

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2012.02.010

共混法耐热 ABS 的开发

金治国,余敏强,吴梓新

(上海华谊集团技术研究院,上海 200241)

摘要:以丙烯腈-苯乙烯共聚物、苯乙烯-马来酸酐-N-苯基马来酰亚胺(SMN)、ABS 高胶粉(HGP)为原料,采用熔融共混法制备了高耐热 ABS 合金。研究了加工温度、剪切强度、SMN 及 HGP 含量对产品耐热温度和力学性能的影响,以此为依据对产品配方和工艺条件进行了优化,开发出二个耐热等级的高耐热 ABS,其主要性能接近或高于市售主流产品。

关键词:耐热 ABS; 苯乙烯-马来酸酐-N-苯基马来酰亚胺; 熔融共混

中图分类号: TQ325.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2012)02-0035-04

Development of Heat-resistant ABS via Melt Blending

Jin Zhiguo, Yu Minqiang, Wu Zixin

(Technology Research Institute of Shanghai Huayi Group, Shanghai 200241, China)

Abstract: Heat-resistant ABS alloys were prepared by acrylonitrile-styrene copolymer (AS), styrene-maleic anhydride-N-phenylmaleimide (SMN) copolymer and high glue powder (HGP) via melt blending. The effects of processing temperature, shearing, content of SMN and HRG on the properties of products were investigated. According to the investigation, two optimal high heat resistant ABS alloys were obtained, which were comparable or superior to popular commercial products.

Keywords: heat-resistant ABS; styrene-maleic anhydride-N-phenylmaleimide; melt blending

随着电子、家电、汽车等行业的发展,对耐热塑料零部件的需求逐渐增大。在高于 100℃ 的情况下,通用型丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料(ABS)难以保持其刚性好和硬度高的特点,若能将 ABS 的热变形温度提高 15~25℃,就可以大大扩展其应用范围,甚至可以在某些领域替代尼龙、聚碳酸酯和聚苯醚等树脂。获得耐热 ABS 的主要途径有三种:(1)化学改性法;(2)添加无机填料法;(3)共混耐热树脂改性法。共混法的优点是工业设备比较简单、投资小、见效快,是制备耐热 ABS 的较好方法^[1]。

笔者以苯乙烯-马来酸酐-N-苯基马来酰亚胺(SMN)作为耐热改性剂,采用熔融共混的方法开发了二种高耐热 ABS。研究了机筒温度、螺杆转速、SMN 及 ABS 高胶粉(HGP)含量对产品耐热温度和力学性能的影响,对所开发的耐热 ABS 的理化性能、力学性能、热性能等进行了表征^[2-8],结果表明二种高耐热 ABS 树脂的各项性能均达到或超过对应市售主流产品的指标。

1 实验部分

1.1 主要原料

AN-St 共聚物(AS):镇江奇美塑料有限公司;

SMN:日本触媒株式会社;

HGP:韩国锦湖石油化学株式会社;

抗氧剂 1076:汽巴精化有限公司;

抗氧剂 168:汽巴精化有限公司。

1.2 主要设备与仪器

高速混合机:GH-10DY 型,北京华新科有限公司;

双螺杆挤出机:ZSK 26 Mc 型,德国科倍隆公司;

注塑机:HTF120W1 型,宁波海天集团股份有限公司;

差示扫描量热仪:Q100 型,美国 TA 公司;

熔体流动速率(MFR)仪:RL-Z1B1 型,上海思尔达有限公司;

万能材料试验机:LR50KPlus 型,英国 Lloyd 公司;

摆锤式冲击试验机:JJ-5 型,长春智能仪器设备有限公司;

热变形维卡温度测定仪:WKW-300 型,长春智

联系人:金治国,工程师,主要从事聚合物共混改性研究

收稿日期:2011-12-18

能仪器设备有限公司。

1.3 样品制备

将 ABS 高胶粉和抗氧剂 1076,168 在高速混合机中充分混匀,再与 AS, SMN 经三台失重式喂料秤分别加入双螺杆挤出机,通过熔融共混挤出造粒成直径 3 mm、高 3 mm 的园柱形颗粒产品,即为高耐热 ABS。在 240℃ 下注射成型,得到各种标准测试样条。

