



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101205345 B

(45) 授权公告日 2010. 11. 10

(21) 申请号 200610161285. 2

6 段至第 12 页第 2 段 .

(22) 申请日 2006. 12. 19

US 5910538 A, 1999. 06. 08, 说明书第 1 栏第 45 行至第 9 栏第 21 行 .

(73) 专利权人 东丽纤维研究所(中国)有限公司
地址 226009 江苏省南通市经济技术开发区
新开南路 58 号

US 5756576 A, 1998. 05. 26, 说明书第 2 栏第 21 行至第 6 栏最后一行 .

(72) 发明人 李天波 何勇

JP 特开 2003-213116 A, 2003. 07. 30, 说明书第 2 栏 [0003] 段至第 24 栏 [0077] 段 .

(74) 专利代理机构 南京天华专利代理有限责任
公司 32218

审查员 岳瑞娟

代理人 夏平

(51) Int. Cl.

C08L 55/02 (2006. 01)

C08F 212/06 (2006. 01)

C08F 212/14 (2006. 01)

C08F 220/44 (2006. 01)

C08F 222/04 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1353138 A, 2002. 06. 12, 说明书第 1 页第

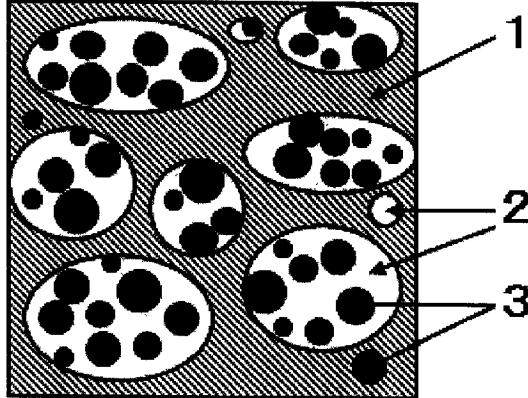
权利要求书 1 页 说明书 10 页 附图 1 页

(54) 发明名称

一种 ABS 组合物用相容剂及含有这种相容剂的 ABS 组合物

(57) 摘要

本发明涉及一种应用于 ABS 组合物的共聚物相容剂以及一种由这种相容剂、ABS 和热塑性树脂所组成的组合物。这种共聚物相容剂是由芳香族乙烯类单体，氯化乙烯类单体， α ， β -不饱和二酸酐单体和 α ， β -不饱和脂肪酸单体通过本体聚合法，溶液聚合法或乳液聚合法共聚合而成的四元无规共聚物。该无规共聚物作为相容剂应用于 ABS 与聚酰胺，聚酰亚胺，聚碳酸酯，聚酯，脂肪族聚酯，聚甲醛，聚甲基丙烯酸甲酯或纤维素所组成的组合物时，能大幅改善组合物的冲击性能，融体稳定性能和加工性能。



1. 一种 ABS 组合物用相容剂, 其特征在于所述的相容剂是由芳香族乙烯类单体、氯化乙烯类单体、 α , β -不饱和二酸酐单体和 α , β -不饱和脂肪酸四种单体共聚而成的四元无规共聚物; 该相容剂的组成为:

芳香族乙烯类单元 1-70wt%,
氯化乙烯类单元 1-70wt%,
 α , β -不饱和二酸酐单元 0.1-20wt%,
 α , β -不饱和脂肪酸单元 0.1-20wt%。

2. 根据权利要求 1 所述的 ABS 组合物用相容剂, 其特征在于相容剂的数均分子量为 1-15 万。

3. 根据权利要求 1 所述的 ABS 组合物用相容剂, 其特征在于所述的芳香族乙烯类单体选自苯乙烯、甲基苯乙烯、乙基苯乙烯、丁基苯乙烯、氯化苯乙烯或溴化苯乙烯中的一种或几种。

4. 根据权利要求 1 所述的 ABS 组合物用相容剂, 其特征在于所述的氯化乙烯类单体选自丙烯腈、甲基丙烯腈或乙基丙烯腈中的一种或几种。

5. 根据权利要求 1 所述的 ABS 组合物用相容剂, 其特征在于所述的 α , β -不饱和二酸酐单体选自马来酸酐、柠檬酸酐、二甲基马来酸酐或二乙基马来酸酐的一种或几种。

6. 根据权利要求 1 所述的 ABS 组合物用相容剂, 其特征在于所述的 α , β -不饱和脂肪酸单体选自丙烯酸、甲基丙烯酸、乙基丙烯酸、丙基丙烯酸、丁基丙烯酸、戊基丙烯酸、己基丙烯酸、庚基丙烯酸或辛基丙烯酸中的一种或几种。

7. 一种含有权利要求 1 所述的相容剂的 ABS 组合物, 其含有下列重量份的组份:

1-70 重量份 ABS,
99 ~ 30 重量份热塑性树脂,
0.05 ~ 20 重量份的权利要求 1 所述的 ABS 组合物用相容剂;
其中 ABS 和热塑性树脂共 100 重量份。

