

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2015.06.024

不同增韧剂对丙烯腈—苯乙烯共聚物耐候性的影响

贺芳,黄兴宇,钱晶,申娟

(北京航天凯恩化工科技有限公司,北京 100074)

摘要:采用7种增韧剂:高胶粉、丙烯酸酯类树脂(ACR),马来酸酐接枝三元乙丙橡胶(EPDM-g-MAH),苯乙烯三元共聚物(MBS),乙烯丙烯酸丁酯(EBA),马来酸酐接枝低密度聚乙烯(PE-LD-g-MAH),乙烯-甲基丙烯酸酯(EMA)对丙烯腈—苯乙烯共聚物(SAN)进行增韧改性,通过高低温试验箱和氙灯人工气候试验箱来研究各增韧剂对SAN耐候性的影响。结果表明,添加增韧剂MBS的SAN冲击强度最高;随着温度的降低,SAN的冲击强度是下降的,EBA,EPDM-g-MAH能改善SAN的低温冲击强度;氙灯光照老化试验结果表明,SAN经过光照老化后都会出现黄变现象,而添加了EPDM-g-MAH,MBS,EBA的SAN的耐光照老化性能都有所提高,其中添加了EPDM-g-MAH的耐光照老化性最好。

关键词:丙烯腈—苯乙烯共聚物;增韧;耐低温性能;氙灯人工气候老化;耐光照性能

中图分类号: TQ322.4+2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2015)06-0104-04

Influence of Different Toughness Agents on Weatherability of Acrylonitrile-Styrene Copolymer

He Fang, Huang Xingyu, Qian Jing, Shen Juan

(Beijing Aerospace Chemical Engineering Co. Ltd., Beijing 100074, China)

Abstract: Using seven different toughness agents in acrylonitrile-styrene copolymer(SAN Resin) was studied, the influence of high glue powder, acrylic resin(ACR), maleic anhydride grafted EPDM (EPDM-g-MAH), styrene copolymer(MBS), ethylene butyl acrylate(EBA), maleic anhydride grafted PE-LD(PE-LD-g-MAH) and ethylene methyl acrylate(EMA) on mechanical properties of acrylonitrile styrene copolymer(SAN resin) was respectively researched. And temperature test machine and xenon lamp climate chamber were used to analysis of the influence of different toughness agents on the weatherability of SAN. The results show that compared with other toughness agents, the impact strength of SAN resin with MBS is the best. The impact strength of SAN resin is decreasing with the lower temperature, EBA and EPDM-g-MAH could improve the impact strength of SAN resin in low temperature. And Xenon lamp aging test results show that the SAN resin will appear the phenomenon of xanthochroia after xenon lamp aging test, but EPDM-g-MAH, MBS and EBA could improve the light resistance properties of SAN resin, and the effect of EPDM-g-MAH is the best.

Keywords: SAN; toughen; low temperature resistance; xenon lamp climate ageing; light resistance

丙烯腈—苯乙烯共聚物(SAN)具有耐化学腐蚀性,特别是对非极性物质的较高化学稳定性,并有一定的表面硬度^[1]。SAN具有苯乙烯赋予的刚性和加工流动性,基本上保持了聚苯乙烯的透明度,而又比聚苯乙烯的软化点更高、耐化学腐蚀性更好、耐应力开裂性能更强^[2]。其长期耐光性和对温度的稳定性均比聚苯乙烯有较大的改善,是一种廉价的工程兼民用塑料^[3]。

由于SAN性脆使其应用受到限制,为了使SAN具有良好的冲击韧性,需要向SAN相中添加橡胶粒子,同时还需要注意橡胶粒子的表面张力,因为其在SAN基体中的分散影响了树脂的综合力学性能^[4]。由于不同的增韧剂其基材不同、支链的

官能团也不同等原因,其对SAN的耐候性的影响也是不同的。笔者对SAN进行了增韧研究,发现SAN是丙烯腈—丁二烯—苯乙烯塑料(ABS)共混体系的连续相,在SAN中添加增韧剂即制备成为ABS,所以研究合适的耐候性增韧剂对制备具有优良性能的耐候性ABS具有指导作用^[5]。

