

PB-g-SAN 接枝粉料的含胶量对 ABS 性能的影响

谭志勇 张明耀 杨海东

张会轩

(长春工业大学化学工程学院, 长春 130012) (中国科学院长春应用化学研究所, 长春 130022)

摘要 通过种子乳液聚合合成了一系列含胶量不同的聚丁二烯接枝(苯乙烯/丙烯腈)共聚物(PB-g-SAN)接枝粉料。考察了 PB-g-SAN 接枝粉料的含胶量对其接枝率的影响。将 PB-g-SAN 接枝粉料与 SAN 共混制备 ABS,控制二者比例使每批 ABS 含胶量相同,均为 15%。研究了 PB-g-SAN 接枝粉料的含胶量对 ABS 性能的影响。发现 PB-g-SAN 接枝粉料的含胶量在 60% 时,ABS 的力学性能最好。

关键词 ABS PB-g-SAN 接枝粉料 含胶量 力学性能

(丙烯腈/丁二烯/苯乙烯) 共聚物(ABS) 是当今应用最广泛的橡胶增韧塑料之一。它具有较好的力学性能、加工流动性、耐热、耐化学药品性能及优异的着色性能,被广泛应用于汽车工业、办公用品、家用电器及轻工等行业。

目前 ABS 的制备方法很多^[1,2],但除了连续本体法生产外,通用的生产方法是采用种子乳液聚合,在聚丁二烯(PB)上接枝共聚苯乙烯(St)和丙烯腈(AN)合成聚丁二烯接枝(苯乙烯/丙烯腈)共聚物(PB-g-SAN)接枝粉料,然后根据不同的使用要求,按一定比例与本体法或悬浮法生产的 SAN 进行熔融共混,制备商品 ABS。特别是在我国这种生产方法使用较多^[3,4]。因此,PB-g-SAN 接枝粉料的自身特性是决定 ABS 力学性能的重要因素^[5~7]。笔者采用种子乳液聚合技术,以水溶性引发剂过硫酸钾($K_2S_2O_8$)引发聚合合成 PB-g-SAN 接枝粉料,并讨论了 PB-g-SAN 接枝粉料的含胶量对 ABS 性能的影响。

1 实验部分

1.1 原料

聚丁二烯胶乳(PBL): 粒径 300 ~350 nm,固含量 55%,吉化公司合成树脂厂;

$K_2S_2O_8$: 分析纯,北京化工厂;

叔十二烷基硫醇(TDDM): 聚合级,吉化公司合成树脂厂;

歧化松香酸钠溶液(EMS): 浓度 10%,吉化公司合成树脂厂;

苯乙烯(St): 聚合级,盘锦乙烯有限责任公司;

丙烯腈(AN): 聚合级,抚顺腈纶厂;

KOH: 分析纯,长春市化工试剂厂。

1.2 PB-g-SAN 接枝粉料的合成

将 St、AN 和分子量调节剂 TDDM 在烧瓶中摇

匀,配成混合单体待用。在三口瓶中加入去离子水、初投引发剂($K_2S_2O_8-1$)、乳化剂 EMS、pH 调节剂 KOH 及 PBL 胶乳后,放入恒温水浴中通 N_2 保护,搅拌升温至 70℃。先加入 10% 的混合单体,再开始连续滴加混合单体,滴加时间 3 h,在滴加过程中分 4 次补加引发剂($K_2S_2O_8-2$),滴完后继续反应 1 h,加入抗氧剂,继续搅拌 0.5 h 后进行凝聚、脱水、干燥,得到 PB-g-SAN 接枝粉料。合成的 PB-g-SAN 接枝粉料由 PB-g-SAN 和游离的 SAN 组成,含胶量为 30% ~70%,合成配方见表 2。

表 2 PB-g-SAN 接枝粉料合成配方

原料	用量/g
H ₂ O	500
PBL	110 ~255
EMS	10
K ₂ S ₂ O ₈ -1	0.35
KOH	0.2
St	105 ~45
AN	35 ~15
TDDM	0.3
K ₂ S ₂ O ₈ -2	0.2

