

SIBR 增韧本体法 ABS 树脂的合成与性能 ——结构与性能及断裂机理*

于志省^{1,2} 杜晓旭¹ 李 杨^{1**}

(¹大连理工大学高分子材料系 辽宁省高分子科学与工程重点实验室 大连 116024)

(²中国石油化工股份有限公司上海石油化工研究院 中国石油化工集团公司三采用表面活性剂重点实验室 上海 201208)

摘 要 以活性负离子聚合法合成的不同分子量和单体配比的苯乙烯-异戊二烯-丁二烯三元共聚物橡胶(SIBR)为增韧剂,以双官能团引发剂引发,采用本体聚合方法合成了系列 ABS 树脂,利用经典相分离技术、SEC、TEM 和力学试验对聚合试样的结构、分子量、形态及性能进行了表征,并以 SEM 对冲击后的断面形貌进行观察以探究其断裂机理. 结果发现,随着 SIBR 分子量的增大,橡胶相尺寸增大,接枝率下降,相界面明显,但冲击强度有所提高;SIBR 中 St 组分含量增加,粒子均匀,但刚性增大,对抗冲击性能不利. 高 M_n 、低 St 组分含量 SIBR 抵抗裂纹形成和扩展的能力强,ABS 呈韧性断裂方式,以丰富的银纹化、明显的剪切屈服和大量系联带的撕裂为主要断裂机理;低 M_n 、高 St 组分含量 SIBR 抵抗裂纹形成和扩展的能力较低,ABS 以半韧性方式断裂,断裂机理以基体塑化、剥离和界面的应力白化现象为主.

关键词 ABS 树脂, SIBR 橡胶, 结构, 力学性能, 断裂机理

在脆性聚苯乙烯(PS)树脂的增韧改性中,可用作增韧剂的橡胶主要有顺丁橡胶 BR、苯乙烯-丁二烯橡胶 SBR 和丁基橡胶 II R 等. 近年来,人们对集成橡胶作为脆性树脂的增韧改性剂产生了广泛关注.“集成橡胶”的概念是由 Nordsieck^[1]于 1984 年首次提出的,作为一种新型的 SIBR 三元橡胶,是迄今为止性能最为全面的聚二烯烃类橡胶,在集成了单元或二元橡胶的优点的同时还弥补了各种橡胶的不足^[2]. 由于集成橡胶 SIBR 优异的综合性能,人们尝试将其应用于脆性聚苯乙烯树脂的增韧改性中. 李杨^[3,4]、杨娟等^[5]采用本体/悬浮聚合技术,以星型无规 SIBR 为增韧剂制备了具有形状规整、排列紧密、立体网状“卵石”结构的高抗冲聚苯乙烯(HIPS)树脂,其抗冲击强度可达 380.0 J/m,远远高于聚丁二烯橡胶增韧的聚苯乙烯,且并未牺牲模量,综合性能优异,发展前景良好. 这不仅对 HIPS 新产品的研究与开发产生深远的指导意义,还为研制开发 ABS 树脂提供了借鉴. 杜晓旭等^[6]对不同分子结构参数的 SIBR 增韧 PS、ABS 的聚合反应动力学及相转变过程行为规律进行了较为系统的研究. Yang 等^[7]采用透射电镜、扫描电镜等对线型无规 SIBR

增韧 ABS 的断裂形貌进行了细致的观察,并探讨其断裂机理. 而有关嵌段型 SIBR 增韧制备 ABS 树脂尤其是结构、性能、断裂关联研究尚鲜见详细报道^[8]. 本文以不同分子量、单体配比的线型结构 SIBR 作增韧剂,采用本体聚合法制备出系列 ABS 树脂,考察其分子结构、形态和力学性能,并将其与仪器化冲击过程曲线、断面形貌相关联,深入探究其冲击过程行为和断裂机理.