1.4 性能测试与结构表征

DSC 分析:试样用量 5 mg 左右,升温速度为 20℃/min;

拉伸性能按 ASTM D-638 测试,样条厚度 3.18 mm,预拉 60 N,拉伸速率 10 mm/min;

弯曲性能按 ASTM D-790 测试,样条厚度 6.35 mm,预压 2 mm/min,弯曲速率 2.8 mm/min;

悬臂梁冲击强度按 ASTM D-256 测试,样条厚度 6.35 mm,IZOD, A 形缺口,缺口余宽 10.16 mm;

MFR 按 ASTM D-1238 测试,温度 220℃,砝码 10 kg;

热变形温度(HDT)按 ASTM D-648 测试,样条厚度 6.35 mm,压力 1.82 MPa,升温速度为 120℃/h;

维卡软化点(VST)按 ASTM D-1525 测试,样条厚度 6.35 mm,砝码 5 kg,升温速度为 50℃/h。

2 结果与讨论

2.1 剪切强度对产品性能的影响

物料在机筒中受到剪切是螺杆转速和喂料速度等因素共同作用的结果,提高螺杆转速或大幅度降低喂料速度都能增加物料在挤出过程中受到的剪切强度^[3]。工业上,为了提高生产效率,会在设备允许的前提下同时提高螺杆转速和喂料速度,这就造成二种对立因素的作用叠加。为此,根据本试验挤出机的性能指标,将二个工作边界条件螺杆转速 300 r/min—喂料速度 10 kg/h (I)、螺杆转速 600 r/min—喂料速度 20 kg/h (II)作为研究对象。

表 1 示出 AS/HGP/SMN 配比为 40/30/30,机筒温度为 160~250℃ 时不同工艺条件下耐热 ABS 的性能。从表 1 可以看出,II 工艺条件下的熔体温度远远高于 I 工艺条件,这表明其所受的剪切强度也大,导致 II 产品的 MFR、冲击强度、断裂伸长率有所下降,而拉伸强度、弯曲强度、耐热性能则略有提高。表 1 数据表明,剪切强度对耐热 ABS 的性

能影响仍在较小范围,如无生产效率的迫切要求,宜选择螺杆转速 300 r/min 和喂料速度 10 kg/h 的工艺条件,因为得到的产品颜色较浅。

表 1 剪切强度对耐热 ABS 性能的影响

项目	工艺条件	
	I	II
熔体温度/℃	267	289
MFR/g·(10 min) ⁻¹	3.3	3.0
拉伸强度/MPa	40.0	42.0
断裂伸长率/%	14.3	12.1
弯曲强度/MPa	66.3	67.0
弯曲弹性模量/MPa	2161	2094
冲击强度/J·m ⁻¹	170	157
HDT(非退火)/℃	98.7	100.4
VST/℃	116.1	117.3

2.2 加工温度对产品性能的影响

表 2 列出 AS/HGP/SMN 配比为 40/30/30 时不同加工温度下制备的耐热 ABS 的综合性能。从表 2 可以看出,随着加工温度的提高,产品的 HDT 先从 99.4℃ 升高至 100.1℃ 后又降至 98.7℃, VST 先从 117.1℃ 升高至 117.5℃ 后又降至 116.1℃,而其它性能变化很小且无规律。

表 2 加工温度对耐热 ABS 性能的影响

项目	机筒温度/℃			
	160~200	160~220	160~240	160~250
主机转速/r·min ⁻¹	300	300	300	300
MFR/g·(10 min) ⁻¹	3.5	3.2	3.2	3.3
拉伸强度/MPa	39.4	40.2	39.7	40.0
断裂伸长率/%	23.2	23.0	14.6	16.0
弯曲强度/MPa	64.3	63.6	65.6	66.3
弯曲弹性模量/MPa	2087	2040	2160	2161
冲击强度/J·m ⁻¹	174	170	168	170
HDT(非退火)/℃	99.4	100.1	98.9	98.7
VST/℃	117.1	117.5	116.7	116.1