1.3 接枝率的测定

接枝率定义为单位质量橡胶粒子上接枝 SAN 的质量分数。测试方法为:称取 500 mg PB-g-SAN 接枝粉料,加入适量的丙酮,在 HY-200 型调速振荡器上振荡 2 h,使之充分溶解。在 GL-21M 型超速离心机上离心分离,分离时间 30 min,转速 15 000 r/min。移去上层清液后,重复溶解及分离过程一次。再移去上层清液后,放在鼓风干燥烘箱中烘干 8 h,再在真空烘箱中于 80℃真空烘干 3 h。然后进行称重,按式(1)计算接枝率。

$$\text{接枝率} = \frac{W_1 - W \times A}{W \times A} \times 100\% \quad (1)$$

式中: W_1 ——分离后剩余料重;

W ——取料重;

A ——PB-g-SAN 接枝粉料中 PB 的含量。

1.4 ABS 的制备

将 PB-g-SAN 接枝粉料和 SAN 在双辊开炼机上 进行熔融共混。混炼温度 170℃, 混炼时间 5 min。控制 PB-g-SAN 接枝粉料和 SAN 的比例, 使制备的 ABS 含胶量为 15%。例如, PB-g-SAN 接枝粉料的含胶量为 60% 时, PB-g-SAN 接枝粉料/SAN 为 25/75, PB-g-SAN 接枝粉料的含胶量为 40% 时, 则 PB-g-SAN 接枝粉料/SAN 为 37.5/62.5。

1.5 力学性能测试

将混炼好的片材叠放在一起, 用平板硫化机于 190℃ 模压成 100 mm × 65 mm × 3 mm 的厚片和 100 mm × 80 mm × 1 mm 的薄片。将模压厚片按 GB/T 1040-1992 裁切成标准冲击试样, 在 AJU-22 型悬臂梁冲击试验机上测试悬臂梁冲击强度。将薄片按 GB/T 1043-1993 裁切成标准拉伸试样, 在 AGS-H 型电子拉力机上测试拉伸性能, 拉伸速度为 50 mm/min。

1.6 流动性测试

将混炼好的 ABS 造粒, 在真空烘箱中于 80℃ 干燥 2 h, 在 μPXRZ-400C 熔体流动速率仪上测试熔体流动速率 (MFR)。测试温度 220℃, 载荷 10 kg。

2 结果与讨论

制备 ABS 时, PB-g-SAN 接枝粉料的含胶量越高, 则制备相同含胶量的 ABS 所需的接枝粉料就越少。乳液聚合法生产成本较高, 废水量大且难处理, 所以生产厂家希望 PB-g-SAN 接枝粉料的含胶量越高越好。但 PB-g-SAN 接枝粉料的含胶量太高, ABS 的性能就会下降, 所以, PB-g-SAN 接枝粉料的含胶量是所有 ABS 生产厂家关注的问题。

2.1 PB-g-SAN 接枝粉料的含胶量对其接枝率的影响

在 ABS 中 SAN 基体是连续相, 橡胶相以球形粒子分散在其中。为了使橡胶粒子对 SAN 基体起到增韧作用, 必须使橡胶粒子与 SAN 基体具有一定的结合力。接枝 SAN 与 PB 橡胶粒子之间以化学键结合, SAN 接枝链与 SAN 基体为同一种物质, 相容性好。因此, 在 PB 橡胶粒子上接枝 St 和 AN 可以增加橡胶粒子与 SAN 基体之间的界面结合力。理想

的情况是所有共聚 SAN 链都接枝在 PB 橡胶粒子上, 但由于自由基聚合机理的限制, 有一部分 SAN 链接枝在橡胶粒子上, 另有一部分 SAN 链在反应过程中被终止, 成为游离 SAN。对 PB-g-SAN 接枝粉料进行接枝率测试, 正是为了考察在接枝聚合过程中生成的 SAN 链有多少接枝到了 PB 橡胶粒子上。而接枝聚合过程中对接枝率影响最大的就是合成的 PB-g-SAN 接枝粉料的含胶量。