1 实验部分

1.1 原料

丁二烯(Bd),聚合级,中国石油化工股份有限公司北京燕山分公司产,用前经氢氧化钾和 0.5 nm 分子筛浸泡 2 周,再用正丁基锂在 0℃ 下清除杂质;异戊二烯(Ip),工业级,濮阳市新豫化工物资有限公司产,使用前先用氢氧化钾浸泡两周后经回流、常压蒸馏,加入 γ -氧化铝于低温下储存备用;苯乙烯(St)、丙烯腈(AN)皆为聚合级,中国石油天然气股份有限公司大庆分公司产,使用前经减压蒸馏纯化,冷藏备用;乙二醇二甲醚(2G),分析纯,上海试剂三厂,先用分子筛浸泡 2 周,后经回流、密封保存;正丁基锂(*n*-BuLi),美国

* 2011-07-13 收稿,2011-08-17 修稿;国家自然科学基金(基金号 20774015)和国家高技术研究发展计划(863 计划,项目号 2007AA03Z532)资助项目; ** 通讯联系人, E-mail:liyong@dlut.edu.cn
doi:10.3724/SP.J.1105.2012.11229

J & K CHEMICAL 公司产品;1,1-二(叔丁基过氧基)环己烷(DP275B),江苏强盛化工有限公司产品;乙苯(EB)、四氢呋喃(THF)、无水乙醇、甲苯、氯仿、丙酮、对苯醌皆为分析纯,市售产品;高纯氮,纯度 99.999 %,大连光明特种气体有限公司.

1.2 仪器设备

1 L 管式玻璃聚合釜,自制;2 L 连续搅拌夹套式不锈钢反应釜、快开式平板反应器,北京先达力石化公司;NDJ-7 型旋转黏度计,上海精密科学仪器有限公司;2WA-J 型阿贝折射仪,上海易测仪器设备有限公司;日本 OLYMPUS Ahimadzu BH-2 型相差显微镜.

1.3 合成方法

1.3.1 SIBR 的合成

SIBR 的活性负离子聚合反应在 1 L 管式玻璃聚合釜中进行,设计不同的数均分子量和单体比例(St: Bd: Ip).以 *n*-BuLi 为引发剂,THF、2G 为结构调节剂,聚合温度 50℃,聚合反应时间 8 h,单体总量与环己烷溶剂质量比为 1:8. 实施步骤为:将计量并配制好的混合单体的环己烷溶液导入经抽真空、烘烤、充氮气冷却 3 次后的聚合釜中,加入计量调节剂,在恒温水浴中预热 10 min 后清除杂质,立即加入所需的引发剂,充分摇荡后置于恒温水浴中进行聚合,反应结束后用异丙醇终止反应,将反应产物倾入适量的乙醇中絮凝、经真空干燥处理后备用.

1.3.2 ABS 的合成

按实验配方称取一定质量的 SIBR 橡胶,剪成 5 mm × 5 mm 的小块后投入装有 St、AN 和适量 EB 的反应釜中,在氮气保护下强力搅拌 10 h 使之完全溶解;调节聚合釜内温度、压力和搅拌速率,当釜内温度升至设定温度 85℃ 时,加入计量引发剂 DP275B 引发聚合^[9,10]. 定时采样,并分别采用阿贝折射仪、旋转式黏度计和相差显微镜监测预聚合反应过程中共聚单体的转化率、体系黏度以及聚合物的相态变化. 待单体转化率达 40% 后,将物料转入后续反应装置——快开式平板反应器中,于 150℃ 下进行深度聚合 6 h,出料,用氯仿洗去未反应单体和溶剂,于真空烘箱中 50℃ 下干至恒重.

