

ABS/HIPS 共混材料的改性研究

董智贤 周彦豪 邓述东

(广东工业大学材料与能源学院,广州 510006)

摘要 研究了(丙烯腈/丁二烯/苯乙烯)共聚物(ABS)与高抗冲聚苯乙烯(HIPS)质量比对 ABS/HIPS 共混材料力学性能和加工流动性的影响,并着重对质量比分别为 80/20 和 70/30 的两种 ABS/HIPS 共混材料进行了改性研究。结果表明,氯化聚乙烯(PE-C)、(苯乙烯/丁二烯/苯乙烯)嵌段共聚物(SBS)和 K 树脂对 ABS/HIPS 共混材料有不同程度的增容增韧改性作用。如采用 9 份 PE-C 与 3 份 SBS 并用改性的 ABS/HIPS(70/30)共混材料的拉伸强度为 27.04 MPa,冲击强度为 32.60 kJ/m²,比改性前约提高 2.7 倍。转矩流变仪分析表明,PE-C、SBS 和 K 树脂改性的 ABS/HIPS 共混材料加工流动性和稳定性良好。维卡软化温度测试表明,改性后 ABS/HIPS 共混材料的耐热性能略有降低,但影响不大。扫描电子显微镜照片清晰反映出改性后 ABS 与 HIPS 两相的相容性得到了改善。

关键词 (丙烯腈/丁二烯/苯乙烯)共聚物 高抗冲聚苯乙烯 氯化聚乙烯 改性

随着塑料原料价格的上涨,为了节约能源与资源,降低生产成本及减少环境污染,废旧塑料回收再利用成为备受塑料制品加工企业重视的问题。(丙烯腈/丁二烯/苯乙烯)共聚物(ABS)和高抗冲聚苯乙烯(HIPS)是生产各种电器塑料部件的常用塑料,二者外观与密度相似,回收时较难进行分离^[1-2],但其混合物在加工时会出现分层、变脆、力学性能大幅下降等问题,许多企业积累了大量废料无法得到充分的利用,浪费了资源。笔者尝试采用氯化聚乙烯(PE-C)、(苯乙烯/丁二烯/苯乙烯)嵌段共聚物(SBS)和 K 树脂通过直接与回收料共混来改善 ABS 与 HIPS 的相容性,研究了改性前后 ABS/HIPS 共混材料的加工流动性和力学性能及其内部结构的变化。

1 实验部分

1.1 主要原料

ABS 回收料(经一次注射后不同牌号回收料的混合料):灰白色,PA747,台湾奇美实业有限公司;HI-121H,宁波 LG 化学有限公司;

HIPS 回收料(经一次注射后不同牌号回收料的混合料):灰白色,MA5210、MB5210,雪佛龙菲利普斯化工有限公司;

PE-C:135A,氯质量分数为 35%,潍坊亚星化工集团总公司;

SBS:LG501,韩国 LG 公司;

K 树脂:PB5925,台湾奇美实业有限公司。

1.2 主要设备

开放式双辊塑炼机:SK-160B 型,上海橡胶机械厂;

平板硫化机:QLB-D400X400 型,上海第一橡胶机械厂;

转矩流变仪:XSS-300 型,上海科创橡塑设备有限公司;

电子万能试验机:CMT4204 型,深圳新三思材料检测有限公司;

简支梁冲击试验机:X CJ-4 型,承德试验机厂;

熔体流动速率(MFR)仪:RL-11B 型,上海思尔达科学仪器有限公司;

维卡软化温度测定仪:SWB-300A 型,上海思尔达科学仪器有限公司;

扫描电子显微镜(SEM):XL-30FEG 型,荷兰 Philips 公司。

1.3 试样制备

按配方称取 ABS 回收料、HIPS 回收料及各种改性剂、助剂,在双辊开炼机上混炼均匀,用平板硫化机在 170℃热压 10 min,再冷压 5 min,定型,按标准制样。

