

ABS 在聚合物共混改性中的研究进展

贾洪宁 王 澜

(北京工商大学材料科学与工程系,北京 100037)

摘要 从聚合物共混改性原理的角度介绍 PVC/ABS、PBT/ABS、PA/ABS 三种重要的共混物。分析了 ABS 用量和加工工艺对共混物性能的影响,讨论了 ABS 共混物的增容改性技术。展望了 ABS 共混物的前景,并强调了研究过程中应注意的问题。

关键词 ABS 聚氯乙烯 聚对苯二甲酸丁二酯 聚酰胺 共混 增容

ABS 树脂是目前产量最大、应用最广泛的聚合物共混物之一。它将聚苯乙烯 (PS)、聚丁二烯 (PB) 和聚丙烯腈 (PAN) 的各种性能有机地结合起来,不仅具有韧、硬、刚相均衡的优良力学性能,而且具有较好的耐化学药品性、尺寸稳定性、表面光泽度、耐低温特性、着色性能和加工流动性能等优点。ABS 树脂自 1947 年实现工业化以来,发展极其迅速。在世界范围内,ABS 树脂的年需求量以 5% ~8% 的速度增长;在我国,年需求量更是以 15% 的速度持续增长。

ABS 树脂具有卓越的综合性能,因此其应用非常广泛。在机械、家电、汽车行业中,ABS 树脂可以制造齿轮、轴承、仪表盘、电视机外壳、汽车车身等。ABS 树脂还大量用于轻工产品,如代替木材制造桌椅等日用家具。ABS 树脂也可制造泡沫塑料,用作保温、防震材料。用 ABS 树脂生产各种规格、各种用途的管材也是其重要应用领域。

由于 ABS 树脂含有侧苯基、氰基和不饱和双键,它与许多聚合物都有比较好的相容性,这为 ABS 树脂的共混改性创造了有利条件。通过共混,可提高 ABS 树脂的冲击强度、耐热性、耐化学药品性,并赋予阻燃性和抗静电性,还能降低成本。国外对 ABS 共混物的研究始于 20 世纪 50 年代。60 年代中期,美国的 Borg Warner 公司率先成功开发出第一个具有工业价值的 ABS 共混物,随后日本、西欧等国家和地区的公司也纷纷开发出各种用途的 ABS 共混物。目前,ABS 共混物的种类已达几十种,并且由二元向三元、多元发展^[1-5]。笔者现主要介绍三种重要的 ABS 共混物: PVC/ABS 共混物、PBT/ABS 共混物、PA/ABS 共混物。

1 PVC/ABS 共混物

1.1 概述

PVC 是较早工业化的一个大品种塑料,由于其加工性能、力学性能及耐候性能等方面不尽如人意,在实际应用上受到了限制,多年来人们采用各种改性剂对其进行改性。将 PVC 与 ABS 共混,意在使 PVC 从通用塑料过渡为工程塑料,并获得一类可在某些应用领域代替 ABS 的较为廉价的新型材料。实践证明,PVC/ABS 共混物综合了 ABS 耐冲击、耐低温、易于成型加工以及 PVC 的阻燃、刚性强、耐腐蚀、价格低等优点,因而在机械零件、纺织器材、汽车仪表、电器元件、箱包制造等方面显示出极大的发展潜力。

1.2 影响 PVC/ABS 共混物的因素^[6-8]

ABS 用量是影响 PVC/ABS 共混物的主要因素。随着 ABS 用量的增加,PVC/ABS 共混物的韧性得到了提高。这是由于 ABS 粒子作为应力集中体,引发银纹和剪切带,消耗了大量能量,而且其中的橡胶粒子产生变形会消耗能量,弹性体能有效地控制银纹发展,使其不会成为裂纹,综合效果使其共混物的韧性得到提高。随着 ABS 用量的增加,PVC/ABS 共混物的冲击强度和断裂伸长率都有所提高,但拉伸强度和硬度却会降低。实践证明,ABS 的含量(质量分数)以不超过 40% 为佳。否则,会引起共混物的综合性能下降。

