

两种不同粒径的 SBR 粒子对透明 ABS 树脂力学性能影响*

张大雷 栾明玥 林 权 崔占臣 杨 柏**

(吉林大学超分子结构与材料教育部重点实验室 长春 130012)

摘 要 从 SBR 橡胶粒子出发,采用乳液原位悬浮聚合方法合成了一系列透明 ABS 树脂.采用小粒径 SBR 橡胶粒子虽然可以获得透明性良好的透明 ABS 树脂,但树脂的抗冲性能较差.采用大粒径 SBR 橡胶粒子 ABS 树脂的透明性明显下降.采用由粒径分别为 400 nm 和 70 nm 两种 SBR 橡胶粒子所组成的双峰粒子(指粒度分布谱上有两个峰)体系,当二者比例在 4/6 ~ 6/4 范围内,总橡胶粒子含量为 15% ~ 18% 时,所得到的透明 ABS 树脂冲击强度已经达到 90 ~ 120 J/m,透光率超过 80%.初步探讨了不同增韧体系的 ABS 树脂的脆韧转变关系;研究了不同粒径橡胶粒子的协同增韧效应.确定了由 SBR 双峰粒子增韧体系获得具有良好力学和透光性能的 ABS 树脂的基本条件.

关键词 透明 ABS 树脂,双峰分布 SBR 粒子,增韧

近几十年来,人们对橡胶粒子增韧脆性聚合物如 PS 和 SAN 的机理已经进行了十分深入的研究^[1-4],获得了许多具有指导意义的结论.为使柔性橡胶能充分发挥对 SAN 的增韧作用,橡胶粒子必须大于一定的尺寸^[1,2],橡胶相必须保证有一定的体积分数,橡胶相和基体之间要有一定的结合力.进一步的研究结果表明,当体系内含有小橡胶粒子(100 ~ 200 nm)时,小粒子与大粒子的协同增韧效果要比单纯大粒子的增韧效果更好^[1,3,5].大橡胶颗粒吸收能量,诱发银纹;小橡胶颗粒抑制银纹发展,诱发剪切带^[6].

透明 ABS 树脂在基本保持了 ABS 树脂优良物理性能的基础上提高了光学性质,是一种性能优良的材料,应用也日益广泛.但近年来,透明 ABS 树脂的合成方法未获得明显的突破,国内外在该领域的研究工作主要集中在通过控制 SBR 或 PB 粒子的粒径和凝胶含量等因素制备透明 ABS 树脂^[7-11]以及透明 ABS 树脂共混物的制备和性能研究^[12-14].本文采用乳液原位悬浮接枝聚合法合成了一系列透明 ABS 树脂,研究了以粒径呈双峰分布的 SBR 橡胶粒子为分散相的透明 ABS 树脂的透光率及力学性能,研究了相结构与力学性能的关系.

1 实验部分

1.1 原料

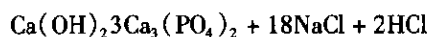
苯乙烯(St)、丙烯腈(AN)、甲基丙烯酸甲酯(MMA)皆为分析纯试剂,使用前经减压蒸馏纯化,冰箱内保存;过氧化苯甲酰(BPO)、偶氮二异丁腈(AIBN),重结晶纯化;聚乙烯醇(PVA),化学纯;HAP/SDBS(羟基磷酸钙/十二烷基苯磺酸钠),自制.

1.2 仪器设备

美国 Instron-1121 型材料实验机;日本岛津 UV-3100 型紫外可见光谱仪.

1.3 合成方法

1.3.1 分散剂 HAP/SDBS 的制备 羟基磷酸钙(HAP)实际上是磷酸钙和氢氧化钙的复盐,由氯化钙水溶液和磷酸钠复分解反应配置而成:



常温下采用快速搅拌快速滴加的方法,将一定量的 CaCl_2 快速滴入磷酸钠水溶液中,适当的时候加入 SDBS,反应后经短期陈化,就可以简单制备 HAP/SDBS 分散体系.

