

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2012.05.001

ABS 回料 / SB / DMMT 复合材料的结构与性能

王文斌¹, 李飞¹, 丁奎¹, 游长江², 黄惠龙², 李建雄²

(1. 国家节能环保制冷设备工程技术研究中心, 广东珠海 519070; 2. 华南理工大学材料科学与工程学院, 广州 510640)

摘要: 制备了苯乙烯-丁二烯塑料(SB)/双改性蒙脱土(DMMT)杂化物, 并以其增韧增强丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料(ABS)回料, 研究了ABS回料/SB/DMMT复合材料的结构与性能。结果表明, 随着SB/DMMT(70/30)杂化物用量的增加, 复合材料的缺口冲击强度、拉伸强度和弯曲强度呈先增加后降低的趋势, 在杂化物用量为10份时达到最大值, 其力学性能和热稳定性明显高于ABS回料。透射电子显微镜和X射线衍射仪的测试结果显示, ABS回料/SB/DMMT复合材料属于插层结构与剥离结构共存的纳米复合材料。

关键词: 丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料回料; 苯乙烯-丁二烯塑料; 双改性蒙脱土; 复合材料; 结构性能; 形态
中图分类号: TQ327 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2012)05-0005-04

Structure and Properties of Recycled ABS/SB/DMMT Composites

Wang Wenbin¹, Li Fei¹, Ding Kui¹, You Changjiang², Huang Huilong², Li Jianxiong²

(1. National Energy Conservation-Environmental Protection-Refrigeration Equipment Engineering Research Center, Zhuhai 519070, China;

2. College of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: Hybrids of styrene-butadiene block copolymer (SB)/dually modified montmorillonite (DMMT) were prepared for toughening and reinforcing recycled acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS). The structure and properties of ABS/SB/DMMT composites were studied. The results showed that the notched impact strength, tensile strength and flexural strength of ABS/SB/DMMT composites increased firstly and then decreased with the increase amount of SB/DMMT (70/30) hybrid. When the content of hybrid in the composites was 10phr, the mechanical properties reached the maximum. The mechanical properties and thermal stabilization of the composites were obviously higher than those of ABS. The results of XRD and TEM showed that ABS/SB/DMMT composites exhibited intercalated structure as well as exfoliated structure.

Keywords: recycled ABS; styrene-butadiene block copolymer; dually modified montmorillonite; composite; structure and properties; morphology

丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料(ABS)兼具聚丙烯腈的刚性和耐药品性、聚苯乙烯的光泽性和加工流动性以及聚丁二烯的抗冲击性, 是生产空调外壳等各种电器塑料部件的常用塑料。

在塑料的加工成型过程中会产生水口料、废品等回料, 合理地使用回料有助于降低原材料成本和提升利润空间。回料经过破碎等处理后, 借助加热和剪切力的作用使聚合物熔化、混合, 进行塑化造粒。一般来说, 在机械回收的压出或挤出过程中, 聚合物受到高温和剪切应力作用, 分别或同时产生热降解、机械降解和氧化降解, 其性能会降低。将回料添加到ABS新料中重新注塑是简单的回收方法。但此法只是部分循环利用回料, 并未改变回料本身的性能, 不能达到高效循环利用的目的^[1-4]。

近年来, 纳米复合材料作为材料科学中的新兴

领域发展非常迅速, 其中以包括蒙脱土在内的层状纳米黏土等为填料的相关研究引起了人们更多的关注。只需用少量的纳米填料, 通过熔融混合的方式加入到聚合物中, 就可以极大地改善聚合物的力学性能、耐热性能和尺寸稳定性。由于纳米粒子具有比表面积大、表面活性高等特点, 无机纳米粒子填充增强增韧聚合物是近年发展起来的聚合物改性的一种有效方法。用无机纳米粒子改性聚合物, 通常模量和玻璃化转变温度会提高, 但断裂韧性增幅不大, 并且其他力学性能也会降低。新发展的弹性体/无机纳米粒子杂化物, 即以弹性体协同刚性粒子增韧增强聚合物已成为聚合物改性的研究热点, 具有非常好的应用前景^[5-9]。

