

ABS 合金的改性研究

谈敦礼 辛国萍 牛承祥 赵 燕

(中国石油兰州化工研究中心, 兰州 730060)

摘要 研究了(丙烯腈/丁二烯/苯乙烯)共聚物(ABS)接枝粉对 ABS/聚氯乙烯(PVC)和 ABS/聚碳酸酯(PC)合金冲击性能的影响,同时采用[丙烯腈/苯乙烯/*N*-苯基马来酞亚胺(NPMI)]三元共聚物增加 ABS/PC 合金的韧性。结果表明,ABS 接枝粉对 ABS/PVC 合金的冲击性能具有明显的提高作用,而且同时接枝甲基丙烯酸甲酯(MMA)后对 ABS/PC 合金的冲击性能也有较大程度的提高作用;(丙烯腈/苯乙烯/NPMI)三元共聚物对 ABS/PC 合金具有明显的增韧作用。

关键词 (丙烯腈/丁二烯/苯乙烯)共聚物 聚氯乙烯 聚碳酸酯 合金 冲击性能 增韧

(丙烯腈/丁二烯/苯乙烯)共聚物(ABS)的特征是表面光泽性好,具有韧性和刚性相均衡的优良力学性能,且成型性好,因此日常生活中很多制品都采用 ABS 树脂^[1]。ABS 树脂是由三种单体聚合而产生的两相三元共聚物,一个是(丙烯腈/苯乙烯)共聚物(AS)的连续相,另一个是聚丁二烯橡胶分散相。

在具体的应用中如果把作为 ABS 树脂中橡胶成分的聚丁二烯变更为其它的橡胶成分后,树脂的结构就发生了变化,从而实现了进一步改善 ABS 树脂性能的目的。

另外也可以通过改变母体 AS 树脂的组成来进行相对于聚合而言更为简单快速而实用的 ABS 树脂改性或合金化。笔者利用 ABS 树脂的这一特点,研究了 ABS 接枝粉等改性聚合物对 ABS 合金的增韧应用。

1 实验部分

1.1 原材料

ABS 树脂:301W,通用型,兰州石化公司合成橡胶厂;

聚氯乙烯(PVC):S-700,齐鲁石化公司;

悬浮聚合 AS:APH,兰州石化公司合成橡胶厂;

本体聚合 AS:HF,兰州石化公司合成橡胶厂;

聚碳酸酯(PC):3208,德国 Bayer 公司;

N-苯基马来酞亚胺(NPMI):纯度 $\geq 97\%$,兰州石化公司;

ABS 配合物:ABS1,ABS2,自制;

增容剂:含丙烯腈共聚物,自制;

ABS 接枝粉(聚丁二烯接枝 AS):聚丁二烯含量分别为 70%、75%、60%、50%,分别简称为高胶粉、中胶粉、低胶粉,自制。

1.2 仪器、设备

双螺杆挤出机:ZSE-34 型,德国莱斯公司;

高速混合器:GRH-100 型,红旗塑料机械厂;

注塑机:SZ-68/40 型,柳州塑料机械厂;

冲击试验仪:XJU-5.5 型,承德金建检测仪器有限公司;

熔体流动速率(MFR)仪:SW0556 型,德国 Haake 公司;

热变形温度(HDT)测试仪:MP3 型,意大利 ATS FAAR 公司;

万能材料试验机:Instron 型,美国 Instron 公司。

1.3 试样制备

(1) ABS 合金

在 ABS/PVC 合金实验中,考虑到可连续性工业化生产,笔者通过实验对工艺进行了简化,直接将 PVC 热稳定剂和适量的润滑剂与 ABS 接枝粉及 ABS 树脂等一并加入混合器中高速掺混,然后用双螺杆挤出机挤出造粒并注塑标准试样。ABS/PC 合金的制备与上类同,只不过在共混挤出前要对相关原料进行干燥,否则实验结果与现象会出现很大的偏差。