1.4 性能测试

氢核磁共振波谱(¹H-NMR)分析,采用瑞士 Bruker 公司产 Avance II 400M 型核磁共振波谱仪测定,氘代氯仿作溶剂;橡胶的 5.0% 苯乙烯溶

液黏度测试采用旋转式黏度计测定,取约 40 mL 胶液加入转筒中,开动转子,待指针稳定后读取黏度值;改变量程,重复上述操作 3 次,取其均值;分子量及其分布测试采用美国 Viscotek 公司生产的 SEC TDA302 型体积排斥色谱仪测定,以 THF 为溶剂,温度 40℃,淋洗速度 1 mL/min;接枝参数的测定如下: ABS 两相的分离步骤参见文献[11],并计算出橡胶相的体积分数(RPVF)、接枝率(GD)和接枝效率(GE)^[11,12];透射电子显微镜(TEM)分析是将 ABS 试样先经冷冻超薄切片,再用 1.0 % 四氧化钨水溶液熏染 20 min,置于美国 FEI 公司产 TECNAI20 型 TEM 下观测,加速电压 200 kV;扫描电子显微镜(SEM)分析:试样断面采用英国 EMITECH 公司产 K550X 型喷金仪喷金后,置于美国 FEI 公司产 QUANTA200 型 SEM 下观察其断面形貌,加速电压 20 kV;仪器化悬臂梁(Izod)缺口冲击试验是按 ISO 180:1993 标准采用意大利 CEAST 公司产 RESIL 型冲击试验机测试,测试温度为 23℃,摆锤为 50 J;拉伸性能测试按 ISO 527-1:1993 标准采用美国 INSTRON 公司产 5567 型万能材料试验机测定,测试速率为 5.0 mm/min,测试温度为 23℃.

2 结果与讨论

2.1 SIBR 的合成与结构表征

本文采用活性负离子的聚合方法,得到不同分子结构参数的 SIBR 三元橡胶,其¹H-NMR 谱如图 1 所示. 可见,SIBR 的氢谱可分为 3 组质子峰,相应的化学位移(δ)及其归属列于表 1. 苯环上质子峰在 $\delta = 7.20 \sim 6.20$ 范围内出峰,且出现裂分,邻位的 2 个氢在 $\delta = 6.50$ 处出峰,而间、对位的 3 个氢在 $\delta = 7.00$ 处出峰,表明所合成的

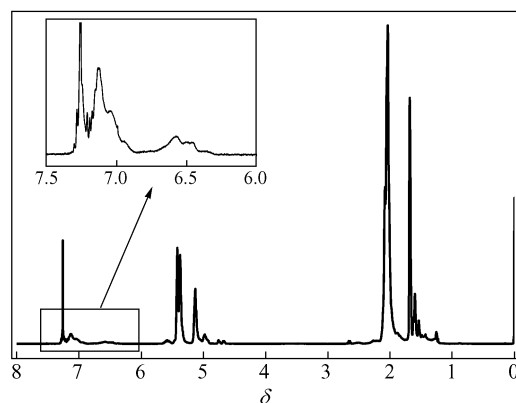


Fig. 1 ¹H-NMR spectrum of SIBR

SIBR 分子链上存在 PS 微嵌段结构. 这也是其区别于完全无规型 SIBR 的峰位、峰型的特性. 后者的苯环上质子峰只在约 $\delta = 7.14$ 处出峰, 而无裂分现象.

Table 1 The ^1H -NMR spectrum of SIBR

Proton peak	δ	Assignment
Aromatic ring	7.20 ~ 6.80	$-\text{CH}=\text{CH}^* -$ (para and meta position)
	6.80 ~ 6.20	$-\text{CH}^*=\text{CH}^* -$ (ortho position)
	5.85 ~ 5.60	$\text{CH}_2=\text{CH}^* -$ (3,4-Ip)
Unsaturated olefin	5.60 ~ 5.20	$-\text{CH}^*=\text{CH}^* -$ (1,4-Bd) and $\text{CH}_2=\text{CH}^* -$ (1,2-Bd)
	5.20 ~ 5.05	$-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}^* -$ (1,4-Ip) and $\text{CH}_2^*=\text{CH}-$ (3,4-Ip)
	5.05 ~ 4.80	$\text{CH}_2^*=\text{CH}-$ (1,2-Bd)
	4.80 ~ 4.60	$\text{CH}_2^*=\text{CH}-$ (1,2-Ip)
Saturated aliphatics	2.40 ~ 1.10	$\text{CH}_3^* -$, $-\text{CH}_2^* -$ and $-\text{CH}^* -$