联系人: 游长江, 从事高分子材料的研究和应用工作

收稿日期: 2012-01-18

笔者制备了苯乙烯-丁二烯塑料(SB)/双改性蒙脱土(DMMT)杂化物,并以其增韧增强 ABS 回料,测定了复合材料的力学性能,采用热重(TG)分析仪分析热稳定性,并通过 X 射线衍射(XRD)仪、透射电子显微镜(TEM)等手段研究了复合材料的形态结构。

1 实验部分

1.1 主要原材料

ABS: ABS-121H, 宁波乐金甬兴化工有限公司;

SB: G1651, 美国 Shell 公司;

ABS 回料: 珠海格力电器股份有限公司。

1.2 主要仪器、设备

双螺杆混炼挤出机: 75A 型, 南京瑞亚挤出机械制造有限公司;

注射成型机: EC75N2 型, 日本东芝公司;

破碎机: WSGI-180 型, 广州市文穗塑料机械有限公司;

XRD 仪: D8 ADVANCE 型, 德国 Bruker 公司;

TG 分析仪: TG209F1 型, 德国 Netzsch 公司;

万能电子拉力试验机: AG-1 型, 日本岛津公司;

微机控制电子万能试验机: Z010 型, 德国 Zwick Roell 公司;

液晶式摆锤冲击试验机: 5113.300 型, 德国 Zwick Roell 公司;

TEM: JEM100CXII 型, 日本电子公司。

1.3 试样制备

(1) DMMT 的制备: 将蒙脱土置于蒸馏水中室温溶胀 24 h 后, 把十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)水溶液加入上述蒙脱土悬浮液中, 同时滴加偶联剂 KH550 的乙醇溶液, 升温至 85℃, 高速搅拌下反应 4 h。将反应液抽滤, 得白色沉淀物, 用蒸馏水洗涤至无卤离子。将获得的产品于 80℃真空干燥 48 h, 研磨、过 38 μm (400 目)筛后密闭保存。

(2) SB/DMMT 杂化物的制备: 以熔融共混法制备 SB/DMMT 杂化物, SB 与 DMMT 的质量比为 70:30。

(3) ABS 回料/SB/DMMT 复合材料的制备: 将制得的 SB/DMMT 杂化物与 ABS 回料按不同的混合比进行共混、挤出、注射成型, 制得标准试样。

1.4 性能测试

拉伸强度按 GB/T 1040-2006 测试; 弯曲强度

按 GB/T 9341-2008 测试; 缺口冲击强度按 GB/T 1843-2008 测试。

TG 分析: 升温速率 20℃/min, 氮气保护。

TEM 分析: 样品被切成厚度为 50 nm 的薄片, 将薄片固定在 75 μm (200 目)的铜网上, 利用 TEM 观察并拍照。

2 结果与讨论

2.1 力学性能分析

表 1 列出 SB/DMMT 用量对 ABS 回料/SB/DMMT 复合材料缺口冲击强度、拉伸强度和弯曲强度的影响。

表 1 SB/DMMT 用量对 ABS 回料/SB/DMMT

复合材料力学性能的影响			
SB/DMMT 用量/份	拉伸强 度/MPa	缺口冲击 强度/kJ·m ⁻²	弯曲强 度/MPa
0	41.9	27.2	67.7
3	44.8	28.3	68.0
5	46.9	32.0	68.7
10	48.8	35.5	72.5
15	46.4	34.9	67.9

