

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2023.04.021

不同交联剂对 ASA 核壳聚合物增韧性能影响

吴昆鹏^{1,2}, 孔磊^{1,2}, 赵旭^{1,2}, 谭志勇^{1,2}, 张会轩^{1,2}

(1. 长春工业大学合成树脂与特种纤维教育部工程研究中心, 长春 130012; 2. 长春工业大学化学工程学院, 长春 130012)

摘要: 为考察交联剂对丙烯酸丁酯-苯乙烯-丙烯腈塑料(ASA)接枝塑料增韧性能的影响,使用丙烯酸双环戊二烯基酯(DCPA)、三烯丙基异氰尿酸酯(TAIC)和三烯丙基脲酸酯(TAC)三种不同的交联剂制备了一系列核壳结构的 ASA,再将其与苯乙烯-丙烯腈塑料(SAN)熔融共混制得 ASA/SAN 共混物。通过测算接枝率和差示扫描量热测试,证明成功合成 ASA 接枝聚合物。利用冲击测试仪、电子拉力机对共混物力学性能进行分析。结果表明,使用 TAIC 交联剂制备的 ASA/SAN 共混物缺口冲击强度最高达到 170.4 J/m,高于 DCPA 和 TAIC 交联剂。对比三种交联剂的拉伸强度与断裂伸长率,发现使用 TAIC 的 ASA/SAN 共混物拉伸强度略低于其它两种,断裂伸长率没有明显区别。动态力学分析仪考察了不同交联剂对 ASA/SAN 共混物动态力学性能的影响,发现低温区的玻璃化转化温度不同,说明交联剂会对橡胶相的玻璃化转化温度产生影响。

关键词: 丙烯酸双环戊二烯基酯;三烯丙基异氰尿酸酯;三烯丙基脲酸酯;种子乳液聚合;力学性能

中图分类号: TQ323.4+1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2023)04-0139-05

Effect of Different Crosslinking Agents on Toughening Properties of ASA Core Shell Graft Polymers

Wu Kunpeng^{1,2}, Kong Lei^{1,2}, Zhao Xu^{1,2}, Tan Zhiyong^{1,2}, Zhang Huixuan^{1,2}

(1. Engineering Research Center of Synthetic Resins and Special Fiber, Ministry of Education, Changchun University of Technology, Changchun 130012, China; 2. School of Chemical Engineering, Changchun University of Technology, Changchun 130012, China)

Abstract : A series of core-shell butyl acrylate styrene acrylonitrile plastic(ASA) were prepared by seed lotion polymerization, and three different crosslinking agents, dicyclopentadienyl acrylate (DCPA), triallyl isocyanurate (TAIC) and triallyl urea ester (TAC), were added in the preparation process. Then the ASA/SAN blend was prepared by melt blending of ASA copolymer and styrene-acrylonitrile copolymer (SAN) to investigate the effect of crosslinking agent on the toughening performance of ASA graft copolymer. By measuring grafting rate and differential scanning calorimetry test, it was proved that ASA graft polymer was successfully synthesized. The mechanical properties of the blends were analyzed by impact tester and electronic tension machine. The results show that the impact strength of the ASA/SAN blends using TAIC crosslinking agent reaches 170.4 J/m, and the mechanical properties of the ASA/SAN blend are the best, higher than those using DCPA and TAC crosslinking agent. Comparing the tensile strength and elongation at break of the three crosslinking agents, it is found that the tensile strength of the ASA/SAN blend using TAIC was slightly lower than that of the other two, and the elongation at break do not change significantly. The properties of different cross-linking agents on ASA/SAN blends are investigated by using dynamic mechanical analyzer (DMA). It is found that the glass transition temperature in the low temperature region is different, indicating that the cross-linking agent will have an impact on the glass transition temperature of the rubber phase.

Keywords : dicyclopentadienyl acrylate ; triallyl isocyanurate ; triallyl urea ester ; seed emulsion polymerization ; mechanical property

苯乙烯-丙烯腈塑料(SAN)树脂是一种由苯乙烯(St)和丙烯腈(AN)共聚制得的热塑性树脂,具有良好的化学稳定性与热加工性,但是由于其缺口冲

击强度较低限制了其应用,为了使 SAN 树脂拥有更加优异的性能,通常会将其与苯乙烯-丁二烯-丙烯腈塑料(ABS)进行共混改性^[1-2]。由于 ABS 中存在

通信作者: 谭志勇,教授,研究方向为树脂改性剂的合成与官能化

收稿日期: 2023-03-20

引用格式: 吴昆鹏,孔磊,赵旭,等.不同交联剂对 ASA 核壳聚合物增韧性能影响[J].工程塑料应用,2023,51(4): 139-143.

