

新型 ACS 材料老化性能的研究

宫瑞英 冯 莺 赵季若

(青岛科技大学高分子科学与工程学院,青岛 266042)

摘要 用气固相法制备氯化 ABS 接枝胶粉(氯化聚丁二烯),将产物与(苯乙烯/丙烯腈)共聚物(SAN)共混制得一种新型 ACS 材料。研究了氯化 ABS 接枝胶粉的种类、用量及氯化 ABS 接枝胶粉中氯含量对该材料老化性能的影响。结果表明,加入 50% 的含氯量为 10% ~15% 的氯化 ABS 接枝胶粉(PP150)所制备的新型 ACS 材料老化性能较好,且老化性能优于 ABS。

关键词 新型 ACS 氯化 ABS 接枝胶粉 老化性能

ACS 一般是指(丙烯腈/氯化聚乙烯/苯乙烯)共聚物,即由丙烯腈(AN)和苯乙烯(St)接枝到氯化聚乙烯(PE-C)的主链上而形成的接枝聚合物。由于以 PE-C 代替了 ABS 中的含有双键的聚丁二烯组分,所以它的耐候性、抗静电性和阻燃性均较 ABS 优异。有试验数据表明,ABS 在室外自然条件下放置 1 个月后其冲击性能急剧下降,3 个月后强度全部消失,而 ACS 老化缓慢,6 个月后强度仍保留 50%,且继续放置强度不再下降。目前关于 ACS 的合成报道不少,方法各异。但基本反应都是采用 PE-C 悬浮在水中与 AN、St 单体在自由基引发剂存在下接枝共聚^[1,2]。国内外多家单位先后对 ACS 的制备进行了研究,但目前国内仍没有正式的产品。

近年来有人在研究以其它氯化饱和聚烯烃替代 PE-C 制得新型 ACS 材料。笔者将 ABS 接枝胶粉(合成 ABS 的原料之一,主要成分为聚丁二烯)直接与氯气进行氯化加成以减少其中的双键含量,使部分 B 组分转化为含氯聚合物,即 C 组分,再与(苯乙烯/丙烯腈)共聚物(SAN)反应制备了一种新型 ACS[(丙烯腈/氯化聚丁二烯/苯乙烯)共聚物]材料,并对该材料的老化性能进行了研究。

1 实验部分

1.1 主要原材料

ABS 接枝胶粉: PP180, 含聚丁二烯 60%; PP150, 含聚丁二烯 52%, 上海锦湖日丽塑料有限公司;

氯气: 青岛海晶化工有限公司;

SAN: 323, 上海锦湖日丽塑料有限公司;

三盐基硫酸铅: 北京助剂二厂;

二盐基亚磷酸铅: 北京助剂二厂。

1.2 主要设备及仪器

双辊混炼机: SK-160B 型, 上海橡胶机械厂;

拉力试验机: XCT-50 型, 广州试验仪器厂;

冲击试验机: XJJ-5 型, 承德试验机有限责任公司。

1.3 氯化 ABS 接枝胶粉的制备

ABS 接枝胶粉的氯化反应是在控制氯气流量的条件下进行的。将经粉碎机进一步粉碎后的 80 g ABS 接枝胶粉加入三口烧瓶中, 分别在冰水浴和室温两种条件下搅拌 10 min, 使胶粉的温度达到冰水浴的温度或室温, 通入适量氯气, 反应不同时间。其中冰水浴条件下生成低氯含量产物; 室温下生成的为稍高氯含量产物。用牌号为 PP180 的 ABS 接枝胶粉氯化的产物简称为氯化 PP180; 用牌号 PP150 的 ABS 接枝胶粉氯化的产物简称为氯化 PP150。

1.4 新型 ACS 材料的制备

图 1 为新型 ACS 材料的制备工艺流程。

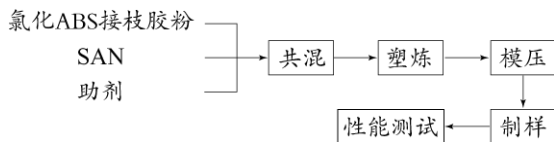


图 1 ACS 材料的制备工艺流程

塑炼温度: $(145 \pm 5)^\circ\text{C}$; 模压试验条件: 温度 $(160 \pm 5)^\circ\text{C}$ 、压力 10 MPa 下热压 8 min, 然后冷压 5 min; 老化试验条件: 室外自然条件下放置一个月或二个月。

1.5 性能测试

拉伸强度按 GB/T 1040-1992 测试;

冲击强度按 GB/T 1043-1993 测试;

