

# 空心玻璃微珠改性 ABS 复合材料的性能研究

夏英<sup>1,2</sup> 蹇锡高<sup>1</sup> 韩英波<sup>2</sup> 马春<sup>2</sup> 张庆伟<sup>2</sup>

(1. 大连理工大学高分子材料系, 大连 116021; 2. 大连轻工业学院材料系, 大连 116034)

**摘要** 研究不同粒径、含量及不同偶联剂处理的空心玻璃微珠对(丙烯腈/丁二烯/苯乙烯)共聚物(ABS)力学性能、加工性能及阻燃性能的影响。结果表明,偶联剂 KH-550 处理空心玻璃微珠的效果好于 KH-560。当空心玻璃微珠粒径为 5 μm、含量为 20% 时,ABS 复合材料具有较佳的综合性能,其缺口冲击强度、拉伸强度、弯曲强度、弯曲弹性模量、熔体流动速率及氧指数分别为 7.7 kJ/m<sup>2</sup>、47 MPa、69 MPa、2.75 GPa、5 g/10 min 和 22.4%。

**关键词** 空心玻璃微珠 (丙烯腈/丁二烯/苯乙烯)共聚物 复合材料 力学性能

空心玻璃微珠是一种高强度、高硬度、惰性的中空球形颗粒,主要成分为 SiO<sub>2</sub> 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,用其改性聚合物的研究正引起越来越多的关注<sup>[1]</sup>。与现在广泛应用的传统填料相比,空心玻璃微珠具有质轻、绝热、隔音、耐磨、阻燃、价廉、耐腐蚀、吸水率低等一系列优点。目前,将其用于聚氯乙烯、聚乙烯、聚酰胺、聚碳酸酯、有机硅树脂等的改性研究已见报道,而以(丙烯腈/丁二烯/苯乙烯)共聚物(ABS)树脂为基体填充空心玻璃微珠的研究较少<sup>[2]</sup>。

ABS 具有优良的电性能、耐寒性、耐油性、高刚性、化学稳定性、可电镀性,以及耐冲击性,广泛应用于电子电气、交通运输、建筑材料等领域。然而随着世界各国对上述领域所用材料阻燃性能的要求日益严格,通用 ABS 树脂因易燃烧、耐候性较差、难以耐高温等缺点而在应用上受到了很大限制。将空心玻璃微珠加入 ABS 树脂中不仅会进一步提高 ABS 的刚性,而且有利于 ABS 耐热性及阻燃性能的改善。由于空心玻璃微珠无毒、无污染,因而还可以减轻和克服传统阻燃 ABS 燃烧时所产生的大量烟尘和有毒气体对人们身体健康和生态环境的危害。为此,笔者将空心玻璃微珠填充于 ABS 中,考察了空心玻璃微珠粒径、用量及不同偶联剂表面处理对复合材料性能的影响,以期获得综合性能较佳的 ABS 复合材料。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原料

ABS 树脂: PA-757,台湾奇美实业公司;

空心玻璃微珠: 15 μm(800 目)、10 μm(1 250 目)、5 μm(2 500 目),上海正美亚纳米超细材料制造有限公司。

硅烷偶联剂: KH-550、KH-560,南京曙光化工厂;

无水乙醇:化学纯,市售。

### 1.2 仪器设备

双辊开炼机:SK-160B 型,上海橡塑机械厂;

高速混合机:GH-10 型,北京塑料机械厂;

万能制样机:NHY-W 型,河北承德试验机厂;

压力成型机:Y71-100 型,大连锻压机械厂;

悬臂梁冲击试验机:UJ-40 10/40 型,河北承德试验机厂;

拉力试验机:LJ-500A 型,广州试验仪器厂;

熔体流动速率(MFR)测定仪:XRZ-400 型,吉林大学科教仪器厂;

氧指数测定仪:HC-2 型,南京江宁县分析仪器厂;

万能材料试验机:AG-2000A 型,日本岛津公司。

### 1.3 复合材料制备

将 ABS 树脂于 80℃ 电热鼓风箱内干燥 8 h,取出放入密封容器备用。

将空心玻璃微珠在 120℃ 下干燥 2 h。然后将 9 份乙醇、1 份蒸馏水配制成乙醇溶液,用该溶液稀释硅烷偶联剂,然后加乙酸调节 pH 值至 4.0 左右。

将干燥好的空心玻璃微珠放入高速混合机中搅拌,边搅拌边向其中注射配制好的硅烷-乙醇水溶液,搅拌 40~60 min,将处理后的空心玻璃微珠放入烘箱,于 80℃ 干燥 3 h,取出放入密封的容器备用。