Wu Kunpeng, Kong Lei, Zhao Xu, et al. Effect of different crosslinking agents on toughening properties of ASA core shell graft polymers[J]. Engineering Plastics Application, 2023, 51(4): 139-143.

一个碳碳双键,其在紫外线作用下碳碳双键极易断裂导致性能变差。而丙烯酸丁酯-苯乙烯-丙烯腈塑料(ASA)作为一种具有复杂的二相结构的核壳聚合物^[3],是以聚丙烯酸丁酯(PBA)橡胶为核,通过乳液聚合将St和AN接枝至PBA橡胶核上得到ASA接枝聚合物,由于聚合物中不存在不饱和键,其具有优异的耐候性^[4]。因此选择ASA作为增韧改性剂^[5]。但是ASA接枝聚合物中的PBA橡胶粒子的粒径^[6]、空间分布^[7]、橡胶相含量^[8]、交联程度^[9]、壳层厚度^[10]等都会显著影响其自身的增韧效果和其它性能^[11]。此外,研究^[12-15]还发现ASA核壳聚合物的微观结构对SAN树脂增韧效果有显著影响。由于ASA树脂中只存在一个碳碳双键,合成PBA会以长链分子的形式存在,所以我们需要在合成过程中加入交联剂来增加橡胶粒子的交联度。韩业^[16]、李润勃等^[17]发现PBA橡胶粒子的交联度会显著影响ASA树脂的力学性能。上述研究只是考察了橡胶含量、粒子尺寸等因素对ASA树脂力学性能的影响,但是并未考察在合成PBA过程使用不同交联剂后所制备的ASA接枝聚合物增韧SAN树脂的影响。

笔者在合成PBA橡胶粒子中分别使用了丙烯酸双环戊二烯基酯(DCPA)、三烯丙基异氰脲酸酯(TAIC)、三烯丙基脲酸酯(TAC)三种不同的交联剂,考察了不同交联剂对ASA核壳聚合物微观形态以及对ASA/SAN共混物性能的影响。为后续生产应用中对交联剂的选择提供一定参考。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PBA, St, AN: 工业级, 中国石油吉化集团公司;

SAN树脂: SAN-2437, 中国石油吉化集团公司;

硫酸亚铁(FeSO_4)、过硫酸钾(KPS)、十二烷基苯磺酸钠(SDS)、DCPA、甲醛合次硫酸氢钠(SFS): 分析纯, 天津福晨化学试剂厂;

叔十二烷基硫醇(TDDM)、过氧化氢异丙苯(CHP)、TAIC: 分析纯, 上海阿拉丁生化科技有限公司;

TAC、乙二胺四乙酸四钠(EDTA): 分析纯, 上海麦克林生化科技有限公司;

去离子水: 自制。

1.2 主要仪器设备

恒温水浴锅: XMTE-7000型, 上海予华科技有

限公司;

高速离心机: LC-LX-H165 A型, 上海力辰科技有限公司;

转矩流变仪: RS75H型, 德国Haake公司;

平板硫化机: HB-400×400×1D型, 青岛华博机械科技有限公司;

电子拉力机: STS-100KN型, 厦门易仕特公司;

悬臂梁冲击试验机: XJUD-5.5型, 承德金建检测仪器有限公司;

动态力学分析(DMA)仪: DMA Q800型, 美国TA仪器公司;

差示扫描量热(DSC)仪: FBS-DSC300A型, 厦门弗布斯检测设备有限公司。

1.3 实验方法

(1) PBA种子制备。

在装有冷凝管、搅拌器的三口烧瓶分别加入单体BA、乳化剂SDS、交联剂(DCPA, TAIC, TAC)、去离子水和引发剂KPS, 保持水浴锅恒温70℃并全程氮气保护, 搅拌桨转速200 r/min恒温反应3 h, 降温出料得到种子乳液。

