

# Композиционные материалы на основе армированного сплава АБС-пластик/ поликарбонат с улучшенными технологическими и эксплуатационными свойствами

## Composite materials based on reinforced ABS-plastic/polycarbonate alloy with improved technological and performance properties

А.А. РЕДЬКИНА, И.Ю. ГОРБУНОВА, Т.П. КРАВЧЕНКО, Н.Г. ДАВИДЬЯНЦ

A.A. REDKINA, I.YU. GORBUNOVA, T.P. KRAVCHENKO, N.G. DAVIDYANTS

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия  
Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia  
redkina\_aleksandra@mail.ru

В работе изучены реологические свойства различных марок акрилонитрил-бутадиен-стирольного пластика. Показано, что марка ER400 обладает более высокой термостабильностью по сравнению с другими исследованными марками, так как практически не подвергается изменениям при воздействии температуры и механических нагрузок. Разработаны композиционные материалы на основе армированного базальтовым волокном сплава акрилонитрил-бутадиен-стирольного пластика с поликарбонатом.

*Ключевые слова:* акрилонитрил-бутадиен-стирольные пластики, термостабильность, ультрафиолетовое излучение, базальтовое волокно, поликарбонат, физико-механические свойства

The rheological properties of various grades of acrylonitrile-butadiene-styrene plastic have been studied. It is shown that the ER400 grade has a higher thermal stability compared to other grades studied, as it is practically not subject to changes when exposed to temperature and mechanical loads. Composite materials based on a basalt fiber reinforced alloy of acrylonitrile butadiene styrene plastic with polycarbonate have been developed.

*Keywords:* acrylonitrile-butadiene-styrene plastics, thermal stability, ultraviolet radiation, basalt fiber, polycarbonate, physico-mechanical properties

DOI: 10.35164/0554-2901-2025-05-40-43

За последние десятилетия значительно возрос интерес к конструкционным пластикам, а именно к полиэтилентерефталату, полибутилентерефталату, акрилонитрил-бутадиен-стиролу (АБС).

АБС обладает высокими механическими характеристиками, стойкостью к нагреванию, и легко перерабатывается.

АБС – продукт привитой полимеризации стирола с акрилонитрилом и бутадиеновым или бутадиенстирольным каучуком, термопластичный сополимер, обладающий низкой термической стабильностью и недостаточной стойкостью к действию ультрафиолетового (УФ) излучения, что существенно ограничивает его применение в некоторых областях техники [1].

При проведении исследований использовали акрилонитрил-бутадиен-стирол марки ER400 компании LG Chem Ltd. (Южная Корея), применяемый для литьевых и экструзионных изделий, а также АБС производства АО «Пластик» (г. Узловая, Тульская обл.) марок 2020-31 и 2035. В работе использовали литьевой поликарбонат Дифлон марки ПК-М-2 (фирма «Альтаир», Россия). В качестве наполнителя применяли рубленое аппретированное базальтовое волокно марки БС 13-3,2 (производства ООО «Каменный век», Россия) с диаметром элементарной нити 9 мкм, длиной отрезков 3,2 мм. Предварительно АБС-пластик подвергали сушке при температуре 80–90°C в течение 1–2 часов, ПК – при температуре 120°C в течение 4–6 часов. Смешение компонентов АБС и ПК осуществляли предварительно механически в специальном перемешивающем устройстве при скорости вращения насадки 620 об/мин, затем в одношнековом экструдере при температуре 225–250°C. Изготовление стандартных образцов проводили на литьевой машине KuASy 105/32-I (усилие смыкания 320 кН, номинальный объем впрыска 52 см<sup>3</sup>, давление впрыска 204 МПа, температура формы 60°C) при температуре 190–255°C для композиций на основе АБС-пластика и сплава АБС/ПК.

Определение технологических и эксплуатационных свойств полученных композиционных материалов проводили по стандартным методикам, согласно требованиям соответствующих ГОСТ.