硅烷偶联剂用量为空心玻璃微珠用量的 0.8%。

将干燥好的 ABS 树脂与空心玻璃微珠及其它助剂配混好后,在双辊开炼机上于 170~180℃ 下熔融混炼后,拉片、裁切,最后在 180℃ 下模压制样,供性能测试。

#### 1.4 性能测试

缺口冲击强度按 ISO 180 - 1982(E) 测试;

拉伸强度和断裂伸长率按 GB/T 1040 - 1992 测试,拉伸速率为 50 mm/min;

弯曲强度按 GB/T 1042 - 1979 测试,试验速度为 2.0 mm/min;

MFR 按 GB/T 3682 - 2000 测试,温度为 220℃,载荷为 50 kN;

氧指数按 GB/T 2406 - 1993 测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 空心玻璃微珠对 ABS 复合材料缺口冲击强度的影响

图 1 为未改性的三种不同粒径空心玻璃微珠对 ABS 复合材料缺口冲击强度的影响。由图 1 可知,随着空心玻璃微珠含量的增加,不论其粒径大小,ABS 复合材料的缺口冲击强度均呈降低趋势,并以空心玻璃微珠含量低于 20% 时的降低趋势最为显著。在同一添加量下,粒径大的空心玻璃微珠较粒径小的空心玻璃微珠对复合材料冲击韧性的不利影响更为明显。

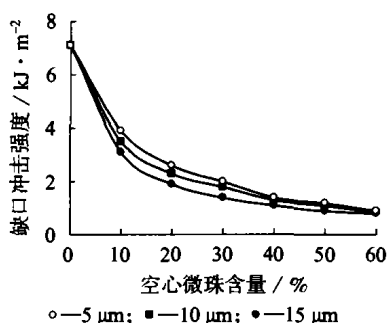


图 1 空心玻璃微珠粒径对 ABS 复合材料缺口冲击强度的影响

由刚性粒子填充聚合物的增韧机理可知,复合材料的韧性取决于填料粒子与基体的界面粘结,以及填料粒子在基体中的分散<sup>[3]</sup>。由于空心玻璃微珠表面未经改性,因而其与 ABS 基体间的亲和性较差,而这种差的界面粘结又会造成其在 ABS 基体中的分散不均,并产生堆积。通常填料粒径越大,堆积现象越严重,最终导致复合材料的冲击韧性降低。此外,空心玻璃微珠的硬度高,与 ABS 基体间的硬度梯度变化大,因而容易形成应力集中点而使复合材料的冲击韧性降低。

不过,当 ABS 树脂中加入经偶联剂表面处理的粒径为 5 μm 的空心玻璃微珠时,复合材料的缺口冲击强度发生了显著变化,见图 2。从图 2 可看出,空心玻璃微珠经 KH - 560 处理的复合材料的缺口

冲击强度虽然随着空心玻璃微珠含量的增加仍呈降低趋势,但降低趋势平缓,且缺口冲击强度在整体上远高于空心玻璃微珠未经偶联剂处理的复合材料。空心玻璃微珠经 KH - 550 处理的复合材料的缺口冲击强度随着空心玻璃微珠含量的增加呈现先提高后降低的趋势。特别是在空心玻璃微珠含量 10% ~ 20% 时,复合材料的缺口冲击强度高于纯 ABS 树脂,起到了一定的增韧作用。由此说明 KH - 550 偶联剂有效地增加了空心玻璃微珠与 ABS 基体间的粘结强度,并改善了空心玻璃微珠在基体中的分散。

