

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2017.08.008

回收 PC/ABS 机壳材料的改性

李皓, 梁惠强, 周敏, 钟毅文

(广东金发科技有限公司, 广东清远 511545)

摘要: 为了实现聚碳酸酯(PC)/丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料(ABS)回收资源的合理化应用,对回收PC/ABS机壳材料进行了增韧及阻燃改性研究。结果表明,回收PC/ABS机壳材料的加工温度越高,性能越差。在回收PC/ABS机壳材料中添加增韧剂能明显提高回收料的韧性,且添加具有增容作用的甲基丙烯酸甲酯-丁二烯-苯乙烯共聚物(MBS)比高胶粉增韧效果更明显,添加5%的MBS后综合力学性能最佳。添加阻燃剂能有效提高回收料的阻燃性能,同时添加十溴二苯乙烷的阻燃效果优于有机磷酸酯类阻燃剂。当添加质量分数5%十溴二苯乙烷时,回收PC/ABS材料的性能最佳,缺口冲击强度为10.9 kJ/m²,同时也可以达到1.6 mm的UL94 V-0级别。

关键词: 回收聚碳酸酯/丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料;加工温度;机壳材料;增韧改性;阻燃改性

中图分类号: TQ322.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2017)08-0034-05

Modification of Recycled PC/ABS Shell Material

Li Hao, Liang Huiqiang, Zhou Min, Zhong Yiwen

(Guangdong Kingfa Sci & Tech Co. Ltd., Qingyuan 511545, China)

Abstract: In order to realize the rational use of recycled polycarbonate (PC)/acrylonitrile butadiene styrene(ABS), the toughening and flame retardant modification of recycled PC/ABS shell material were studied. The experiment results show that the higher the processing temperature is, the worse the performance of the recycled PC/ABS is. The addition of flexibilizer improves the toughness recycled PC/ABS shell material effectively. When MBS is also used as compatibilizer, the toughening effect is more obvious than ABS. When MBS is added to 5%, the recycled PC/ABS achieves the best comprehensive mechanical properties. Adding flame retardant can effectively improve the flame retardancy of recycled material. The addition of decabromodiphenyl ethane has better flame retardancy than organophosphorous phosphate. When the mass fraction of decabromodiphenyl ethane is 5%, the Izod impact strength of recycled PC/ABS reaches to 10.9 kJ/m², and the flame-retardant level reaches to UL94 V-0 (1.6 mm).

Keywords: recycled polycarbonate/acrylonitrile butadiene styrene; processing temperature; shell material; toughening modification; flame-retardant modification

聚碳酸酯(PC)是一种需求量大、用途广、综合性能优越的热塑性工程塑料,它具有优异的韧性、优良的电绝缘性、宽广的使用范围以及稳定的制品尺寸,是一种综合性能较好的工程塑料。PC分子链的高刚性和大的空间位阻,使其具有较高的熔体黏度,因此加工困难,且制品残余应力大,易发生应力开裂,对缺口也较敏感,同时耐溶剂性和耐磨损性较差,其应用领域受到一定的限制^[1]。

丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料(ABS)具有优良的冲击性能、良好的加工性能和化学稳定性,易于模塑成型,综合性能优良。然而,由于其耐热性和耐候性能较差,力学性能亦不够高且易燃等原因,使其在应用上也受到了一定的限制^[2-3]。

PC/ABS合金则综合了两者的优良性能,一方面改善了PC的加工性能,提高了产品的耐应力开

裂性能,降低了制品内应力和冲击强度对制品厚度的敏感性,另一方面提高了ABS的耐热性、耐候性和力学性能,且生产成本介于PC与ABS之间,因此广泛用于电器、汽车、电子、办公设备等行业^[4-9]。

20世纪90年代中后期,电脑产业发展迅速,根据PC/ABS材料的优异性能,该材料被广泛应用于电脑CRT显示器外壳。随着21世纪新型显示器如液晶显示器、等离子显示器等的高速发展,老旧CRT显示器基本被淘汰,大量CRT显示器报废。经回收机构的回收分选,CRT显示器的外壳材料基本被剥离回收,该类回收机壳以阻燃或非阻燃PC/ABS,ABS材料为主。由于该类回收机壳经过光线照射、氧化、老化等原因,其力学性能下降较大^[10]。

