

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2013.12.024

NPMI 型耐热改性剂的合成及改性 ABS 研究

胡丽¹, 刘昱², 刘小成²

(1. 江汉大学化学与环境工程学院, 武汉 430056; 2. 湖北省化学研究院, 武汉 430074)

摘要: 采用悬浮聚合法制备了 *N*-苯基马来酰亚胺 (NPMI)、苯乙烯 (St)、丙烯腈 (AN) 三元共聚物 (SMIA) 及 NPMI、St 二元共聚物 (SMI)。对 SMIA 进行了傅里叶红外光谱、差示扫描量热、热重分析表征, 探讨了 NPMI 含量对 SMIA 耐热性的影响。再将 SMI 和 SMIA 分别与 ABS 熔融共混、挤出、造粒, 得到耐热改性 ABS, 研究了 SMIA 用量对其耐热性和力学性能的影响, 并比较了两种共聚物对 ABS 的改性效果。结果表明, 该类共聚物具有良好的耐热性, 可使 ABS 的耐热性有很大提升, 拉伸强度得到改善, SMIA 对 ABS 的改性效果优于 SMI。

关键词: *N*-苯基马来酰亚胺; 耐热改性剂; ABS

中图分类号: TQ322.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2013)12-0104-04

Synthetic of NPMI Type Heat Resistant Modifier and Study on Properties of Modified ABS

Hu Li¹, Liu Yu², Liu Xiaocheng²

(1. School of Chemical and Environmental Engineering, Jiangnan University, Wuhan 430056, China;

2. Chemical Research Institute in Hubei Province, Wuhan 430074, China)

Abstract : *N*-phenylmaleimide(NPMI) / styrene(St) / acrylonitrile(AN) terpolymer(SMIA) and NPMI / St binary copolymer (SMI) were synthesized by suspension method. SMIA was characterized by FTIR, DSC and TGA. The effect of NPMI content on the thermal stability of SMIA was explored. The modified ABS resin was prepared by melt blending SMIA or SMI with ABS, respectively. The effects of SMIA dosage on heat resistance and mechanical properties of ABS were studied. The modification effects of the two kinds of copolymers were compared. Results show that the copolymers have good heat resistance, and they can improve the heat resistance and tensile strength of ABS. The modification effect of SMIA is better than that of SMI.

Keywords : *N*-phenylmaleimide ; heat-resistant modifier ; ABS resin

ABS 是苯乙烯 (St)、丙烯腈 (AN)、丁二烯的接枝共聚物, 它保持了聚苯乙烯的透明光泽和加工流动性, 同时具有丁二烯橡胶的耐冲击性; 带有极性基团的丙烯腈增加了其刚性和耐化学药品性, 使之成为一种综合性能优异的工程塑料, 广泛应用于日常办公用品、机械、汽车、建筑等领域^[1-3]。但由于 ABS 树脂本身存在耐热性能差等缺陷, 使其在汽车耐热件 (如汽车仪表板、格栅) 和电气电子 (如电热水元器件) 等领域的应用受到了限制^[4], 因此开发耐热型 ABS 十分有必要。

ABS 树脂的耐热改性方法主要有三种: 化学改性法, 无机填充法, 物理共混法。化学改性法虽然成本较低, 但对 ABS 的耐热性提高幅度不大, 且使流动性下降^[5]。无机填料法得到的改性 ABS 具有较高的强度和耐热性能, 但韧性低, 表面光泽差^[6]。物理共混法可以对 ABS 的耐热性有很大改善, 但是共混组分的相容性对改性 ABS 的冲击性能有一定影

响。目前, 将 ABS 与耐热改性剂进行物理共混是提高其耐热性能的主要方法, 其中 *N*-苯基马来酰亚胺 (NPMI) 由于具有 α - β 不饱和酰亚胺五元环状结构, 将其嵌入高分子链中可增加链的内旋阻力, 从而提高聚合物的玻璃化转变温度 (T_g), 赋予聚合物较高的耐热性^[7], 因此通常用 NPMI 型共聚物作为耐热改性剂改善 ABS 的耐热性能。笔者通过悬浮聚合法合成了 NPMI 型耐热改性剂 SMIA 和 SMI, 对比了两种改性剂对 ABS 的改性效果, 为选择合适的 ABS 耐热改性剂提供了依据。