合成过程中保持 St、AN 的比例不变, 改变 PB 与它们的比例, 合成了一系列含胶量不同的 PB-g-SAN 接枝粉料, 对其进行接枝率测试, 含胶量对接枝率的影响如图 1 所示。从图 1 可以看出, 随 PB-g-SAN 接枝粉料含胶量的增加, 其接枝率直线下降。这是由于随着含胶量的增加, 待接枝单体的总数减少, 则接枝单体的量必然减少, 其结果必然是 PB-g-SAN 接枝粉料的接枝率降低。

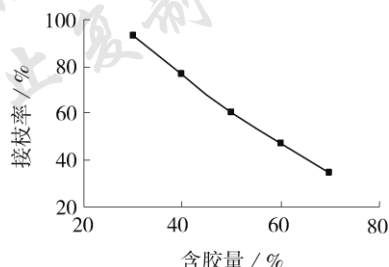


图 1 PB-g-SAN 接枝粉料含胶量对接枝粉料接枝率的影响

2.2 PB-g-SAN 接枝粉料的含胶量对 ABS 冲击强度的影响

图 2 为 PB-g-SAN 接枝粉料的含胶量对 ABS 冲击强度的影响。从图 2 可以看出, 随着 PB-g-SAN 接枝粉料中含胶量的增加, 即接枝率的降低, 共混后 ABS 的冲击强度不但不降低反而升高, 在 PB-g-SAN 接枝粉料的含胶量为 60% 左右达最大; 超过 60% 后, ABS 的冲击强度明显下降。这说明, PB-g-SAN 接枝粉料的接枝率并不是越高越好, 而是存在一个最佳值, 使接枝链的长度和数量达到最佳。Ryuichi Hasegawa 等^[8]曾指出, PB-g-SAN 上的接枝 SAN 链

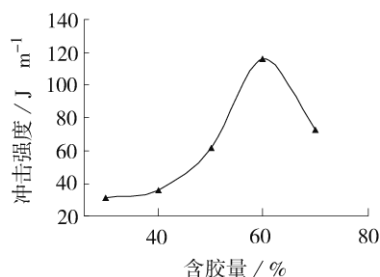


图 2 PB-g-SAN 接枝粉料的含胶量对 ABS 冲击强度的影响

必须保持一定的接枝密度才能使 PB-g-SAN 粒子在共混过程中均匀分散于 SAN 基体中, 起到良好的增韧作用; 接枝率过高或过低都不好。

2.3 PB-g-SAN 接枝粉料的含胶量对 ABS 拉伸强度的影响

图 3 给出 PB-g-SAN 接枝粉料的含胶量对 ABS 拉伸强度的影响。由图 3 可看出, PB-g-SAN 接枝粉料的含胶量在 60% 以下时, 对 ABS 的拉伸强度影响较小; 当其含胶量高于 60% 后, ABS 的拉伸强度急剧下降。这是由于 PB-g-SAN 接枝粉料的含胶量增加, 使得待接枝单体的总数变少, 造成接枝率太低的缘故。可见, 如果 PB-g-SAN 接枝粉料的接枝率低于某一临界值, 则 ABS 的拉伸强度会显著降低。

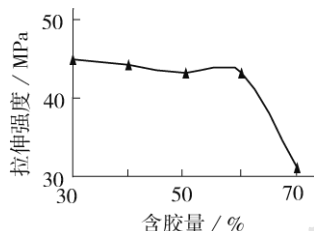


图 3 PB-g-SAN 接枝粉料含胶量对 ABS 拉伸强度的影响

2.4 PB-g-SAN 接枝粉料的含胶量对 ABS 断裂伸长率的影响

图 4 示出 PB-g-SAN 接枝粉料的含胶量对 ABS 断裂伸长率的影响。由图 4 可以看出, PB-g-SAN 接枝粉料的含胶量超过 60% 后, ABS 的断裂伸长率明显提高; 含胶量为 70% 时, ABS 的断裂伸长率可以达到原来的 3 ~4 倍。这可能是由于含胶量为 70% 的 PB-g-SAN 接枝粉料的接枝率太低, 与 SAN 基体共混后, 造成橡胶粒子和基体间的结合力低, 从而使橡胶粒子和基体 SAN 之间易于剥离, ABS 的断裂伸长率增加。