对于增韧用橡胶弹性体而言, 只有当其短支链(1,2 链节和 3,4 链节)之和(以 15.0 % 以下为宜)与刚性(苯环)链节的含量(以不超过 40.0 wt% 为宜)要尽可能低于某一值或控制在某一范围内时, 才能表现出良好的链柔韧性、可接枝性, 不宜发生交联反应, 且其玻璃化转变温度可尽可能低^[13]. 按文献[14]求得 SIBR 的各微观结构组成的计算值, 如表 2 所示. 各 SIBR 胶种的微观结构和分子参数与设计值符合, 短支链结构之和亦满足增韧改性用胶的要求, 介于 5 ~ 9 之间.

Table 2 Molecular and microstructural parameters of SIBR series

Content	SIBR-1	SIBR-2	SIBR-3	IBR	SIBR-4	
St: Bd: Ip (designed)		40 : 30: 30		0 : 50: 50	20 : 40: 40	
$M_{n, \text{ designed }} \times 10^{-4}$	10	30	50		30	
Microstructures(%)	1,4-Bd	30.3	32.5	29.9	45.3	37.7
	1,2-Bd	3.6	3.7	4.7	4.0	4.0
	1,4-Ip	30.8	28.6	29.8	46.6	40.6
	1,2-Ip	1.8	1.5	1.8	2.5	2.0
	3,4-Ip	0.4	0.1	0.1	1.6	0.1
	St _{block}	21.4	21.4	20.7	0	10.9
	St _{random}	11.8	12.1	13.1	0	4.9
	Total side chain	5.7	5.3	6.5	8.1	6.0
$M_{n, \text{ measured }} \times 10^{-4}$	9.6	29.6	50.9	27.2	28.8	
MWD	1.02	1.07	1.06	1.04	1.04	
5.0% St solution viscosity (mPa•s)	26.0	433.0	3200.0	432.3	1005.0	

2.2 SIBR 增韧 ABS 的结构与性能

表 3 为采用不同分子量、单体配比 SIBR 作增韧剂, 以本体聚合法合成的 ABS 树脂的分子结构参数. 可见, 不同 SIBR 增韧树脂中橡胶含量基本相同, 约 15%; 随着橡胶 M_n 的增大, 其接枝率(GD)略有降低, 这是由胶粒尺寸的增大导致橡胶相面积的减小, 接枝点亦随之降低引起的; 此

外, 体系黏度亦大幅增长, 扩散困难, 不利于接枝反应, 接枝效率(GE)下降, 橡胶相体积分数(RPVF)亦有所降低. 高黏体系也不利于链终止, 故树脂相分子量略有递增. 另外, 随着 SIBR 中 St 组分的增加, 橡胶链上可接枝点数目大大降低, 各接枝参数均有所下降. 而 SAN 相的分子量及分布随 SIBR 单体配比的变化规律不明显.

Table 3 Molecular and structural parameters of ABS resins

Code	R (%)	GD (%)	GE (%)	RPVF (%)	SAN phase	
					$M_n \times 10^{-4}$	MWD
ABS _{SIBR-1}	15	200	35	45	16.4	1.90
ABS _{SIBR-2}	16	177	33	44	17.0	1.87
ABS _{SIBR-3}	14	168	28	38	18.1	2.02
ABS _{IBR}	16	219	40	49	17.8	1.91
ABS _{SIBR-4}	15	198	35	44	16.6	1.77

采用 TEM 观察了不同分子量 SIBR 增韧 ABS 的形态结构, 见图 2. SIBR-1 橡胶相粒子呈蠕虫状, 分布均匀, 尺寸较小但分布较宽 ($0.1 \sim 0.6 \mu\text{m}$), 内包藏结构较少, 粒子轮廓相对模糊 (图 2 (a)); SIBR-2 粒子尺寸有所增大 (约 $0.4 \sim 1.1 \mu\text{m}$), 且有粒子团聚现象, “卵石状”内裹物的数

目增多且尺寸不一, 界面亦变得清晰 (图 2 (b)); 继续增大橡胶分子量达 50.9×10^4 时, 橡胶相粒径也随之增大 ($1.0 \sim 10.0 \mu\text{m}$), 分布亦不均, 颗粒内部次包藏结构致密, 两相界面更为清晰 (图 2 (c)).

