

EPDM-g-MAN的合成及AEMS的冲击性能研究^{*}

刘伟涛¹ 王炼石¹ 蔡彤旻² 张安强¹ 曾祥斌²

(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 用(乙烯/丙烯/二烯)共聚物(EPDM)与甲基丙烯酸甲酯(MMA)、丙烯腈(AN)进行溶液接枝共聚合成了(EPDM/MMA/AN)接枝共聚物(EPDM-g-MAN),并将其与(苯乙烯/丙烯腈)共聚物(SAN)共混制得高抗冲耐老化黄变性能优异的EPDM-g-MAN/SAN共混物(AEMS)。研究了AN用量对不同EPDM-g-MAN接枝体系单体转化率(CR)、接枝率(GR)、接枝效率(GE)及AEMS缺口冲击强度的影响。结果发现,随着AN用量的增加,EPDM-g-MAN的CR逐渐下降;GR、GE在AN质量分数为5%时出现最大值;AEMS的缺口冲击强度均在AN质量分数为10%时出现最大值,为61.0 kJ/m²;EPDM相以条状形态构成的近连续相结构存在,径向尺寸较小的EPDM条形结构能诱发SAN基体剪切屈服,径向尺寸较大的EPDM条形结构仅能诱发基体空穴化。

关键词 接枝共聚 EPDM-g-MAN MMA SAN AEMS

(丙烯腈/丁二烯/苯乙烯)共聚物(ABS)是顺丁橡胶(BR)或丁苯橡胶(SBR)与苯乙烯(St)及丙烯腈(AN)的接枝共聚物,具有高抗冲、加工性能优良、制品表面光洁美观的优点,用途广泛^[1-3]。但由于BR或SBR大分子主链含大量易于氧化的C-C,导致ABS不耐老化黄变,其户外制品使用两年便几乎完全失去光泽并泛黄^[4]。用(苯乙烯/丙烯腈)共聚物(SAN)接枝(乙烯/丙烯/二烯)共聚物(EPDM)(EPDM-g-SAN)与SAN共混制备的EPDM-g-SAN/SAN共混物(AES)不但具有ABS的优点,而且由于EPDM的主链为饱和碳链,仅第三单体亚乙基降冰片烯单元的侧基含C-C,且第三单体单元含量少,因而具有优异的耐老化黄变性能,在户外暴露10年仍可保持高光泽度^[5]。在工业发达国家,AES已被广泛用于汽车和摩托车配件、简易房屋外墙及上盖和其它户外制品^[6]。

然而由于St为非极性单体,AN为极性单体,故AN用量较大时才能获得与SAN相容性较好的EPDM-g-SAN,导致接枝链的AN单元含量高。在高温熔融共混加工过程中,接枝链所含大量AN单元会形成高发色共轭聚亚胺结构而使AES泛黄棕色^[4]。若以极性单体甲基丙烯酸甲酯(MMA)替代St,即用EPDM与MMA、AN接枝共聚,则用少量AN便可合成出与SAN相容性较好的(EPDM/MMA/AN)接枝共聚物(EPDM-g-MAN)。由于接枝链的AN单元含量较少而不易形成高发色共轭聚亚胺结构,EPDM-g-MAN与SAN在高温熔融共混及加工制品过程中不易变色。为此,笔者利用EPDM与MMA、AN进行溶液接枝共聚反应合成了

EPDM-g-MAN,并制备了EPDM-g-MAN/SAN共混物(AEMS),研究了AEMS悬臂梁缺口冲击强度的影响因素,并分析了AEMS的微观结构与增韧机理。

1 实验部分

1.1 主要原材料

MMA、AN、正庚烷:分析纯,MMA经碱洗、水洗、无水硫酸钠干燥及减压蒸馏后冷藏备用,AN经常压蒸馏后冷藏备用,上海灵峰化学试剂有限公司;

过氧化苯甲酰(BPO):化学纯,经乙醇重结晶提纯后使用,广州化学试剂厂;

EPDM:Keltan514,第三单体亚乙基降冰片烯质量分数为8%,荷兰DSM公司;

SAN:SAN 350(AN质量分数为32%),韩国锦湖石油化学株式会社。

1.2 仪器、设备

透射电子显微镜(TEM):TECNALG12型,荷兰Philips公司;