8. 根据权利要求 7 所述的 ABS 组合物, 其特征在于所述的热塑性树脂选自聚酰胺、聚碳酸酯、聚对苯二甲酸乙二酯、聚对苯二甲酸丁二酯、聚甲醛、聚酰亚胺、聚甲基丙烯酸甲酯、纤维素或脂肪族聚酯中的一种或几种。

9. 根据权利要求 7 所述的 ABS 组合物, 其特征在于所述的组合物中, 热塑性树脂中的 50% 以上为连续相, ABS 中的 50% 以上为分散相, 而且在 TEM 下观察时其相尺寸不大于 2 μ m。

一种 ABS 组合物用相容剂及含有这种相容剂的 ABS 组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及高分子材料领域,具体的说涉及一种应用于 ABS 组合物的共聚物相容剂以及含有这种相容剂的 ABS 组合物。

背景技术

[0002] 丙烯腈 - 丁二烯 - 苯乙烯共聚物 (ABS) 具有韧、硬、刚性等均衡的优良力学性能,如优良的电性能、耐磨性,尺寸稳定性、耐化学性和表面光泽等,且易于加工成型。但其耐候性,耐热性和阻燃性能还有待提高。

[0003] 高分子组合物是由两种或两种以上高分子材料构成的复合体系,是由两种或两种以上不同种类的树脂(或者树脂与橡胶,或者树脂与热塑性弹性体)与其他助剂在熔融或粘流状态下,经过共混复合而形成的聚合物组合物。ABS 常与其他工程塑料通过组合物化,来制备各种性能优异的材料,广泛应用于汽车,航空,电子,电器和建筑等各个领域。高分子组合物的核心技术是相结构的控制。相结构主要通过相容剂来控制。

[0004] 一般而言,ABS 与其他工程塑料的溶解度参数相差较大,热力学上不相容,简单的将它们共混会出现严重的相分离,导致共混物的性能劣化。通过在 ABS 组合物中添加一定量的相容剂,可以降低 ABS 与其他树脂之间的界面张力提高两者的相容性和界面粘合力从而改善 ABS 在基体树脂中的分散性,得到性能优异的 ABS 组合物。

[0005] 用于组合物的相容剂可以是能同时与两种组分相容的聚合物,也可以是一种嵌段共聚物,共聚物中各相分别与组合物的各组分相容。此外,接枝型共聚物也是一种重要的相容剂,这种接枝共聚物的主链可以与一组分相容,而其接枝基团则可以与另一组分分子链上的功能团产生化学作用如发生反应形成化学键合,或产生物理作用如形成氢键等,从而形成局部的相容区域。

[0006] E. M. Araujo 等 [Journal of Applied Polymer Science, 2003, 90 :2643-2647] 使用了甲基丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸缩水甘油酯的共聚物 (MMA-co-GMA) 作为尼龙 6/ABS 的相容剂,其中 MMA 与 ABS 中的 SAN(苯乙烯 - 丙烯腈) 相容,而 GMA 上的环氧基团可以与尼龙 6 的端胺基以及端羧基反应形成化学键合,从而提高两种树脂的相容性。

[0007] 美国专利 5756576 号使用重均分子量为 16 万~23 万的苯乙烯 - 丙烯腈 - 马来酸酐的共聚物作为尼龙 6/ABS 组合物的相容剂,其中苯乙烯 - 丙烯腈可以与 ABS 相容,同时所含的二酸酐可以在挤出过程中可以与尼龙 6 的端胺基反应形成化学键,从而改善尼龙 6 和 ABS 的相容性,所得的树脂组合物的抗冲击性得到改善,但其流动性能较差。

[0008] 日本专利 2000-17170 号使用苯乙烯 - 丙烯腈 - 甲基丙烯酸共聚物作为聚酰胺组合物的相容剂,相容剂利用了主链上的羧基与尼龙 6 分子链上的酰胺基形成氢键来提高尼龙 6 和 ABS 的相容性。但是这些树脂组合物在长时间熔融滞留后,抗冲击性和流动性的平衡性有变差的趋势。

[0009] 最近,我们经过大量实验探索,合成了一种由芳香族乙烯类单体、氰化乙烯类单体、 α , β -不饱和二酸酐单体和 α , β -不饱和脂肪酸四种单体共聚而成的四元无规共聚

物相容剂。将这种新型相容剂应用于 ABS/ 尼龙组合物或 ABS/ 其他热塑性塑料组合物时，所制得的热塑性树脂组合物既保持原有高强度、优良的流动性，在低温冲击性方面也有很大的提高，同时还具有良好的熔体稳定性。

发明内容

[0010] 本发明的目的在于克服现有技术的缺陷，提供一种能大幅改善 ABS 组合物的冲击性能，融体稳定性能和加工性能的共聚物相容剂。

[0011] 本发明的另一目的在于提供一种含有上述相容剂的 ABS 组合物。

[0012] 本发明的目的可以通过以下措施来达到：

[0013] 一种 ABS 组合物用相容剂，其是主要由芳香族乙烯类单体、氰化乙烯类单体、 α ， β -不饱和二酸酐单体和 α ， β -不饱和脂肪酸单体共聚合而成的无规共聚物。相容剂的数均分子量为 3-15 万。