(2) 大粒径PBA胶乳合成。

取一定量的种子乳液置于1 L三口烧瓶中, 加入去离子水稀释, 并补加少量SDS乳化剂和CHP, 再加入SFS, FeSO_4 , EDTA, 放置在60℃恒温水浴锅中, 固定搅拌桨转速为220 r/min全程氮气保护。再将水、BA, SDS, 交联剂和CHP制备的预乳液通过蠕动泵滴加至三口瓶中, 保持加料速度为1.0 g/min, 待预乳液滴加完毕后补加少量引发剂继续反应1 h, 得到大粒径PBA胶乳。

(3) ASA接枝粉料制备。

取大粒径PBA胶乳加入一定量去离子水稀释并加入乳化剂和CHP, SFS, FeSO_4 , EDTA, 保持水浴锅60℃全程氮气保护, 在另一烧杯中加入苯乙烯、丙烯腈、分子量调节剂TDDM和CHP, 混合均匀后使用蠕动泵滴加到反应体系中, 单体滴加完后补加CHP继续反应1 h。待反应结束后进行破乳、洗涤、脱水, 获得产物在真空烘箱中80℃干燥24 h使用。

(4) ASA/SAN共混物制备。

将ASA粉料和SAN树脂分别在80℃干燥24 h, 然后将6份ASA粉料与4份SAN树脂混合均匀。设置转矩流变仪混料温度为180℃, 转子转速为60 r/min, 混料时间为8 min, 在升温完成后将ASA/

SAN混合物加入转矩流变仪进行熔融共混。

将共混后的物料用60 mm×120 mm×3 mm和60 mm×120 mm×1 mm两种模具在平板硫化机中进行热压,设置温度为200℃、压力为6 MPa,冷却后脱模得到ASA板材,然后将其裁样进行测试。

1.4 性能测试与表征

接枝率的测定:取一定量ASA接枝粉料加入离心管中,再加入丙酮使其溶解。然后将离心管置于恒温水浴震荡器中震荡24 h使其充分溶解,再将其放入高速离心机以10 000 r/min离心30 min。移去上层清液后重复上述操作两次,将剩余部分放入真空烘箱中60℃烘干至恒重。ASA接枝粉料的接枝率和接枝效率计算公式如公式(1)和公式(2)所示。

$$\text{接枝率} = \frac{W_1 - W \times A}{W \times A} \times 100\% \quad (1)$$

$$\text{接枝效率} = \frac{W_1 - W \times A}{W \times (1 - A)} \times 100\% \quad (2)$$

式中: W ——ASA粉料质量,g;

W_1 ——离心后产物干重,g;

A ——ASA粉料中PBA所占质量分数,%。

悬臂梁缺口冲击强度:利用悬臂梁冲击测试仪,按照GB/T 1043-1993进行测试。

拉伸性能测试:利用电子拉力机,按照GB/T 1040-1992进行拉伸性能测试,拉伸速度为50 mm/min,测试温度为23℃。

动态力学性能(DMA)测试:将样条制成尺寸为30 mm×10 mm×1 mm的标准测试样条进行DMA测试,试验采用拉伸模式,测试温度区间-50~140℃,升温速率为3℃/min,频率为1 Hz。

2 结果与分析

2.1 接枝塑料的表征

ASA接枝聚合物的各个特性列于表1,由表中可以看出,当交联剂使用量相同时,三种不同交联剂在接枝率和橡胶粒子大小上并未表现出明显差异,说明三种交联剂都能在提供交联度的同时产生反应位点使St和AN接枝到PBA橡胶核上,并且从接枝率可以看出三种交联剂的交联效果并不存在明显差异。

表1 不同交联剂的ASA接枝聚合物的表征

试样编号	交联剂种类	交联剂用量/%	核壳比	PBA胶乳粒径/nm	接枝率/%
ASA-1	DCPA	0.3	50/50	295.6	30.1
ASA-2	TAIC	0.3	50/50	300.2	28.9
ASA-3	TAC	0.3	50/50	297.4	32.9

2.2 ASA接枝粉料DSC分析

对使用丙酮分离游离链段后的ASA接枝聚合物进行DSC测试。不同交联剂制得的ASA聚合物处理后的DSC测试结果如图1所示。

通过DSC曲线可以看出三种不同交联剂制得的ASA粉料都出现了两个玻璃化转变温度,第一个玻璃化转变温度约为-50℃,另一个约为110℃,分别对应了PBA相和SAN相,证明了三种交联剂都可以产生反应位点用来与St和AN进行接枝反应,间接证明成功合成了ASA接枝聚合物。