(2) ABS 配合物

(丙烯腈/苯乙烯/NPMI)三元共聚物:采用悬浮聚合法制备。

ABS1:由工业生产用 ABS 接枝粉、APH 及(丙烯腈/苯乙烯/NPMI)三元共聚物按通用 ABS 树脂配方制备。

ABS2:由聚丁二烯胶乳接枝丙烯腈和苯乙烯的同时接枝了甲基丙烯酸甲酯(MMA)的 ABS 接枝粉、

APH 或 HF 制备,胶含量控制在 13% 左右。

1.4 性能测试

- 缺口冲击强度按 ASTM D256 测试;
- 拉伸性能按 ASTM D638 测试, 拉伸速率为 10 mm/min;
- 弯曲性能按 ASTM D790 测试;
- MFR 按 ASTM D1238 测试;
- HDT 按 ASTM D648 测试。

2 结果与讨论

2.1 高 PVC 含量时 ABS 接枝粉的增韧效果

在 ABS/PVC 合金中,ABS 接枝粉的增韧作用是比较突出的^[2], 因此在实际加工应用中, 当耐热性要求不是特别苛刻而对阻燃性有要求时, 进一步提高合金中 PVC 的含量不仅可以有效地降低成本, 同时也会获得性能上的优势, 其结果见表 1。

表 1 高 PVC 含量时 ABS 接枝粉的增韧效果

PVC / 份	ABS 树脂 / 份	高胶粉 / 份	缺口冲击强度 / J · m ⁻¹	拉伸强度 / MPa	断裂伸长率 / %	HDT / °C
70	22	8	640	44.3	43	60
70	20	10	765	40.7	49	60
70	19	11	806	40.3	57	63
70	18	12	908	40.4	58	62
70	17	13	984	39.8	70	63

由表 1 可以看出, 当降低 ABS 树脂的含量时, 随高胶粉含量的增加,ABS/PVC 合金的拉伸强度基本保持不变, 断裂伸长率增大, 缺口冲击强度得到了明显的提高, 这是除氯化聚乙烯(PE-C) 以外, 其它常用增韧材料所无法达到的^[2]。

2.2 ABS 接枝粉直接与 PVC 共混挤出时合金的性能

从理论上讲, 粉末状的 ABS 接枝粉与粉末状的 PVC 共混的均匀性要比粒状 ABS 树脂与 PVC 共混的均匀性要好。但实际合金的性能并不完全取决于物理加工过程。对此笔者进行了试验, 其测试结果见表 2。

表 2 ABS 接枝粉直接改性 PVC 时合金的性能

PVC / 份	高胶粉 / 份	缺口冲击强度 / J · m ⁻¹	拉伸强度 / MPa	断裂伸长率 / %	HDT / °C	MFR / g · (10 min) ⁻¹
90	10	669	43.9	44	64	0.05
87.5	12.5	491	42.9	55	62	<0.08
85	15	106	44.1	10	62	0.09
82.5	17.5	78	45.3	10	60	0.13

从表 2 可以看出, 当用 ABS 接枝粉直接改性 PVC 时, 随着高胶粉含量的增加, ABS/PVC 合金的缺口冲击强度不断降低。虽然在高胶粉含量较低时合金的缺口冲击强度并不低, 但从应用角度来看, 存

在两个明显的缺点: 一是 MFR 太低, 流动性不好; 二是挤出时料条表面有毛刺, 不光滑。为了解决这个问题, 笔者用 AS 作为增容剂^[3], 克服了上述缺点并实现了 ABS/PVC 合金的实用化。具体测试结果见表 3。

表 3 AS 作增容剂时 ABS/PVC 合金的性能

PVC / 份	APH / 份	HF / 份	高胶粉 / 份	中胶粉 / 份	低胶粉 / 份	缺口冲击强度 / J · m ⁻¹	拉伸强度 / MPa	弯曲强度 / MPa	MFR / g · (10 min) ⁻¹
50		27.5	22.5			600.0	38.1	50.47	1.2
50		30			20	556.3	36.5	52.50	1.3
50	30				20	518.8	38.4	47.53	1.6
50	10	20			20	518.8	36.5	50.60	1.4
50		25		25		578.8	37.9	54.94	1.4