1.4 性能测试

MFR 按 GB/T 3682-1983 测试,温度为 200℃,负荷为 5 kg,标准口模内径为 2.095 mm;

加工流动性在温度 170℃、转子转速 30 r/min 条件下测试;

拉伸性能按 GB/T 1040-1992 测试,拉伸速率为 50 mm/min;

无缺口简支梁冲击强度按 GB/T 1043-1993 测试;

维卡软化温度按 GB/T 1633 - 2000 测试,升温速率(50 ±1)℃/h,负荷为 49.05 N,硅油浴加热;冲击试样断面在真空下喷金后用 SEM 观察其形态结构并拍照,加速电压为 15 kV。

2 结果与讨论

2.1 未改性 ABS/HIPS 回收料共混材料的加工性能和力学性能

ABS/HIPS 质量比对未改性 ABS/HIPS 回收料共混材料加工流动性能和力学性能的影响列于表 1。

表 1 ABS/HIPS 质量比对回收料共混材料性能的影响

ABS/HIPS 质量比	MFR/g·(10 min) ⁻¹	平衡转矩/N·m	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%	冲击强度/kJ·m ⁻²
100 0	1.94	12.6	35.9	34.2	43.3
90 10	2.52	10.7	35.6	26.2	18.5
80 20	3.00	9.0	31.7	16.6	10.5
70 30	3.60	8.1	29.2	15.8	8.9
60 40	3.64	7.1	26.4	14.6	7.1
0 100	4.18	6.2	22.8	17.0	24.7

由表 1 可知,随 HIPS 含量的增加,未经改性的 ABS/HIPS 共混材料的 MFR 增大、平衡转矩降低。MFR 和平衡转矩均可反映加工条件下物料表观粘度的大小,MFR 越大、平衡转矩越低,表明物料的流动性越好。说明本实验所用 HIPS 回收料的加工流动性能远比 ABS 回收料的好,其 MFR 为 ABS 回收料的 2 倍多,而平衡转矩远低于 ABS 回收料。

由表 1 还可看出,随 HIPS 回收料含量的增加,共混材料的力学性能基本呈下降趋势,特别是冲击强度出现大幅度降低,远低于纯 ABS 或纯 HIPS 回收料的水平。这主要是因为 HIPS 与 ABS 加工流动性的差异造成的,两者共混时 HIPS 不能均匀地分散在 ABS 中,破坏了 ABS 的均相结构。当受到外力作用时,体系不能有效地传递应力,所以力学强度大幅下降。

2.2 改性 ABS/HIPS 回收料共混材料的加工性能和力学性能

PE-C 通常为氯质量分数为 30% ~40% 的非结晶或微晶橡胶类物质,是 PE 经过氯化后产生的一种氯原子呈无规分布的弹性体,在增韧、阻燃 ABS 方面效果颇佳^[13-61],因此把 PE-C 用于 ABS/HIPS 回收料共混体系中,有望获得具有良好韧性的共混材料。

2.2.1 PE-C 用量对加工流动性能的影响

不同 PE-C 用量下 ABS/HIPS(80/20)回收料共

混材料在 170℃、转子转速 30 r/min 条件下的加工流变性能数据列于表 2 中。由表 2 可知,随 PE-C 用量的增加,改性 ABS/HIPS 回收料共混材料的平衡转矩略有增大,也即加工流动性有所降低。

表 2 PE-C 用量对 ABS/HIPS 回收料共混材料流变性能的影响

PE-C/份	最大转矩/N·m	平衡转矩/N·m	平衡时间/s
0	36.4	8.0	165
3	37.8	9.0	175
6	36.8	10.0	180
7	37.4	10.1	180
8	37.5	10.4	185
9	38.8	10.9	185
12	44.0	12.5	192

