

本体法合成 ABS 中引发剂对产品性能的影响

吴 宇 樊 洁 丛日新 郑红兵

(中国石油兰州化工研究中心,兰州 730060)

摘要 采用本体法合成了(丙烯腈/丁二烯/苯乙烯)共聚物(ABS),探讨了引发剂活性及用量对产品性能的影响。结果表明,在撤热和设备条件允许的前提下,使用高活性的引发剂体系及适当提高引发剂的用量有利于提高本体 ABS 的综合性能。

关键词 本体法 (丙烯腈/丁二烯/苯乙烯)共聚物 引发剂 活性

(丙烯腈/丁二烯/苯乙烯)共聚物(ABS)树脂具有复杂的两相结构,聚丁二烯橡胶(顺丁橡胶)是分散相,(苯乙烯/丙烯腈)共聚物(SAN)作为基体树脂是连续相,橡胶以颗粒状分散在基体树脂中。由于橡胶颗粒的存在,使 ABS 树脂具有优异的力学性能,尤其是抗冲击性能较 SAN 树脂提高几倍甚至几十倍。

连续本体法合成 ABS 以较低的成本及环境友好性而成为未来 ABS 合成技术发展的方向。合适的引发剂体系对本体 ABS 产品的性能具有至关重要的作用,而目前未见专门对本体 ABS 制备中引发剂体系的研究报道。笔者探讨了不同活性的引发剂及其用量对本体 ABS 产品性能的影响。

1 实验部分

1.1 原材料

丙烯腈、苯乙烯:聚合级,中国石化北京燕化石油化工有限公司;

顺丁橡胶:BR9004,顺式结构的质量分数大于 95%,中国石化北京燕化石油化工有限公司;

硫醇:纯度大于等于 95%,美国菲利普斯石油公司;

乙苯、丁酮:兰州石化公司;

过氧化特戊酸特戊酯(引发剂 A):无色透明油状液体,兰州助剂厂;

过氧化-2-乙基己酸特戊酯(引发剂 B):无色透明油状液体,兰州助剂厂;

过氧化新癸酸叔丁酯(引发剂 C):无色透明油状液体,兰州助剂厂。

1.2 装置及仪器

合成装置:兰州化工研究中心的连续本体 ABS 小试装置,该装置由 3 个连续反应釜组成,每釜均有计量泵,均可进料,并采用 DCS 控制,具有很高的反应控制能力;

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;

拉力试验机:LJ500 型,中国微型试验机厂;

维卡软化点温度测定仪: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。

1.3 试样制备

(1) 胶液制备

将顺丁橡胶切碎后投入苯乙烯中,于混合罐中搅拌直至橡胶完全溶解。向橡胶的苯乙烯溶液中依次加入丙烯腈、乙苯、丁酮,持续搅拌至体系成为均相。

(2) 助剂制备

将引发剂溶解于乙苯备用,硫醇、复合抗氧剂溶解于丁酮备用。

(3) 聚合反应

向反应釜 I 中连续加入丙烯腈、苯乙烯混合溶液,同时调节装置各项工艺参数,聚合反应开始。待工艺参数稳定后向 I 釜内按设定流量连续加入胶液及引发剂溶液,硫醇、复合抗氧剂溶液由 II 釜连续加入。跟踪 I 釜排料口及 III 釜排料口固含量变化,III 釜排料口固含量达到 50% 以上时切换物料至挤出机,经脱挥、水冷、造粒可得本体 ABS 树脂产品。

1.4 性能测试

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。

2 结果与讨论

引发剂 A、B、C 的理化性能见表 1。

表 1 引发剂 A、B、C 的理化性能

引发剂	活性氧含量 / %	半衰期温度 / °C			$A^{(1)} / \text{s}^{-1}$	$E_a^{(2)} / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
		0.1 h	1.0 h	10 h		
A	5.08	108	86	67	1.49×10^{14}	118.9
B	5.37	91	72	54	6.77×10^{14}	116.8
C	5.94	80	60	42	1.38×10^{14}	108.3

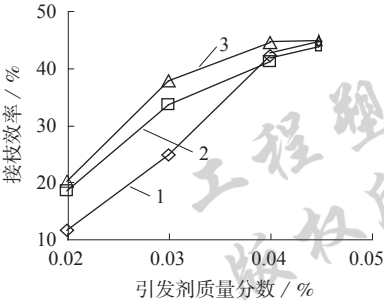
注: 1) 分解速率常数; 2) 活化能。

引发剂最主要的特性是分解速率, 可用半衰期 ($t_{1/2}$) 来表示, 即在某一特定温度下将引发剂分子分解 50% 所需要的时间。 $t_{1/2}$ 可用 Arrhenius 方程计算得出:

$$t_{1/2} = \frac{1}{A} \ln 2 \times e^{(E_a / RT)} = \frac{0.693}{A} e^{(E_a / RT)} \quad (1)$$