1 实验部分

1.1 主要原材料

SAN: NF2200AE, 台湾化学纤维股份有限公司;

高胶粉: HR181, 韩国锦湖石油化学株式会社;

联系人: 黄兴宇, 硕士, 主要从事高分子材料改性研究

收稿日期: 2015-03-28

丙烯酸酯类树脂 (ACR): KM355, 美国罗门哈斯公司;

马来酸酐接枝三元乙丙橡胶 (EPDM-g-MAH): CMG9802, 上海日之升新技术发展有限公司;

苯乙烯三元共聚物 (MBS): S2001, 日本三菱化学公司;

乙烯丙烯酸丁酯 (EBA): 30BA02, 法国阿克玛公司;

马来酸酐接枝低密度聚乙烯 (PE-LD-g-MAH): 9904, 上海日之升新技术发展有限公司;

乙烯-甲基丙烯酸酯 (EMA): AX8900, 法国阿克玛公司;

抗氧化剂: 1076, 168, 北京极易化工有限公司;

润滑剂乙撑双硬脂酰胺 (EBS): 常州可赛成功塑胶材料有限公司。

1.2 主要设备及仪器

高速混合机: SHR-10 型, 张家港二轻机械有限公司;

同向啮合双螺杆挤出机: SHJ-35 型, 南京诚盟机械有限公司;

注塑机: SA900-260 型, 宁波海天塑机有限公司;

熔体流动速率 (MFR) 仪: WFI-1211 型, 承德市金健检测设备有限公司;

万能材料试验机: UTM-1422 型, 承德市金健检测设备有限公司;

复合式冲击试验机: HIT-2492 型, 承德市金健检测设备有限公司;

高低温试验箱: CTS-1 型, 重庆哈丁科技有限公司;

色差仪: CM-3600A 型, 柯尼卡美能达 (中国) 投资有限公司;

氙灯人工气候试验箱: Ci5000 型, 美国 ATLAS 公司。

1.3 ABS 的制备

将 SAN 干燥后, 按表 1 的实验配方进行配比, 然后经过双螺杆挤出机挤出成粒料, 再经注塑机制成标准的国标样条和色板, 并将样条放入高低温试验箱里面, 在 23℃ 的条件下, 状态调节 48 h。

表 1 SAN 实验配方

试样编号	SAN	高胶粉	ACR	EPDM-g-MAH	MBS	EBA	PE-LD-g-MAH	EMA	抗氧化剂 1076	抗氧化剂 168	EBS
1 [#]	90	10							0.1	0.2	0.3
2 [#]	90		10						0.1	0.2	0.3
3 [#]	90			10					0.1	0.2	0.3
4 [#]	90				10				0.1	0.2	0.3
5 [#]	90					10			0.1	0.2	0.3
6 [#]	90						10		0.1	0.2	0.3
7 [#]	90							10	0.1	0.2	0.3

1.4 性能测试

力学性能测试: 在冲击试验机上测试 SAN 的缺口冲击强度, 在万能材料试验机上测试 SAN 的力学性能, 测试温度为 23℃。

耐低温冲击测试: 将状态调节好的力学冲击样条放入到高低温试验箱里, 在 -35℃ 的条件下放置 24 h 后, 测试其冲击强度。

耐光照测试: 将状态调节好的色板标好号后, 用色差仪分别测试色差, 然后将色板放入氙灯人工气候试验箱中放置 48 h 后, 取出测其色差变化。

MFR 测试: 按照 GB/T 3682-2000(ISO1133) 进行测试。

2 结果与讨论

2.1 增韧 SAN 力学性能对比

将 7 种增韧剂与 SAN 共混后, 所得增韧 SAN 的力学性能结果列于表 2。由表 2 数据可以看出,

添加同比例增韧剂的 SAN 除了 6[#] 试样以外, 其拉伸强度、弯曲强度、弯曲弹性模量相差不大。

表 2 增韧 SAN 的力学性能

试样编号	MFR / [g · (10 min) ⁻¹]	拉伸 强度 / MPa	弯曲 强度 / MPa	弯曲弹 性模量 / MPa	悬臂梁缺 口冲击 强度 / (kJ · m ⁻²)	热变形 温度 / ℃
1 [#]	23.6	65	105	3 404	2.75	83.8
2 [#]	24.8	69	106	3 258	2.58	84.3
3 [#]	24.7	63	103	3 275	2.54	84.8
4 [#]	24.6	64	99	3 210	3.27	84.9
5 [#]	43.8	66	106	3 250	2.44	84.8
6 [#]	120	33	56	3 177	2.06	83.6
7 [#]	53.4	60	101	3 287	2.51	84.8

