

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2015.06.002

1,3-PBO 扩链废旧 ABS 塑料的性能表征^{*}

王嘉¹, 李迎春², 宋江锋¹, 贺茂勇², 宋晶晶², 王萌²

(1. 中北大学理学院, 太原 030051; 2. 中北大学材料科学与工程学院, 太原 030051)

摘要:以 2,2'-(1,3-亚苯基)-二噁唑啉(1,3-PBO)为扩链剂,在双螺杆挤出机中对废旧丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料(rABS)进行熔融扩链,并研究了 1,3-PBO 含量变化对 rABS 的相对分子质量、力学性能、动态力学性能和断面形貌特征的影响。结果表明,与 rABS 相比:扩链产物的相对分子质量大幅提高,数均相对分子质量达到 20 885;产物的力学性能显著提高,缺口冲击强度提高到 rABS 的近三倍;产物的储能模量、损耗模量明显增加,聚丁二烯(PB)相的玻璃化转变温度(T_g)降低,苯乙烯/丙烯腈共聚物(SAN)相的 T_g 升高;产物断面的形貌变得粗糙,相界面得到修复。

关键词:废旧丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料;回收;2,2'-(1,3-亚苯基)-二噁唑啉;相对分子质量;力学性能

中图分类号: TQ322.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2015)06-0006-05

Characterization of Chain-Extended Recycled Acrylonitrile-Butadiene-Styrene Plastics By 1, 3-PBO

Wang Jia¹, Li Yingchun², Song Jiangfeng¹, He Maoyong², Song Jingjing², Wang Meng²

(1. School of Science, North University of China, Taiyuan 030051, China;

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

Abstract: Recycled acrylonitrile-butadiene-styrene plastic(rABS) was chain extended by 2,2'-(1,3-phenylene)bis(2-oxazoline)(1,3-PBO) in twin-screw extruder, and the effects of PBO content on molecular weight, mechanical properties, dynamic mechanical properties and morphology of rABS were studied. The results indicate that, compared with rABS, the molecular weight of chain-extended products is increased drastically and the number-average molecular weight reach up to 20 885; the mechanical properties of products are obviously improved and the notch impact strength is about 3 times the value of that of rABS; the storage modulus and loss modulus are markedly increased, the T_g of products show a drop in polybutadiene(PB) phase while a rise in styrene/acrylonitrile copolymer (SAN) phase; the fracture surface become more blurred and phase interface is repaired.

Keywords: recycled ABS; recycling; 1,3-PBO; relative molecular weight; mechanical properties

随着科学技术的发展,电子电器行业取得了快速的发展。但与此同时,产生了大量废弃的电子电器塑料,并引起了日益严重的环境问题^[1-3]。因此,加强废旧电器外壳塑料的回收利用已引起了工业和学术界的广泛关注^[4-6]。在电子电器用塑料中,丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料(ABS)由于拥有出色的力学性能与容易的加工条件而占据了较大比重^[7]。然而,ABS中C=C旁的 α 氢非常容易被氧抽取^[8],因此在氧存在的条件下,当ABS暴露在热、机械应力、离子或紫外线辐射下时,会产生一些活性中间体,例如自由基(如R·或ROO·)、氢过氧化物、ROOH等,最终导致ABS发生氧化降解^[9-10]。ABS的化学结构会因降解而发生改变,同时引起相对分子质量以及力学性能等的改变,这些变化都会降低材料的性能,导致材料失去使用价值。

力学性能是材料在使用过程中最基本的性能,为了恢复废旧塑料的力学性能,尤其是在老化过程中下降明显的冲击强度^[11],学者们进行了大量的研究。例如张红梅等^[12]研究了ABS高胶粉对废旧ABS塑料(rABS)韧性的影响,结果表明ABS高胶粉可以恢复rABS的韧性,但却引起了材料刚性的下降。M. Peydro等^[13]研究了聚苯乙烯-聚乙烯-聚丁烯-聚苯乙烯(SEBS)增韧rABS,结果表明SEBS的加入提高了材料的冲击强度,但拉伸强度有所降低。

总的来说,这些研究都提高了rABS的韧性,但他们的研究中面临一个共同的问题:在韧性提高的

^{*} 国家科技支撑计划资助项目(2014BAC03B06)