Показатель текучести расплава (ПТР) определяли по ГОСТ 11645-2021 на капиллярном вискозиметре постоянного давления ИИРТ-М (ОКБ «Химвавтоматика», Тула) с применением стандартного капилляра длиной 8,000±0,025 мм и внутренним диаметром 2,095±0,005 мм. Условия испытаний: температура 220°C, нагрузка 10 кг.

Термостабильность расплавов оценивали по значению коэффициента термостабильности  $K$ , равному отношению ПТР при длительной выдержке материала в экструзионной камере ИИРТ (выдержка в течение 5, 10, 20, 30 и 60 мин) к ПТР при выдержке в течение стандартного времени (5 минут). Материал считается термостабильным в случае, когда изменение ПТР при длительной выдержке не превышает 15% (значение  $K$  находится в диапазоне  $0,85 < K < 1,15$ ) [2].

Реологические свойства определяли с использованием капиллярного вискозиметра ИИРТ-М при температурах 220, 235 и 250°C. Обработку данных проводили путем построения зависимости логарифма напряжения от логарифма скорости сдвига с последующим определением эффективной вязкости расплава. Энергию активации вязкого течения определяли по полученным линейным зависимостям логарифма вязкости от обратной температуры как тангенс угла наклона, используя уравнение Эйринга [3].

Определение ударной вязкости по Шарпи проводили в соответствии с ГОСТ 4647–2015 на образцах типа 3, тип надреза В на маятниковом копре КМ-0,5 (ООО «Точприбор», г. Иваново).

Значения изгибающего напряжения при максимальной нагрузке определяли по ГОСТ 4648–2014 по методу А на стандартных образцах размером 80×10×4 мм с использованием универсальной испытательной машины Tinius Olsen 50ST (Великобритания). Скорость испытания 2 мм/мин.

Прочность при разрыве определяли по ГОСТ 11262–2017 на образцах типа 1А с применением того же оборудования, что и для определения прочности при изгибе. Скорость испытания – 20 мм/мин, рабочая длина образца – 50 мм.

Испытания устойчивости полимерных материалов к действию УФ-излучения проводили в камере ORMALAB (Италия), снабженной лампой, излучающей в диапазоне длин волн от 290 до 320 нм.

Технологическая усадка литьевых образцов вдоль направления литья проводилась по ГОСТ 18616–80 на образцах типа 2. Разброс показателей – 5%.

Стойкость к действию химических сред определяли по ГОСТ 12020–2018 на образцах в форме диска диаметром  $50 \pm 1$  мм и толщиной  $3,0 \pm 0,2$  мм. Условия испытания: температура –  $23 \pm 2^\circ\text{C}$ , время выдержки образцов в испытательной среде – 7 суток.

Несмотря на существенное улучшение физико-механических свойств полимерных материалов при армировании, характерное возрастание вязкости расплавов делает затруднительной или невозможной их переработку. Определяющим фактором выбора матрицы является вязкость расплавов, что особенно важно при переработке наполненных полимеров [4].

На рис. 1 представлены значения показателя текучести расплава трех марок АБС, по результатам которых были рассчитаны коэффициенты термостабильности (рис. 2).

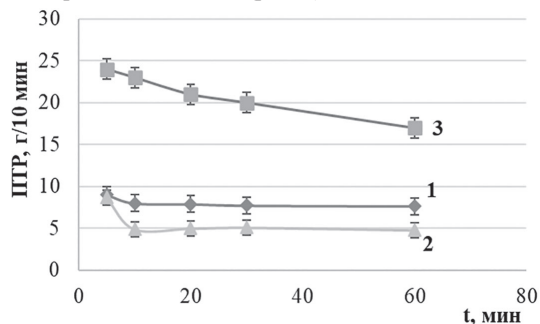


Рис. 1. Показатель текучести расплава различных марок АБС-пластика: 1 – ER 400, 2 – АБС 2020-31, 3 – АБС 2035.

