增强丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料 (ABS) 复合材料时,采用 SMA 作界面增容剂,其添加质量分数为 5%,结果表明,加入增容剂后,复合材料的力学性能明显得到提高;张道海等^[17]在 GF 增强 PS 复合材料时,加入 SMA 作增容剂,当 SMA 质量分数为 6% 时,得到的复合材料力学性能最优。笔者分别以 SAG 和 SMA 作增容剂,以 SAN 作基体树脂,热塑性聚氨酯弹性体 (PUR-T) 作增韧剂,利用拉挤浸渍工艺制备 GF 增强 SAN 复合材料,同时研究增容剂对复合材料性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

SAN : D187, 台湾奇美实业有限公司;

GF : 988 : 巨石集团;

SMA : 700, 上海日之升新材料发展有限公司;

SAG : 001, 上海日之升新材料发展有限公司;

PUR-T : 2103-80AE-E, 诺誉化工亚太有限公司;

抗氧剂: Finox245, 东莞市凯越化工科技有限公司。

1.2 主要仪器与设备

双螺杆挤出机: CTE.35 型, 南京瑞亚高聚物装备有限公司;

液晶式摆锤冲击试验机: ZBC-4B 型, 深圳市新三思计量技术有限公司;

注塑机: CJ-80 型, 无锡海天机械有限公司;

缺口制样机: QYJ1251 型, 美斯特工业系统有限公司;

长颗粒切粒机: PQS-150 型, 南京强瑞机械厂;

动态热机械分析 (DMA) 仪: Q800 型, 美国 TA 仪器公司;

扫描电子显微镜 (SEM) : KYKY-2800B 型, 北京中科科技技术仪器有限公司;

微机控制电子万能试验机: WDW-10C 型, 上海华龙测试仪器公司。

1.3 GF 增强 SAN 复合材料的制备

将干燥后的 SAN、增容剂、增韧剂和抗氧剂按一定配比 (见表 1) 在高速混合机中混合均匀, 然后在双螺杆挤出机上进行挤出, 主机螺杆转速为 200 r/min, 各区温度分别为 190, 195, 215, 215, 225, 225 °C, 连续 GF 进入特殊的浸渍口模, 浸渍温

度为 250 °C, 在口模内完成 SAN、增容剂、增韧剂和抗氧剂的混合物熔体对 GF 束的浸渍, 料条经冷却、切粒, 制得 GF 增强 SAN 复合材料粒料, 然后使用注塑机制备测试试样。

表 1 GF 增强 SAN 复合材料配方 份

编号	试样	PUR-T	SAN	SMA	SAG	抗氧剂
1 [#]	SAN/GF 复合材料	20	80	0	0	0.5
2 [#]	SAN/GF/SMA 复合材料	20	80	5	0	0.5
3 [#]	SAN/GF/SAG 复合材料	20	80	0	5	0.5

1.4 GF 增强 SAN 复合材料的性能表征

拉伸强度按 GB/T 1040-2006 测试, 每组测 5 个试样, 取平均值。

弯曲强度按 GB/T 9341-2000 测试, 每组测 5 个试样, 取平均值。

悬臂梁缺口冲击强度按 GB/T 1043.1-2008 进行测试; 每组测 5 个试样, 取平均值。

储能模量: 用 DMA 仪测试储能模量, 试样尺寸为 60 mm × 10 mm × 4 mm, 振动频率为 3 Hz, 以 2 °C/min 的升温速率从 -50 °C 升至 150 °C。

