

SBS 增韧回收 ABS 改性研究

戴伟民

(常州轻工职业技术学院, 常州 213164)

摘要 利用聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)及丙烯腈-苯乙烯共聚物(AS)对丁二烯-苯乙烯-丁二烯(SBS)增韧的回收丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料(ABS)进行改性以提高其表面硬度。研究结果表明,PMMA及AS在提高共混物表面硬度的同时还可以提高其拉伸强度、弯曲强度及硬度,而冲击强度则呈下降趋势;此外,添加PMMA的共混体系的各项力学性能指标均优于添加AS的体系,而流动性则相反。

关键词 回收 ABS 聚甲基丙烯酸甲酯 丙烯腈-苯乙烯塑料 丁二烯-苯乙烯-丁二烯 改性

丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料(ABS)自工业化生产以来在生产工艺及用途开发方面均取得重大进展^[1]。虽然其生产工艺向大型、高效、优质及多品种方向发展,但聚集态结构却基本保持稳定^[2]。ABS在国民经济各领域的用量呈高速增长态势,最近几年其价格也一直小幅上涨。

ABS寿命周期通常在7~10 a。测试表明,经多年服役期的ABS制品虽有一定程度老化,但其各项性能指标保持率仍较高。所以研究废旧ABS的回收在技术上是可行的,并且产业化推广也较易实施,能达到工业化规模并取得良好经济效益。

ABS制品在使用时,受其服役环境中的温度、紫外线等因素影响有不同程度老化;而在回收过程中,对其施加的破碎、挤出造粒、注射等工艺还会进一步加速其老化。在ABS老化过程中,为其提供韧性的橡胶相老化程度更为明显,所以回收ABS的韧性下降幅度较大,通常需要进行增韧改性。但弹性体增韧后的ABS存在拉伸强度及表面硬度等力学性能下降、表面光泽度不高等问题,在注塑生产中不易得到表面质量较好的制品,并且制品表面在装配及使用过程中也容易划伤,这些问题均会影响回收ABS在注塑领域的应用。针对苯乙烯-丁二烯-苯乙烯(SBS)增韧ABS体系,笔者选择表面光泽度高、和ABS相容性好的聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)及丙烯腈-苯乙烯塑料(AS)来改善其性能^[3-5]。

1 实验部分

1.1 原材料

ABS: 板材回收料,市售;

PMMA: CM-207,镇江奇美化工有限公司;

AS: PN128-L100,镇江奇美化工有限公司;

SBS: TPE-475E,台湾科腾橡塑有限公司;

抗氧剂 1010: H10052312,北京化工三厂。

1.2 仪器及设备

塑料破碎机: SCP160 型,常州第二轻工机械厂;
双螺杆混炼挤出机组: TE-34 型,化学工业部化工机械研究院;

电热密闭干燥箱: 105 型,上海第二五金厂;

注塑机: BT80V-I 型,广州博创机械有限公司;

微机控制电子万能试验机: CWT6104 型,深圳新三思材料检测有限公司;

塑料摆锤冲击试验机: ZBC1400-2 型,美特斯工业系统(中国)公司;

熔体流动速率(MFR)仪: VPR2-400C 型,吉林大学教科仪器厂;

邵氏硬度计: XH9-D 型,营口市材料试验机厂。

1.3 回收工艺

(1) 工艺流程

工艺流程如图1所示。

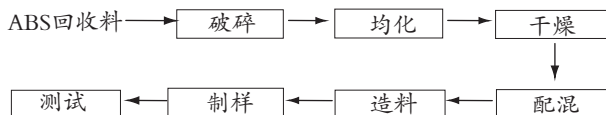


图1 回收ABS改性工艺流程图

(2) 回收工艺配方

回收工艺配方如表1及表2所示。

表1 工艺配方1

项目	配方号				
	0	1	2	3	4
回收 ABS/份	90	85	80	75	70
SBS/份	10	10	10	10	10
PMMA/份	0	5	10	15	20
1010/份	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5

(3) 工艺条件

回收ABS挤出造粒工艺参数如表3所示。注塑制样工艺参数如表4所示。

表 2 工艺配方 2					
项目	配方号				
	0	1	2	3	4
回收 ABS/份	90	85	80	75	70
SBS/份	10	10	10	10	10
AS/份	0	5	10	15	20
1010/份	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5

表 3 回收 ABS 挤出工艺参数						
项目	温控区					
	一区	二区	三区	四区	五区	机头
温度/℃	175	181	189	188	193	188

