

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2020.06.022

板材级 ABS 树脂结构和性能对比研究

胡慧林^{1,2}, 谢景伟², 徐耀辉², 陆书来^{1,2}, 宋振彪^{1,2}, 孔新越^{1,2}

(1. 中国石油 ABS 技术中心, 吉林吉林 132021; 2. 中国石油吉林石化公司合成树脂厂, 吉林吉林 132021)

摘要:利用冲击强度测试仪、差示扫描量热仪和熔体强度测试仪等分析仪器,对比分析了国内3种板材级丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料(ABS)的结构和性能。结果表明,三种板材级 ABS 产品力学性能相差不大,2#样品的流动性和白度最好,1#和3#样品力学性能略强一些;同时,三种板材 ABS 产品的玻璃化转变温度均位于110℃左右;总体而言,三种 ABS 树脂抗熔垂性较好,均适用于生产板材、管材等制品,其中1#样品熔体强度最高,2#样品的熔体强度最低;经三次回用后,三种 ABS 产品性能下降幅度略有差异,2#样品下降幅度最小,下降幅度为3.87%,但产品最终力学性能相当。

关键词: 板材级 ABS 树脂; 结构和性能; 熔体强度

中图分类号: TQ325.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2020)06-0118-04

Comparative study on Structure and Properties of Plate Grade ABS Resins

Hu Huilin^{1,2}, Xie Jingwei², Xu Yaohui², Lu Shulai^{1,2}, Song Zhenbiao^{1,2}, Kong Xinyue^{1,2}

(1. PetroChina ABS Resin Technology Center, Jilin 132021, China;

2. Synthetic Resin Factory of Jilin Petrochemical Company, Jilin 132021, China)

Abstract : The structure and properties of three kinds of plate grade Acrylonitrile-Butadiene-Styrene plastics (ABS) were compared and analyzed by using the analytical instruments such as the impact strength tester, the differential scanning calorimetry and melt strength tester and so on. The results show that little difference is displayed in terms of the mechanical properties of the three plate grade ABS products. Sample 2 has the best fluidity and whiteness, and Sample 1 and 3 show slightly stronger mechanical properties. The glass transition temperatures of the three ABS products are around 110℃. In general, the three ABS resins have good sag resistance, and the melt strength of Sample 1 is the highest, the melt strength of Sample 2 is the lowest. They are all suitable for the manufacturing plate, pipe and other products. After three times of reuse, the three ABS products show slight difference in the performance, the Sample 2 is the lowest, about decrease 3.87%. However, the final mechanical properties of them are similar.

Keywords : plate grade ABS resin ; structure and property ; melt strength

丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料(ABS)是由丙烯腈、丁二烯、苯乙烯组成的三元共聚物,具有优异的抗冲击性能和耐低温性能、表面光泽性好、易加工成型、尺寸稳定等特点,是一种用途广泛的热塑性工程塑料^[1-5]。板材级 ABS 树脂主要应用于冰箱、空调、行李箱等领域,国内市场上主要牌号有台湾化学纤维公司 AE-8000、镇江奇美公司 PA-749SK、台湾

奇美公司 PA-747S、沙特 SABIC 公司 EX-58F 等。作为一种用量大、技术含量较高的 ABS 专用料产品,目前主要以进口或外资产品为主^[6-8]。

笔者对比分析了吉林石化公司板材 ABS 树脂 ST-571 同国内市场上 2 种典型板材 ABS 树脂的结构和加工性能,为国内板材 ABS 树脂加工应用企业提供参考。

通讯作者: 胡慧林,高级工程师,主要从事 ABS 树脂新产品开发 E-mail: jh_huailin@petrochina.com

收稿日期: 2020-04-07

引用格式: 胡慧林,谢景伟,徐耀辉,等. 板材级 ABS 树脂结构和性能对比研究[J]. 工程塑料应用,2020,48(6):118-121.

Hu Huilin, Xie Jingwei, Xu Yaohui, et al. Comparative study on structure and properties of plate grade ABS resins[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(6):118-121.

1 实验部分

1.1 主要原材料

1[#] 板材级 ABS 树脂: ST-571, 吉林石化公司;

2[#] 和 3[#] 板材级 ABS 树脂: 市售。

1.2 主要设备及仪器

冲击强度测试仪: CEAST9050 型, 美国英斯特朗公司;

万能测试机: Z005 型, 德国 Zwick 公司;

熔体流动速率仪: mini2 型, 德国 Goettfert 公司;

缺口制样机: XQZH-1 型, 德国 Zwick 公司;

熔体强度测试仪: Rhrotens71.91 型, 德国 Goettfert 公司;