SEM 分析: 试样断面经真空镀金后, 观察复合材料的冲击断面形貌。

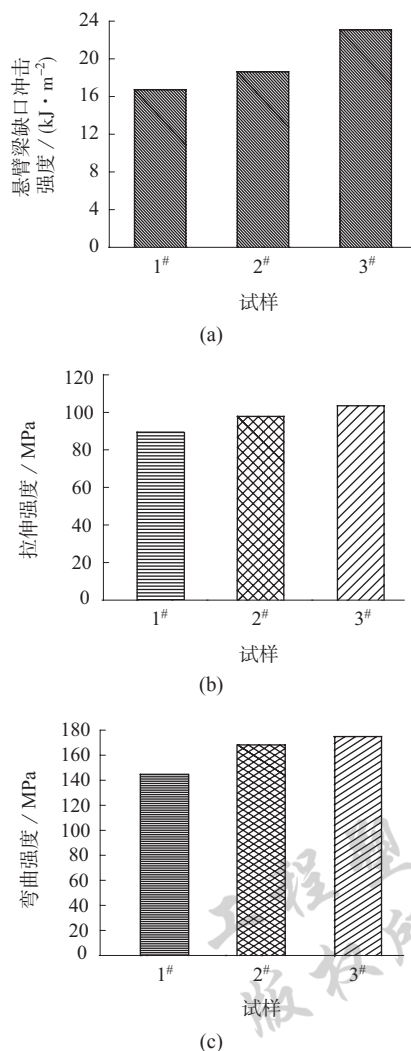
2 结果与讨论

2.1 增容剂种类对 GF 增强 SAN 复合材料力学性能的影响

增容剂种类对 GF 增强 SAN 复合材料悬臂梁缺口冲击强度、拉伸强度、弯曲强度等力学性能的影响如图 1 所示。

从图 1 可以看出, 没有加入增容剂时, GF 增强 SAN 复合材料的悬臂梁缺口冲击强度、拉伸强度和弯曲强度分别为 16.73, 89.39, 144.69 MPa; 加入增容剂 SMA 后, 复合材料的悬臂梁缺口冲击强度、拉伸强度、弯曲强度分别为 18.63, 97.89, 168.21 MPa; 加入增容剂 SAG 后, 复合材料的悬臂梁缺口冲击强度、拉伸强度、弯曲强度分别为 23.09, 103.48, 174.92 MPa。显然加入增容剂 SMA 或 SAG 后, 复合材料的力学性能均比未加增容剂的复合材料高, 说明加入增容剂提高了 GF 与基体树脂间的结合力, 从而使复合材料的力学性能得以提高。

从图 1 还可以看出, 加入 SMA 的复合材料的力学性能没有加入 SAG 的复合材料好。这是由于 SAG 与基体树脂 SAN 的相容嵌段为聚苯乙烯-丙烯腈嵌段, 而 SMA 与基体树脂 SAN 的相容嵌段为聚苯乙烯嵌段, 从相容嵌段看, SAG 与 SAN 的相容性比 SMA 与 SAN 的相容性高^[14-15]。



a—悬臂梁缺口冲击强度; b—拉伸强度; c—弯曲强度

图1 增容剂种类对复合材料力学性能的影响

2.2 增容剂种类对GF增强SAN复合材料动态力学性能的影响

增容剂种类对GF增强SAN复合材料储能模量的影响如图2所示。

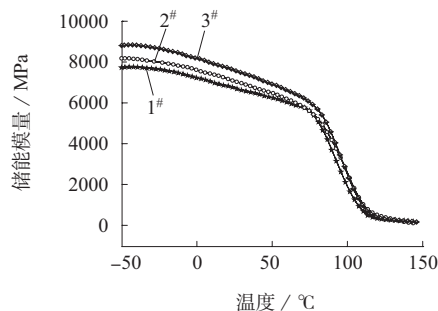


图2 增容剂种类对复合材料储能模量的影响

从图2可以看到,加入增容剂后,GF增强SAN复合材料的储能模量比没有加入增容剂的高。表明添加增容剂的复合材料的动态力学性能比没有加入

增容剂的高。这是由于增容剂SAG, SMA中具有PS嵌段,与SAN中的PS嵌段有很好的相容性,而且SAG分子结构中带有极高的化学反应活性的环氧基团,在挤出共混过程中与GF的表面羟基反应, SMA中的马来酐酐功能团与GF上的亲水基团发生反应,从而提高了基体树脂与GF之间的相容性,增强了GF与基体树脂之间的结合力^[15-16]。这一测试结果与该复合材料的力学性能结果一致。

从图2还可以看出,加入增容剂SAG的复合材料的储能模量比加入SMA的复合材料高。增容剂SAG与SMA相比,除了都具有相容嵌段PS嵌段外,增容剂SAG的相容嵌段还具有聚丙烯腈(PAN)嵌段,因此,SAG与GF的相容性比SMA与GF的相容性更好。

从图2还可看出,3种复合材料的储能模量曲线都出现3个状态。当温度小于70°C时,由于3种复合材料呈玻璃态,因此,3种复合材料都有较高的储能模量;而在玻璃化转变区域,测试温度与玻璃化转变温度接近,故在该区域3种复合材料的储能模量明显下降;当温度大于120°C后,3种复合材料处于橡胶状态,因此,3种复合材料的储能模量相对较低^[17]。