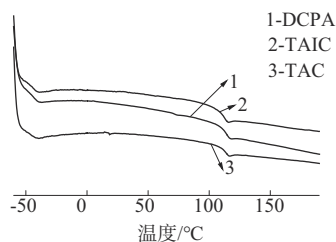


图1 不同ASA聚合物的DSC曲线

2.3 ASA/SAN共混物力学性能分析

通过将St和AN分别接枝到使用不同交联剂的PBA核上,制备三种不同的ASA接枝聚合物。在ASA接枝聚合物增韧SAN树脂过程中,只有PBA橡胶对增韧起作用,通过固定PBA橡胶在ASA共混物中质量分数为30%,将SAN树脂与ASA接枝聚合物进行共混测试来对比三种交联剂对力学性能的影响。三种不同的ASA接枝粉料与纯SAN树脂的缺口冲击强度如图2所示。

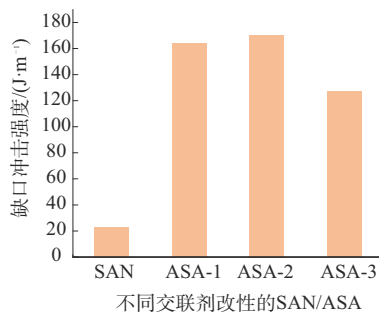


图2 不同ASA接枝聚合物增韧SAN与纯SAN的缺口冲击强度

由图2可以看出,当PBA粒径为300 nm时,与纯SAN树脂进行对比,发现三种ASA接枝聚合物都能对SAN树脂有效增韧。其中TAIC的增韧效果最佳,缺口冲击强度达到170.4 J/m。对比三种不同的交联剂,DCPA和TAIC的碳碳双键官能团具有更高的聚合活性,在接枝反应过程中能够使苯乙烯和丙烯腈均匀地包裹在PBA粒子的外层,从而形成更为完整的核壳结构,尽管接枝率相差不大,但

是更完整的核壳结构有助于ASA改性粒子在SAN树脂中均匀分布,降低橡胶粒子发生团聚现象的概率,从而拥有更好的增韧效果。

不同交联剂ASA接枝聚合物的拉伸强度和断裂伸长率如图3所示。由图3可以看出,不同交联剂增韧改性ASA的拉伸强度对比纯SAN树脂都出现了一定程度的降低,但是图中三种ASA树脂之间的拉伸强度都在30 MPa左右,并没有表现出明显差异。而拉伸性能有所下降的原因是SAN树脂与ASA接枝聚合物共混后,PBA橡胶粒子进入到SAN基体之中,会导致其附近出现应力集中的情况,进而导致拉伸强度出现了一定程度的下降。

从图3中发现相比于纯SAN树脂,加入增韧改性剂后的ASA树脂共混物的断裂伸长率都有所下降,而三种ASA树脂的断裂伸长率都在6%左右,并未呈现出明显差异,这是由改性剂粒子加入后,PBA橡胶粒子在加工过程中可能发生粒子团聚,而团聚的PBA橡胶粒子会降低ASA树脂发生断裂前的延展性,导致其断裂伸长率有所下降。通过综合对比后发现TAIC交联剂在保证较高缺口冲击强度的同时拉伸性能并未出现明显降低,此外对比三种不同交联剂ASA接枝聚合物得出交联剂TAIC能够更好提升ASA接枝聚合物增韧效果。

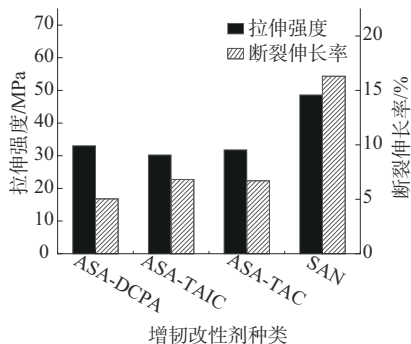


图3 不同增韧改性剂的拉伸强度和断裂伸长率

2.4 ASA/SAN共混物动态力学分析测试

当添加PBA的质量分数为30%时,使用三种不同交联剂ASA接枝聚合物增韧SAN的DMA曲线如图4所示,玻璃化转化温度见表2。其中 T_{g1} 是橡胶相PBA的玻璃化转化温度, T_{g2} 是基体SAN的玻璃化转化温度。

