

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2012.04.004

以复配 SAN 树脂制备高流动型 ABS 树脂的研究

穆蕊娟¹, 朱晶², 李健¹, 李锦山², 王其召¹

(1. 西北师范大学化学化工学院生态环境相关高分子材料教育部重点实验室 / 甘肃省高分子材料重点实验室, 兰州 730070 ;

2. 中国石油天然气股份有限公司石油化工研究院, 兰州 730060)

摘要:以通用型苯乙烯-丙烯腈共聚物(SAN)与高流动型SAN掺混得到复配SAN树脂,通过与丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS)接枝粉料及各种助剂掺混造粒制备得到高流动型ABS树脂,分别考察了高流动型SAN含量、橡胶含量、润滑剂用量及挤出机各段温度等对所制备ABS树脂性能的影响,获得了制备高流动型ABS树脂的最佳条件。

关键词:复配苯乙烯-丙烯腈共聚物;高流动型ABS树脂;冲击强度;熔体流动速率

中图分类号:TQ325.2 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-3539(2012)04-0016-03

Study on Preparation of High-flow ABS Resin from Remixed SAN Resin

Mu Ruijuan¹, Zhu Jing², Li Jian¹, Li Jinshan², Wang Qizhao¹

(1. Key Laboratory of Polymer Materials of Gansu Province / Key Laboratory of Eco-environment-related Polymer Materials of Ministry of Education, College of Chemistry and Chemical Engineering, Northwest Normal University, Lanzhou 730070, China ;

2. Petrochemical Research Institute, PetroChina Company Limited, Lanzhou 730060, China)

Abstract: The high-flow ABS resin was prepared by blend-granulated remixed styrene-acrylonitrile copolymer (SAN) resin obtained from mixing universal SAN and high-fluidity SAN, ABS grafting copolymer and various additives. The influence of high-fluidity SAN content, rubber content, amount of lubricant and the temperature of every extruder's zone on the properties of prepared ABS was investigated, and the optimum conditions of preparation high-flow ABS resin were determined.

Keywords: remixed styrene-acrylonitrile copolymer ; high-flow ABS resin ; impact strength ; melt flow rate

丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS)是典型的橡胶增韧树脂,它兼有聚丙烯腈的耐热性、化学稳定性,聚丁二烯的韧性、低温高抗冲击性及聚苯乙烯的刚性、光泽性和模塑性,由于其综合性能优良,被广泛应用于机械、汽车、办公用品、家用电器、仪器仪表、纺织、建筑及民用等行业^[1]。

近年来,以平板电视为代表的家用电器,尺寸大型化和轻薄化正成为发展趋势,市场需求量日益增大,家用电器对所用材料的流动性提出了更高要求。为满足大尺寸超薄化制品的一次性注射成型要求,在保证具有一定冲击强度的条件下,ABS树脂必须具有较高的熔体流动速率(MFR)。而MFR和冲击强度是一对矛盾因素,需要技术调整才能达到两者的平衡。因此,高流动型ABS树脂的研究就显得尤为重要。笔者拟通过苯乙烯-丙烯腈共聚物(SAN)复配技术制备高流动型ABS树脂,既可以保证一定冲击强度,又可以改善ABS树脂的加工性能。

1 实验部分

1.1 原材料

ABS接枝粉料:301,兰州石化公司;

通用型SAN树脂:APH,兰州石化公司;

高流动SAN-1树脂:767,日本旭化成公司;

高流动SAN-2树脂:自制;

硬脂酸镁:S-32,工业级,兰州石化公司;

乙撑双硬脂酰胺:S-40,工业级,兰州石化公司;

二甲基聚硅氧烷:S-50,工业级,兰州石化公司;

蒸馏水:自制。

1.2 仪器及设备

耐压聚合釜:30L,兰州化工研究中心;

高速掺混器:GH-10型,北京塑料机械厂;

联系人:穆蕊娟,硕士,主要从事高分子材料的改性研究

收稿日期:2012-01-19

双螺杆挤出机: HJ- $\Phi 30$ 型, 南京塑料机械厂;

注塑机: SZ-68/40 型, 广西柳州塑料机械厂;

凝胶渗透色谱(GPC)仪: 150c 型, 美国 Waters 公司;

拉力测试机: LJ500 型, 中国微型试验机厂;

冲击试验机: XJU-22 型, 承德市试验机厂;

MFR 仪: RL-5 型, 上海思尔达科学仪器公司。

1.3 试样制备

在高速掺混器中, 按照不同的掺混配方分别将 ABS 接枝粉料与 SAN、各种助剂掺混造粒, 制备出高流动型 ABS 树脂。

1.4 性能测试

相对分子质量及其分布: 采用美国 GPC 型凝胶渗透色谱仪测定;

冲击强度按 GB/T 1843-1996 测试;

拉伸强度按 GB/T 1040.2-2006 测试;

弯曲强度按 GB/T 9341-2000 测试;

