

板材级 ABS 树脂专用聚丁二烯胶乳的研究

张东梅 李士新 蓝云飞 张 锋 史晶虹 范立成

[中国兵器工业集团辽宁华锦化工(集团)有限责任公司技术中心, 盘锦 124021]

摘要 通过小粒径胶乳合成工艺制备粒径 100 nm 左右的聚丁二烯胶乳(PBL), 然后通过附聚得到部分较大粒径 PBL, 从而获得具有双峰粒径分布的附聚胶乳, 附聚胶乳接枝后再与(苯乙烯/丙烯腈)共聚物掺混造粒制得(丙烯腈/丁二烯/苯乙烯)共聚物(ABS)。结果表明, 用该附聚 PBL 制得的 ABS 树脂具有冲击强度高、熔体流动速率低和断裂伸长率高等特点, 适于进行挤出成型, 说明该附聚 PBL 适合制备板材级 ABS 树脂。

关键词 小粒径胶乳 附聚 板材级 ABS 树脂

通过普通改性的方法制备板材级(丙烯腈/丁二烯/苯乙烯)共聚物(ABS)树脂, 在提高 ABS 某项性能的同时, 往往会降低另一项或其他几项性能, 未能达到预期目标。

辽宁华锦化工集团现有一套 5 万 t/a 的 ABS 生产装置, 其中配套的 1 万 t/a 的聚丁二烯胶乳(PBL)生产装置采用的是日本瑞翁技术。用这套 ABS 生产装置和技术可以生产高质量的注射级 ABS 树脂, 但不能生产板材级 ABS 树脂。

笔者从 PBL 聚合入手, 先合成一种小粒径胶乳, 然后利用一种高分子附聚剂进行附聚, 附聚后获得双峰粒径胶乳, 这种附聚 PBL 制得的 ABS 树脂具有熔体流动速率(MFR)低、断裂伸长率高、表面光泽好等特点, 适于挤出加工, 说明这种 PBL 适于生产板材级 ABS 树脂。

1 实验部分

1.1 主要原料

丁二烯、苯乙烯、丙烯腈、引发剂、链转移剂、活化剂、抗氧剂、凝聚剂、润滑剂等: 中国兵器工业集团辽宁华锦双兴工程塑料有限公司;

高分子附聚剂: BC-04 聚丙烯酸乳液, 沈阳新光化工厂;

乳化剂: 丹东中和化工厂。

1.2 设备及仪器

高压反应釜: 20 L, 带自动控制系统, 自制;

柱塞式计量泵: J-W 型, 杭州之江石化装备有限公司;

高压恒流泵: P200 II 型, 大连依利特分析仪器有限公司;

激光粒度仪: 90Plus 型, 美国布鲁克公司;

万能拉伸机: AGS-H 型, 日本岛津公司;

MFR 仪: 6542/000 型, 意大利 CEAST 公司;

悬臂梁冲击仪: DJF-20 型, 长春智能仪器设备有限公司;

维卡软化点分析仪: 6520 型, 意大利 CEAST 公司。

1.3 板材级 ABS 树脂制备

(1) 小粒径 PBL 的制备

常温下向高压反应釜中加入精制水、乳化剂、分子量调节剂、粒径调节剂、引发剂、丁二烯等, 搅拌, 升温至 60 ~75℃时开始反应, 反应进行 200 min 后补加乳化剂继续恒温反应, 反应釜压力降至 0.25 MPa 以下时反应结束, 得到 95 ~135 nm 的小粒径 PBL, 反应时间为 16 h, 转化率达 96% 以上。

(2) 附聚过程

将 BC-04 聚丙烯酸乳液 30 g、乳化剂 60 g 和脱盐水 240 g 混合, 搅拌均匀后制成高分子附聚乳液, 备用。

附聚在常温常压下进行^[1-2], 向附聚器内加入已制得的小粒径 PBL 2000 g, 搅拌, 再将 BC-04 聚丙烯酸乳液 330 g 在 20 ~30 min 内匀速加入到附聚器中, 然后再向附聚器中加入 NaOH 溶液, 调节 pH 为 9 ~13。附聚后 PBL 粒径可达到 300 nm, 粒径曲线呈双峰分布。

(3) 接枝聚合反应

在接枝反应聚合釜中加入附聚过程制得的附聚 PBL, 搅拌, 然后加入乳化剂、苯乙烯、丙烯腈、引发剂。升温至 55℃时, 开始连续加入苯乙烯、丙烯腈混合单体及乳化剂、引发剂、链转移剂, 并控制反应釜温度在 60 ~75℃, 反应时间为 3.5 h, 然后升温至 75℃, 恒温 30 min, 反应结束, 釜温降至 50℃卸料, 制得接枝 ABS 粉料, 转化率达 97% 以上。然后将接