1.3.2 透明 ABS 树脂的合成 在搅拌条件下将一定量的 PVA 在 100 mL 去离子水中加热溶解,降温至 30℃.加入一定量的 HAP/SDBS, H_2O

* 2004-12-20 收稿,2005-03-03 修稿;国家重大基础研究专项经费资助项目(项目号 G1999064803)、长江学者和创新团队发展计划资助项目(项目号 IRT0422);** 通讯联系人,Email: yangbai@jlu.edu.cn

和 5% CaCl_2 以及单体 St 13.0 g、AN 4.5 g、MMA 5.0 g 等成悬浮状态。

缓慢滴入经过稀释的聚丁二烯乳液或丁苯橡胶乳液,根据制备的橡胶含量决定乳液的加入量,控制滴加时间在 4~5 h 左右,滴加完毕后搅拌下溶胀 2 h.准确称量 AIBN 和 BPO,溶于少量的苯乙烯中,缓慢滴入体系内.升温至 70℃反应 5~8 h;再升温至 80℃反应 5~8 h;最后升温至 90℃,去除挥发性组分.表 1 是实验中橡胶含量为 5%、10%、15%、18% 情况下的实验数据。

Table 1 The component data for synthesizing ABS resin with different content of rubber particles

Content of rubber	Emulsion (g)	Monomer (g)			HAP/SDBS (g)	CaCl_2 (g)
		St	AN	MMA		
5%	3.0	13.0	4.5	5.0	6.0	4.0
10%	6.0	13.0	4.5	5.0	8.0	6.0
15%	9.0	13.0	4.5	5.0	10.0	9.0
18%	11.0	13.0	4.5	5.0	12.0	11.0

1.4 产品的后处理

样品经稀盐酸浸洗 4 h,过滤;再经水浸洗 2 h,过滤;用去离子水煮沸浸洗 2 h,过滤;上述处理过程重复 2 次.40℃真空干燥 24 h 得样品备用。

1.5 性能测试

力学性能测试,在平板硫化机上于 200℃下将树脂样品热压制成 3.0 mm 和 1.0 mm 厚的样片,按国家标准 GB1040-79 和 GB1043-79 把样片切成标准的冲击实验和拉伸实验样条,用美国 Instron-1121 型材料试验机测试材料的拉伸强度和冲击强度.测试温度为 23℃。

树脂透光率测试,取 1.0 mm 厚的样片,用日本岛津 UV-3100 型紫外可见光谱仪在 400~800 nm 波长下测定树脂透射光谱。

2 结果与讨论

2.1 透明 ABS 树脂的冲击强度

图 1 显示的是不同粒径 SBR 橡胶粒子体系对透明 ABS 树脂冲击强度的影响.随着树脂体系内橡胶含量的提高,其冲击强度都在增加,但不同的橡胶粒子对树脂的冲击强度的影响程度有很大的差别.当 SBR 橡胶粒子粒径很小(70 nm)时,如图 1(c)所示,随着橡胶含量的增加,树脂的冲击强度提高比较缓慢,在本研究选择的橡胶含量范围内,即橡胶含量为 3.0 wt%~18.0 wt%,制备的透明 ABS 树脂的最大冲击强度为 50 J/m,仅仅比其脆性基体树脂的冲击强度高出 4~5 倍,很难作

结构材料使用.很多工作已经证实^[7,8],当采用小橡胶粒子(70~200 nm)为分散相时,橡胶含量必须大于 40%,树脂才有比较高的冲击强度,然而这样高的橡胶含量会造成树脂屈服强度的明显下降.当采用粒径为 230 nm 的 SBR 橡胶粒子为分散相时,如图 1(b)所示,虽然树脂的冲击强度有一定的提高,但仍不显著.当采用大 SBR 橡胶粒子(约 400 nm)为分散相时,树脂的冲击强度随着体系内 SBR 含量的提高而迅速提高,如图 1(a)所示,当橡胶含量为 15%时,冲击强度已经达到 110 J/m.单纯采用大 SBR 橡胶粒子可以获得比较高的冲击强度,但树脂的透明性将明显下降,SBR 橡胶粒子含量为 10%的树脂的透光率已经低于 80%,见图 2,而其冲击强度仅为 45 J/m。

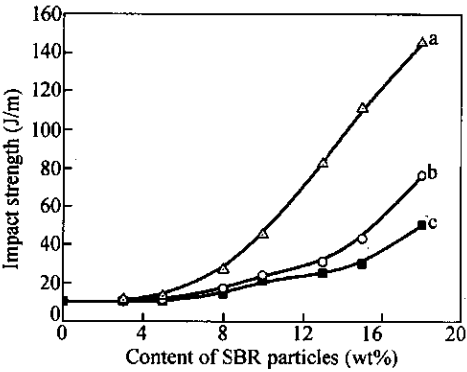


Fig. 1 Impact strength of ABC versus the content of SBR particles
a) SBR 400 nm; b) SBR 230 nm; c) SBR 70 nm

