

悬浮法 PEB-g-SAN 的合成及其对 SAN 树脂的增韧作用^{*}

吴 敌¹ 王炼石¹ 蔡彤旻² 张安强¹ 曾祥斌² 朱勇平¹

(1. 华南理工大学材料科学与工程学院, 广州 510640; 2. 广州金发科技股份有限公司, 广州 510520)

摘要 以(乙烯/1-丁烯)共聚物(PEB)、苯乙烯(St)和丙烯腈(AN)为原料,采用悬浮接枝共聚法合成了(苯乙烯/丙烯腈)共聚物(SAN)接枝 PEB(PEB-g-SAN),用其与 SAN 熔融共混制备了冲击性能优异的增韧塑料 AEBS。研究了反应条件对单体转化率(CR)、接枝率(GR)、接枝效率(GE)及 AEBS 冲击性能的影响。结果表明,在适宜的聚合条件下,PEB/St-SAN 悬浮接枝体系具有较高的 CR、GE 和 GR,分别可达 94.8%、49.3% 和 38.2%。当 PEB 质量分数为 25% 时,AEBS 的缺口冲击强度高达 42.8 kJ/m²,约为纯 SAN(1.2 kJ/m²) 的 35 倍。扫描电子显微镜分析表明,增韧机理以剪切屈服为主。动态机械分析表明,在 PEB-g-SAN 接枝反应中,当 PEB 质量分数为 55%、AN 为 35% 时,其增韧的 AEBS 的两个 tan δ 峰向内靠拢程度最大,SAN 与 PEB-g-SAN 的相容性最好。

关键词 悬浮接枝共聚 PEB-g-SAN 接枝率 扫描电子显微镜 动态机械分析

(丙烯腈/丁二烯/苯乙烯)共聚物(ABS)是一种综合性能优良的耐冲击塑料。但是由于其橡胶相含有双键结构,所以其耐热性、耐候性、耐紫外光性能较差^[1],长期在户外使用时,易老化黄变,物理、力学性能急剧下降。为此,人们用双键含量很低的(乙烯/丙烯/二烯)共聚物(EPDM)代替不饱和橡胶(BR),与苯乙烯(St)及丙烯腈(AN)共单体(St-AN)接枝共聚合成了新型的耐候性(AN/EPDM/St)共聚物(AES)^[2-3]。目前国际上只有美国 Copolymer-Rubber、日本 JSR 和德国 Bayer 等几家公司生产 AES 树脂,我国尚未实现其工业化生产,需要依靠进口,因此价格昂贵^[4]。

(乙烯/1-丁烯)共聚物(PEB)是用茂金属催化剂生产的一种低结晶或非结晶的弹性体,由于分子链是饱和的,相对分子质量分布窄,因此,其具有优异的物理、力学性能和热老化性能,且其价格低于 EPDM。

用 PEB 与 St-AN 接枝共聚合成(苯乙烯/丙烯腈)共聚物(SAN)接枝 PEB(PEB-g-SAN)可以制备耐候性能更优的 AEBS 树脂,并降低生产成本。AEBS 树脂尤其适于户外使用,可替代 ABS 及 AES 用于制造汽车仪表盘、摩托车护罩、手提电话、摄像机、广告牌、行李箱等,有着广阔的应用前景。

笔者将 PEB、St-AN 进行悬浮接枝共聚合成了 PEB-g-SAN,研究反应条件对接枝共聚反应行为的影响及 PEB-g-SAN 对 SAN 树脂的增韧作用,并探讨其增韧机理。新型增韧剂 PEB-g-SAN 及其悬浮接枝共聚的合成方法未见国内外文献报道,具有自主知识产权。

1 实验部分

1.1 主要原料

St: 分析纯,用 10% 氢氧化钠溶液洗去阻聚剂,减压蒸馏备用,上海凌峰化学试剂有限公司;

AN: 分析纯,常压蒸馏,上海凌峰化学试剂有限公司;

过氧化苯甲酰(BPO): 化学纯,用乙醇重结晶,广州化学试剂厂;

PEB: 日本三井化学公司;

聚乙烯醇(PVAL)水溶液: PVAL 质量分数为 2%,自制;

SAN: 韩国锦湖石油化工株式会社。

1.2 主要设备、仪器

双辊开炼机: X(S) K2160 型,上海第一橡胶机械厂;

平板硫化机: XLB-D 型,浙江湖州宏图机械有限公司;

万能制样机: WZY-240 型,承德大华试验机有限公司;