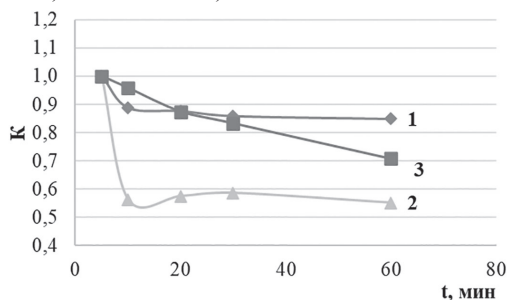


Рис. 2. Зависимость коэффициента термостабильности расплава различных марок АБС-пластика от времени выдержки материала в экструзионной камере ИИРТа при  $220^\circ\text{C}$ : 1 – ER400, 2 – АБС 2020-31, 3 – АБС 2035.

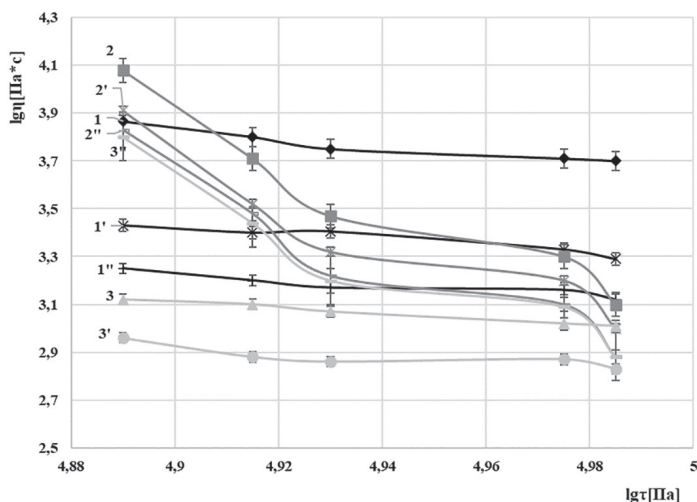


Рис. 3. Зависимость эффективной вязкости расплава АБС ER400 (1, 1', 1''), АБС 2020-31 (2, 2', 2''), АБС 2035 (3, 3', 3'') от напряжения сдвига при различных температурах переработки ( $220^\circ\text{C}$ ,  $235^\circ\text{C}$ ,  $250^\circ\text{C}$  соответственно).

В работе показано, что АБС марки ER400 обладает более высокой термостабильностью по сравнению с другими исследованными марками АБС.

На рис. 3 представлена температурная зависимость эффективной вязкости расплавов АБС.

Как видно из рисунка, при переработке АБС до  $235^\circ\text{C}$  вязкость расплавов всех исследуемых марок снижается, однако при повышении температуры до  $250^\circ\text{C}$  наблюдается её повышение для образца АБС 2035. АБС марки ER 400 в меньшей степени подвержен действию роста напряжения сдвига при всех температурах (линии практически параллельны оси абсцисс), чем АБС 2020-31 и АБС 2035. Полученные результаты коррелируют с данными кажущейся энергии активации (рис. 4). Вероятно, параллельно происходят процессы деструкции полимера и сшивания, что наиболее выражено для АБС 2035. Показано, что в интервале изменения сдвиговых напряжений в представленном диапазоне энергии активации АБС марок ER400 и 2035 близки, рекомендуемый температурный интервал переработки –  $230\text{--}240^\circ\text{C}$ .

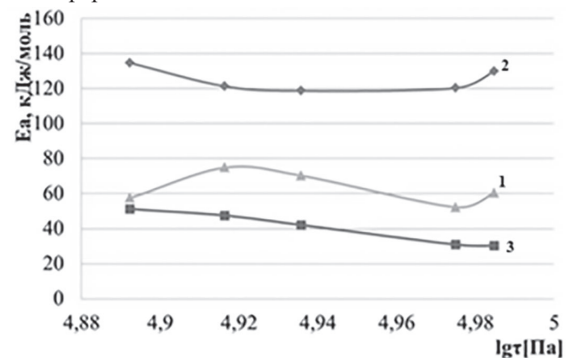


Рис. 4. Зависимость кажущейся энергии активации от напряжения сдвига различных марок АБС при температуре  $235^\circ\text{C}$ : 1 – ER400, 2 – 2020-31, 3 – 2035.