表 4 回收 ABS 注塑工艺参数				
项目	温控区			
	四区	一区	二区	三区
温度/℃	200	190	190	170

1.4 性能测试

拉伸性能按 GB/T 1040 - 2006 测试, I 型试样, 拉伸速度为 10 mm/min, 温度 (23 ± 2) ℃;

弯曲性能按 GB/T 9341 - 2000 测试, 弯曲速度为 2 mm/min, 温度 (23 ± 2) ℃;

悬臂梁冲击强度按 GB/T 21189 - 2007 测试, 温度 (23 ± 2) ℃;

MFR 按 GB/T 3682 - 2000 测定;

硬度按 JB 6148 - 1992 测定, 温度 (23 ± 2) ℃。

2 结果与讨论

2.1 PMMA 及 AS 用量对改性 ABS 表面硬度影响

图 2 示出 PMMA 及 AS 用量对改性 ABS 表面硬度的影响。

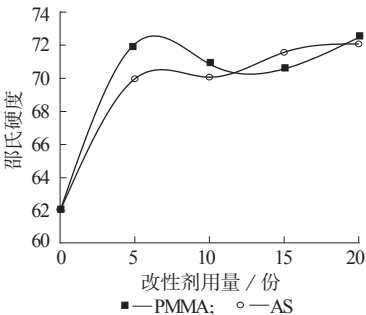


图 2 PMMA 及 AS 用量对改性 ABS 表面硬度的影响

从图 2 可以看出, 添加 PMMA 或者 AS 后, 制得的共混合金的表面硬度有一定程度的提高, 并且 5 份的用量就可以达到较好的效果, 继续增加用量, 材料表面硬度的提升并不明显。注塑制品的表面硬度是一项重要的指标, 只有具备一定的硬度, 才能得到表面质量较高的、耐刮伤、表面光泽度较好的制品。从这点来看, 利用 PMMA 或者 AS 来改性增韧回收 ABS 是可行的, 但如果要得到表面硬度更高的合金,

就必须通过其它的途径, 因为从本实验也可以看出, 单纯通过提高用量是不能进一步提高共混合金的表面硬度的。

2.2 PMMA 及 AS 用量对改性 ABS 冲击强度影响

图 3 为 PMMA 及 AS 用量对改性 ABS 冲击强度的影响。

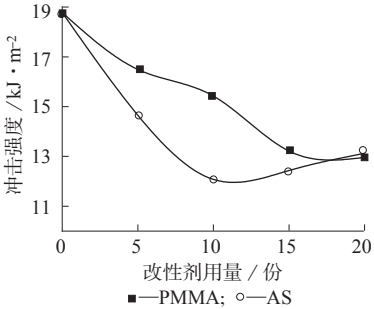


图 3 PMMA 及 AS 用量对改性 ABS 冲击强度的影响

从图 3 可以看出, 随着 PMMA 及 AS 用量的增加, 共混体系的冲击强度总体上呈下降趋势。这是因为, 一方面, PMMA 及 AS 的加入, 导致共混体系中橡胶相的含量下降, 进而导致共混体系的冲击强度下降; 另一方面, PMMA 及 AS 的加入, 改变了体系中的相态结构, 橡胶相在体系中的分散状态发生改变, 这也会导致共混体系冲击强度的下降, 这可以从 PMMA 及 AS 的结构来进行分析。

PMMA 和共混体系中的连续相, 即塑料相的相容性较好, 和橡胶相的相容性较差, 不能在塑料相和橡胶相间起到增容的作用。由于 PMMA 与橡胶相间的相容性较差, 橡胶相不能在 PMMA 中分散, 所以随着 PMMA 用量的增加, 共混体系中橡胶相的分散状况没有太大变化, 共混体系的冲击强度也呈持续下降趋势。对于 AS 而言, 从其结构来看, 似乎可以在共混体系的塑料相和橡胶相间起到一定增容作用, 但 AS 及 ABS 中 AS 部分的化学组成对两者间的相容性影响较大, 并且对增韧效果的影响也较大。可以肯定的是, 不同丙烯腈含量 AS 的加入, 可以在 ABS 增韧体系中的塑料相和橡胶相间起到不同程度的增容作用, 橡胶相的分散状况发生变化, 橡胶相的增韧效果也发生变化。从实验数据来看, 随着 AS 用量的增加, 共混体系的橡胶相含量减少, 冲击强度先呈下降趋势, 但随着 AS 用量的进一步增加, 增容作用可以在一定程度上提高橡胶相的增韧效果, 这两者间是一对竞争因素, 其最终的表现如图 3 所示, 即当 AS 的用量在 10 ~ 20 份间变化时, 共混体系的冲击强度基本保持稳定。由此可见, 在选用 AS 来

