

ABS 树脂微观相结构形态与 接枝工艺条件的关系*

胡春梅 武冠英**

(兰化公司化工研究院)

摘 要

用透射电子显微镜研究了 ABS 树脂在接枝聚合过程中,橡胶颗粒的形态变化和游离 SAN 的行为与引发体系,投料比,加料方式的关系。对小粒径的胶乳和大粒径的胶乳接枝后的形态也进行了观察。

ABS 树脂(简称 ABS)是由丙烯腈,丁二烯,苯乙烯接枝共聚而成的一种热塑性树脂。它属于两相不均一结构的聚合体系,即在硬性的树脂成分中掺进一些橡胶颗粒,形成一种以树脂为连续相,橡胶为分散相的两相结构。这类树脂的性质和行为,很大程度上依赖于形态学特征:橡胶颗粒大小,形状,结构,分布以及特殊相的密度^[1]。然而,ABS 微观相结构的形态变化,还受工艺条件的制约。不同工艺条件制备的 ABS,其相结构的形态不同,并随之在性能上也发生改变。作为一种综合性能好的 ABS,则是各种因素相互协调的结果,并最终反映到 ABS 相结构形态上。对于 ABS 微观相结构的研究,已有不少报道^[2-5]。本工作是用透射电子显微镜(简称电镜),对乳液接枝聚合过程中 ABS 微观相结构的形态,以及游离 SAN(苯乙烯与丙烯腈共聚物)的行为,结合工艺条件的变化,进行了观察研究,为研制 ABS,选择工艺条件,提供了相结构形态依据。

实 验 方 法

按照前报^[2]方法,将接枝 ABS 分散体用四氧化钨蒸汽染色,至少半小时。将试验冲击强度用的 ABS 试条修出工作面,浸泡在 1% 四氧化钨水溶液里,染色 24 小时以上。可直接固定在超薄切片机上(JUM-5A)进行切片,切片厚度约 0.05μ 左右。由于染色作用使钨原子与聚丁二烯双键结合,以增加电子密度。所显示的图像是:聚丁二烯相呈黑色,树脂相呈灰白色,为了研究 ABS 分散体的行为,从观察视野中选择有代表性的 5—6 个区域拍照,从照相底板上分别测量和统计接枝橡胶颗粒和游离 SAN(总称 ABS 分散体)的粒径及其所占比例。测量误差 5% 左右。所用仪器是 JEM-7 型电子显微镜,通常在 80KV, 20000 倍下观察比较。

* 本文曾在中国化学会 1980 年高分子学术会议上宣读,本刊于 1981 年 3 月 6 日收到。

** 参加本工作的有阮萍、张道初等同志。

实验结果与讨论

1. 接枝聚合过程的观察

采用乳液接枝聚合时,将苯乙烯,丙烯腈,助剂,软水加入到橡胶水分散体中,在温度 60—70℃ 接枝聚合,维持反应 2 小时,制得 ABS 分散体,按照下列接枝聚合过程顺序取样进行电镜观察:

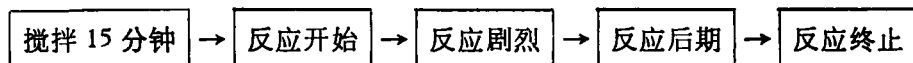


图 1 是用过硫酸钾作引发剂,一次投料方式进行接枝聚合过程的形态变化。从图中看出,当单体苯乙烯,丙烯腈与聚丁二烯胶乳混合搅拌时,使橡胶颗粒溶胀;当升温到 45℃ 时,橡胶颗粒开始形成两相结构,并随之有少量游离 SAN 形成;升温到 60℃ 两相结构逐渐明显;升温到 70℃ 两相结构的形态已基本稳定,一直到反应终止也不再变化。如果采用过氧化氢二异丙苯作引发剂,在搅拌 15 分钟这一阶段就可看到两相结构形成,更为明显的是,在一次温度试验中,搅拌 5 分钟取样观察就能看到两相结构形成。因为采用过氧化氢二异丙苯铁盐氧化还原体系,为油溶性,且在低温下即可分解引发聚合。而过硫酸钾则为水溶性,其分解引发温度大致在 40℃ 左右。这是二种引发体系的不同特点。此外,从加料方式的实验中看出,两相结构形成的快慢,还与前期单体比例,反应速度有关。