Энергия активации вязкого течения определяет ту энергию, которую сегмент должен получить в результате флуктуации тепловой энергии, и которая необходима для отрыва сегмента от окружающих его соседей. Следовательно, чем меньше значение энергии активации, тем меньше требуется усилий для деформации материала, ниже вязкость его расплава, что облегчает перерабатываемость.

Полученные результаты свидетельствуют о большей производительности экструзии для марок ER400 и 2035 в изученном температурном интервале.

Установлено, что показатели физико-механических свойств (рис. 5) АБС ER-400 плавно снижаются с ростом кратности переработки из-за возможного уменьшения молекулярной массы, что, очевидно, является следствием термомеханохимической деструкции, исключая окислительную.

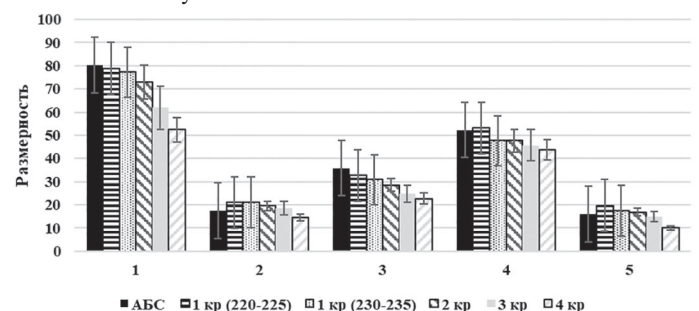


Рис. 5. Зависимость показателей физико-механических свойств ER400 от кратности (кр) переработки: 1 – ударная вязкость по Шарпи образца без надреза ( $\text{кДж/м}^2$ ), 2 – прочность при изгибе (МПа), 3 – прочность при разрыве (МПа), 4 – ударная вязкость по Шарпи образца с надрезом ( $\text{кДж/м}^2$ ), 5 – относительное удлинение при разрыве (%).

Как известно [5], одним из факторов, лимитирующих время эксплуатации композиционных материалов (КМ) на основе АБС, является низкая устойчивость матрицы к действию УФ излучения и, как следствие, повышение ее хрупкости. Изменение свойств АБС в процессе фотоокисления показано на рис. 6.

При УФ-облучении на поверхности полимера образуется окисленный слой, при этом транс-1,4-звенья полибутадиена исчезают и образуются карбоксильные и гидроксильные группы [6]. Деструкция происходит в поверхностном слое, изделие отличается желтизной поверхности и повышенной хрупкостью.

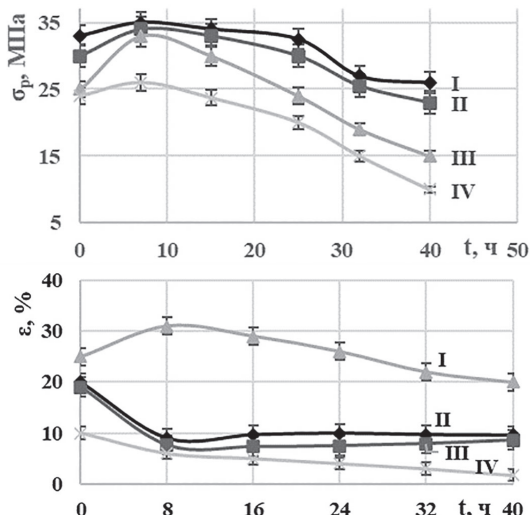


Рис. 6. Влияние времени выдержки при воздействии УФ излучения в диапазоне 290–320 нм и кратности переработки на прочность при разрыве и относительное удлинение при разрыве (I, II, III, IV – количество циклов переработки литьем под давлением) образцов АБС марки ER400.