[0014] 上述相容剂中各组分的含量分别为：

[0015] 芳香族乙烯类单体 1-70wt%，

[0016] 氰化乙烯类单体 1-70wt%，

[0017] α ， β -不饱和二酸酐单体 0.1-20wt%，

[0018] α ， β -不饱和脂肪酸单体 0.1-20wt%。

[0019] 上述芳香族乙烯单体选自苯乙烯、甲基苯乙烯、乙基苯乙烯、丁基苯乙烯、氯化苯乙烯或溴化苯乙烯中的一种或几种。

[0020] 上述氰化乙烯类单体选自丙烯腈、甲基丙烯腈或乙基丙烯腈中的一种或几种。

[0021] 上述 α ， β -不饱和二酸酐单体选自马来酸酐、柠檬酸酐、二甲基马来酸酐或二乙基马来酸酐的一种或几种。

[0022] 上述 α ， β -不饱和脂肪酸单体选自丙烯酸、甲基丙烯酸、乙基丙烯酸、丙基丙烯酸、丁基丙烯酸、戊基丙烯酸、己基丙烯酸、庚基丙烯酸或辛基丙烯酸中的一种或几种。

[0023] 上述共聚物相容剂，它可由本体聚合法、溶液聚合法、悬浮聚合法或乳液聚合法聚合得到。

[0024] 本体聚合法是指单体在引发剂或热、光、辐射的作用下，不加其他介质进行的聚合过程，又称块状聚合。

[0025] 悬浮聚合法是指单体在机械搅拌或振荡和分散剂的作用下，单体分散成液滴，通常悬浮于水中进行的聚合过程，故又称珠状聚合。

[0026] 乳液聚合法是指借助乳化剂的作用，在机械搅拌或振荡下，单体在水中形成乳液而进行的聚合。乳液聚合反应产物为胶乳，可直接应用，也可以把胶乳破坏，经洗涤、干燥等后处理工序，得粉状或针状聚合物。

[0027] 溶液聚合是单体溶于适当溶剂中进行的聚合反应。形成的聚合物有时溶于溶剂，属于典型的溶液聚合；如果聚合物不溶于溶剂，称为沉淀聚合或淤浆聚合，如生产固体聚合物需经沉淀、过滤、洗涤、干燥才成为成品。

[0028] 本发明所述的共聚物相容剂中各组分的含量分别为：

[0029] 芳香族乙烯类单体 1-70wt%，

[0030] 氰化乙烯类单体 1-70wt%，

[0031] α , β -不饱和二酸酐单体 0.1~20wt%,

[0032] α , β -不饱和脂肪酸单体 0.1~20wt%。

[0033] 其组成由红外光谱测定。具体来说,芳香族乙烯所特有基团苯基的特征峰在1400~1530cm⁻¹;氯化乙烯类单体所特有基团-CN的特征峰在2200~2300cm⁻¹; α , β -不饱和二酸酐单体所特有基团酸酐的特征峰为1750~1920cm⁻¹; α , β -不饱和脂肪酸所特有基团-COOH的特征峰在1746~1654cm⁻¹(图2)。通过测定各单体单元在其特征峰的红外吸光系数,可计算得到各单体单元在其特征峰的红外吸光系数与芳香族乙烯所中苯基在其特征峰处的红外吸光系数的比值。由特征峰面积比和红外吸光系数比可最终确认各共聚物的组成。

[0034] 本发明还公开了一种采用上述新型四元无规共聚物作为相容剂的ABS组合物。这种组合物含有下列重量份的组份:

[0035] 1~70重量份ABS,

[0036] 99~30重量份热塑性树脂(TP),

[0037] 0.05~20重量份的四元无规共聚物(C);

[0038] 其中ABS和TP共100重量份。

[0039] 这种组合物的特征在于所含的热塑性塑料(TP)选自聚酰胺、聚碳酸酯、聚对苯二甲酸乙二酯、聚对苯二甲酸丁二酯、聚甲醛、聚酰亚胺、聚甲基丙烯酸甲酯、纤维素或脂肪族聚酯中的一种或几种。

[0040] 其中脂肪族聚酯可以是聚乳酸,聚己内酯,聚(β -羟基丁酸),聚丁二酸丁二酯,聚丁二酸乙二酯或它们的共聚物等。

[0041] 这种组合物的具有优良的冲击性能,一般情况下其在23摄氏度时其缺口冲击强度大于100J/m;通过优化配方和优化工艺条件,其缺口冲击强度可大于500J/m;在最优化时,缺口冲击强度可达1000J/m。

[0042] 本发明中的热塑性树脂组合物在需要时也可以添加对组合物的性能没有很大损害的其他树脂。可以添加到这些特性没有妨碍的添加量范围(这些范围是本领域普通技术人员公知的常识)。这样的树脂有:聚甲基丙烯酸甲酯,聚碳酸酯,聚对苯二甲酸丁二酯,聚对苯二甲酸乙二酯,聚丙烯酸酯,聚苯醚,聚苯磺,聚醚磺,聚氧亚甲基,聚四氟乙烯,聚乳酸,酚醛环氧树脂,聚硫,聚酰胺,聚醚酰胺,聚醚酮醚,聚醚酰亚胺,或者聚酰胺酰亚胺等。