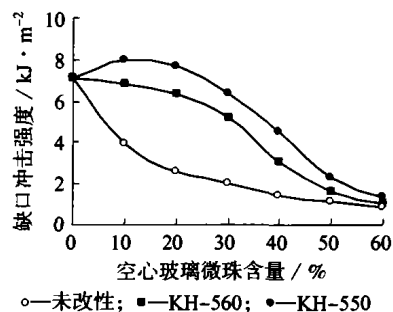


图 2 偶联剂对 ABS 复合材料缺口冲击强度的影响

### 2.2 空心玻璃微珠对 ABS 复合材料拉伸性能的影响

图 3 为未改性的三种不同粒径空心玻璃微珠对 ABS 复合材料拉伸强度的影响。从图 3 可以看出,未经表面改性的空心玻璃微珠对 ABS 复合材料的拉伸性能产生了不利影响,随着空心玻璃微珠在 ABS 树脂中含量的增加,复合材料的拉伸强度呈近似线性降低趋势。空心玻璃微珠粒径对复合材料拉伸强度的影响与其对缺口冲击强度的影响相似,同一含量下,粒径大的空心玻璃微珠较粒径小的空心玻璃微珠对复合材料拉伸强度的不利影响更明显。

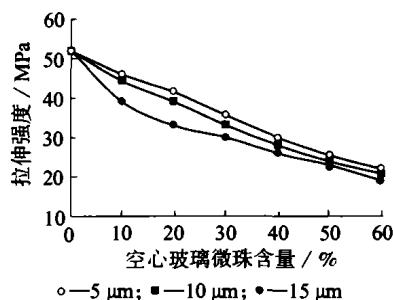


图 3 空心玻璃微珠粒径对 ABS 复合材料拉伸强度的影响

对空心玻璃微珠进行表面处理同样可在一定程度上改善其对复合材料拉伸性能的不利影响,见图 4(空心玻璃微珠粒径 5 μm)。与空心玻璃微珠未经偶联剂处理的复合材料相比,空心玻璃微珠经两种不同偶联剂处理的复合材料虽然在变化趋势上与前者相似,但复合材料的拉伸强度都有所提高,KH

-550 偶联剂的增强效果仍好于 KH-560。在空心玻璃微珠添加量小于 20% 时,加入 KH-550 偶联剂的复合材料的拉伸强度接近纯 ABS。这再一次表明,偶联剂可提高空心玻璃微珠与基体之间的相容性,从而改善和提高 ABS 复合材料的力学性能。

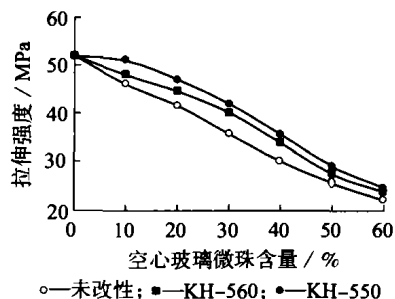


图4 偶联剂对 ABS 复合材料拉伸强度的影响

### 2.3 空心玻璃微珠对 ABS 复合材料弯曲强度的影响

空心玻璃微珠突出的特点是具有高的压缩强度,能够承受搅拌机、挤压机、模塑机等加工设备的挤压。表 1 中的试验数据充分体现了空心玻璃微珠的这一特点。在空心玻璃微珠含量低于 20% 时,复合材料的弯曲强度大于纯 ABS,而弯曲弹性模量则随空心玻璃微珠含量的增加而提高,在空心玻璃微珠含量为 60% 时,复合材料的弯曲弹性模量为纯 ABS 的 2.6 倍,表明空心玻璃微珠可赋予 ABS 复合材料良好的刚性。

表 1 空心玻璃微珠对 ABS 复合材料弯曲性能的影响

项目	空心玻璃微珠含量 / %						
	0	10	20	30	40	50	60
弯曲强度 / MPa	67	74	69	66	60	51	46
弯曲弹性模量 / GPa	2.042	2.583	2.750	3.225	3.778	4.084	5.242

注:空心玻璃微珠粒径为 5  $\mu\text{m}$ ,经 KH-550 处理,下同。

### 2.4 空心玻璃微珠对 ABS 复合材料流动性的影响

在聚合物树脂中加入无机填料往往会破坏树脂原有的加工流动性能。而空心玻璃微珠却与传统无机填料不同,只要其加入量控制在一定范围内,就可使基体树脂保持原有的加工流动性。图 5 示出空心玻璃微珠对 ABS 复合材料 MFR 的影响。从图 5 可看出,当 ABS 中的空心玻璃微珠含量低于 20% 时,复合材料的 MFR 与纯 ABS 相比几乎没有变化,只是在空心玻璃微珠含量超过 20% 后,复合材料的 MFR 才开始下降,并随着空心玻璃微珠含量的增加而不断降低。因此,控制好空心玻璃微珠的含量,便可使复合材料拥有良好的加工流动性能,这是传统填料所难以实现的。空心玻璃微珠之所以具有这一特殊性,主要是由于空心玻璃微珠含量较低时表面

