

附聚法制备高抗冲 ABS 树脂研究

翟云芳¹ 穆蕊娟² 梁 滔¹ 李 晶¹ 李怀宁¹

(1. 中国石油石油化工研究院兰州化工研究中心,兰州 730060; 2. 西北师范大学化学化工学院,兰州 730070)

摘要 以较大粒径和小粒径聚丁二烯(PB)胶乳为待附聚胶乳,用高分子附聚剂进行粒径放大,合成大粒径 PB 胶乳,再进行接枝共聚反应,用所得的丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)接枝粉料掺混造粒,进而制备出高抗冲 ABS 树脂,获得了附聚法制备高抗冲 ABS 树脂的最佳条件。

关键词 丙烯腈-丁二烯-苯乙烯树脂 聚丁二烯胶乳 附聚 粒径 高抗冲

丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)树脂是 20 世纪 40 年代发展起来的,它是丙烯腈、丁二烯和苯乙烯 3 种单体的接枝共聚物,具有耐冲击性能好,耐化学药品性、电绝缘性优良,尺寸稳定等优点,广泛应用于汽车、机械、家电、电子、建材和生活用品等领域。

聚丁二烯(PB)胶乳是 ABS 树脂的核心组分和骨架,它赋予 ABS 树脂韧性,直接影响着 ABS 树脂的性能,尤其是冲击强度。大粒径 PB 胶乳是制备高抗冲 ABS 树脂的前提条件。

高分子附聚法是近年来兴起的一种附聚法^[1],各国都在竞相研究其附聚机理,并将其应用于 ABS、甲基丙烯酸甲酯-丁二烯-苯乙烯塑料(MBS)等生产中。笔者采用高分子附聚剂附聚 PB 胶乳,合成出大粒径 PB 胶乳,再进行接枝共聚反应,进而制备出高抗冲 ABS 树脂。

1 实验部分

1.1 主要原材料

小粒径 PB 胶乳:自制;
较大粒径 PB 胶乳:兰州石化公司;
高分子附聚剂:自制;
甲基丙烯酸甲酯:分析纯,天津化学试剂有限公司;
苯乙烯:工业级,兰州石化公司;
丙烯腈:工业级,兰州石化公司;
过氧化氢异丙苯:工业级,兰州石化公司;
扩散剂:工业级,兰州石化公司;
抗氧剂:工业级,兰州石化公司;
苯乙烯-丙烯腈塑料(SAN):工业级,兰州石化公司;
硬脂酸镁:工业级,兰州石化公司;
乙撑双硬脂酰胺(EBS):工业级,兰州石化公司;

硅油:工业级,兰州石化公司。

1.2 仪器及设备

耐压聚合釜:30L,兰州化工研究中心;
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;
维卡软化点温度测试仪:XWB-300C 型,承德试验机有限责任公司;
冲击试验机:XJU-22 型,承德市试验机厂;
熔体流动速率(MFR)仪:RL-5 型,上海思尔达科学仪器有限公司;
洛氏硬度计:HR-150A 型,北京时代山峰科技有限公司。

1.3 试样制备

(1) 附聚工艺

在三颈瓶中,边搅拌边将高分子附聚剂缓慢滴加到 PB 胶乳中,于室温搅拌一定时间,制成大粒径 PB 胶乳。

(2) ABS 树脂的制备

将大粒径 PB 胶乳与苯乙烯、丙烯腈进行共聚反应,制得 ABS 胶乳,凝聚、洗涤干燥,与 SAN、各种助剂掺混造粒,制得 ABS 树脂。

1.4 分析与测试

胶乳粒径及粒径分布采用粒径分析仪测定;
悬臂梁冲击强度按 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;
维卡软化点按 GB/T 1633-2000 测试;
MFR 按 GB/T 3682-2000 测试;
硬度按 GB/T 3398.2-2008 测试。

2 结果与讨论

2.1 基础胶乳的选定

自制小粒径 PB 胶乳与从兰州石化分公司 ABS 车间取来的较大粒径 PB 胶乳的性能对比见表 1。将小粒径 PB 胶乳和较大粒径 PB 胶乳分别进行附聚放大,再接枝、凝聚、掺混造粒制备 ABS 树脂。