Таким образом, физико-механические свойства АБС марки ER400 – прочность при разрыве и изгибе, ударная вязкость с надрезом – после многократной переработки и воздействия УФ излучения изменяются в пределах 5–10%. Установленная тенденция позволяет рекомендовать марку АБС ER400 для разработки армированных композиционных материалов на ее основе.

Одним из перспективных путей улучшения свойств АБС-пластиков является совмещение его с термостойкими термопластами, в частности, с поликарбонатом [7]. Применение термопластов в качестве связующих при производстве армированных пластиков имеет важные преимущества, т.к. при их использовании практически не выделяются в рабочую зону токсичные газообразные продукты, как это имеет место при использовании олигомерных связующих.

Сохранение физико-механических свойств АБС сополимеров в изделиях достигается введением стеклянных волокон (СВ). Однако стеклонаполненные АБС пластики обладают низкой ударной вязкостью (7–10 кДж/м<sup>2</sup>) и невысоким показателем текучести расплава (3–5 г/10 мин., 220°C, 10 кг) [8].

Альтернативой для стеклянного волокна является базальтовое волокно (БВ), сочетающее высокую прочность и низкую стоимость. В работе были исследованы АБС-пластики, армированные короткими базальтовыми волокнами (в количестве от 10 до 30 масс.%). Оценку влияния наполнителя осуществляли по уровню физико-механических характеристик. Подробно свойства композиционных материалов на основе АБС-пластика, армированного аппретированным базальтовым волокном, описаны в статье [9], где было показано, что модификация стирол-этилен-бутилен-стирольным термоэластопластом повышает ударную вязкость базальтопластика на основе ER400 на 20%, увеличивает относительное удлинение при разрыве на 10%, чему, очевидно, способствует увеличение количества эластичных блоков в полимерной матрице.

В результате работ, проведенных на кафедре, было установлено, что концентрация ПК в матрице АБС, благоприятно влияющая на комплекс упруго-прочностных характеристик сплава, составляет 25 масс.% [10].

Адгезионную прочность сплава АБС/ПК с базальтовым волокном исследовали методом *pull-out* – путем вырыва стальной проволоки

Таблица 1. Свойства базальтопластиков на основе сплава АБС/ПК\*.

| Композиция                        | a, кДж/м <sup>2</sup> |            | σ <sub>p</sub> , МПа | ε, %   | σ <sub>и</sub> , МПа | U <sub>T</sub> , % | ПТР, г/10 мин |
|-----------------------------------|-----------------------|------------|----------------------|--------|----------------------|--------------------|---------------|
|                                   | без надреза           | с надрезом |                      |        |                      |                    |               |
| АБС + 25 масс.% ПК                | 20                    | 16         | 73                   | 10     | 82                   | 0,91               | 13            |
| АБС + 25 масс.% ПК + 10 масс.% БВ | 15/21                 | 7/10       | 78/80                | 8/12   | 89/91                | 0,4/0,31           | 9/11          |
| АБС + 25 масс.% ПК + 20 масс.% БВ | 11/18                 | 7/8        | 80/87,5              | 7/10,5 | 92/95                | 0,31/0,25          | 8/9           |
| АБС + 25 масс.% ПК + 30 масс.% БВ | 8/11                  | 2/4        | 82/86                | 6/9,5  | 95/99                | 0,25/0,18          | 4/5           |

\*a – ударная вязкость, σ<sub>p</sub> – прочность при разрыве, ε – относительное удлинение при разрыве, σ<sub>и</sub> – прочность при изгибе, U<sub>T</sub> – технологическая усадка, ПТР – показатель текучести расплава.

а

волокни толщиной 150 мкм (в качестве модели) из полимерной матрицы [11]. Из данных, приведенных на рис. 7, следует, что адгезионная прочность образцов исходного ПК с волокном ниже, чем у сплава АБС/ПК, в 1,6–4 раза.