增容剂种类对GF增强SAN复合材料损耗因子的影响如图3所示。

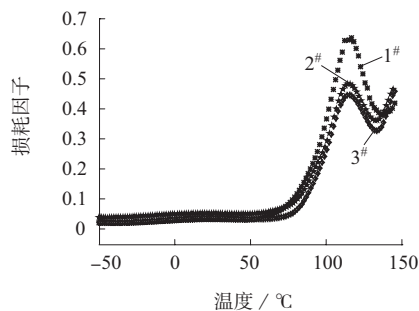


图3 增容剂种类对复合材料损耗因子影响

从图3可以看出,3种复合材料在测试温度范围内都出现 α 松弛峰, α 松弛峰所对应的区域为玻璃化转变区,而玻璃化转变温度在损耗因子峰处。损耗因子峰值越小,表明GF与基体树脂间的结合力越大,界面强度越大,GF与基体树脂的相容性越好,复合材料的力学性能越好^[17]。加入增容剂后,复合材料的损耗因子峰值明显减小。未加入增容剂时,复合材料的损耗因子峰值为0.627,加入增容剂SMA后复合材料的损耗因子峰值为0.484,加入SAG后复合材料的损耗因子峰值为0.446。说明加

入增容剂后,复合材料的相容性得到明显改善,从而提高了复合材料的力学性能;同时,还可看到,加入 SMA 的复合材料的损耗因子峰值比加入 SAG 的复合材料的损耗因子峰值大。表明加入 SMA 增容剂后,GF 与 SAN 的相容性没有加入 SAG 的好。这也解释了以 SAG 作为增容剂的复合材料力学性能优异的原因^[17]。

2.3 增容剂种类对 GF 增强 SAN 复合材料形态的影响

增容剂种类对 GF 增强 SAN 复合材料形态的影响如图 4 所示。

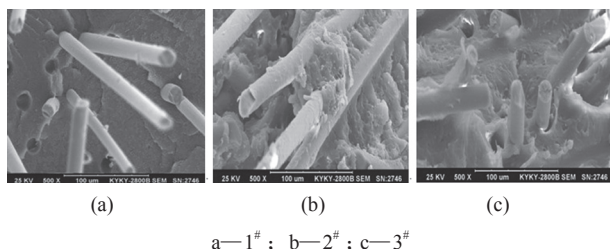


图 4 增容剂种类对 GF 增强 SAN 复合材料形态的影响

从图 4 可以看出,没有加入增容剂时,GF 增强 SAN 复合材料中的 GF 表面比较光滑,而且 GF 被大量拔出。表明 GF 与基体树脂 SAN 之间的结合力较小;加入增容剂后,GF 上包覆着一层基体树脂,并且,复合材料中的 GF 没有被拔出。说明 GF 与基体树脂 SAN 之间的结合力较大。

3 结论

(1) 加入增容剂 SMA 或 SAG 后,GF 增强 SAN 复合材料的力学性能得到提高,而且添加 SAG 的复合材料的力学性能最优,其缺口冲击强度、拉伸强度、弯曲强度分别为 23.09,103.48,174.92 MPa。

(2) 加入增容剂 SMA 或 SAG 后,GF 增强 SAN 复合材料的储能模量较未加增容剂的复合材料高,且加入增容剂 SAG 的复合材料的储能模量比加入 SMA 的复合材料高。加入增容剂的复合材料力学性能优于没有加入增容剂的复合材料。

(3) 加入增容剂 SMA 或 SAG 后,GF 增强 SAN 复合材料的损耗因子峰值明显减小,且加入增容剂 SAG 的复合材料的损耗因子峰值比加入 SMA 的复合材料小。

(4) 加入增容剂 SMA 或 SAG 后,GF 增强 SAN 复合材料中的 GF 上包覆着一层树脂,而且无 GF 拔出现象。

参考文献

[1] 张道海,郭建兵,张凯舟. PP-g-GMA 对长玻纤增强聚丙烯复合

材料性能的影响[J]. 塑料工业,2013,41(2):37-39.

Zhang Daohai, Guo Jianbing, Zhang Kaizhou. Effect of PP-g-GMA on mechanical properties of long glass fiber reinforced PP composites[J]. China Plastics Industry,2013,41(2):37-39.

[2] Fu Xiang, He Bobing, Chen Xian. Effects of compatibilizers on mechanical properties of long glass fiber-reinforced polypropylene[J]. Journal of Reinforced Plastics And Composites, 2010,29(6):936-949.