表 1 PB 胶乳的性能

项 目	小粒径 PB 胶乳	较大粒径 PB 胶乳
粒径/nm	99.3	271.2
凝胶含量/%	72.3	69.0
总固体/%	42.5	50.6

2.2 附聚的影响

(1) 高分子附聚剂用量对附聚的影响

采用不同用量的高分子附聚剂对自制 99.3 nm 粒径的 PB 胶乳进行附聚,考察对胶乳粒径的影响,结果如图 1 所示。

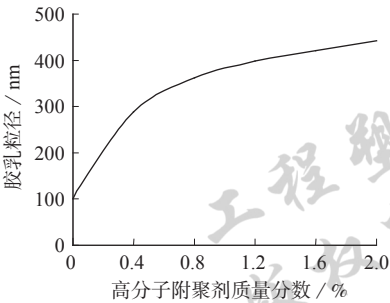


图 1 高分子附聚剂用量对 PB 胶乳粒径的影响

由图 1 可以看出,随着高分子附聚剂用量的增加,胶乳粒径逐渐增大。高分子附聚剂用量较小时,附聚后的胶乳粒径达不到接枝要求;相反,当高分子附聚剂用量太大时,附聚效果过于显著,有较大颗粒产生,胶乳放置稳定性不好,不利于接枝。因此,对于自制小粒径 PB 胶乳,高分子附聚剂的适宜用量占待附聚胶乳的 0.8%。

采用不同用量的高分子附聚剂对 271.2 nm 粒径的 PB 胶乳进行附聚,结果如表 2 所示。

表 2 高分子附聚剂用量对 PB 胶乳粒径的影响

项 目	高分子附聚剂质量分数/%			
	0.25	0.35	0.45	0.55
附聚后胶乳粒径/nm	291.3	322.5	342.1	少量析出

从表 2 可看出,随着高分子附聚剂用量的增加,胶乳粒径也逐渐增大;当增加到 0.55% 时已经有少量析出。对于 271.2 nm 粒径的 PB 胶乳,高分子附聚剂的适宜用量占待附聚胶乳的 0.35%。

(2) 电解质对附聚的影响

适量电解质的加入可有效地增大附聚后胶乳的

粒径,同时起到稳定胶乳体系的作用,过量加入则压迫乳胶粒的双电层而使乳液的稳定性下降,甚至发生胶乳粒子的撞合而造成凝聚或破乳^[2],实验选用 NaOH 作为电解质考察其对附聚的影响。图 2 示出电解质用量对 PB 胶乳粒径的影响。

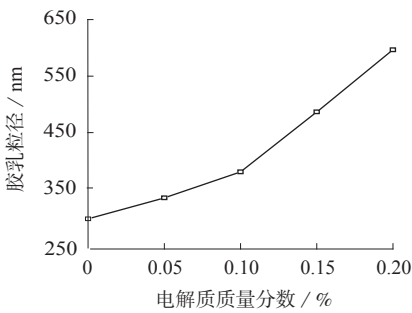


图 2 电解质用量对 PB 胶乳粒径的影响

从图 2 可以看出,随着电解质用量的增加,附聚后胶乳的粒径增大,说明适量的电解质可以增大胶乳粒子尺寸。当电解质质量分数大于 0.05% 时,附聚后胶乳粒径增大的趋势更加显著,但同时会造成胶乳不稳定,析出凝聚物,甚至完全破乳。因此,适量的电解质用量一般为干胶的 0.05%。

(3) 附聚工艺的控制

适度的搅拌有利于附聚,实验研究发现,在滴加附聚剂过程中,提高搅拌速度可将附聚剂均匀地分散在待附聚胶乳中,避免局部附聚剂浓度过大,所得到的胶乳粒子尺寸分散性小。附聚剂滴加完毕后,减慢搅拌速度可避免胶乳絮凝。图 3 示出附聚时间对 PB 胶乳粒径的影响。