1 实验部分

1.1 主要原材料

NPMI : 工业级, 华烁科技股份有限公司;

St : 化学纯, 精制后使用, 国药集团化学试剂有限公司;

联系人: 李翔, 研究员, 主要从事有机催化和耐热 ABS 树脂研究

收稿日期: 2013-09-18

AN:分析纯,天津福晨化学试剂厂;

聚乙烯醇:化学纯,国药集团化学试剂有限公司;

过氧化苯甲酰:分析纯,湖南湘大化工试剂有限公司;

ABS 树脂:d-180,粒料,台湾奇美实业公司。

1.2 主要仪器及设备

双螺杆挤出机:SHJ-18 型,中蓝晨光化工研究院工程塑料公司;

塑料摆锤冲击试验机:ZBC1400-A 型,美斯特工业系统(中国)有限公司;

万能材料试验机:GMT6503 型,深圳市新三思材料检测有限公司;

熔体流动速率(MFR)仪: μ PXRZ-400C 型,吉林大学科教仪器厂;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:NEXUS 470 型,美国 Nicolette 公司;

差示扫描量热(DSC)仪:DSC200F3Maia 型,德国耐驰仪器制造有限公司;

热重(TG)分析仪:TG209F3Tarsus 型,德国耐驰仪器制造有限公司。

1.3 试样制备

(1) 耐热改性剂的制备。

向装有氮气导管、数显搅拌、冷凝管和温度计的四口烧瓶中依次加入分散剂(聚乙烯醇)和蒸馏水,在适宜的温度下搅拌使分散剂分散溶解。再分别加入 St, AN, NPMI 及引发剂过氧化苯甲酰,于一定温度下恒温反应数小时,再升温反应数小时,反应完毕,经水洗,抽滤,干燥得到耐热改性共聚物 SMIA。当反应中不添加 AN 时得到耐热改性共聚物 SMI。

(2) 耐热改性 ABS 的制备。

将合成得到的耐热改性剂按一定比例与 ABS 树脂混合均匀,经双螺杆挤出机挤出,挤出物料冷却、切粒、干燥,得到耐热改性 ABS。挤出机各段温度依次为 190,220,235,240,245,250,255 $^{\circ}\text{C}$,主机转速为 70 r/min,喂料速度为 27.4 g/min。干燥后的粒料注塑成标准样条,以备性能测试。

1.4 性能表征

共聚物的结构用 FTIR 仪分析;

DSC 分析: N_2 气氛,升温速率 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$,升温范围为室温至 200 $^{\circ}\text{C}$;

TG 分析: N_2 气氛,升温速率 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$,升温

范围为室温至 500 $^{\circ}\text{C}$,从图谱得到样品的起始分解温度和 350~400 $^{\circ}\text{C}$ 失重百分率,用以评价聚合物热性能的好坏;

冲击强度按 GB/T 1043-2008 测试;

拉伸强度按 GB/T 1040-2006 测试;

MFR 按 ASTM D1238-04 测试,温度 200 $^{\circ}\text{C}$,载荷 5 kg。

2 结果与讨论

2.1 SMI 和 SMIA 的 FTIR 分析

图 1 为 SMI 和 SMIA 的 FTIR 谱图。由图 1 可看出,SMIA 比 SMI 在 2257 cm^{-1} 处多一个吸收峰,此峰归属为丙烯腈的特征吸收峰。图中 1708 cm^{-1} 处的峰为羰基 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动吸收峰,1378, 1181 cm^{-1} 处的峰分别是 NPMI 单体单元中 $\text{C}-\text{N}-\text{C}$ 的不对称伸缩振动和对称振动吸收峰,1450, 1496 cm^{-1} 处是苯环的 $\text{C}-\text{C}$ 骨架伸缩振动吸收峰,1596 cm^{-1} 处是苯环的 $\text{C}=\text{C}$ 骨架振动吸收峰,698,752 cm^{-1} 处是苯环上 $\text{C}-\text{H}$ 的变形振动吸收峰。

