

免漆高光黑 ABS 复合材料的制备与性能研究

吴波, 周敏, 刁厚昌, 高灵强, 龚焱

(四川省宜宾普拉斯包装材料有限公司, 四川 宜宾 644007)

摘要: 分别采用 PMMA 和 AS 对 ABS 进行合金化改性, 研究制备了免漆高光黑 ABS/PMMA 复合材料和免漆高光黑 ABS/AS 复合材料。通过对复合材料表面光泽度、黑度 (L 值)、表面邵氏硬度、耐缺口冲击性能、拉伸性能、弯曲性能的分析测试, 对免漆高光黑 ABS 复合材料的表面光泽性能、黑度、硬度和物理力学性能进行了分析研究, 探究其共混改性规律。结果显示: 随着 PMMA 和 AS 的加入和添加比例的提高, 免漆高光黑 ABS/PMMA 复合材料和免漆高光黑 ABS/AS 复合材料的光泽度逐渐提高, 黑度更黑 (L 值下降), 表面硬度逐渐提高, 抗拉伸性能改善, 耐弯曲性能大幅度提高, 而耐缺口冲击性能有所下降。探索出了 PMMA 和 AS 对 ABS 高光泽性、耐刮擦和强度等的改性规律, 依据实际产品需求, 选择适合的共混配方体系。

关键词: 免漆高光 ABS/PMMA 复合材料; 免漆高光黑色 ABS/AS 复合材料; 黑度; 硬度; 力学性能

中图分类号: TQ325.2

文章编号: 1009-797X(2025)10-0046-05

文献标识码: B

DOI: 10.13520/j.cnki.rpte.2025.10.010

0 前言

ABS 树脂是由丙烯腈、丁二烯和苯乙烯共聚而成的三元共聚物, 具有流动性好、耐冲击、易成型、制品尺寸稳定综合性能优良等特点, 但普通 ABS 也存在着光泽度和强度低、耐刮擦性差等问题, 极大地限制了在家电和包装领域的应用。通过化学合成开发一种新型的聚合物材料耗时耗力而且技术难度极大。而为实现 ABS 制品美观和耐划伤要求, 通常对 ABS 制件进行表面处理, 但这样势必带来环境污染和成本增加。将 ABS 与其他聚合物共混改性合金化, 可以取长补短, 既能满足产品个性化要求, 又可以减少污染降低成本^[1]。

PMMA 是聚甲基丙烯酸甲酯, 俗称有机玻璃, 透明度高, 光泽度好, 硬度高, 将其与 ABS 共混, 可以取长补短, 提高 ABS 的光泽度、硬度和强度。AS 是苯乙烯-丙烯腈共聚物, 其结构与理化性能与 ABS 较为接近, 具有成本低、光泽度和强度高优点, 但与 ABS 共混改性的研究较少, 考虑将其与 ABS 共混, 改善 ABS 的光泽度、强度和硬度^[2]。

本文采用同一种黑色色母, 将 PMMA 和 AS 对 ABS 进行共混合合金化改性, 开发免漆高光黑 ABS/PMMA 复合材料 (以下简称: ABS/PMMA 复合材料)

和免漆高光黑 ABS/AS 复合材料 (以下简称: ABS/AS 复合材料), 满足高光泽、高强度和耐刮擦包装制品需求, 拓宽 ABS 合金材料应用领域。对比研究了不同比例的 PMMA 和 AS 对 ABS/PMMA 和 ABS/AS 复合材料的光泽度、黑度 (L 值)、邵氏硬度和物理力学性能的影响, 深入探究其共混改性规律和机理。

1 实验部分

1.1 主要原料

ABS 树脂 (丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物): 0215A, 中国石油天然气有限公司吉林石化公司;

PMMA 树脂 (聚甲基丙烯酸甲酯): 苏州双象光学材料有限公司;

AS 树脂 (苯乙烯-丙烯腈共聚物 SAN): PN-117C, 奇美实业股份有限公司;

色母: 广东波斯科技股份有限公司。

1.2 主要设备仪器

双螺杆造粒机: 长径比 $L/D=40$, 成都先锋材料有限公司;