MFR 按 GB/T 3682-2000 测试, 200℃, 5 kg。

2 结果与讨论

2.1 不同 SAN 复配对 ABS 树脂性能的影响

(1) SAN-1 用量对 ABS 树脂性能的影响

SAN-1 树脂的 MFR 为 41.9 g/10 min, APh MFR 为 5.3 g/10 min。SAN-1 与 APh 复配得到复配 SAN 树脂, 通过与 ABS 接枝粉料掺混得到高流动型 ABS 树脂, SAN-1 用量对 ABS 树脂性能的影响如图 1 所示。

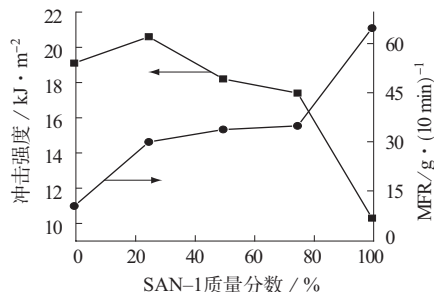


图1 SAN-1 用量对 ABS 树脂性能的影响

从图 1 看出, 随着 SAN-1 用量的增加, ABS 树脂的冲击强度先随之提高, 当质量分数超过 25% 后又逐渐降低, 而 MFR 随 SAN-1 用量的增加一直在提高。由于 SAN-1 具有较高的 MFR, 其与 APh 复配时, 可以提高复配 SAN 树脂与 ABS 粉料的相容性, 所以少量 SAN-1 的加入可以提高 ABS 树脂的冲击强度, 但随着用量的增加, ABS 的 MFR 也随之增加, 冲击强度则逐渐降低。为了保证 ABS 树脂较高的冲击强度和良好的加工性能, SAN-1 质量分数

应该为 25% 左右。

(2) SAN-2 用量对 ABS 树脂性能的影响

采用悬浮聚合工艺, 通过调整聚合配方制备了不同 MFR 的高流动 SAN 树脂(SAN-2), 其性能如表 1 所示。

表 1 自制高流动 SAN (SAN-2) 树脂性能

项目	样品批次					
	1	2	3	4	5	6
MFR / $\text{g} \cdot (10 \text{ min})^{-1}$	31.5	40.8	52.9	64.6	73.0	85.5
重均分子量 / $\times 10^4$	9.1	8.9	8.7	8.6	8.5	8.1

采用不同批次的 SAN-2 与 APh 复配(参考 SAN-1 与 APh 复配研究结果, SAN-2 质量分数为 25%), 通过与 ABS 接枝粉料掺混造粒制备得到 ABS 树脂, 不同 MFR 的 SAN-2 树脂对 ABS 树脂性能的影响如图 2 所示。

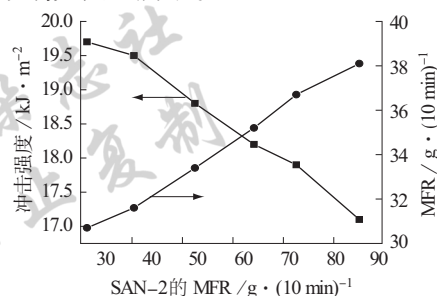


图2 不同 MFR 的 SAN-2 树脂对 ABS 树脂性能的影响

从图 2 可看出, 随着 SAN 树脂 MFR 的增大, 对应 ABS 树脂的 MFR 增大, 而冲击强度减小, 其变化趋势同 SAN-1 相似, 但在保证一定冲击强度的同时可以适当提高 ABS 的 MFR, 提高其加工性能, 因此可采用 SAN-2 树脂代替 SAN-1 树脂制备高流动型 ABS 树脂。

2.2 橡胶含量对高流动型 ABS 树脂性能的影响

ABS 中的橡胶含量(即橡胶粒子在 ABS 中所占体积分数)是影响 ABS 性能的最重要因素之一。其它条件不变, 只增加橡胶体积分数, 会增大冲击强度, 但会减小 ABS 弹性模量、弯曲强度和硬度^[2]。在采用 SAN-2 制备高流动型 ABS 树脂中, 考察了不同橡胶含量对 ABS 树脂性能的影响(SAN 为 SAN-2 第 4 批次与 APh 复配, 其中 SAN-2 质量分数为 25%), 结果如表 2 所示。

表 2 不同橡胶含量对 ABS 树脂性能的影响

项目	橡胶含量 / %				
	9	11	13	15	17
冲击强度 / $\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$	11.3	13.2	15.8	17.6	19.9
MFR / $\text{g} \cdot 10 \text{ min}^{-1}$	37.8	34.5	32.1	30.3	29.1
弯曲强度 / MPa	77	71	68	55	52
拉伸强度 / MPa	53	49	42	37	33

从表2可看出,随着橡胶含量的增加,ABS树脂的冲击强度随之逐渐提高,而MFR、弯曲强度和拉伸强度则逐渐下降。同时也可看出在采用SAN-2与APH复配制备高流动型ABS树脂中,当橡胶含量为15%时,能够保证ABS树脂的主要性能,同时流动性也好,易于加工。