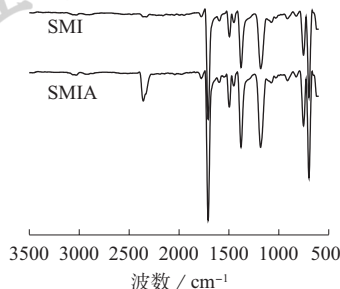


图 1 SMIA 和 SMI 的 FTIR 谱图

图 1 共聚物结构中有各种单体的特征吸收峰,说明单体都参与了反应。共聚物谱图中苯环的 $\text{C}=\text{C}$ 骨架振动吸收峰较 NPMI 中对应的峰弱很多,说明共聚过程中 NPMI 五元环的双键打开,与 St 进行了双键加成。

2.2 NPMI 含量对 SMIA T_g 和热稳定性的影响

通过改变 NPMI 的含量合成了一系列 SMIA,并对其玻璃化转变温度(T_g)和热稳定性进行表征,结果如表 1 所示。由表 1 可看出,随着 NPMI 含量的增大,SMIA 的 T_g 逐渐升高,接近线性比例增加,可用式(1)表示:

$$T_g = 1.81X_{\text{NPMI}} + 90.8 \quad (1)$$

式中: X_{NPMI} 为 NPMI 的质量分数。

即配方中每增加 1% 的 NPMI, SMIA 的 T_g 提高 1.81 $^{\circ}\text{C}$ 。

SMIA 的分解温度均在 410 $^{\circ}\text{C}$ 以上,最高可达

436.5℃,说明该共聚物耐热性能很好。另外 SMIA 的起始分解温度也随 NPMI 含量的增大而增加,350~400℃的失重率则随之减少,表明 NPMI 含量的增大对 SMIA 的耐热性的提高作用十分明显,这是因为 NPMI 单体中含有平面五元环和苯环结构,当其嵌入高分子链中,增大了链的内旋阻力,从而提高聚合物的耐热性能。由表 1 可知, NPMI 质量分数为 50% 时得到的 SMIA 耐热性能最好。

表 1 不同 NPMI 含量 SMIA 的 T_g 和热稳定性

NPMI 质量 分数 / %	T_g / °C	起始分解 温度 / °C	350~400℃失 重率 / %	分解温 度 / °C	500℃残留 量 / %
0	96.2	377.9	34.43	413.3	1.45
10	101.2	380.9	32.01	414.0	1.38
20	120.4	388.6	18.81	417.7	1.57
40	167.0	393.2	14.86	428.2	2.23
50	180.0	402.1	11.24	436.5	1.88

2.3 SMIA 含量对共混物的影响

按照质量比 NPMI : St : AN=5 : 4 : 1 合成三元耐热改性剂 SMIA, 再与 ABS 按照不同质量比共混, 得到不同配方的共混物。

(1) SMIA 含量对共混物 T_g 的影响。

图 2 示出 SMIA 含量对共混物 T_g 的影响。由图 2 可以看出, SMIA 能显著提高 ABS 的 T_g 。随着配方中 SMIA 含量的增加, 共混物的 T_g 先升高, 当 SMIA 的质量分数达 20% 时, 共混物的 T_g 达最高值, 为 112.8℃; 然后 T_g 随 SMIA 含量的增加而降低。这主要是因为耐热改性剂中 NPMI 具有刚性五元环结构, 与 ABS 共混后能够在一定程度上阻碍 ABS 分子链的旋转, 使共混物的 T_g 升高。但是耐热改性剂的含量达到一定程度时, ABS 基体的连续性遭到一定程度的破坏^[5], 又会影响共混物的 T_g 。

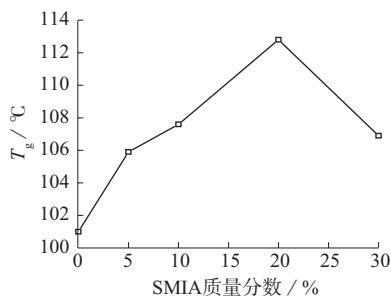


图 2 SMIA 含量对共混物 T_g 的影响

(2) SMIA 含量对共混物力学性能的影响。

图 3 示出 SMIA 含量对共混物冲击强度的影响。由图 3 可看出, 加入 SMIA 后, 共混物的缺口和无缺口冲击强度均有一定程度下降, 并且当 SMIA 质量分数超过 10% 后, 冲击强度下降的程度增大。

