

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2018.11.008

通过反应性挤出对废旧 PC/ABS 合金的改性

王亚菲,李迎春,王文生,吕利达,田赫,李陈洪

(中北大学材料科学与工程学院,太原 030051)

摘要:采用熔融挤出法,利用苯乙烯-丙烯腈-甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物(SAG)中的环氧基团和废旧聚碳酸酯/苯乙烯-丁二烯-丙烯腈塑料(W-PC/ABS)合金中的羧基/羟基发生的化学反应,实现了对降解了的 PC/ABS 合金的分子链修复,从而达到性能恢复的目的。通过傅立叶变换红外光谱(FTIR)证明了 SAG 中的环氧基团与 W-PC/ABS 合金中的羧基/羟基的反应,并研究了 SAG 对 W-PC/ABS 合金力学性能和相容性的影响。结果表明,质量分数 6% 的 SAG 的加入使得 W-PC/ABS 合金拉伸强度、弯曲强度和缺口冲击强度分别提高了 21.3%,60.7% 和 75.6%,同时实现了对 W-PC/ABS 合金的增韧与增强。扫描电子显微镜和动态力学性能测试结果表明,SAG 的加入,改善了 W-PC/ABS 合金中 PC 相与 ABS 相的相容性,提高了其界面粘结力。

关键词:聚碳酸酯/苯乙烯-丁二烯-丙烯腈塑料合金;苯乙烯-丙烯腈-甲基丙烯酸缩水甘油酯;相容性

中图分类号:TQ322.2 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-3539(2018)11-0035-04

Modification of Waste PC/ABS Alloys by Reactive Extrusion

Wang Yafei, Li Yingchun, Wang Wensheng, Lyu Lida, Tian Cheng, Li Chenhong

(School of Materials Science and Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract: The chemical reactions of epoxy groups in styrene-acrylonitrile-glycidyl methacrylate (SAG) and carboxyl / hydroxy groups in waste polycarbonate / styrene-butadiene-acrylonitrile (W-PC / ABS) alloys were used to repair molecular chains of degraded PC / ABS alloys melt method, which could regain the properties of W-PC / ABS alloys. The reactions were demonstrated by Fourier transformed infrared spectroscopy (FTIR), and mechanical properties and compatibility of the samples were also studied. The results show that, compare with unmodified samples, the tensile strength, flexural strength and impact strength of modified W-PC / ABS alloys with 6% SAG are improved by 21.3%, 60.7% and 75.6%, respectively, which is reinforced and toughened for W-PC / ABS alloys at the same time. Scanning electron microscopy (SEM) and dynamic mechanical analysis (DMA) show that the compatibility and the interfacial adhesion of PC phase and ABS phase in W-PC / ABS alloys are improved after adding SAG.

Keywords: polycarbonate / styrene-butadiene-acrylonitrile alloy ; styrene-acrylonitrile-glycidyl methacrylate ; compatibility

聚碳酸酯/丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料(PC/ABS)是一种工业上应用普遍的聚合物合金,其中,PC为该合金提供了良好的耐热性和优秀的尺寸稳定性,ABS在提供良好加工流动性的同时降低了材料的成本^[1-3]。PC/ABS合金被广泛应用在电子电气行业、汽车行业、各种办公用品以及家庭用品等^[4-5]。但PC/ABS合金在使用的过程中受到光、热和氧等环境因素的影响会产生不同程度的降解,使得其力学性能,尤其是冲击性能大大降低^[6-7]。

目前,随着人们环保意识的逐渐加强,环保、高效地回收废旧塑料已经成为行业的重要组成部分。近年来,学者们对PC/ABS合金的降解做了研究,旨在说明其降解机理的同时为改性废旧PC/ABS(W-PC/ABS合金)奠定基础。相关研究发现,在PC/ABS合金中,PC相与ABS相在降解的过程中均会产生羧基和羟基,并且丁二烯相的降解比在单独的ABS中更加严重^[8-9]。