从表 3 可以看出, 添加 AS 后, ABS/PVC 合金的流动性明显增强, 且含不同胶含量的 ABS 接枝粉的合金的缺口冲击强度由于相容性的增加都能达到 500 J/m 以上, 完全可以满足实用化的要求^[4]。

2.3 ABS 接枝粉及三元共聚物在 ABS/PC 合金中的作用

由于 PC 与 AS 有一定的相容性, 尤其是丙烯腈含量合适时, ABS/PC 合金的性能会达到一个最佳值^[5-6]。因此可以根据需要对构成 ABS 树脂的接枝粉及树脂相的组成进行改性和重组来实现 ABS/PC 合金性能的提高。具体结果见表 4。

表 4 不同 ABS 组成时 ABS/PC 合金的性能

PC / 份	ABS1 / 份	ABS2 / 份	增容剂 / 份	缺口冲击强度 / J · m ⁻¹	拉伸强度 / MPa	弯曲强度 / MPa	弯曲弹性模量 / MPa
30	70			414.1	46.8	73.3	2559
50	50			659.4	53.4	77.5	2689
70	30			720.3	54.1	81.7	2837
40		60		451.5	50.8	72.2	2392
50		50		407.8	53.6	85.0	2832
70		30		380.3	56.2	87.3	2960
50	50		5	847.6	55.4	79.2	2652
50	50		6	934.4			
50	50		10	921.9			

注: 通用 ABS/PC(30/70) 合金的缺口冲击强度为 305 J/m。

从表 4 可以看出, 由普通 ABS 接枝粉与(丙烯腈/苯乙烯/NPMI) 三元共聚物等组成的 ABS1 与 PC 共混后, 合金的缺口冲击强度明显优于通用 ABS/PC 合金, 而且随 PC 含量的提高而增加。使用了含接枝 MMA 的 ABS 接枝粉的 ABS2 时, 其与 PC 共混所得合金的缺口冲击强度随 PC 含量的提高而有所下降, 这可能是由于 MMA 含量的减少导致相容程度降低或相容界面减少所致。使用 ABS1 后, ABS/PC 合金的缺口冲击强度显著提高; 当含(丙烯腈/苯乙烯/NPMI) 三元共聚物的 ABS1 为 50 份时, 添加

自制的增容剂后,合金的缺口冲击强度进一步提高,并存在一个极大值,说明该增容剂明显起到了进一步增容的作用。

3 结论

(1) 不同胶含量的 ABS 接枝粉均对 ABS/PVC 合金有明显的增韧作用。而且不同胶含量的 ABS 接枝粉改性增韧作用差异不大。

(2) 用 ABS 接枝粉直接改性 PVC 时,使用 AS 作增容剂既可以大幅度提高 ABS/PVC 合金的冲击性能,也可以增大合金的流动性,实现材料的实用化。

(3) 添加(丙烯腈/苯乙烯/NPMI)三元共聚物后,ABS/PC 合金的冲击性能明显增加,而且继续添加少量的增容剂后,ABS/PC 合金的冲击性能得到进一步改善。

参考文献

- [1] 小原,道男.2006 年日本プラスチック産業の展望——ABS 樹脂[J].プラスチック,2006,57(1):47-52.
- [2] 谈敦礼,张庆国.丙丁苯树脂-丙烯腈-丁二烯-苯乙烯接枝粉的加工应用技术[J].石油化工,2005,34(增刊):647-649.
- [3] Paul D R, Kim J H, Barlow J W. Interactions in SMA(styrene/maleic anhydride)-SAN(styrene/acrylonitrile) blends[J]. Journal of Polymer Science(Part B): Polymer Physics, 1989, 27(2): 223-244.
- [4] 金鼎铭,谈敦礼.汽车用 ABS/PVC 密封条的开发[J].石化技术与应用,2003,21(5):330-332.
- [5] Keitz J D, Barlow J W, Paul D R. Polycarbonate blends with styrene/acrylonitrile copolymers[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1984, 29(10): 3131-3145.
- [6] Willett J L, Wool R P. Strength of incompatible amorphous polymer interfaces[J]. Macromolecules, 1993, 26(20): 5336-5349.