2.2.2 PE-C 用量对力学性能的影响

图 1 示出 PE-C 用量对 ABS/HIPS(80/20)回收料共混材料力学性能的影响。

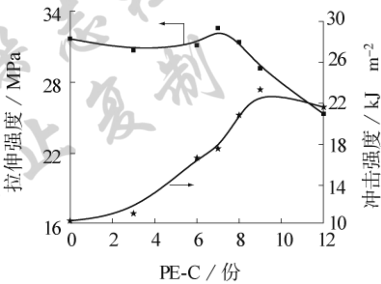


图 1 PE-C 用量对 ABS/HIPS 回收料共混材料力学性能的影响

由图 1 可知,PE-C 用量为 7 份时,ABS/HIPS 共混材料的拉伸强度最高,为 32.56 MPa;冲击强度为 17.57 kJ/m²,比改性前提高了 67%。PE-C 为 9 份时,共混材料冲击强度为 23.33 kJ/m²,比改性前约提高 1.2 倍,而拉伸强度降低了 7.8%。其原因是 PE-C 本身是一种结构不均匀的弹性体,对 ABS/HIPS 共混材料具有一定的增韧作用,而且 PE-C 改善了 ABS 和 HIPS 的相容性,结合 2.4 节图 4c 中 SEM 照片可知,PE-C 的引入使得 HIPS 在 ABS 中的分散情况变好,粒径变小,使应力能很好地在两相间传递,因此提高了共混材料的冲击性能。当 PE-C 用量较多时,由于 PE-C 本身的拉伸强度较低,导致共混材料的拉伸强度降低。

图 2 则反映了 PE-C 用量为 9 份时不同质量比的 ABS/HIPS 回收料共混材料的力学性能。由图 2 可以看出,PE-C 的用量为 9 份时,不同质量比的 ABS/HIPS 回收料共混材料的拉伸强度比不加 PE-C 时均略有降低,而冲击强度都有不同程度提高,但随着共混材料中 HIPS 比例的增加,PE-C 的改性效果越来越弱,基于此又选取了 SBS 和 K 树脂对 ABS/

HIPS 回收料共混材料进一步进行改性。

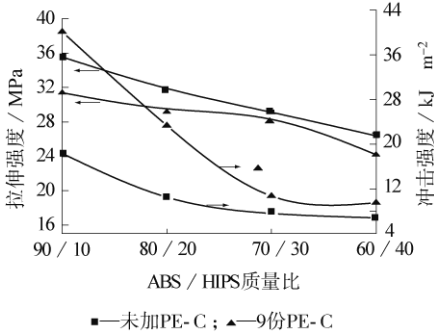
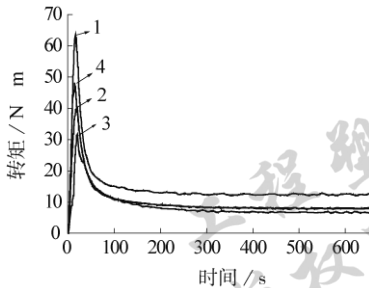


图 2 不同质量比的 ABS/HIPS 回收料共混材料的力学性能

2.2.3 SBS 和 K 树脂对加工流动性能的影响

图 3 为 ABS 回收料和分别加入 PE-C 与 SBS 或 SBS、PE-C 与 K 树脂的改性 ABS/HIPS(70/30)回收料共混材料在 170℃、转子转速 30 r/min 条件下的加工流变曲线。



1—ABS 回收料; 2—PE-C 为 9 份, SBS 为 3 份;
3—SBS 为 3 份; 4—PE-C 为 9 份, K 树脂为 1 份

图 3 ABS 回收料及 ABS/HIPS 回收料共混材料的流变曲线

由图 3 可知, 改性剂 PE-C 与 SBS 或 K 树脂对 ABS/HIPS 回收料共混材料流变性能的影响相近, 这种改性 ABS/HIPS(70/30)回收料共混材料的流动性要远高于单一 ABS 回收料的流动性, 并且加工稳定性良好。