这是因为 SMIA 中含有具有一定极性的羰基和氮苯基基团, 且整个取代基团体积很大, 具有较大的空间位阻, 当材料内部发生应变时, 分子链通过移动和旋转来传递和吸收冲击能的方式受阻, 宏观上表现为冲击强度下降^[8], 而且 SMIA 含量越大, 这种影响就越大, 冲击强度就下降得越快。

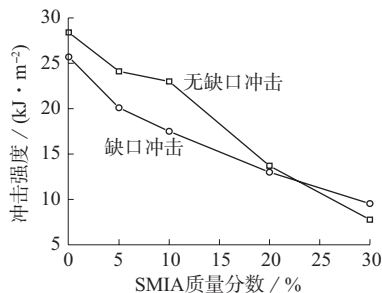


图 3 SMIA 含量对共混物冲击强度的影响

图 4 示出 SMIA 含量对共混物拉伸强度的影响。由图 4 可看出, 共混物的拉伸强度随着 SMIA 含量的增加有一定程度的增大, 但是其质量分数超过 10% 后拉伸强度开始下降, 当质量分数超过 20% 时, 共混物的拉伸强度与 ABS 相比还略有减小。这是因为 SMIA 中的极性基团羰基、氮苯基和氰基相互吸引, 提高了大分子中化学键断裂所需的活化能, 宏观上表现为拉伸强度的提高^[8], 但 SMIA 过量加入会影响 ABS 树脂基体的连续性, 反而会使共混物的拉伸强度下降。

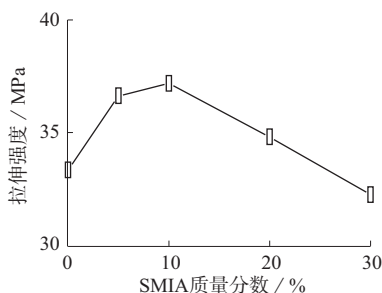


图 4 SMIA 含量对共混物拉伸强度的影响

2.4 SMIA 与 SMI 对 ABS 耐热改性效果的比较

按单体质量比 NPMI : St : AN=5 : 4 : 1, NPMI : St=1 : 1 分别合成 SMIA 和 SMI, 并且将耐热改性剂与 ABS 按 1 : 4 比例进行共混, 两种共混物的 DSC 图谱见图 5。

图 5 表明, ABS / SMI 共混物的 T_g 比 ABS / SMIA 共混物的稍大, 这是因为氰基虽然有一定极性, 但体积较小, 受分子链间距的影响其极性作用有限, 并且 AN 的加入使得有较大取代基团的 St 和 NPMI 的间隔增大, 内旋转阻力减小^[9]。图 5 结果

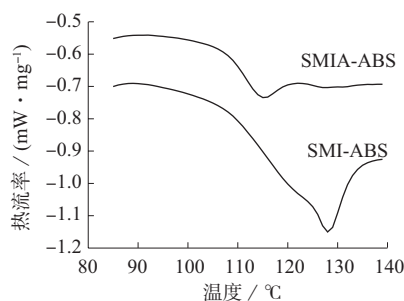


图5 两种共混物的DSC图谱

与根据综合因素分析出的理论结果一致。由图5还可看出,ABS/SMIA共混物的玻璃化转化区较ABS/SMI共混物窄,说明SMIA与ABS的共混效果较SMI好。这是因为SMIA中含有St和AN两种成分,这两者也是ABS的组成部分,从而促进了相容性。

表2列出了两种共混物的 T_g , MFR, 冲击强度和拉伸强度。对于高分子材料来说,其分子结构的刚性越低,内聚能密度越小,高分子就越容易运动, MFR就越高^[10]。SMI中St的组分较SMIA多,而St单元极性小、构成的链节刚性不大、内聚能密度相对较小,这就使得ABS/SMI共混物的MFR较ABS/SMIA大。影响冲击强度的因素主要是分子链中大体积基团阻碍了其移动和旋转,使分子链不能顺利吸收、传递冲击能,而SMIA相对于SMI加了AN组分,其基团体积较小,因此对冲击强度的影响不大。拉伸强度则主要受分子链中极性基团的影响,所以带有极性基团AN的引入使得SMIA与ABS共混物的拉伸强度稍大。