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪: MAGNA2760 型,美国 Nicolet 公司;

场发射扫描电子显微镜(SEM): FE1530VP 型,德国 LEO 公司;

动态机械分析(DMA)仪: DMA-242 型,德国 Netzsch 公司;

悬臂梁缺口冲击强度摆锤冲击仪: B5113.300 型,德国 Zwick/Roell 公司。

^{*} 广州市科技计划重点项目(2007Z2-D0161)

收稿日期: 2009-07-11

1.3 试样制备

在装有搅拌器、温度计、水浴加热装置、冷凝管、氮气保护装置的 1000 mL 三口烧瓶中,将预定用量的 PEB 溶于溶剂中,在低速搅拌下加入按预定质量比混合的 St-AN,混合均匀后加入引发剂 BPO。10 min 后开始滴加定量的 PVAL 水溶液,在 15 min 内滴加完毕,在高速搅拌中继续滴加剩余蒸馏水,体系即变为稳定的水相悬浮聚合体系。通氮气 15 min 后升至 80℃进行悬浮接枝共聚,反应 20 h 后将体系降至室温,滤去水分回收产物,经洗涤、干燥至恒重,即得粒径约为 0.5 mm 的珠状产物 PEB-g-SAN。PEB/St-AN 悬浮体系的组成如下(质量份):(PEB + St + AN) 100 份,溶剂 80 份,水 270 份,PVAL 干固体 1 份。

将一定质量的 PEB-g-SAN 和 SAN 树脂在双辊开炼机上以辊温 160℃混炼,制得 AEBS(PEB 的质量分数为 25%),在平板硫化机上于 170℃将其压制成 4.0 mm 厚的片材,冷压成型后在万能试样机上加工成标准的缺口冲击试样。

为便于描述,对各种试剂投料比的代号及其意义作如下规定:

$$f_{AN} = \frac{\text{AN 的投料质量}}{(\text{St} + \text{AN}) \text{ 的投料质量}} \times 100\%$$

$$f_{PEB} = \frac{\text{PEB 的投料质量}}{(\text{PEB} + \text{St} + \text{AN}) \text{ 的投料质量}} \times 100\%$$

$$\text{BPO 质量分数} = \frac{\text{BPO 的投料质量}}{(\text{PEB} + \text{St} + \text{AN}) \text{ 的投料质量}} \times 100\%$$

1.4 性能测试

接枝体系的单体转化率(CR)、接枝率(GR)和接枝效率(GE)的测试方法参照参考文献[5];

FTIR 分析:将合成产物用滤纸包好后放入索氏提取器中以丙酮为溶剂抽提 48 h,除去非接枝物后热压成膜;

SEM 分析:将冲击试样的断面经真空喷金处理,用 SEM 观察其断面形貌并拍照;

DMA 分析:采用拉伸夹具,试样尺寸 15 mm × 6 mm × 1 mm,频率 5 Hz,温度范围 -80 ~ 150℃,升温速率 5℃/min;

缺口冲击强度按 GB/T 1843 - 1996 测试。

2 结果与讨论

2.1 FTIR 分析

图 1 是 PEB 与 PEB-g-SAN 抽提剩余物的 FTIR 谱图。

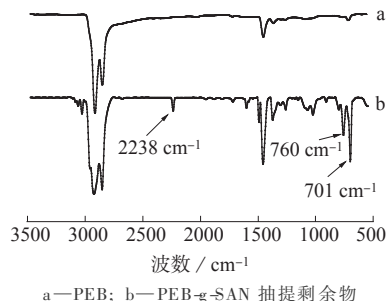


图 1 PEB 与 PEB-g-SAN 抽提剩余物的 FTIR 谱图

由图 1 可以看出,PEB-g-SAN 抽提剩余物在 2238 cm⁻¹处出现了弱的 C≡N 基团的特征伸缩振动吸收峰,在 760 cm⁻¹和 701 cm⁻¹处出现了单取代苯环的特征吸收峰,这些吸收峰在 PEB 的 FTIR 谱图上未出现。由此可以证明 PEB 分子链已接枝上 SAN 支链,即 PEB 与 St 及 AN 发生了接枝共聚反应。

