

树脂改性
与合金

丙烯腈 - *N* - 苯基马来酰胺 - 苯乙烯三元 共聚物改性 ABS

方文拓, 刘景民, 陈文, 柳准, 刘艳婷

(湖北省化学研究院, 湖北 武汉 430074)

摘要: 采用丙烯腈 - *N* - 苯基马来酰胺 - 苯乙烯三元共聚物对 ABS 757 树脂进行改性, 从而提高 ABS 树脂的热性能, 同时 ABS 树脂的拉伸强度增大, 硬度增大, 而且 ABS 树脂向高刚性、高模量的方向发展。丙烯腈 - *N* - 苯基马来酰胺 - 苯乙烯三元共聚物中 *N* - 苯基马来酰胺的含量对共混物的熔体质量流动速率有很大的影响, 通过改变三元共聚物中 *N* - 苯基马来酰胺的含量, 可使共混树脂的加工性能得到提高。

关键词: 丙烯腈 - *N* - 苯基马来酰胺 - 苯乙烯三元共聚物; 共混; 改性; 丙烯腈 - 丁二烯 - 苯乙烯共聚物

中图分类号: TQ325.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005 - 5770 (2009) 12 - 0016 - 03

Acrylonitrile-*N*-phenylmaleimide-styrene Copolymer Modified ABS

FANG Wen-tuo, LIU Jing-min, CHEN Wen, LIU Zhun, LIU Yan-ting

(Hubei Research Institute of Chemistry, Wuhan 430074, China)

Abstract: Acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS 757) resin was modified with acrylonitrile-*N*-phenylmaleimide-styrene copolymer to enhance the thermal properties of ABS resin, meanwhile, the tensile strength and hardness of ABS resin improved, and it turned to high rigidity and high modulus. *N*-phenylmaleimide content in acrylonitrile-*N*-phenylmaleimide-styrene copolymer had great impact on the melt flow rate of the blend. The processing performance of blend resin can be improved by changing the content of *N*-phenylmaleimide in the copolymer.

Keywords: Acrylonitrile-*N*-phenylmaleimide-styrene Copolymer; Blend; Modification; Acrylonitrile-butadiene-styrene

丙烯腈 - 丁二烯 - 苯乙烯三元共聚物 (ABS) 树脂是 20 世纪 40 年代发展起来的热塑性工程塑料。根据其制造方法的不同, 有 B 型和 G 型 2 种树脂, 它保持了聚苯乙烯 (PS) 的光泽和加工流动性, 并具有橡胶的耐冲击性, 丙烯腈的引入又增加了产品的刚性和耐化学药品性, 具有优异的综合性能^[1-2]。

由于 ABS 树脂含有侧苯基、氰基和不饱和双键, 与许多聚合物都有较好的相容性, 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 树脂的耐热性、冲击强度、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 BorgWarner 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^[3-5]。本文主要介绍丙烯腈 - *N* - 苯基马来酰胺 - 苯乙烯与 ABS 757 的共混物。

1 实验部分

1.1 实验原料及处理

丙烯腈 - *N* - 苯基马来酰亚胺 (*N*-PMI) - 苯乙烯三元共聚物 (耐热剂): 自制; ABS757, 台湾奇美股份有限公司; 硬脂酸钙: CP, 上海远航化工厂; 抗氧剂 1010: 工业级, 北京有机化工厂。

ABS 757: 85 °C 烘箱鼓风干燥 4 h; 三元共聚物: 85 °C 干燥 4 h。

1.2 纯三元共聚物试样制备

三元共聚物中加入 0.5% (质量分数) 的抗氧剂 1010、1% (质量分数) 的硬脂酸钙, 在 200 °C 的开炼机上塑化后, 拉片, 在平板硫化机上进行热压和冷

压后, 制样。

1.3 共混物试样的制备

经干燥的三元共聚物与 ABS 757 以一定配比混合, 并加入 0.5% 的抗氧化剂 1010, 在 HAAKE 密炼机上混合, 混合温度 240 °C, 转速 60 r/min。经 HAAKE 密炼机混合的样品, 在 100 °C 的真空烘箱中干燥 10 h, 在平板硫化机上于 220 °C 模压成板, 在万能制样机上裁成规定尺寸的冲击样条。在同样的温度条件下模压成板, 用标准哑铃形刀具裁切成标准拉伸样条。

2 结果与讨论

2.1 测试样条的制备

在 200 °C 的条件下, 用平板硫化机把三元共聚物与 ABS 共混料压制成板材。第一步: 调节压力为 2 MPa, 预热 7 min; 第二步: 在压力为 5 ~ 6 MPa 时, 放气 3 次; 第三步: 调节压力为 15 MPa, 保压 3 min; 第四步: 在压力为 5 MPa 时冷却 10 min 以上, 取出板材。