光滑、圆球形状的空心玻璃微珠容易在基体树脂中形成“滚珠效应”,这种颗粒间滚动的“滚珠效应”可大大改善熔体的流动性,从而使复合材料的 MFR 保持较高的数值<sup>[4]</sup>。

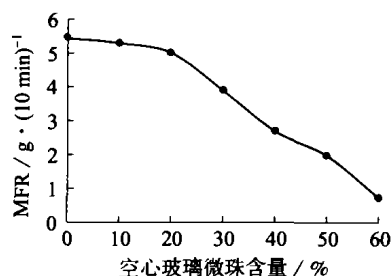


图5 空心玻璃微珠含量对 ABS 复合材料 MFR 的影响

### 2.5 空心玻璃微珠含量对 ABS 复合材料燃烧性能的影响

从聚合物阻燃机理可知,无机化合物中的金属氢氧化物(如氢氧化铝、氢氧化镁)、铋化合物(如三氧化二铋、铋酸钠)、红磷、聚磷酸铵、硼化合物(如硼砂、硼酸锌)等对聚合物树脂具有阻燃作用,而碳酸钙、滑石粉等传统填料类无机化合物对聚合物树脂却无阻燃贡献。笔者通过氧指数测定发现,空心玻璃微珠对易于燃烧的 ABS 树脂有较好的阻燃作用,这是空心玻璃微珠不同于传统填料的又一特性,见表 2。

表 2 空心玻璃微珠对 ABS 复合材料阻燃性能的影响

项目	空心玻璃微珠含量 / %						
	0	10	20	30	40	50	60
氧指数 / %	17.8	21.9	22.4	23.4	23.5	23.7	26.5

表 2 数据表明,随着空心玻璃微珠含量的增加,复合材料的氧指数明显升高。当空心玻璃微珠含量为 60% 时,ABS 的氧指数从 17.8% 升高到 26.5%,使复合材料的阻燃性得以大幅度提高,趋于自熄性聚合物材料的氧指数。尽管空心玻璃微珠对 ABS 的阻燃机理有待于进一步探讨,但力学与加工性能优良、价格低廉、无毒无害的空心玻璃微珠无疑会引起无卤阻燃材料研究者的热切关注。

### 2.6 空心玻璃微珠改性 ABS 复合材料的性能

在 80% ABS 树脂中加入 20% 的粒径为 5  $\mu\text{m}$ ,经 KH-550 表面处理的空心玻璃微珠,制得了综合性能较佳的空心玻璃微珠改性 ABS 复合材料,其缺口冲击强度、拉伸强度、弯曲强度、弯曲弹性模量、熔体流动速率及氧指数分别为 7.7  $\text{kJ/m}^2$ 、47 MPa、69 MPa、2.75 GPa、5 g/10 min 和 22.4%。

## 3 结论

(1) 偶联剂改善了空心玻璃微珠与 ABS 树脂间

的相容性及分散性。

(2)经 KH-550 表面处理的空心玻璃微珠在含量小于 20% 时,可使 ABS 复合材料的力学性能、加工性能接近甚至好于纯 ABS 树脂。

(3)空心玻璃微珠有利于 ABS 阻燃性能的提高。

(4)在 80% ABS 树脂中加入 20% 粒径为 5  $\mu\text{m}$ , 经 KH-550 表面处理的空心玻璃微珠制得的 ABS 复合材料,其缺口冲击强度、拉伸强度、弯曲强度、弯曲弹性模量、熔体流动速率及氧指数分别为 7.7

$\text{kJ}/\text{m}^2$ 、47 MPa、69 MPa、2.75 GPa、5 g/10 min 和 22.4%。

#### 参考文献

- 1 王贵军,范洪斌,宋六九.玻璃微珠在复合材料中的应用.纤维复合材料,2001(3):11
- 2 陈泽.空心微珠-PVC 复合材料体系的性能研究.广东塑料,2003(11):26
- 3 梁基照.微珠填充 LDPE 复合物的拉伸屈服行为.现代塑料加工应用,1998,10(3):17
- 4 梁基照,阎军威,蒋行华.中空无机微珠填充 ABS 复合材料的流动性质.合成材料老化与应用,2003,32(3):4