联系人:李迎春,教授,主要从事废旧塑料的回收改性研究

收稿日期:2015-04-10

同时却牺牲了 rABS 的强度,例如拉伸强度和弯曲强度出现了下降。

在老化过程中,ABS 的丁二烯链段会发生断链、交联、异构化,以及产生醇、醛、酮和羧酸等一系列氧化产物^[8],笔者以 ABS 中因老化产生的羧基为切入点,利用扩链剂与羧基的反应,从一个全新的角度对 rABS 进行分子链修复来提高 rABS 的性能。以 2,2'-(1,3-亚苯基)-二噁唑啉(1,3-PBO,以下简称 PBO)为扩链剂对 rABS 进行熔融扩链,制备了 rABS-PBO 塑料(以下简称 rABS-PBO),并通过多种测试手段对扩链产物性能进行了表征。

1 实验部分

1.1 主要原材料

rABS:广东顺德塑料回收公司;

PBO:武汉远成共创科技有限公司。

1.2 主要设备与仪器

平行同向双螺杆挤出机:SHJ-36 型,南京诚盟化工机械有限公司;

注塑成型机:JH600 型,张家港市维达利源机械有限公司;

凝胶渗透色谱(GPC)仪:Waters515-2414 型,美国 Waters 公司;

微机控制电子万能试验机:CMT6104 型,深圳市新三思材料检测有限公司;

悬臂梁冲击试验机:XJU-22 型,承德试验机有限责任公司;

动态力学分析(DMA)仪:DMA800 型,美国 PE 公司;

扫描电子显微镜(SEM):S-530 型,日本日立公司。

1.3 PBO 扩链 rABS 的制备

实验前将 rABS 和 PBO 分别在 80,30℃ 的真空干燥箱中干燥 12 h,然后将 rABS 和 PBO 按表 1 的配比进行混合,之后在双螺杆挤出机中熔融挤出,挤出机各段温度控制在 190~210℃,螺杆转速为 80 r/min,将共混塑料通过冷却水进行冷却后切粒、干燥后利用注射成型机制备力学性能标准测试试样。

表 1 rABS-PBO 的实验配方 份

试样编号	rABS	PBO
1 [#]	100	0
2 [#]	100	0.3
3 [#]	100	0.5
4 [#]	100	0.7
5 [#]	100	0.9

1.4 性能测试

相对分子质量及其分布:采用 GPC 仪测试,流动相为四氢呋喃,流动速率 1.0 mL/min;

冲击性能:按照 GB/T184-1989 测试试样的缺口冲击强度;

拉伸性能:按照 GB/T1040-1992 测试试样的拉伸强度;

DMA 分析:选用单悬臂梁模式,扫描频率为 1 Hz,升温速率为 3℃/min,测试温度范围为 -100℃~120℃,试样尺寸为 30 mm×7.5 mm×2.5 mm;

SEM 分析:将冲击试验中在常温下冲断的样条断面进行喷金,在 SEM 下观察。

2 结果与讨论

提高 rABS 性能的关键在于研究 ABS 的结构发生了怎样的改变,这些结构的改变将会如何影响性能。在此之前,对 ABS 老化机理进行了研究^[14],结果表明,rABS 的相对分子质量和力学性能大幅降低,并且降解主要发生在丁二烯以及丁二烯接枝点部分。在 ABS 的使用过程中,这些位置会发生氧化降解,导致 ABS 分子出现断链、交联、异构化,以及产生一系列氧化产物,如醇、醛、酮和羧酸。基于 rABS 上因老化产生的羧基,提出了用扩链剂 PBO 修复 rABS 断裂的分子链来改善其性能的方法,其实质为扩链剂与 rABS 上因老化产生的羧基进行反应。

2.1 PBO 含量对 rABS 相对分子质量的影响

图 1 为 rABS 扩链前后的 GPC 测试结果。选取了 rABS 与综合力学性能最优的 4[#] 试样作图。从图 1 可以明显看出,rABS-PBO 的峰位在时间坐标上明显左移,并且峰宽变窄,说明了相对分子质量的增加以及相对分子质量分布的变窄^[15]。

