

(苯乙烯/*N*-苯基马来酰亚胺)共聚物 改性 ABS 树脂的耐热性能研究

沈 峰¹ 杨 阳¹ 汪家宝² 韩 琛² 沈玉海² 吴锡忠² 崔益华¹

(1. 南京航空航天大学材料科学与技术学院, 南京 210016; 2. 南京金杉汽车工程塑料有限责任公司, 南京 210029)

摘要 采用苯乙烯(St)和 *N*-苯基马来酰亚胺(NPMI)通过溶液共聚法制得(St/NPMI)共聚物。将(St/NPMI)共聚物和(丙烯腈/丁二烯/苯乙烯)共聚物(ABS)胶粉分别与 ABS 树脂进行熔融共混后挤出、切粒。结果表明,与 ABS 胶粉相比,(St/NPMI)共聚物能较好地提高 ABS 树脂的维卡热变形温度。

关键词 (丙烯腈/丁二烯/苯乙烯)共聚物 (苯乙烯/*N*-苯基马来酰亚胺)共聚物 耐热性能

(丙烯腈/丁二烯/苯乙烯)共聚物(ABS)具有良好的力学性能、耐化学药品性和优良的加工性能,而且收缩率小、吸水性低,是一种综合性能十分优良的工程塑料^[1-3],广泛应用于电子元器件、办公用品、汽车和建筑等领域^[4-5]。但 ABS 属于非晶态聚合物,且大分子主链中刚性基团少,在高于 100℃ 的情况下,其刚性和硬度均较低。而汽车仪表板、格栅等要求所用 ABS 树脂具有较好的耐热性。此外,电热电子元器件、发热家电外壳等所用 ABS 树脂要求其具有耐热和较高的冲击性能,因此,开发耐热型 ABS 树脂十分必要。

现有 ABS 树脂的耐热改性方法主要有 3 种:①无机填充法。J. M. Yeh 等^[6]通过熔融插层法制得 ABS/纳米有机蒙脱土复合材料,并研究了纳米有机蒙脱土含量对 ABS 树脂热稳定性的影响。结果表明,改性 ABS 树脂具有较高的强度、模量和耐热性能,但冲击强度低,表面光泽度差。②化学改性接枝法。采用 α -甲基苯乙烯部分取代苯乙烯(St)制得(α -甲基苯乙烯/丙烯腈)共聚物或(α -甲基苯乙烯/苯乙烯/丙烯腈)共聚物,再与顺丁橡胶乳液接枝生产耐热 ABS 树脂。其优点是成本较低,缺点是耐热温度提高幅度不大,流动性下降。③物理共混法。将耐热温度高的树脂与 ABS 树脂共混。J. D. Nam 等^[7]将聚苯硫醚(PPS)与 ABS 树脂共混制备了耐热 ABS 合金。这种方法提高了 ABS 树脂的耐热温度和冲击性能,但流动性下降,成本提高。马来酰亚胺,特别是 *N*-苯基马来酰亚胺(NPMI)^[8-9]分子链上含有能阻碍链段内旋的五元环结构,所以利用其改性的 ABS 树脂具有较高的硬度和热稳定性。V. Rony 等^[10]发现 NPMI 的加入能提高 ABS 的耐热温度,但是 NPMI 与 ABS 基体的相容性欠佳。

笔者先将 NPMI 与 St 进行溶液聚合,然后将所

得的(St/NPMI)共聚物与 ABS 树脂进行熔融共混。该方法利用(St/NPMI)共聚物中 St 组分与 ABS 中 St 组分的相似相容性,使得具有耐热改性功能的 NPMI 能与 ABS 基体具有良好的相容性,以此来提高 ABS 树脂的耐热性能。

1 实验部分

1.1 原材料

NPMI:工业纯,武汉志晟科技有限公司;

St:化学纯,南京奥佳化工有限公司;

ABS 树脂:750A,中国石油大庆石油化工总厂;

ABS 胶粉:PA-757K,镇江奇美化工有限公司。

1.2 仪器、设备

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪:Nicolet Nexus 670 型,美国尼高力公司;

双螺杆挤出机:SHJ-36 型,南京诚盟化工机械有限公司;

注塑机:HTF86 $\times$ 1 型,宁波海天集团股份有限公司;

高混机:SHR-10A 型,张家港市亿利机械有限公司;