由图4可知,当ASA树脂共混物中PBA的质量分数为30%时,使用三种不同交联剂的ASA接枝聚合物增韧SAN树脂的DMA曲线都具有两个较为明显的峰,分别对应了PBA和SAN的玻璃化转化温

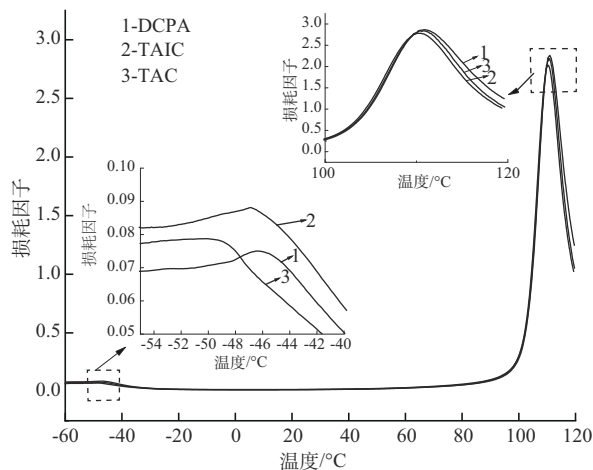


图4 不同交联剂的ASA增韧SAN的DMA曲线

表2 使用不同交联剂的ASA增韧SAN的 T_g /°C

交联剂种类	T_{g1}	T_{g2}
DCPA	-46.8	110.9
TAIC	-45.2	108.8
TAC	-50.1	111.1

度。对比三种交联剂时发现使用TAIC的 T_{g1} 为 -50.1°C ,而使用DCPA和TAIC的 T_{g1} 分别为 -46.8°C 和 -45.2°C ,有明显向高温区移动的趋势,使用DCPA与TAIC的ASA接枝聚合物增韧SAN树脂的 T_{g2} 与使用TAIC交联剂的相比向低温区略微移动但不明显,说明交联剂TAIC和DCPA对PBA橡胶粒子的玻璃化转化温度影响更为明显。

3 结论

(1) 在合成PBA过程中使用不同交联剂通过乳液聚合法接枝苯乙烯和丙烯腈,成功合成了ASA接枝聚合物。说明不同种类的交联剂都能产生反应位点与苯乙烯和丙烯腈进行反应,并且不同种类的交联剂对ASA接枝聚合物的接枝率没有明显差异。

(2) 使用三种不同交联剂合成的ASA接枝聚合物都能对SAN树脂进行增韧,其中使用TAIC交联剂的ASA增韧效果最好,并且拉伸强度和断裂伸长率与其它两种交联剂对比无明显差异,此外通过动态力学分析可知交联剂的种类会明显影响橡胶相的玻璃化转化温度从而对增韧效果产生影响。笔者对制备ASA接枝聚合物过程交联剂的使用种类进行考察,对比了交联剂对性能的影响,结合经济效益对实际生产应用具有一定参考意义。

参考文献

- [1] 沈钦珍,王涛,郑燕,等. 不同种类抗冲改性剂增韧SAN树脂及性能研究[J]. 现代塑料加工应用, 2018, 30(5):45-48.