GPC 仪: 1260 型, 英国安捷伦公司。

1.3 性能测试

(1) 熔体流动速率。

按照 GB/T 3682-2000 标准进行测试, 测试温度为 220℃, 砝码质量为 10 kg。

(2) 力学性能。

按照 GB/T 1043-2008 测试样品的缺口冲击强度; 按照 GB/T 1040.2-2006 测试样品的拉伸强度, 测试速度为 50 mm/min; 按照 GB/T 9341-2008 测试样品的弯曲强度, 测试速度为 1.3 mm/min; 按照 GB/T 3398.2-2008 测试样品的洛氏硬度。

(3) DSC 测试。

取样磨成粉末。取 5 mg 粉末在氮气流速为 50 mL/min、升温速率 20℃/min 的条件下, 从 30℃加热到 150℃。

(4) 熔体强度。

采用熔体强度仪直接测试聚合物的熔体强度, 测试温度为 200℃和 240℃。

(5) 维卡软化点温度。

按照 GB/T 1633-2000 测试样品的维卡软化点温度, 升温速率 50℃/h。

(6) 白度。

按照 GB/T 2913-1982 测试样品的白度。

2 结果与讨论

2.1 力学性能分析

将三种板材级 ABS 树脂注塑成标准测试样条, 进行熔体流动速率、缺口冲击强度、拉伸强度、弯曲强度、维卡软化点温度等方面性能测试, 所得结果见表 1。从表 1 可以看出, 三种板材级 ABS 产品性能存在细微的差异。在流动性能方面, 2[#] 样品流动性

最好、1[#] 样品其次、3[#] 样品最差; 在力学性能方面, 1[#] 和 3[#] 两种样品相当、2[#] 样品略低一些; 在白度方面, 2[#] 样品最高、1[#] 样品其次、3[#] 样品最差。

表 1 三种板材级 ABS 树脂性能测试结果

性能	1 [#]	2 [#]	3 [#]
熔体流动速率/[g·(10 min) ⁻¹]	6.2	7.6	4.9
缺口冲击强度/(kJ·m ⁻²)	40.5	39.0	41.3
拉伸强度/MPa	40.4	39.5	41.9
弯曲强度/MPa	64.1	62.9	64.9
维卡软化点温度/℃	95.1	94.6	96.5
硬度	98	97.5	99.0
白度	56.0	62.5	52.1

2.2 结构剖析

利用丙酮溶解三种 ABS 树脂样品, 收集未溶解的橡胶组分, 干燥、称重, 得到产品中的橡胶含量; 将溶解于丙酮中的苯乙烯-丙烯腈共聚物 (SAN) 树脂进行烘干和收集, 利用 GPC 仪测试其进行分子量和分布, 利用元素分析仪测试氮含量分析其结合丙烯腈含量, 所得结果见表 2。

表 2 三种板材级 ABS 树脂结构剖析结果

板材种类	橡胶含量	丙烯腈含量	M_n	M_w	M_n/M_w
1 [#]	19.5	28.5	68 410	149 805	2.19
2 [#]	18.4	28.0	68 483	140 392	2.05
3 [#]	19.2	29.0	75 057	157 620	2.1

从表 2 可以看出, 三种板材 ABS 树脂的橡胶含量位于 18%~20% 之间, 其中 1[#] 和 3[#] 样品橡胶含量相当, 比 2[#] 样品高 1%; 同时三种 ABS 树脂中丙烯腈含量相差不大, 均在 28%~29% 之间, 1[#] 样品 SAN 树脂分子量分布宽。

2.3 DSC 分析

为研究三种 ABS 树脂的玻璃化转变行为, 对三种 ABS 树脂进行 DSC 升温测试, 结果如图 1 所示。

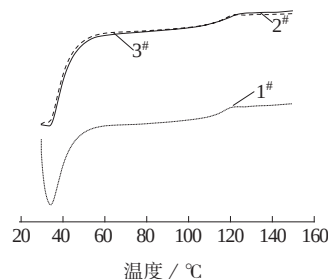


图 1 三种板材级 ABS 产品 DSC 升温曲线

从图 1 可以看出, 三种板材级 ABS 树脂的玻璃化转变温度均位于 110℃左右, 且各样品差异较小, 其中 1[#] 样品玻璃化转变温度为 109.79℃、3[#] 样品玻璃化转变温度为 110.21℃, 2[#] 样品玻璃化转变温度为 111.00℃。

2.4 熔体强度测试

聚合物熔体强度反映聚合物熔体的抗延伸性及抗熔体下垂性,它是产品加工成型时一个非常重要的特性,尤其对于吹塑、挤出加工成型。材料熔体强度大,可以保证型坯在吹塑过程中不破裂、壁厚均匀一致^[9-12]。为考察三种 ABS 树脂的熔体强度,采用熔体强度测试仪,在 200℃和 240℃情况下,对三种 ABS 树脂进行熔体强度升温测试,具体结果见图 2 和图 3 所示。