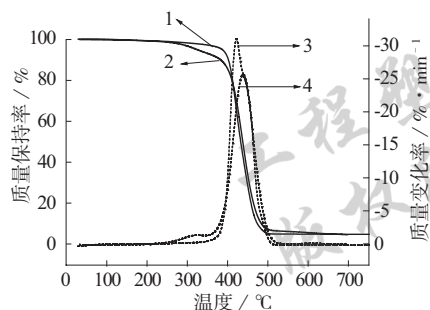
由表 1 可见, 当 SB/DMMT 杂化物的用量少于 10 份时, 随着杂化物用量的逐渐增加, ABS 回料/SB/DMMT 复合材料的拉伸强度和弯曲强度逐渐提高。当杂化物用量大于 10 份后, 则随着杂化物用量的增加而降低。当杂化物用量为 10 份时, 复合材料的拉伸强度、缺口冲击强度和弯曲强度达到最大值。与未添加杂化物的 ABS 回料相比, 复合材料的拉伸强度、缺口冲击强度和弯曲强度分别提高了 16.5%, 30.5% 和 7.1%。这是因为当杂化物用量较低时, DMMT 的用量较低, 蒙脱土片层能够较均匀地分散, 能够有效阻止微裂纹的扩展, 因此使材料的强度提高。另外, 偶联剂 KH550 分子吸附于蒙脱土的表面, 改善了 SB/DMMT 与 ABS 基体的相容性, 也对复合材料力学性能的提高有所贡献。但是当杂化物的用量进一步提高后, 其中的蒙脱土用量也增加, 蒙脱土在聚合物基体中并不能完全均匀分散, 并产生聚集, 有可能导致应力集中, 使得材料的力学性能反而下降^[10]。

2.2 热稳定性分析

图 1 示出 ABS 回料、ABS 回料/SB/DMMT 复合材料(SB/DMMT 杂化物用量为 10 份)的 TG 和差分热重(DTG)曲线。从图 1 可见, ABS 回料、ABS 回料/SB/DMMT 复合材料的热降解过程分为 3 个阶段: 在低于 350℃的温度范围内, ABS 回料只有轻微的失重, 主要是树脂中残存的水

分和未反应的小分子物质引起的,而 ABS 回料 /SB/DMMT 复合材料的失重较多,主要是改性剂 CTAB、偶联剂 KH550 等小分子物质引起的;在 350 ~ 500℃ 范围内,所有样品的失重均最大,这一阶段是 ABS, SB 的分解;在温度大于 500℃ 后,热降解速率降低,质量损失减少。

从图 1 还可以看到,与 ABS 回料相比,ABS 回料 /SB/DMMT 复合材料热稳定性的提升较为显著,失重 50% 处的中心失重温度 ($T_{0.5}$) 从 432.5℃ 升高到 442.6℃,而最大失重速率对应的温度从 422.2℃ 提高到 443.6℃。表明聚合物分子链已插层进入到蒙脱土片层结构之间,片层间距明显扩大,插入蒙脱土片层间的聚合物分子链处于受限状态,限制了聚合物分子的热运动;蒙脱土片层结构对有机小分子起阻隔作用,减缓了解产物的释放速率;蒙脱土片层与残炭之间可能存在一定的相互作用,使复合材料的热稳定性提高。

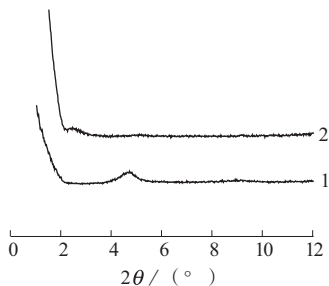


1,3—ABS 回料;2,4—ABS 回料 /SB/DMMT 复合材料

图 1 ABS 回料和 ABS 回料 /SB/DMMT 复合材料的 TG 和 DTG 曲线

2.3 形态分析

图 2 示出 DMMT 和 ABS 回料 /SB/DMMT 复合材料(SB/DMMT 杂化物用量为 10 份)的 XRD 谱图。



1—DMMT ;2—ABS 回料 /SB/DMMT 复合材料

图 2 DMMT 与 ABS 回料 /SB/DMMT 复合材料的 XRD 谱图

由图 2 可知,相对于 DMMT,复合材料中 DMMT 的(001)晶面特征衍射峰明显向小角方向

移动,对应的层间距从 1.90 nm 增大至 2.65 ~ 3.92 nm,可见在共混过程中,在较强的剪切作用下,ABS 和 SB 分子链插层进入到蒙脱土片层间,从而增大了蒙脱土的层间距^[1],衍射峰的消失通常与在聚合物基体中的蒙脱土片层完全剥离有关,而较宽的微弱衍射峰说明在复合材料中部分蒙脱土片层被剥离,形成了插层结构与剥离结构共存的纳米复合材料,因此在 XRD 谱图上显示出较宽的微弱的蒙脱土的(001)晶面特征衍射峰。