Shen Qinzen, Wang Tao, Zheng Yan, et al. Study on toughening

- san resin with different kinds of anti-impact modifiers and its properties[J]. *Modern Plastics Processing and Application*, 2018, 30(5): 45–48.
- [2] Zhao P, Zhang J. Effect of poly(butyl acrylate)-g-poly(styrene-co-acrylonitrile)'s core/shell ratio on mechanical and thermal properties of poly(butyl acrylate)-g-poly(styrene-co-acrylonitrile)/ α -methylstyrene-acrylonitrile binary blends[J]. *Journal of Macromolecular Science, Part B*, 2018: 1–12. DOI: 10.1080/00222348.2018.1448045.
- [3] 武利民, 于在璋, 李伯耿, 等. ASA核-壳乳液聚合物的组成, 结构与性能[J]. *石油化工*, 1992, 21(1):1–5.
- Wu Limin, Yu Zaizhang, Li Bogeng, et al. Composition, structure and properties of ASA core-shell lotion polymer[J]. *Petrochemical Technology*, 1992, 21(1):1–5.
- [4] 王亮, 郭涛, 付锦锋, 等. ASA耐候性影响因素研究[J]. *合成材料老化与应用*, 2019, 48(2):1–4.
- Wang Liang, Guo Tao, Fu Jinfeng, et al. Study on the influence factors of weatherability of ASA[J]. *Synthetic Materials Aging and Application*, 2019, 48(2):1–4.
- [5] Braga N F, Lachance A M, Liu B, et al. Influence of compatibilizers and carbon nanotubes on mechanical, electrical and barrier properties of PTT/ABS blends[J]. *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*, 2019, 2(3):23–27.
- [6] Kim H, Keskkula H, Paul D R. Toughening of SAN plastic by an SAN emulsion grafted rubber[J]. *Polymer*, 1990, 31(5):869–876.
- [7] Grancio M R. Cold rolled ABS. Part 1: The effect of rubber particle size on the tensile properties of ABS before and after cold rolling [J]. *Polymer Engineering & Science*, 1972, 12(3):213–218.
- [8] 张明耀, 张会轩, 杨海东, 等. 橡胶粒子的粒径及粒径分布对ABS性能和结构的影响[J]. *塑料工业*, 2000, 28(4):32–33.
- Zhang Mingyao, Zhang Huixuan, Yang Haidong, et al. Effect of particle size and particle size distribution of rubber particles on the properties and structure of ABS[J]. *China Plastics Industry*, 2000, 28(4):32–33.
- [9] Tian T, Zhang Z, Zhang J. Influence of acrylic content in PBA-SAN on the mechanical properties of PBA-SAN and PBA-SAN/SAN blends[J]. *Journal of Vinyl & Additive Technology*, 2016, DOI:10.1002/vnl.21567.
- [10] 武利民, 于在璋, 李伯耿, 等. 交联PBA/SAN核-壳乳液接枝共聚研究[J]. *功能高分子学报*, 1993, 6(2):109–116.
- Wu Limin, Yu Zaizhang, Li Bogeng, et al. Study on crosslinked pba/san core-shell emulsion graft copolymerization[J]. *Journal of Functional Polymers*, 1993, 6(2):109–116.
- [11] Wu S. Chain structure, phase morphology, and toughness relationships in polymers and blends[J]. *Polymer Engineering & Science*, 1990, 30(13):753–761.
- [12] Datta P, Guha C, Sarkhel G. Mechanical, rheological, and electrical properties of multiwalled carbon nanotube reinforced nanocomposites of 50/50 acrylonitrile-styrene-acrylate/ Zn^{+2} poly(ethylene-co-methacrylic acid) ionomer blend[J]. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 2015, 54(15/17):1 753–1 763.
- [13] Zhang Y, Zhang X, Cao Y, et al. Acrylonitrile-styrene-acrylate particles with different microstructure for improving the toughness of poly(styrene-co-acrylonitrile) resin[J]. *Hindawi Limited*, 2021, DOI:10.1155/2021/3004824.
- [14] Huang J, Luo Y, Gao X. Morphology and mechanical properties of Acrylonitrile-styrene-acrylate toughened plastics with block copolymer chain structure[J]. *Polymer Engineering and Science*, 2019, 59(2):389–395.
- [15] Shima T A, Mohammad R, Moghbeli A, et al. Preparation of ASA (acrylonitrile-styrene-acrylate) structural latexes via seeded emulsion polymerization[J]. *European Polymer Journal*, 2009, 45(3): 714–720.
- [16] 韩业. ASA树脂及其共混物的制备和性能研究[D]. 吉林: 吉林大学, 2009.
- Han Ye. Studies on synthesis and mechanical properties of ASA resins[D]. Jilin: Jilin University, 2009.
- [17] 李勃润, 何佳欢, 韩金龙, 等. ASA中橡胶相的交联程度对ASA/SAN共混物性能的影响[J]. *塑料科技*, 2018, 46(9):51–55.
- Li Borun, He Jiahuan, Han Jinlong, et al. Effect of the crosslinking degree of rubber phase in asa on properties of ASA/SAN blends[J]. *Plastics Science and Technology*, 2018, 46(9):51–55.