从图 3 可以看出,加入附聚剂后,附聚作用进行得很快,胶乳粒子在 0.5 h 后基本附聚完全。再继续延长搅拌时间,胶乳粒子增长不明显,但有助于使胶乳粒子呈球形,从而胶乳的放置稳定性提高,也利于接枝。因此附聚时间一般为 1 h。

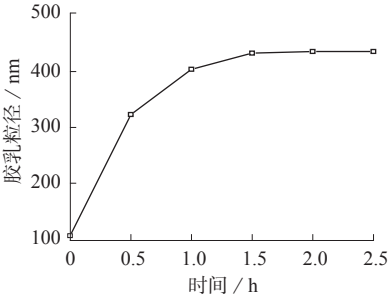


图 3 附聚时间对 PB 胶乳粒径的影响

2.3 ABS 胶乳的制备

采用 271.2 nm 粒径的 PB 胶乳进行附聚放大成粒径为 322.5 nm 的附聚后胶乳,与苯乙烯、丙烯

腈和各种助剂进行接枝聚合,制备 ABS 胶乳。采用传统配方和工艺制备出 ABS 胶乳 1,在传统配方和工艺基础上加入第三单体甲基丙烯酸甲酯,制备出 ABS 胶乳 2,其性能见表 3。

表 3 ABS 胶乳性能表

项 目	ABS 胶乳 1	ABS 胶乳 2
粒径/nm	352.2	348.8
总固物/%	45.6	45.3

2.4 高抗冲 ABS 树脂的性能

(1)不同 ABS 胶乳对 ABS 树脂性能的影响

考察不同 ABS 胶乳对 ABS 树脂主要性能的影响,结果见表 4。

表 4 ABS 胶乳对 ABS 树脂性能的影响

项 目	ABS1	ABS2	ABS3	ABS4	ABS5
所用接枝胶乳 ¹⁾	ABS 胶乳 1	ABS 胶乳 2	ABS 胶乳 3	ABS 胶乳 4	ABS 胶乳 5
PB 胶乳粒径/mm	322.5	322.5	291.3	271.2	295.6
冲击强度/kJ·m ⁻²	31.22	39.69	27.39	23.13	25.81
维卡软化点/℃	101.5	101.5	102.0	102.0	101.8
拉伸强度/MPa	48.3	48.9	47.1	48.0	48.3
弯曲强度/MPa	67.7	67.5	67.4	67.2	67.7
MFR/ g·(10min) ⁻¹	17.75	12.11	13.51	14.12	13.12
硬度	103.2	104.9	103.6	103.2	103.6

注:1)ABS 胶乳 3 是采用 271.2 nm 粒径的 PB 胶乳进行附聚放大为 291.3 nm 的 PB 胶乳,进而接枝制备的;ABS 胶乳 4 是采用 271.2 nm 粒径的 PB 胶乳直接接枝制备的;ABS 胶乳 5 是采用 99.3 nm 粒径的 PB 胶乳附聚放大为 295.6 nm 的 PB 胶乳,再接枝制备的。

从表 4 可看出,随着 PB 胶乳粒径的增大,ABS 树脂的冲击强度随之增大;ABS 树脂 3 的冲击强度比 ABS 树脂 5 的冲击强度要高,说明采用较大粒径 PB 胶乳附聚后制备的 ABS 树脂的冲击强度要高,这是因为制备 ABS 树脂的基础胶乳中小粒径粒子较少。从表 4 还可看出,ABS 树脂 2 的冲击强度最高,说明在接枝聚合中加入第三单体可有效提高 ABS 树脂的冲击强度。

(2)不同橡胶含量对 ABS 树脂性能的影响

考察不同橡胶含量对最终 ABS 树脂 MFR 和冲击强度的的影响,结果见图 4 图 5。

从图 4、图 5 可看出,随着橡胶含量的增加,ABS 树脂的冲击强度呈升高趋势,MFR 则下降。采用调节 ABS 树脂橡胶含量的方法制备的 ABS 树脂综合性能较差。