б

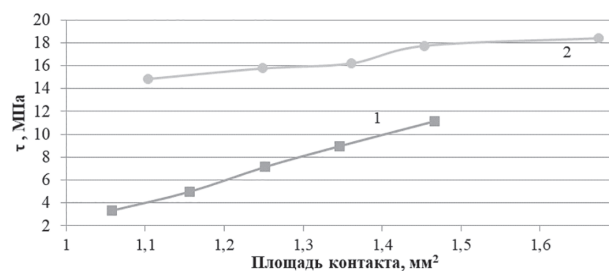


Рис. 7. Зависимость адгезионной прочности термопластичного связующего со стальной проволокой от площади контакта: 1 – ПК, 2 – АБС/ПК.

Полученные значения адгезионной прочности указывают на целесообразность армирования аппретированным базальтовым волокном сплава данных полимеров.

В процессе армирования АБС пластика базальтовым волокном было установлено, что между матрицей и наполнителем наблюдается недостаточная адгезия. Такой вывод был сделан по ряду причин: визуально было отмечено, что при смешении в экструдере не все волокна равномерно распределялись в матрице, наблюдалась агрегация волокон, что, очевидно, и привело к образованию дефектов в матрице АБС за счет плохого смачивания волокон расплавом. Для улучшения адгезии волокна к термопластичному связующему при армировании АБС-пластика в работе [9] был применен силановый аппрет – винилтриметоксисилан (ВТМС), и подобрана его концентрация (3 масс.% по отношению к композиции). В табл. 1 приведены физико-механические показатели базальтопластиков на основе сплава АБС/ПК с исходным базальтовым волокном (числитель) и с аппретированным (знаменатель).

Из данных табл. 1 видно, что введение волокна в количестве более 30 масс.% нецелесообразно, оптимальным содержанием БВ в сплаве является концентрация до 20 масс.%, при этом наблюдается заметное увеличение прочности при разрыве и изгибе, снижение усадки, особенно для аппретированного базальтового волокна.

Известно [12], что с добавлением поликарбоната в АБС увеличивается не только стойкость композиции к ударным разрушениям, но и термостабильность и химическая стойкость.

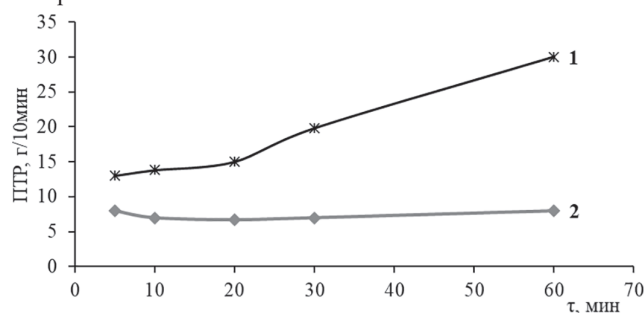


Рис. 8. Зависимость показателя текучести расплава от времени выдержки при температуре 220°C: 1 – АБС/ПК; 2 – АБС/ПК + 20% БВ.

Введение базальтового волокна благоприятно влияет на термостабильность сплава: с увеличением времени выдержки в экструзионной камере ИИРТа при температуре 220°C ПТР армированного аппретированным БВ сплава практически не изменяется (рис. 8), а изменение значения коэффициента термостабильности

$K$  не превышает 15% (рис. 9), т.е., очевидно, вязкость расплава АБС/ПК, армированного БВ, меняться практически не будет.

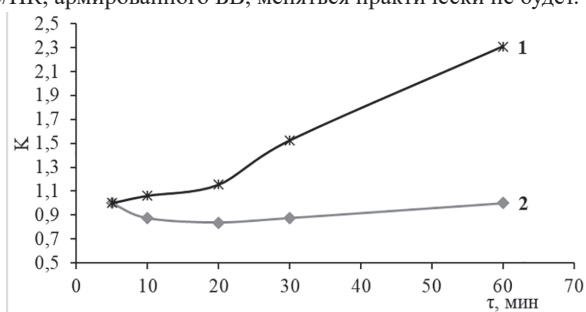


Рис. 9. Зависимость коэффициента термостабильности от времени выдержки при температуре 220°C: 1 – АБС/ПК; 2 – АБС/ПК + 20% БВ.