TEM 可以研究蒙脱土在复合材料中的分散程度。图 3 示出 SB/DMMT 杂化物用量为 10 份时 ABS 回料 /SB/DMMT 复合材料的 TEM 照片。从图 3 可以看出,部分蒙脱土的片层仍然呈层状有序排列,体现了长程有序结构,另有部分蒙脱土片层剥离出来分散在体系中,并没有观察到 DMMT 的团聚体,这说明蒙脱土经 KH550 和 CTAB 双改性后更易于在聚合物基体中分散均匀。在图 3 中可观察到 SB 粒子,其界面模糊,表明与 ABS 基体的相容性较好。可能是 DMMT 将 ABS 和 SB 吸附在其表面,起到增容剂的作用,使 SB 与 DMMT 起到协同增韧增强的作用,对复合材料的力学性能产生较大的影响。

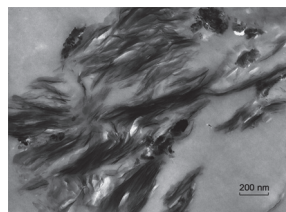


图 3 ABS 回料 /SB/DMMT 复合材料的 TEM 照片

TEM 和 XRD 的结果显示,ABS 回料 /SB/DMMT 复合材料属于插层结构与剥离结构共存的纳米复合材料。

3 结论

(1)在 ABS 回料中加入 10 份 SB/DMMT (70 / 30) 杂化物后,其缺口冲击强度、拉伸强度、弯曲强度和热稳定性明显高于 ABS 回料,SB 与 DMMT 具有协同增韧增强的效果。

(2)TEM 和 XRD 的结果显示,ABS 回料 /SB/DMMT 复合材料属于插层结构与剥离结构共存的纳米复合材料。

参考文献

- [1] Louche H, Piette-Coudol F, Arriux K, et al. An experimental and modeling study of the thermomechanical behavior of an

- ABS polymer structural component during an impact test [J]. International Journal of Impact Engineering, 2009, 36 : 847-861.
- [2] Boronat T, Segui V J, Peydro M A, et al. Influence of temperature and shear rate on the rheology and processability of reprocessed ABS in injection molding process [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2009, 29 : 2735-2745.
- [3] Antal Boldizar, Kenneth Moller. Degradation of ABS during repeated processing and accelerated ageing [J]. Polymer Degradation and Stability, 2003, 81 : 359-366.
- [4] Arostegui A, Sarrionandia M, Aurrekoetxea J, et al. Effect of dissolution-based recycling on the degradation and the mechanical properties of acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer [J]. Polymer Degradation and Stability, 2006, 91 : 2768-2774.
- [5] You Changjiang, Jia Demin, Zheng Zengyong, et al. NBR / organomodified bentonite intercalated hybrids and their effects on the toughness of PVC [J]. Chinese Journal of Polymer Science, 2003, 21 (5) : 551-556.
- [6] You Changjiang, Xu Jinguo, Jia Demin, et al. Properties and morphology of unsaturated polyester / acrylate-terminated polyurethane / organo-montmorillonite nanocomposites [J]. Chinese Journal of Polymer Science, 2005, 23 (5) : 471-478.
- [7] You Changjiang, Jia Demin, Nishi Toshio, et al. Morphology and performance of unsaturated polyester nanocomposites modified with organoclay and thermoplastic polyurethane [J]. Chinese Journal of Polymer Science, 2010, 28 (6) : 913-922.
- [8] Zhang Jinguo, Jiang D D, Wilkie C A, et al. Styrenic polymer nanocomposites based on an oligomerically-modified clay with high inorganic content [J]. Polymer Degradation and Stability, 2006, 91 : 2665-2674.
- [9] Ma Haiyun, Tong Lifang, Xu Zhongbin, et al. Clay network in ABS-graft-MAH nanocomposites : Rheology and flammability [J]. Polymer Degradation and Stability, 2007, 92 : 1439-1445.
- [10] Arostegui A, Sarrionandia M, Aurrekoetxea J, et al. Effect of dissolution-based recycling on the degradation and the mechanical properties of acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer [J]. Polymer Degradation and Stability, 2006, 91 : 2768-2774.
- [11] Modesti M, Besco S, Lorenzetti A, et al. ABS / clay nanocomposites obtained by a solution technique : Influence of clay organic modifiers [J]. Polymer Degradation and Stability, 2007, 92 : 2206-2213.