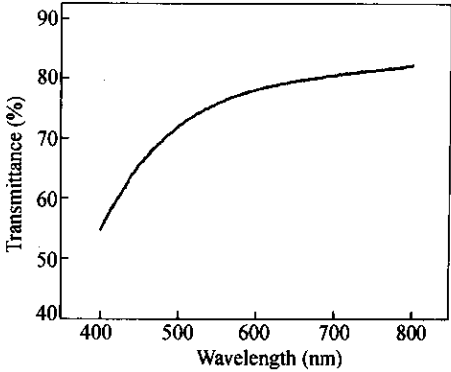


Fig. 2 The transmittance spectra of the ABS resin using large SBR particles as the rubber phase
SBR:10 wt%; Sample thickness:1.0 mm

2.2 SBR 双峰粒子作为橡胶相的 ABS 树脂的脆韧转变

从上面的讨论可知,采用单一粒径分布的橡胶粒子很难得到力学性能和透明性俱佳的透明 ABS 树脂.在以往的研究非透明 ABS 树脂的增韧

问题时,人们已经得到了一些关于多峰粒径分布的 SBR 橡胶粒子对 ABS 树脂韧性影响的一些研究结果.在 Keskkula 的工作中^[6],采用双峰分布的橡胶粒子,因大小粒子的协同增韧作用,ABS 树脂的冲击强度有显著提高.Henton 等人^[15]采用三峰分布的橡胶粒子合成 ABS 树脂也得到了同样的结果.

我们将 SBR 双峰粒子用于透明 ABS 体系的增韧研究,在控制不同粒径橡胶粒子的含量变化的同时注意控制两种粒子的尺寸匹配和大小控制,得到了既光学透明又有良好冲击强度的 ABS 树脂,如图 3.由图 1、3 可见,单纯采用粒径为 400 nm 的 SBR 橡胶粒子为橡胶相时,树脂发生脆韧转变的橡胶含量约为 9 wt%;采用 SBR(70 nm/400 nm)双峰橡胶粒子为橡胶相时,树脂发生脆韧转变的总橡胶含量约在 10 wt%;采用粒径为 230 nm 的 SBR 橡胶粒子为橡胶相时,树脂发生脆韧转变的橡胶含量约为 15 wt%;而只采用粒径为 70 nm 的 SBR 橡胶粒子为橡胶相时,在所研究的橡胶含量范围内树脂没有明显的脆韧转变.在大小粒子质量比为 1/1 的双峰粒子的增韧体系中,树脂发生脆韧转变时粒径为 400 nm 的 SBR 橡胶粒子含量只有 5 wt%,这表明小粒径橡胶粒子的存在对大粒子的增韧作用有明显的协同效果.而对于 SBR(70 nm/230 nm)双峰橡胶粒子增韧体系,由于两种橡胶粒子都是很小的粒子,不能起到协同的增韧作用.另外,由图 3 还可得知,当 SBR(70 nm/400 nm)的含量在 15 wt% ~ 18 wt% 范围内,所得到的透明 ABS 树脂冲击强度达到 90 ~ 120 J/m,具有很好的冲击韧性.

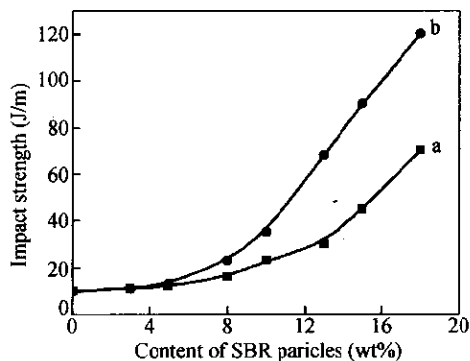


Fig. 3 Impact strength of T-ABS resin versus the content of SBR bi-modal rubber particles