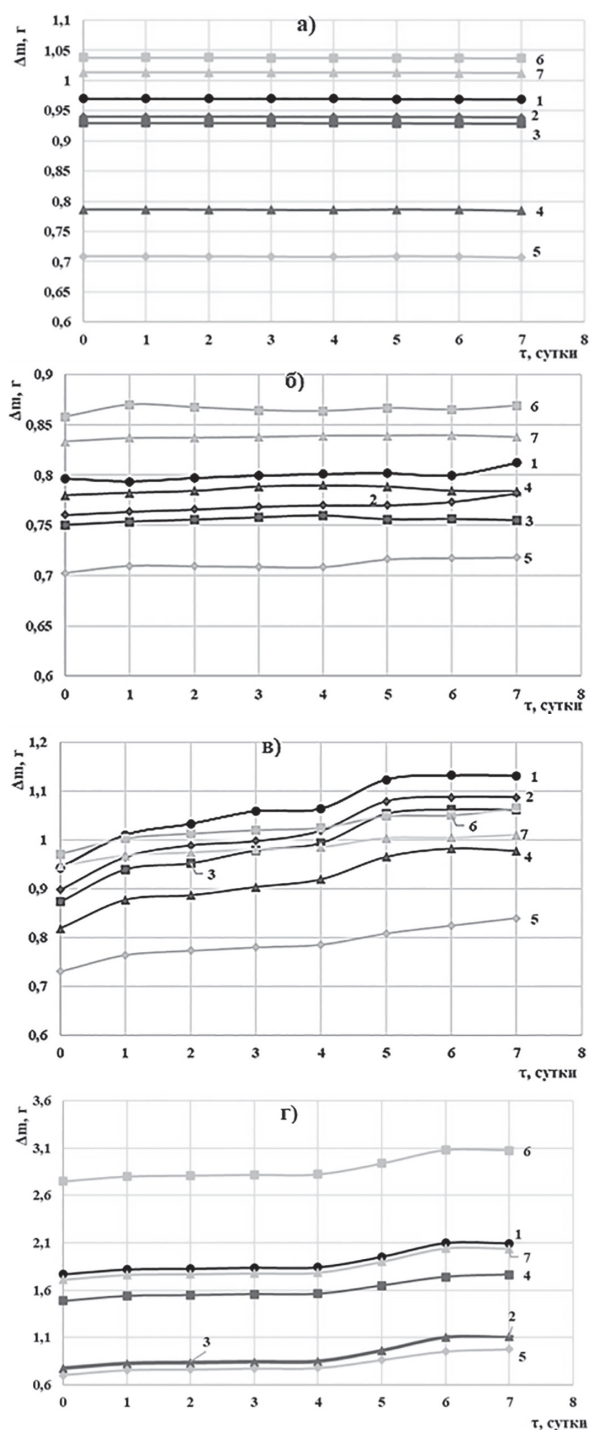


Рис. 10. Химическая стойкость композитов на основе сплава АБС/ПК к воздействию кислот (а), смазочных масел (б), щелочей (в) и бензина (г): 1 – АБС + 25% ПК, 2 – АБС + 25% ПК + 10% БВ, 3 – АБС + 25% ПК + 20% БВ, 4 – АБС + 25% ПК + 30% БВ, 5 – АБС + 25% ПК + 10% БВ (3% ВТМС), 6 – АБС + 25% ПК + 20% БВ (3% ВТМС), 7 – АБС + 25% ПК + 30% БВ (3% ВТМС).