作者简介: 吴波 (1984-), 男, 硕士研究生, 工程师, 主要从事高分子材料改性方向的研究。

注塑机：SA1600/540V，海天机械；

万能拉伸试验机：ETM104B，深圳万测试验设备有限公司；

简支梁和悬臂梁摆锤冲击测定仪：HIT-2452，承德市金建检测仪器有限公司；

邵氏硬度计：GS-710，TECLOCK 公司；

XGP 镜向光泽度计：60 型，天津市信通光达科技有限公司；

色度仪：Labscan XE，HunterLab 公司。

1.3 样品制备

将 ABS 分别与 PMMA、AS 和色母按照表 1 所示配方表在高速混合机中高速混合 4~8 min，经双螺杆造粒机挤出造粒，挤出机料筒各段温度依次设定为 200、205、210、220、230、240 °C，螺杆转速 400 r/min。将造粒料在 80 °C 下烘干 4 h 以上，用注塑机注塑成型为标准样条和色板，待测性能。注塑料筒温度 230~245 °C，模具温度 40 °C，注塑压力 0.4 MPa。

表 1 实验配方表

实验序号	ABS/%	PMMA/%	AS/%	色母(外)/%
1	100	0	0	2
2	70	30	0	2
3	50	50	0	2
4	30	70	0	2
5	0	100	0	2
6	70	0	30	2
7	50	0	50	2
8	30	0	70	2
9	0	0	100	2

1.4 性能测试

表面光泽度测试：表面光泽度表征物体表面光学效果的重要指标，指在规定的入射角下，样品的表面反射率与标准试样的表面反射率之比。本文采用注塑色板，按照 ASTM D523 中规定用光泽度计采用 60° 为入射角度进行测试。

邵氏硬度测试：测试前将样品在温度 24±2 °C、相对湿度 60±2% 环境中存放 24 h，然后根据 GB/T 2411 用邵氏硬度计测试邵氏硬度。将样品水平放置，压针距离制品表面 12 mm 以上，缓缓将压足压在制品上，然后在压足与制品完全接触后 1 s 内记录下读数度盘上的硬度值，至少测试 5 个不同点，取中位数作为最终结果。

Lab 值测试：表面光亮度是指物体表面颜色的明亮程度，采用色度仪来进行测试，通过的色度仪 LAB 值中的 L 值来表针，L 值越大表明颜色越亮，反之越暗。本文采用注塑色板，然后根据 GB/T 14190—2017 中

规定用色度仪测试样品 L，a 和 b 值。

力学性能测试：测试前将拉伸、弯曲、冲击三种试样在温度 24±2 °C、相对湿度 60±2% 环境中存放 24 h，然后根据 GB/T 1040.2—2006 用万能拉伸试验机测试拉伸性能；根据 GB/T 1043.1—2008 用简支梁和悬臂梁摆锤冲击测定仪测试冲击性能；根据 GB/T 9341—2008 用万能拉伸试验机测试弯曲性能。

2 结果与讨论

2.1 复合材料表明光泽度分析

PMMA 和 AS 均具有透明、光泽度好、硬度和强度高的特点，与 ABS 共混可以取长补短，提高 ABS 的光泽度、硬度和强度。图 1 为 PMMA 和 AS 添加量对 ABS/PMMA 和 ABS/AS 复合材料表面光泽度影响的曲线图。从图中可以看出：随着 PMMA 和 AS 的添加量的提高，ABS/AS 和 ABS/PMMA 复合材料的表面光泽度呈现缓步提高的趋势，含量为 50% 的 ABS/AS 光泽度较 ABS 提高了近 6%。同比例的 ABS/AS 复合材料光泽度高于 ABS/PMMA 复合材料。