氯含量按 GB/T 7139-1986 分析。

2 结果与讨论

2.1 氯化 PP180 对新型 ACS 材料老化性能的影响

表 1 为氯化 PP180 用量对新型 ACS 材料老化

前后拉伸强度的影响。

表 1 氯化 PP180¹⁾用量对新型 ACS 材料老化²⁾前后

氯化 PP180 用量 / %	拉伸强度 / MPa		拉伸强度降低比例 / %
	老化前	老化后	
52	38	38	0
78	26	21	19

注: 1) 氯化 PP180 氯含量 12%; 2) 老化方式为室外放置 2 个月。

ABS 接枝胶粉与 SAN 反应可生成 ABS。ABS 接枝胶粉用量越大, 所制备的 ABS 中含双键越多, 耐老化性越差, 因而只选用 PP180 用量为 26% 的 ABS 作比较。同样在室外放置 2 个月, ABS 老化前拉伸强度为 38 MPa, 老化后为 17 MPa, 降幅达 55%, 而新型 ACS 材料在氯化 PP180 用量为 52% 时, 其拉伸强度老化前后几乎没有发生变化。以 100 g 氯化 PP180 用量为 52% 的新型 ACS 材料为分析单元, 氯化 PP180 氯含量为 12% 时, 其中的双键含量为 0.37 mol, 比 100 g PP180 用量为 26% 的 ABS 中的双键含量(0.29 mol) 还多, 但老化后拉伸强度却没有降低。其原因可能是氯化 PP180 包覆在未氯化 PP180 的外层, 形成一层保护膜, 阻碍了未氯化的双键与光、氧接触的机会, 如图 2 所示。继续增大氯化 PP180 用量, 老化后新型 ACS 的拉伸强度降低, 原因可能是随氯化 PP180 用量的增加, 材料中含未氯化双键的比例也增加, 因此老化后拉伸强度降低。但新型 ACS 的降低程度比 ABS 小。

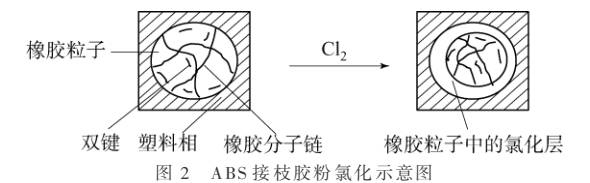


表 2 为氯化 PP180 用量及氯含量对新型 ACS 材料老化前后拉伸强度的影响(老化方式为室外放置 1 个月, 下同)。

表 2 氯化 PP180 对新型 ACS 材料老化前后拉伸强度的影响

氯含量 / %	氯化 PP180 用量 / %	拉伸强度 / MPa		拉伸强度降低比例 / %
		老化前	老化后	
10	26	52	27	48
	39	36	27	25
	52	25	28	+ 12 ¹⁾
	65	26	27	+ 4
	78	19	16	16
15	39	40	26	35
	52	37	37	0
	65	31	31	0
	78	21	19	10

注: 1) “+”表示提高比例。

PP180 用量为 26% 的 ABS 老化前拉伸强度为 38 MPa, 老化后为 23 MPa, 降低比例 39%。由表 2 可以看出, 氯含量 10% 的氯化 PP180 用量为 52% 时, 新型 ACS 材料的拉伸强度达到最佳, 老化后仍然保持良好的性能。

表 3 为氯化 PP180 用量及氯含量对新型 ACS 材料老化前后冲击强度的影响。

表 3 氯化 PP180 对新型 ACS 材料老化前后冲击强度的影响

氯含量 / %	氯化 PP180 用量 / %	冲击强度 / kJ · m ⁻²		冲击强度降低比例 / %
		老化前	老化后	
10	26	20	4	80
	39	38	10	75
	52	111	33	70
	65	133	52	61
15	26	13	2	81
	39	40	9	77
	52	73	26	65
	65	109	45	59
20	26	17	3	82
	39	16	4	75
	52	10	4	60
	65	9	4	54
	78	7	4	43

PP180 用量为 26% 的 ABS 老化前冲击强度为 23 kJ/m², 老化后为 8 kJ/m², 降低比例 65%。由表 3 可见, 新型 ACS 材料的冲击强度在老化后均大幅降低, 但随着氯化 PP180 用量的增加其降低的程度减小, 这也说明氯化后材料的耐老化性得到改善。

综合表 1 ~表 3 可以看出, 使新型 ACS 材料保持较好老化性能的最佳氯化 PP180 用量为 52%, 其中氯化 PP180 的氯含量为 10% ~15%。

2.2 氯化 PP150 对新型 ACS 材料老化性能的影响

表 4 为氯化 PP150 对新型 ACS 材料老化性能的影响。

表 4 氯化 PP150 对新型 ACS 材料老化性能的影响

氯含量 / %	氯化 PP150 用量 / %	拉伸强度 / MPa		拉伸强度降低比例 / %	冲击强度 / kJ · m ⁻²		冲击强度降低比例 / %
		老化前	老化后		老化前	老化后	
10	30	45	26	42	23	5	78
	40	41	27	34	50	22	56
	50	36	35	3	53	26	51
	60	33	34	+ 3 ¹⁾			
13.5	30	43	21	51	11	3	73
	40	44	18	59	19	8	60
	50	40	37	8	58	29	50
	60	37	36	3	58	47	19