2.2 PEB/St-AN 接枝聚合反应行为及对 AEBS 缺口冲击强度的影响

(1) f_{AN} 的影响

图 2 为固定 f_{PEB} 为 55% 及 BPO 质量分数为 1.0% 时, f_{AN} 对接枝共聚反应行为及 AEBS 缺口冲击强度的影响。

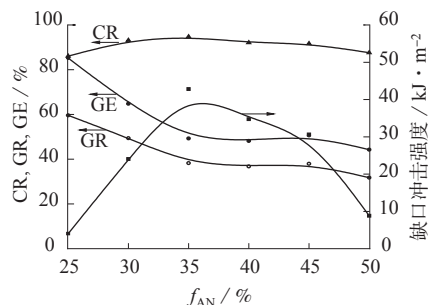


图 2 f_{AN} 对接枝反应行为及 AEBS 缺口冲击强度的影响

由图 2 可见,随着 f_{AN} 的增加,CR 先略有提高后有所降低,在 f_{AN} 为 35% 时达到最大值,为 94.8%; GR 和 GE 在 f_{AN} 为 25% ~ 35% 的范围内下降幅度较大,当 f_{AN} 大于 35% 时变化不大,当 f_{AN} 为 35% 时 GE、GR 分别为 49.3%、38.2%。原因是 AN 的聚合活性比 St 的高^[6],故在一定的 f_{AN} 范围内,CR 随着 f_{AN} 的增加而提高,而 GE 和 GR 则下降。随着 f_{AN} 的继续增加,体系粘度增大,使单体向链增长活性中心的迁移受到阻碍,另外 AN 在水中的溶解度较大,在 AN 用量大的时候溶解在水中的 AN 增多,降低了反应单体的浓度,造成 CR、GR 和 GE 略有下降。随着 f_{AN} 的增加,AEBS 的缺口冲击强度先增加后降低,在 f_{AN} 为 35% 时达到最大值。原因是产物的 g-SAN

(表示 SAN 接枝链和非接枝共聚物,下同)的极性随 AN 用量而变化,AN 用量过多或者过少均导致接枝物与 SAN 树脂相容性变差。

(2) f_{PEB} 的影响

图3为固定 f_{AN} 为 35% 及 BPO 质量分数为 1.0% 时, f_{PEB} 对接枝共聚反应行为及 AEBS 缺口冲击强度的影响。

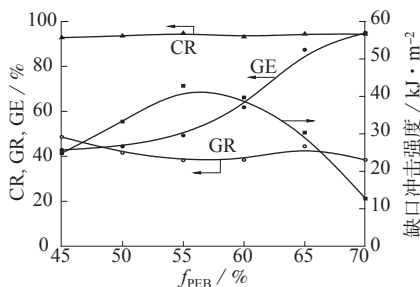


图3 f_{PEB} 对接枝共聚反应行为及 AEBS 缺口冲击强度的影响

由图3可见,随着 f_{PEB} 的增加,CR 变化不大,GE 则明显提高,GR 先略有降低,在 f_{PEB} 超过 55% 后变化不大。这是由于随着 f_{PEB} 的增加,一方面使得体系变得非常粘稠,阻碍了单体的扩散;另一方面随着 PEB 用量的增大,共单体的相对用量减少,故 GR 略有下降。由于 PEB 相对用量较大时可提供更多的接枝点,与链自由基双基终止形成非接枝共聚物相比,链自由基向 PEB 大分子链转移进行接枝反应相对较容易进行,形成接枝链所消耗的单体较多,因此 GE 随 f_{PEB} 的增加而提高。随着 f_{PEB} 的增大,AEBS 的缺口冲击强度先提高后降低,在 f_{PEB} 为 55% 时达到最大值,为 42.8 kJ/m^2 。在 f_{PEB} 较小时,所合成的 PEB-g-SAN 的 GR 较高,在熔融共混的过程中,PEB-g-SAN 与 SAN 树脂结合力过大而难以均匀分散,导致增韧效果不好,在 f_{PEB} 超过 55% 后,GR 变化不大,但由于 PEB 相对用量的增加,反应体系粘度增大,共单体分散效果不好,导致 PEB 大分子接枝反应不均匀,降低了对 SAN 树脂的增韧作用,故 AEBS 的缺口冲击强度下降。

(3) BPO 用量的影响

图4为固定 f_{AN} 为 35% 及 f_{PEB} 为 55% 时, BPO 用量对接枝共聚反应行为及 AEBS 缺口冲击强度的影响。由图4可见, BPO 质量分数在 0.4% ~1.2% 时,CR 缓慢提高,且均在 89% 以上。GR 和 GE 随着 BPO 用量的增加而略有提高,当 BPO 质量分数大于 0.6% 后其变化不大。这是因为当 BPO 用量少时,接枝体系中的链增长自由基浓度低,链增长自由基向 PEB 活性点链转移引发接枝反应的速率低,导致