2.1 引发剂对接枝效率的影响

采用不同引发剂合成 ABS 树脂, 并测量 I 釜的接枝效率, 接枝效率定义为接枝到橡胶分子上的 SAN 与 ABS 树脂中 SAN 总量之比, 引发剂对接枝效率的影响如图 1 所示。



1—引发剂 A; 2—引发剂 B; 3—引发剂 C

图 1 引发剂对接枝效率的影响

由图 1 可以看出, 3 种引发剂用量较大时, 接枝效率均较高。在丁二烯的乳液接枝过程中, 接枝效率几乎不受引发剂浓度的影响^[1], 但在本体聚合过程中, 由于引发剂受到溶剂笼蔽效应的作用, 适度增加引发剂用量将有助于提高接枝效率。较高的接枝效率可以使得 ABS 中橡胶粒子中包藏的 SAN 含量增加, 并增强橡胶粒子与基体 SAN 树脂的界面强度, 这对于提高 ABS 的冲击及拉伸等性能至关重要。从图 1 还可以看出, 引发剂用量较大时, 引发剂种类对 I 釜接枝效率的影响减小。但较大量的引发剂会使得 I 釜反应过快, 生成的热量过多, 对设备的撤热能力要求更高。同时引发剂分解较快会使得引发剂在局部分解不均匀, 对搅拌的要求更高。

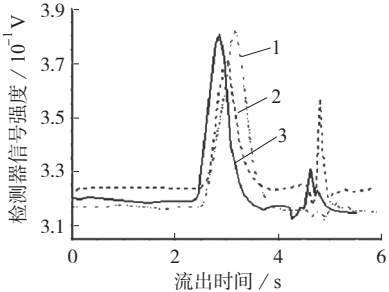
2.2 引发剂对基体 SAN 相对分子质量的影响

引发剂活性较低或是用量较大, 会使得 I 釜中引发剂残余量较多, 影响后继反应中 SAN 的生成。表 2 示出不同引发剂在 I 釜内的残留量。

表 2 不同引发剂在 I 釜内的残留量

引发剂	$t_{1/2} (85\text{ }^{\circ}\text{C}) / \text{min}$	1.5 ~2 h 后釜内残留量 / %
A	124	51.0 ~61.0
B	17.6	0.89 ~2.90
C	5.40	2.04×10^{-5} ~ 9.59×10^{-4}

由表 2 可以看出, 在现有工艺条件下, 引发剂 A 在接枝反应末期存在大量残留 (超过 50%), 因此会有大量引发剂进入 II 釜, 由于 II 釜主要用于相转变和形成基体 SAN, 在引发剂大量存在条件下会造成 SAN 相对分子质量下降, 对 ABS 的硬度及冲击性能都有削弱作用。反观引发剂 B, 在接枝反应末期进入 II 釜的引发剂最高为初始浓度的 2.9%, 即至少有超过 97% 的引发剂在橡胶接枝过程中被消耗。引发剂 C 在接枝反应末期基本完全消耗, 只有痕量引发剂进入 II 釜。因此, 引发剂 C 一方面可使橡胶接枝更为充分, 降低橡胶与基体树脂的界面张力, 另一方面也有利于在 II 釜中合成相对分子质量较高的基体树脂。上述两方面对于提高 ABS 的冲击性能都是有利的。



1—引发剂 A; 2—引发剂 B; 3—引发剂 C

图 2 使用 3 种引发剂合成的 ABS 中 SAN 的 GPC 谱图

图 2 为使用 3 种引发剂合成的 ABS 中 SAN 的 GPC 谱图。图 2 中流出时间越长, 说明相对分子质量越小, 用 A、B、C 3 种引发剂引发合成的 ABS 中 SAN 的相对分子质量是依次增大的, 即引发剂活性越高, SAN 的相对分子质量越大。基体 SAN 的相对分子质量影响 ABS 的冲击强度、加工性能、耐化学药品性等, 相对分子质量增大会使这些性能增强^[2]。ABS 的熔融粘度、抗拉蠕变及疲劳特性也与基体 SAN 的相对分子质量有着密切的关系^[3]。控制基体树脂相对分子质量主要通过引发剂与相对分子质量调节剂协同完成, 考虑到相对分子质量调节剂会使基体树脂相对分子质量降低, 应使用让基体相对分子质量尽量高的引发剂。

2.3 引发剂对 ABS 产品性能的影响

在其它条件相同条件下, 固定引发剂质量分数

均为 0.04%, 考察不同引发剂对 ABS 性能的影响, 结果如表 3 所示。

表 3 不同引发剂对 ABS 性能的影响

引发剂	I 釜内固含量 /%	悬臂梁冲击强度 /J · m ⁻¹	拉伸强度 /MPa	弯曲强度 /MPa	维卡软化点 /℃
A	19.40	100.3	36.80	57.10	96.00
B	21.60	130.7	37.50	58.60	98.00
C	24.20	146.7	38.70	65.30	103.0