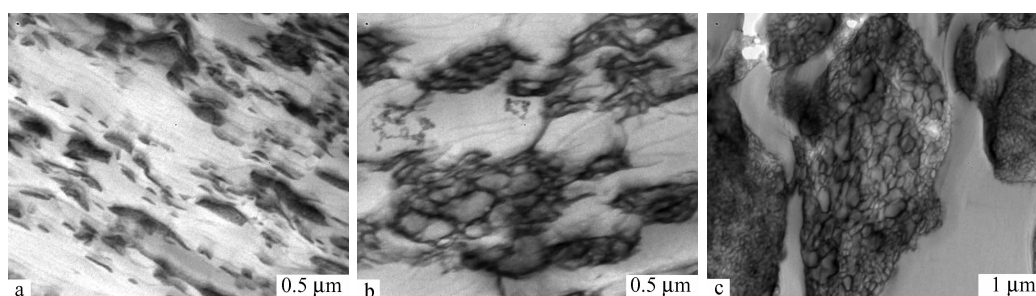


Fig. 2 TEM images of ABS toughened by SIBR with different M_n (a) 9.6×10^4 , (b) 29.6×10^4 and (c) 50.9×10^4

适当降低 SIBR 橡胶中 St 组分含量, ABS 中橡胶相粒子变得完整且均匀分布, 轮廓清晰, 但由于高的溶液黏度 ($1005.0 \text{ mPa}\cdot\text{s}$), 致使粒径相对较大 (约 $0.7 \mu\text{m}$), 内包裹物数目减少 (图 3

(a)). 当以 IBR 作增韧剂时, ABS 的橡胶相存在团聚现象, 以半连续状态分布, 内包藏结构数目多且大小均一, 两相界面相对模糊 (图 3 (b)).

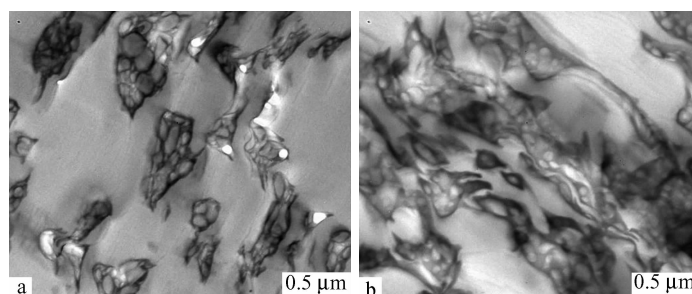


Fig. 3 TEM images of ABS toughened by SIBR with different monomer ratio (a) 20:40:40 and (b) 0:50:50

不同分子量、单体配比 SIBR 增韧 ABS 的冲击及拉伸性能列于表 4. 可见, 随着 SIBR 分子量的增加, 材料的 Izod 缺口冲击强度逐渐增加, 且在分子量 $29.6 \times 10^4 \sim 50.9 \times 10^4$ 范围内增长显著, 断裂伸长率亦呈增长趋势, 而拉伸强度、屈服应力以及断裂应力等均有所下降, 表明橡胶分

子量增大时, 分子链沿单向拉伸方向的伸展和取向以及剪切屈服的能力增强. 另外, 但 SIBR 单体配比的比较来看, 较低 St 组分含量下, ABS 的冲击和拉伸性能变化不明显, 但 St 含量过高时, 导致橡胶分子链的刚性增加, 在单向拉伸情况下抗剪切和屈服的能力减弱, 力学性能下降.

