

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2015.05.008

连续本体法制备高流动中抗冲 ABS 的橡胶相筛选

王楠,韩丽君,吕天一,罗闯,王益波

(中国兵器北方华锦化学工业集团有限公司,辽宁盘锦 124021)

摘要: 选用 5 种不同型号的橡胶 (包括两种丁苯橡胶 1322 和 N212 以及 3 种低黏度星形低顺式聚丁二烯橡胶 565T, 700A 和橡胶 B) 与单体苯乙烯、丙烯腈进行共聚反应,通过中试试验制备高流动中抗冲丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料 (ABS)。在讨论各型号橡胶结构和特性的基础上,将 1322 分别与 700A 或橡胶 B 组合,对中试产品进行光泽度、熔体流动速率 (MFR) 以及力学性能等测试,通过与标准橡胶配方 (1322 / 565T) 的对比,筛选出满足 ABS 低成本高流动性要求的橡胶相。再以筛选出的橡胶相为基础,进一步讨论 1322 或 N212 与其的组合对 ABS 性能的影响。结果表明,在橡胶总质量分数均为 12% 且丁苯橡胶和聚丁二烯橡胶质量比为 2 : 1 的条件下,由 1322 / 橡胶 B 组合制备的 ABS 光泽度、拉伸强度和弯曲强度与由标准橡胶配方制备的 ABS 相差不大,冲击性能略有提高,而 MFR 提高了 13.8%。采用廉价的国产橡胶 B 与丁苯橡胶 1322 进行组合,可完全替代进口橡胶应用于高流动中抗冲 ABS 的生产中,达到了降低成本并保持 ABS 原有性能基本不变的目的。

关键词: 高流动中抗冲 ABS ; 本体聚合 ; 橡胶相筛选

中图分类号: TQ322.4+2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2015)05-0038-05

Rubber Phase Screening of High-flow and Middle-impact ABS Prepared by Continuous Bulk Polymerization

Wang Nan, Han Lijun, Lyu Tianyi, Luo Chuang, Wang Yibo

(North Huajin Chemical Industries Group Corporation, Panjin 124021, China)

Abstract : High-flow and middle-impact ABS was prepared through pilot test by copolymerizing five different rubbers (including two kinds of styrene butadiene rubber 1322 and N212, three kinds of low viscosity radial low-cis polybutadiene rubber 565T, 700A and rubber B) with styrene and acrylonitrile. Based on the structures and characteristics discussion of various types of the rubbers, through combining 1322 with 700A or rubber B respectively, the gloss, melt flow rate (MFR), mechanical properties and so on of the products prepared by the pilot plant were tested, contrasting with standard rubber formulation (1322 / 565T combination), the rubber phase of meeting the low cost and high liquidity requirements was screened out. Regarding the selected rubber as the foundation, the effects of combining 1322 or N212 with rubber B on the performances of ABS were studied. The results show that when the total mass fraction of rubber is 12% and mass ratio of styrene butadiene rubber and polybutadiene rubber is 2 : 1, the gloss, tensile and flexural strength of ABS prepared by the combination of 1322 and rubber B are similar to those of ABS prepared by the standard combination of 1322 and 565T, the impact properties improve slightly, and MFR increases by 13.8%. The combination of the cheap domestic rubber B and domestic 1322 can completely replace the imported rubber for being used in production of the high-flow and middle-impact ABS, which achieves the purpose of reducing the cost and keeping the original performances of ABS.