1.3 PVC/ABS 共混物的增容改性

PVC 与 ABS 中的塑料相(丙烯腈/苯乙烯)共聚物(SAN)的相容性较好,形成连续相,而与橡胶相(PB)相容性较差,因而 ABS 中的橡胶粒子构成分散相。ABS 的溶解度参数一般为 $9.6 \sim 10.0 (\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$,这与 PVC 的溶解度参数 $9.6 (\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 比较接近,因而两者有一定的相容性,且相容性随着 ABS 中丙烯腈含量的增加而提高,这是由于氰基为极性基团,可与 PVC 形成质子授-受体之故。但由于 PB 与 PVC 不相容,因此,PVC/ABS 共混物是一种“半相容”体系,具有一般共混物的“海岛”结构。但与众不同的是,共混物相界面的表面张力低,存在较强的粘附力,因而具有理想的工程相容性。尽管如此,为了得到更优良的综合性能,对 PVC/ABS 共混物进行增容改性还是非常必要的。具体方法是:加入增容剂、增塑剂、热稳定剂、抗氧化剂、增韧剂和润滑剂等。而且在保证性能的前提下,尽量增加 ABS 中丙烯腈的含量可以提高体系的相容性。

2 PBT/ABS 共混物

2.1 概述

聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)是由美国于 20 世纪 70 年代首先开发并工业化生产的一类结晶型热塑性工程塑料。它有优良的综合性能,良好的力学性能、耐热性和耐化学药品性能及优异的自润滑性能。PBT 结晶速度快,在较低温度下可迅速结晶,所以成型加工性良好,成型周期短,近年来在电子电气等领域中得到了广泛的应用。但是,PBT 也有一些

缺点, 如缺口冲击强度低, 高载荷下热变形温度低, 高温下刚性差。而通过将 ABS 与 PBT 共混, 则能大幅度提高 PBT 的室温冲击强度, 降低其脆韧转变温度, 同时使共混物保持良好的拉伸性能、热性能和耐化学药品性能。对 PBT/ABS 共混物进行反应增容后, 不仅能进一步改善其力学性能, 而且克服了由二元共混物相形态结构不稳定带来的共混物性能对加工条件依赖程度较大的缺点, 改善了共混物的加工性能。

2.2 ABS 含量对 PBT/ABS 共混物的影响^[9~11]

ABS 能显著提高 PBT 的室温缺口冲击强度。纯 PBT 材料的缺口冲击强度仅为 50 J/m, 加入 ABS 后共混物的冲击强度大幅度提高。当 ABS 含量超过 30% 后, 共混物的冲击强度提高至 600 J/m, 材料表现为韧性断裂。但随着 ABS 含量进一步增加, 共混物的冲击强度增加不明显。ABS 中橡胶相含量越高越有利于改善共混物的冲击强度。

ABS 的加入能显著改善 PBT 的低温冲击性能。纯 PBT 的玻璃化转变温度在 60℃ 以上才具有较高的冲击强度, 加入 ABS 后共混物的脆韧转变温度大幅度降低, 在 -20℃ 甚至更低温度下材料仍具有较高的冲击强度。ABS 的含量超过 30% 后对共混物的脆韧转变温度只有轻微的影响, ABS 中橡胶相含量越高, 共混物的脆韧转变温度下降幅度越大。

表 1 是 PBT/ABS 共混物的拉伸性能。

表 1 PBT/ABS 共混物的拉伸性能				
共混物组成 (质量分数)		拉伸弹性 模量/GPa	拉伸屈服 强度/MPa	断裂伸长 率/%
PBT/ABS - 38 ¹⁾	100/0	2.4	48	165
	80/20	2.1	41	48
	70/30	2.1	39	59
	60/40	1.7	36	114
	50/50	1.7	34	35
PBT/ABS - 45 ²⁾	80/20	1.9	39	76
	70/30	1.7	36	110
	60/40	1.5	31	300
	50/50	1.3	28	248

注: 1) ABS - 38 表示 ABS 中橡胶含量为 38%; 2) ABS - 45 同理。

从表 1 可以看出, ABS 加入后使 PBT/ABS 共混物的拉伸弹性模量和屈服强度降低。随着 ABS 含量的增加, 共混物的拉伸弹性模量和屈服强度同时呈下降趋势; 共混物的断裂伸长率随 ABS 含量的增加呈先升后降的趋势, 当其含量为 40% 时达到最大值。ABS 中橡胶相含量越高, 共混物的拉伸弹性模量、屈服强度越低, 断裂伸长率上升。