从 6[#] 试样的数据可以看出, 其 MFR 大幅提升, 弯曲强度、拉伸强度都降低了约 50%, 说明 PE-LD-g-MAH 与 SAN 相容性不好, 导致合成的材料性能出现了较大变化, 因此 PE-LD-g-MAH 的添加量不易过多。还能看出, 添加了增韧剂 MBS S2001 的

4[#] SAN 的悬臂梁缺口冲击强度是最高的,这是由于 MBS 是甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 和苯乙烯 (St) 接枝于聚丁二烯 (PB) 大分子链上而形成的三元接枝共聚物,具有以甲基丙烯酸甲酯-苯乙烯共聚物为壳层,橡胶相为核的核-壳结构,其内层的 PB 相与 ABS 相容,具有很好的相容性,因此其增韧作用也十分明显。而添加高胶粉 HR181 的效果次之。添加 EBA 和 EMA 能在其它力学性能不变的情况下提高 SAN 的 MFR。

2.2 增韧 SAN 耐低温冲击性能对比

将冲击样条在高低温试验箱里在 -35℃ 的条件下放置 24 h 后,取出立即进行悬臂梁缺口冲击实验,数据列于表 3。从表 3 可以发现,随着温度的降低, SAN 的冲击强度下降。

表 3 低温放置 24 h 后悬臂梁缺口冲击强度对比

试样编号	悬臂梁缺口冲击强度 / (kJ · m ⁻²)	低温悬臂梁缺口冲击强度 / (kJ · m ⁻²)	下降比例 / %
1 [#]	2.75	2.34	15%
2 [#]	2.58	2.09	19%
3 [#]	2.54	2.28	10%
4 [#]	3.27	2.49	24%
5 [#]	2.44	2.32	5%
6 [#]	2.06	1.63	20%
7 [#]	2.51	1.95	22.3%

由表 3 数据可以看出,添加了 EBA 的 SAN 5[#] 试样的冲击强度在低温环境中下降的幅度是最低的,添加 EPDM-g-MAH 的 3[#] 次之。EBA 即乙烯丙烯酸丁酯,其在 -40℃ 还有抗冲击性能,而且其极性高和各种聚合物相容性好,其增韧的 SAN 树脂具有较好的耐低温冲击性能^[7]。

2.3 增韧 SAN 耐光照老化性能对比

先用色差仪测试 7 个增韧 SAN 色板的色差数值,见表 4。表中 L , a , b 为在标准光源下用色差仪测定的材料颜色的三个刺激值,其中 L 值代表黑白,范围为 0 ~ 100,越大代表越白; a 值代表红绿,正值为红,负值为绿,0 为中性色; b 值代表黄蓝,正值为黄,负值为蓝,0 为中性色^[8]。

表 4 增韧 SAN 色板的色差值

试样编号	L	a	b
1 [#]	90.88	-0.96	4.95
2 [#]	93.87	-0.71	4.82
3 [#]	88.94	-0.70	4.47
4 [#]	93.79	-0.71	4.70
5 [#]	93.17	-0.64	3.46
6 [#]	87.98	0.13	10.96
7 [#]	91.67	-0.62	2.47

由表 4 可以看出,除了 6[#] 色板因为添加了黄色

的 PE-LD-g-MAH 外,其它几个色板的色差值相差不大,5[#] 和 7[#] 色板的黄度略小。然后将色板放入氙灯人工气候试验箱里放置 48 h。取出后用色差仪测得其色差值,见表 5。

表 5 光照老化后增韧 SAN 色板的色差值

试样编号	L	a	b	b 提升值
1 [#]	87.14	-1.67	22.20	17.25
2 [#]	89.93	-1.62	23.10	18.28
3 [#]	86.00	-1.50	19.67	15.2
4 [#]	90.44	-1.93	20.74	16.04
5 [#]	89.38	-1.39	22.30	18.84
6 [#]	83.75	0.71	28.68	17.72
7 [#]	87.30	-1.25	21.60	19.13