[0043] 可以在本发明中的热塑性树脂组合物中加入填料,大幅提高强度,刚度,耐热性等。这种填料可以是纤维状的,或者粒状类非纤维状的,具体的例:玻璃纤维,碳素纤维,金属纤维,芳香族聚酰胺纤维,石棉,钛酸钾,硅灰石,玻璃粉,玻璃球,石墨,云母,黏土,碳酸钙,硫酸钡,氧化钛,及氧化铝等,其中以使用玻璃短纤维为佳。

[0044] 这些填料的含量尽管由于填料种类不同,不能一概而论,但大体以0.05~150重量份(ABS及热塑性树脂(TP)合计100重量份而言)为佳。

[0045] 对于本发明的热塑性树脂组合物,为了赋予其导电性,可以在其中加入导电性填料及/或者导电性聚合物。只要具有通常树脂的导电化的导电性填料,对于导电性填料没有限制,具体的例:金属粉,金属薄片,金属带,金属纤维,金属氧化物,被导电性物质覆盖的无机填料,碳粉,黑铅,碳素纤维,碳薄片,鳞片状碳,碳素原纤维,及碳纳米管等,也可以是中空状物。

[0046] 导电性聚合物的具体例：聚苯胺，聚吡咯，聚乙炔，聚链烷烃，聚噻吩，及聚苯 1, 2- 亚乙烯等。这些导电性填料及 / 或导电性聚合物，也可以 2 种以上并用。这些导电性填料和导电性聚合物中，特别以具有强度和经济性的碳黑为佳。

[0047] 本发明中所用的导电性填料及 / 或导电性聚合物的含有量，根据所用导电性填料及 / 或导电性聚合物的种类不同而不同。但从导电性和流动性，机械强度等的平衡来考虑，导电性填料及 / 或导电性聚合物的含有量以 0.1 ~ 250 重量份 (ABS 及热塑性树脂 (TP) 为 100 重量份) 范围为合适，特别好的是在 1 ~ 100 重量份范围。

[0048] 本发明中的热塑性树脂组合物，在没有损害本发明的效果的范围内，可以添加例如：含硫磺化合物类，丙烯酸酯类，磷类有机化合物，盐化铜，氧化铜，醋酸铜，或者硬脂酸铈等金属盐稳定剂等的抗氧化剂，耐热稳定剂等。

[0049] 其它的可能添加成分有：耐候剂，紫外线吸收剂，光安定剂，离型剂，滑剂，颜料，荧光颜料，染料，荧光染料，防止着色剂，可塑剂，防止带电剂（离子类防止带电剂，聚氧乙烯山梨聚糖硬脂酸酯类非离子类防止带电剂，甜菜碱系两性防止带电剂，聚酰酯酰胺，聚酰胺醚，烯烃类酰酯酰胺，或者烯烃类酰酯酰胺等聚酰胺弹性体的无规或者嵌段共聚合物等），阻燃剂（红磷，金属氢氧化物类阻燃剂，磷类阻燃剂，硅类阻燃剂，卤素类阻燃剂，或者这些的卤素类阻燃剂和三氧化锑的组合等），碳酸钙，玻璃球，木材粉，稻谷壳粉，核桃粉，旧纸，蓄光颜料，钨粉末或者钨合金粉末，硼酸玻璃，银类抗菌剂等抗菌剂，防霉剂，也可以添加以镁铝水滑石为代表的水滑石等。

[0050] 对于本发明中的热塑性树脂组合物，ABS 和热塑性树脂 (TP) 的混合比率在 1 ~ 70wt% 的苯乙烯类树脂 ABS, 99 ~ 30wt% 的热塑性树脂 (TP) 的范围内，没有特别的限制，但比较适合的是 10 ~ 60wt% ABS, 90 ~ 40wt% 热塑性树脂 (TP)。从改善本发明中树脂组合物的表面考虑，比较好的是：20 ~ 50wt% ABS, 80 ~ 50wt% 热塑性树脂 TP；更好的是：25 ~ 45wt% ABS, 75 ~ 55wt% 热塑性树脂 TP；最好的是：30 ~ 40wt% ABS, 70 ~ 60wt% 热塑性树脂 TP。

[0051] 对于熔融成形得到的本发明中的树脂组合物，其成形体的形状和成形体的相构造虽然没有特别的限制，从提高树脂组合物的低温抗冲击性和熔融滞留安定性考虑，在组合物中热塑性树脂 (TP) 中的 50% 以上为连续相，ABS 中的 50% 以上为分散相，而且在 TEM 下观察时其相尺寸不大于 2 μ m。具体说，对于成形体中心部的相构造，比较适合的是热塑性树脂 (TP) 中的 50% 以上作为连续相部分，ABS 中的 50% 以上为分散相；更好的是 70 容量% 以上，ABS 中的 70% 以上为分散相；最好的是 90 容量% 以上，ABS 中的 90% 以上为分散相。

[0052] 本发明中的树脂组合物，热塑性树脂 TP 形成连续相的时候，比较适合的是：10 ~ 60wt% ABS 和 90 ~ 40wt% 热塑性树脂；更好的是：25 ~ 45wt% ABS 和 75 ~ 55wt% 热塑性树脂；最好的是：25 ~ 40wt% ABS 和 75 ~ 60wt% 热塑性树脂。