2.2.4 SBS 和 K 树脂对力学性能的影响

改性剂 PE-C、SBS 及 K 树脂对于 ABS/HIPS(70/30)回收料共混材料力学性能影响的部分实验结果列于表 3。

表 3 PE-C、SBS 和 K 树脂对 ABS/HIPS 回收料共混材料力学性能的影响

项 目	试样编号						
	1	2	3	4	5	6	7
PE-C/份	0	9	12	9	12	0	9
SBS/份	0	0	0	0	0	5	3
K 树脂/份	0	0	0	1	1	0	0
拉伸强度/MPa	29.16	29.11	28.73	28.41	27.61	23.26	27.04
冲击强度/ kJ·m ⁻²	8.90	10.73	11.68	16.58	17.28	44.61	32.60

从表 3 可以看出, SBS 对 ABS/HIPS 回收料共混材料的增韧效果要优于 PE-C。如 SBS 用量为 5 份时,共混材料的冲击强度高达 44.61 kJ/m²,比改性前约提高 5 倍;但改性后 ABS/HIPS 回收料共混材料的拉伸强度降低较多。改性剂 SBS 与 PE-C 并用可以减少体系拉伸强度的损失,改性效果较好。如采用 9 份 PE-C 与 3 份 SBS 并用改性的 ABS/HIPS(70/30)共混材料的拉伸强度为 27.04 MPa,冲击强度为 32.60 kJ/m²,比改性前约提高 2.7 倍。少量的 K 树脂与 PE-C 并用也可以提高增韧改性效果,如 1 份 K 树脂与 9 份 PE-C 并用,ABS/HIPS 共混材料的冲击强度比单一采用 PE-C 改性的提高 55%。同时实验发现, K 树脂的加入可以提高共混材料的表面光亮度。

2.3 改性 ABS/HIPS 回收料共混材料的维卡软化温度

表 4 列出 HIPS、ABS 回收料及不同质量比、加入不同改性剂的 ABS/HIPS 回收料共混材料的维卡软化温度。

表 4 不同 ABS/HIPS 回收料共混材料的维卡软化温度

项 目	试样编号 ¹⁾							
	1	2	3	4	5	6	7	8
维卡软化温度/℃	98.0	99.5	98.2	98.5	97.2	96.0	96.8	97.0

注: 1) 1—ABS; 2—HIPS; 3—ABS/HIPS(80/20); 4—ABS/HIPS(70/30); 5—ABS/HIPS/PE-C(80/20/9); 6—ABS/HIPS/SBS(70/30/5); 7—ABS/HIPS/SBS/PE-C(70/30/3/9); 8—ABS/HIPS/K 树脂/PE-C(70/30/1/9)。

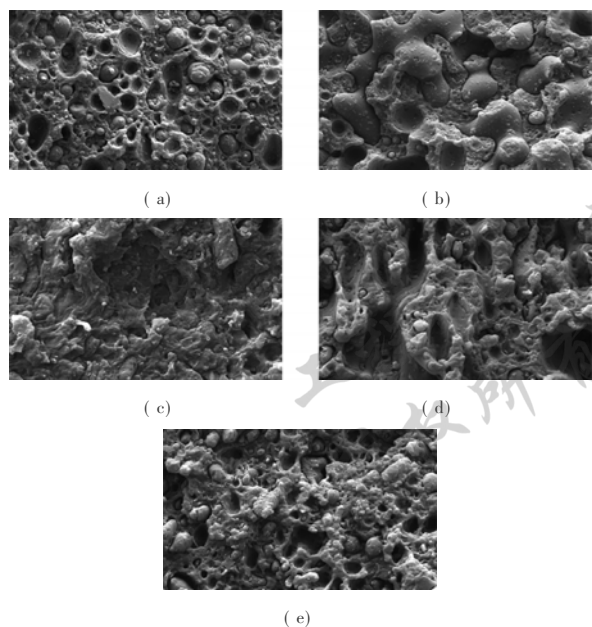
由表 4 可知, 本实验用的 ABS 和 HIPS 回收料的维卡软化温度相差不大, 其未改性共混材料的维卡软化温度介于两者的维卡软化温度之间。PE-C、SBS 和 K 树脂的引入会使 ABS/HIPS 回收料共混材料的维卡软化温度略有降低, 这是由于这 3 种改性剂自身的维卡软化温度比 ABS 回收料的维卡软化温度低, 但由于加入份数不多, 对 ABS/HIPS 回收料共混材料的耐热性影响不大。