由表 5 数值可以看出,经过 48 h 氙灯光照老化后,所有色板的 L 值都有所下降但幅度不大。而 b 值都大幅提升,说明增韧 SAN 经过光照老化后会出现黄变现象。对比 b 的提升值可以看出,3[#], 4[#] 色板的变黄程度比其它色板要小,说明 EPDM-g-MAH, MBS 能提高 SAN 的耐光照老化性能,其中 EPDM-g-MAH 效果最好, MBS 次之。这是因为, EPDM-g-MAH 是 EPDM 与 MAH 接枝共聚物,其中 EPDM 的主要链段是完全饱和的,使得其具有抵抗热、光、臭氧的特点,在 EPDM 上接枝 MAH 后能起到一定的增容的作用,使得 EPDM-g-MAH 在提高 ABS 抗光老化性能的同时而不影响其力学性能。

3 结论

(1) 采用增韧剂 MBS 与 SAN 共混,其增韧性能最好;添加 EBA 和 EMA 能在其它力学性能不变的情况下提高 SAN 的 MFR。

(2) 随着温度的降低, SAN 的冲击强度是下降的, EBA, EPDM-g-MAH 能改善 SAN 的低温冲击强度, EBA 的效果最好。

(3) 经过氙灯光照老化试验后, SAN 都会出现黄变现象,而添加了 EPDM-g-MAH, MBS 的 SAN 的耐光照老化性能都有所提高,添加了 EPDM-g-MAH 的效果最好。

参考文献

- [1] 张阳. SAN 树脂的生产工艺及其用途 [J]. 宁波化工, 1996(Z1): 21-23.
Zhang Yang. Production technology and application of SAN resin[J]. Ningbo Chemical Industry, 1996(Z1): 21-23.
- [2] 徐涛. SAN 树脂的合成及对 ABS 树脂性能的影响 [J]. 化工文摘, 2008(5): 39-40.
Xu tao. Synthesis of SAN resin and it effects on ABS resin property[J]. China Chemicals, 2008(5): 39-40.
- [3] 辛洁波. 塑料合金及塑橡共混改性 [M]. 北京: 中国轻工业出版社

- 社,2000:95-147.
- Xin Jiebo. Blending modification of plastic alloy and rubbers[M]. Beijing: China Light Industry Press, 2000:95-147.
- [4] Roland H H, Winter H H. Stable critical gels of a crystallizing copolymer of ethylene and 1-butene[J]. *Macromolecules*, 2000, 33(1):130-136.
- [5] 彭扬,王春江,朱坤,等. 阻燃耐候 ABS 研究 [J]. *合成材料老化与应用*, 2000(4):31-35.
- Peng Yang, Wang Chunjiang, Zhu Kun, et al. The study of flame retardant and anti-aging ABS[J]. *Synthetic Materials Aging Application*, 2000(4):31-35.
- [6] Matsumura K, Yamamoto A. Flame retardant additives, emulsion type coating compositions, and flame retardant compositions:European, 1564243[P]. 2005-08-17.
- [7] Cao Huaqiang, Zheng He, Yin Jiefu, et al. Mg(OH)₂ complex nanostructures with superhydrophobicity and flame retardant effects[J]. *J Phys Chem C*, 2010, 114(41):17362-17368.
- [8] Zhang Yong, Wu Wenjie, Liu Zhiming. Research on relationship between brightness contrast and color difference tolerance of camouflage paints[J]. *Paint and Coatings Industry*, 2008(5):38.