板材放置 24 h 后, 在万能制样机上裁样。为了便于讨论, 对涉及的试样进行编号并说明。

表 1 共混物的试样编号及说明¹⁾

Tab 1 The serial number and the illustration of blend

样品编号	耐热剂 ²⁾ 中 单体 <i>N</i> -PMI 的 质量分数/%	耐热剂/ABS 质量比	耐热剂/ABS 共 混物中 <i>N</i> -PMI 的 质量分数/%
1	0	0/100	
2	10	20/80	2
3	10	30/70	3
4	10	40/60	4
5	20	20/80	4
6	20	30/70	6
7	20	40/60	8
8	30	20/80	6
9	30	30/70	9
10	30	40/60	12

注: 1) 制样方式为密炼挤出; 2) 耐热剂为 St/NPMI/AN 三元共聚物, *N*-PMI 分批加入, St/AN 质量比为 3/1。

2.2 共混物的耐热性能

通过测定材料的维卡软化温度对材料的耐热性能进行评价。从表 2 中试样 1 ~ 4 可以看出, 随共混物中三元共聚物含量的增加, 材料的耐热性能改善, 维卡软化温度可从 102 °C 提高到 110 °C, 说明共混比例对耐热性影响很大, 这是因为在不同共混比例下, 共混物的耐热性能还受到橡胶含量的影响。从表中试样 2、5、8 还可以看出, 同样的共混比例, 随着三元共聚物中的 *N*-PMI 含量的增加, 材料的维卡软化温度从 105 °C 提高到 108 °C。*N*-PMI 质量分数为 20% 的纯

耐热剂的维卡软化温度为 125 °C, 与 ABS 以 40/60 质量比进行共混时, 可使材料的维卡软化温度提高到 118 °C, 说明三元共聚物能提高树脂的耐热性能^[6-9]。

表 2 *N*-PMI 的质量分数对共混物维卡软化温度的影响¹⁾

Tab 2 The influence of mass fraction of *N*-PMI on VST of blend

样品编号	1	2	3	4	5
维卡软化温度/°C	102	105	108	110	108
样品编号	6	7	8	9	10
维卡软化温度/°C	115	118	116	122	125

注: 1) 测试条件: 升温速率为 120 °C/h, 载荷为 49 N。

2.3 共混物的力学性能

2.3.1 冲击强度

在冲击强度的试验中, 缺口样品和无缺口样品所反映的材料力学性能是不一样的。用缺口样品测定的冲击强度反映了材料的抗裂纹扩展性能, 而无缺口样品冲击强度则主要反映在样品上引发裂纹以前, 样品延性弯曲变形所消耗的能量。因此用这两种不同类型的样品测定不同高分子, 按冲击强度大小排列的顺序可能是不相同的, 从冲击试验本身主要是评价和选择材料的抗冲击破坏能力这一意义出发, 显然缺口样品的冲击值更具有实际意义。ABS 757 是用橡胶增韧的塑料, 连续相是 P(St-co-AN), 橡胶相呈海岛分布, 并且在蜂窝状的 PB 相中闭塞填充有 P(St-co-AN) 相。由于橡胶相的存在使 ABS 具有很高的韧性, 冲击强度较高, 但耐热组分的加入通常会使 ABS 的冲击韧性下降, 对此, 本文进行了考察。

2.3.1.1 共聚物组成对共混物冲击强度的影响

表 3 是共聚物组成对共混物的缺口冲击强度的影响。由表 3 可见, 当保持 St/AN 质量比不变时, 增加 *N*-PMI 的质量分数, 共混物的冲击强度都显著下降。

表 3 共聚物组成对共混物的缺口冲击强度的影响

Tab 3 The influence of copolymer composition on the notched impact strength of blend

样品编号	1	2	5	8
缺口冲击强度/kJ·m ⁻²	14.32	7.24	5.82	3.25

2.3.1.2 共混比例对共混物冲击强度的影响

表 4 是三元共聚物与 ABS 分别以不同的比例共混时的冲击强度。试样 2 与 3、4 相比, 试样 5 与 6、7 相比, 以及试样 8 与 9、10 相比可以看出, 随着三元共聚物在共混物中的比例增加, 材料的冲击强度下降。

2.3.2 拉伸强度

表 5 是共聚物组成对共混物的拉伸屈服强度的影

表4 共混比例对共混物的冲击强度的影响

Tab 4 The influence of blending proportion on the notched impact strength of blend