联系人:李皓,博士,主要从事回收塑料的改性研究

收稿日期:2017-05-20

合理回收利用这些PC/ABS机壳材料将有效推动行业进步,增强资源节约和循环利用。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PC/ABS机壳:95%的PC/ABS机壳和5%的ABS机壳,某企业;

PC:PC 1300-03NP,韩国LG化学株式会社;

增韧剂:HR181,高胶粉,韩国锦湖石油化学株式会社;

甲基丙烯酸甲酯-丁二烯-苯乙烯共聚物(MBS)型增韧剂:EM500,韩国LG化学株式会社;

阻燃剂:磷酸酯类,WSFR-BDP,,浙江万盛股份有限公司;

阻燃剂:十溴二苯乙烷,SAYTEX4010,美国雅宝公司。

1.2 仪器及设备

破碎机:GC1000型,广州市隽诺机械有限公司;

同向双螺杆挤出机:SHJ-40型,直径为52 mm,长径比为40/1,南京瑞亚高聚物装备有限公司;

注塑机:BT 80-560T型,博创机械股份有限公司;

万能试验机:H10K-S型,英国Hounsfield公司;

摆锤冲击试验机:HIT5.5P型,德国Zwick公司;

扫描电子显微镜(SEM):S-3400N型,日本HITACHI公司;

UL94垂直燃烧仪:HVUL-2型,美国ATLAS公司。

1.3 试样制备

(1) PC/ABS清洗破碎造粒。

将企业提供的PC/ABS机壳通过破碎机进行破碎,破碎成粒径基本小于10 mm的破碎料,然后通过清水清洗除去表面的灰尘、橡胶等杂质。将清洗后的PC/ABS破碎料在80℃的鼓风烘箱中干燥4 h,投入双螺杆挤出机中进行熔融挤出,经牵条、冷却、切粒后即得到PC/ABS颗粒。双螺杆挤出机各加热段的温度设定为:1区150~180℃;2区220~250℃;3区220~250℃;4区220~250℃;5区210~230℃;6区210~230℃;7区210~230℃;8区210~230℃;9区210~230℃;10区210~230℃;机头220~250℃,主机转速400 r/min,喂料速度35 kg/h。

(2) 改性回收料及其试样制备。

将造粒好的PC/ABS颗粒在80℃的鼓风烘箱中干燥4 h,然后将干燥好的PC/ABS颗粒、分别添加2.5%,5%,10%和15%的增韧剂EM500或HR181和阻燃剂等按照一定比例充分混合均匀,投入双螺杆挤出机中进行熔融挤出,经牵条、冷却、切粒后即得到改性PC/ABS颗粒。双螺杆挤出机各加热段的温度设定为:1区150~180℃;2区220~240℃;3区220~240℃;4区220~240℃;5区210~230℃;6区210~230℃;7区210~230℃;8区210~230℃;9区210~230℃;10区210~230℃;机头220~240℃。主机转速400 r/min,喂料速度35 kg/h。粒料在85℃鼓风烘箱中干燥2 h后,通过注塑制成标准试样。注塑机各加热段的温度为200~230℃。

1.4 测试与表征

(1) 力学、燃烧性能表征。

悬臂梁缺口冲击强度按GB/T 1843-2008测试;

拉伸强度按GB/T 1040-2006测试,拉伸速率为50 mm/min;

垂直燃烧性能按UL 94-2009进行测试。

(2) 微观形貌表征。

将冲击试样缺口断面进行表面喷金处理,然后利用SEM进行形貌观察并拍照。

2 结果与讨论

2.1 回收料性能测试

由于PC/ABS回收料为各种机壳破碎料,性能不均一,因此在使用前将这些PC/ABS回收料先通过双螺杆挤出造粒,再对其进行改性研究才能得到合理的结果。表1是2区至4区不同挤出温度下得到的PC/ABS回收料颗粒的力学性能。由表1可以看出,随着挤出温度的升高,PC/ABS回收料的力学性能明显下降。由于回收的PC/ABS料大部分来源于20世纪90年代中后期制作的显示器外壳等,部分材料甚至经过了多次加工,性能衰减较大,高温条件下易分解,造成力学性能下降幅度较大,因此笔者选择了较低温度对PC/ABS回收料进行挤出造粒。使用220℃挤出的PC/ABS颗粒性能最佳,其缺口冲击强度为6.3 kJ/m²,拉伸强度为52.5 MPa,燃烧性能达到UL94 V-2级别。

