

ABS 树脂熔融接枝马来酸酐的研究

戚嵘嵘 钱钧岭 周持兴

(上海交通大学化学化工学院,上海 200240)

摘要 研究了在双螺杆挤出机中使用自制的引发剂进行马来酸酐(MAH)熔融接枝(丙烯腈/丁二烯/苯乙烯)共聚物(ABS)的反应,对反应机理进行了讨论。红外光谱分析证明,MAH 成功地被接枝到 ABS 的主链上。对 ABS 的组分分离证明接枝发生在 ABS 的丁二烯部分。研究了 MAH 用量、引发剂含量、反应温度和螺杆转速及溶剂对接枝反应的影响,发现接枝率随着 MAH 用量的增加、反应时间和螺杆转速的增加而增大;当增大引发剂含量时,接枝率呈现先增加后降低的趋势;自制引发剂比常用的过氧化二异丙苯(DCP)或过氧化苯甲酰(BPO)引发剂接枝效果要好得多,而且受加工条件的影响小。

关键词 ABS 马来酸酐 熔融接枝 反应挤出

由于(丙烯腈/丁二烯/苯乙烯)共聚物(ABS)具有优良的物理力学性能,表面强度高、尺寸稳定、耐化学药品性和电性能良好,易于成型加工,可粘贴、电镀等,而且价格低,是应用最广泛的工程塑料之一。为了进一步提高 ABS 的综合性能和扩大其应用范围,常采用共混改性的方法。但由于 ABS 与其它聚合物的相容性不是很理想,常需添加增容剂以减小颗粒直径,降低界面张力,使相间能混合均匀,以更好地改善其性能。ABS 体系的常用增容剂有:ABS 接枝马来酸酐(MAH)、苯乙烯与 MAH 的共聚物、苯乙烯和甲基丙烯酸甲酯的共聚物、苯乙烯和甲基丙烯酸缩水甘油酯的共聚物、甲基丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸缩水甘油酯的共聚物等,其中 ABS 接枝 MAH 由于基本保持了原 ABS 的性能而倍受关注。

关于 ABS 树脂接枝 MAH 的方法,文献报道很多^[1~6],但主要是采用溶液法进行,熔融状态的接枝则主要在密炼机中反应,在挤出机中接枝 MAH 的反应可能由于工艺条件复杂而不易控制,确定反应条件困难,相关的报道相对较少。笔者用自制引发剂,采用熔融挤出的方法对 ABS 树脂进行 MAH 的接枝改性,并对影响接枝反应的因素、接枝发生的部位等作了较为系统的研究。

1 实验部分

1.1 原材料

ABS 树脂:PA-747 粒料,注塑级;PA-747S 粒料,挤出级,台湾奇美实业股份有限公司;

MAH:分析纯,上海凌峰化学试剂有限公司;

1,2-二氯乙烷:分析纯,永华特种试剂厂;

过氧化二异丙苯(DCP):上海凌峰化学试剂有

限公司;

过氧化苯甲酰(BPO):上海中利化工厂;

丙酮:分析纯,上海溶剂厂;

环己烷:分析纯,永华特种试剂厂;

引发剂:自制。

1.2 熔融挤出接枝及接枝物纯化

首先将定量的引发剂溶解于分散剂中,再将 100 g 烘干的 ABS 树脂和配方量的 MAH、溶剂和已溶有引发剂的分散剂在家用多功能豆浆机内混合均匀,然后将混合好的物料加入 HAACKE 流变仪控制的双螺杆挤出机中,按设定的温度和螺杆转速进行反应挤出,出料风冷、切粒,在 80℃烘箱中烘干。称取 3 g 烘干的接枝产物,先溶于 30 mL 的 1,2-二氯乙烷中,在快速搅拌下,将其缓慢倒入装有 300 mL 无水乙醇的 500 mL 大烧杯中,继续搅拌 30 min,再用布氏漏斗抽滤后晾干。所得的纯化产物在 80℃的真空烘箱中干燥至恒重。

1.3 测试

红外光谱:取少量真空干燥的样品于试管中,加入适量的 1,2-二氯乙烷溶解后,直接在洁净的聚酯膜上浇注成膜。待溶剂挥发后,将聚酯膜放入一定量的沉析剂无水乙醇中浸泡、脱膜,在红外灯下烘干以除去溶剂,再用红外光谱进行分析。