[3] 梁惠霞,苗振巍,苑会林. 玻璃纤维增强 PA6/PBT 低吸湿共混物的力学性能[J]. 合成树脂及塑料,2010,27(6):61-64.

Liang Huixia, Miao Zhenwei, Yuan Huilin. Mechanical properties of glass fiber reinforced PA6/PBT blend with low moisture absorption[J]. China Synthetic Resin and Plastics,2010,27(6):61-64.

[4] 段召华,付祥,陈弦,等. 长玻璃纤维增强聚丙烯[J]. 高分子材料科学与工程,2010,26(4):124-126,130.

Duan Zhaohua, Fu Xiang, Chen Xian, et al. The long glass fiber reinforced polypropylene[J]. Polymer Materials Science & Engineering,2010,26(4):124-130.

[5] Zhang Daohai, Guo Jianbing, Zhang Kaizhou. Effects of compatibilizers on mechanical and dynamic mechanical properties of polypropylene-long glass fiber composites[J]. Journal of Thermoplastic Composite Materials,2013,6(2):1-15.

[6] Guo Jianbing, Zhang Kaizhou, Zhang Daohai. Mechanical properties and morphology of long glass fiber reinforced PP composites[J]. Adv Mater Res,2013,652-654:93-97.

[7] 张宇,刘恩,段召华,等. 相容剂对长玻纤增强尼龙 66 树脂力学性能和流变行为的影响[J]. 塑料工业,2011,39(1):93-96.

Zhang Yu, Liu En, Duan Zhaohua, et al. The Influence of Compatilizer on Mechanical Properties and Rheological Behavior of Long Glass Fiber Reinforced Nylon 66[J]. China Plastics Industry, 2011,39(1):93-96.

[8] Yang Bin, Leng Jinhua, He Bobing, et al. Influence of fiber length and compatibilizer on mechanical properties of long glass fiber reinforced polyamide6,6[J]. J Reinf Plast Compos,2012, 31(16):1103-1112.

[9] Sharma S K, Nayak S K. Surface modified clay / polypropylene (PP)nanocomposites:Effect on physico-mechanical, thermal and morphological properties[J]. Polymer Degradation and Stability, 2009(94):132-138.

[10] 何颖,左晓玲,郭建兵,等. 溴化聚苯乙烯阻燃长玻璃纤维/PA6 复合材料性能的研究[J]. 塑料工业,2013,41(7):99-103.

He Ying, Zuo Xiaoling, Guo Jianbing, et al. Property study of brominated polystyrene flame retarded LGF/PA6 composites[J]. China Plastics Industry,2013,41(7):99-103.

[11] Srinivasan V, Karthikeyan R, Ganesan G. Comparative study on the wear behavior of long and short glass fiber reinforced plastics[J]. Met Mater Int,2010(16):205-212.

- [12] 郭涛,王亮. 玻纤增强 AS 材料的性能研究 [J]. 塑料工业,2013,41(7):104-107.
Guo Tao, Wang Liang. Study on properties of glass fiber reinforced AS[J]. China Plastics Industry, 2013, 41(7):104-107.
- [13] 张志军,罗立善,邓如生. 玻璃纤维增强 SAN 的研制及其在电器上的应用 [J]. 工程塑料应用,2009,37(3):60-62.
Zhang Zhijun, Luo Lishan, Deng Rusheng. Preparation of glass fiber reinforced san and applied in wirings [J]. Engineering plastics applications, 2009, 37(3):60-62.
- [14] 刘丽娟,张华集,张雯,等. ABS 及 PS-g-GMA 对回收 PET 的改性研究 [J]. 塑料科技,2011,39(1):70-75.
Liu Lijuan, Zhang Huaji, Zhang Wen, et al. Study on modification of recycled PET with ABS and PS-g-GMA[J]. Plastics Science and Technology, 2011, 39(1):70-75.
- [15] 朱从山,张鹏,朱延谭,等. 一种新型相容剂对 PBT/GF 复合材料力学性能的影响 [J]. 塑料工业,2013,41(5):105-109.
Zhu Congshan, Zhang Peng, Zhu Yantan, et al. Influence of a new compatibilizer on mechanical properties of PBT / GF composites[J]. China Plastics Industry, 2013, 41(5):105-109.
- [16] 郭建兵,谢婷,薛斌,等. ABS/SMA/GF 复合材料的制备及性能 [J]. 塑料,2010,39(1):78-79.
Guo Jianbing, Xie Ting, Xue Bin, et al. Preparation and properties of the glass fiber reinforced ABS composite[J]. Plastics, 2010, 39(1):78-79.
- [17] 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(3):378-384.
Zhang Daohai, He Min, Guo Jianbing, et al. Effects of compatibilizer on performance of long glass fiber reinforced polystyrene composites[J]. Acta Polymerica Sinica, 2014(3):379-385.