扫描电子显微镜(SEM):FE1530VP型,德国LEO公司。

1.3 试样制备

用溶液接枝共聚法合成EPDM-g-MAN、将EPDM-g-MAN与SAN共混制备AEMS并制备相关标准试样的操作过程与文献[4]关于合成EPDM-g-SAN及制备AES的操作过程相同。

1.4 性能测试

EPDM-g-MAN接枝体系的单体转化率(CR)、接枝率(GR)和接枝效率(GE)的测试参见文献[4];

^{*} 广州市科技计划重点项目(2007Z2-D0161)

收稿日期:2008-12-20

悬臂梁缺口冲击强度按 GB/T 1843-1996 测试;

标准试样经液氮冷冻超薄切片后,用 TEM 观察相结构并拍照;

标准试样冲击断面经真空喷金处理后采用 SEM 观察断面形态并拍照。

2 结果与讨论

2.1 单体质量比对 EPDM-g-MAN 接枝共聚行为的影响

按 EPDM 单元与 (MMA/AN) 共聚物 (MAN) 单元的质量比为 45:55、50:50、55:45、60:40 和 65:35 分别制备 EPDM-g-MAN, 所得接枝体系分别标记为 1[#]、2[#]、3[#]、4[#] 和 5[#]。固定每一体系 MAN 单元的总量,考察 AN 用量 (AN 在 MAN-AN 中的质量分数) 对 CR、GR 和 GE 的影响。

(1) 对 CR 的影响

图 1 示出 AN 用量对不同 EPDM-g-MAN 接枝体系 CR 的影响。由图 1 可知,随着 AN 用量的增加,各体系的 CR 均逐渐降低。这是因为 MMA 单体的聚合活性比 AN 单体高^[7],在 MAN 单元用量不变时,随着 AN 用量的增加,MMA 用量相应减少,聚合速率随之下降,导致 CR 下降。由图 1 还可看出,在 AN 用量相同的条件下,不同接枝体系的 CR 由大至小的顺序为:2[#] > 3[#] ≈ 1[#] > 4[#] > 5[#]。

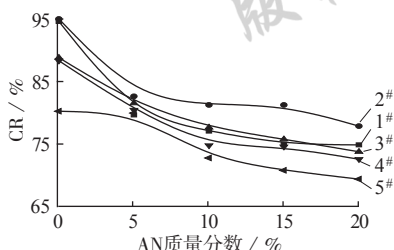


图 1 AN 用量对不同接枝体系 CR 的影响

(2) 对 GR 的影响

图 2 示出 AN 用量对不同 EPDM-g-MAN 接枝体系 GR 的影响。由图 2 可知,当 AN 质量分数小于 10% 时,随着 AN 用量的增加,不同接枝体系的 GR 均呈先提高后缓慢下降趋势,并均在 AN 质量分数为 5% 时达到最大值;当 AN 质量分数大于 10% 后,各体系的 GR 变化不明显。在 MMA 和 AN 共聚反应体系中,存在以 MMA 自由基为增长链末端和以 AN 自由基为增长链末端的两种链增长自由基,而 AN 自由基对聚合物的链转移常数比 MMA 自由基对聚合物的链转移常数大^[8],因此在 MMA 中加入 AN 后,接枝聚合体系的 GR 提高。随着强极性单体 AN 用量的继续增加,接枝链的极性增强,使产物

EPDM-g-MAN 在非极性溶剂正庚烷中的溶胀程度下降,MMA、AN 及链增长自由基向 EPDM-g-MAN 中的 EPDM 接枝活性点迁移变得困难,导致链转移接枝速率下降,故 GR 下降。由于体系的 GR 达到一定水平后才会明显影响 EPDM-g-MAN 在正庚烷中的溶胀程度,因此进一步增加 AN 的用量对 GR 的影响不大。由图 2 还可看出,在 AN 用量相同的条件下,5 个接枝体系的 GR 由大至小的顺序为:1[#] > 2[#] > 3[#] > 4[#] > 5[#]。原因是随着 EPDM 用量的增加,MMA、AN 的总用量相应减少,导致接枝链的数目及其相对分子质量下降,故 GR 下降。