利用苯乙烯-丙烯腈-甲基丙烯酸缩水甘油

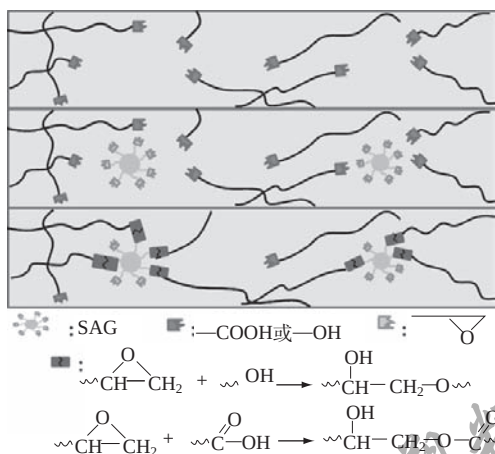
通讯作者:李迎春,博士,教授,主要从事塑料的功能化和高性能化研究 E-mail: liyingchun@nuc.edu.cn

收稿日期:2018-09-02

引用格式:王亚菲,李迎春,王文生,等.通过反应性挤出对废旧PC/ABS合金的改性[J].工程塑料应用,2018,46(11):35-38.

Wang Yafei, Li Yingchun, Wang Wensheng, et al. Modification of waste PC / ABS alloys by reactive extrusion[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(11): 35-38.

酯共聚物(SAG)中的环氧基团与PC/ABS合金在降解的过程中生成的羟基和羧基之间的反应实现对W-PC/ABS合金的分子链修复(如图1所示)^[10],提高其力学性能,改善W-PC/ABS合金中PC相与ABS相的相容性。并通过傅立叶变换红外光谱(FTIR)测试表征了SAG中的环氧基团是否与W-PC/ABS合金中的羧基和羟基发生了反应,通过扫描电子显微镜(SEM)以及动态力学分析(DMA)表征了其相容性的变化。



1 实验部分

1.1 主要原材料

W-PC/ABS合金: 广州鑫宝环有限公司;

SAG: SAG001, 佳易容相容剂江苏有限公司。

1.2 仪器与设备

平行同向双螺杆挤出机: SHJ-36型, 南京诚盟化工机械设备有限公司;

注塑机: LY-88型, 江苏维达机械有限公司;

万能拉伸试验机: TCS-2000型, 台湾高铁仪器检测有限公司;

冲击试验机: XJU-22型, 承德试验机有限公司;

FTIR仪: Tensor-27型, 德国布鲁克仪器有限公司;

SEM: S-530型, 日本日立公司;

DMA仪: SDTA861e型, 瑞士梅特勒-托列多有限公司。

1.3 试样制备

W-PC/ABS合金与SAG分别在80℃下烘干8h后,通过双螺杆挤出机在190~220℃范围内熔融挤出并切粒,再次干燥后,通过注塑机在220~230℃制备成试样。其中,SAG的质量分数分别为

0%,2%,4%,6%和8%。

1.4 测试与表征

拉伸性能按照GB/T 1040-2006测试,拉伸速度为50 mm/min。

弯曲强度按照GB/T 9304-2000测试,加载速度为2 mm/min。

缺口冲击强度按照GB/T 1843-2008测试,缺口的深度为2 mm。

FTIR测试: 将试样真空干燥后使用KBr压片,扫描波数为4000~500 cm⁻¹。

SEM分析: 将试样在液氮中淬断后,经酸性溶液刻蚀除去ABS相,经真空干燥后真空镀金,于20 kV加速电压下采用SEM观察其微观形貌。

DMA测试: 使用60 mm×10 mm×4 mm的试样,选择双悬臂梁模式,在温度为25~160℃,升温速率为3℃/min,测试频率为1 Hz时,采用DMA仪测定试样的动态力学性能。

2 结果与讨论

2.1 力学性能

图2是改性试样的拉伸强度和弯曲强度。可以观察到,拉伸强度和弯曲强度均随着SAG含量的增加而上升。拉伸强度从47.5 MPa提高至57.6 MPa,弯曲强度从59.1 MPa提升至95 MPa,分别提高了21.3%和60.7%。由于SAG中环氧基团与PC/ABS合金中的羧基/羟基发生反应,如图1所示,使得其分子链得到修复,分子链变长,分子链之间的缠结也会随之增加,进而使得分子链之间的作用力增强,分子链运动困难,分子链滑移情况减少,从而使得试样的拉伸强度和弯曲强度提高。