GR 较低。随着 BPO 用量的增加,链增长自由基浓度提高,在 PEB 分子链活性点上发生链转移引发接枝的速率提高,故 GR、GE 均随 BPO 用量的增加而提高。当 BPO 用量进一步提高时,接枝于 PEB 分子链上的支链已经饱和,故 GR 及 GE 不再增加。随着 BPO 用量的增加,AEBS 的缺口冲击强度先缓慢增加后略有降低,在 BPO 质量分数为 1.0% 时达到最大值,为 42.8 kJ/m^2 。

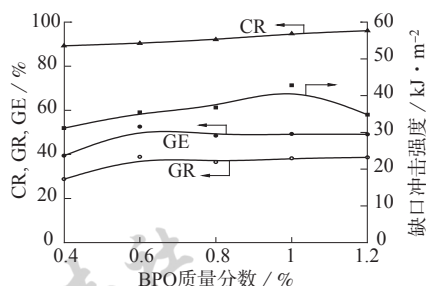
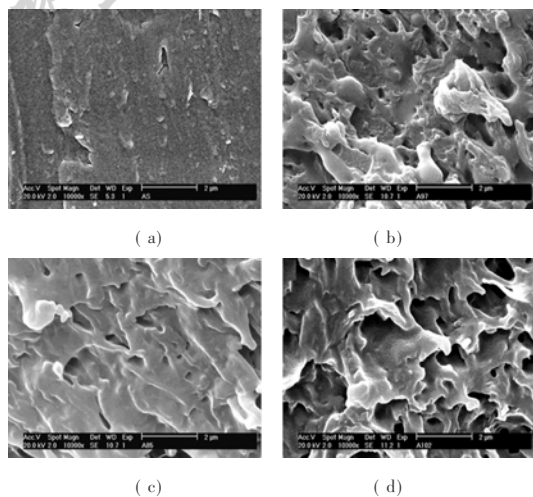


图4 BPO 用量对接枝共聚反应行为及 AEBS 缺口冲击强度的影响

2.3 SEM 分析

图5是 SAN 和 AEBS 试样冲击断面形态的 SEM 照片。



a—纯 SAN; b— f_{AN} = 25%; c— f_{AN} = 35%; d— f_{AN} = 45%

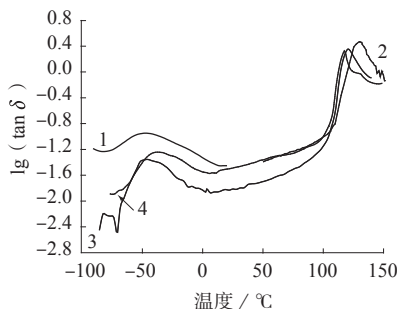
图5 SAN 和 AEBS 试样冲击断面形态的 SEM 照片 ($\times 10\,000$)

由图5a可以看出, SAN 试样的冲击断面平整,呈现典型的脆性断裂特征^[7],故耗散的冲击能很低,其缺口冲击强度仅为 1.2 kJ/m^2 。由图5b可以看出,试样断面粗糙,表面存在暴露的 PEB-g-SAN 粒子及其拔出后留下的空穴,裂纹较多、较长,且无明显塑性流动痕迹,可见其增韧机理为裂纹支化与终止兼有空穴化,属脆性断裂,故试样的缺口冲击强度低,为 4.1 kJ/m^2 。图5c显示冲击断面存在少量空穴,基体发生塑性形变,可见其增韧机理以剪切屈服为主,属韧性断裂,故其试样的缺口冲击强度高,

为 42.8 kJ/m^2 。图 5d 显示冲击断面存在较多空穴, 基体发生一定程度的塑性形变, 可见其增韧机理为剪切屈服兼有空穴化, 属韧性断裂, 故其试样的缺口冲击强度较高, 为 30.6 kJ/m^2 。

2.4 DMA 分析

图 6 和表 1 分别是固定 f_{PEB} 为 55% 时, f_{AN} 对 AEBS 力学损耗 ($\tan \delta$ - 温度曲线的影响和 f_{AN} 对 AEBS 的 PEB 相和 SAN 相的玻璃化转变温度 (T_g) 的影响。