维卡软化、负荷热变形温度测定仪:SWB-300D 型,上海思尔达科学仪器有限公司;

微机电子万能试验机:CMT4303 型,深圳市新三思试验设备有限公司;

简支梁冲击试验机:XJ5-5 型,承德市加大仪器有限公司;

扫描电子显微镜(SEM):Fei Quanta200 型,荷兰 Fei 公司。

1.3 试样制备

(1) (St/NPMI)共聚物的制备

首先在配有搅拌器、冷凝管和温度计的四口烧瓶中加入物质的量之比为1:1的St和NPMI,然后向其中加入占单体总量1%的引发剂过氧化苯甲酰(BPO)。控制搅拌速度为480 r/min,并缓慢升温至80℃,当溶液中出现白色浑浊后,继续搅拌4 h,过滤,将滤出物放入真空烘箱干燥至恒重,得(St/NPMI)共聚物。

(2) 改性ABS树脂试样的制备

将干燥后的(St/NPMI)共聚物、ABS胶粉分别与ABS树脂按不同比例加入高混机中高速混合20 min,然后加入双螺杆挤出机中共混挤出,挤出料经水冷却后切粒、干燥,挤出机各段温度分别为190、200、220、220℃,机头温度230℃,主机转速1000 r/min,喂料转速300 r/min。

将干燥后的粒料用注塑机注射成型为标准试样,注塑机各段温度分别为200、220、230、230℃,喷嘴温度245℃,模具温度80℃。

1.4 性能测试

维卡热变形温度按DIN 53460B-1976测试;

拉伸强度按DIN 53454-1975测试;

简支梁冲击强度按DIN 53453-1975测试;

将试样断口喷金3 min,用SEM观察断口微观形貌并拍照,加速电压为20 kV。

2 结果与讨论

2.1 (St/NPMI)共聚物的FTIR分析

图1示出NPMI、(St/NPMI)共聚物的FTIR谱图。由图1可知,在NPMI的FTIR谱图中,其中1180、1710 cm^{-1} 处是C—N、C=O的伸缩振动吸收峰。在(St/NPMI)共聚物的FTIR谱图中,1454、1498 cm^{-1} 处是苯环上的C—H伸缩振动吸收峰。通过对比可以发现,(St/NPMI)共聚物在1600 cm^{-1} 处的吸收峰明显减弱,该峰是烯烃C=C的伸缩振动吸收峰,表明NPMI的双键发生了断裂,其化学反应机理如图2所示。

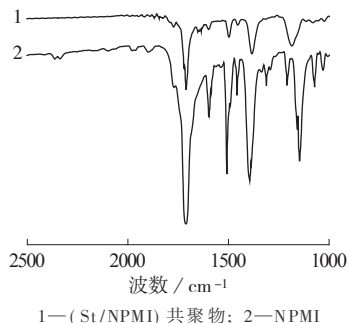


图1 NPMI和(St/NPMI)共聚物的FTIR谱图

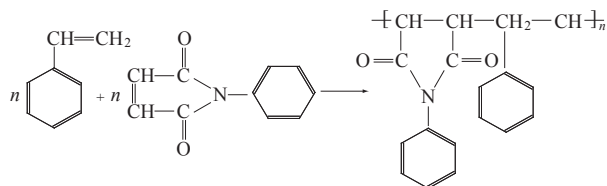


图2 St、NPMI的共聚反应式

2.2 (St/NPMI)共聚物、ABS胶粉用量对ABS树脂维卡热变形温度的影响

图3示出(St/NPMI)共聚物、ABS胶粉用量对ABS树脂维卡热变形温度的影响。由图3可以看出,ABS胶粉、(St/NPMI)共聚物均能显著提高ABS树脂的维卡热变形温度,且(St/NPMI)共聚物的耐热改性效果优于ABS胶粉。当(St/NPMI)共聚物的质量分数小于20%时,热变形温度随(St/NPMI)共聚物用量的增加而快速升高;继续增加(St/NPMI)共聚物的含量,热变形温度变化不再明显。当(St/NPMI)共聚物的质量分数为35%时,ABS树脂的维卡热变形温度从原来的94.5℃上升到104.5℃。主要是因为NPMI具有刚性的五元环结构,温度升高时,它能够在一定程度上阻碍ABS树脂分子链的旋转,宏观上表现为耐热变形能力的提高^[11]。而当(St/NPMI)共聚物用量达到一定程度时,ABS树脂基体的连续性遭到了一定程度的破坏,表现为热变形温度不再提高。