(3)润滑剂对 ABS 树脂性能的影响

添加适当的润滑剂,可以改善树脂的加工性能。ABS 树脂生产中采用的润滑剂主要有 3 种:S-32、

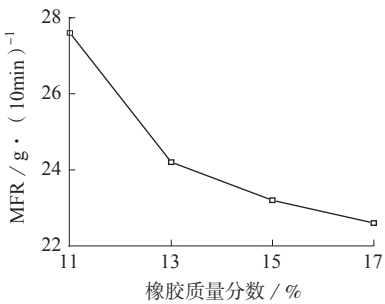


图 4 不同橡胶含量对 ABS 树脂 MFR 的影响

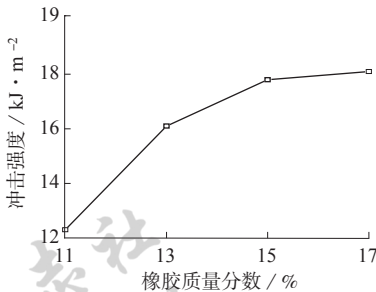


图 5 不同橡胶含量对 ABS 树脂冲击强度的影响

S-40、S-50,它们能改善主原料的相容性,对 ABS 树脂的物理性能和加工性能起着重要作用。S-50 对 ABS 性能的影响见表 5。

表 5 S-50 对 ABS 树脂性能的影响

项 目	S-50 质量分数/%	
	0	0.01
冲击强度/kJ·m ⁻²	18.58	22.59
MFR/g·(10min) ⁻¹	30.28	31.48
弯曲强度/MPa	67.2	66.4
拉伸强度/MPa	46.5	45.7

从表 5 可看出,加入 S-50 后冲击强度明显提高,其余指标相差不大。要得到冲击性能优异的 ABS 树脂需加入一定量的 S-50。

3 结论

(1)采用高分子附聚剂可对小粒径 PB 胶乳和较大粒径 PB 胶乳进行粒径放大。

(2)电解质可有效增大附聚后胶乳的粒径,同时起到稳定胶体体系的作用。

(3)适度的搅拌及控制搅拌和滴加时间能增大胶乳尺寸,改善胶乳形态,提高胶乳稳定性。

(4)在接枝聚合中加入第三单体可有效提高 ABS 树脂的冲击强度。

(5)橡胶含量的增加,使 ABS 树脂的冲击强度呈升高趋势,但使 MFR 下降。

(6)加入 S-50 后可明显提高 ABS 树脂的冲击强度。

参考文献

[1] 张留成. 胶乳附聚工艺的进展[J]. 弹性体,1992(2):48-51.

[2] 胡金生,曹同玉,刘庆普.乳液聚合[M].北京:化学工业出版社,1987:327-331.

PREPARATION OF ABS WITH HIGH IMPACT STRENGTH BY AGGLOMERATING METHOD

Zhai Yunfang¹, Mu Ruijuan², Liang Tao¹, Li Jing¹, Li Huaining¹

(1. Lanzhou Petrochemical Research Center, Petrochemical Research Institute, PetroChina, Lanzhou 730060, China;

2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Northwest Normal University, Lanzhou 730070, China)

ABSTRACT The preparation of ABS with high impact strength by agglomerating method was studied. The effects of the agglomerating process on the particle size of poly-butadiene latex were investigated. Via the above-mentioned research work, the optimal preparations conditions of ABS with high impact strength was obtained.

KEYWORDS ABS, poly-butadiene latex, agglomerating, particle size, high impact strength

港企 70 亿在闽建聚丙烯项目

香港景程国际控股集团控股的中国软包装集团,日前投资 70 亿元(人民币)于福建福清江阴工业区动工建设中景 80 万 t 聚丙烯项目。

香港景城国际控股有限公司董事局主席翁声锦表示,中国软包装集团投建 150 亿元建设福清石化科技园,中景 80 万 t 聚丙烯项目作为其中重点项目之一,已由中国石油化工集团进行了项目论证、可行性研究及技术转让等,预计于 2013 年 6 月建成投产,产值料达 120 亿元,拉动下游产业链 100 亿元。