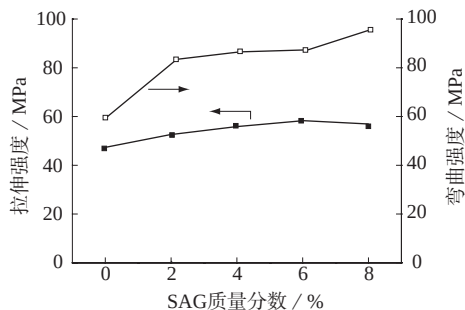


图2 改性试样的拉伸强度与弯曲强度

图3是改性试样的缺口冲击强度。从图3可知,随着SAG的加入,改性后试样的缺口冲击强度明显提高,在SAG质量分数为6%时,其缺口冲击强度达到最大值7.2 kJ/m²,相比W-PC/ABS合金的缺口冲击强度(4.1 kJ/m²)提高了75.6%。这是由

于图 1 中所示的反应增加了对分子链的缠结,在高速负荷的作用下,这些分子链之间的缠结可以看作是物理交联点,能够吸收更多的冲击能量,从而提高试样的缺口冲击强度。

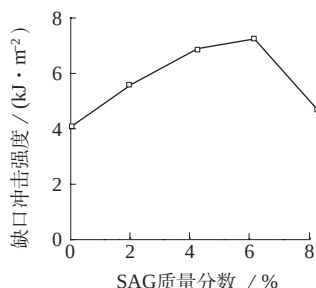


图3 改性试样的缺口冲击强度

2.2 FTIR 测试

为了证明 SAG 中的环氧基团与 W-PC/ABS 合金中的羧基 / 羟基发生反应,以达到对其扩链改性目的,对改性前与改性后的试样进行了 FTIR 测试^[11-12]。在 FTIR 谱图中,特征吸收峰峰值的变化可以反应图 1 中所示的反应是否发生。环氧基团可以与羧基发生开环反应生成酯基 (1770 cm^{-1}),与羟基开环反应生成醚键 (1015 cm^{-1})。图 4 为改性前和改性后试样的 FTIR 谱图。由图 4 可以观察到, 1770 cm^{-1} 处酯基的特征吸收峰和 1015 cm^{-1} 处醚键的特征吸收峰的峰值在添加 SAG 后明显增加,表明在熔融挤出的过程中, SAG 中含有的环氧基团与 W-PC/ABS 合金中含有的羧基 / 羟基发生反应。

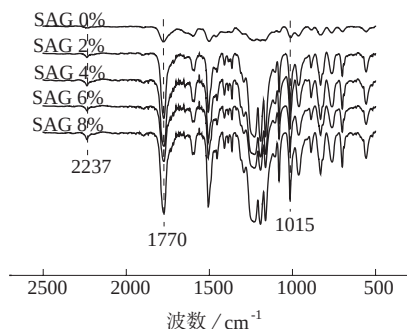
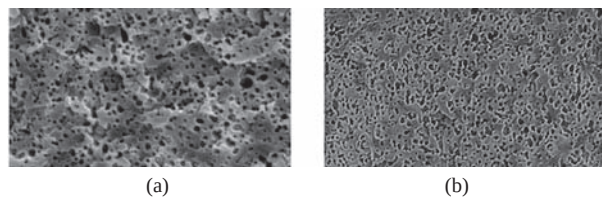


图4 改性试样的 FTIR 谱图

2.3 SEM 表征

在共混物中,分散相在基体相中分散的粒径大小和分散的均匀程度可以反应共混物相容性的变化,分散相粒径越小、分散得越均匀,共混物的相容性则越好^[13]。图 5 是改性前和改性后试样的 SEM 照片。由图 5 可见,改性后试样刻蚀掉 ABS 相留下的孔洞直径减小且分布均匀。这是由于 SAG 中含有苯乙烯-丙烯腈(SAN)相与 ABS 中的 SAN 相是相容的, SAG 中的环氧基团可以与 PC 相中的羧

基 / 羟基反应提高 PC 相与 ABS 相的相容性。在高温剪切的作用下, SAG 中的酯基会与 PC 相中的酯基发生酯交换反应。更重要的是,熔融共混过程为 SAG 上的环氧基团分别与 PC 相中的羧基 / 羟基反应及 ABS 相中的羧基 / 羟基反应提供了机会,这就使得基体相与分散相之间的界面张力减小,界面粘结力增加。在这种化学作用下,分散相的聚集受到抑制,能够更加均匀地分散在基体相中。