表2 SMIA与SMI改性ABS两种共混物的性能对比

共混物	$T_g / ^\circ\text{C}$	MFR/ [g · (10 min) ⁻¹]	缺口冲击强 度 / (kJ · m ⁻²)	拉伸强度 / MPa
ABS/SMIA	112.8	0.884	13.0	34.80
ABS/SMI	114.6	1.26	13.1	33.62

3 结论

(1) 通过悬浮聚合法成功合成了SMI和SMIA。DSC和TG测试表明,SMIA的耐热性能好,并且随着NPMI含量的增大,共聚物的 T_g 呈线性增大趋势,每增加1%的NPMI,共聚物的 T_g 提高1.81℃。

(2) SMIA与ABS共混时,随着SMIA含量的增加,共混物的 T_g 和拉伸强度在一定范围内有所提高,但冲击强度则不断下降。

(3) ABS/SMI共混物的 T_g 稍高于ABS/SMIA共混物,但SMIA与ABS的共混效果较好;两种共混物的缺口冲击强度和拉伸强度相差不大。

参考文献

- [1] 何承东. 我国耐热ABS树脂的研究现状和发展[J]. 安庆师范学院学报:自然科学版, 2002, 8(2): 52-54.
He Chendong. Research and development of heat-resistant ABS resin[J]. Journal of Anqing Normal College, 2002, 8(2): 52-54.
- [2] 高玉玲, 葛彦侠, 王娜. 耐热ABS树脂的制备[J]. 合成树脂及塑料, 2008, 25(4): 8-11.
Gao yuling, Ge Yanxia, Wang Na. The preparation of heat-resistant ABS resin[J]. Synthetic Resin and Plastics, 2008, 25(4): 8-11.
- [3] 李东海, 李勇. 耐热级ABS树脂的研制[J]. 材料开发与应用, 2009, 24(5): 49-51.
Li Donghai, Li Yong. Development of heat resistant grade ABS resin[J]. Development and Application of Materials, 2009, 24(5): 49-51.
- [4] 刘春林, 吴意, 宋加坤, 等. 高耐热抗冲击ABS合金的研究[J]. 塑料工业, 2008, 36(10): 13-15.
Liu Chunlin, Wu Yi, Song Jiakun, et al. Research of high heat and impact-resistant ABS alloys[J]. Plastics Industry, 2008, 36(10): 13-15.
- [5] 沈峰, 杨阳, 汪家宝, 等. (苯乙烯/*N*-苯基马来酰亚胺)共聚物改性ABS树脂的耐热性能研究[J]. 工程塑料应用, 2010, 38(1): 24-28.
Shen Feng, Yang Yang, Wang Jiabao, et al. Heat-resistant properties of copolymer(styrene / *N*-phenylmaleimide) modified ABS resin[J]. Engineering Plastics Application, 2010, 38(1): 24-28.
- [6] Yeh J M, Chen C L, Huang C C, et al. Effect of organoclay on the thermal stability, mechanical strength, and surface wettability of injection-molded ABS-clay nanocomposite materials prepared by melt intercalation[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 99(4): 1576-1582.
- [7] Chen Yu, Tong Linyue, Zhang Dongyue, et al. Thermostable microspheres consisting of poly(*N*-phenylmaleimide-co- α -methylstyrene) prepared by precipitation polymerization[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012(51): 15610-15617.
- [8] 金日光, 华幼卿. 高分子物理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 194-198.
Jin Riguang, Hua Youqin. Polymer physics[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005: 194-198.
- [9] 马莉娜, 齐暑华, 程博, 等. NPMI-St-AN耐热改性剂的合成及与PVC的共混发泡[J]. 工程塑料应用, 2012, 40(3): 86-90.
Ma Lina, Qi Shuhua, Cheng Bo, et al. Synthetic of NPMI-St-AN resistant modifier and it's blend foam with PVC[J]. Engineering Plastics Application, 2012, 40(3): 86-90.
- [10] 荔栓红. *N*-苯基马来酰亚胺型高分子耐热改性剂合成技术及流变学[D]. 兰州: 西北师范大学, 2009.
Li Quanhong. The synthesis technology & rheology study of heat-resistant macromolecule modified by *N*-phenylmaleimide[D]. Lanzhou: Xibei Normal University, 2009.