Keywords : high flow and middle impact ABS ; bulk polymerization ; rubber phase screening

丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料 (ABS) 通常指聚丁二烯橡胶与单体苯乙烯和丙烯腈的接枝共聚物,但除此以外,还有单体苯乙烯和丙烯腈共聚生成的游离苯乙烯-丙烯腈共聚物 (SAN),工业上通常将这种混合物称为 ABS^[1]。连续本体法生产的 ABS 具有底色纯净、着色性好、残留单体率低、与其它树脂相容性好的特性。华锦集团引进专利配方,以牌号为 1322 的丁苯橡胶和牌号为 565T 的低黏度星

形低顺式聚丁二烯橡胶 (以下简称顺丁胶) 为组合与苯乙烯和丙烯腈共聚制备牌号为 8434 的高流动中抗冲 ABS,其在市场上十分畅销,此牌号 ABS 具有较高流动性和韧性,其应用非常广泛,可作为改性料的基体材料,用于生产家电外壳、汽车内饰、电镀件等^[2]。但是目前所用的进口 565T 橡胶价格较贵,

联系人: 王楠, 硕士, 工程师, 主要从事 ABS 树脂合成及相关研究

收稿日期: 2015-03-20

故需要在保证产品质量和性能的同时,进行橡胶相的筛选,以降低生产成本。

牌号为 700A 的低顺胶是目前开始在国内推广应用的进口 ABS 用橡胶,而代号为橡胶 B 的低顺胶是国内新研制的 ABS 用橡胶,两者在价格上有明显的优势,同时考虑 700A 和橡胶 B 具有双峰结构,结合单峰结构的高顺式丁苯橡胶 1322,可使 ABS 性能更均衡;两种橡胶所具有的较高的乙烯基 1,2 结构含量弥补了 565T 橡胶结构上的不足,使冲击性能得到保证;而两者具有与 565T 相似的胶液黏度,理论上也可以保证增韧效果和熔体流动性,所以初步确定 700A 和橡胶 B 作为 565T 的参考替代橡胶。考虑到牌号为 N212 的丁苯橡胶中乙烯基 1,2 结构的含量比 1322 高,分子量分布情况与 1322 相似,同时价格相对低廉,故在上述橡胶相的筛选试验结果基础上,再考虑用 N212 代替 1322,以筛选出最佳的替代橡胶组合。

1 实验部分

1.1 主要原料

苯乙烯、丙烯腈、乙苯:聚合级,中国石油天然气股份有限公司;

高纯氮气:纯度为 99.99%,大连光明特种气体有限公司;

丁苯橡胶 1322:辽宁北方戴纳索合成橡胶有限公司;

丁苯橡胶 N212:日本旭化成株式会社;

橡胶 B:辽宁北方戴纳索合成橡胶有限公司;

低顺胶 700A:日本旭化成株式会社;

低顺胶 565T:德国朗盛化工有限公司。

1.2 主要设备及仪器

夹套式搅拌不锈钢釜:6.5 L,锚式搅拌桨,北京先达力石化公司;

双螺杆挤出机:SHJ-48 型,兰州兰泰塑料机械有限公司;

小型立式注塑机:RR3400 型,英国 RAY-RAN 公司;

核磁共振波谱(NMR)仪:Avance II 400M 型,瑞士 Bruker 公司;

凝胶渗透色谱(GPC)仪:PL-GPC220 型,英国 PL 公司;

数字黏度计:NDJ-8S/SNB-2,上海衡平仪器仪表厂;

透射电子显微镜(TEM):PHLIPS-TECNAI20

型,美国 FEI 公司;

光泽度仪:WGG60 型,上海昕瑞仪器仪表有限公司;

熔体流动速率(MFR)测试仪:6542 型,意大利 CEAST 公司;

悬臂梁冲击试验机:695606 型,意大利 CEAST 公司;