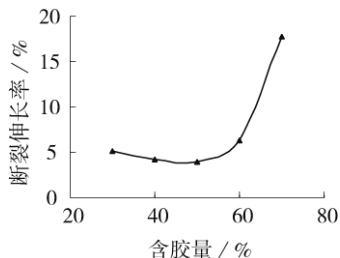


图 4 PB-g-SAN 接枝粉料的含胶量对 ABS 断裂伸长率的影响

2.5 PB-g-SAN 接枝粉料的含胶量对 ABS 流动性的影响

图 5 给出了 PB-g-SAN 接枝粉料的含胶量对 ABS 的 MFR 的影响。由图 5 可以看出, 随 PB-g-SAN 接枝粉料含胶量的变化, ABS 的 MFR 有一定程

度的波动。但总的来说, PB-g-SAN 接枝粉料含胶量的变化对 ABS 的 MFR 影响较小。在 ABS 中, 影响 MFR 的关键因素是基体 SAN 的 MFR 和共混后 ABS 中总的橡胶含量, 至于合成 PB-g-SAN 接枝粉料过程中的各因素变化, 则对 ABS 的 MFR 影响较小。

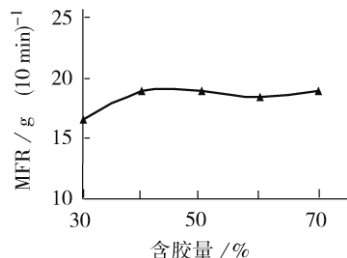


图 5 PB-g-SAN 接枝粉料含胶量对 ABS 熔体流动速率的影响

3 结论

(1) PB-g-SAN 接枝粉料的含胶量对其接枝率影响显著, 含胶量越高, 接枝率越低。

(2) PB-g-SAN 接枝粉料的含胶量影响 ABS 的力学性能, 含胶量 60% 左右时 ABS 的冲击强度最高, 过高或过低都会使 ABS 的冲击强度降低; 含胶量对 ABS 的拉伸强度影响较小, 但含胶量超过 60% 后 ABS 的拉伸强度急剧下降; 含胶量超过 60% 后, ABS 的断裂伸长率明显提高。PB-g-SAN 接枝粉料的含胶量对 ABS 的 MFR 影响较小。

(3) 综合 PB-g-SAN 接枝粉料的含胶量对 ABS 的影响可知, 在合成实验条件下, 当 PB-g-SAN 接枝粉料的含胶量为 60% 时, 可获得性能优良的 ABS。

参考文献

- 关肇基. 国外 ABS 生产技术进展. 合成树脂及塑料, 1997, 14 (3): 60
- 赵天然. ABS 树脂生产技术现状及技术经济评估. 合成树脂及塑料, 1996, 13(4): 26
- 吴文新, 王秀兰. ABS 树脂生产现状及发展趋势. 辽宁化工, 1997, 26 (2): 64
- 周山, 郑宁来. 论我国 ABS 树脂的发展. 现代化工, 1999, 19 (4): 10
- Rink M, Ricco T, Lubert W, et al. Force-displacement evaluation of macromolecular materials in flexural impact tests. II. Influence of rubber content, degree of grafting and temperature on the impact behavior of ABS resins. J Appl Polym Sci, 1978, 22: 429
- Aoki Y. Dynamic viscoelastic properties of ABS polymers in the molten state: 5. Effect of grafting degree. Macromolecules, 1987, 20: 2208
- Ricco T, Pavan A, Danusso F. Dynamic transition of grafted polybutadiene in ABS resins. Polymer, 1975, 16: 685
- Hasegawa R, Aoki Y, Doi M. Optimum graft density for dispersing particles in polymer melts. Macromolecules, 1996, 29: 6656

EFFECT OF THE RUBBER CONTENT OF PB-g-SAN GRAFTING COPOLYMER ON THE PROPERTY OF ABS RESIN

Tan Zhiyong, Zhang Mingyao, Yang Haidong

(School of Chemical Engineering, Changchun University of Technology, Changchun 130022, China)

Zhang Huixuan

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China)

ABSTRACT A series of PB-g-SAN (polybutadiene-grafting-styrene and acrylonitrile) grafting copolymers with various rubber contents was synthesized by seeds-emulsion polymerization. The effect of the rubber content of PB-g-SAN grafting copolymer on the grafting degree was investigated. These grafting copolymers were blended with SAN(styrene-acrylonitrile copolymer) resins to prepare ABS(acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer) resins with the same rubber content. The effect of the rubber content of PB-g-SAN grafting copolymer on the property of ABS resins was investigated. When the rubber content of PB-g-SAN grafting copolymer was 60%, the mechanical property of ABS resins was best.