Table 4 Mechanical properties of ABS resins toughened by SIBR

Code	Notched izod impact property (J/m)	Tensile strength (MPa)	Yield stress (MPa)	Fracture stress (MPa)	Elongation at break (%)
ABS _{SIBR-1}	57.6	23.5	23.4	16.5	14.2
ABS _{SIBR-2}	59.9	21.7	21.8	19.1	18.6
ABS _{SIBR-3}	163.3	20.0	18.0	16.4	20.2
ABS _{IBR}	150.9	24.6	24.6	21.6	12.7
ABS _{SIBR-4}	153.2	25.8	24.0	21.9	11.8

2.3 SIBR 增韧 ABS 的断裂机理

2.3.1 不同分子量 SIBR 体系

SIBR-1、SIBR-2 增韧 ABS 的冲击断面相似. 以 SIBR-2 体系为例(图 4), 其断面较为平整, 缺口部位呈现出明显的类似“熔融状”的拉丝现象; 此外, 还发生了剪切屈服现象, 基体韧带受沿冲击方向的剪切力作用拉拔而留下白色针刺状短银纹. 在试样断面的中部, 出现大量片层状剥离结构, 表明发生了一定程度的剪切屈服和塑性形变. 对比而言, SIBR-3 增韧 ABS 的冲击断面缺口处有大量沿冲击方向延伸的长细条纹, 终止、偶合或

分支现象丛生(图 5(a)), 这是材料特有的韧性断裂行为特征; 断面中部则出现大量剪切屈服后留下的带曲边的系联带或剪切唇, 厚度约为 $2 \sim 12 \mu\text{m}$. 这些朝三维方向扩展的被拉长的剪切唇表明它们在断裂之前均发生了高度的弹性拉伸伸长, 而在撕裂后又回缩或回弹, 并形成边缘卷曲状, 这是剪切屈服形变显著作用的结果. 该过程也是材料抵抗裂纹扩展过程中主裂纹和次级裂纹丰富萌生、扩展的结果, 证实了材料抑制危害性裂纹的形成和发展、诱使裂纹稳态扩展的能力增强.

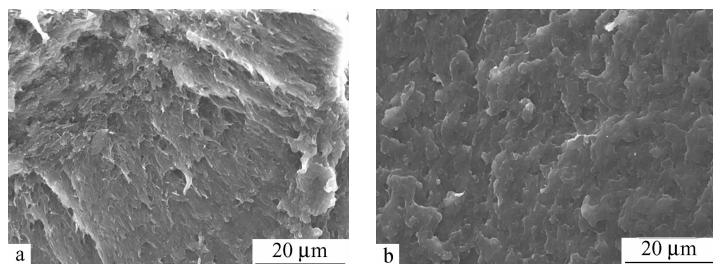


Fig. 4 SEM images of fracture surface of $\text{ABS}_{\text{SIBR-2}}$ (a) close to the notch edge and (b) mid-section

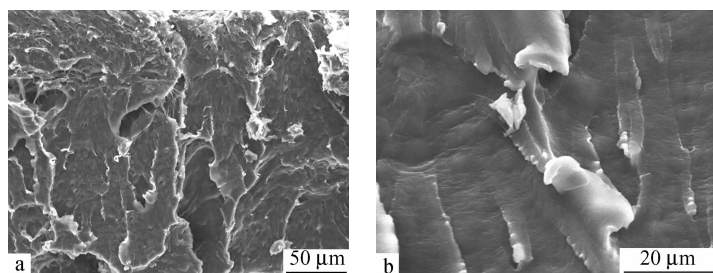


Fig. 5 SEM images of fracture surface of $\text{ABS}_{\text{SIBR-3}}$ (a) close to the notch edge and (b) mid-section

2.3.2 不同单体配比 SIBR 体系

与高 St 组分含量 SIBR-2 为增韧剂的半韧性 ABS 的断面形貌(图 4)相比, 低 St 组分含量 SIBR-4 增韧 ABS 的断面形貌见图 6. 可见, 在试样缺口部位有大量从缺口处萌生的沿断裂方向延伸的白

色银纹, 长度为几十至几百微米, 这是平面应力施加于试样缺口时留下的痕迹. 此后, 断面出现大量沿冲击方向扩展的抛物线状花纹和山脊状突起, 表明此时发生应力集中, 由前端剪切唇发展的主裂纹和次级裂纹的扩展速度呈现差异性所致.