万能试验机:AGS-H 型,日本岛津公司。

1.3 试样制备

采用中试试验制备 ABS 8434,本套中试试验流程包括:①原料储存、切胶和溶胶;②聚合;③脱挥挤出造粒。其流程简图如图 1 所示。

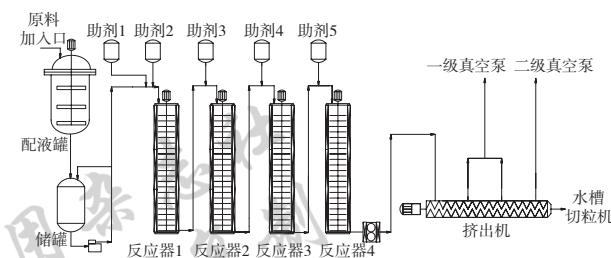


图 1 连续本体 ABS 中试流程简图

将苯乙烯、各橡胶相、乙苯、丙烯腈按照一定配方加入配液罐中,在配液罐中溶解均匀,由胶液泵输送至进料储罐中;进料储罐中的胶液经进料泵输送至 4 台串联的平推流管式反应器中,在图 1 中的助剂 1 加入口中加入引发剂引发聚合,通过助剂 2,3,4,5 的加入口加入链转移剂调节聚合反应,精确控制 4 个反应器的聚合条件,得到 ABS 熔体,再经挤出脱挥、吹干、切粒得到 ABS 8434 颗粒。然后用注塑机注塑成标准试样。

1.4 性能测试和结构表征

^1H NMR 分析:以氘代氯仿作溶剂进行测试;

GPC 测试:设定仪器各部分的工作参数,运行 GPC-RI 数据采集和处理软件,进行数据采集处理;

溶液黏度测试:称取苯乙烯 209.0 g,向其加入块状橡胶 11.0 g 配置橡胶的苯乙烯溶液,选用 1 号转子,用数字黏度计测试其溶液黏度;

TEM 分析:将试样用四氧化钨染色,观察试样中的橡胶粒子的分散情况以及形貌并拍照;

光泽度按 GB/T 9754-1988 测试,投射角为 60° ;

MFR 按 ASTM D 1238-1998 测试,测试条件为 220°C , 10 kg;

仪器化悬臂梁缺口冲击试验按 ISO 180-1993 进行,实验温度为 23°C ,摆锤能量为 50 J;

弯曲性能按 GB/T 3356-1999 测试,测试速度为 15 mm/min;

拉伸性能按 ISO 527-1-1993 测试,拉伸速率为 5 mm/min,测试温度为 23℃。

2 结果与讨论

2.1 增韧橡胶的结构和特性

(1) 结构表征。

橡胶是影响 ABS 韧性的因素,橡胶微观结构的差异可导致 ABS 性能和用途的差异。为此,用 ^1H NMR 对选用的 5 种橡胶微观结构进行分析,结果如表 1 所示。

表 1 5 种橡胶中组分及结构的含量

橡胶种类	组分含量 ¹⁾ /%		聚丁二烯组分中各结构含量 ²⁾ /%		
	聚苯乙烯	聚丁二烯	顺式 1,4	反式 1,4	乙烯基 1,2
1322	19.05	80.95	33.71	42.48	4.76
N212	19.90	80.10	27.68	39.48	12.94
565T	0	100	38.18	52.30	9.52
700A	0	100	36.88	49.43	13.69
橡胶 B	0	100	37.81	50.66	11.53

注: 1) 组分含量是指各组分的摩尔分数; 2) 结构含量是指各结构的质量分数。

从表 1 可以看出, N212 和 1322 为丁苯嵌段橡胶,其余橡胶为聚丁二烯橡胶,其中橡胶 B 的乙烯基 1,2 结构含量比 565T 的高,而 700A 的又比橡胶 B 的高, N212 的乙烯基 1,2 结构比 1322 的高。对于增韧 ABS 而言,橡胶微观结构中的乙烯基 1,2 结构是接枝反应发生的主要位点,其含量越高,对接枝反应越有利,从而使 SAN 连续相和橡胶分散相的相容性越好^[3],而两相之间的相容性越好, ABS 冲击强度越高。单从此方面考虑,理论上要获得较高的冲击强度,应采用 700A 或橡胶 B 与 N212 进行组合来制备 ABS。