### STUDY ON PROPERTIES OF ABS COMPOSITE FILLED WITH HOLLOW BEAD

Xia Ying<sup>1,2</sup>, Jian Xigao<sup>1</sup>, Han Yingbo<sup>2</sup>, Ma Chun<sup>2</sup>, Zhang Qingwei<sup>2</sup>

(1. Department of Polymer Science & Materials Dalian University of Technology, Dalian 116012, China;

2. Department of Materials Engineering, Dalian Institute of Light Industry, Dalian 116034, China)

**ABSTRACT** The research focused on the effect of the size, content of the hollow bead and different handling method of the coupling agent on the mechanical properties, fluidity in processing and flame resistance of ABS composite. The results showed that hollow bead handled by KH-550 coupling agent was better than that handled by KH-560 coupling agent. When the size of the hollow bead was 5  $\mu\text{m}$  and the content of the hollow bead was 20%, the composite could be of good comprehensive properties. Impact strength, tensile strength, flexural strength, flexural modulus, melt index and oxygen index of the composite were 7.7  $\text{kJ}/\text{m}^2$ , 47 MPa, 69 MPa, 2.75 GPa, 5 g/10 min and 22.4% respectively.

**KEYWORDS** hollow bead, ABS resin, composite, mechanical property

### 欢迎订购《2004 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》及论文集光盘

为推动我国工程塑料加工应用技术进步,中国工程塑料工业协会加工应用专委会在成都召开了“2004 年中国工程塑料加工应用技术研讨会”。《工程塑料应用》杂志社从会议征集的众多来稿中精选出 88 篇优秀论文,连同 12 篇深受读者欢迎的塑料成型加工实用技术讲座,编辑出版了会议的《论文集》。在这些论文中,既有对行业发展有指导意义的专论、综述,也有反映塑料行业技术前沿的专项研究成果;内容涉及工程塑料、改性塑料、加工、应用、测试、设备与模具及市场等方方面面。

这百篇论文,紧密结合科研、生产实际,内容丰富翔实,技术水平较高,集中研讨了全行业人士关心的“热点”、“难点”问题,对塑料行业今后的发展大有裨益。她以丰富的内容、翔实的资料为从事工程塑料研究、生产和教学的同行们提供了一本不可多得的宝贵文集,架起了一座相互交流、共同发展的桥梁。

该《论文集》50 元/册。另我社尚有部分 2003 年、2002 年、2001 年和 2000 年编辑出版的《论文集》,价格优惠,共 120 元。全套论文集 170 元,欢迎广大读者同时订阅。

《2004 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》 50 元/册;  
《2003 年塑料助剂和塑料加工应用技术研讨会论文集》 45 元/册;  
《2002 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》 30 元/册;  
《2001 年中国工程塑料加工及模具技术研讨会论文集》 25 元/册;  
《2000 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》 20 元/册。

应广大读者的要求,我社已将上述历年论文集加工制作成光盘版,光盘定价 150 元/盘。需购买的读者请尽快办理邮购手续。汇款时请注明“论文集光盘”。

“论文集光盘版”主要包括以下内容:

- (1)2004 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集全文(正文 337 页)及会议通讯录(约 200 人)
- (2)2003 年塑料助剂和塑料加工应用技术研讨会论文集全文(正文 373 页)及会议通讯录(约 350 人)
- (3)2002 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集全文(正文 351 页)及会议通讯录(约 250 人)
- (4)2001 年中国工程塑料加工及模具技术研讨会论文集全文(正文 270 页)及会议通讯录(约 100 人)
- (5)2000 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集全文(正文 339 页)及会议通讯录(约 200 人)

邮局汇款:

收款单位:山东省济南市 108 信箱杂志社  
邮编:250031  
电话:(0531)5816706-805,802,801 5947355  
传真:(0531)5816706-808 5947355

银行汇款:

户名:中国兵器工业集团第五三研究所  
开户银行:济南市工商银行八一分理处  
帐号:1602001209014424079