[0053] 在本发明的树脂组合物的成形体中心部，热塑性树脂 TP 形成连续相，ABS 相对于热塑性树脂 TP 形成分散相，模型见图 1。

[0054] 对于本发明的热塑性树脂组合物的制造方法，例如，ABS，热塑性树脂 TP，相容剂 (C)，与其对应的其它的添加剂，粒状，粉末状，或者细片状态，用高速搅拌机等混合均匀后，在 210 ~ 330°C 温度下，使用混合能力强的单螺杆或双螺杆挤出机，对树脂进行熔融混炼，或者使用密闭式混炼机，橡胶滚式压延机，进行熔融混炼等方法。挤出机的螺杆组装没有特

别限制。ABS,热塑性树脂(TP)及相容剂(C)和其相对应的其它的添加剂的混合顺序以及其状态没有限制,可以将这些一起同时混合,或者预先混合特定的2种以上的成分后,混合残留成分的方法。

[0055] 本发明中的热塑性树脂组合物通过熔融成形加工,形成成形体时,可以采用众所周知的注塑成形,挤出成形,吹塑成形,模压成形,压缩成形或者气助注塑成形等成形方法。这时候的成形温度,通常选择210~330℃温度范围。

[0056] 本发明的效果:

[0057] 本发明的无规共聚物用作ABS组合物的相容剂时其特征在于:添加量的重量百分比在0.05~20%,优选在1~10%。其所得的组合物具有高冲击强度和很好的熔体稳定性(其各方面性能随熔融时间长短变化很小)同时具有很好的加工性能。

[0058] 本发明的共聚物作为相容剂应用于ABS与聚酰胺,聚酰亚胺,聚碳酸酯,聚酯,脂肪族聚酯,聚甲醛,聚甲基丙烯酸甲酯或纤维素所组成的组合物时,能大幅改善组合物的冲击性能,熔体稳定性能和加工性能。

附图说明

[0059] 图1是本发明的热塑性树脂组合物的成形体中心部所形成的较好的相构造的模型图。

[0060] 图中1所表示的部分是形成连续相的热塑性树脂(TP);2,3所表示的部分是形成分散相的ABS。

[0061] 图2是本发明的实施例中所得的ASA1、ASA2、ASA3、共聚物A和共聚物B的红外谱图。

具体实施方式

[0062] 实施例1

[0063] 先通过减压蒸馏法对苯乙烯,丙烯腈,甲基丙烯酸进行精制处理,通过重结晶法对马来酸酐和过氧化苯甲酰进行精制处理。

[0064] 在体积为1升的4口玻璃瓶中,加入225克丁酮和125克甲苯,再依次加入精制过的苯乙烯70克,丙烯腈25克和甲基丙烯酸10克,最后加入0.3克精制处理后所得的过氧化苯甲酰,待完全溶解混合均匀后得到B溶液,将玻璃瓶置于120℃的油浴中加热并使用搅拌器对玻璃瓶中混合物进行搅拌,搅拌速率为120rpm。

[0065] 再将由精制处理后所得的33克苯乙烯,65克丙烯腈,4克马来酸酐和0.3克过氧化苯甲酰配成的A溶液缓慢滴加到玻璃瓶中,滴加时间为6小时,滴加过程中玻璃瓶内通氮气保护,对蒸发的溶剂使用冷凝回流回收。滴加完毕后继续滴加入抗氧剂1076/丁酮溶液,滴加时间为15分钟。停止搅拌,取出玻璃瓶,待温度完全冷却到室温后加入乙醚搅拌析出反应产物,过滤后再用乙醚清洗过滤,如此反复几次后将所得产物放入真空烘箱进行干燥得到最终产物相容剂,标识为ASA1。

[0066] 实施例2

[0067] 制备方法同实施例1,其中添加的甲基丙烯酸为6克,过氧化苯甲酰为0.6克,马来酸酐为2克,其余组份添加量同实施例1,最终产品标识为ASA2。

[0068] 实施例 3

[0069] 制备方法同实施例 1, 其中添加的甲基丙烯酸为 2 克, 过氧化苯甲酰为 0.8 克, 马来酸酐为 1.5 克, 其余组份添加量同实施例 1, 最终产品标识为 ASA3。

[0070] 实施例 4

[0071] 制备方法同实施例 1, 其中 B 溶液中芳香族乙烯类单体改为甲基苯乙烯 5 克, 氯化乙烯类单体改为甲基丙烯腈 100 克, α , β -不饱和脂酸单体改为乙基丙烯酸 40 克, 引发剂过氧化苯甲酰为 0.3 克; A 溶液中芳香族乙烯类单体改为甲基苯乙烯 5 克, 氯化乙烯类单体改为甲基丙烯腈 40 克, α , β -不饱和二酸酐单体改为柠檬酸酐 10 克, 引发剂过氧化苯甲酰为 0.4 克, 最终产品标识为 ASA4。