从大量的观察可以确认,接枝橡胶颗粒的形态,一般在接枝反应开始就已基本确立,例如,小于 0.2μ 的橡胶颗粒,如果反应一开始接枝组分只覆盖一半,直到反应终止并未改变已确立的相结构形态,只见橡胶颗粒树脂相的一端明显增大;同样 $0.2-0.3\mu$ 的颗粒,如果反应开始在其表面产生 2—3 个乳头状突起(简称乳突),直到反应终止都未见乳突数量有所增加,而只见原有的乳突不断增大。根据上述事实,可以认为,在接枝聚合前期有一个

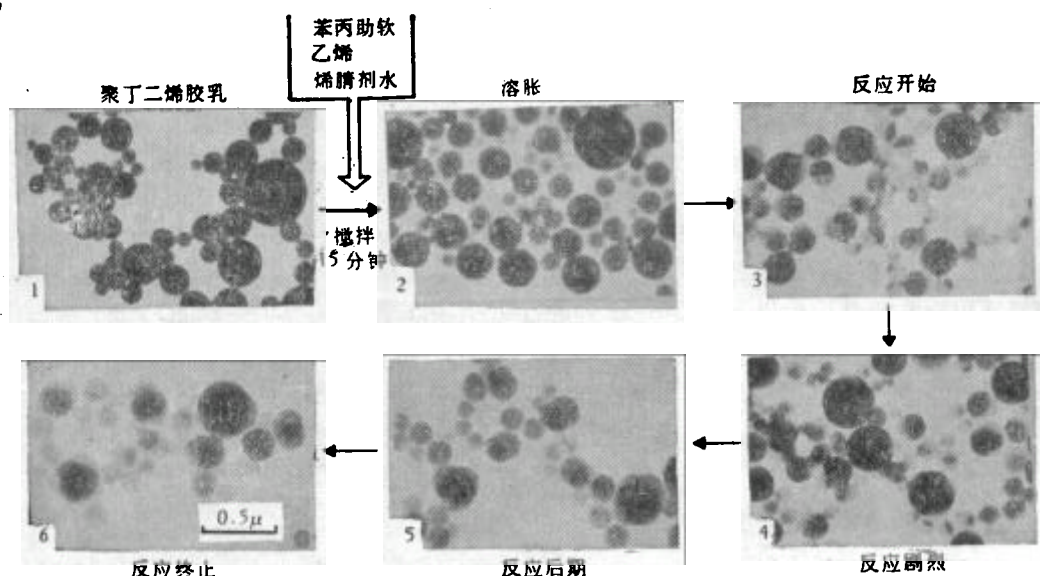


图 1 ABS 接枝聚合过程形态变化

引发期,这个引发期对接枝位置起着决定作用,而且当接枝位置一经确立,即形成中心,在以后的接枝共聚过程中不再迁移,也不再增多接枝的位置,继续接枝只在原有的基础上增长。游离 SAN 主要在反应后期大量形成。但在前期反应特快时也有例外,例如我们曾经观察到,在一次投料氧化还原体系接枝聚合过程中,当升温到 45°C 时,伴随着橡胶颗粒出现两相结构,也形成较多的游离 SAN。

从接枝橡胶颗粒的外部形态来看,通过实验观察,初步归纳有五种,如图 2 所示,图 2a、b、c 是属于接枝外壳不完善的形态结构,图 2d 具有乳突的形态结构,图 2e 是接枝外壳完善的形态结构。接枝组分能不能完全覆盖颗粒表面,其一与颗粒大小有关,其二与接枝度有关。在颗粒较小时,由于表面积与体积之比大,所以易于表面接枝反应,在颗粒足够大时,因此表面较小,单体较易于渗透到颗粒内接枝,同时在颗粒外部形成乳突。J. Stabenow 和 F. Haaf^[1]认为,在颗粒表面的接枝聚合链是表现为紊乱的形状。为了使颗粒被包围起来,这就要求各自按其颗粒的大小来选择接枝度。

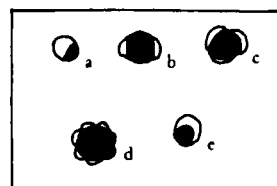


图 2 接枝橡胶颗粒示意图

归纳起来,接枝聚合过程生成的中间产物有以下特点:(1)形成两相结构的速度,(2)具两相结构橡胶颗粒的形态,(3)游离 SAN 形成的速度、粒径及其数量比,与工艺条件密切相关。

归纳起来,接枝聚合过程生成的中间产物有以下特点:(1)形成两相结构的速度,(2)具两相结构橡胶颗粒的形态,(3)游离 SAN 形成的速度、粒径及其数量比,与工艺条件密切相关。