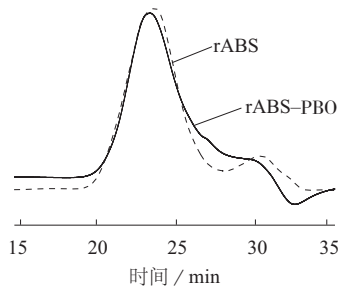


图 1 rABS 和 rABS-PBO 的 GPC 测试结果

为了更清楚地分析相对分子质量的变化,表 2 列出了 rABS 的数均相对分子质量(M_n)、重均相对分子质量(M_w)和相对分子质量分布(PDI)随 PBO

含量变化的情况。从表 2 可以明显看出,随着 PBO 含量增加, rABS 的 M_n , M_w 明显增加,而 PDI 呈现减小的趋势,说明 rABS 在老化过程中断裂的分子链被扩链剂连接起来。但在 PBO 质量份数为 0.9 份时, M_n , M_w 却又下降,这可能是由于扩链剂过量引起的封端效应造成的。

表 2 rABS 和 rABS-PBO 的相对分子质量及其分布

试样编号	M_n	M_w	PDI
1 [#]	1 813	48 468	26.74
2 [#]	9 606	59 019	6.14
3 [#]	10 106	61 232	6.05
4 [#]	20 885	63 268	3.03
5 [#]	17 054	60 712	3.56

2.2 PBO 含量对 rABS 力学性能的影响

不同 PBO 含量对 rABS 力学性能的影响见图 2。从图 2 中可以看出,随着 PBO 含量的增加, rABS 的冲击强度呈现先上升后下降的趋势,而拉伸强度呈现不断增加的趋势。当 PBO 质量份数为 0.7 份时, rABS-PBO 的冲击强度达到最大值 5.93 kJ/m²,为 rABS 的 2.8 倍;当 PBO 质量份数超过 0.7 份时, rABS-PBO 的冲击强度有所下降。这是由于 PBO 可以与 rABS 上的羧基发生反应,在断裂的 rABS 分子链之间形成了有效的化学键接,增加了相对分子质量,因此当受到外力冲击时能吸收更大的能量,使其冲击强度得到提高。而当 PBO 质量份数超过 0.7 份时,由于此时 PBO 的浓度相对较高,封端效应开始显现;另外扩链后形成的长分子链之间互相缠结,不利于分子链运动,因此冲击强度下降。

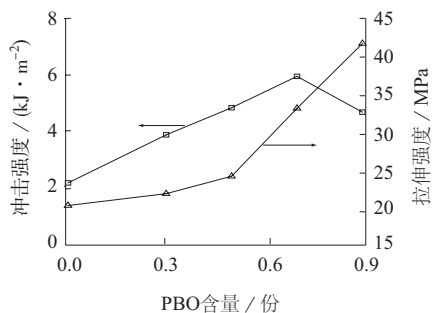


图 2 rABS-PBO 的力学性能

2.3 DMA 分析

图 3 为 rABS 与 rABS-PBO 的储能模量随温度变化的曲线。为了便于分析,扩链后的 rABS-PBO 选用综合力学性能最好的 4[#] 试样。从图 3 中可以看出, rABS-PBO 的储能模量比 rABS 有所升高。从分子结构的角度来讲,高聚物分子内的化学键合力赋予了高聚物抵抗外力破坏的能力,当加入扩链剂后,扩链剂将 rABS 断裂的分子链互相连接起来,

增强了分子的化学键合力,因而储能模量提高。

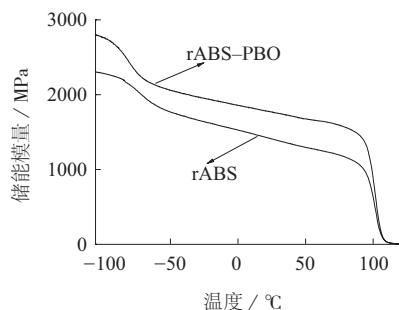


图 3 rABS 和 rABS-PBO 的储能模量

图 4 和图 5 分别为在低温区和高温区 rABS 和 rABS-PBO 的损耗模量随温度变化的曲线。从图 4 和图 5 可以看出,损耗模量分别在低温区和高温区各呈现一个峰。与 rABS 相比, rABS-PBO 的相对分子质量增加,断裂的分子通过化学键相连接,阻碍了链段运动,使得聚合物链段间的内摩擦增大,导致损耗模量有所升高。损耗模量曲线中,低温区的峰对应聚丁二烯 (PB) 相的玻璃化转变温度 (T_g),高温区的峰对应苯乙烯-丙烯腈共聚物 (SAN) 相的 T_g 。扩链后 PB 对应的损耗峰向低温方向移动,而 SAN 对应的损耗峰向高温方向移动。