枝 ABS 粉料与 SAN 进行掺混, 制得板材级 ABS 树脂。

2 结果与讨论

2.1 胶乳的粒径及其分布

在乳液接枝掺混 ABS 树脂^[3-4]的制备过程中, PBL 的合成和接枝反应是关键步骤。本研究的第一步是合成小粒径 PBL, 获得适当粒径的胶乳是胶乳附聚的基础。笔者利用该工艺制备的小粒径 PBL 的粒径为 100 nm 左右。图 1 是小粒径 PBL 的典型对数分布图。由图 1 可知, 胶乳的有效粒径为 107.2 nm, 即小粒径胶乳的粒子尺寸已控制在 95 ~135 nm 范围内。

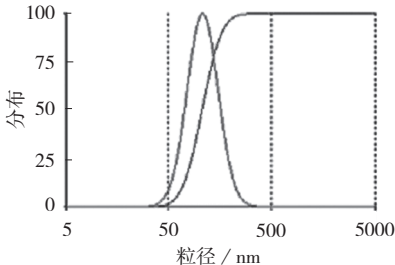


图 1 小粒径胶乳的粒径及其分布

接枝聚合物中橡胶颗粒的粒径分布及颗粒结构与大小对 ABS 树脂的物理性能影响较大^[5]。较大的橡胶颗粒有利于改善 ABS 树脂的冲击强度和加工性能, 较小橡胶颗粒的 ABS 树脂具有较高的表面光泽。大小粒径的不同配比对树脂的性能改善具有协同作用^[6], 粒径分布与内部结构不同, 制得的 ABS 树脂断裂伸长率也不同。用 BC-04 聚丙烯酸乳液进行附聚可使橡胶颗粒具备两种形态: 附聚状态和非附聚状态, 附聚后的胶乳粒子的内部结构也不同于普通胶乳。在 BC-04 聚丙烯酸乳液作用下得到部分粒径较大的胶乳, PBL 粒径呈双峰分布, 其中小粒径胶乳的体积分数为 20% ~40%, 大粒径胶乳的体积分数为 60% ~80%。利用这种胶乳合成的 ABS 树脂综合性能得到提高。附聚后的胶乳粒径及分布见图 2。

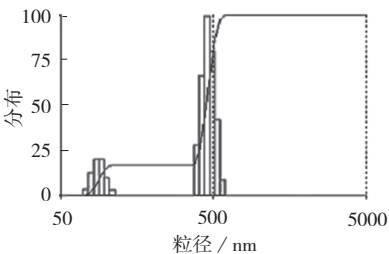


图 2 附聚后的胶乳粒径大小及其分布

由图 2 可知, 附聚后的 PBL 的有效粒径是

302.4 nm, 其中 108.3 nm 左右小粒径的体积分数为 33%, 458 nm 左右大粒径的体积分数为 67%。

2.2 用附聚胶乳制得的 ABS 树脂的性能

用附聚胶乳制得的接枝粉料与专用 SAN 掺混后, ABS 树脂含胶量在 20% 左右较为理想, ABS 树脂的综合性能可达到板材级 ABS 树脂的要求^[7]。普通胶乳与附聚胶乳合成的 ABS 树脂的性能对比见表 1。

表 1 普通胶乳与附聚胶乳合成的 ABS 树脂的性能对比

项 目	用普通胶乳制取的 ABS 树脂	用附聚胶乳制取的 ABS 树脂
冲击强度 / J · m ⁻¹	260	377
拉伸强度 / MPa	41.9	42.6
断裂伸长率 / %	30.0	69.0
弯曲强度 / MPa	60.9	60.2
弯曲弹性模量 / MPa	2155	2190
MFR / g · (10 min) ⁻¹	0.8	0.6
维卡软化温度 / °C	100.3	100.5
热变形温度 / °C	72.8	72.7

由表 1 可知, 附聚胶乳制得的 ABS 树脂在某些性能上得到了明显的提高。最明显的是断裂伸长率提高到 69.0%, 这可以使 ABS 树脂具备更好的板材加工性能, 在拉伸过程中能均匀减薄, 在拐角及凸起处不会因变薄而破裂; 其次是冲击强度的提高, 使其具有良好的韧性来应对应力变形; MFR 的降低有助于提高熔体强度, 适合挤出加工。

3 结论

(1) 在制备小粒径胶乳时, 应使 PBL 粒径控制在 95 ~135 nm 范围内。

(2) 采用 BC-04 聚丙烯酸乳液可获得一部分较大粒径的胶乳, 并使 PBL 粒径呈双峰分布, 使 ABS 树脂在几项重要指标大幅度提高的前提下, 保证了其它综合性能不受大的影响。

(3) 用这种附聚胶乳制得的 ABS 树脂断裂伸长率达到 69.0%, 可满足 ABS 板材挤出、吸塑加工需要, 特别适用于特殊制品的吸塑加工用板材。

参考文献

[1] 潘广勤. 胶乳附聚法放大聚丁二烯胶乳粒径的进展[J]. 兰化科技, 1995, 13(3): 185-188.

[2] Kidder, Kevin R. Method for preparing emulsion polymerized polybutadiene of increased particle size: US, 5294659[P]. 1994-03-15.

[3] Lee Byeongdo, Jin Dongun. Method for preparing polybutadiene latex: US, 6365669[P]. 2002-04-02.