因此,对该挤出机而言,最优的机筒设定温度是 160~220℃。此时的熔体温度是 257℃,已达到 SMN 与 AS 分子间相容的温度临界点,若再提高加工温度对改善耐热性能无任何帮助^[3]。

2.3 SMN 含量对产品性能的影响

表 3 示出 SMN 含量对耐热 ABS 性能的影响。从表 3 可以看到,随着 SMN 含量的增加,挤出时的熔体温度基本保持不变,但产品的耐热性能却呈现明显上升趋势。其中,热变形温度从 94.5℃ 提高至 100.1℃,维卡软化点从 108.4℃ 提高至 117.5℃。从表 3 还可看到,随 SMN 含量的增加,拉伸强度、弯曲强度和弯曲弹性模量略有降低,但 MFR 和冲击强度呈现明显下降趋势。

造成以上结果的原因是,SMN 共聚物分子中

含有 NPMI 环状刚性基团,可以增加链的内旋阻力,从而提高聚合物的耐热性,但刚性基团也导致了聚合物的冲击强度和 MFR 大幅下降。

表 3 SMN 含量对耐热 ABS 性能的影响

项目	AS/HGP/SMN 配比		
	40/30/20	40/30/25	40/30/30
熔体温度 / $^{\circ}\text{C}$	255	257	257
MFR / $\text{g} \cdot (10 \text{ min})^{-1}$	6.1	4.6	3.2
拉伸强度 / MPa	41.1	40.8	40.2
断裂伸长率 / %	14.5	16.7	23.0
弯曲强度 / MPa	68.3	68.0	63.6
弯曲弹性模量 / MPa	2 152	2 106	2 040
冲击强度 / $\text{J} \cdot \text{m}^{-1}$	205	187	170
HDT (非退火) / $^{\circ}\text{C}$	94.5	97.6	100.1
VST / $^{\circ}\text{C}$	108.4	113.5	117.5

2.4 HGP 含量对产品性能的影响

表 4 示出 HGP 含量对耐热 ABS 性能的影响。从表 4 可以看到,随着 HGP 含量的增加,挤出时的熔体温度和产品的耐热性能基本保持不变,但产品的力学性能受影响较大。其中,拉伸强度、弯曲强度和弯曲弹性模量都大幅降低,而断裂伸长率和冲击强度却呈现明显上升趋势。

表 4 HGP 含量对耐热 ABS 性能的影响

项目	AS/HGP/SMN 配比		
	40/20/30	40/25/30	40/30/30
熔体温度 / $^{\circ}\text{C}$	255	256	257
MFR / $\text{g} \cdot (10 \text{ min})^{-1}$	5.3	4.3	3.2
拉伸强度 / MPa	47.2	44.3	40.2
断裂伸长率 / %	11.1	10.2	23.0
弯曲强度 / MPa	80.8	74.4	63.6
弯曲弹性模量 / MPa	2 481	2 273	2 040
冲击强度 / $\text{J} \cdot \text{m}^{-1}$	91	146	170
HDT (非退火) / $^{\circ}\text{C}$	99.0	100.7	100.1
VST / $^{\circ}\text{C}$	118.8	117.3	117.5

造成以上结果的原因是, HGP 中的橡胶相贡献产品的韧性,使冲击强度和断裂伸长率得到大幅提高,但产品的拉伸强度、弯曲强度和弯曲弹性模量受到损失。

2.5 优化配方

依据上述研究结果,对产品进行性能优化,经过大量的实验工作,得到二组耐热 ABS 优化配方,并与行业领导企业对应牌号产品进行对比,测试数据见表 5。

从耐热性能看,1[#] 产品的维卡软化点与 777D 相当, HDT 略优于 777D ; 2[#] 产品的 HDT 与 777E 相当, VST 则略优于 777E。