KEYWORDS ABS, PB-g-SAN, grafting copolymer, rubber content, mechanical property

“第六届亚太国际橡塑展”延期至 12 月举办

原定于 2003 年 7 月 8 日至 11 日由中国轻工业联合会、中国石油和化学工业协会、中国机电产品进出口商会、中国轻工业机械总公司主办的“第六届亚太国际橡塑工业展览会”经过近 1 年的策划筹备,已得到 300 多家企业对该展会的认可和积极报名参展,预计展会规模将达到 4 万 m²。但是,目前由于受“非典型肺炎”疫情的影响,组委会根据中央及上海市政府有关文件的精神,为了确保本届展览会的效果,在征求大部分参展商及行业人士的意见后,经研究决定本届展览会将延期至 2003 年 12 月 2 日至 5 日举办,地点仍在上海新国际博览中心 3、4、5 号馆。组委会全体工作人员将一如既往地做好展览会的各项筹备工作,为参展商提供全方位的服务。

具体事宜请联系中国轻工业机械总公司塑料机械中心
电话:010-66039351, 传真:010-66067681,

电邮:applas@applas.com.cn

武汉国际塑胶工业及包装设备博览会延期

鉴于当前“非典”疫情状况,出于对各展商、专业观众的安全考虑,接上级通知,原定于 2003 年 5 月 12 ~15 日在武汉国际会展中心举办的“武汉国际塑胶工业及包装设备博览会”延期举行,延期后会议地点不变,具体举办时间为 2003 年 8 月 8 日 ~11 日(8 月 6 日 ~7 日布展),组委会将另行通知观众,并在相关专业媒体予以公告。由此给各公司带来的不便,组委会深表歉意,并将随时保持与各公司的联系,以更加认真负责的态度为各公司服务。具体事宜请联系 027-82781053 82795364 刘先生。

关于举办“2003 年中国工程塑料加工应用技术研讨会”并征集论文的通知 “四川大学高分子材料工程学科成立 50 周年庆典活动”

各有关单位:

根据中国工程塑料工业协会的工作计划,中国工程塑料工业协会加工应用专委会将于 2003 年 9 月下旬在成都举办“2003 年中国工程塑料加工应用技术研讨会”,本次会议与“四川大学高分子材料工程学科成立 50 周年庆典活动”同期举办,会议期间将共同进行学术、技术交流活动并将出版一本内容丰富、印刷精美的《论文集》。现将有关征集论文的事项通知如下:

1. 学术交流主题:优化塑料性能与成型加工控制
2. 学术交流及讲座内容:(1) 材料性能及评价;(2) 材料改性技术进展;(3) 塑料成型加工控制新技术;(4) 塑料模具设计加工新技术;(5) 工程塑料应用最新成果。
3. 征文范围:征文范围为有关工程塑料的合成、改性、增强、增韧、共混、着色、配混、生产、加工、应用、测试、模具、加工设备、文献综述、供需市场及预测等方面的技术(学术)论文。征集论文截至 2003 年 7 月 31 日为止。论文排版格式请参照《工程塑料应用》杂志,《论文集》中的优秀论文将在协会会刊《工程塑料应用》上发表。应征论文请尽快寄至或发 E-mail 至《工程塑料应用》杂志社,请注明“会议论文”。

会议报到时间和地点等事项另文通知。

请您及时与我们联系。

联系人:李桂珍 电话:0531-5816706-802 5930478-6057 5947355 传真:0531-5816706-808 5947355

通讯地址:山东省济南市 108 信箱杂志社 邮编:250031 E-mail:master@engplastics.net

中国工程塑料工业协会加工应用专委会
四川大学高分子材料科学与工程学院