造粒好的PC/ABS颗粒韧性和阻燃级别均较差,达不到一些常用应用的要求,因此需要对其进行

增韧和阻燃改性。

表1 PC/ABS回收料不同挤出温度下的性能

挤出温度/℃	缺口冲击强度/ (kJ·m ⁻²)	拉伸强度/ MPa	垂直燃烧等级 UL 94 (3.2 mm)
220	6.3	52.5	V-2
230	5.6	49.8	V-2
240	4.9	47.2	V-2
250	4.2	45.9	V-2

2.2 不同增韧剂及含量对PC/ABS回收料性能的影响

在造粒好的PC/ABS回收料中分别添加2.5%,5%,10%和15%的增韧剂EM500或HR181,观察不同增韧剂及含量对其力学性能的影响。图1示出不同增韧剂含量的PC/ABS回收料的缺口冲击强度。

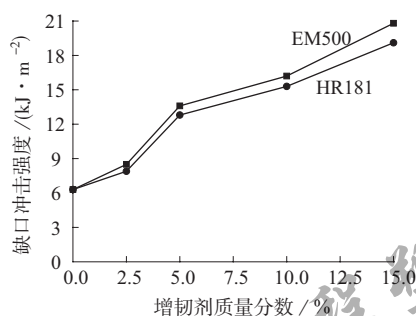
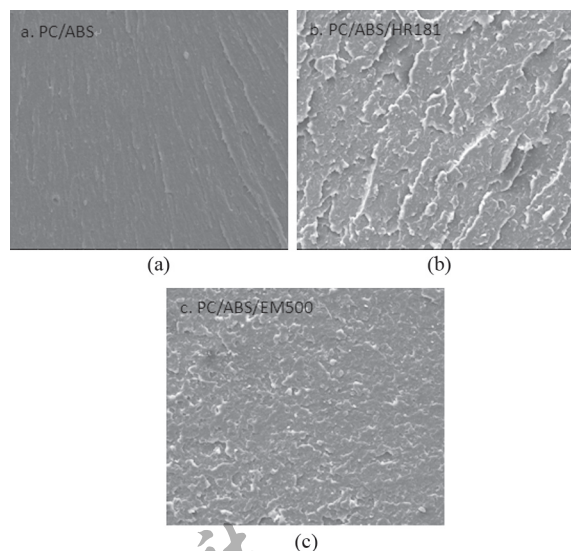


图1 不同含量增韧剂下的PC/ABS回收料缺口冲击强度

从图1可见,添加增韧剂能明显提高回收料的韧性,缺口冲击强度随着增韧剂含量的增加大幅提高,同时EM500的增韧效果明显优于HR181。当HR181的质量分数达到15%时,回收料的缺口冲击强度从6.3 kJ/m²提高到了19.1 kJ/m²,而当EM500的质量分数达到15%时,缺口冲击强度提高到了20.8 kJ/m²。

图2是PC/ABS回收料以及分别添加质量分数5%的HR181和EM500的PC/ABS合金常温缺口冲击断面的SEM照片。图2a显示,未添加任何增韧剂的PC/ABS回收料的缺口断面较光滑,呈明显的脆性断裂。添加质量分数5%的HR181后,其缺口断面存在着清晰的凸凹不平的梯槽,基体存在大量的褶皱和塑性变形,是典型的韧性断裂形貌,但两相界面较为明显。而添加质量分数5%的EM500后,虽然同样是韧性断裂形貌,但ABS分散相的分散尺寸减小,而且分布均匀,说明添加EM500不仅提高了PC/ABS回收料的韧性而且还提高了两相间的相容性,使共混物结合成完整的整体^[1]。由于EM500是MBS型的增韧剂,对于PC/ABS回收料除了增韧作用,还有一定的增容作用,

能提高两相间的结合力,因此比高胶粉HR181有更好的增韧效果。



a—PC/ABS回收料; b—增韧剂HR181的PC/ABS回收料;
c—增韧剂为EM500的PC/ABS回收料

图2 PC/ABS回收料以及添加不同增韧剂的PC/ABS回收料缺口冲击断面SEM照片

图3是不同含量EM500的PC/ABS回收料拉伸性能。从图3可以看出,随着EM500含量的增加,拉伸强度先增大后减小。当EM500质量分数为5%时,拉伸强度达到最大值,为56.3 MPa。随着EM500含量的继续增加,拉伸强度有所下降,当EM500质量分数为15%时,拉伸强度降至51.4 MPa。EM500在增韧的同时有一定的增容作用,在少量添加时能提高两相结合力,提高回收料的拉伸强度,但其本身强度较低,大量添加时会降低回收料的刚性,造成回收料的拉伸强度下降,因此需选择合适比例,在本实验配方中,添加质量分数5%的EM500综合性能最佳。