2.4 ABS/HIPS 回收料共混材料改性前后的形态结构

图 4a 和图 4b 为质量比不同的未改性 ABS/HIPS 回收料共混材料试样冲击断面放大 3 000 倍的 SEM 照片。从图 4a、图 4b 可以清楚看到, HIPS 以大小不等的球形颗粒分散于 ABS 中, 随着 HIPS 用量的增大, 逐渐形成较大的形状不规则的团块, 断面有许多因 HIPS 颗粒脱出而留下的孔穴, 孔穴内表面光滑。对不同质量比 ABS/HIPS 回收料共混材料

的 SEM 观察结果揭示了两者共混后性能的大幅度下降主要是由于二者的相容性不好所致, HIPS 在 ABS 基体中发生团聚, 破坏了 ABS 均相结构, 加上两相的界面结合不好, 在受到冲击作用时, 体系不能有效地传递应力, 造成共混材料力学性能大幅度下降。

图 4c 为 9 份 PE-C 改性 ABS/HIPS 共混材料试样冲击断面放大 5 000 倍的 SEM 照片。与图 4a 对比可以发现, 其断面凹凸不平, 呈现韧性断裂形貌, 大的 HIPS 球形颗粒消失, 说明 PE-C 的引入提高了 HIPS 与 ABS 之间的相容性, 因此共混材料的冲击强度得到提高。



a—ABS/HIPS(80/20); b—ABS/HIPS(70/30);

c—9 份 PE-C 改性 ABS/HIPS(80/20);

d—3 份 SBS 改性 ABS/HIPS(70/30);

e—1 份 K 树脂和 9 份 PE-C 并用改性 ABS/HIPS(70/30)

图 4 几种 ABS/HIPS 回收料共混材料冲击断面的 SEM 照片

图 4d 为 3 份 SBS 改性 ABS/HIPS 共混材料试样冲击断面放大 5 000 倍的 SEM 照片。图 4e 为 9 份 PE-C 和 1 份 K 树脂改性 ABS/HIPS 共混材料试样的冲击断面放大 5 000 倍的 SEM 照片。与图 4b

对比可以发现, 大的 HIPS 团块消失, 断面有大量韧窝, 表明断裂时吸收了大量的能量, 是典型的韧性断裂形貌, 说明 SBS 或 K 树脂与 PE-C 并用对于 ABS/HIPS 共混材料都可起到良好的增容增韧作用。

3 结论

(1) PE-C 对 ABS/HIPS 回收料共混材料具有一定的增容作用, 可使共混材料在拉伸强度损失不大的情况下, 冲击强度得到较大提高。如在 ABS/HIPS 回收料(80/20)中加入 9 份 PE-C 时, 共混材料的冲击强度为 23.33 kJ/m^2 , 比改性前提高了 1.2 倍, 拉伸强度降低了 7.8%。

(2) 改性剂 SBS 与 PE-C 并用可提高对 ABS/HIPS 回收料共混材料的增韧效果。如 9 份 PE-C 与 3 份 SBS 并用改性的 ABS/HIPS(70/30) 回收料共混材料的拉伸强度为 27.04 MPa , 冲击强度为 32.60 kJ/m^2 , 比改性前约提高 2.7 倍。少量的 K 树脂与 PE-C 并用也可以提高对回收料共混材料的增韧改性效果。

(3) 用 PE-C、SBS 和 K 树脂改性 ABS/HIPS 回收料共混材料的耐热性能略有降低, 但影响不大, 共混材料加工流动性良好, 对生产工艺和设备无特殊要求, 简单易行。