从力学性能看,1[#], 2[#] 产品的拉伸强度接近对应产品 777D, 777E, 但断裂伸长率明显好于它们, 高

出 1 倍有余; 1[#], 2[#] 产品的弯曲强度和弯曲弹性模量略高于对应产品 777D, 777E ; 1[#], 2[#] 产品的冲击强度明显好于对应产品, 尤其是 2[#] 产品的冲击强度高出对应产品 777E 达 20% 之多。

表 5 配方优化后的产品性能数据

项目	高耐热级		超高耐热级	
	1 [#]	777D	2 [#]	777E
AS/HGP/SMN / 1076 / 168 配比	50/24.6/25 / 0.2/0.2		45/24.6/30 / 0.2/0.2	
熔体温度 / $^{\circ}\text{C}$	256		257	
MFR / $\text{g} \cdot (10 \text{ min})^{-1}$	5.9	4.6	4.1	3.2
拉伸强度 / MPa	40.6	42.3	40.2	45.3
断裂伸长率 / %	33.3	16.5	30.5	13.6
弯曲强度 / MPa	70.5	67.6	72.5	71.8
弯曲弹性模量 / MPa	2 275	2 059	2 322	2 089
冲击强度 / $\text{J} \cdot \text{m}^{-1}$	190	171	173	145
HDT (非退火) / $^{\circ}\text{C}$	97.6	96.8	99.7	99.9
VST / $^{\circ}\text{C}$	113.8	113.9	117.1	116.6

从加工性能看, 1[#], 2[#] 产品的 MFR 均高出对应产品 777D, 777E 多达 28%, 这证明该工艺下开发的高耐热 ABS 比对应产品更容易加工。

3 结论

(1) 剪切强度对耐热 ABS 的性能影响较小, 如无生产效率的迫切要求, 宜选择低螺杆转速和低喂料速度的工艺条件, 得到的产品颜色较浅。

(2) 随着加工温度的提高, 产品的热变形温度和维卡软化点先升后降, 而其它性能变化很小且无规律。加工温度不宜过高, 只要能使熔体温度达到 SMN 与 AS 分子间相容的温度临界点即可。

(3) 随着 SMN 含量的增加, 产品的耐热性能呈现明显上升趋势, 但熔体流动速率和冲击强度却大幅下降, 而拉伸强度、弯曲强度和弯曲弹性模量则略有降低。

(4) 随着 HGP 含量的增加, 产品的耐热性能基本保持不变, 但力学性能受影响较大, 拉伸强度、弯曲强度和弯曲弹性模量大幅降低, 而断裂伸长率和冲击强度明显上升。

(5) 开发的二种高耐热 ABS 产品的韧性和加工性明显优于行业领导企业的高端产品 777D, 777E。

参考文献

- [1] 何承东. 我国耐热 ABS 树脂的研究现状和发展[J]. 安庆师范学院学报, 2002, 8 (2): 52-54.
- [2] 郭天瑛, 周立庆, 沈宁祥. ABS/St-co-NPMI 二元合金研究[J]. 高分子材料科学与工程, 2000, 16 (4): 100-102.
- [3] 包建军, 李建军, 叶晓光, 等. 制备条件对 ABS/St-MAH-NPMI 二元合金性能的影响[J]. 塑料工业, 2005, 33 (9): 14-17.

- [4] 张同心,包建军,李建军,等.耐热ABS合金制备中的热交联行为[J].高分子材料科学与工程,2007,23(3):117-121.
- [5] 邵卫,王乐,周雷,等.NPMI对高耐热ABS树脂性能的影响[J].塑料制造,2008(10):66-68.
- [6] 刘春林,吴意,宋加坤,等.高耐热抗冲击ABS合金的研究[J].塑料工业,2008,36(10):13-15.
- [7] 高玉玲,葛彦侠,王娜,等.耐热ABS树脂的制备[J].合成树脂及塑料,2008,25(4):8-11.
- [8] 田冶,夏宝林,梁成锋,等.连续本体法耐热ABS树脂的开发[J].中国塑料,2009,23(10):21-26.