2.3 加工条件对 PBT/ABS 共混物的影响^[5]

虽然未经增容的 PBT/ABS 二元共混物能表现出较好的冲击性能, 但这是在控制好适当的加工条件, 得到的共混物相分散良好的前提下才能达到的。由于 PBT/ABS 二元共混物的冲击性能对加工条件很敏感, 相形态结构不稳定, 所以 PBT/ABS 共混物在加工成型过程中的剪切和熔融温度条件都会显著地影响最终所得共混物的相形态结构和性能。表

2 是不同加工温度下 PBT/ABS 共混物的脆韧转变温度。从表 2 看出, 加工温度升高时共混物的脆韧转变温度向高温转移, 移动幅度为 5 ~25℃, 这使得有些共混物在室温下的冲击性能发生了从韧性向脆性的转变。

表 2 不同加工温度下 PBT/ABS 共混物¹⁾的脆韧转变温度 /℃

加工温 度 /℃	PBT/ABS - 38				PBT/ABS - 45			
	80/20	70/30	60/40	50/50	80/20	70/30	60/40	50/50
240	28	18	-3	-13	18	-23	-24	-30
260	38	33	18	3	23	3	-18	-23

注: 1) 共混物配比以质量分数计。

2.4 PBT/ABS 共混物的增容改性^[11,12]

PBT/ABS 二元共混物的加工范围相当窄, 所得共混物的形态结构不稳定, 在较低应力加工条件下会出现相合并带来的相增长现象, 这相应地会对共混物的性能产生不良的影响。因此, 对 PBT/ABS 二元共混物进行增容显得尤为重要。由于环氧基团能与 PBT 中的羧端基和羟端基发生反应, 因此, 含环氧官能团的聚合物能有效增容 PBT/ABS 共混物, 不仅使共混物的性能得到大幅度的提高, 而且相分散更均匀, 共混物形态结构更稳定, 加工范围更宽, 更有利于得到性能稳定的共混材料。目前, 研究报道最多的增容剂是[甲基丙烯酸甲酯(MMA) / 甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA) / 丙烯酸乙酯(EAK)] 三聚物(MGE), 其中 GMA 是提高反应增容的环氧官能团, 少量的 EAK 是为了防止开链, 不影响共聚物与 ABS 中 SAN 的相容性。

在 PBT/ABS/MGE 共混物中, PBT 为连续相, 由 SAN 连续相和 SAN 接枝的交联丁二烯橡胶粒子组成的 ABS 构成了体系的分散相。反应增容剂 MGE 中的 MMA 与 ABS 中的 SAN 相相容, 同时增容剂中的环氧单元与 PBT 的羧基或羟基发生反应在两相界面生成了 PBT-g-MGE。这种接枝共聚物在两组分间增强了其界面的粘接, 更为重要的是它减小了界面张力, 起到了空间稳定的作用, 阻止了 ABS 分散相粒子的相互碰撞, 进而抑制了相合并的发生, 这些作用都使共混物中分散相的破裂和合并两过程间的平衡向产生更好的相分散和更稳定的相形态结构的方向移动, 从而改善了共混物的加工性能, 使加工范围变宽, 减小了共混物性能对加工条件的依赖性, 并进一步改善了其性能。此外, 接枝反应增加了共混物的粘度, 有助于 ABS 的分散, 不过, 相应地会给加工带来一些难度。

PBT/ABS 共混物是一种应用前景较广的共混改性体系, ABS 能显著改善 PBT 的综合性能。选用适当的 ABS 对 PBT 进行改性时, 不加增容剂也能得到性能较好的共聚物。若用含环氧官能团的一类聚合物对 PBT/ABS 共混物进行反应增容, 则能更有效地改善 PBT 的性能。