(2) 分子量测试。

为进一步弄清增韧橡胶的微观结构,利用 GPC 对 5 种橡胶分子量及其分布情况进行测试,结果如表 2 所示。

表 2 5 种橡胶分子量及其分布

橡胶种类	M_n	M_w	M_w/M_n
1322	226 300	234 300	1.04
N212	289 200	324 200	1.12
565T	227 200	356 100	1.57
700A	561 200	630 200	1.12
	151 300	160 100	1.06
橡胶 B	514 600	621 900	1.21
	135 300	145 600	1.08

注: M_n 为数均分子量; M_w 为重均分子量; M_w/M_n 为分子量分布。

从表 2 可以看出, 700A 和橡胶 B 分子量呈双峰分布,其均含有一个较高的分子量和一个较低的

分子量,分子量较大的部分可使橡胶在受到外力作用时诱发产生银纹;分子量较小的部分可使橡胶诱发形成剪切带。银纹和剪切带的协同作用可使冲击性能大幅提高,这是选择 700A 或橡胶 B 作为替代橡胶的考虑因素之一。

(3) 溶液黏度测试。

由于本体聚合反应在聚合后期体系黏度急剧升高,反应器搅拌负荷增大,因此橡胶溶液黏度是 ABS 制备过程中比较重要的一个影响因素。表 3 为转子转速为 30 r/min 时, 5 种橡胶在浓度为 5% 的苯乙烯溶液中的黏度。

表 3 5 种橡胶在浓度为 5% 的苯乙烯溶液中的黏度 mPa·s

橡胶种类	胶液黏度
1322	30.2
N212	24.8
565T	53.0
700A	54.4
橡胶 B	56.3

在溶胶过程中对胶液黏度的控制要选择适当的范围,黏度过小起不到增韧效果,黏度过大不易对橡胶粒径和分布进行有效控制。从表 3 可以看出在 5.0% 的苯乙烯溶液中,顺丁胶胶液的黏度要高于丁苯橡胶的胶液黏度,橡胶 B 的胶液黏度最大。因此,在 ABS 制备过程中要充分考虑到胶液黏度的影响,用高黏度橡胶与低黏度橡胶组合生产 ABS,节约成本又有利于提高性能。

2.2 橡胶相的筛选与优化

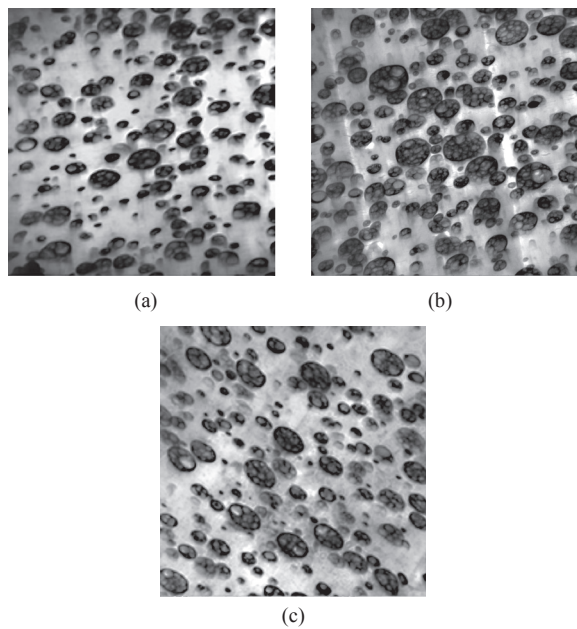
按照表 4 的配方,在 ABS 合成原料中橡胶相总质量分数为 12% 的情况下,按照丁苯橡胶与顺丁胶质量比为 2:1 进行 ABS 合成中试试验。试验为连续运行生产,每 4 h 对产品取样进行性能测试,最终取合理范围内的平均值。将由表 4 中的 0[#], 1[#], 2[#] 配方制备的 ABS 分别用 ABS0, ABS1 和 ABS2 表示。

表 4 ABS 8434 合成用橡胶配方

配方编号	各橡胶在 ABS 合成原料中的质量分数 /%				
	1322	N212	565T	700A	橡胶 B
0 [#] (标准配方)	8.0		4.0		
1 [#]	8.0			4.0	
2 [#]	8.0				4.0