作为配套,下一步计划在福建江阴港建设一个 5 万 t 液体化工码头和年冷藏贮运丙烷丙烯 100 t 吨罐区。

据了解,中国软包装集团规划在华东、华中、华西、华北和东北五大区域分别布局生产基地,达到降低物流成本的目的。

(中塑网)

普立万无卤阻燃弹性体 OnFlex HFFR 300 系列

新增三个产品等级

日前,普立万吉力士热塑性弹性体部门推出了三大全新等级的 OnFlex HFFR 300 无卤阻燃热塑性弹性体产品。这些新等级产品将进入那些需要在不使用卤素和邻苯二甲酸酯的情况下实现阻燃性能和卓越外观的应用领域,从而给消费电子产品及家电行业的原始设备制造商提供更广阔的商机。

OnFlex HFFR 300 系列隶属于吉力士 OnFlex HFFR 热塑性弹性体产品平台,该平台包括五大产品组合,主要有 OnFlex HFFR 500 系列、OnFlex HFFR 400 系列、OnFlex HFFR 300 系列、OnFlex HFFR 200 系列和 OnFlex HFFR 100 系列。对于消费电子产品和电器用电源线、附件连接线、连接器、插头和护套制造商而言,OnFlex HFFR 300 产品系列可替代传统柔性电线材料,提供卓越的加工性,同时性能优越,外形美观,满足欧盟和 VDE 标准、UL 对柔性电线阻燃性的严格规定和其它国际标准。

其中,OnFlex HFFR 360-0185 和 OnFlex 361-0190 是用于制造连接器、插头、垫圈、密封圈和护套应力防护的注塑级材料;OnFlex 360-0185 材料的目标应用是满足 UL 94V-0 等级,而 OnFlex 361-0190 则是专门针对 UL94 HB 等级的材料;OnFlex HFFR 315-01 是挤出级材料,主要应用于需要

软性外被和柔性的带状线缆、护套和绝缘层,该材料可满足 UL 1581 VW-1 等级。上述三个产品等级都可满足 TO-SCA、REACH 和 RoHS 要求。

(工塑)

普立万向医疗保健行业推介

WithStand™ Antimicrobial 抗菌技术

普立万公司在 2011 国际橡塑展上展出 WithStand™ 抗菌技术。这一添加剂技术为第一、二、三类医疗器械、医药包装以及其它卫生保健和健康相关的应用提供了各种抗菌方案。

普立万全球医疗保健市场总监 Larry Johnson 说,WithStand™ Antimicrobial 抗菌技术提供了一种安全、有效、耐用的内嵌式解决方案,有助于限制医疗器械、医院设备和其它医疗保健产品中塑料部件表面的微生物生长。

普立万的 WithStand™ 解决方案包括帮助客户选择添加剂的种类和添加比,工艺流程、产品和标准的界定,以及效能测试。这些服务有助于缩短客户产品的上市时间,保证需要抗菌保护的产品的质量水准。

作为普立万医疗保健类产品家族中的一颗明星,WithStand™ 抗菌技术为从热塑性特种工程塑料到聚氯乙烯和热塑性弹性体等不同种类的树脂提供卓越性能,有效对抗医疗保健环境下的细菌侵害(会引发医院内感染)和其它问题。

(工塑)

欧委会宣布将在塑料中禁用镉

根据欧洲委员会颁布的新法,从 2011 年 12 月起将在塑料类和珠宝类产品中禁用镉。

欧委会说,镉是对水生环境有毒的致癌物质。禁用镉有助于保护消费者健康和减少环境污染。该禁令将作为欧洲 REACH 指令(化学品注册、评估、授权和限制)的修正案被通过。

据欧委会称,在塑料中禁用镉将能促进 PVC 回收和再生。

欧委会在一份声明中说:“考虑到 PVC 是一种可被多次回收再利用的有价值的材料,因此新法允许在不危及公众健康或环境的数量有限的建筑产品中重复使用含有少量镉的再生 PVC。”

新禁令还禁止在珠宝和用来连接不同材料的铜焊棒中使用镉。

(工塑)