2. 加料方式对 ABS 微观相结构形态的影响

ABS 是由丙烯腈,丁二烯,苯乙烯三组分组成。改变这三种组分的比例可在一定幅度内得到不同性质和不同牌号的 ABS。当三种组分的比例确定后,在接枝聚合的过程中如何控制组分的分配是很重要的。一方面通过控制反应转化率,另一方面通过调节单体投料比。从形态学来看,期望能得到一种在橡胶颗粒上,内外接枝组分均匀分布的状态。

(1) 调节起始单体的作用

本实验采用的聚丁二烯胶乳粒径平均 0.16μ , 分布宽 $(0.05-0.5\mu)$ 。接枝聚合采用过硫酸钾体系,将单体(包括引发剂)按 10%—90% 比例分别在前期投料,剩余部分在反应一个半小时后加入,取反应终止的样品进行观察拍照,其形态学统计结果列入表 1。从表 1 看出,在反应前期,随着单体投料比增多,接枝后橡胶颗粒膨胀比增大,而两相结构形态基本相似。再从游离 SAN 的情况看,游离 SAN 的粒径都在 0.09μ 左右,但形成的数量比随着后期单体投料比的减少而降低,这种规律恰好和橡胶颗粒的膨胀比形成相反的对立关系(见图 3)。当前期单体投料比 90% 时,橡胶颗粒膨胀比最大,而形成游离 SAN 的

表 1 起始单体比例的影响

单体比例(%)	溶胀胶乳粒径(μ)	接枝橡胶颗粒形态*	游离 SAN 粒径(μ)	接枝度(%)
10	0.17	a. b.	0.090	31.2
30	0.18	a. b. c.	0.091	34.0
50	0.19	a. b. c.	0.095	
70	0.20	a. b. c.	0.099	24.8
90	0.22	a. b. c.	0.099	24.5

* 见图 2。

数量比最少,但接枝度并未提高。那么使橡胶颗粒膨大,就其单体分配来看,将意味着两种含义,即一部分单体被用来接枝,一部分单体被吸附在橡胶颗粒里面或表面,而形成一种吸附状态的 SAN。从上述实验看出,调节起始单体配料比,主要起到调节 SAN 的作用。

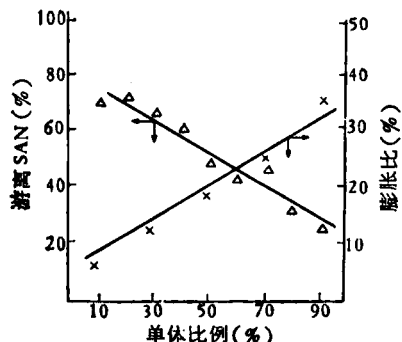


图3 橡胶颗粒膨胀比与游离 SAN 的关系

(2) 反应期间连续补加单体的作用

本实验所用聚丁二烯胶乳粒径平均 0.19μ , 用过氧化氢二异丙苯作引发剂, 采用连续滴加方式进行接枝聚合, 同时作了一次投料方式的对比实验。采用滴加方式进行接枝聚合时, 先加 $1/10$ 单体使胶乳溶胀, 按照正常升温一个半小时后开始把剩余单体和引发剂连续滴加, 从升温到反应终止共 7 小时。一次投料方式的实验, 从升温到反应终止共 3.5 小时。这两种实验的接枝反应温度, 1 小时内从 45°C 升到

60°C , 一直到干物质达到 32% 左右都维持在 $60 \pm 1^{\circ}\text{C}$ 。

在滴加接枝聚合过程中, 先加 $1/10$ 单体, 搅拌 30 分钟取样观察, 橡胶颗粒仍是均相结构, 当单体全部加完后半小时, 绝大部分橡胶颗粒已形成两相结构, 并可看到橡胶颗粒外围完全被半透明的树脂所包围 (图 4a), 游离 SAN 形成极少。这种 ABS 分散体经凝聚、造粒后, 将其挤压成型的试条作超薄切片, 从图 4b 看出, 接枝橡胶颗粒在母体树脂中的分布密, 其内部呈蜂窝状 (通称萨拉米结构)。用溶剂萃取法测得其接枝度 84.1%, 常温缺口冲击强度 15.45 Kgcm/cm^2 。采用一次投料时, 搅拌 15 分钟就已形成两相结构,