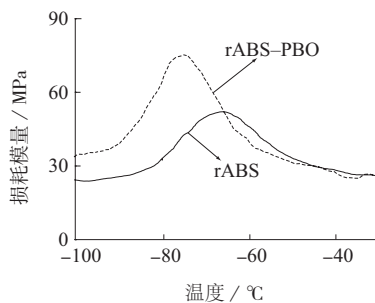


图 4 低温区 rABS 和 rABS-PBO 的损耗模量

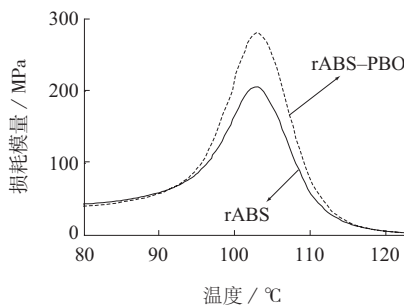


图 5 高温区 rABS 和 rABS-PBO 的损耗模量

表 3 列出了从损耗模量曲线的两个峰获得的 T_g 。从数字上可以清楚看出,与 rABS 相比, rABS-PBO 的 PB 相的 T_g 降低,而 SAN 相的 T_g 升高。这说明扩链后 PB 相在扩链剂的作用下分子链被连接起来,获得了更长的 PB 分子链,在热运动中 PB 相的构象变得更多,分子链更加柔顺,因而 PB 相的

T_g 降低;接枝到 PB 相上的 SAN 在扩链后相互缠结,使分子链运动更加困难,需要的能量更多,因此 SAN 相的 T_g 上升。

表 3 rABS 和 rABS-PBO 的 T_g /℃

试样	PB 相	SAN 相
rABS	-66.3	101.7
rABS-PBO	-75.1	101.8

图 6 和图 7 分别为在低温区和高温区 rABS 和 rABS-PBO 的 $\tan\delta$ 随温度变化的曲线。与损耗模量曲线相似, $\tan\delta$ 曲线也显示两个峰,并且与损耗模量图中两峰在扩链前后的移动规律一致。 $\tan\delta$ 曲线中峰的面积也可以反应化学结构的改变,表 4 列出了从 $\tan\delta$ 曲线的两个峰获得的峰面积。rABS-PBO 的峰面积比 rABS 的峰面积增加,说明 rABS-PBO 拥有更高的阻尼性能^[16],换句话说 rABS-PBO 能更好地吸收和分散能量。阻尼性能的提高是由于扩链剂与 rABS 之间发生化学反应,限制了 rABS 链段的运动。

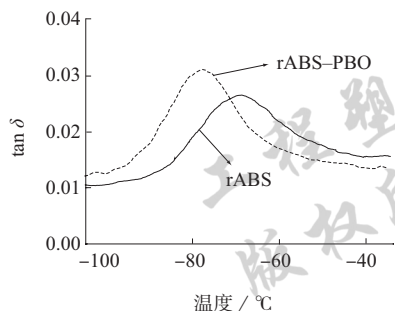


图 6 低温区 rABS 和 rABS-PBO 的损耗角正切

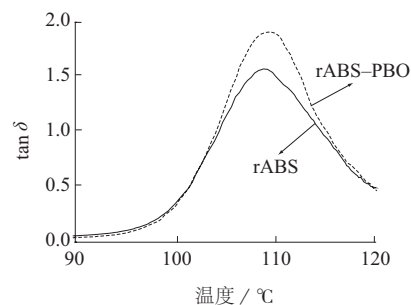


图 7 高温区 rABS 和 rABS-PBO 的损耗角正切

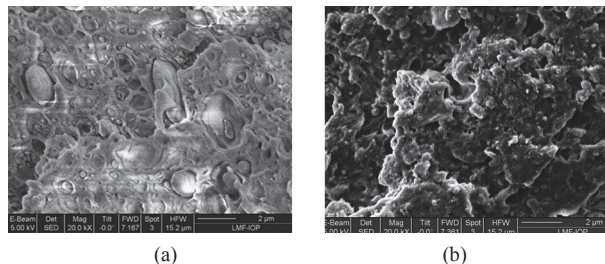
表 4 rABS 和 rABS-PBO 的损耗角正切峰面积

试样	PB 相的峰面积	SAN 相的峰面积
rABS	0.91	19.76
rABS-PBO	0.92	21.23

2.4 SEM 分析

图 8 为 rABS 和 rABS-PBO 的 SEM 照片,为了便于分析,扩链后的 rABS-PBO 选用综合力学性能最好的 4[#] 试样。从图 8 中可以看出, rABS 中有