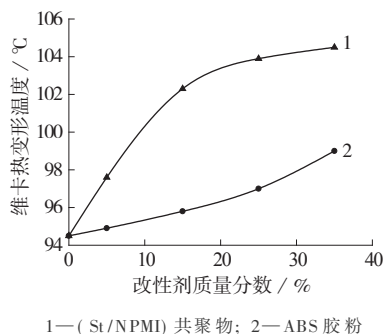


图3 (St/NPMI)共聚物、ABS胶粉用量对ABS树脂维卡热变形温度的影响

2.3 (St/NPMI)共聚物、ABS胶粉用量对ABS树脂力学性能的影响

图4示出(St/NPMI)共聚物、ABS胶粉用量对ABS树脂拉伸强度的影响。从图4可以看出,少量(St/NPMI)共聚物的加入能使ABS树脂的拉伸强度得到很大提高。当此共聚物的质量分数为17%时,ABS树脂的拉伸强度从55.1 MPa提高到64.1 MPa,提高了16.3%。再继续增加(St/NPMI)共聚物的用量,ABS树脂的拉伸强度则出现较大幅度的下

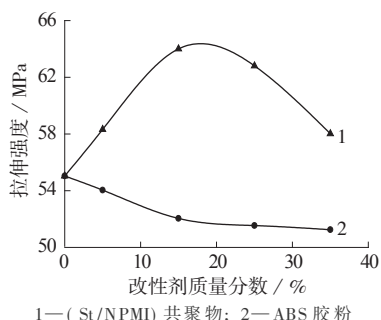


图 4 (St/NPMI) 共聚物、ABS 胶粉用量对 ABS 树脂拉伸强度的影响

降。而 ABS 胶粉的加入则使 ABS 树脂的拉伸强度始终呈下降趋势。分子断裂理论认为, 材料的断裂是一个松弛过程, 宏观断裂是微观化学键断裂的热活化过程。(St/NPMI) 共聚物中的羰基和氮苯基都具有极性, 它们之间相互吸引, 提高了大分子中化学键断裂所需的活化能, 宏观上表现为拉伸强度的提高^[11], 而过量 (St/NPMI) 共聚物的加入由于影响了基体的连续性且本身分子质量偏小, 从而使得拉伸强度下降。

图 5 示出 (St/NPMI) 共聚物、ABS 胶粉用量对 ABS 树脂冲击强度的影响。由图 5 可以看出, (St/NPMI) 共聚物使得 ABS 树脂的冲击强度下降, 当 (St/NPMI) 共聚物质量分数超过 15% 以后, 冲击强度的下降趋势更加明显。这是因为 (St/NPMI) 共聚物中的羰基和氮苯基具有一定的极性, 且整个取代基团体积大, 具有较大的空间位阻, 当材料内部发生应变时, 分子链通过移动和旋转来传递和吸收冲击能的方式受到阻碍, 宏观上表现为冲击强度的下降^[11]。ABS 胶粉的加入能提高 ABS 树脂的冲击强度, 随着 ABS 胶粉用量的增加, ABS 树脂的冲击强度基本维持在 20 MPa。这是由于胶粉中含有丁二烯成分, 其共轭双键对冲击能有较好的吸收作用。

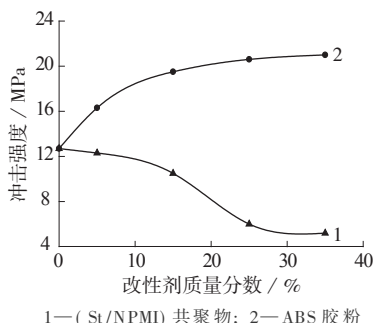
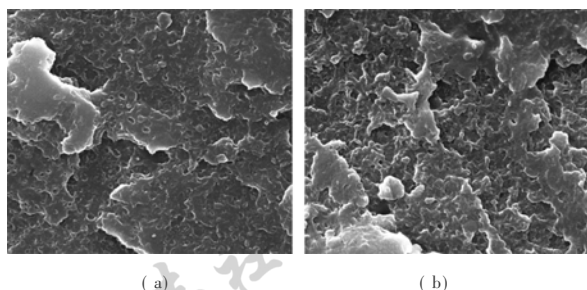