张家口市环保塑料管道生产线正式投产

日前,张家口市首条环保塑料管道生产线在位于桥西区马家梁村的张家口普尔顿环保科技有限公司生产基地正式投产。该生产线的投入使用,开启了张家口市市政产业发展技术革命的新篇章。普尔顿公司也成为目前我市唯一一家生产环保塑料管道的生产商。

近年来,以塑料替代传统水泥用于建造管道、检查井、化粪池等已成为环保节能时代发展的必然要求。塑料管道及检查井作为新型管道产品,与运用传统水泥、砖砌等技术的管道产品相比,具有科技环保、节约资源、施工安装便捷、使用寿命长等优点,是国家推广应用的地下管线产品。

张家口市今年3月起在全市推广塑料管道及检查井施工技术,以此提高城市地下管线工程质量和水平。桥西区率先引进的塑料管道生产项目,由桥西区市政工程管理处与云南昆明普尔顿环保科技有限公司共同出资。

目前公司环保塑料管道生产线日产1公里,未来公司计划投产8条生产线,届时年产值将达到3.5亿元。

(中塑在线)

三聚氰胺泡沫材料需求或将快速增长

三聚氰胺泡沫经高温发泡制成,无残存游离甲醛。具有良好的隔热性能、阻燃性、吸音降噪、安全卫生、机械加工等性能。而一般的泡沫塑料因其自身易燃,需加入阻燃剂,其中很多阻燃剂在高温下会分解放出能置人于死地的有毒气体,引发二次灾害和环境污染。与一般泡沫塑料相比,三聚氰胺泡沫有着明显的优势,有望替代聚苯乙烯、聚氨酯等泡沫塑料,市场潜力巨大。

中国科学院成都有机所研究员刘绍英预测,未来三聚氰胺泡沫将以年均20%的速度增长,并认为三大特点体现了三聚氰胺泡沫突出的阻燃性。

首先,三聚氰胺泡沫与明火接触表面才开始燃烧,一旦开始燃烧立即分解产生大量惰性不燃气体,减缓了燃烧的速度。

其次,三聚氰胺泡沫在燃烧的表面迅速形成致密的结焦可有效地阻滞燃烧向深层次的发展(火灾蔓延),明火离开后自动熄灭。

第三,在火灾发生的情况下不产生流滴和有毒小分子。

据刘绍英透露,在不添加阻燃剂的情况下,三聚氰胺泡沫就可以达到DIN4102所规定的B1级低可燃性材料标准(德国标准)及UL94 V-0级高阻燃性材料标准(美国保险协会标准)。(环球塑化网)

海天国际新建超大工厂以提高注塑机产量

据悉,海天国际控股有限公司下属的宁波长飞亚塑料机械制造有限公司新建的超大工厂占地12万平方米的工厂(比22个足球场还要大)位于距离宁波市中心大约30分钟车程的春晓镇,耗时15个月建成。在全面启动生产后,该厂每年的全电式注塑机产量将达5000台。

宁波·春晓烟花齐放,五彩纸屑凌空飘散,来自世界各地的宾客济济一堂,超大工厂举行了隆重的落成典礼。海天计划最终将在两块相邻的地皮上增加大约18万平方米的厂房,达到总面积30万平方米,全部建成后可实现年产量达1万台。

新厂设立的部门包括机器装配、涂装和测试;金属和钣金加工;技术和应用;研究与开发;以及销售和行政管理。该厂约有400名员工,其中包括约50名研发人员和250名生产人员。长飞亚投放欧洲市场的机型仍将继续在德国的埃贝尔曼斯多夫装配。公司正在规划进一步扩大德国工厂的产能。此外,德国长飞亚塑料机械有限公司的研发人员也正与宁波春晓的中国研发队伍紧密协作,开发新的电动注塑解决方案。

新厂采用了最新的工作流程理念,例如用多个分散式储存区域代替一个大型的集中化仓库。海天执行董事和首席战略官荷尔玛弗朗兹(Helmar Franz)说,采用3D测量设备仔细检查每个零部件。把机器零件放到货盘上,从一个装配区域运送至下一区域,为海天节省了劳动力和能源,还提升了质量。弗朗兹表示,最终将在“工厂中心”安装自动传送带。

通过模块化方法可实现车间重组,满足新的需要。弗朗兹说:“每一样东西都紧密结合。”该厂生产最初将集中于长飞亚的天锐Venus和Zeres电动注塑机系列,之后将根据公司产品线拓展的需要逐渐增加其他机种的生产。

在本次活动上,海天还宣布推出长飞亚VenusII系列,锁模力为650吨。到年底有望交付一台1000吨的Venus。

(世界再生网)