氰特推出建筑用光稳定剂 CYASORB CYNERGY SOLUTIONS™ B877

氰特化工近日推出用于建筑行业的新型光稳定剂 CYASORB CYNERGY SOLUTIONS™ B877。该新产品具有以下性能优势:在经过延长的加速老化试验后, B877 表现出卓越的耐候性能,出众的表面保护能力(防止表面出现细微裂纹),加入抗氧剂后, B877 可以提供更为优异的长期热老化性能。

“CYASORB CYNERGY SOLUTIONS™ B877 能为 TPO 屋面、聚烯烃屋瓦、屋面板、墙面和百叶窗材料提供出色的紫外光防护性能和热稳定性能。该产品能帮助建筑行业满足甚至超越现有的要求,” 氰特公司全球市场经理 Francois Jacob 介绍道。

CYASORB CYNERGY SOLUTIONS 系列光稳定剂是氰特基于其创新技术以及市场专业知识研发的全新系列复合型产品,该系列产品专门用于满足各种专业应用领域的特定性能要求,主要用于汽车、涂料、农用薄膜、滚塑制品、管道以及建筑行业。(樊)

2011 年我国己内酰胺产能达 58.5 万 t

2011 年,我国己内酰胺的总生产能力为 58.5 万 t,同比 2010 年增长约 1.7%,主要的生产厂家有中国石化巴陵石油化工有限公司(产能为 20.0 万 t/a)、南京帝斯曼东方化工有限公司(产能为 20.0 万 t/a)、中石化石家庄化纤有限责任公司(产能为 16.0 万 t/a)以及浙江巨化集团公司(产能为 2.5 万 t/a)。

除中石化石家庄化纤有限责任公司原有一套 6.5 万 t/a 装置产能采用甲苯法外,其余装置均采用苯法为原料的生产工艺路线。总产量约为 54.0 万 t,同比 2010 年增长约 8.8%。

其中,南京帝斯曼东方化工有限公司的产量约占总产量的 38.5%,巴陵石油化工有限公司的产量约占 37.2%,中石化石家庄化纤有限责任公司的产量约占 20.3%,浙江巨化集团公司的产量约占 3.9%。(工程塑料网)

中国最大聚碳酸酯项目在天津开工

中国、沙特年产 26 万 t 聚碳酸酯项目近日在天津滨海新区开工建设,这是中国石油化工集团公司与沙特基础工业公司继 100 万 t/a 乙烯项目建成投产后,在天津合作建设的又一大型石油化工项目。

据了解,该项目占地 67 公顷,由中沙(天津)石化有限公司运营,主要建设 2 套 13 万 t/a 非光气法聚碳酸酯联合生产装置及配套公用工程和辅助设施,预计 2015 年建成投产。项目建成后,可生产混合级、挤出级、光学级、模塑级等四大类聚碳酸酯。

沙特基础工业公司董事长萨乌德本萨那延阿尔-萨乌德亲王在此间表示,聚碳酸酯项目的奠基对沙特基础工业公司来说是一个重要的里程碑,希望通过中沙双方的长期战略合作伙伴关系,提高沙特阿拉伯与中国在科技研究、技术、革新、工程和产品市场领域的经济水平。

中沙(天津)石化有限公司由中国石油化工股份有限公司(中国石化)与沙特基础工业公司按 50:50 的股比于 2009 年 10 月设立。该公司一期工程 100 万 t/a 乙烯及配套项目已于 2010 年 1 月全面投产,26 万 t/a 聚碳酸酯项目为二期工程。

聚碳酸酯是综合性能优异的热塑性工程材料,广泛应用于汽车、家电、医疗、光学、机械等领域,已迅速扩展到航空航天、电子、计算机等高新技术行业。(慧聪网)