3 PA/ABS 共混物

3.1 概述

聚酰胺(PA) 具有高强度、耐磨及自润滑等优良特性, 是目前产量最大的工程塑料。将 PA 与 ABS 共混所制得的

PA/ABS 共混物既有 PA 的耐热性和耐化学药品性等,又有 ABS 的韧性和刚性,而且在性能价格比上占有优势,该共混物被广泛应用于汽车和电子领域。自 1984 年 PA/ABS 共混物研制成功以来,国外许多公司都研制开发了 PA/ABS 共混物并将其商品化,国内也有一些单位对 PA/ABS 共混物进行研制,但基于各种原因未形成工业化生产。表 3 是国外部分 PA/ABS 共混物生产厂家及其商品牌号和性能^[14]。

表 3 国外部分 PA/ABS 共混物生产厂家及其商品牌号和性能

公 司	商品牌号	性 能
美国 Borg Warner 公司	Elemid 2730	干态下缺口冲击强度大于 960 J/m
德国 Bayer 公司	Triax 1120、1180、1220、1315	冲击性能高,低温韧性好,耐腐蚀性能强
韩国 Miwon 公司	HAN 8654	缺口冲击强度为 961.2 J/m
英国 Pan 公司	Tuffloy	良好的加工性,对湿度不敏感,耐磨性、耐化学药品性好,制品收缩率小
英国 Daicel 公司	Novalloy A1500、A2506	优良的冲击性能,较低的吸水性,良好的加工流动性,比 PA 更容易涂装、印刷和电镀
荷兰 DSM 公司	STAPRO NNM 01、NNM 11、NNG 02	良好的声波阻尼性及耐油性

3.2 影响 PA/ABS 共混物的因素

(1) ABS 含量对 PA/ABS 共混物性能的影响

在 PA/ABS 共混物中,ABS 作为抗冲改性剂的效果受本身含量、流变性能、橡胶相性质(如粒子大小、分散度和交联度)、接枝到橡胶相上的 SAN 数量、SAN 中 AN 的含量和未接枝的 SAN 的分子量等因素所影响。

PA/ABS 共混物的脆韧转变温度随纯 ABS 相粘度的增大而提高,那些丁二烯粒径分布窄和熔体粘度低的 ABS 比粒径分布宽、熔体粘度高的 ABS 能使共混物产生更优良的低温冲击性能。

(2) 加工条件对 PA/ABS 共混物性能的影响

从材料的回收和利用角度来考虑,材料对加工条件的敏感性很重要。PA/ABS 共混物的低温冲击韧性对挤出次数相对不敏感。双螺杆挤出的共混物比单螺杆挤出的共混物相畴更小,分散更均匀,韧性更好。而且由于 PA 含酰胺键,在高温加工过程中易与水分子反应而导致降解,所以凡是含有 PA 的材料在加工之前应在真空烘箱中于 80℃下烘干至少 16 h。

3.3 PA/ABS 共混物的增容改性^[13~15]

PA 和 ABS 是热力学不相容体系,简单的共混导致两相界面张力很大,从而造成力学性能变差。因此,要获得有实用价值的 PA/ABS 共混物,必须进行形态控制和界面改性,即对 PA/ABS 共混物进行增容改性以得到更好的综合性能。

(1) 反应性增容

反应性增容技术是改善高分子共混物的相容性、增加相界面结合力的有效途径。根据反应性官能团的结构特征,反应性增容剂大致可以分为以下几个类型:马来酸酐型、羧酸

及其衍生物型、胺基型、羟基型、环氧杂环型及离聚物型等。这些增容剂与 PA 的端氨基和端羧基熔融共混时,在界面层发生反应,形成化学键而提高共混物的相容性,从而提高共混物的综合性能。以马来酸酐型增容剂为例,向 PA/ABS 共混物中加入少量的(苯乙烯/马来酸酐)共聚物(SMAH)后,可使共混物有较好的相容性,其力学性能尤其是冲击强度得到提高。如将含有 2% SMAH(MAH 含量 25%)的 ABS 与 PA6 共混制备的共混物,其冲击强度比原共混物提高约 37%。而用(苯乙烯/丙烯腈/马来酸酐)共聚物(SANMAH)增容的 PA6/ABS 共混物,由于 SANMAH 既能与 ABS 中的 SAN 相容,又能与 PA 的端氨基反应,因此取得很好的共混效果,可得到缺口冲击强度为 820 J/m 的超韧材料。