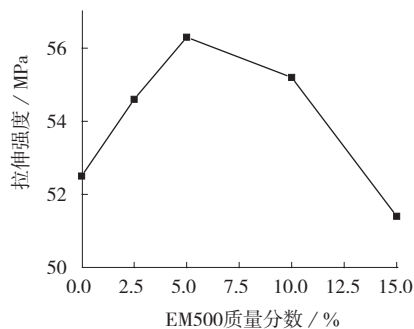


图3 不同含量EM500的PC/ABS回收料拉伸性能

由于增韧剂本身阻燃性能较差,添加增韧剂后虽然PC/ABS回收料的韧性得到了很大的提高,但阻燃性能变得更差。测试发现添加质量分数5%

的增韧剂后, PC/ABS 回收料的垂直燃烧性能已从 UL94 V-2 级下降到 HB 级,因此需要对其进行阻燃改性。

2.3 不同阻燃剂及含量对 PC/ABS 回收料性能的影响

在添加质量分数 5% 的 EM500 的 PC/ABS 回收料中分别添加 3%,5% 和 8% 的磷酸酯类阻燃剂或十溴二苯乙烷,观察不同阻燃剂及含量对其阻燃及力学性能的影响,其实验配方和测试结果如表 2 和表 3 所示。

表 2 阻燃改性 PC/ABS 回收料试验配方 %

样品编号	PC/ABS	EM500	磷酸酯类	十溴二苯乙烷
A0	95	5	0	0
A1	92	5	3	0
A2	90	5	5	0
A3	87	5	8	0
B1	92	5	0	3
B2	90	5	0	5
B3	87	5	0	8

表 3 阻燃改性 PC/ABS 回收料的垂直燃烧性能及缺口冲击强度

样品编号	垂直燃烧等级 UL94 (3.2 mm)	垂直燃烧等级 UL94 (1.6 mm)	缺口冲击强度 / (kJ·m ⁻²)
A0	HB	HB	13.6
A1	V-1	V-2	12.5
A2	V-0	V-1	11.2
A3	V-0	V-0	9.7
B1	V-0	V-1	12.1
B2	V-0	V-0	10.9
B3	V-0	V-0	9.6

从表 3 可以看出,添加了质量分数 5% 的 EM500 后, PC/ABS 回收料的阻燃性能已从 UL94 V-2 级别降到了 HB 级。继续添加阻燃剂后 PC/ABS 回收料的阻燃性能有所提高,且随着阻燃剂含量的增加,阻燃级别也随之提高。添加质量分数 5% 的磷酸酯类阻燃剂时, PC/ABS 回收料已达到 3.2 mm 的 UL94 V-0 级;当添加质量分数增加到 8% 时,阻燃级别可达到 1.6 mm 的 UL94 V-0 级别,效果显著。添加十溴二苯乙烷的阻燃效果比磷酸酯类阻燃剂更明显,添加质量分数 3% 时即可使 PC/ABS 回收料达到 3.2 mm 的 UL94 V-0 级;当质量分数增加到 5% 时,阻燃级别即可达到 1.6 mm 的 UL94 V-0 级。采用的磷酸酯类阻燃剂是双酚 A 双(二苯基磷酸酯)(BDP),是一种有机磷系阻燃剂,可以在凝聚相和气相中起到有效的阻燃作用,在凝聚相中 BDP 能参与转移聚合物材料降解交联产物,并强化脱氢作用,提高燃烧时的成炭效果,有效地降低燃烧释放热和起到良好的阻隔作用,减弱了材料燃