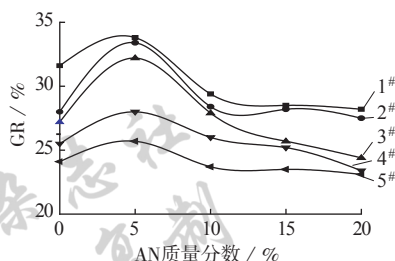


图 2 AN 用量对不同接枝体系 GR 的影响

(3) 对 GE 的影响

图 3 示出 AN 用量对不同 EPDM-g-MAN 接枝体系 GE 的影响。由图 3 可知,随着 AN 用量的增加,5 个接枝体系的 GE 均在 AN 质量分数为 5% 时出现最大值。由图 3 还可看出,在 AN 用量相同的条件下,随着 EPDM 用量的增加,5 个接枝体系的 GE 逐渐提高。这是因为增加 EPDM 的用量可以提供更多的接枝点,使体系的接枝链增多,形成的非接枝共聚物相应减少。

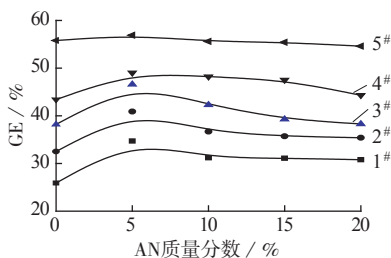


图 3 AN 用量对不同接枝体系 GE 的影响

2.2 AN 用量对 AEMS 缺口冲击强度的影响

固定 AEMS 中 EPDM 的质量分数为 25%,考察 AN 用量对 AEMS 缺口冲击强度的影响,结果见图 4。由图 4 可知,随着 AN 用量的增加,除 2[#] 体系对应的 AEMS 材料外,其它体系所得 AEMS 材料的缺口冲击强度均先升后降,并且均在 AN 质量分数为 10% 左右时出现最大值。这是因为 AN 的极性比 MMA 强,随着 AN 用量的增加,EPDM-g-MAN 的极

性增强, 当 AN 质量分数为 10% 时, EPDM-g-MAN 具有适宜的极性, 与 SAN 基体的相容性良好, 故 EPDM-g-MAN 的增韧效率高。而 2[#] 体系的 AEMS 的缺口冲击强度在 AN 质量分数为 5% ~ 20% 范围内均保持较高水平。由图 4 还可知, 在 AN 用量相同的条件下, 不同接枝体系的 EPDM-g-MAN 对 SAN 的增韧效率按由高至低的顺序为: 2[#] > 3[#] > 1[#] ≈ 4[#] > 5[#]。比较图 2 可知, EPDM-g-MAN 并非在 GR 最高时对 SAN 的增韧效率最高, 而是在 AN 质量分数为 10% 时最高, 这说明影响增韧效率的关键因素是接枝链的极性。

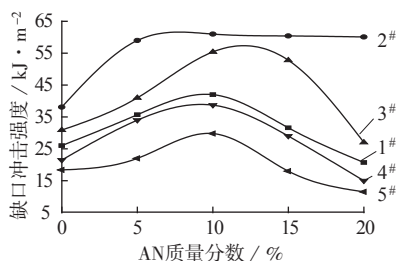
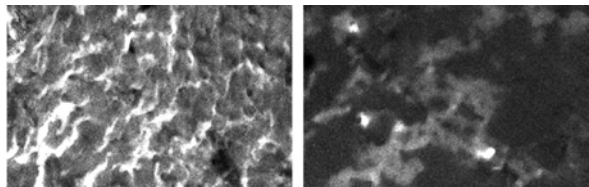


图 4 AN 用量对 AEMS (EPDM 质量分数为 25%) 缺口冲击强度的影响

2.3 AEMS 的 TEM、SEM 分析

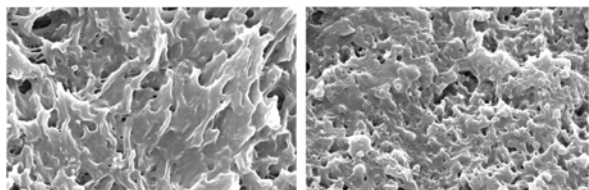
图 5 为 AEMS 的 TEM 照片。由图 5 可以看出, EPDM 相以条状形态存在, 并且条形 EPDM 相首尾接近形成近连续相结构。当 AN 质量分数为 10% 时, 条形 EPDM 相的平均径向尺寸约为 0.15 μm , 在 SAN 基体中分布均匀。当 AN 质量分数增至 30% 时, 条形 EPDM 相的平均径向尺寸增大至 0.26 μm 。