改性 SBS 增韧回收 ABS 时,有必要根据回收 ABS 的化学组成,选择合适的 SBS 及 AS,这样才有可能得到性价比最高的共混合金^[3]。

2.3 PMMA 及 AS 用量对改性 ABS 拉伸性能影响

图 4、图 5 示出 PMMA 及 AS 用量对改性 ABS 拉伸强度和拉伸断裂应力的影响。由图 4、图 5 可看出,随着 PMMA 及 AS 用量的增加,共混体系的拉伸强度及拉伸断裂应力均呈上升趋势,添加 PMMA 共混体系的拉伸强度及拉伸断裂应力上升的幅度要大于添加 AS 的共混体系,但所选用的 PMMA 及 AS 的拉伸强度相差却并不大,出现这种现象的原因同样可以从 PMMA 及 AS 在共混体系中所起的作用来进行分析。

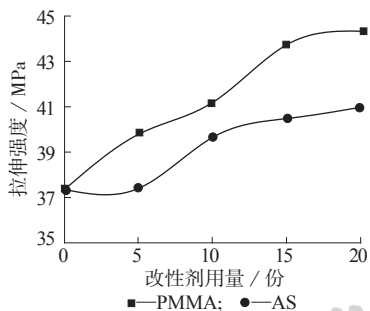


图 4 PMMA 及 AS 用量对改性 ABS 拉伸强度的影响

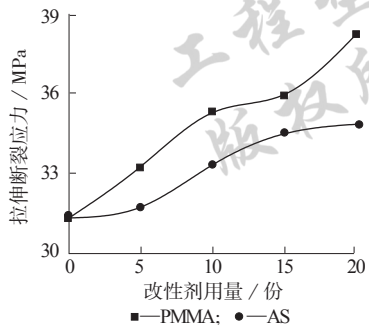


图 5 PMMA 及 AS 用量对改性 ABS 拉伸断裂应力的影响

如前所述,PMMA 和 ABS 中塑料相的相容性较好,而和橡胶相的相容性较差,所以 PMMA 在加入共混体系后,主要和塑料相进行混合,因此随着拉伸及拉伸断裂应力较大的 PMMA 用量的增加,作为 ABS 中连续相的塑料相的拉伸及拉伸断裂应力也随之增加;AS 在共混体系中的作用和 PMMA 有一定区别,其不但和 ABS 的塑料相有一定的相容性,还和橡胶相有一定的相容性,因此,共混体系中加入的 AS 有一部分必定会处于塑料相和橡胶相之间,起到界面增容的作用,而在塑料相中的含量必然会减小。这样,AS 对改善 SBS 增韧回收 ABS 的拉伸强度及拉伸断裂应力的效果必定会比 PMMA 稍差。

由此可见,要同时提高此类共混体系的冲击强度及拉伸强度应该同时从塑料相和橡胶相着手,在提高塑料相拉伸强度的同时,通过引入新的增容组分,在保证橡胶相含量的同时,控制橡胶相的粒径及粒径分布,使橡胶相的增韧效果得到充分发挥。

2.4 PMMA 及 AS 用量对改性 ABS 弯曲强度影响

图 6 示出 PMMA 及 AS 用量对改性 ABS 弯曲强度的影响。由图 6 可看出,随着 PMMA 及 AS 用量的增加,共混体系的弯曲强度呈持续上升趋势,并且在用量超过 5% 时,上升趋势均匀,甚至接近直线。这主要是因为 PMMA 及 AS 的弯曲性能好于 ABS。