索尔维展示电缆用含氟聚合物

在近日于上海举行的中国国际线缆及线材技术展览会上,索尔维特种聚合物事业部携多种集创新性、可盈利及可持续性于一体的众多产品和技术亮相展会。

索尔维展示的 Halar, Hyflon 及 Solef 均为高级电缆用含氟聚合物。其中, Halar (ECTFE) 树脂不仅在较宽的温度范围内具有高度的导电性、抗磨损性与耐候性,而且具有出色的耐化学药品性。Hyflon MFA 牌号以索尔维全氟甲基烷氧基专利技术为基础,能够完美契合汽车、航空电子、军事等应用领域要求极为严苛的挠性布线系统。Solef 聚偏二氯乙烯(PVDF)树脂则具有出众的耐化学药品性、耐风化、耐阻燃性和可熔融加工性能,受到电线槽路、光纤、电信、工业、油气及航空领域专业观众的青睐。

索尔维特种聚合物产品在全球有 15 个生产基地,拥有 2900 多项专利证书和 40 余种专利技术。(中国化工信息网)

朗盛启动 Lewatit 树脂新生产线

特殊化学品公司朗盛近日宣布,在其位于勒沃库森的全球最大生产基地启动一条全新生产线,用于生产高品质 Lewatit 品牌弱酸性阳离子(WAC)交换树脂。

该生产线于 2013 年 4 月开始建设,投资约 1000 万欧元。朗盛集团管理董事会成员卢赛尔表示,特殊阳离子交换树脂的需求量以每年 3%~5% 的速度增长。因此,将勒沃库森生产基地的 WAC 树脂的产能增加约三分之一,以提高朗盛在这一领域的影响力。此次投资不仅彰显出朗盛致力于促进珍贵水资源的有效使用,也体现出朗盛对勒沃库森生产基地乃至整个区域的坚定承诺。

此次产能扩大,还建造了专用于食品应用的新设施,对生产基地现有灌装设备形成补充。(中国化工信息网)

帝斯曼工程塑料瞄准医疗塑料市场

全球高性能热塑性塑料供应商帝斯曼集团近日表示,当

前公司工程塑料在医疗领域的市场份额极其有限。然而,帝斯曼欧洲区域销售经理 Sander Brakel 说道,医疗领域是未来几年将要着重开发的目标市场。

Brakel 表示,公司拟将通过将现有产品在医疗领域中的应用范围以及产品自身质量和产能来进一步挖掘医疗市场潜能。

日前,帝斯曼成功为某知名原始设备制造商研制出一种医用吸入器。该种医疗器械由帝斯曼 Arnitel PET 树脂全新打造而成。

该公司每年为吸入器生产商独家提供 Arnitel 材料。这种高性能工程塑料具有极强的耐冲击性、高透明性以及低粘稠性。材料特殊的流动性能使其在众多医用塑料中脱颖而出。

此外,帝斯曼特种工程塑料还在手术防护服以及医用窗帘应用中取得巨大成功。公司 Arnitel VT 树脂能够经受蒸汽渗透,同时能将细菌及病毒性粒子 100% 隔离。

在美国,帝斯曼 Arnitel VT 树脂已被广泛应用于手术防护服及医用窗帘的生产。材料的双重保护性能使帝斯曼 Arnitel VT 树脂业务在美国市场上风生水起。然而,因欧盟监管条例不够严格,当前由 Arnitel VT 材料生产的手术防护服并未完全被欧洲市场所接受。

Brakel 补充道,欧盟只要求手术防护服必须 100% 抗菌而无需 100% 抗病毒。这使得该地区消费者更加倾向于传统材质手术防护服。若欧盟监管条例有所改变,我们有理由相信帝斯曼 Arnitel VT 树脂业务将会占取更多的市场份额。

作为全球工程塑料行业生产领导者,帝斯曼在车用塑料生产及应用方面不断进行着突破性创新,并取得了骄人的战绩。尽管当前其在医疗领域的开发及其有限,相信在不久的将来,帝斯曼医用塑料也将如其车用塑料那般享誉盛名。

(中国聚合物网)