许多样条冲断时 PB 粒子被抽离所留下的孔洞,并且试样断面相对光滑平整。而 rABS-PBO 中, PB 粒子的粒径变得更小、分布更均匀,试样断面变得凹凸不平。这是由于扩链后 rABS-PBO 的分子链增长,分子相互缠结的程度增加,增强了 PB 与 SAN 之间的结合力,因而当试样冲断时, SAN 基体受到 PB 粒子被抽离的影响出现了较大的变形,使得试样断面变得粗糙。



a—rABS ; b—rABS-PBO

图 8 rABS 和 rABS-PBO 的 SEM 照片

3 结论

以 1,3-PBO 为扩链剂对 rABS 进行扩链,当 rABS-PBO 的质量比为 100 : 0.7 时, rABS-PBO 的综合力学性能达到最佳,扩链后 rABS-PBO 的缺口冲击强度提高到 rABS 的近三倍; GPC 测试结果显示,在此比例下, rABS-PBO 的数均相对分子质量达到 20 885,已接近 ABS 新塑料; DMA 测试表明, PBO 的加入使 rABS 的储能模量、损耗模量明显增加, PB 相的 T_g 降低, SAN 相的 T_g 升高; SEM 照片显示, PBO 的加入使 rABS 断面形貌变得粗糙,相界面得到修复,有效增强了 rABS 两相的结合力。

参考文献

- [1] He Wenzhi, Li Guangming, Ma Xingfa, et al. WEEE recovery strategies and the WEEE treatment status in China[J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, 136(3):502-512.
- [2] Yang Xiaoning, Sun Lushi, Xiang Jun, et al. Pyrolysis and dehalogenation of plastics from waste electrical and electronic equipment (WEEE): A review[J]. Waste Management, 2013, 33(2):462-473.
- [3] Menikpura S N M, Santo A, Hotta Y. Assessing the climate co-benefits from waste electrical and electronic equipment (WEEE) recycling in Japan[J]. Journal of Cleaner Production, 2014, 74:183-190.
- [4] 熊秋亮, 黄兴元, 陈丹. 废旧塑料回收利用技术及研究进展 [J]. 工程塑料应用, 2013, 41(11):111-115.
Xiong Qiuliang, Huang Xingyuan, Chen Dan. Technology and research progress on recycling use of waste plastic[J]. Engineering Plastics Application, 2013, 41(11):111-115.

- [5] 陈丹,黄兴元,汪朋,等.废旧塑料回收利用的有效途径[J].工程塑料应用,2012,40(9):92-94.
Chen Dan, Huang Xingyuan, Wang Peng, et al. Recycling effective ways of waste plastic[J]. Engineering Plastics Application, 2012, 40(9):92-94.
- [6] Wang Ruixue, Xu Zhenming. Recycling of non-metallic fractions from waste electrical and electronic equipment (WEEE): A review[J]. Waste Management, 2014, 34(8):1 455-1 469.
- [7] Tarantili P, Mitsakaki A, Petoussi M. Processing and properties of engineering plastics recycled from waste electrical and electronic equipment (WEEE)[J]. Polymer Degradation and Stability, 2010, 95(3):405-410.
- [8] Shimada J, Kabuki K. The mechanism of oxidative degradation of ABS resin. Part I. The mechanism of thermooxidative degradation[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1968, 12(4):655-669.
- [9] Bokria J G, Schlick S. Spatial effects in the photodegradation of poly(acrylonitrile-butadiene-styrene): a study by ATR-FTIR[J]. Polymer, 2002, 43(11):3 239-3 246.
- [10] Tiganisa B E, Burna L S, Davisa P, et al. Thermal degradation of acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) blends[J]. Polymer Degradation and Stability, 2002, 76(3):425-434.
- [11] 戴伟民. SBS 增韧回收 ABS 改性研究[J]. 工程塑料应用, 2011, 39(10):23-26.
- Dai weimin. Study on modifying recycled ABS toughened by SBS[J]. Engineering Plastics Application, 2011, 39(10):23-26.
- [12] 张红梅, 孙文盛, 雷华. 回收 ABS 树脂的性能提升[J]. 高分子材料科学与工程, 2011, 27(3):62-66.
Zhang hongmei, Sun wensheng, Lei Hua. Research on improvement of properties of recycled ABS[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2011, 27(3):62-66.
- [13] Peydro M, Parres F, Crespo J, et al. Recovery of recycled acrylonitrile-butadiene-styrene, through mixing with styrene-ethylene / butylene-styrene[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2013, 213(8):1 268-1 283.
- [14] Wang Jia, Li Yingchun, Song Jiangfeng, et al. Recycling of acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) copolymers from waste electrical and electronic equipment (WEEE), through using an epoxy-based chain extender[J]. Polymer Degradation and Stability, 2015, 112:167-174.
- [15] Rathi S R, Coughlin E B, Hsu S L, et al. Maintaining structural stability of poly(lactic acid): Effects of multifunctional epoxy based reactive oligomers[J]. Polymers, 2014, 6(4):1 232-1 250.
- [16] Pothan L A, Thomas S, Groeninckx G. The role of fibre / matrix interactions on the dynamic mechanical properties of chemically modified banana fibre / polyester composites[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2006, 37(9):1 260-1 269.