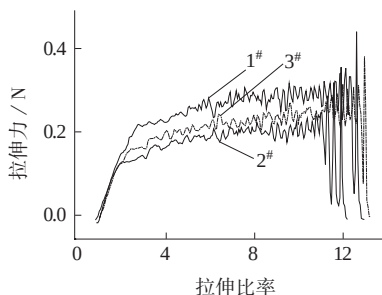


图2 200℃时三种 ABS 产品熔体强度

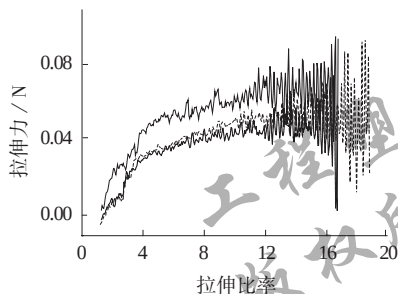


图3 240℃时三种 ABS 产品熔体强度

从图 2 和图 3 能够看出,1# 样品熔体强度最高、3# 样品熔体强度略小一些、2# 样品的熔体强度最低。相对于 1# 和 3# 样品,2# 样品产品的熔体流动速率指数最大,因此熔体强度最小。

2.5 回用性能测试

在实际加工过程中,板材 ABS 树脂会反复加工回用,因此,用户十分看重产品的回用性能^[13-16]。为考察板材 ABS 产品的回用性能情况,将 1#、2#、3# 样品分别反复加工 3 次后,对比测试产品性能数据作图,如图 4~图 6 所示。

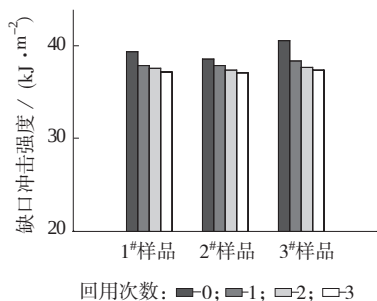


图4 三种 ABS 树脂回用后冲击性能对比

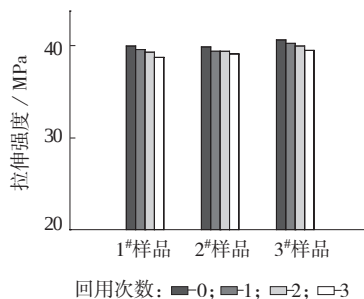


图5 三种 ABS 树脂回用后拉伸强度对比

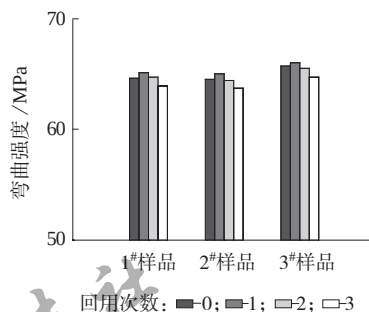


图6 三种 ABS 树脂回用后弯曲强度对比

从图 4~图 6 可以看出,三种 ABS 产品的新料性能略有差异,但经三次回用后,产品的缺口冲击强度、拉伸强度、弯曲强度等性能相当。就缺口冲击强度性能而言,2# 样品经过三次回用后产品性能下降幅度较少,缺口冲击强度从 38.7 kJ/m² 下降到 37.2 kJ/m²,下降幅度为 3.87%;1# 样品性能下降幅度次之,缺口冲击强度从 39.5 kJ/m² 下降到 37.3 kJ/m²,下降幅度为 5.56%;3# 样品性能下降幅度最大,缺口冲击强度从 40.7 kJ/m² 下降到 37.5 kJ/m²,下降幅度为 7.86%。

3 结论

(1) 三种板材级 ABS 产品性能相当,其中 2# 样品流动性和白度最好,1# 和 3# 样品力学性能较好。

(2) 1# 样品熔体强度最高。总体来看三种 ABS 树脂抗熔垂性较好,均可适用于生产板材。

(3) 经三次回用后,三种 ABS 产品的力学性能相当。

参考文献

- [1] 黄立本,张立基. ABS 树脂及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001.
Huang Liben, Zhang Liji. ABS resin and application[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2001.
- [2] 黄金霞,马振航,孟凡忠,等. 2015 年 ABS 树脂市场分析[J]. 化学工业, 2016, 34(4):45-51.
Huang Jinxia, Ma Zhenhang, Meng Fanzhong, et al. ABS Resin production and market for 2015[J]. Chemical Industry, 2016,