a) SBR 70 nm/SBR 230 nm; b) SBR 70 nm/SBR 400 nm

2.3 SBR 双峰粒子增韧体系的力学性能

图 4 是 SBR(400 nm)和 SBR(70 nm/400 nm)为

橡胶相的透明 ABS 树脂的断裂拉伸强度与 SBR 含量的关系.透明 ABS 树脂的断裂拉伸强度随 SBR 含量的增加而呈线性下降且二者的下降速率相差不大,这与普通 ABS 树脂的拉伸强度与橡胶粒子含量的关系是一致的.但 SBR(70 nm/400 nm)为橡胶相的透明 ABS 树脂的断裂拉伸强度稍高.由图 4 还可以看出,SBR 含量在 15% ~ 18% 范围时,透明 ABS 树脂的断裂拉伸强度超过 40 MPa,冲击强度在 90 ~ 110 J/m 之间,即采用 SBR(70 nm/400 nm)双峰粒子体系为橡胶相时,透明 ABS 树脂具有良好的综合力学性能.

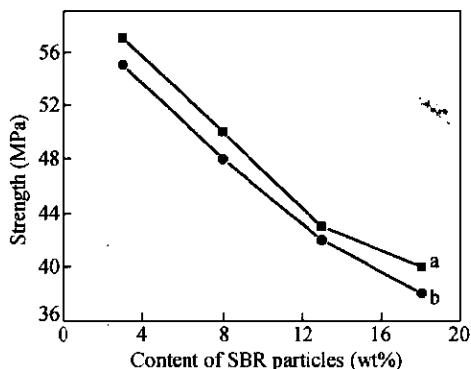


Fig. 4 Yield tensile strength of T-ABS versus the content of SBR particles

a) SBR 70 nm/400 nm; b) SBR 400 nm

SBR(70 nm/400 nm)双峰粒子的组成变化对树脂的力学性能影响是很明显的,如图 5 所示.橡胶相中小粒子质量份数提高,降低树脂的冲击强度,但当橡胶相中小粒子质量份数小于 50 wt% 时,冲击强度下降的不很明显.当橡胶相中小粒子质量份数超过 50%,材料的冲击强度迅速下降,所以减少双峰粒子体系中小粒子的含量对提高材料的冲击强度是有利的.但过高的的大粒子含量会造成

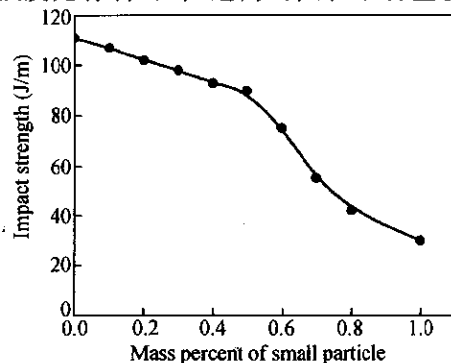


Fig. 5 The variation of impact strength of ABS resin with the ratio variation of 70 nm/400 nm SBR bi-modal rubber particles

Total content of SBR particles: 18 wt%

树脂材料透明性的明显降低,本工作中采用 SBR 双峰粒子 70 nm/400 nm 为 5/5(质量比)研究材料的透光性能。

2.4 树脂的透光率

具有良好的透光性能是透明 ABS 树脂的一个重要指标,但通常材料韧性和透明性是一对矛盾,即在提高冲击强度的同时,透光率会有不同程

度的下降.图 6 是随着 SBR(70 nm/400 nm)双峰粒子含量变化时,透明 ABS 树脂在可见光区的透光率变化情况.橡胶含量增加,即树脂的韧性提高,其透光率下降.但当 SBR 含量为 15 wt% 时,树脂在 560 nm 处仍有超过 80% 的透光率,有比较好的透明性.显然采用适宜的 SBR 双峰粒子体系为橡胶相与完全以大粒子为橡胶相所得到的 ABS 树脂的力学性能相差不大,而其透明性与单纯以大粒子为橡胶相所得到的 ABS 树脂的透明性相比有明显提高.这是因为在 SBR 双峰粒子增韧体系中小粒径粒子的加入降低了大粒子在橡胶相中的质量份数,从而提高了树脂的透明性。

综上所述,采用 SBR(70 nm/400 nm)双峰粒子合成透明 ABS 树脂,当 SBR 的总量为 15%、两种粒子的组成在 4/6 ~ 6/4 范围内变化时,可以获得拉伸强度为 40 MPa、冲击强度为 100 J/m、透光率超过 80% 的力学性能和透明性均衡的树脂材料;透明 ABS 树脂发生脆韧转变的 SBR 含量约为 10%;双峰粒子共存对透明 ABS 树脂的冲击强度有明显的协同增韧效果。