(1) 以 1322 为基准的顺丁胶的筛选。

图 2 为 ABS0, ABS1 和 ABS2 的 TEM 照片。由图 2 可以看出, ABS0 中橡胶粒径分布较为均匀,橡胶微粒内部包藏有细小的 SAN,但是包藏结构不够明显。ABS1 中存在较大的橡胶颗粒,橡胶粒径分布不均,颗粒内部包藏结构明显。ABS2 中橡胶形状与 ABS0 相似,且橡胶粒径较小,分布较均匀。



a—ABS0 ; b—ABS1 ; c—ABS2

图2 ABS0, ABS1 和 ABS2 的 TEM 照片

表 5 示出 ABS0, ABS1 和 ABS2 的橡胶相粒径及体积分数、接枝率、光泽度和 MFR。由表 5 看出, ABS1 的橡胶相粒径及体积分数和接枝率最高,但由于橡胶相对光的反射能力弱于树脂相,橡胶相粒径较大、体积分数较高会削弱 ABS 的光反射强度,由此导致产品光泽度下降^[4-5],橡胶相体积分数较高还会增大熔体的黏度,导致 MFR 下降,因此 ABS1 的光泽度和 MFR 最低;ABS2 的橡胶相粒径及体积分数和接枝率最低,其光泽度与 ABS0 的相差不大,但 MFR 较 ABS0 提高了 13.8%。较高的 MFR 有利于 ABS 熔体流动性的提高,而优越的熔体流动性可使 ABS 拥有良好的加工性能。

表 5 ABS0, ABS1 和 ABS2 的橡胶相粒径及体积分数、

接枝率、光泽度和 MFR

试样 编号	橡胶相粒 径 / nm	橡胶相体 积分数 / %	接枝率 %	光泽度	MFR / [g · (10 min) ⁻¹]
ABS0	215	27.1	36.85	89.4	15.2
ABS1	221	30.1	37.56	82.9	14.5
ABS2	208	25.3	35.84	89.5	17.3

表 6 为 ABS0, ABS1 和 ABS2 的分子量及其分布。由表 6 可以看出, ABS1 的 M_n 最小,分子量分布最大,而 ABS2 的 M_n 和分子量分布与 ABS0 较为接近,这表明橡胶 B 可以更好地保持由标准橡胶配方制备的 ABS 的各项性能。

表 6 ABS0, ABS1 和 ABS2 的分子量及其分布

试样编号	M_n	M_w	M_w / M_n
ABS0	263 000	570 000	2.2
ABS1	180 000	575 000	3.2
ABS2	253 000	533 000	2.1

理论认为,冲击强度是指试样在冲击过程中形成的单位断裂面积所吸收的能量。仪器化冲击试验与适当的电子仪器配合后,力传感器将冲击过程记录下来,从而实现冲击过程的动态监测^[6-7]。采用仪器化悬臂梁冲击试验,对 ABS0, ABS1 和 ABS2 进行测试,测试得到的最大冲击力 $F_{\max}$,断裂过程中吸收的能量 E_p 和韧性因子 DI 如表 7 所示,表 7 同时列出了其它力学性能。

表 7 ABS0, ABS1 和 ABS2 的力学性能

试样 编号	$F_{\max} /$ N	$E_p /$ J	DI	缺口冲击强 度 / (J · m ⁻¹)	弯曲强度 / MPa	拉伸强度 / MPa
ABS0	222.8	2 200	1.04	174.0	59.1	42.2
ABS1	226.1	3 600	1.19	208.9	57.6	41.3
ABS2	216.3	2 600	1.08	178.9	59.0	42.5