由表 3 可以看出, 引发剂活性越强, 使得 I 釜的接枝反应程度越高, 进而固含量也越高, 过高的固含量对于设备要求较高, 易使系统压力过高。同时, 使用高活性引发剂的产品, 冲击强度明显高于使用低活性引发剂的产品, 这是因为高活性引发剂使得橡胶的接枝效果好。而使用高活性引发剂的产品比使用低活性引发剂在其它性能如拉伸强度、静弯曲强度、维卡软化点等方面略有提高, 是因为高活性引发剂对 SAN 相对分子质量的影响较小的缘故。

综上可知, 在具有足够的撤热和搅拌条件下, 用引发剂 C 生产的本体 ABS 接枝效率最高, 且基体

SAN 的相对分子质量最高, ABS 产品具有最好的力学性能。

3 结论

- (1) 在设备条件允许情况下, 适当提高引发剂的用量有利于提高接枝效率, 进而提高 ABS 的性能。
- (2) 在撤热及搅拌条件允许的情况下, 高活性的引发剂有利于本体 ABS 接枝效率的提高, 以及基体 SAN 相对分子质量的提高, 对 ABS 产品性能的提高有利。

参考文献

[1] 张明耀, 左良, 徐新锋, 等. PB-g-SAN 弹性体的合成及其对 SAN 树脂的增韧[J]. 东北大学学报: 自然科学版, 2003, 24 (10): 919 - 922.

[2] 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: 109 - 110.

[3] 谭志勇, 张明耀, 杨海东, 等. SAN 树脂相对分子量的连续变化对 ABS 树脂力学性能的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2004, 20 (2): 122 - 129.

EFFECT OF INITIATOR ON PRORERTIES OF BULK ABS

Wu Yu, Fan Jie, Cong Rixin, Zheng Hongbing

(Lanzhou Petrochemical Research Center, PechoChina, Lanzhou 730060, China)

ABSTRACT ABS was synthesized by bulk polymerization. The effects of initiators reactivity and using quantity on the performance of product were discussed. The results showed that using of highly active initiator system and raising the quantity of initiator appropriately were favorable to improving the entirely performance of bulk ABS on the condition of that heat removing and equipment condition were supported.

KEYWORDS bulk polymerization, ABS, initiator, reactivity

青岛山塑研制成功 PVC 木塑结皮发泡板材生产线

青岛山塑挤出设备有限公司自主研发的国内首套具有国际先进水平的环保型聚氯乙烯(PVC)木塑结皮发泡板材生产线, 日前获得成功并发给用户。该设备的研发符合国家产业政策, 填补了国内空白, 其制品是一种高科技绿色环保产品, 可广泛应用于车船内饰业、家具业、室内装饰业、包装业以及木质房屋建筑业, 具有良好的社会、经济和环境效益。

目前用于室内装修及家具制作等方面的各种人造板不少含有甲醛成分, 该公司抓住这一市场机遇, 自主研发推出了环保型 PVC 木塑结皮发泡板材生产线。该生产线配置科学, 高效节能, 可实现连续稳定生产, 属于国家扶持的节能减排新项目。该设备生产出的 PVC 木塑结皮发泡板采用专利技术, 配方独特科学, 成本低, 质量高, 经有关行业部门检测, 其不仅平整光滑, 无毒、无味、环保、卫生、阻燃, 而且防水、防冻、防火、防腐、防潮、防霉、防震、防白蚁, 不吸水, 色泽长久不变, 不易老化, 质地轻, 储运、施工方便, 同时还具有隔音、吸音、隔热、保温等优点。该 PVC 木塑结皮发泡板材主要成

分是农村每年产生的大量秸秆资源和废弃的边角木粉、碎木, 使其具有良好的钢度和韧性, 可像木材一样进行不同形式的加工, 不变形, 防龟裂, 属车船内饰业、家具业、室内装饰业、包装业以及木质房屋建筑业的绿色环保板材。(茂)

帝斯曼工程塑料宣布在中国建立新研发基地

帝斯曼工程塑料宣布计划在上海建立一个材料研究与汽车应用开发中心。帝斯曼工程塑料一直高度关注中国市场的发展。帝斯曼已在其位于江苏省江阴市的生产基地设立了一家研发中心, 负责高级材料测试和表征。上海的新研究中心也将充分利用江阴基地的卓越成果。(田)

巴斯夫宣布自 4 月 26 日起提高工程塑料价格

自 2010 年 4 月 26 日起, 巴斯夫公司将在北美地区对以下产品提价: Ultramid A, C, T (PA66, 6/66, 6/6T), 提价 0.15 美元/磅。Ultramid (PA6), 提价 0.12 美元/磅。Ultradur (PBT), Petra (PET), 提价 0.12 美元/磅。Ultraform 聚甲醛(POM), 提价 0.10 美元/磅。该公司表示, 提价是必要的, 因为原材料和添加剂的成本持续增加。(中色网)