В данной работе было также показано, что при изучении химической стойкости (постоянство массы и размеров образцов) композиций в среде кислоты и смазочных масел (рис. 10 а, б) масса всех образцов изменялась на одну и ту же величину в течение семи суток. Однако в среде щелочи и бензина (рис. 10 в, г) по истечении четырех суток на кривых зависимости изменения массы образцов  $\Delta m$  от времени выдержки наблюдалось их набухание (в среднем на 20–40%).

Таким образом, показано, что использование аппретированного базальтового волокна (композиции 5 и 7 на рис. 10) способствует повышению стойкости композита на основе сплава АБС/ПК к агрессивным средам.

#### Выводы

Исследованы реологические свойства нескольких марок АБС-пластика с различной вязкостью, подобрана марка, обладающая наибольшей термостабильностью. Разработаны армированные аппретированным базальтовым волокном полимерные композиционные материалы на основе АБС-пластика и сплава АБС/ПК, обладающие стойкостью к агрессивным средам и повышенными прочностными характеристиками. Разработанные полимерные композиционные материалы обладают уникальными свойствами, которые не присущи исходным материалам, что делает их незаменимыми при использовании для широкого ассортимента изделий практически во всех отраслях промышленности.

#### Литература

1. Кербер М.Л., Виноградов В.М., Головкин Г.С., Горбаткина Ю.А. и др. Полимерные композиционные материалы: структура свойств, технология. СПб: Профессия. 2014. 557 с. ISBN 978-5-91884-056-6.
2. Калинин Э.Л., Саковцева М.Б. Свойства и переработка термопластов. Л.: Химия. 1983 г.
3. Porter R.S., Johnson J.F. Temperature Dependence of Polymer Viscosity. The Influence of Polymer Composition // Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia. 2007. N15. P. 373–380. DOI:10.1002/polc.5070150133.
4. Кулик В.И., Нилов А.С. Технология композитов на основе термопластичных связующих: учебное пособие. СПб.: издательство Балт. гос. техн. ун-та. 2020. 57 с. ISBN 978-5-906920-77-5.
5. Шляпнотх В.Я. Фотохимические превращения и стабилизация полимеров. М.: Химия. 1979. 344 с.
6. Oliveira M.J., Brito A.M., Costa M.C., Costa M.F. Gloss and surface topography of ABS: A study on the influence of the injection molding parameters // Polym. Eng. Sci. 2006. V. 46, N10. P. 1394–1401. DOI:10.1002/pen.20607.
7. Ягрушкина И.Н., Дюльдина М.В., Ногачев А.Г., Якунин К.П. Разработка состава ударопрочной полимерной композиции АБС/ПК для автомобильной промышленности // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2021. №2. С. 80–88. DOI: 10.34031/2071-7318-2021-6-2-80-88.
8. АБС-пластики, особенности производства и потребления [Электронный ресурс]: URL: <https://aelita-plast.ru/upload/abs-plastiki-osobennosti-proizvodstva-i-potrebleniya.pdf> (дата обращения 30.01.2025).
9. Редькина А.А., Осипчик В.С., Кравченко Т.П., Яковлева К.А., Аристов В.М. Модифицированные АБС-пластики с улучшенными деформационно-прочностными характеристиками // Химическая промышленность сегодня. 2019. №2. С. 26–29. EDN: OFOFXP.
10. Запорников В.А., Осипчик В.С., Редькина А.А. Влияние модифицирующих добавок на технологичность и физико-механические свойства поликарбоната // Химия и химическая технология. 2014. Т. 57. №4. С. 65–67. EDN: SEZGUL.
11. Горбаткина Ю.А., Журавлева О.А., Иванова-Мумжиева В.Г., Чеботарев В.П. Влияние молекулярной массы полисульфона на адгезию эпоксиполисульфоновых связующих к волокнам // Пластические массы. 2017. №5–6. С. 14–17. EDN: ZCQAZV.
12. R. Krache, Debbah Ismahane Some Mechanical and Thermal Properties of PC/ABS Blends // Materials Sciences and Applications. 2011. N2. P. 404–410. DOI:10.4236/msa.2011.25052.