注: 1) “+”表示提高比例。

PP150 用量为 30% 的 ABS 老化前拉伸强度为 40 MPa, 老化后为 24 MPa, 降低比例 40%; 老化前冲击强度为 27 kJ/m², 老化后为 11 kJ/m², 降低比例 60%。由表 4 可见, 用氯化 PP150 制得的新型 ACS

老化前后拉伸、冲击性能变化与用氯化 PP180 制得的新型 ACS 相似,均表现为老化后拉伸强度变化不大,但冲击强度降幅较大。氯化 PP150 用量为 50% 的新型 ACS 在室外放置 1 个月后的冲击强度仅为原来的 30% ~40%,但比用氯化 PP180 制得的 ACS 效果要好得多。原因可能是 PP180 比 PP150 中 PB 含量高,相对应的双键含量多。由表 4 还可以看出,随氯化 PP150 用量的增加,材料的冲击强度在老化后降低趋势明显减小,这也说明该新型 ACS 材料的老化性能有所改善。氯化 PP150 最佳用量为 50%,

氯化 PP150 中氯含量为 10% ~15%。

3 结论

当氯化接枝胶粉用量为 50%,氯化 ABS 接枝胶粉中氯含量为 10% ~15%,ABS 接枝胶粉牌号为 PP150 时,所制备的新型 ACS 材料的耐老化性能较好。

参考文献

1 楼剑峰,翁志学,黄志明,等. ACS 树脂的结构及热性能. 合成树脂与塑料,1993 (4) : 41

2 卢泽俭,李革,林尚安. 新型 ACS 的研制. 合成树脂与塑料,1990 (2) : 23

STUDY ON AGEING PROPERTY OF NEW ACS MATERIAL

Gong Ruiying, Feng Ying, Zhao Jiruo

(College of Polymer Science and Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

ABSTRACT Chlorinated ABS grafting rubber powder (chlorinated polybutadiene) was prepared by gas-solid processing, and then it was blended with styrene/acrylonitrile copolymer(SAN) to manufacture new ACS material. The effects of category, dosage of chlorinated ABS grafting rubber powder, as well as the chlorine content on the property of new ACS material were studied. The results showed that when adding 50% chlorinated ABS grafting rubber powder (PP150) with the chlorine content 10% ~15%, the manufactured ACS material had good ageing property and was superior to that of ABS.

KEYWORDS new ACS, chlorinated ABS grafting rubber powder, ageing property

欢迎订阅《工程塑料应用》和《化学分析计量》
邮发代号 24-42, 24-138 全国各地邮局均可订阅

欢迎读者直接通过邮局或银行汇款向《工程塑料应用》杂志社办理《工程塑料应用》和《化学分析计量》的订阅手续,请注明订阅期刊名称、收件人、邮编及地址。

《工程塑料应用》,国内外公开发行的全国性塑料专业技术类刊物,月刊,大 16 开本,每月 10 日出版。本刊为中文核心期刊,是中国工程塑料工业协会会刊,荣获首届、第二届国家期刊奖等 19 项国家、省部委级优秀期刊奖,入选美国化学文摘(CA) 千种表。2004 年定价 7 元/期,全年 84 元。1986 年以来的期刊价目见表 1。欢迎读者来函(附名片)免费索取样刊。

表 1 《工程塑料应用》单册期刊、合订本价格表

年份	期数	每册单价/元	全年定价/元	合订本/元
1986 ~1989	16	0.825	13.2	23
1990 ~1992	12	1.4	16.8	27
1993、1994	10	2.4	24	34
1995	6	2.8	16.8	27
1996	6	4	24	34
1997	6	5	30	40
1998	12	3.5	42	52
1999	12	4	48	58
2000	12	5	60	70
2001	12	5.5	66	82(两本)
2002	12	6	72	88(两本)
2003	12	6.5	78	94(两本)
2004	12	7	84	100(两本)
合计	140		574.8	600(优惠)

邮局汇款:

收款单位: 山东省济南市 108 信箱杂志社
邮编: 250031 传真: (0531) 5816706-808 5947355
电话: (0531) 5816706-805, 802, 801 5947355

银行汇款:

户 名: 中国兵器工业第五三研究所
开户银行: 济南市工商银行八一分理处
帐 号: 1602001209014424079

《化学分析计量》,国内外公开发行的全国性分析、计量专业技术类刊物,双月刊,大 16 开本,单月 20 日出版。本刊荣获多項部委级优秀期刊奖,被美国化学文摘(CA) 收录。2004 年定价 7 元/期,全年 42 元。创刊号以来的期刊价目见表 2。欢迎读者来函(附名片)免费索取样刊。

表 2 《化学分析计量》单册期刊、合订本价格表

年份	期数	每册单价/元	全年定价/元	合订本/元
创刊号 ~1998	9	4	36	46
1999	4	3.5	14	68
2000	4	5	20	
2001	6	4	24	
2002	6	5	30	76
2003	6	6	36	
2004	6	7	42	
合计	41		202	190