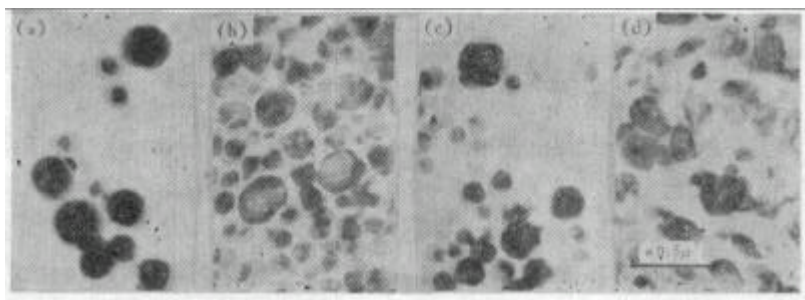


图4 不同加料方式的 ABS

滴加方式: a, ABS 分散体系; b, ABS 切片。

一次投料: c, ABS 分散体系; d, ABS 切片。

并伴随形成少量游离 SAN, 随着升温反应 55 分钟取样观察, 就可看到绝大部分橡胶颗粒已形成两相结构, 并形成较多的游离 SAN。多数接枝橡胶颗粒外壳是不完善的形态 (图 4c), 从图 4d 看出, 接枝橡胶颗粒在母体树脂中分布较稀, 由于外接枝不完善, 而内接枝又不多, 致使接枝橡胶颗粒发生结块变形。接枝度为 41.4%, 常温缺口冲击强度 36.1 Kgcm/cm^2 。将这二种实验条件的结果进行比较, 从表 2 看出, 用滴加方式接枝的 ABS 虽然相分离比较好, 但接枝度太高, 导致冲击强度下降。一次投料方式接枝的 ABS, 虽然冲击强度高, 但相分离差。上述实验表明, 在组成比一定时, 加料方式, 反应速度, 对单体的分配, 改善橡胶颗粒的内外接枝起着积极的作用。

表 2 加料方式对 ABS 树脂的影响

加料方式	反应速度*	接枝度%	外接枝	相分离	常温缺口冲击强度 Kgcm/cm ²	外观特征
连续滴加 一次投料	4.7	84.1	完善	较好		硬、土黄色无光泽 软、白色稍有光泽
	10.8	41.4	不完善	不好		

* 单位时间所获干物质的比率

3. 小粒径胶乳接枝后的形态

众所周知,橡胶颗粒的大小对 ABS 的性质有着一定的影响。若太大实际上橡胶分布很集中,若太小则起不了吸收能量的作用。本实验用 $0.055\text{--}0.16\mu$ 范围的聚丁二烯胶乳,采用过硫酸钾体系,一次投料方式进行接枝聚合。这种粒径范围的橡胶颗粒接枝后的形态,如图 5,绝大部分橡胶颗粒外围完全被树脂组分包围,形成外接枝。从图 6 看出,用粒径为 0.08μ 以下的胶乳接枝时,所有单体几乎全部被橡胶颗粒接枝或吸附,只形成极少的 SAN。随着胶乳粒径增大,游离 SAN 的形成逐渐增多,而用粒径为 0.1μ 的胶乳接枝时,则形成的游离 SAN 直线上升,若继续增大胶乳粒径,游离 SAN 形成的比值有一个转折点,并稳定在一定范围。而这种规律性又和接枝度形成相反的对应关系,在这里接枝度随着游离 SAN 形成的比值增加而下降,并在胶乳粒为 $0.1\text{--}0.16\mu$ 范围处于下线平稳状态,但冲击强度随之提高,在上述粒径范围有较高的冲击性能 (30Kgcm/cm^2 左右)。

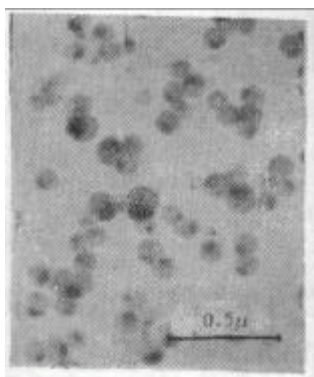
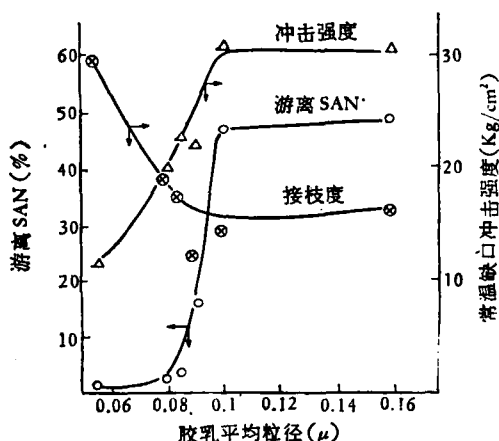
图 5 用粒径 0.08μ 胶乳接枝的 ABS 分散体