- 34(4):45-51.
- [3] 王洪娟,陈寿华,张秀玲. 关于 ABS 树脂新产品开发的深入研究[J]. 化工设计通讯,2017,43(4):147.
- Wang Hongjuan, Chen Shouhua, Zhang Xiuling. Further research on the development of new ABS resin[J]. Chemical Engineering Design Communications, 2017, 43(4):147.
- [4] 陈海涛. 塑料板材与加工 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2013.
- Chen Haitao. Plastic sheet and processing [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2013.
- [5] 孙春福,陆书来,宋振彪,等. ABS 树脂现状与发展趋势 [J]. 塑料工业, 2018, 46(2):1-5.
- Sun Chunfu, Lu Shulai, Song Zhenbiao, et al. Current situation and development trend of ABS resin in china.china plastics industry[J]. China Plastics Industry, 2018, 46(2):1-5.
- [6] 吴德珍. 挤塑 ABS 板材性能测试方法与指标的探讨 [J]. 中国塑料, 1989, 3(1):18-30.
- Wu Dezheng. Approach to the testing methods and property requirements of extruded ABS plates[J]. Chian Plastics, 1989, 3(1): 18-30.
- [7] 孙春福,宋振彪,李国锋,等. 板材级 ABS 树脂的研究开发 [J]. 塑料工业, 2010, 38(3):77-79.
- Sun Chunfu, Song Zhenbiao, Li Guofeng, et al. Research and development of plate-grade ABS resin[J]. China Plastics Industry, 2010, 38(3):77-79.
- [8] 王洪梅,宋振彪,张海霞,等. 板材级 ABS 产品性能及基础成型工艺研究 [J]. 化工科技, 2013, 21(1):33-36.
- Wang Hongmei, Song Zhenbiao, Zhang Haixia, et al. Research on property and extrusion moulding process of ABS for sheet[J]. Science & Technology In Chemical Industry, 2013, 21(1):33-36.
- [9] 费军,周霆,罗明华,等. 吹塑 ABS 熔体强度的影响因素 [J]. 塑料制造, 2014, 38(11):82-85.
- Fei Jun, Zhou Ting, Luo Minghua, et al. The factors influencing melt strength of blow molding ABS[J]. Plastics Manufacture, 2014, 38(11):82-85.
- [10] 何连成,王乐,郑红兵,等. 板材用 ABS 树脂改性及其加工应用 [J]. 工程塑料应用, 2009, 37(12):30-33.
- He Liancheng, Wang Yue, Zheng Hongbin, et al. Modification of ABS uses of plate and its process application[J]. Engineering Plastics Application, 2009, 37(12):30-33.
- [11] 关胜军,刘金龙. 不同 AS 对 ABS 树脂性能的影响 [J]. 天津科技, 2017, 44(10):7-9.
- Guan Shengjun, Liu Jinlong. Effects of different AS resins on properties of ABS resins[J]. TianJin Science & Technology, 2017, 44(10):7-9.
- [12] 罗明华,周霆,吴文俊,等. ABS 树脂的增韧研究 [J]. 塑料工业, 2011, 39(8):38-40.
- Luo Minghua, Zhou Ting, Wu Wenjun, et al. Study on toughing of ABS resin[J]. China Plastics Industry, 2011, 39(8):38-40.
- [13] 李想,陈明,郑邦焯,等. ABS 树脂的冲击韧性极限及形变机理的研究 [J]. 中国塑料, 2013, 27(9):22-27.
- Li Xiang, Chen Ming, Zheng Bangxing, et al. Ultimate impact toughness and deformation mechanism for ABS resin[J]. China Plastics, 2013, 27(9):22-27.
- [14] 陈跟平,吴毅,金海清,等. ABS 韧性下降微观机理解析 [J]. 现代塑料加工应用, 2011, 23(4):58-60.
- Chen Genping, Wu Yi, Jin Haiqing, et al. Microcosmic mechanism analysis of decrease of ABS toughness[J]. Modern Plastics processing and Applications, 2011, 23(4):58-60.
- [15] 陈跟平,吴毅,金海清,等. ABS 韧性下降微观机理解析 [J]. 现代塑料加工应用, 2011, 23(4):58-60.
- Chen Genping, Wu Yi, Jin Haiqing, et al. Microcosmic mechanism analysis of decrease of ABS toughness[J]. Modern Plastics Processing and Applications, 2011, 23(4):58-60.
- [16] 王宇超,陆书来,陈明,等. 注塑环境评价抗氧剂对丙烯腈-丁二烯-苯乙烯三元共聚物热氧化能力的影响 [J]. 塑料工业, 2018, 46(7):143-147.
- Wang Yuchao, Lu Shulai, Chen Ming, et al. Effect evaluation of antioxidants on thermal oxidation aging ability of acrylonitrile-butadiene-styrene terpolymer by injection molding environment[J]. China Plastics Industry, 2018, 46(7):143-147.