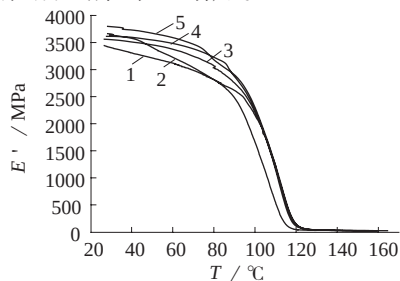


SAG 质量分数: a—0%; b—6%

图5 改性试样的 SEM 照片

2.4 DMA 测试

DMA 测试是研究共混物结构性质和相容性变化的有效方法^[14]。图 6 是改性试样的储能模量 (E') 曲线。改性试样的 E' 在较低温度时均低于 W-PC/ABS 合金的 E' 。这表明在加入 SAG 后,由于环氧基团与 W-PC/ABS 合金中的羧基 / 羟基发生反应,分子链之间的缠结增多,使得材料的刚性增大,从而使改性后试样的 E' 增加。



SAG 质量分数: 1—0%; 2—2%; 3—4%; 4—6%; 5—8%

图6 改性试样的 E'

图 7 是与改性试样的损耗模量 (E'') 曲线,可以观察到, W-PC/ABS 合金的 E'' 曲线 (曲线 1) 中仅在 $90 \sim 125^\circ\text{C}$ 范围内出现了一个带有“肩”的宽峰,因而对其进行了分峰拟合处理。经分峰拟合处理后,曲线 2 对应 ABS 相的 E'' 的曲线,曲线 3 对应 PC 相的 E'' 的曲线,且其玻璃化转变温度 (T_g) 及其差值标注在表 1 中。

表 1 改性试样各相的 T_g 与差值

SAG 质量分数 / %	$T_{g,ABS} / ^\circ\text{C}$	$T_{g,PC} / ^\circ\text{C}$	$\Delta T_g / ^\circ\text{C}$
0	104.2	114.6	10.4
6	105.2	113.8	8.6

聚合物合金的相容性可以从各相的 T_g 体现, T_g 的差值越小,相容性越好。从表 1 看出,试样的 T_g

的差值(ΔT_g)由改性前的 10.4℃降低为 8.6℃,这表明在添加 SAG 后 PC 相与 ABS 相的相容性变好^[15-16],这与 SEM 测试的结果一致。

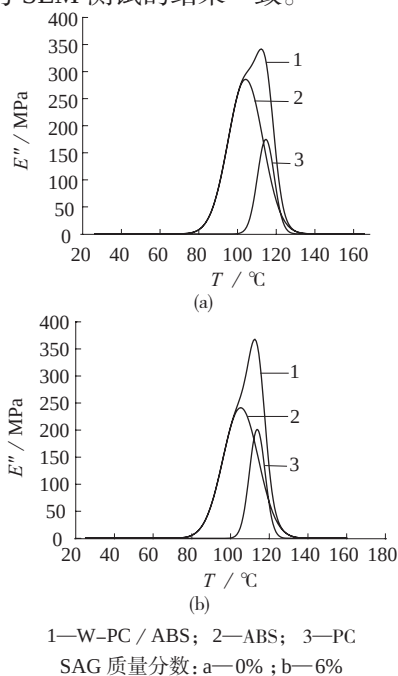


图7 改性试样的 E''

3 结论

通过 FTIR 检测证实了在熔融挤出的过程中 SAG 含有的环氧基团与 W-PC / ABS 合金含有的羟基和羧基反应,实现了对 W-PC / ABS 合金的分子链修复,并且改性后试样的力学性能明显提高,同时实现了对 W-PC / ABS 合金的增强和增韧。与此同时,SEM 与 DMA 的测试结果表明,SAG 的加入,使得 ABS 相的粒径减小且分布更加均匀,W-PC / ABS 合金中 PC 相与 ABS 相之间的玻璃化转变温度差值减小,改善了 PC 相与 ABS 相的相容性,两相之间的界面粘结力增强。