2.3 润滑剂用量对高流动型ABS树脂性能的影响

添加适当的润滑剂,可以有效改善ABS树脂的加工性能。ABS树脂生产中挤压混炼用的助剂主要有:S-32, S-40, S-50三种,它们能改善SAN树脂与ABS接枝粉料两种主原料的相容性,对ABS树脂的物理性能和加工性能起着重要作用。笔者采用SAN-2制备高流动型ABS树脂(SAN为SAN-2第4批次与APH复配,其中SAN-2质量分数为25%,ABS接枝粉料中橡胶含量为15%),分别考察了S-32, S-40, S-50的用量对ABS树脂性能的影响,结果见图3~图5。

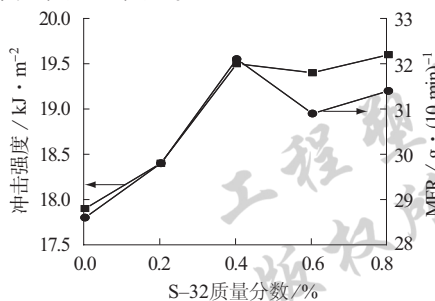


图3 S-32用量对ABS树脂性能的影响

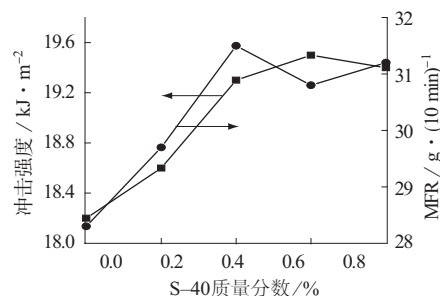


图4 S-40用量对ABS树脂性能的影响

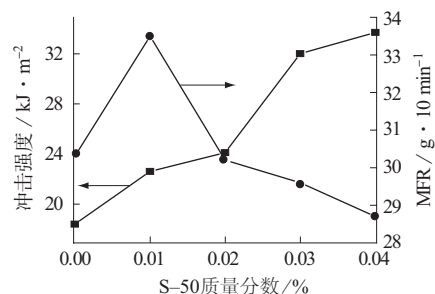


图5 S-50用量对ABS树脂性能的影响

从图3~图5可看出, S-32, S-40用量的增加可提高ABS树脂的冲击强度和MFR,但变化不大;

加入S-50后ABS树脂冲击强度明显提高,MFR略有下降。为了兼顾冲击强度和MFR, S-32, S-40, S-50的合适用量分别为0.4%, 0.4%, 0.01%。

2.4 挤出机各段温度对高流动型ABS树脂性能的影响

在采用复配SAN制备高流动型ABS树脂中,考察了挤出机各段温度对高流动型ABS树脂性能的影响(SAN为SAN-2第4批次与APH复配,其中SAN-2质量分数为25%,ABS接枝粉料中橡胶质量分数为15%, S-32, S-40, S-50质量分数分别为0.4%, 0.4%, 0.01%),结果见表3。

表3 挤出机各段温度对高流动型ABS树脂性能的影响

挤出机各段温度/℃	流动速度	冲击强度/ $\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$	MFR/ $\text{g} \cdot (10 \text{ min})^{-1}$
185, 190, 195, 195, 190, 185, 180	较慢	19.8	31.3
190, 195, 200, 200, 195, 190, 185	较快	23.4	35.6
195, 200, 205, 205, 200, 195, 190	较快	22.6	35.4
200, 205, 210, 210, 205, 200, 195	太快	21.9	36.1

从表3可以看出,挤出机温度过高时,流动太快来不及拉条;温度低时,ABS树脂没有完全熔融,流动慢,且样条有气泡,冲击强度低于其它批次;要获得高流动型ABS型树脂,挤出机各段最佳温度应控制在190, 195, 200, 200, 195, 190, 185℃附近为宜。

3 结论

(1) 加入少量高流动SAN-1复配SAN树脂,可有效提高ABS树脂的综合性能;自制的高流动SAN-2树脂可替代进口SAN-1树脂与APH复配制备高流动型ABS树脂。随着橡胶含量的增加,ABS树脂的冲击强度逐渐提高,MFR、弯曲强度和拉伸强度则逐渐下降。S-32, S-40用量的增加对ABS树脂性能的影响不大;S-50用量的增加可明显提高ABS的冲击强度。

(4) 复配SAN树脂中进口或者自制SAN树脂质量分数为25%,橡胶质量分数为15%, S-32, S-40, S-50的质量分数分别为0.4%, 0.4%, 0.01%,挤出机各段温度控制在190, 195, 200, 200, 195, 190, 185℃时,制备的高流动型ABS树脂具有最好的综合性能。

参考文献

- [1] 黄金霞, 陆书来, 张溯燕. ABS树脂国内外市场分析及预测. 弹性体[J]. 2010, 20(4): 76-81.
- [2] Collyer A A. Rubber Toughened Engineering [M]. Plastics. Ed. London. U.K: Chapman and Hall, 1994.