烧中物质和能量的交换,而在气相中 BDP 的作用主要是其分解生成的 PO·能有效捕捉火焰中的活性自由基 H·和 OH·,从而使得燃烧效率降低^[12]。但有机磷阻燃剂只对含氧基团的聚合物如 PC 有阻燃效果,而对 ABS 的阻燃效率很低^[13]。而十溴二苯乙烷,是一种卤族阻燃剂,具有高效低价等优点,而且与三氧化二锑复配时可以达到更好的阻燃效果^[14]。由于回收 PC/ABS 机壳材料大部分是已经报废的显示器外壳等,有一定的阻燃性,且 20 世纪 90 年代大部分是使用卤素阻燃剂的阻燃产品,因此在该类回收料中继续添加溴系阻燃剂,阻燃效果相比于有机磷系阻燃剂更佳。

同时从表 3 可以看出,在 PC/ABS 回收料中添加阻燃剂会降低其缺口冲击强度,且随着阻燃剂含量的增加,缺口冲击强度下降幅度也变大。添加两种阻燃剂对 PC/ABS 回收料的缺口冲击强度影响较为接近,因此为了平衡韧性和阻燃性能,添加质量分数 5% 十溴二苯乙烷时, PC/ABS 回收料的性能最佳,缺口冲击强度为 10.9 kJ/m²,同时也可以达到 1.6 mm 的 UL94 V-0 级别。

3 结论

(1) 回收 PC/ABS 机壳材料的加工温度越高,性能越差,在加工时应尽量选择较低温度。

(2) 在回收 PC/ABS 机壳材料中添加增韧剂能明显提高回收料的韧性,且添加具有增容作用的 EM500 比高胶粉 HR181 增韧效果更明显,添加 5% 的 EM500 后综合力学性能最佳,但添加增韧剂后阻燃性能更差。

(3) 添加阻燃剂能有效提高回收料的阻燃性能,同时添加十溴二苯乙烷的阻燃效果优于磷酸酯类阻燃剂。当添加质量分数 5% 的十溴二苯乙烷时, PC/ABS 回收料的性能最佳,缺口冲击强度为 10.9 kJ/m²,同时也可以达到 1.6 mm 的 UL94 V-0 级别。

参考文献

- [1] 阳范文,赵耀明.聚碳酸酯合金的研究现状及发展趋势[J].中国塑料,2001,15(3):27-31.
Yang Fanwen, Zhao Yaoming. The research status and development trend of polycarbonate alloy[J]. China Plastics, 2001, 15(3):27-31.
- [2] 蒋纪国,王奇,毛春屏.我国 ABS 树脂生产现状及发展趋势[J].石油化工技术与经济,2009,25(2):1-5.
Jiang Jiguo, Wang Qi, Mao Chunping. The present situation and development trend of ABS resin in China[J]. Technology & Economics in Petrochemicals, 2009, 25(2):1-5.
- [3] 贾洪宁,王澜. ABS 在聚合物共混改性中的研究进展[J].工程塑

- 料应用,2003,31(5):65-68.
- Jia Hongning, Wang Lan. The research progress of ABS in polymer blending modification[J]. Engineering Plastics Application, 2003, 31(5):65-68.
- [4] 曹文鑫.PC/ABS合金的开发和应用现状[J].化工新型材料,2001,29(8):37-39.
- Cao Wenxin. Development of PC/ABS alloy and its application[J]. New Chemical Materials, 2001, 29(8):37-39.
- [5] Inberg J P F, Gaymans R J. Co-continuous polycarbonate/ABS blends[J]. Polymer, 2002, 43(8):242-243.
- [6] 周健,徐泽平,杨菁菁,等.改性PC/ABS合金的研究[J].工程塑料应用,2014,42(9):25-29.
- Zhou Jian, Xu Zeping, Yang Jingjing, et al. Study of modifying PC/ABS alloy[J]. Engineering Plastics Application, 2014, 42(9):25-29.
- [7] Keitz J D, Barlow J W, Paul D R. Polycarbonate blends with styrene/acrylonitrile copolymers[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1984, 29(10):3131-3145.
- [8] 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.
- [9] 孙清,吉良英.PC/ABS合金及其阻燃性能[J].塑料工业,2000,28(6):45-46.
- Sun Qing, Ji Liangying. PC/ABS alloy and its flame retardant properties[J]. China Plastics Industry, 2000, 28(6):45-46.
- [10] Elmaghor F, Zhang L Y, Fan R, et al. Recycling of polycarbonate by blending with maleic anhydride grafted ABS[J]. Polymer, 2004, 45(19):6719-6724.
- [11] 彭书萍.PC/ABS回收料的改性研究[J].广东化工,2014,44(13):72-73.
- Peng Shuping. Study on modification of recycled PC/ABS[J]. Guangdong Chemical Industry, 2014, 44(13):72-73.
- [12] Wawrzyn E, Scharrel B, Ciesielski M, et al. Are novel aryl phosphates competitors for bisphenol A bis(diphenyl phosphate) in halogen-free flame-retarded polycarbonate/acrylonitrile-butadiene-styrene blends?[J]. European Polymer Journal, 2012, 48:1561-1574.
- [13] Pawlowski K H, Scharrel B. Fire retardancy mechanisms of arylphosphates in polycarbonate(PC) and PC/acrylonitrile-butadiene-styrene[J]. J Therm Anal Calorim, 2009, 97:949-958.
- [14] 辛敏琦,刘春艳.磷、溴阻燃剂在PC/ABS合金中的应用[J].塑料助剂,2006(2):32-34.
- Xin Mingqi, Liu Chunyan. Application of phosphate esters and bromines flame retardants to PC/ABS alloys[J]. Plastics Additives, 2006(2):32-34.