(2) 其它类型的增容

除了上述的反应型增容剂外,还可加入与 PA 和 ABS 两相在热力学或工程上相容的嵌段共聚物、接枝共聚物来降低界面张力,增容共混物。这需要先合成增容剂,在工艺上和性能价格比上都不如“原位”反应增容,所以这方面的研究比较少。还可以引入能够产生离子相互作用的基团,如吡啶、叔胺等,可与 PA 的端羧基形成离子键,从而改善共混物的相容性,提高其力学性能。

PA/ABS 共混物是用刚性粒子和弹性体两种成分同时增韧高分子的一种很有价值的体系。由于 PA/ABS 共混物是一种结晶和非结晶的共混物,热力学相容性不好,因此必须对其进行增容改性才能得到更好的综合性能。

4 结语

近年来,随着科学技术的发展,对材料的性能提出了更高的要求。因此,国内外都非常重视对 ABS 共混改性的研究。除了上述 ABS 共混物以外,常见的还有:ABS 与聚碳酸酯(PC)共混,ABS 与热塑性聚氨酯(PUR-T)共混,ABS 与亲水性聚合物共混,ABS 与聚偏氟乙烯(PVDF)共混等。这些共混物在汽车工业、电子电气和家用电器等行业都得到了广泛的应用,具有很好的发展前景。在 ABS 的共混改性研究过程中需要解决两个最主要的问题:一是相容性问题,即通过加入适当的增容剂来提高共混物的相容性,以得到更好的综合性能;二是成本问题,即在保证共混物性能的前提下,尽量降低成本,以获得最佳的性能价格比。只有解决好这两个问题,才能使 ABS 共混物得到更好的发展,才能满足社会各行业的需求。

参考文献

1 吴培熙,等. 聚合物共混改性. 北京:中国轻工业出版社,1998.
2 冯林财,等. 石油化工动态,1996,4(5):31
3 焦宁宁. 弹性体,2000,10(2):36
4 郑宁来. 工程塑料应用,1998,26(9):30
5 周山. 塑料加工,1998,26(4):17
6 周丽玲,等. 中国塑料,2001,15(10):29
7 Sohm J, et al. J Appl Polym Sci, 1960,3(8):132
8 吴其晔,等. 聚氯乙烯,1994(1):13
9 Hage E, et al. Polymer, 1997,38:3 237

10 Hage E, et al. J Appl Polym Sci, 1999, 71(3): 423

11 任华, 等. 中国塑料, 2001, 15(11): 6

12 Hale W, et al. Polymer, 1999, 40: 365

13 Kitayama N, et al. Polymer, 2000, 41: 8041

14 王忠健, 等. 工程塑料应用, 2001, 29(9): 46

15 Kudva R A, et al. Polymer, 2000, 41: 335

ADVANCE IN THE RESEARCH OF ABS IN THE BLENDING MODIFICATION OF POLYMERS

Jia Hongning, Wang Lan
(Material Science and Engineering Department, Beijing Technology and Business University, Beijing 100037, China)

ABSTRACT PVC/ABS, PBT/ABS and PA/ABS blends being three important kinds of blends are introduced on the basis of the theory about polymer blending modification. The influences of ABS and processing conditions on the properties of the blends are analyzed, and the techniques of compatibilization modification are discussed. The prospect of ABS blends is forecast, and the problems needing to be paid attention to in the course of research are emphasized.

KEYWORDS ABS, PVC, PBT, PA, blending, compatibilization

今年日本注塑机可望增产

据日本产业工业会预测, 由于对亚洲出口增长, 今年日本注塑机产量将达 1.35 万台, 比去年增长 3.5%。据预测, 今年日本国内的需求量为 3800 台左右, 比去年略有减少, 出口将达到 9700 台, 比去年增长 490 台左右, 其中亚洲国家需求增长较大。2004 年受出口继续增长和日本经济回升的刺激, 预计日本注塑机的产量可望恢复至 2000 年的 1.4 万台, 其中出口为 1 万台左右。

(李新)