1—PEB; 2—SAN; 3—AEBS, $f_{\text{AN}} = 25\%$; 4—AEBS, $f_{\text{AN}} = 35\%$

图 6 f_{AN} 对 AEBS 力学损耗 ($\tan \delta$ - 温度曲线的影响

表 1 f_{AN} 对 AEBS 的 PEB 相和 SAN 相的 T_g 的影响

试 样	$f_{\text{AN}} / \%$	PEB 相 $T_g / ^\circ\text{C}$	SAN 相 $T_g / ^\circ\text{C}$
SAN			121.8
PEB		-47.4	
AEBS	25	-45.7	120.6
AEBS	35	-37.5	117.7

由图 6 看出, 随着温度的升高, AEBS 的 $\tan \delta$ -温度曲线上出现了两个峰, 第一个 $\tan \delta$ 峰对应的温度为 PEB 组分的 T_g , 第二个 $\tan \delta$ 峰对应的温度为 SAN 的 T_g 。由图 6 和表 1 看出, AEBS 的两个 $\tan \delta$ 峰相对于纯 SAN 树脂和 PEB 呈现向内靠拢的趋势, 且不同 f_{AN} 的 AEBS 的两个 $\tan \delta$ 峰的靠拢程度不同。当 f_{AN} 为 25% 时, AEBS 的两个 $\tan \delta$ 峰靠近趋势不明显, 表明两相相容性不好, 故缺口冲击强度低, 仅为 4.1 kJ/m^2 ; 当 f_{AN} 为 35% 时, AEBS 的两个 $\tan \delta$ 峰最为靠近, 说明此时相容性最好, 故缺口冲击强度高达 42.8 kJ/m^2 。

3 结论

(1) PEB-St-AN 的悬浮接枝共聚的反应条件对 CR、GR 和 GE 有显著影响。反应时间为 20 h、反应温度为 80°C 、 f_{PEB} 为 55%、 f_{AN} 为 35%、BPO 质量分数为 1.0% 时, 接枝体系的 CR、GE 和 GR 分别为 94.8%、49.3% 和 38.2%。

(2) 悬浮法 PEB-g-SAN 对 SAN 树脂有显著的增韧作用, 当 AEBS 中 PEB 质量分数为 25% 时, 其缺口冲击强度为 42.8 kJ/m^2 , 约为纯 SAN 树脂缺口冲击强度 (1.2 kJ/m^2) 的 35 倍。

(3) SEM 分析表明, f_{PEB} 为 55%、 f_{AN} 为 35% 时, PEB-g-SAN 对 AEBS 的增韧机理以剪切屈服为主, 其缺口冲击强度达到最高。

(4) DMA 分析表明, 在 f_{PEB} 为 55%、 f_{AN} 为 35% 时, PEB-g-SAN 增韧的 AEBS 的两个 $\tan \delta$ 峰向内靠拢程度最大, SAN 树脂与 PEB-g-SAN 的相容性最好。

参 考 文 献

- [1] Morimoto M. Acrylonitrile-styrene copolymer grafted onto ethylene-propylene-diene terpolymer[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1981, 26: 261 - 269.
- [2] Qu Xiongwei, Shang Shunui, Liu Guodong, et al. Graft copolymerization of styrene and acrylonitrile onto EPDM[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2002, 86(2): 428 - 432.
- [3] Arrighetti S, Brancaccio A, Cesca S, et al. Method for the preparation of novel thermoplastic materials and products obtained thereby: US, 4145378[P]. 1979-03-20.
- [4] 代惊奇, 王炼石, 李银环, 等. 相反转乳液接枝合成 EPDM-g-SAN 及 AES 树脂的制备[J]. 化工新型材料, 2007, 35(4): 41 - 43.
- [5] 熊凯, 张敦福, 王炼石, 等. EPDM/MMA-St-AN 悬浮接枝共聚反应行为与 AEBS 冲击性能的研究[J]. 塑料, 2008, 37(3): 18 - 20.
- [6] Gorge Odian. Principles of polymerization[M]. 4th ed. New York: A John Wiley & Sons Inc Publication, 2004: 491.
- [7] Zeng Zhiping, Wang Lianshi, Cai Tongmin. Synthesis of high rubber styrene-EPDM-acrylonitrile graft copolymer and its toughening effect on SAN[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2004, 94: 416 - 423.