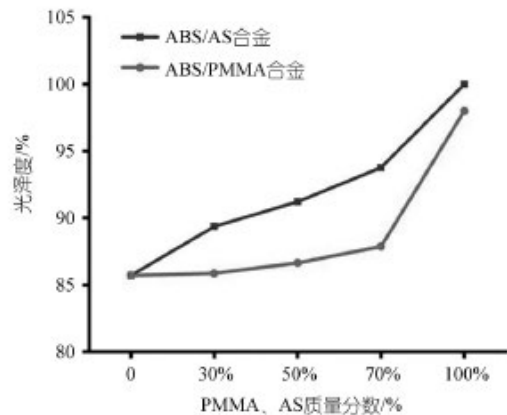


图 1 PMMA、AS 含量对复合材料表面光泽度的影响

分析认为：PMMA 本身具有较好的表面光泽度，加上 PMMA 与基材 ABS 相容性良好，PMMA 能融入 ABS 的 SAN 基体中，随着 PMMA 含量的增加 ABS/PMMA 复合材料的表面光泽度缓步上升。AS 树脂的光泽度远高于 ABS 树脂，AS 与 ABS 材料的结构相似，折射率接近，因此 AS 的加入能够显著提高 ABS/AS 复合材料的光泽度^[3]。相对来讲，AS 较 PMMA 具有与 ABS 更相似的结构，光线在材料内传播阻碍更小，故同比例 ABS/AS 复合材料的光泽度比 ABS/PMMA 复合材料的要高^[4]。

2.2 复合材料黑度分析

免漆高光黑 ABS 复合材料中黑度是一个重要指标,利用光谱色度仪的 L 值可表达材料的黑度。一般情况下,材料的 L 值越低,表示材料黑度越黑。

图 2 为在添加同一种黑色母条件下,不同含量的 AS 和 PMMA 对 ABS/AS 和 ABS/PMMA 复合材料黑度影响的曲线图。从图中可以看出:随着 PMMA 和 AS 的加入和添加比例的提高,ABS/AS 和 ABS/PMMA 复合材料的 L 值呈现逐渐降低的趋势。同比例添加量的 ABS/AS 复合材料 L 值更低,说明 AS 对 ABS 复合材料 L 值降低的影响更明显。研究认为:AS 加入后,ABS/AS 复合材料中氰基含量增加,氰基增强材料对可见光的吸收,导致反射光减少,材料 L 值下降;而随着 PMMA 加入和含量的提高,PMMA 与 ABS 橡胶相的折射率差异逐步缩小,导致材料外观更均匀,色母染色效果更明显,黑度降低。很显然,AS 中氰基对黑度的影响更大,导致 ABS/AS 复合材料黑度下降更明显^[5]。

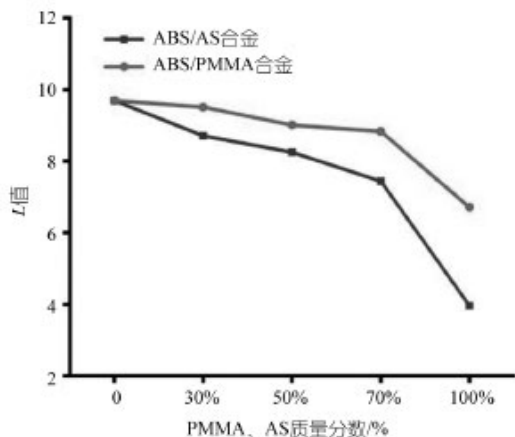


图 2 PMMA、AS 含量对复合材料黑度 (L 值) 的影响

2.3 复合材料硬度分析

免漆高光黑色 ABS 复合材料,免去了表面后加工处理,缺乏了有效涂层对塑件的保护,复合材料只有具备一定的硬度,才能得到表面质量较高的制品。

图 3 为 PMMA 和 AS 用量对 ABS/AS 和 ABS/PMMA 复合材料邵氏硬度影响的曲线图。从图中可以看出:随着 PMMA 和 AS 的加入和添加比例的提高,ABS/AS 和 ABS/PMMA 复合材料的邵氏硬度呈逐步升高的趋势。PMMA 含量为 50% 的 ABS/PMMA 复合材料的邵氏硬度比 ABS 提高了 10%,AS 含量为 50% 的 ABS/AS 复合材料的邵氏硬度比 ABS 提高了 4%。同比例的 ABS/PMMA 复合材料的硬度比 ABS/AS 复合材料的硬度更高。