滴定法测接枝率:用电子天平称取 1.0 g 纯化后的接枝物溶于 100 mL 丙酮中,加入 10 mL 0.1 mol/L 的 NaOH-乙醇溶液,在磁力搅拌器上加热回流 1 h,使 NaOH 与接枝的 MAH 充分反应。再用 0.1% 的甲基红乙醇溶液作指示剂,用事先准确标定

的 0.1 mol/L 的 HCl 溶液(用无水碳酸钠标定)滴定未反应的 NaOH。按下式计算接枝率(GD):

$$GD(\%) = \frac{(V_0 - V_1) \times 10^{-3} \times C \times M}{2W} \times 100$$

式中: V_0 ——未接枝纯化后的 ABS 树脂作空白样时消耗的 HCl, mL;

V_1 ——接枝纯化后的样品消耗的 HCl, mL;

C ——HCl 的摩尔浓度, mol/L;

M ——MAH 的摩尔质量, g/mol;

W ——称取的接枝物质量, g。

1.4 接枝物的分离^[7]

游离聚丁二烯(PB)的分离测定: 准确称取 1.0 g 纯化后的接枝物, 溶解于 100 mL 环己烷中, 在磁力搅拌器上加热搅拌回流 1 h, 趁热用布氏漏斗过滤, 滤液倒入事先称重的培养皿中, 晾干, 真空干燥, 称重, 计算出游离的 PB 含量。刮取少量的膜与 KBr 晶体混合研磨压片, 进行红外光谱分析。

(苯乙烯/丙烯腈)共聚物(SAN)的分离测定: 准确称取布氏漏斗过滤后的残渣 0.5 g 溶于 60 mL 的冷丙酮中, 在磁力搅拌器上搅拌 30 min, 再把液体倒入两个事先称重的 50 mL 离心分离管中, 在约 2500 r/min 的转速下离心 45 min。取上层清液倒入事先称重的培养皿中, 晾干, 真空干燥。称重, 计算出游离的 SAN 含量。刮取少量的膜与 KBr 晶体混合研磨压片, 进行红外光谱分析。

接枝物/ABS 的分离测定: 将离心分离后的残余固体进行真空干燥, 称重, 计算出接枝物/ABS 的含量。再取出少量固体与 KBr 晶体混合研磨压片, 进行红外光谱分析。

2 结果与讨论

2.1 ABS 接枝产物及接枝位置的表征

图 1 显示的是纯 ABS 树脂纯化后和接枝产物纯化后的红外谱图。图 1 中在 1780 cm^{-1} 处出现了羰基(C=O)的特征吸收谱带, 表明 MAH 被成功

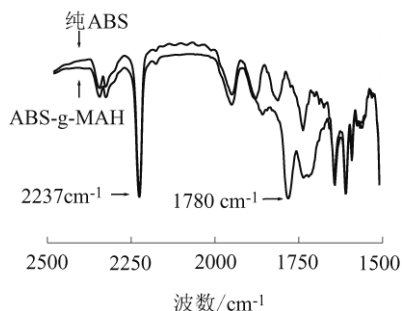
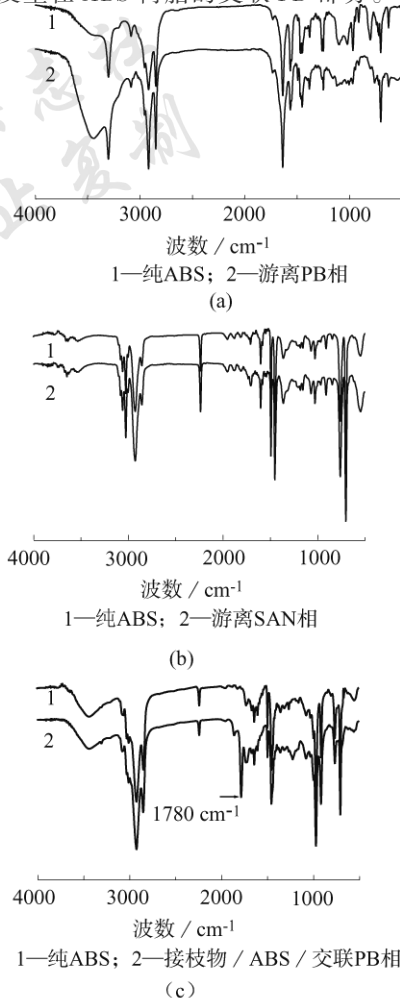