[4] 张洪涛, 黄锦霞. 乳液聚合新技术及应用[M]. 北京: 化学工业

出版社, 2006: 9.

[5] 李晶, 王乐, 梁滔, 等. EBR 胶乳粒径控制及粒径对 ABS 树脂冲击性能的影响[J]. 塑料工业, 2007, 35(9) : 54 - 56.

[6] 张明耀, 徐新峰, 张会轩, 等. 接枝 SAN 分子量对 ABS 树脂性能和形态结构的影响[J]. 长春工业大学学报, 2001, 22(2) : 6, 8 - 12.

[7] 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, 2006: 9.

RESEARCH OF SPECIAL POLYBUTADIENE RUBBER LATEX FOR SHEET ABS RESIN

Zhang Dongmei, Li Shixin, Lan Yunfei, Zhang Feng, Shi Jinghong, Fan Licheng

[T&D Center of Liaoning Huajin Chemical (Group) Co. Ltd., CNGC, Panjin 124021, China]

ABSTRACT Polybutadiene latex(PBL) particles with diameter of about 100 nm were prepared through synthesis technology of small particle size latex, then part of large particle size were getted through agglomeration technology, and thus to gain bimodal distribution of PBL. After grafting, PBL was mixed with (styrene/acrylonitrile) copolymer and granulated to produce (acrylonitrile/butadiene/styrene) copolymer(ABS) resin. The results showed that this kind of ABS resin had high impact strength, low melt flow rate and high elongation, and it was fit for extrusion molding. The conclusion was that the PBL agglomerates was suitable for sheet ABS resin.

KEYWORDS small particle size latex, agglomeration, sheet ABS resin

关于召开“第五届国际化工制造商高峰论坛暨第三届国际汽车塑料及创新材料发展论坛”的通知

主题: 汽车塑化——绿色高性能塑料及零部件创新应用与可持续发展

由中欧化工制造商协会、联合国工业发展组织、国际化工协会联合会、欧洲化学工业委员会联合发起组织,《工程塑料应用》杂志社协办的第五届国际化工制造商高峰论坛,定于 2009 年 11 月 18 ~20 日在中国·上海淳大万丽酒店举行。300 多位来自全球的化工制造商、产业投资人及化工业界金融专家将汇聚上海,围绕新环境下的绿色制造、企业成长、新投资机会对话,论坛还将探索一套独特的绿色技术革新及合作新模式,带来创新性的解决方案。

一、会议日程及内容

1. 11 月 18 日 代表报到。
2. 11 月 19 日 上午 开幕仪式,投资人高峰论坛。
- 讨论内容:“后危机时代”——高新精细化学制造业投资变革下的产业布局。

3. 11 月 19 日 下午 欧美亚投资人(中国)合作会议,项目洽谈。

专题内容:汽车塑化——环境友好型塑料及复合材料投资机会。

合作领域:(1) 高性能塑料,特种工程塑料,高性能聚烯烃塑料,特种树脂,复合材料,环境友好材料,特种化学品,生物材料等领域;(2) 并购、参股具有发展潜力低碳技术企业、高科技风险投资项目、国家重点支持绿色高新项目等。

4. 11 月 20 日 上午 国际汽车塑料及创新材料产业发展高峰论坛。

专题讨论:汽车塑料及零部件如何绿色革新突破轻量化。

5. 11 月 20 日 下午 国际车用塑料技术应用峰会。

专题讨论:汽车高性能聚烯烃塑料及改性材料创新应用;汽车内外饰件绿色设计与聚氨酯及复合材料应用;汽车工业对车用塑料零部件的期望及塑料材料研发热点。

展示领域:特种树脂等塑料原料,助剂辅料;ABS, PE, PA, POM, PC, MPPO, PBT, HIPS, 改性 AS, 改性 PP, 改性 PVC, LCP, 塑料合金, 混合料, 复合料, 塑料制品, 特种树脂, 助剂辅料, 注塑成型设备等。

二、会议要求

参会代表务必填好参会回执(附表),速发传真或寄回《工程塑料应用》杂志社办理参会手续。请及时与我们联系:

电话: 0531 - 85878057, 85878278

传真: 0531 - 85947355, 85878057

电邮: 5947355@163.com 网址: www. epa1973. com

地址: 山东省济南市天桥区天成路 37 号 邮编: 250031

第五届国际化工制造商高峰论坛组委会

《工程塑料应用》杂志社

附表 第五届国际化工制造商高峰论坛暨第三届国际汽车塑料及创新材料发展论坛参会回执

会议代表信息	单位名称(中文)				
	单位名称(英文)				
	单位地址			邮政编码	
	网 址	☐ 境内 ☐ 境外		国 别	
	电 话		传 真	邮 箱	
	姓 名		职 务	手 机	
	姓 名		职 务	手 机	
	参会费用	第五届国际化工投资合作峰会、国际汽车塑料及创新材料发展论坛			RMB2980 / USD729

注: 请将回执发传真或寄回《工程塑料应用》杂志社