2017(第二届)美学塑料创新应用国际研讨会在上海隆重举行

2017年6月30日,由塑可丽®美学塑料主办的“2017(第二届)美学塑料创新应用国际研讨会”在上海宏安瑞士大酒店隆重举行。近200位包括松下、格力、海尔、TCL、奥克斯、上汽、延锋、起亚、马自达、九阳、长虹、锦湖日丽、Designaffairs、宜家家居、三菱等全球顶尖工业设计、制造业巨头、机器人、VR行业名企赴会,聚焦美学塑料话题,从全球趋势到案例实践,一场激发伟大CMF创意诞生的思想碰撞火热展开。

正如主办方上海锦湖日丽塑料有限公司总经理、塑可丽®品牌创始人辛敏琦先生在致辞中表示。CMF是产品设计最直接、最有利的手段之一,在塑料日用品这一设计领域,材料供应商在把CMF不同学科的知识、创意整合在一起有着很大的优势,而CMF创意最终要在材料上呈现出来,这也是锦湖日丽倾心打造塑可丽®的原因。塑可丽®其实就是专注免喷涂塑料这一细分领域的CMF解决方案,并致力于CMF跨界创新。任何工业设计归根到底都是将技术应用在产品上,把对人的情感、精神、文化方面的思考表达出来。

国际知名设计咨询顾问、外观色彩专家Dr. Leonhard Oberascher以“色彩在设计中的象征性功能”为主题发表演讲。多次荣获“iF”、“红点”等全球设计巅峰大奖的国际中生代产品设计师Michael Youg(迈克尔·杨)说出了自己对设计的理解。奇点汽车联合创始人、设计副总裁杜宝南也做

了报告。Standex Engraving设计工作室陈立刚代快速文理原型(RTP)方法创始人Mike Miller先生以“在产品设计中,纹理、材料和造型相结合能带来附加的创意价值”为主题发表演讲。韩国知名ShinWha Solution CEO、韩国LG集团免喷涂产品开发应用实现的开创者Taeyoung Woo在会上,通过LG新推出的Cord Zera Art吸尘器剖析了LG免喷涂产品设计的驱动力与实现方式。龙域设计总经理、同济大学设计创意学院副教授杨文庆演讲的主题是“产品形式的演变及‘塑’造”。

在茶歇和午餐时间,多家企业观看最新的美学塑料应用,探讨新材质、新工艺、新色彩,每一点都在交流和思想碰撞中升华。他们与嘉宾们一起探讨“从全球趋势到案例实践,伟大CMF创意的诞生”这一热点话题,一同了解最前沿的美学塑料创新应用。

研讨会最后,极富盛名的CMF设计及理论教育专家刘家昌先生担当主持。从事色彩设计的六位嘉宾以“设计思维和跨界应用整合”为话题,展开了一场激烈的头脑风暴,现场来宾从创意产生到最终量产过程中,CMF设计中遇到的问题及困扰也向专家进行咨询,整个过程妙语连珠、亮点不断!

本届美学塑料创新应用国际研讨会的召开,是为了打造纯粹的设计交流平台,激发更多伟大CMF创意的诞生。这是一场思想碰撞的国际学术盛宴,会议期间的精彩分享和深入探讨为行业的发展带来了新动力。

(代芳)