图 1 纯 ABS 与接枝 ABS 的红外谱图

地接枝到 ABS 骨架上。

采用与 B. D. Gesner^[7]报道的相似方法分离出 ABS 接枝 MAH 的产物, 被划分为三部分, 对其分别进行红外光谱和含量分析, 并对纯化后的 ABS 树脂进行红外光谱分析, 通过谱图的比较(图 2)可以发现: 在游离 PB 部分(图 2a), 有接枝发生, 但与纯 ABS 树脂比较, 羰基峰(C=O)不是很明显。其原因可能是 MAH 接枝到 PB 部分后几乎不能被环己烷溶解。在 SAN 部分没有发生接枝(图 2b), 表现为没有 C=O 峰的存在, 表明接枝不发生在 SAN 部分。在接枝物/ABS/交联 PB 部分(图 2c)发现 1780 cm^{-1} 处的 C=O 峰的伸缩振动明显, 表明接枝很可能发生在 ABS 树脂的交联 PB 部分。



a—游离 PB 相与纯 ABS 红外谱图; b—游离 SAN 相与纯 ABS 红外谱图;

c—接枝物/ABS/交联 PB 相与纯 ABS 红外谱图
图 2 纯 ABS 与接枝 ABS 各组分的红外谱图比较

2.2 影响接枝反应的因素

(1) 引发剂用量的影响

图 3 给出了随引发剂用量的增加, ABS 树脂接

枝率的变化趋势。由图 3 可见,随着引发剂用量的增加,接枝率先迅速增加而后有所下降。引发剂用量增加时,首先是引发剂分解速率增加,可产生更多的初级自由基进攻聚合物主链,则 ABS 树脂 PB 部分的活性点增加,加大了聚合物和单体反应的可能性,接枝率增加。同时,在熔融反应的较高温度下,引发剂用量的增加也会增加降解或交联的可能性。引发剂用量增加产生的大量活性点可能会导致 PB 部分发生交联;而 C. Carrot 等^[1]通过研究认为,在加入引发剂后,ABS 树脂的降解在 PB、SAN 和接枝物/ABS/交联 PB 三个部分都有发生,因此接枝和降解是一对竞争反应。在反应挤出的较高温度下,引发剂用量的加大对降解更加有利,导致引发剂效率降低,接枝率下降。从图 3 还可以看出,自制引发剂的接枝率最高,所以自制引发剂比 DCP 和 BPO 更有效。

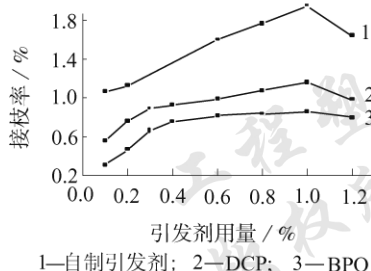


图 3 引发剂用量对接枝率的影响

(2) MAH 用量的影响

图 4 显示的是随 MAH 用量增加时,接枝率的变化趋势。可以认为,当 MAH 的用量增加时,增加了单体与聚合物主链的接触机会。又由于 MAH 的均聚可能性很小,增大了单体的浓度,同时增加了单体与聚合物主链反应的机会,从而使接枝率升高。但这种趋势是渐缓的,主要是因为聚合物主链上的活性点是有限的。而且当 MAH 用量过大时,由于所用的挤出机缺少排气装置,可能会对接枝物的性能造成不利影响。

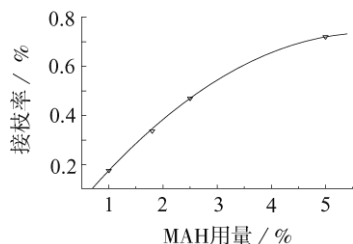


图 4 MAH 用量对接枝率的影响

(3) 螺杆转速对接枝率的影响

图 5 显示的是 ABS 树脂的接枝率随螺杆转速

改变时的变化趋势。随着螺杆转速的增加,接枝率增大,但这种趋势是渐缓的。这主要是因为使用的双螺杆挤出机的长径比仅为 10:1,这对反应的充分进行是不利的。而提高螺杆转速一方面使物料的停留时间变短,另一方面可使物料反应更加充分,在本实验中使用的较低转速(10~30 r/min)下,可以认为提高转速更有利于物料的混合,而且转速的提高使剪切力变大,对于假塑性 ABS 来说,能使熔体的粘度降低,有利于单体与聚合物主链的接触,所以对接枝率的影响是积极的。但从图 5 也可发现,当转速进一步增大时,曲线的增势渐缓,说明若进一步提高螺杆转速,物料的停留时间太短,对接枝反应是不利的。