[0072] 实施例 5

[0073] 制备方法同实施例 1, 其中 B 溶液中芳香族乙烯类单体改为乙基苯乙烯 100 克, 氯化乙烯类单体改为乙基丙烯腈 5 克, α , β -不饱和脂酸单体改为丙基丙烯酸 10 克, 引发剂过氧化苯甲酰为 0.4 克; A 溶液中芳香族乙烯类单体改为乙基苯乙烯 40 克, 氯化乙烯类单体改为乙基丙烯腈 5 克, α , β -不饱和二酸酐单体改为二甲基马来酸酐 40 克, 引发剂过氧化苯甲酰为 0.5 克, 最终产品标识为 ASA5。

[0074] 实施例 6

[0075] 制备方法同实施例 1, 其中 B 溶液中芳香族乙烯类单体改为氯化苯乙烯 60 克, 氯化乙烯类单体改为丙烯腈 30 克, α , β -不饱和脂酸单体改为丁基丙烯酸 20 克, 引发剂过氧化苯甲酰为 0.2 克; A 溶液中芳香族乙烯类单体改为氯化苯乙烯 20 克, 氯化乙烯类单体改为丙烯腈 40 克, α , β -不饱和二酸酐单体改为二乙基马来酸酐 8 克, 引发剂过氧化苯甲酰为 0.2 克, 最终产品标识为 ASA6。

[0076] 实施例 1-6 的单体和引发剂添加量见表 1 所示。

[0077] 表 1 实施例 1-6 的单体和引发剂添加量 (单位: g)

[0078]

单体 / 引发剂	ASA1	ASA2	ASA3	ASA4	ASA5	ASA6
芳香族乙烯类	103	103	103	10	140	80
氯化乙烯类	90	90	90	140	10	70
α , β -不饱和二酸酐	4	2	1.5	10	40	8
α , β -不饱和脂酸	10	6	2	40	10	20
引发剂过氧化苯甲酰	0.6	0.6	0.8	0.7	0.9	0.4

[0079] 比较例 1

[0080] 将苯乙烯 70 份, 丙烯腈 25 份, 马来酸酐 5 份, 过氧化二异丙苯 0.5 份以及丁酮 200 份, 在聚合釜中混合, 将此溶液升温至 110°C。在 110°C 下保持 6 小时, 完成聚合。冷却后, 在溶液中注入乙醚, 通过沉淀、精制、干燥、粉碎后得到共聚物 A。聚合物的产率是 54%, 其组成为: 含有苯乙烯单元为 71.1wt%, 丙烯腈单元为 25.4wt%, 马来酸酐单元为 3.5wt%。

其特性粘数为 0.34dL/g(于 30℃在 0.4g/100mL 丁酮溶液中测定)。

[0081] 比较例 2

[0082] 将蒸馏水 120 份及过硫酸钾 0.3 份,搅拌升温至 65℃。然后苯乙烯 67 份,丙烯腈 30 份,甲基丙烯酸 3 份及 t- 十二烷基硫醇 1.5 份所形成的混合物及含有十二烷基磺酸钠 2 份的乳化剂水溶液 30 份各自 5 小时连续添加,将聚合体系升温至 70℃,聚合 3 小时后,完成聚合。使用盐化钙进行盐析,脱水,干燥,得到共聚物 B。产率为 65%。其组成为:含有苯乙烯单元为 67wt%,丙烯腈单元为 30wt%,甲基丙烯酸单元为 3wt%。其特性粘数为 0.31dL/g(于 30℃在 0.4g/100mL 丁酮溶液中测定)。

[0083] 用 FTIR 和 GPC 表征 ASA1-6,共聚物 A 和共聚物 B,得到的红外谱图如图 2 所示。另外由谱图得到的特征峰面积及其相对比值列于表 2。表 3 为 GPC 测定的数均分子量结果。其中 A_{ST} 为芳香族乙烯所特有基团苯基的特征峰面积,对应于发明内容中所述的 A_1 ; A_{AN} 为丙烯腈所特有基团 -CN 的特征峰面积,对应于发明内容中所述的 A_2 ; A_{MAH} 为马来酸酐所特有基团酸酐的特征峰面积,对应于发明内容中所述的 A_3 ; A_{MAA} 为甲基丙烯酸所特有基团 -COOH 的特征峰面积,对应于发明内容中所述的 A_4 。通过测定各单体单元在其特征峰的红外吸光系数,可计算得到各单体单元在其特征峰的红外吸光系数与芳香族乙烯所中苯基在其特征峰处的红外吸光系数的比值。由特征峰面积比和红外吸光系数比可最终确认各共聚物的组成(表 2)。