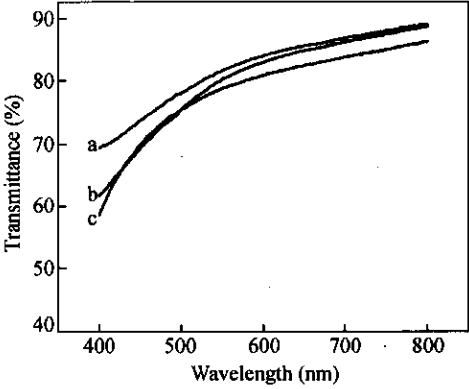


Fig. 6 The curves of transpance of T-ABS with the content of SBR bi-modal rubber particles distributions
a) SBR 5 wt%; b) SBR 10 wt%; c) SBR 15 wt%;
Sample thickness: 1.0 mm

REFERENCES

1 Bucknall C B, Ayre D S, Dijkstra D J. Polymer, 2000, 41(15): 5937 ~ 5947
2 Kim S W, McGarry F J, Riew C K. Polymer Engineering & Science, 1995, 35(6): 477 ~ 482
3 Donald A M, Kramer E J. J Appl Polym Sci, 1982, 27(10): 3729 ~ 3741
4 Donald A M, Kramer E J. J Mater Sci, 1982, 17: 1765 ~ 1771
5 Keskkula H, Maass D A, McCreedy K M. US patent, C08L, 4366289. 1982-12-28
6 Keskkula H, Paul D R, McCreedy K M, Henton D E. Polymer, 1987, 28(12): 2063 ~ 2069
7 Tsuge S. Adv Chem Series, 1993, 203: 625 ~ 635
8 Gao Nan(高南), Xiao Guibin(肖贵斌), Hu Weijun(胡伟军). Applied Chemistry(应用化学), 1996, 13(2): 73 ~ 75
9 Meng Xiantan(孟宪谭), Zhu Weidong(朱卫东), Zhang Lei(张磊). New Chemical Materials(新型化工材料), 2001, 8: 32 ~ 34
10 McKee G E, Haaf F, Hambrecht J, Benker K, Stephan R, Breuer H. US patent, C08L, 4393164. 1983-07-12
11 Meredith F L, Ferguson L E. US patent, C08F, 4764563. 1988-08-16
12 Zhang Ying(张莹), Hao Haijuan(郝海娟), Hao Guangjie(郝广杰), Song Moudao(宋谋道), Zhang Banghua(张邦华). China Plastics(中国塑料), 1998, 12(3): 47 ~ 51
13 Lim J C, Min K E. Polymer-korea, 1996, 4: 558 ~ 568
14 Lim J C, Min K E. Polymer-korea, 1996, 5: 783 ~ 791
15 Henton D E. US patent, C08L, 4713420. 1987-12-15

THE EFFECT ON MECHANICAL PROPERTY OF TRANSPARENT ABS RESIN CAUSED BY SBR BI-MODEL PARTICLES

ZHANG Dalei, LUAN Mingyue, LIN Quan, CUI Zhanchen, YANG Bai

(Key Lab of Supramolecular Structure and Materials, College of Chemistry, Jilin University, Changchun 130012)

Abstract A series of transparent ABS (T-ABS) resins have been prepared by emulsion *in situ* suspension polymerization process. It was found that the transparence of T-ABS was satisfactory but the impact strength was lower when smaller SBR particles was used as rubber phase. The transparence of T-ABS was lowered when larger SBR particles were used as rubber phase. When SBR bi-modal particles ($S_{70} \text{ nm}/S_{400} \text{ nm} = 4/6 \sim 6/4$, total rubber content 15% to 18%) were used as the dispersion phase, the transparence of ABS resin was higher than 80% and the impact strength was between 90 J/m and 120 J/m. The brittle-tough transition of T-ABS resin using different SBR particles as rubber phase was preliminarily discussed. Synergistic toughening effect of different SBR particles on T-ABS resin was studied. The basic conditions under which the prepared T-ABS resin showed high transparence and satisfactory mechanical properties were found.

Key words Transparent ABS resin, SBR bi-modal rubber particles, Toughening