SYNTHESIS OF PEB-g-SAN BY SUSPENSION POLYMERIZATION AND THE SYNTHETIC'S TOUGHENING EFFECT ON SAN RESIN

Wu Di¹, Wang Lianshi¹, Cai Tongmin², Zhang Anqiang¹, Zeng Xiangbin², Zhu Yongping¹

(1. College of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China;

2. Guangzhou Kingfa Science and Technology Co. Ltd., Guangzhou 510520, China)

ABSTRACT PEB-g-SAN was prepared by graft copolymerization of styrene(St) and acrylonitrile(AN) onto poly(ethene-co-1-butene) (PEB) with suspension polymerization. The high impact plastics AEBS were prepared by blending PEB-g-SAN with SAN resin. The effects of the condition of suspension grafting copolymerization on monomer conversion ratio(CR), grafting ratio(GR), grafting

efficiency(GE) and the impact strength of AEBS were investigated. The results showed that CR, GR and GE were high while befitting-ly, CR, GE and GR were 94.8%, 49.3% and 38.2% respectively. Compared with the pure SAN resin(1.2 kJ/m²), the notched Izod impact strength of AEBS(42.8 kJ/m²) increased by 35 times when PEB content was 25%. SEM analysis indicated that the toughening mechanism was shear yielding. DMA analysis showed that two peaks of tan δ of AEBS drew close to each other when f_{PEB} was 55% and f_{AN} was 35%. Under this condition, SAN resin had a good compatibility with PEB-g-SAN.

KEYWORDS suspension grafting copolymerization, PEB-g-SAN, grafting ratio, SEM, DMA

鞍山君利工程塑料有限公司

鞍山君利工程塑料有限公司是股份制企业,生产以工程塑料为主的改性材料。由教授级高级工程师、中国塑料加工工业协会专家委员会专家赵文聘负责生产技术。可为用户提供增强、增韧、复合、阻燃、环保阻燃、抗静电、耐磨、塑料合金类系列改性工程塑料。公司竭诚为用户“量身订做个性化需求的产品,为客户创造价值”。公司通过 ISO9001:2000 国际质量管理体系认证。公司宗旨:信誉第一;质量第一。

欢迎新老客户前来指导、合作!

- 改性品种: PA66、PA6、PP、PE、ABS、AS、HIPS、POM、PC、PC/ABS、PBT、PET、PVC 等系列改性塑料。
- 适用行业: 家电、汽车、机械、铁路、纺织、石油化工、煤矿、农业等。

经理: 徐长旭 13604228259, xuchangxu315@163.com

总工: 赵文聘 13804910274, zhaowenpin315@163.com

地址: 辽宁省鞍山市腾鳌镇黄县 邮编: 114225

电话: 0412 - 8935903 传真: 0412 - 8935803

优惠销售 2000 ~2009 年中国工程塑料加工应用技术研讨会《论文集》及论文集光盘

中国工程塑料工业协会加工应用专委会为了配合 2000 ~2009 年先后召开的中国工程塑料加工应用技术研讨会共编辑、出版了 10 本《论文集》。其内容涉及工程塑料及通用塑料的合成与改性、加工、应用、测试、模具、设备新技术,以及文献综述、评论等,尤其突出了我国工程塑料行业发展规划、热点分析,应对 REACH、RoHS 的对策等行业规则、政策。现尚有部分《论文集》,以及应广大读者要求加工制作的论文集光盘,以优惠价格(含邮费)销售,欢迎订阅。

1. 《论文集》, 优惠价为 260 元/套, 单册价格如下:

《2009 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 351 页, 50 元/册;

《2008 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 351 页, 45 元/册;

《2007 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 343 页, 40 元/册;

《2006 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 346 页, 含中国工程塑料工业“十一五”发展规划, 35 元/册;

《2005 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 338 页, 30 元/册;

《2004 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 337 页, 25 元/册;

《2003 年塑料助剂和塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文 105 篇, 正文 373 页, 20 元/册;

《2002 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 351 页, 20 元/册;

《2001 年中国工程塑料加工及模具技术研讨会论文集》, 论文 80 篇, 正文 270 页, 20 元/册;

《2000 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 339 页, 20 元/册。

2. 论文集光盘, 优惠价为 170 元/盘。

本光盘除收录上述 10 本《论文集》的全部内容外, 还包括约 2000 人次的会议代表通讯录。

凡需购买《论文集》或论文集光盘的读者, 请尽快办理邮购手续。汇款时请注明“论文集”或“论文集光盘”。

邮局汇款

收款单位: 山东济南市 108 信箱杂志社 邮编: 250031

电话: (0531) 85878057 85878223 85878278

传真: (0531) 85947355 85878057

银行汇款

户名: 中国兵器工业集团第五三研究所

开户银行: 济南市工商银行经十一路支行

帐号: 1602001229014425546

网上订购 <http://www.epa1973.com>