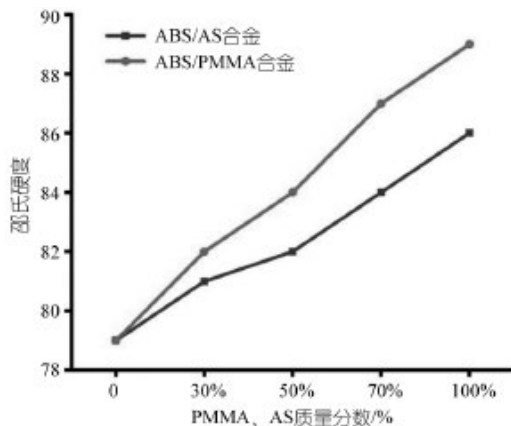


图 3 PMMA、AS 含量对复合材料邵氏硬度的影响

分析认为:伴随着 AS 的加入,ABS/AS 复合材料中苯环和氰基比例提高,更多的苯环提高了分子链内旋转的阻力,氰基能增加了分子间的作用力,硬度随之增加^[6]。PMMA 材料本身硬度较高,PMMA 的加入使得共混合金中 PMMA 含量增多,表面硬度逐渐增高。由于 PMMA 硬度高于 AS,所以同比例的 ABS/PMMA 硬度高于 ABS/AS 复合材料^[7]。

2.4 复合材料力学性能分析

2.4.1 缺口冲击性能

图 4 为 PMMA 和 AS 用量对 ABS/AS 和 ABS/PMMA 复合材料耐缺口冲击性能影响的曲线图。从图中可以看出:随着 PMMA 和 AS 的添加比例的提高,ABS/AS 和 ABS/PMMA 复合材料的耐缺口冲击性能呈下降趋势。50% PMMA 含量的 ABS/PMMA 复合材料缺口冲击强度仅为 ABS 的 35%,50%AS 含量的 ABS/AS 复合材料缺口冲击强度仅为 ABS 的 18%,下降明显。

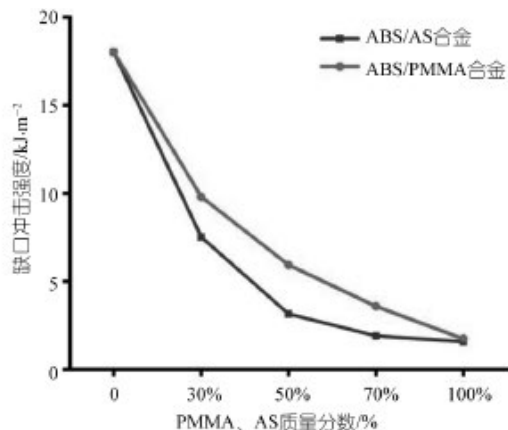


图 4 PMMA、AS 含量对复合材料简支梁缺口冲击性能的影响

分析认为,ABS 是中大粒径的橡胶粒子相丁二烯

在受到冲击时诱发银纹消耗掉冲击的能量，而 PMMA 和 AS 均显示硬而脆的特性，在不添加任何相容剂情况下，它们的加入均降低了橡胶颗粒的比重，改变了 ABS 的相态结构，造成冲击强度下降，且 PMMA 和 AS 添加量越大，下降幅度越大^[8-9]。ABS/PMMA 体系耐缺口冲击性能的下降幅度低于 ABS/AS 复合材料，这是由于 AS 整体耐冲击性能相对 PMMA 较低所致^[10]。

2.4.2 拉伸性能

图 5 为 PMMA 和 AS 添加量对 ABS/AS 和 ABS/PMMA 复合材料拉伸性能影响曲线图。从图中可以看出：随着 PMMA 和 AS 的添加比例的提高，ABS/AS 和 ABS/PMMA 复合材料的拉伸性能呈逐步升高的趋势。含 50% PMMA 的 ABS/PMMA 复合材料的拉伸强度较 ABS 提高了 29%，含 50% AS 的 ABS/AS 复合材料的拉伸强度较 ABS 提高了 13%。PMMA 共混体系对 ABS 的拉伸强度上升的影响大于 AS 共混体系。