[0084] 表 2 各共聚物的组成

[0085]

sample		ASA1	ASA2	ASA3	ASA4	ASA5	ASA6	共聚物 A	共聚物 B
IR 特征峰 面积 (积分范围)	$A_1: A_{ST}(1400-1530\text{cm}^{-1})$	29.1	24.12	22.5	4.7	15.6	19.8	6.62	28.8
	$A_2: A_{AN}(2200-2300\text{cm}^{-1})$	6.93	5.95	5.4	8.7	1.1	4.1	1.65	6.42
	$A_3: A_{MAH}(1750-1920\text{cm}^{-1})$	28.2	9.71	6.3	6.7	19.1	16.1	2.52	
	$A_4: A_{MAA}(1746-1654\text{cm}^{-1})$	19.4	13.3	4.28	16.2	3.7	11.3		21.4
面积比	$A_2/A_1: A_{AN}/A_{ST}$	0.24	0.25	0.24	1.85	0.07	0.21	0.25	0.22
	$A_3/A_1: A_{MAH}/A_{ST}$	0.97	0.4	0.28	1.43	1.22	0.81	0.38	
	$A_4/A_1: A_{MAA}/A_{ST}$	0.67	0.55	0.19	3.45	0.24	0.57		0.74
	$A_1/A_1: AST/AST$	1	1	1	1	1	1	1	1
共聚物组成 wt%	芳香族乙烯类	44	48	53	12	62	48	53	50
	氯化乙烯类	33	37	40	68	14	31	42	35
	α, β -不饱和二酸酐	10	5	4	4	18	9	5	
	α, β -不饱和脂酸	12	11	4	16	6	11		15

[0086] 表 3 各共聚物的组成的分子量

[0087]

GPC 结果	ASA1	ASA2	ASA3	共聚物 A	共聚物 B
Mn(万)	13.7	6.5	5.3	3.1	14.3

[0088] 实施例 7 ~ 15 和比较例 3 ~ 9

[0089] 实施例 7 ~ 15 和比较例 3 ~ 9 各组合物的组成见表 4、5。

[0090] 将表 4 或 5 中各实施例组合物的各组分经螺杆直径 32.5mm, L/D 为 35 的同向双螺杆挤出机（日本制钢所 JSW 制）熔融共混，冷却造粒以及真空干燥后得到颗粒组合物。挤出温度为 200 ~ 260°C，螺杆转速为 200rpm。得到的颗粒组合物于 250°C 在注射成型机（名机制作所 M-50AII-SJ）中注塑成型，模温为 60°C，背压为 5MPa，注塑速度为 100mm/s，得到 ASTM 标准样条再进行物性评价。现就物性评价的具体方法和标准进行说明。

[0091] 抗冲击性：根据 ASTM-D256 标准进行测定，样条厚度为 1/8 英寸，冲击强度的测定分别在常温 23°C 和低温 -30°C。

[0092] 流动性：根据 JIS K7210 标准进行测定，在 250°C 熔融滞留 5 分钟后，荷重 98N 时，使用熔融指数仪测定。

[0093] 熔融滞留安定性：注塑成型机（名机制作所 M-50AII-SJ）中，250°C 时，经过一段时间 (t) 熔融滞留后，注塑成型得到的厚度为 1/8 英寸的第一个成型品，在 23°C 时根据 ASTM D256 标准测定缺口冲击强度，再根据下式计算出冲击强度保持率。

[0094] 冲击强度保持率 (%) = [熔融滞留后的注塑成型品的缺口冲击强度 (J/m)] / [通常注塑成型品的缺口冲击强度 (J/m)] × 100

[0095] ABS 相尺寸：是指在组合物中 ABS 颗粒的数均直径，通过 SEM 或 TEM 观察后，由 50 个 ABS 颗粒的直径经数平均计算而得。

[0096] ABS 各组合物的组成与性能见表 4、5。

[0097] 表 4 实施例 7-13 的组合物的组成和性能

[0098]

ABS 组合物		实施例 7	实施例 8	实施例 9	实施例 10	实施例 11	实施例 12	实施例 13
组成 (重量份比)	ABS	45	10	45	70	40	40	40
	NYLON 6	55	90	55	30			
	PET					60		
	PBT						60	
	PC							60
	PLA							
	POM							
	ASA2	2						
	ASA3		1	7	15	7	7	7
	共聚物 A							
	共聚物 B							
熔指(g/10min)	250°C/98N	36±2	60±2	50±2	26±2	46±1	45±1	40±2
悬臂梁缺口 冲击强度(J/m)	23°C	760±14	150±3	778±15	870±14	320±18	250±10	670±8
	-30°C	101±11	70±17	210±20	150±1	125±34	105±24	202±15
冲击强度 保持率(%)	t=10min	93	80	95	90	80	88	
	t=20min	60	66	77	56			
ABS 相尺寸	(μm)	1	1	0.5	0.5	0.6	0.8	0.6

[0099] 表 4 和 5 中各树脂生产厂家和牌号为：ABS：东丽 HR2600P/AS1200C 50/50；NYLON 6（尼龙 6）：东丽 CM1001；PET（聚对苯二甲酸乙二酯）：东丽 F20；PBT（聚对苯二甲酸丁二酯）：东丽 1200S；PC（聚碳酸脂）：出光 A2600；PLA（聚乳酸）：NATUREWORKS 6251D；POM（聚甲醛）：东丽 S761

[0100] 表 5 实施例 14、15 和比较例 3-9 的组合物的组成和性能

[0101]