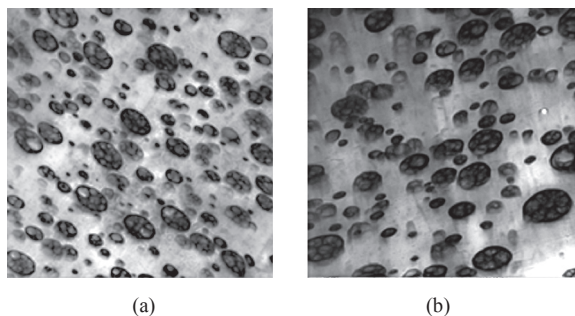
仪器化冲击试验过程中,3 种 ABS 受冲击力断裂过程的弹性变形区相似度极大,曲线几乎重叠。仪器化冲击试验中的 DI 表示在弹塑性条件下,临界或失稳扩展的应力场强度,DI 越大,橡胶对 ABS 的增韧效果越强。从表 7 可知,ABS0 的 DI 最低,相应的缺口冲击强度也最低;ABS1 的 DI 最大,表明其冲击性能最佳,这也与冲击强度测试结果吻合,但其弯曲强度和拉伸强度较低;ABS2 的 DI 和冲击强度略高于 ABS0,而弯曲强度和拉伸强度几乎相同。

综上所述,尽管 ABS1 具有最佳的冲击性能,但是其光泽度下降明显,MFR、拉伸和弯曲强度也相对较低。ABS2 的光泽度、拉伸和弯曲强度与 ABS0 的相差不大,冲击强度略有提高,而 MFR 提高了 13.8%。这表明橡胶 B 在保持 ABS 的各项性能同时,提高了其流动性,使其加工性能得到更好的改善。对于所考察的 ABS,光泽度和 MFR 都是比较重要的性能,且由标准配方制备的 ABS 冲击性能已能够满足目前的应用,同时从成本考虑,橡胶 B 的价格比 700A 低廉,因而最终以橡胶 B 作为 565T 的理想替代橡胶。

(2) 以橡胶 B 为基准的丁苯橡胶筛选。

通过首轮橡胶相筛选试验的数据分析,选择了橡胶 B 替代原配方中的顺丁胶 565T。考虑丁苯橡胶 1322 和 N212 都是嵌段橡胶,且 N212 的国内价格低于 1322,故将 N212 和橡胶 B 进行组合,按照相同的合成工艺和配比制备了相应的高流动中抗冲 ABS,以 ABS3 表示,然后将其与 ABS2 进行了对比分析。

图 3 为 ABS2 和 ABS3 的 TEM 照片,表 8 为 ABS2 在橡胶相粒径及体积分数、接枝率、光泽度和 MFR 上与 ABS3 的对比情况。



(a) (b)
a—ABS2; b—ABS3

图3 ABS2与ABS3的TEM照片

表8 ABS2和ABS3的橡胶相粒径及体积分、
接枝率、光泽度和MFR

试样 编号	橡胶相粒 径/nm	橡胶相体 积分数/%	接枝率 %	光泽度	MFR/ [g·(10 min) ⁻¹]
ABS2	208	25.3	35.84	89.5	17.3
ABS3	235	35.5	39.20	79.5	15.0

结合图3和表8可以看出,与ABS2相比,ABS3的橡胶相粒径及体积分和接枝率均较大,但光泽度和MFR较ABS2下降明显。在一定的粒径尺寸范围内,大粒径橡胶在应力作用下容易发生空洞化,吸收能量诱发银纹的效果较好,对冲击强度贡献明显,但会使光泽度和MFR下降。

表9为ABS2和ABS3的分子量及其分布。对比表6和表9可知,ABS3的 M_w 和分子量分布在4种ABS中最大, M_n 则略低于ABS2,重均分子量通常与光泽度和MFR呈反比例趋势,这与表8的测试结果一致。