图 5 (St/NPMI) 共聚物、ABS 胶粉用量对 ABS 树脂冲击强度的影响

2.4 (St/NPMI) 共聚物、ABS 胶粉改性 ABS 树脂的断口形貌

图 6 示出 (St/NPMI) 共聚物、ABS 胶粉改性

ABS 树脂试样冲击断口的 SEM 照片。由图 6 可见, (St/NPMI) 共聚物改性 ABS 树脂的断面比较光滑, 裂纹的扩展没有遇到大的阻碍, 故呈现脆性断裂特征。而 ABS 胶粉改性 ABS 树脂的断面粗糙, 裂纹扩展需要更大的应力, 故冲击强度明显高于前者。(St/NPMI) 共聚物、ABS 胶粉与 ABS 树脂基体之间均无明显的相分离界面, 表明两者与树脂基体之间均具有良好的相容性。



a—(St/NPMI) 共聚物改性 ABS 树脂; b—ABS 胶粉改性 ABS 树脂

图 6 (St/NPMI) 共聚物、ABS 胶粉改性 ABS 树脂试样冲击断口的 SEM 照片

3 结论

(1) 采用 St 和 NPMI 通过溶液共聚得到了 (St/NPMI) 共聚物。

(2) (St/NPMI) 共聚物的加入使得 ABS 树脂的拉伸强度先提高后下降, 冲击强度下降, (St/NPMI) 共聚物的质量分数以 17% 为宜。

(3) (St/NPMI) 共聚物与 ABS 树脂的界面结合较好, ABS 树脂基体的连续性较好, 相分布比较均匀。

参考文献

- [1] 陆书来, 罗丽宏, 孟庆丰. ABS 树脂现状分析及其发展对策 [J]. 弹性体, 2003, 13(6): 67-69.
- [2] 林志勇, 张欣颖, 付偷, 等. ABS 树脂国内市场回顾与展望 [J]. 弹性体, 2007, 17(2): 81-85.
- [3] 黄立本, 张立基, 赵旭涛. ABS 树脂及其应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2001: 1-12.
- [4] 赵素玲. 浅析我国 ABS 树脂行业发展现状 [J]. 辽宁化工, 2005, 34(1): 27-32.
- [5] 杜国强. 塑料工业手册: 苯乙烯系树脂 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 10.
- [6] Yeh J M, Chen C L, Huang C C, et al. Effect of organoclay on the thermal stability, mechanical strength and surface wettability of injection-molded ABS-clay nanocomposite materials prepared by melt intercalation [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 99(4): 1576-1582.
- [7] Nam J D, Kim J Y, Lee S J, et al. Morphology and thermal properties of PPS/ABS blend systems [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2003, 87(4): 661-665.

- [8] Lu Y B, Sun W L, Shen Z Q. Copolymerization of *N*-phenylmaleimide with styrene by rare earth coordination catalyst[J]. European Polymer Journal, 2002, 38(7): 1 275 - 1 279.
- [9] Liu GuoDong, Li XiuCuo, Zhang LiuCheng, et al. Thermal analysis of solution copolymers of styrene with *N*-phenylmaleimide[J].

Journal of Applied Polymer Science, 2002, 83(2): 417 - 422.

- [10] Rony V, Doin R P, Ceraso J M. Modern styrenic polymer[M]. USA: The Dow Chemical Company, 2004.
- [11] 金日光, 华幼卿. 高分子物理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 194 - 198.

RESEARCH ON HEAT-RESISTANCE OF ABS RESIN BY (STYRENE /*N*-PHENYLMALIMIDE) COPOLYMER

Shen Feng¹, Yang Yang¹, Wang Jiabao², Han Chen², Shen Yuehai², Wu Xizhong², Cui Yihua¹

(1. College of Materials Science and Technology, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China;

2. Nanjing Jinshan Automobile Engineering Plastics Co. Ltd., Nanjing 210029, China)

ABSTRACT (Styrene/*N*-phenylmaleimide) copolymer (St/NPMI) was prepared by *N*-phenylmaleimide and styrene in ethanol. (Acrylonitrile/butadiene/styrene) copolymer (ABS) rubber powder and St/NPMI were used to prepare the heat-resistance ABS composites separately. heat-resistance measurement indicated that St/NPMI could increase the Vicat softening point of the composites better than ABS rubber powder.