电子封装用环氧树脂凸现商机

封装材料有金属基封装材料、陶瓷封装材料和高分子封装材料。其中高分子封装材料(主要为环氧树脂)以其在成本和密度方面的优势在封装材料中一枝独秀, 有 95% 的封装都由环氧树脂来完成。

我国半导体集成电路的市场规模不断扩大, 预计 2005 年全国集成电路的销售额占全球市场的份额将从目前的不足 1% 上升到 2% ~3%。据信息产业部和国际权威机构对我国各类整机用集成电路的需求量预测, 我国集成电路 2003 年的需求量将为 335 亿块, 到 2010 年中国将成为世界最大的集成电路市场之一。而环氧树脂作为集成电路的支撑材料, 有着极大的市场容量。据专家测算, 在未来 10 年中, 国内在封装行业的投资将达到 600 亿元人民币, 国外在中国用于电子封装业的投资将达到 75 亿美元, 发展前景十分广阔。

随着集成电路的集成度越来越高, 布线日益精细化, 芯片尺寸小型化及封装速度的提高, 以前的环氧树脂已不能满足性能要求, 为适应现代电子封装的要求, 电子级环氧树脂应具有优良耐热耐湿性、高纯度、低应力、低线胀系数等特性, 以适应未来电子封装的要求。

目前大量生产和应用的是双酚 A 型环氧树脂, 按照产量与消费量, 全球各种环氧树脂占总量的比例依次为: 双酚 A 型环氧树脂 70% ~80%、阻燃溴化环氧树脂 12% ~16%、酚醛型环氧树脂 1% ~4%、脂环族环氧树脂约 1%, 其它各类约 2%。

美国、西欧、日本是世界上环氧树脂生产与消费量最大

的国家和地区, 其次为中国和韩国。近年来, 世界环氧树脂年均增长率 3.5% ~4%, 而我国高达 20% ~25%, 产不足需; 从世界主要国家、地区人口与环氧树脂消费量的关系看, 中国环氧树脂发展潜力巨大, 前景广阔。

按消费量看, 中国已仅次于美国和日本成为世界第三大环氧树脂消费大国。2001 年, 国内环氧树脂的消费量突破 15 万 t, 而产量仅为 5 万 t, 且多为低中档产品, 尚需进口高纯或功能性环氧树脂 7 万 ~8 万 t, 中国已成世界上最具发展潜力的环氧树脂大国。

(郭伟凯)

西宁将建首家废旧塑料回收处理厂

2003 年, 西宁市计划投资 600 万元建设首家废旧塑料回收处理厂。该项目一期规模设计为年处理各类废弃塑料 2400 t, 日处理生活废旧塑料 6 t, 医疗废弃塑料 2 t。该项目预计 2003 年 5 月即可投产。项目投产后将集中收集和处理生活废旧塑料垃圾和一次性医疗废弃塑料制品等有害废弃物, 有效治理西宁市“白色污染”, 逐步实现城市垃圾减量化、无害化和资源化。

(李良)

新型彩色护栏市场前景广阔

随着人们生活水平的提高, 对改善居住环境提出了更高的要求, 在这种情况下, 美观、耐用、安全的新型彩色 PVC 护栏在城市建设中已崭露头角。

新型彩色 PVC 护栏是采用金属异型材的工艺制作, 在表层和整个断面中加入大剂量的、不同比例的抗老化剂、稳定剂。常用的 PVC 护栏色彩有白色、灰色、木纹、深蓝色和粉红色。PVC 护栏品种繁多, 可以做阳台围栏、楼梯栏杆、园木护栏、庭院和社区围栏、栅条型护栏、遮避型护栏、花坛护栏、凉亭和花架及重型护栏等。

据介绍, 这种新型 PVC 护栏具有许多突出优点: 色彩鲜艳, 表面光滑明亮, 无需油漆和维护保养; 比木材坚韧, 更富弹性和高抗冲击性能, 且安装简便、快捷; 对人、畜无害; 使用寿命长, 通常使用寿命在 15 年以上, 且不会褪色、发黄、脱皮、枯朽、开裂、起泡和虫蛀; 能耗低, 仅为钢铁的 1/14, 是一种节能绿色产品。随着我国城市建设步伐的加快, 这种新型彩色 PVC 护栏也必将得到越来越广泛的应用。

(胡琪)