样品名	缺口冲击强度/ $\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$
2	7.24
3	5.69
4	3.48
5	5.82
6	4.76
7	3.13
8	3.25
9	2.41
10	1.91

响。由表5可见,加入三元共聚物后,材料的拉伸强度增大,这是因为三元共聚物的加入,使树脂相的比例增大,而这一相表现出硬塑料的性能,因此拉伸强度基本上会增大。另外,在拉伸试验中发现,加入耐热剂后,试样基本不会出现ABS树脂发生的“细颈”现象。

表5 共聚物组成对共混物的拉伸屈服强度的影响

Tab 5 The influence of blending proportion on the tensile strength of blend

样品编号	1	2	3	4	5
拉伸强度/MPa	39.87	47.83	49.96	57.89	50.23
样品编号	6	7	8	9	10
拉伸强度/MPa	54.95	62.37	53.49	59.98	67.54

2.3.3 硬度

表6是共聚物组成对共混物的硬度的影响。从表6可以看出,随着N-PMI含量的增大,共混物的硬度增大^[10],这主要是由于共混后树脂相的比例增大,以及三元共聚物的分子刚性随N-PMI含量的增加而增大的缘故。

表6 共聚物组成对共混物的硬度的影响

Tab 6 The influence of blending proportion on the hardness of blend

样品编号	1	2	3	4	5
洛氏硬度(HRC)	69	78	86	95	85
样品编号	6	7	8	9	10
洛氏硬度(HRC)	93	101	92	101	114

2.4 加工性能

表7是共聚物组成对共混物的熔体质量流动速率(MFR)的影响。由表7可见,总的来说,随着三元共聚物的加入,共混物的MFR呈下降趋势。样品2、3、4相比时,可以看出共混体系中,三元共聚物的含量增大时,MFR减小。样品2与5、8,3与6、9,4与7、10相比时,均可以看出在ABS树脂与三元共聚物相同的配比条件下,三元共聚物中N-PMI的含量越高,共混物的MFR越小。因此,三元共聚物中

N-PMI含量对共混物的MFR的影响很大,通过选择合适的单体组成,可以使材料的加工性能得到优化。

表7 共聚物组成对共混物的熔体质量流动速率的影响

Tab 7 The influence of blending proportion on the MFR of blend

样品编号	1	2	3	4	5
MFR(200℃, 5kg) / $\text{g} \cdot (10\text{min})^{-1}$	1.69	1.45	1.34	1.31	1.29
样品编号	6	7	8	9	10
MFR(200℃, 5kg) / $\text{g} \cdot (10\text{min})^{-1}$	1.22	1.17	1.17	1.04	0.89

3 结论

1) 三元共聚物与ABS 757的树脂相在较宽的单体组成范围内是混溶的,三元共聚物的加入会使材料的维卡软化温度得到有效的提高,拉伸强度增大,硬度增大,使材料向着高刚性、高模量的方向发展,但材料的冲击强度下降。

2) 随着三元共聚物的加入,共混物的MFR呈下降趋势。在ABS树脂与耐热剂相同配比的条件下,三元共聚物中N-PMI的含量越高,共混物的MFR越小。因此,三元共聚物中N-PMI含量对MFR的影响很大,通过选择合适的单体组成,可以使材料的加工性能得到优化。

参 考 文 献

- [1] 李秀峰. ABS塑料耐热改性研究近况[J]. 塑料科技, 1991(6): 29-32.
- [2] 郭秀春. ABS树脂的改性[J]. 塑料科技, 1990(2): 6-10.
- [3] 吴培熙, 留城. 聚合物共混改性[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1998.
- [4] 郑宁来. 我国ABS塑料改性产品研究进展[J]. 现代塑料加工应用, 1998, 10(5): 38-43.
- [5] 周山. 论我国ABS树脂的发展[J]. 现代化工, 1999, 26(4): 17-22.
- [6] 陈林周, 黄立本. 耐热ABS制备技术进展[J]. 兰化科技, 1995, 13(2): 116-121.
- [7] HAGE E, FERREIRA L A S, MANRICH S, et al. Crystallization behavior of PBT/ABS polymer blends[J]. Appl Polym Sci, 1999, 71(3): 423-430.
- [8] 庄起益. ABS-PVC合金热稳定性的研究[J]. 中国塑料, 1987, 1(4): 11-16.
- [9] 周丽玲. ABS增韧硬质聚氯乙烯的结构形态和增韧机理[J]. 中国塑料, 2001, 15(10): 29-33.
- [10] KIM H, KESKULA H, PAUL D R. Effect of acrylonitrile content on the toughness of ABS materials[J]. Polymer, 1991, 32(8): 1447-1454.

(本文于2009-09-04收到)