KEYWORDS ABS, St/NPMI, heat-resistance

商务部提醒石化业增强应对能力

金融危机以来,我国石油和化工行业频频遭遇贸易摩擦。商务部产业损害调查局局长杨益建议石化产业加大运用救济措施力度,对国外贸易保护主义行为予以有力的反制。同时要密切跟踪产业发展趋势,建立贸易损害和磋商机制,以维护产业安全。

据介绍,金融危机以来,世贸组织成员频繁使用贸易救济措施保护本国产业,我国石油和化工产业依然是贸易救济调查的重灾区。石化同类产品常在多国连续发案,反倾销调查常常成为跨国公司在各国打击我国出口产品的手段之一。

同时,日本、韩国以及欧美一些大公司试图通过倾销手段打进我国市场,因此,石化行业也是我国对外发起反倾销调查最多的行业。2008年6月至2009年11月,我国共启动29起反倾销调查,其中针对石化产品的有22起。然而,与发达国家相比,我国石化企业运用贸易救济调查手段的能力还存在差距。在我国对石化产品提起的反倾销调查中,申诉企业大多是国有大中型企业,而中小企业、民营企业应诉反倾销调查的案件数鲜少。在1997年至今年11月我国对石化产品提起的42起反倾销调查中,申诉企业中包括中石油、中石化及其分公司的案件数为14起,蓝星集团6起。

杨益认为,为减少贸易摩擦和由此带来的伤害,维护产业安全,石化行业需要做好以下工作:一是要加大运用贸易救济措施维护石油和化工行业产业安全的工作力度,对国外滥用贸易救济措施的保护主义行为予以有力的反制;二是要建立石油和化工行业重点敏感商品贸易损害和磋商机制,充分发挥石油和化工行业产业安全数据库功能,提早发现石油和化工产品贸易异常状况,制定切实可行的预警、预控和磋商方案,积极化解可能的贸易摩擦;三是要跟踪评估石油和化工行业涉案产业及其上下游产业的发展状况和趋势,调整和完善相关配套政策措施,促进整个产业健康发展;四是要

充分发挥各级各类石油和化工行业组织的产业代言人作用,加强民间对话和磋商,积极化解贸易摩擦。(慧聪)

中国工程塑料工业协会聚酰胺专业委员会

二届二次会议在上海召开

中国工程塑料工业协会聚酰胺专业委员会二届二次会议于2009年11月24日在上海召开。平顶山神马工程塑料有限责任公司、广东新会美达锦纶股份有限公司、中国石化巴陵石化公司、浙江俊尔新材料有限公司、南京聚隆科技股份有限公司、中国科学院化学研究所、郑州大学、清华大学等主任单位代表参加了会议,中国工程塑料工业协会秘书长郑垠、中平能化集团常务副总经理、尼龙事业部董事长马源应邀出席了本次会议。会议由聚酰胺专委会主任张电子主持。

与会代表首先认真听取了2009年聚酰胺专委会工作总结汇报,审议讨论了2010年工作计划。在肯定2009年聚酰胺专委会工作的同时,确定了2010年聚酰胺专委会工作要点:①充分发挥专委会行业协调职能,深化聚酰胺行业各单位间的协作和技术交流,为行业发展做好服务。②围绕制定聚酰胺行业标准做尝试性工作,力争有所突破。③积极推进"中国尼龙产业技术创新战略联盟"建设工作。④承办好2010年9月份在平顶山召开的中国汽车工程学会汽车非金属材料分会第四届年会,促进国产聚酰胺材料在汽车上应用。⑤壮大专委会队伍,提升聚酰胺专委会行业影响力。

会议围绕"战略联盟,和谐发展,提升产业凝聚力"进行了讨论。与会代表一致认为,我国聚酰胺产业要实现可持续发展,需要建立一个优势互补、密切协作、产学研结合、利益共享、风险共担、相对稳定的产学研科技创新战略联合体。纷纷表示赞同"中国尼龙产业技术创新战略联盟"建设,并积极要求加入战略联盟。根据大家的意见,专委会决定在中国工程塑料工业协会的指导下,本着公平、公开、对等的原则,拟定战略联盟建设方案,全面启动战略联盟建设工作。

(垣)