图 6 胶乳粒径与几种因素关系

4. 大粒径胶乳接枝后的形态

本实验是采用平均粒径 0.25μ 聚丁二烯胶乳进行接枝聚合,这种胶乳接枝粒径分布较宽, $0.3\text{--}0.5\mu$ 胶乳约占三分之一,小于 0.3μ 胶乳约占三分之二,最小粒径 0.1μ 左右。采用游离 SAN 内聚共混与外聚共混的方法。用电镜观察比较,内聚共混与外聚共混接枝的 ABS,其形态基本相似,它们共同的特征是: 0.2μ 以下的颗粒没有被接枝组分完全包围,大于 0.2μ 的颗粒外围形成乳突,乳突数目视胶乳颗粒大小而异,相比较大的多。将 ABS 试条作超薄切片,如图 7 所示,图中橡胶颗粒的外围呈锯齿状,即为上述外接枝突起树脂与母体树脂相容而显示的形态。整个接枝橡胶颗粒内部呈现一种蜂窝状,内接枝(或内包

藏)的接枝组分分布较均匀。采用这种大粒径胶乳接枝,显然由于内接枝而使其相分离较好,以致使原来一些外接枝不完善的橡胶颗粒(小于 0.2μ),在母体树脂中的分散性也得到了改善。此外这二种条件的游离 SAN 的粒径在 $0.08-0.09\mu$, 数量比值都在 90% 左

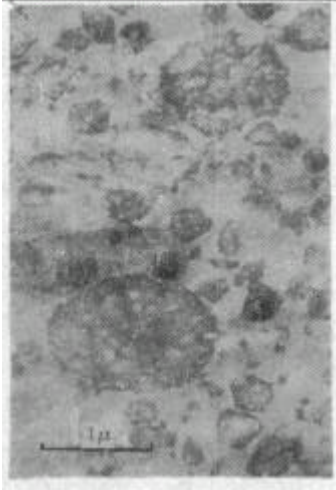


图7 内聚共混 ABS 切片

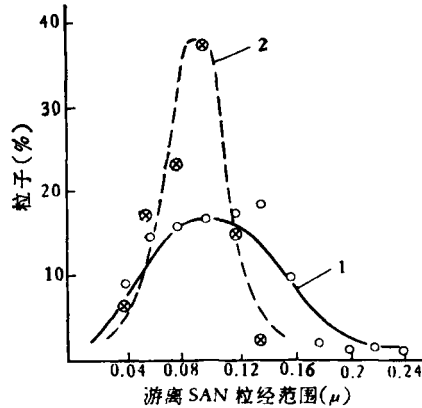


图8 内聚共混与外聚共混游离 SAN 粒径分布的比较
1.内聚共混; 2.外聚共混

右。但从图8看出,外聚共混的游离 SAN 粒径分布窄,峰形锐,而内聚共混的游离 SAN 分布宽,峰形圆滑。

致谢 本工作的样品是由兰化公司合成橡胶厂中试室孙静宜、杜强国等同志提供,为此表示感谢。

参 考 文 献

- [1] Stabenow, J. und Haaf, F., *Angew. Makromol. Chem.* 29/30, 1—23(1973).
- [2] 胡春梅, 石油化工技术 (兰化研究院), 1974 (3), 49.
- [3] Kato. K., *J. Electron Microsc.* 19(1), 1—5(1970).
- [4] Kato. K., *Kolloid-ZuZ. Polymere*, 220(1), 24—31(1967).
- [5] Kämpf, G., und Schuster, H., *Angew. Makromol. Chem.* 27, 81—98(1972).

RELATIONSHIP BETWEEN MICROSTRUCTURAL MORPHOLOGY OF ABS-RESIN AND THE GRAFT COPOLYMERIZATION CONDITIONS

Hu Chunmei and Wu Guanying

(The Research Institute of Lanzhou Chemical Industry Corp.)

ABSTRACT

From the transmission electron microscopic study, it has been found that in the graft copolymerization, the morphology of graft latex particle, its quantity as well as particle size distribution of free SAN are closely related to the initiation systems, the proportion of first monomers feeded, and the way of adding monomers.