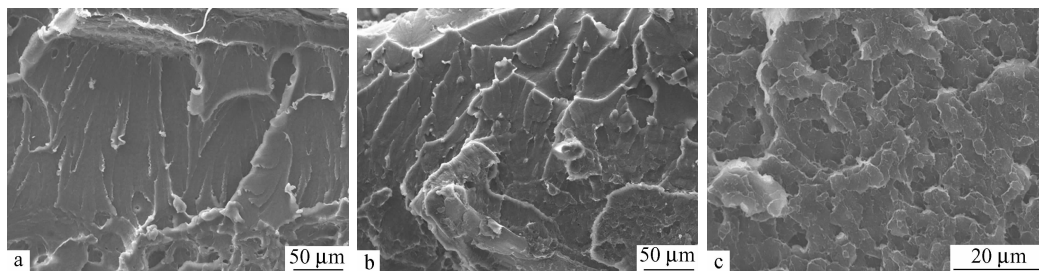


Fig. 6 SEM images of fracture surface of $\text{ABS}_{\text{SIBR-4}}$ (a) close to the notch edge, (b) mid-section and (c) lower section

在断面中部, 大量支化的长条状纤细条纹沿

冲击方向丰富衍生(图 6(b)), 表明橡胶相虽在

一定程度上对银纹和危害性裂纹起到抑制作用,但此时裂纹已经形成.此后,断裂进入裂纹扩展阶段,在断面上出现大量“鱼鳞”状花纹(图 6(c)),这是基体与橡胶相在界面处发生断裂、剥离的结果,表明裂纹已完全失稳,断裂已不可避免.

3 结论

采用活性负离子聚合方法可以设计并合成出适于苯乙烯系树脂增韧改性用的不同分子结构的 SIBR 三元橡胶.对本体法增韧所得 ABS 的结构、性能的研究结果表明 SIBR 分子量、St 组分含量

增大时接枝率降低;粒子尺寸随其 M_n 增大而增大,界面清晰,冲击强度亦随之增大;而 St 含量增加,颗粒粒径均一,但刚性增强,对冲击强度不利.不同分子结构 SIBR 增韧 ABS 的冲击曲线呈现出完全不同的冲击断裂过程.高 M_n 、低 St 组分含量 SIBR 抵抗裂纹形成和扩展的能力强,以韧性方式断裂,其断裂机理主要为丰富银纹化、明显的剪切屈服和大量系联带的断裂;而低 M_n 、高 St 组分含量 SIBR 抵抗裂纹形成和扩展的能力稍弱,以半韧性方式断裂,断裂机理以基体塑化、剥离和界面的应力白化为主.