参考文献

- [1] Kuram E, Ozcelik B, Yilmaz F. The effects of recycling process on thermal, chemical, rheological, and mechanical properties of PC / ABS binary and PA6 / PC / ABS ternary blends[J]. Journal of Elastomers & Plastics, 2016, 48(2):164-181.
- [2] 黄金霞, 孟凡忠, 盛光. 国内外 PC / ABS 合金的生产与研究[J]. 弹性体, 2012, 22(1):80-84.
Huang Jinxia, Meng Fanzhong, Sheng Guang. Production and market of PC / ABS alloy[J]. China Elastomerics, 2012, 22(1):80-84.
- [3] 郑一泉, 杨其, 冯强, 等. PC / ABS 共混体系的研究 [C] // 2002 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文. 济南:《工程塑料应用》杂志社, 2002:101-104.
Zheng Yiquan, Yang Qi, Feng Qiang, et al. Study on PC / ABS blends[C] // Proceedings of 2002 China engineering plastics processing technology seminar. Jinan: The Magazine House of Engineering Plastics Application, 2002:101-104.
- [4] Dondi M, Guarini G, Raimondo M, et al. Recycling PC and TV waste glass in clay bricks and roof tiles[J]. Waste Management, 2009, 29(6):1945-1951.
- [5] 尹晓刚, 王琳琳, 王野, 等. 增韧聚碳酸酯 / 丙烯腈 - 丁二烯 - 苯乙烯共聚物的研究进展 [J]. 化工新型材料, 2017(11):9-12.
Yin Xiaogang, Wang Linlin, Wang Ye, et al. Recent advances of toughened PC / ABS alloy[J]. New Chemical Materials, 2017(11):9-12.
- [6] 高炜斌, 张枝苗. 聚碳酸酯老化行为研究进展 [J]. 国外塑料, 2009, 27(10):32-37.
Gao Weibin, Zhang Zhimiao. The advance in the research of aging behaviour of polycarbonate[J]. World Plastics, 2009, 27(10):32-37.
- [7] 申屠宝卿, 解孝林, 蔡启振. ABS 的老化及其防老化 [J]. 工程塑料应用, 1997, 25(1):53-56.
Shentu Baoqing, Xie Xiaolin, Cai Qizhen. Aging and anti-aging of ABS[J]. Engineering Plastics Application, 1997, 25(1):53-56.
- [8] Guest M J, Daele R V. Thermal aging of bisphenol - A polycarbonate / acrylonitrile-butadiene-styrene blends[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1995, 55(10):1417-1429.
- [9] Tang J K Y, Lee - Sullivan P. Observations of physical aging in a polycarbonate and acrylonitrile-butadiene-styrene blend[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 110(1):97-108.
- [10] Sun Shulin, Tan Zhiyong, Zhou Chao, et al. Effect of ABS grafting degree and compatibilization on the properties of PBT / ABS blends[J]. Polymer Composites, 2007, 28(4):484-492.
- [11] Kong Yufei, Li Yingchun, Hu Guosheng, et al. Preparation of polystyrene-b-poly(ethylene / propylene)-b-polystyrene grafted glycidyl methacrylate and its compatibility with recycled polypropylene / recycled high impact polystyrene blends[J]. Polymer, 2018, 145: 232-241.
- [12] Li Y, Jia S, Du S, et al. Improved properties of recycled polypropylene by introducing the long chain branched structure through reactive extrusion[J]. Waste Manag, 2018, 76:172-179.
- [13] Tan Z Y, Xu X F, Sun S L, et al. Influence of rubber content in ABS in wide range on the mechanical properties and morphology of PC / ABS blends with different composition[J]. Polymer Engineering & Science, 2010, 46(10):1476-1484.
- [14] Li Yingchun, Wu Xiaolu, Song Jiangfeng, et al. Reparation of recycled acrylonitrile-butadiene-styrene by pyromellitic dianhydride: Reparation performance evaluation and property analysis[J]. Polymer, 2017, 124:41-47.
- [15] Yin Z N, Fan L F, Wang T J. Experimental investigation of the viscoelastic deformation of PC, ABS and PC / ABS alloys[J]. Materials Letters, 2008, 62(17):2750-2753.
- [16] Tjong S C, Meng Y Z. Effect of reactive compatibilizers on the mechanical properties of polycarbonate / poly(acrylonitrile-butadiene-styrene) blends[J]. European Polymer Journal, 2000, 36(1):123-129.