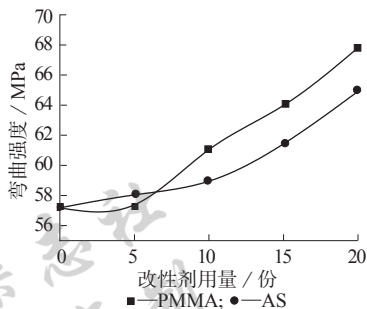


图 6 PMMA 及 AS 用量对改性 ABS 弯曲强度的影响

2.5 PMMA 及 AS 用量对改性 ABS MFR 的影响

图 7 示出 PMMA 及 AS 用量对改性 ABS 熔体流动速率影响。从图 7 可以看出,随着 AS 用量的增加,改性 ABS 的 MFR 有小幅度的增加,而添加 PMMA 的体系,MFR 则呈一定幅度的下降趋势。在注射成型薄壁、复杂结构及长流程制品时,材料的流动性至关重要,这直接影响到回收 ABS 的应用领域,对于该行业的经济效益有很大的决定作用,所以在选择改性方案时必须充分考虑这方面的影响。

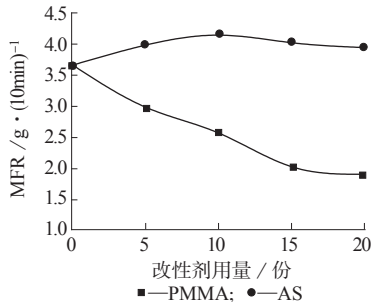


图 7 PMMA 及 AS 用量对改性 ABS MFR 的影响

在本实验中,选用的 AS 的 MFR 略高于增韧回收 ABS,而 PMMA 的 MFR 则较低,所以共混料的 MFR 有如图 7 所示的趋势。从这方面考虑,如果要提高共混料的 MFR 以用于复杂制品的注射成型,可以选择流动性能更好的 AS 用于共混,但同时应考虑不同黏度的 PMMA 及 AS 在共混过程中对聚集态

结构演变方面的影响。此外,共混后体系的聚集态结构的变化对共混材料流变性能的影响也不容忽视,在设计共混体系时,应该根据此类型聚集态结构的流变形为规律来选择共混改性用原辅材料。

3 结论

(1) PMMA 及 AS 均可以较大幅度提高 SBS 增韧回收 ABS 的表面硬度,但当用量超过 5 份后,表面硬度的增加幅度不大。

(2) PMMA 改性 SBS 增韧回收 ABS 体系的冲击强度保持率好于添加 AS 的体系。

(3) PMMA 及 AS 改性 SBS 增韧回收 ABS 的拉伸强度、拉伸断裂应力、弯曲强度均较大幅度上升,其中 PMMA 改性 SBS 增韧回收 ABS 体系的上升幅

度高于添加 AS 的体系。

(4) 随着用量的增加,PMMA 改性 SBS 增韧回收 ABS 体系的 MFR 呈下降趋势,而 AS 改性 SBS 增韧回收 ABS 体系的 MFR 则有较小幅度的增加。

参考文献

- [1] 姜华. ABS 树脂生产工艺研究进展[J]. 皮革化工, 2005, 22(6): 8-11.
- [2] 王荣伟,白瑜. ABS 的组成与性能研究进展[J]. 合成树脂及塑料, 2009, 26(6): 66-70.
- [3] 于环洋. ABS/PMMA 合金性能研究[J]. 吉林建筑工程学院学报, 2006, 23(4): 40-42.
- [4] 赵军峰,刘道伟. ABS/PMMA 的配比对共混物性能的影响[J]. 河南工程学院学报, 2008, 20(1): 54-62.
- [5] 陈振嘉,吴水珠,赵建青,等. 防划伤高光 ABS/PMMA 合金的制备及其性能探讨[J]. 塑料科技, 2010, 38(1): 62-65.

STUDY ON MODIFYING RECYCLED ABS TOUGHENED BY SBS

Dai Weimin

(Changzhou Institute of Light Industry Technology, Changzhou 213164, China)

ABSTRACT PMMA and AS were used to improve the surface hardness of recycled ABS toughened by SBS. The results showed that PMMA and AS could improve the tensile strength, bending strength, hardness and reduce the impact strength of the blends. But the mechanical properties of blends added by PMMA were better than the blends added by AS, and flow performance was the opposite.

KEYWORDS recycled ABS, PMMA, AS, SBS, modify

化工新型材料

NEW CHEMICAL MATERIALS

- 中国化工信息中心主办
- 国内统一刊号 CN11-2357/TQ
- 国际连续出版物号 ISSN1006-3536
- 邮发代号 82-816

主要栏目:

- 综述与专论
- 新材料与新技术
- 研究开发
- 应用技术



- 月刊, 大16开, 邮局公开发行
- 定价 156元/年
- 台港澳 100美元/年
- 国外 120美元/年

NEW CHEMICAL MATERIALS