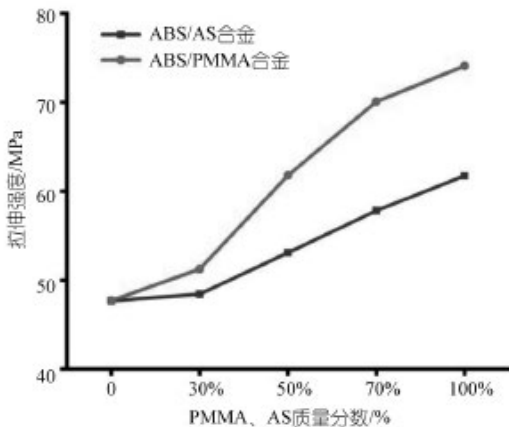


图 5 PMMA、AS 含量对复合材料拉伸强度的影响

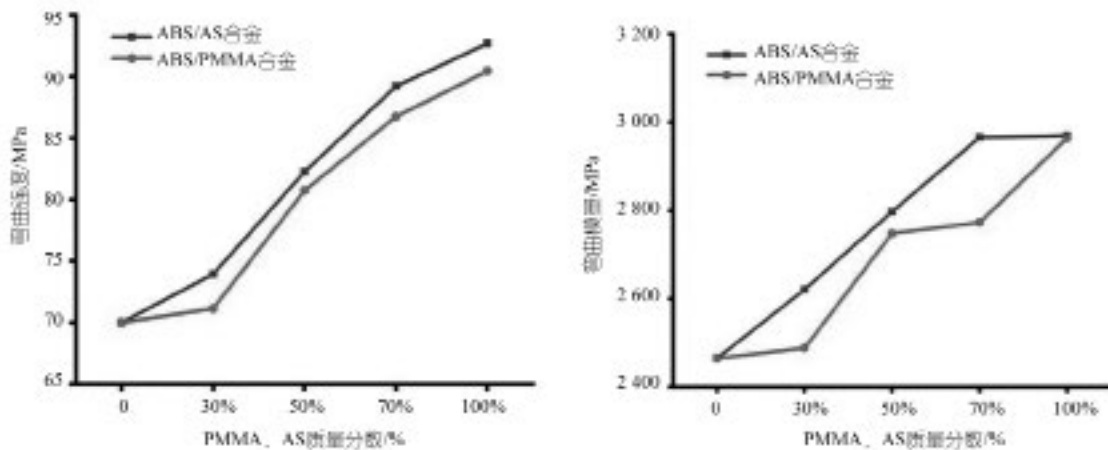


图 6 PMMA、AS 含量对复合材料弯曲强度和弯曲模量的影响

PMMA 与 ABS 共混后，拉伸强度较大的 PMMA 含量的不断增加，合金的拉伸强度明显提高。AS 则与 ABS 的塑料相和橡胶相均有一定相容性，其在塑料相中的含量少于 PMMA 共混体系，表现出弱于 PMMA 共混体系的拉伸特性^[11]。

2.4.3 弯曲性能

图 6 为 PMMA 和 AS 添加量对 ABS/AS 和 ABS/PMMA 复合材料弯曲强度和弯曲模量影响曲线图。从图中可以看出：随着 PMMA 和 AS 的加入和添加比例的提高，ABS/AS 和 ABS/PMMA 复合材料的弯曲模量和弯曲强度均呈现逐步升高的趋势，同比例 ABS/AS 复合材料弯曲性能优于 ABS/PMMA 复合材料。

ABS 具有聚丁二烯的柔性橡胶相，强度较小，刚性较差，PMMA 和 AS 的刚性较好，它们的加入对合金料的弯曲性能有极大的改善作用。AS 由于苯环的内旋转阻力作用和强极性氟基的分子间作用力，导致对 ABS 的耐弯曲性能的提高更为明显^[12]。

3 结论

PMMA 和 AS 均能与 ABS 和对应黑色母共混改性，获得免漆高光黑 ABS 复合材料，ABS/PMMA 和 ABS/AS 复合材料表现出不同的光泽度，黑度，硬度和力学性能。通过对免漆高光黑 ABS/PMMA 和免漆高光黑 ABS/AS 复合材料结构和性能的研究，得出以下结论：

伴随 PMMA 和 AS 的加入和含量的提高，使得 ABS/PMMA 和 ABS/AS 复合材料的光泽度逐渐升高，黑度更黑 (L 值下降)，AS 的改性效果优于 PMMA。