参考文献

- [1] Brennan L B, Isaac D H, Arnold J C. Recycling of acrylonitrile-butadiene-styrene and high-impact polystyrene from waste computer equipment[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2002, 3(86): 572-578.
- [2] Pascoe R D. The use of selective depressants for the separation of ABS and HIPS by froth flotation[J]. Minerals Engineering, 2005, 18: 233-237.
- [3] 史铁钧, 郝文涛, 丁运生, 等. ABS/CPE 二元共混体系流变性能研究[J]. 高分子材料科学与工程, 1998, 15(3): 103-105.
- [4] 李淑杰, 慕康清, 孙海. 新型阻燃耐候 ABS 合金材料的研制[J]. 中国塑料, 2003, 17(2): 51-55.
- [5] 杨雨富, 王皖林, 宋振彪, 等. 阻燃 ABS 的流动性及 CPE 对其增韧的研究[J]. 弹性体, 2003, 13(6): 37-40.
- [6] 权英, 杨明山, 严庆, 等. 阻燃 ABS 有色工程塑料合金的制备及其性能的研究[J]. 现代化工, 2003, 23(7): 30-33.

STUDY ON MODIFICATION OF ABS/HIPS COMPOSITES

Dong Zhixian, Zhou Yanhao, Deng Shudong

(Faculty of Materials and Energy, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China)

ABSTRACT The influence of the mass ratio of ABS and HIPS on melt flowing and mechanical properties of ABS/HIPS composites was investigated. The composites (mass ratio of ABS and HIPS was 80/20 and 70/30 respectively) were investigated emphatically. Results showed that the compatibility of ABS and HIPS could be improved to different level with chlorinated polyethylene (PE-C), styrene-butadiene-styrene copolymer (SBS) and K-resin. The impact strength of ABS/HIPS (mass ratio was 70/30) was 32.60 kJ/m^2

when 9 phr PE-C and 3 phr SBS were used as modifiers, which was 2.7 times higher than that of the unmodified composite. Its tensile strength was 27.04 MPa. Rheological curves of ABS/HIPS composites with PE-C, SBS or K-resin revealed good melt flowing property and stability. Vicat temperature tests showed that the thermal properties of modified ABS/HIPS composites decreased a little. SEM photographs showed that the compatibility of the ABS/HIPS was improved.

KEYWORDS acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer, high impact polystyrene, chlorinated polyethylene, modification

低黄色指数的新型热塑性聚氨酯材料

美国陶氏化学公司推出一种名为 Pellethane 的热塑性弹性体牌号新系列。包括酯和醚牌号在内的这些新材料的开发,专门用于满足市场对低黄色指数热塑性弹性体日益增长的需求。这些牌号有不同的硬度,具有很高的透明度和耐化学性能,并且具有很高的力学性能,如高拉伸强度等。此外,它们还表现出很高的耐刮擦性能和良好的加工性能。它们广泛适用于汽车、消费品、包装和电线电缆等应用领域。

(中聚)

LG MMA 公司提前投产新建甲基丙烯酸甲酯装置

韩国 LG MMA 公司已开始运行其新建甲基丙烯酸甲酯装置,提前投入生产。新建装置位于韩国丽水,使 LG MMA 公司可以增加 8 万 t/a 甲基丙烯酸甲酯供应能力。LG MMA 公司在丽水还有两套甲基丙烯酸甲酯装置,两套产能 10 万 t/a。甲基丙烯酸甲酯是制作透明塑料聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 的单体,而甲基叔丁基醚是制造 PMMA 的另一个关键原料。LG MMA 公司是韩国 LG 化学和日本住友化学组建的一家合资企业。

(芳)

节能特性优越的塑料建材将成产业投资新热点

从 2007 年 12 月 1 日起,我国开始实施新的《外商投资产业指导目录》。新《目录》将以塑代钢、以塑代木等多个塑料建材项目列为外商投资鼓励类项目。现代建筑要求建筑材料向轻质、高强度、多功能和预制装配化方向发展,而塑料建材符合这一要求。在当前国际石油价格不断冲高、国家产业政策和出口政策连续调整的压力下,塑料建材以其卓越的节能特性必将成为产业投资新热点。