亚洲旗舰橡塑工业展彰显全球科技实力,2012国际橡塑展4月再临申城

随着中国“十二五”规划的推行,大批“十二五”专项规划均已密集出台。多个社会建设项目相继启动及战略性新兴产业发展所缔造的巨大机遇,全球绿色发展已形成不可逆转的大趋势等,均造就了塑料橡胶行业稳定发展的有利因素。然而,面对现今国际环境的变化及不稳,各行业即将迎接严峻的挑战,升级转型、调整架构及自主创新无疑是中国制造业在逆境中取胜的不二之道。企业能否紧握优势和经受住新考验,装备升级、设备自动化以及提升生产效益将是未来发展的关键。

一贯倾力打造全球尖端橡塑科技展示的 **CHINAPLAS 2012 国际橡塑展**(第二十六届中国国际塑料橡胶工业展览会)将于2012年4月18-21日重临上海,于上海新国际博览中心隆重举行。展会将积极配合全球橡塑业的发展趋势,以及迎接绿色制造的浪潮,云集全球各地的行业先锋引进中外先进产品、技术和解决方案,把新技术、新概念、新设计及低功耗的产品广泛融入各行业,大规模展示高技术含量、高附加值的新型材料和创新技术,以满足来自中外买家的采购需求。



CHINAPLAS 2012 国际橡塑展主办方雅式展览服务有限公司董事长朱裕伦表示,国际经济环境的复杂多变,将给中国经济带来诸多新挑战,而国内目前的劳工荒、用电荒等问题亦困扰着很多企业,再加上各地节能减排的压力不断加大,淘汰落后产能力度的不断增强,即将在展会现场展出的不同类型的机械手、在生产制造过程中节能省电的伺服电机、全电式注塑机、以及应对环保问题和原材料紧缺现状的生物塑料、回收再造技术等,预计将获企业的高度关注。

CHINAPLAS 2012 国际橡塑展面积将达200 000 m²,较2010年于上海举行的展会增加了33.3%,规模将再创新高,并成为万众瞩目的焦点盛事。为期4天的展会将吸引35个国家及地区

超过2,600家中外展商的踊跃参与,包括杜邦、博禄、陶氏化学、巴斯夫、拜耳、海天、震雄、赫斯基、博创、方力、联塑、金纬、金海、科乃而等。他们将联同奥地利、加拿大、法国、德国、意大利、日本、韩国、中国、台湾区、土耳其、英国和美国共12个国家和地区的展团,展示崭新的化工原材料及超过2,500台机械设备,力求为观众带来多元化的解决方案,从而提升竞争力及提高产品性能。

雅式助理总经理梁雅琪指出,展会面积庞大,展品丰富而多样,广泛应用于汽车、电子电器、建筑及包装等行业,单是与个别应用行业相关的展商已有数百家,再加上同期举行多项热点论坛及超过70场技术交流会,建议参观者预留至少两天时间参观展会,并预先计划行程,拟定参观及约见展商的名单,和出席的研讨会,以提高参观效益。

大会预计将有超过来自140个国家/地区逾100 000名专业观众及超过100个买家参观团前往**CHINAPLAS 2012 国际橡塑展**洽谈与采购。

在新材料、新工艺及新技术不断涌现的推动下,橡塑产品应用的广度和深度不断得到拓展,为令不同买家在偌大的会场快速地掌握其关注点,大会根据不同的展品而精心设立十一个展示专区,包括挤出机械专区、注塑机械专区、化工及原材料专区、塑料包装及吹塑机械专区、橡胶机械及设备专区、模具及加工设备专区、辅助设备及测试仪器专区、其它加工机械专区、生物塑料专区、半制成品专区及中国出口机械及原料馆。

网上观众预先登记现已开通,观众可登入 www.ChinaplasOnline.com 进行免费登记,如于2012年2月15日或之前成功登记,将可于开展前收到观众名牌、免费进场参观并获赠会刊换领券一张(会刊价值人民币100元整)。