随着 PMMA 和 AS 的加入, 导致 ABS/PMMA 和 ABS/AS 复合材料洛氏硬度逐渐提高, PMMA 的改性效果优于 AS。

PMMA 和 AS 的加入引起复合材料的耐缺口冲击性能下降, 其中 AS 体系下降更明显; 合金材料抗拉伸性能得到改善, PMMA 改性体系改善更明显; 合金材料抗弯曲性能大幅度提高, AS 体系提高更明显。

可根据实际需求, 选择适合特定产品特点和要求共混体系, 发挥共混体系不同材料各自的优点, 克服相互的缺点, 制作出性能均衡的免漆高光合金材料。

参考文献:

- [1] 张爱敏. 快速热循环注塑材料 ABS/PMMA 的物理改性及其成型性能研究 [D]. 济南: 山东大学, 2010.
- [2] 陈振嘉. 高光耐划伤 ABS 合金的制备及性能研究 [D]. 广州: 华南理工大学, 2011.
- [3] 金敏善, 洪重奎, 黄英超等. ABS/PMMA 合金组成与性能的研究 [J]. 塑料, 2003;1(32):82-86.
- [4] 董鑫, 刘哲, 董万庆, 等. ABS/PMMA 合金制备及性能 [J]. 化工科技, 2019,27(3):61-64.
- [5] 谢洪涛, 郝刚, 尹大雨, 等. 免漆高光黑色 ABS 树脂的制备 [J]. 弹性体, 2018,28(6):35-38.
- [6] 酒元明, 王笛. ABS/AS 复合材料的制备及其在乒乓球中的应用 [J]. 塑料科技, 2021,01:62-65.
- [7] 戴伟民, 许昆鹏. PMMA 及 AS 在 ABS 高胶粉增韧回收 ABS 改性中的应用研究 [J]. 塑料工业, 2011,39(6):14-20.
- [8] 洪重奎, 金敏善, 黄英超, 等. 不同 PMMA 对 ABS/PMMA 合金性能的影响 [J]. 塑料科技, 2002(6):1-4.
- [9] BYUNG KYU KIM, GUI SOOK SHIN. Miscible and Immiscible Blends of ABS with PMMA. Mechanical and Surface properties [J]. Journal of Applied Science, 1993, 47: 1 581-1 587.
- [10] 陈振嘉, 吴水珠, 赵建青. 等. 防划伤高光 ABS/PMMA 合金的制备及其性能探讨 [J]. 2010,38(1):62-65.
- [11] 林明德, 张昌婷, 赵炎, 等. ABS 接枝马来酸酐增容 ABS/PMMA 复合材料机械性能及形貌分析 [J]. 吉林化工学院学报. 2019,36(3):69-87.
- [12] 王涛, 谭璞, 闫闯, 等. ABS 与 PMMA 的共混合金及性能研究 [J]. 橡塑技术与装备, 2018,44(16):36-39.

Preparation and performance study of paint free high gloss black ABS composite materials

Wu Bo, Zhou Min, Diao Houchang, Gao Lingqiang, Gong Yi

(Sichuan Yibin Plus Packaging Material Co. LTD., Yibin 644000, Sichuan, China)

Abstract: This study used PMMA and AS to alloy modify ABS, successfully preparing paint free high gloss black ABS/PMMA composite materials and paint free high gloss black ABS/AS composite materials. Through comprehensive analysis and testing of the surface glossiness, blackness (L value), surface Shore hardness, notch impact resistance, tensile properties, and bending properties of composite materials, the surface glossiness, blackness, hardness, and physical and mechanical properties of paint free high gloss black ABS composite materials were systematically studied, and the blending modification rules were deeply explored. The results showed that with the addition and proportion of PMMA and AS, the glossiness of the paint free high gloss black ABS/PMMA composite material and the paint free high gloss black ABS/AS composite material gradually increased, the blackness became deeper (L value decreased), the surface hardness gradually increased, the tensile resistance was improved, and the bending resistance was significantly improved, but the notch impact resistance slightly decreased. This study reveals the modification laws of PMMA and AS on ABS in terms of high gloss, scratch resistance, and strength, providing a scientific basis for selecting suitable blending formulation systems based on actual product requirements.

Key words: paint free high gloss ABS/PMMA composite material; paint free high gloss black ABS/AS composite material; blackness; hardness; mechanical properties

(R-03)