RESEARCH ON MODIFICATION OF THE ABS ALLOY

Tan Dunli, Xin Guoping, Niu Chengxiang, Zhao Yan

(Lanzhou Petrochemical Research Center of Petrochina, Lanzhou 730060, China)

ABSTRACT The effect of grafted ABS powder on impact resistance of ABS/PVC and ABS/PC alloy was investigated. Acrylonitrile/styrene/*N*-phenylmaleimide copolymer(SMIA) was used in the ABS/PC alloy materials as a modification agent. The result showed that the ductility of ABS/PVC alloy is clearly improved when grafted ABS powder was added in, and the toughness of ABS/PC alloy was also clearly improved when SMIA and modified ABS powder was added in.

KEYWORDS acrylonitrile/butadiene/styrene copolymer, polyvinyl chloride, polycarbonate, alloy, impact property, toughening

多家跨国塑料企业瞄准亚洲航空市场

即便在全球经济萎缩的大环境下,由于预期今后 20 年亚洲航空市场仍将稳固发展,一些塑料企业纷纷来亚洲寻找机遇。

在 2009 年 9 月 8 日~10 日在香港召开的亚洲航天航空设备与技术展上,来自美国、日本和香港的多家企业都有意打开亚太市场或进一步加强在航空供应链中的地位。

美国飞机制造商波音公司在本次展会上说,今后 5、6 年里,亚太地区有望赶超北美成为世界最大的飞机市场,且在今后 20 年内该地区的飞机购买量将位居全球之首,将占到世界总购买量的 36%。

这一前景对美国片材挤出商 KydexLLC 公司产生了很大的吸引力,该公司近年来一直在拓展飞机业务。

Kydex 公司 2008 年的全球飞机业务萎缩了 30%~40%,由此可见作为其主要客户的西方飞机部件制造商在销售上的大幅缩水。即便如此,该公司仍预期其专有的片材产品将在中国和其他亚洲国家获得增长。

这在一定程度上是因为只有少数几种塑料材料能满足全球最大的两家商用飞机制造商即美国波音公司和欧洲的空客公司在火焰、烟雾和毒性上的要求,而目前全世界各大航空公司,包括亚洲所用的绝大多数飞机都是由这两家

公司生产的。

Kydex 公司总部位于美国宾西法尼亚 Bloomsburg,其生产的材料被用来制成座椅、食品服务手推车和其它机舱部件所用的热塑性零件。该公司主要供应一等舱和贵宾座椅,这使其销售得到了保障,在这类应用中,保持座椅颜色与航空公司品牌颜色的完全匹配是至关重要的。

参加本次航展的另一家美国公司——塑料餐具生产商 SabertCorp 公司说,他们想看看是否有机会用更高档的金属化塑料餐具来取代目前飞机上所用的不锈钢餐具。

Sabert 公司建在广东中山的工厂的营销经理 CrystalWu 说:我们相信我们可帮助航空公司为飞机减重,同时减少对燃料的消耗。所以我们认为在这方面有潜力可挖。”

本次航展还吸引了一家由小型公司组成的名为 Manten-Project 的日本联合企业,他们有志于进入航空市场,注塑商兼金属加工商 Shonan Design Co. Ltd. 公司就是其中之一。

总部位于日本神奈川的 Shonan 公司现有五台注塑机,由于汽车和电子行业的普遍衰退,其 2007 年销售总额也萎缩了 30%,所以该公司开始将目光瞄准了航空这一新市场。Shonan 公司相信,他们曾为高性能的 F1 赛车供应过零部件,还生产过概念车和新型消费电子的样件,这些经验与技能将为他们打开新市场助一臂之力。(中聚网)