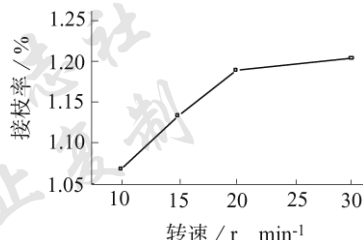


图 5 螺杆转速对接枝率的影响

(4) 温度对接枝率的影响

图 6 显示的是温度变化对 ABS 树脂接枝率的影响。由图 6 可见,温度升高对接枝反应是有利的,由于采用自制引发剂,温度对接枝率的影响幅度不是很大。升高温度,一方面,链段的运动更加自由,聚合物主链和 MAH 单体的反应几率增大,聚合物的热引发也增大,同时,在本实验螺杆挤出机长径比较小的情况下,升高温度也有利于物料的混合。但另一方面,升高温度也会导致物料的降解加剧。从本实验反应的温度变化条件来看,前者的影响更加明显,可能也是因为物料在挤出机中的停留时间短的缘故。

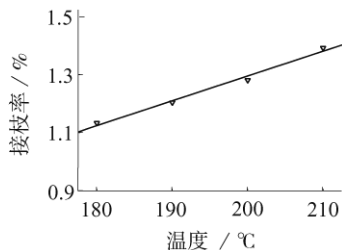


图 6 温度对接枝率的影响

3 结论

通过红外光谱分析证明了熔融状态下 ABS 树脂接枝 MAH 的反应是成功的。运用 ABS 树脂接枝 MAH 的分离方法和红外光谱分析手段证实了

MAH 的接枝主要发生在丁二烯部分。确定了随着 MAH 用量的增加, 接枝率增加; 随着引发剂用量的增加, 接枝率呈现先增加而后下降的趋势; 自制引发剂的效果比 BPO 或 DCP 好; 升高温度或提高螺杆转速对反应有利。

参 考 文 献

1 Carrot C, Jaziri M, Guillet J F. Grafting of maleic anhydride on ABS in the molten state. *Plast Rubb Appl*, 1990, 14(4):245
2 Rao B M, Rao P R, Screenivasulu B. Grafting of maleic anhydride onto acrylonitrile-butadiene-styrene terpolymer. *Polymer*, 1996, 37(15):3387
3 Rodríguez-Gonzalez F J, Ramos-Devalle F, Navarro-Rodríguez D.

Study of maleic anhydride grafting degree of functionalized ABS and its influence on MFI. *Proceedings of the 53rd Annual Technical Conference*, Part 2. Boston: MA, 1995. 2076
4 董丽松, 马奎荣, 冯之榴. ABS 树脂接枝 MAH 的研究. *高分子材料科学与工程*, 1998, 14(3):91
5 陈玉胜, 张祥福, 张勇, 等. MAH 接枝 ABS 及其应用. *中国塑料*, 2000, 14(5):32
6 Chandrasiri J A, Wilkie C A. Chemically initiated graft copolymerization of acrylic acid onto acrylonitrile-butadiene-styrene terpolymer and its constituent polymers. *J Polymer Science, Part A*, 1996, 34(6):1113
7 Gesner B D. Phase separation of some acrylonitrile-butadiene-styrene resins. *J Polymer Science, Part A*, 1965, 3:3825

STUDY ON THE GRAFTING OF MALEIC ANHYDRIDE ONTO MELT ABS RESIN

Qi Rongrong, Qian Junling, Zhou Chixing

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240, China)

ABSTRACT The graft copolymerization of maleic anhydride (MAH) onto acrylonitrile-butadiene-styrene terpolymer (ABS) in molten state with twin screw extruder was studied. Infrared spectra confirmed that maleic anhydride was successfully grafted onto the ABS backbone. The separation results of grafted copolymers indicated that the grafting occurred at the butadiene portion of ABS. The influences of the amount of MAH, initiator's concentration, reaction temperature and rotating speed of the screw on the grafting reaction were studied.

KEYWORDS ABS, maleic anhydride, melt graft, reactive extrusion