美国工程塑料需求以年均 2.6% 速度增长

工程塑料在力学性能、耐久性、耐腐蚀性、耐热性等方面能达到更高的要求,而且加工更方便并可替代金属材料。工程塑料被广泛应用于电子电气、汽车、建筑、办公设备、机械、航空航天等行业,以塑代钢、以塑代木已成为国际流行趋势。

据美国弗里多尼亚集团最新报告显示,未来五年美国工程塑料需求将以年均 2.6% 的速度增长,到 2019 年需求将达到 51 亿磅(231.5 万 t)。越来越多的金属被塑料所替代,目前工程塑料的发展已成为一个新的研究项目。该报告指出,工程塑料目前最大的市场仍然是汽车和电子电气行业。机动车市场将越来越多地依赖于工程塑料,以减少车辆质量,提高燃料效率。但增长最快将来自建筑、医疗和消费市场。

报告中称,PA、ABS 和 PC 仍将是三种用量最大的工程塑料,其中 PA 将是三种工程塑料中增长速度最快的。分析师 Joseph Kocian 认为,这一增长将由 PA 替代金属应用在汽车发动机罩上所驱动。受限于低成本的树脂竞争和已然成熟的市场应用,ABS 将是所有的工程塑料中增长速度最慢的。此外,美国塑料加工制造商协会(MAPP)发布的 2015 行业报告亦显示,美国塑料行业对当前形势表示非常乐观。据了解,接收调查的 170 名塑料加工业高管中,超过 70% 表示,目前销售好过一年前。85% 的受访者预计一年后的销售形势将会更好。

据分析,美国工程塑料需求稳步增长的主要动力来自于工程塑料将继续替代金属部件以及新技术的发展允许工程塑料渗透进入新的领域。然而成熟市场增长疲软将抑制工程塑料需求增长,此外来自于低成本大宗塑料树脂的竞争正在加剧。
(中国聚合物网)

Sekisui Alveo 推出硬质塑料板材

瑞士聚烯烃泡沫制造商 Sekisui Alveo 推出一种应用于汽车行业的硬质塑料板材——Alveocel LPF。该公司称,塑料板的厚度为 1~5 毫米不等,相比传统材料,其质量要轻 50%~70%。这种硬质泡沫塑料板可以用来替代面积较大的部件,比如硬质塑料盖板,同时也能作为三层复合组件中的外层使用。这种由闭孔 PP 泡沫制成的塑料板密度在 200~600 kg/m³。

迄今为止,泡沫塑料在绝大部分程度上应用于隔音和保温、表面材料、密封件以及缓冲器。Sekisui Alveo 发现这种材料还存在很多应用潜力,例如轮胎衬层,可保护车体免受公路碎片的刮擦;通过与适当的织物或铝箔遮盖物结合,成为汽车内饰件的表面遮盖物;乃至替代用于制造深冲或压模零部件。据称,Alveocel LPF 硬质泡沫塑料板的耐热温度达 140℃,100% 可回收,可通过压模和真空成型。Sekisui Alveo 所产塑料板的标准尺寸分为两种:1 200 mm×1 000 mm 和 1 200 mm×2 200 mm,可按需提供其它尺寸。(环球塑化网)