图 6 示出 AEMS 的 SEM 照片。由图 6 可知, 当 AN 质量分数为 10% 时, AEMS 的冲击断面出现程



(a) (b)
AN 质量分数为: a—10%; b—30%

图 5 AEMS 的 TEM 照片 (×10 000)



(a) (b)
AN 质量分数为: a—10%; b—30%

图 6 AEMS 的 SEM 照片 (×10 000)

度较大的塑性形变和平均直径约 0.3 μm 的空穴, 断面无暴露的 EPDM-g-MAN 粒子。空穴是试样在冲击断裂时基体膨胀并发生剪切屈服时形成的, 可见 AEMS 的增韧机理以剪切屈服为主兼有空穴化, 其断裂行为属韧性断裂。当 AN 质量分数为 30% 时, AEMS 的冲击断面存在许多平均直径约 0.16 μm 的 EPDM-g-MAN 粒子及其剥离后留下的空穴, 说明 AEMS 的增韧机理属基体空穴化机理, 其断裂行为属脆性断裂。

AEMS 的 TEM 与 SEM 分析表明, AN 质量分数为 10% 时所得的 EPDM-g-MAN 由于接枝链极性适宜, 与 SAN 有较好的相容性, 能以适宜的相形态和相畴尺寸均匀分散于 SAN 基体中, 且 EPDM 与 SAN 基体构成的相界面结合力较强, 因此诱发 SAN 基体剪切屈服的效率高, 导致 AEMS 发生韧性断裂, 故其缺口冲击强度高达 61.0 kJ/m^2 ; AN 质量分数为 30% 时所得的 EPDM-g-MAN 由于接枝链的极性太强而与 SAN 的相容性变差, 分散性不好, 形成的相畴尺寸大, 且 EPDM-g-MAN 粒子与 SAN 基体结合不牢固而不能诱发基体剪切屈服, 造成 AEMS 发生脆性断裂, 故其缺口冲击强度低, 仅为 10.9 kJ/m^2 。

3 结论

(1) 随着 AN 用量的增加, 不同 EPDM-g-MAN 接枝体系的 CR 均逐渐降低, GR 和 GE 在 AN 质量分数为 5% 时出现最大值。

(2) 不同 EPDM-g-MAN 接枝体系与 SAN 共混所得 AEMS 的缺口冲击强度均在 AN 质量分数为 10% 时出现最大值, 而不是在 GR 最高时出现最大值, AEMS 的缺口冲击强度最高可达 61.0 kJ/m^2 , 说明影响 EPDM-g-MAN 对 SAN 增韧效率的关键因素是接枝链的极性。

(3) 在 AEMS 中, EPDM 相以条状形态构成的近连续相结构存在。径向尺寸较小且分布均匀的 EPDM 相条形结构能诱发 SAN 基体剪切屈服, 使 AEMS 发生韧性断裂, 增韧效率高; 径向尺寸大且分散性较差的 EPDM 相条形结构仅能诱发基体空穴化, 增韧效率低。

参考文献

- [1] Sun Shulin, Tan Zhiyong, Zhou Chao, et al. Effect of ABS grafting degree and compatibilization on the properties of PBT/ABS blends [J]. Polymer Composites, 2007, 28(4): 484–492.
- [2] Lee C H, Lee S K, Kang S W, et al. Impact strength in ABS-PPO blends compatibilized with styrene-acrylonitrile-glycidyl methacrylate terpolymers [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1999, 73

- (5): 841-852.
- [3] Zhang Xiangfu, Chen Yusheng, Zhang Yong, et al. Effects of ABS-g-MAH on mechanical properties and compatibility of ABS/PC alloy[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2001, 81(4): 831-836.
- [4] Zeng Zhiping, Wang Lianshi, Cai Tongmin, et al. Synthesis of high rubber styrene-EPDM-acrylonitrile graft copolymer and its toughening effect on SAN[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2004, 94(2): 416-423.
- [5] Mario V, Norbert S, Oskar N. Preparation of EPDM/SAN dry blends by reactive processing[J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2003, 288(3): 209-218.
- [6] 王金平, 孙文温, 郭秀春. 百科化工全书[M]. 1卷. 北京: 化学工业出版社, 1991: 53.
- [7] Gorge Odian. Principles of polymerization[M]. New York: A John Wiley & Sons. Inc. Publication, 2004: 200-202.
- [8] 潘祖仁. 高分子化学[M]. 3版. 北京: 化学工业出版社, 2002: 50.