REFERENCES

- 1 Nordisek K H. Kautschuk Gummi Kunststoffe, 1985, 38(3): 178 ~ 185
- 2 Tian Fuxue(田福学), Zhang Chunqing(张春庆). Polymer Materials Science and Engineering(高分子材料科学与工程), 2001, 17(6): 19 ~ 24
- 3 Li Yang(李杨), Wang Jian(王健), Lv Zhanxia(吕占霞), Zhao Jinbo(赵锦波), Yang Li(杨力), Zhou Aixia(周爱霞), Yu Guozhu(于国柱). Chinese patent(中国专利), CN 1609126A. 2005-04-27
- 4 Wang Jian(王健), Li Yang(李杨), Yu Guozhu(于国柱), Wu Yixian(吴一弦). China Synthetic Resin and Plastics(合成树脂及塑料), 2009, 26(3): 42 ~ 44
- 5 Yang Juan(杨娟), Wang Jian(王健), Liu Ying(刘滢). China Synthetic Resin and Plastics(合成树脂及塑料), 2005, 22(3): 58 ~ 61
- 6 Du Xiaoxu(杜晓旭), Li Yang(李杨), Li Zhansheng(李战胜), Yu Zhisheng(于志省), Wang Shumin(王淑敏), Zhang Chunqing(张春庆), Wang Yurong(王玉荣). China Synthetic Rubber Industry(合成橡胶工业), 2010, 33(4): 276 ~ 280
- 7 Yang J, Wang C X, Yu Z S, Li Y, Yang K K, Wang Y Z. J Appl Polym Sci, 2011, 121(4): 2458 ~ 2466
- 8 Li Yang(李杨), Zhang Chunqing(张春庆), Du Xiaoxu(杜晓旭), Yu Zhisheng(于志省), Hu Yanming(胡雁鸣), Li Zhansheng(李战胜), Zhao Zhongfu(赵忠夫), Wang Yurong(王玉荣). Chinese patent(中国专利), CN 101899131A. 2010-12-01
- 9 Yu Z, Li Y, Zhao Z, Wang C, Yang J, Zhang C, Li Z, Wang Y. Polymer Engineering and Science, 2009, 49(11): 2249 ~ 2256
- 10 Yu Z, Li Y, Wang Y, Yang L, Liu Y, Li Y, Li Z, Zhao Z. Polym Eng Sci, 2010, 50(5): 961 ~ 969
- 11 Yu Zhisheng(于志省), Wang Yurong(王玉荣), Li Yang(李杨), Wang Chaoxian(王超先), Huang Liben(黄立本), Deng Yanxia(邓艳霞). China Synthetic Resin and Plastics(合成树脂及塑料), 2010, 27(3): 1 ~ 5
- 12 Yu Zhisheng(于志省), Li Yang(李杨), Wang Yurong(王玉荣), Zhang Chunqing(张春庆). Plastics Science and Technology(塑料科技), 2009, 37(4): 88 ~ 92
- 13 Zhang Hua(张华), Zhang Xingying(张兴英), Chang Yu(程珏), Jin Guantai(金关泰). China Elastomerics(弹性体), 1997, 7(4): 44 ~ 48
- 14 Tsoukatos T, Avgeropoulos A, Hadjichristidis N, Hong K, Mays J W. Macromolecules, 2002, 35(21): 7928 ~ 7935

SYSTHESIS AND PERFORMANCES OF ABS RESIN TOUGHENED BY SIBR VIA BULK POLYMERIZATION METHOD ——STRUCTURE, PROPERTIES AND FRACTURE MECHNISM

Zhi-sheng Yu^{1,2}, Xiao-xu Du¹, Yang Li¹

(¹ Liaoning Key Laboratory of Polymer Science and Engineering, Department of Polymer Science and Engineering,
Dalian University of Technology, Dalian 116024)

(² Sinopec Key Laboratory of Surfactants for EOR, Shanghai Research Institute of Petrochemical Technology, SINOPEC, Shanghai 201208)

Abstract The styrene-isoprene-butadiene terpolymer rubbers (SIBRs) with different molecular weights and monomer ratios were first synthesized by living anionic polymerization method. A series of ABS resins were prepared via bulk polymerization method under the initiation of difunctional initiator modified by the foresaid SIBR tougheners. The molecular structure, morphology and performances of ABS were characterized by typical phase-separating method, SEC, TEM and mechanical testing, respectively. And SEM technique was used for observing the fractured surfaces of specimens after impact in order to study the fracture mechanism. The results show that with increasing the molecular weight of SIBR, the rubber phase size increases and the grafting degree decreases besides gradually obvious phase interface and improved impact properties. Moreover, increasing the styrene content in SIBR could lead to relatively uniform particles, but goes against the impact resistance due to its rigidity. The SIBR with higher molecular weight and lower styrene content restrains the generation and development of cracks to a certain extent, and correspondingly, the ABS displays ductile fracture mode and the fracture mechanisms are mainly abundant crazing, obvious shear yielding and a great many ruptured ligaments. While the SIBR with lower molecular weight and higher styrene content could not efficiently resist the formation and expansion of cracks, ABS is fractured in quasi-ductile modes and matrix plasticization, stripping and stress whitening are the main fracture mechanism.

Keywords ABS resin, SIBR rubber, Structure, Mechanical performance, Fracture mechanism