中国塑料加工工业协会的统计显示,“十五”期间,各种建筑塑料管和塑料门窗的全国市场总供给量约 100 万 t/a,平均市场占有率分别达到 45% 和 20%,加上高分子防水材料、装饰装修材料、保温材料及其它建筑用塑料制品,总量超过 400 万 t/a。近年来,国际原油价格持续走高,原料成本大幅增加,给塑料加工业带来了极大冲击。一方面,企业要承接上游带来的成本转嫁压力;另一方面,企业的主导产品竞争激烈,难以进一步转移成本,需要寻找新的突破口。而按照国家“十一五”规划,未来 5 年内,我国建筑节能要达到 1.01 亿 t 标准煤,节能建筑总面积将超过 21.6 亿 m²,其中新建建筑 16 亿 m²、改造现有建筑 5.6 亿 m²。这部分节能材料和技术的未来市场容量可达数万亿元,为节能环保型塑料建材发展提供了巨大空间。

目前,塑料建材以其卓越的节能特性已成为我国塑料行业的第二大支柱产业,年均增速超过 15%。全国塑料管材

年出口额已达 1.4 亿美元,占全行业出口总额的 40% 以上。其中,塑料型材、管材是塑料建材中最成熟的品种,产能稳定增长,并成为应用最好的塑料建材品种。目前,全国 30% 以上的地区采用了新型塑料管材,在一些省市的应用率甚至高达 90%。在东三省、内蒙古等地,40% 以上的新建住宅都使用了塑料门窗,而青岛、大连则达到 80% 以上。

尽管塑料建材近两年在我国的发展势不可挡,但由于塑料与传统材料不同,其技术更新速度较快,不断出现的新技术、新材料、新工艺使国内塑料加工业应接不暇,新的需求给塑料建材生产企业提出了越来越高的要求。目前,我国塑料建材行业整体技术水平还有待进一步提升,相关企业应将目光瞄准高技术含量、高附加值产品的生产和开发。

新的《外商投资产业指导目录》的实施,将促进塑料产业结构调整,推动企业生产节能环保产品,鼓励新技术、新工艺、新材料的引进和应用,避免急功近利及重复建设等短视行为,使我国塑料行业能够向规模化、规范化、健康发展。随着塑料建材品种逐步系列化、配套化和推广应用力度加大,预计今后 5~10 a,塑料建材必将成为新的消费热点并得到快速发展。

(中色)

Honeywell 公司开发出可提高 PVC 材料

挤出效率的润滑剂

Honeywell Specialty Materials 公司将应用于 PVC 挤出材料的 Rheochem 牌高性能专业润滑剂从 4 种标准配方拓展到了 10 种。该举措是为适应强劲的消费需求,可满足 PVC 生产商更广泛的需求。该公司会继续根据消费者需求修改配方。Rheochem 润滑剂主要用于提高 PVC 门窗框架、栅栏、管道以及乙烯基壁板等方面生产效率。该产品既可以用于现有的锡稳定剂体系。也用于新兴的 Ca/Zn 稳定剂体系。目前这些新产品正处于专利审查阶段。该润滑剂可提高 PVC 材料的挤出效率,降低 PVC 部件熔融挤出温度、减少氧化和变色、减少材料表面产生龟裂、降低维护性关机频率、降低动力消耗以及减少废品率等。

(工程塑料)

透明 PP 专用料生产新技术通过鉴定

九江石化公司开发的透明聚丙烯专用料以均聚聚丙烯为主要原料,该产品生产工艺简单,成本低,可替代同类进口产品。经聚丙烯有关专家根据新技术及成果的鉴定办法和有关规定,对透明聚丙烯专用料生产新技术的生产工艺、产品性能、经济效益和产品推广应用前景进行了严格的评审鉴定,专家一致认为产品的透明性、耐热性达到了同类产品国内先进水平,其耐辐射性能则打破了目前国内传统的耐紫外线和电磁波辐射,达到国内领先水平。

(石化信息)