STUDY ON SYNTHESIS OF EPDM-g-MAN AND IMPACT TOUGHNESS OF AEMS

Liu Weitao¹, Wang Lianshi¹, Cai Tongmin², Zhang Anqiang¹, Zeng Xiangbin²

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

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

ABSTRACT The graft copolymer AN-EPDM-MMA (EPDM-g-MAN) was synthesized by methyl methacrylate (MMA) and acrylonitrile (AN) grafted ethylene-propylene-diene (EPDM) through solution graft copolymerization. The blend of EPDM-g-MAN/SAN resin (AEMS) with high resistance to high impact strength, weathering aging and yellow discoloration was prepared by blending EPDM-g-MAN with SAN resin. The effects of AN content on conversion ratio (CR), grafting ratio (GR), grafting efficiency (GE) of monomer of various graft copolymerization systems and the notched Izod impact strength of AEMS were investigated. The results showed that when AN content increased, CR of the systems decreased gradually; GR, GE reached the maximum value with AN content of 5%; the notched Izod impact strength of AEMS achieved the maximum value with AN content of 10%, up to 61.0 kJ/m²; EPDM phase was present in pseudocontinuous phase consisted with "strip" morphology, and EPDM "strip" with small section size could induce the SAN matrix sheared yielding, while EPDM "strip" with larger section size could only induce the SAN matrix cavitation.

KEYWORDS graft copolymerization, EPDM-g-MAN, MMA, SAN, blending, AEMS

低成本聚乳酸关键技术的研究取得新进展

中科院长春应化所在低成本聚乳酸关键技术的研究中取得重要突破,日前该项目通过了长春市科技局组织的专家验收。专家组认为,该项目为聚乳酸的产业化提供了成套的低成本新型工艺技术,建成了世界第二条千吨级以上、国内规模最大的年产5000 t聚乳酸生产线,并实现了聚乳酸万吨级规模化生产前期技术,产业化前景广阔。

聚乳酸是世界公认的21世纪最具发展前景的绿色环保材料,其生产步骤多,工艺复杂,涉及化学和化工技术范围广,是世界各国竞相研发的热点。目前主要生产国家有美国、日本、德国等,其中只有美国NatureWorks公司达到了大批量的产业化。

中科院长春应化所自2000年开始把研究重点聚焦到这一重大方向上,与浙江海正集团开展了联合攻关,2005年完成了聚乳酸全套200 L反应釜(生产能力30 t/a)的中试,建成了国内第一条聚乳酸中试生产线。为进一步加速产业化步伐,陈学思课题组于2005年承担了长春市科技计划项目“低成本聚乳酸关键技术的研究”,开展聚乳酸生产关键技术的研究。经过3年多的不懈努力,课题组深入开展了从乳酸到丙交酯单体的制备及其聚合得到聚乳酸的最佳反应条件和工艺探索,提高了产物收率,将丙交酯的收率从90%提高到97%。设计并合成了具有自主知识产权的用于低聚乳

酸裂解制备丙交酯单体、本体聚合的催化剂。以L-乳酸为起始原料通过若干步骤化学合成和聚合方法,优化工艺条件,进行生产设备改造,最终得到可工业应用的聚L-乳酸树脂及其一次性应用制品,材料的基本物理性能达到了国外同类产品的指标,为万吨级产业化生产提供了合理的技术参数。

目前5000 t/a聚乳酸生产线已实现批量生产,产品远销欧洲和日本等国。产品应用领域广泛,可替代PE、PVC等制成各种环保塑料制品,市场前景广阔。(中聚网)

巴斯夫决定退出今年欧洲 UTECH 展会

由于全球金融危机的影响,BASF集团下聚氨酯子公司Elastogran已经决定退出今年的UTECH展会,这是欧洲最大的聚氨酯展会,旨在促进为客户提供个性化解决方案。另外,巴斯夫也放弃了除聚氨酯展会外的巴黎JEC复合材料展。

Elastogran董事UweHartwig博士表示:“在这个特殊的情况下,我们希望能将精力集中在当前的客户需求上。虽然,参加展会在原则上是值得做的,但是现阶段我们更愿意逐渐地朝着通过我们的销售团队与客户的直接接触,来开拓个性化解决方案的趋势发展。”Hartwig强调,“我们对于取消参展的决定进行了慎重的考虑,做出这样的决定也不仅仅是经济关系的原因。”(中聚网)