表9 ABS2和ABS3的分子量及其分布

试样编号	M_n	M_w	M_w/M_n
ABS2	253000	533000	2.1
ABS3	215000	856000	4.0

ABS3在仪器化冲击试验中的弹性变形区曲线也与其它ABS相似。表10为ABS2和ABS3的 F_{max} , E_p , DI, 缺口冲击强度, 弯曲和拉伸强度。对比表7和表10可知, ABS3的 E_p , DI和缺口冲击强度在4种ABS中最高, 但弯曲强度和拉伸强度较ABS2下降明显。由此可以看出, 尽管ABS3的韧性最佳, 但其它性能相比ABS2劣势明显, 因此对于N212与橡胶B的组合不予考虑。

表10 ABS2和ABS3的力学性能

试样 编号	$F_{max}/$ N	E_p/J	DI	缺口冲击强 度/(J·m ⁻¹)	弯曲强度/ MPa	拉伸强度/ MPa
ABS2	216.3	2600	1.08	178.9	59.0	42.5
ABS3	223.1	4200	1.28	225.1	52.8	38.1

综上所述, 1322/橡胶B保持了ABS 8434原有的光泽度、拉伸和弯曲强度, 略微提高了冲击强度, 同时使MFR得到提高, 且1322与橡胶B均

为国产, 利用橡胶B替代565T预计可使投产后的ABS生产成本减少300~500元/t, 因此其与1322的组合可完全替代进口橡胶应用于ABS 8434的生产中, 达到了降低成本并保持ABS原有性能基本不变的目的。

3 结论

(1) 在采用的5种橡胶中, 橡胶B价格低廉, 分子量呈双峰分布, 微观结构中的乙烯基1,2结构含量适中, 胶液黏度较高, 由其与1322组合制备的ABS具有较低的橡胶相粒径和体积分。

(2) 由1322/700A和N212/橡胶B制备的ABS虽然具有较高的冲击性能, 但光泽度、MFR、拉伸与弯曲强度均较由1322/565T制备的ABS低。

(3) 由1322/橡胶B制备的ABS的光泽度、弯曲和拉伸强度与由1322/565T制备的ABS相差不大, 冲击强度略有提高, MFR则提高了13.8%。在橡胶总含量和配比相同的情况下, 采用价格低廉的橡胶B代替565T生产ABS 8434是橡胶相筛选试验的最优选择。

参考文献

- [1] 牛晓旭, 孙伟. ABS生产技术的发展[J]. 河北化工, 2011, 38(8):54-56.
Niu Xiaoxu, Sun Wei. Progress on production technologies of ABS[J]. Hebei Chemical Industry, 2011, 38(8):54-56.
- [2] 秦凯. 高流动高抗冲ABS树脂的开发研究[J]. 炼油与化工, 2014, 25(1):6-9.
Qin Kai. Development research on high-flow and high-impact strength ABS resin[J]. Refining and Industry, 2014, 25(1):6-9.
- [3] 王荣伟, 杨为民, 辛敏琦. ABS树脂及其应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2011:94.
Wang Rongwei, Yang Weimin, Xin Minqi. ABS resin and application[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2011:94.
- [4] Anuar H, Zuraida A, Kovacs J G, et al. Improvement of mechanical properties of injection-molded polylactic acid-kenaf fiber biocomposite[J]. J Thermoplast Compos Mater, 2011, 25(2):153-164.
- [5] 胡慧林, 宋振彪, 徐永田, 等. ABS树脂光泽度的测试方法研究[J]. 塑料工业, 2014, 42(1):91-94.
Hu Huilin, Song Zhenbiao, Xu Yongtian, et al. Test method for gloss of ABS resin part I[J]. China Plastics Industry, 2014, 42(1):91-94.
- [6] 王楷. 高抗冲ABS树脂HS-3302的开发和研究[D]. 兰州: 兰州大学, 2011.
Wang Kai. The research and development of high impact ABS resin HS-3302[D]. Lanzhou: Lanzhou University, 2011.
- [7] Lim L T, Auras R, Rubino M. Processing technologies for poly(lactic acid)[J]. Prog Polym Sci, 2008, 33(8):820-852.