ABS 组合物		实施例 14	实施例 15	比较例 3	比较例 4	比较例 5	比较例 6	比较例 7	比较例 8	比较例 9
组成	ABS	40	40	45	45	40	40	40	40	40
(重量份比)	NYLONG6			55	55					
	PET					60				
	PBT						60			
	PC							60		
	PLA	60							60	
	POM		60							60
	ASA2									
	ASA3	7	7							
	共聚物 A			7						
熔指(g/10min)	250℃ /98N			35±2	29	48	45±1			
	23℃	350±6	360±7	761±10	542±18	30±8	50±4	80±9	30±4	40±6
悬臂梁缺口冲击强度(J/m)	-30℃	125±8	240±9	80±17	90±34					
	t=10min			60	37					
冲击强度保持率(%)	t=20min			36	27					
	ABS 相尺寸(μm)	0.5	0.4	1	1	3	4	4	2	3

[0102] 通过表 4、5 的对比可以发现 :添加相溶剂,特别是添加本发明的四元无规共聚物相容剂的组合物比不添加相容剂的组合物具有更好的相结构,因此也有高得多得冲击强度。添加本发明的四元无规共聚物相容剂的组合物比添加对比相容剂的组合物具有以下几个优点 :本发明的组合物具有更高的冲击强度,特别是低温冲击强度 ;本发明的组合物有更高的流动性 ;本发明的组合物具有更高的融体稳定性。

[0103] 实施例 16 ~ 19

[0104] 实施例 16 ~ 19 组合物的组成见表 6 ;制备方法同实施例 7。

[0105] 表 6 实施例 16 ~ 19 组合物的组成

ABS 组合物		实施例 16	实施例 17	实施例 18	实施例 19
组成 (重量份比)	ABS	45	10	45	70
	NYLON 6	55	90	55	30
	抗氧剂	2			
	云母		5		
	碳素原纤维		5		
	碳粉			20	
	聚噻吩				5
	ASA2	2	4		
	ASA3			7	15
熔指(g/10min)	250°C/98N			30±2	25
悬臂梁缺口 冲击强度(J/m)	23°C	770±6	160±7	461±10	450±7
	-30°C	95±3	80±9	70±17	90±6

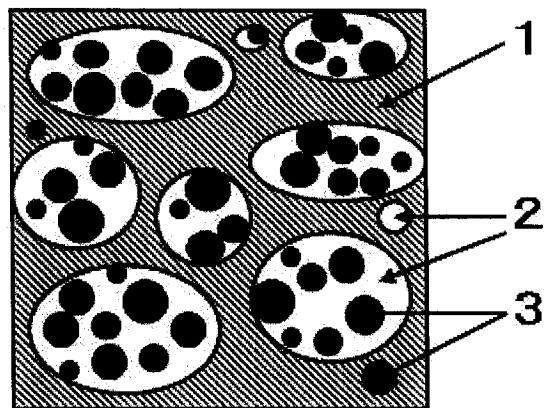


图 1

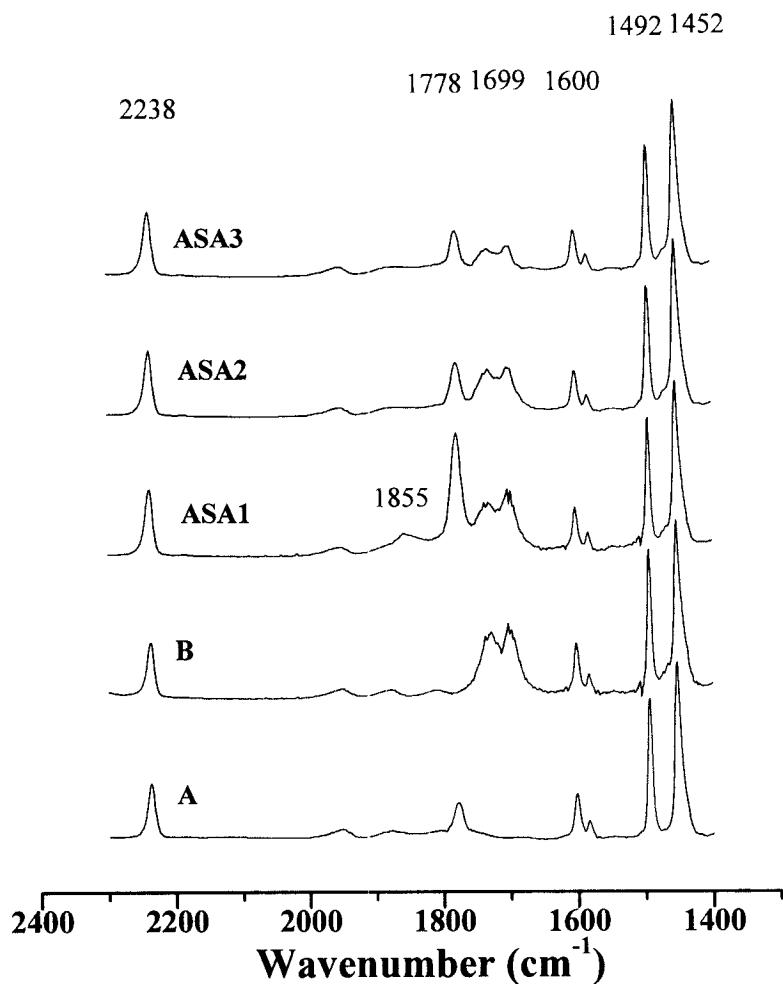


图 2