

文章编号:1674-2869(2013)09-0059-05

纳米碳酸钙对回收丙烯腈-丁二烯-苯乙烯 共聚物性能的影响

张富青¹, 陈晓霞¹, 袁 军¹, 江学良^{2*}

(1. 武汉工程大学绿色化工过程省部共建教育部重点实验室, 湖北 武汉 430074;

2. 武汉工程大学材料科学与工程学院, 湖北 武汉 430074)

摘 要:利用熔融共混方法制备出纳米碳酸钙/回收丙烯腈-丁二烯-苯乙烯复合材料, 采用偶联剂对纳米碳酸钙表面改性, 或加入增容剂马来酸酐接枝(丙烯腈/苯乙烯)共聚物(AS-g-MAH), 得到力学性能较好的纳米碳酸钙/回收丙烯腈-丁二烯-苯乙烯复合材料. 研究了纳米碳酸钙含量、偶联剂、增容剂 AS-g-MAH 对回收丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)力学性能的影响. 实验结果表明: 与新料 ABS 相比, 回收的 ABS 性能有所下降. 纳米碳酸钙含量为 ABS 质量的 2%, 硅烷偶联剂含量为纳米碳酸钙质量的 5%, 或增容剂 AS-g-MAH 为纳米碳酸钙质量的 2% 时, 回收 ABS 的力学性能最佳. 扫描电镜显示加入增容剂 AS-g-MAH 后, 纳米碳酸钙粒子能均匀混合在回收 ABS 中, 且粒径分布较窄, 分散性好; 无增容剂时有纳米碳酸钙团聚粒子出现.

关键词:回收丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物; 纳米碳酸钙; 性能; 改性; 增容

中图分类号: TQ325

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.1674-2869.2013.09.0012

0 引 言

丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS 树脂)是一种可回收的热塑性树脂. ABS 塑料产品在使用过程中, 受服役环境的影响, 在一定程度上有所老化, 并且在回收过程中粉碎、挤出造粒、注塑成型等工艺过程还会进一步加速其老化, 因此回收的 ABS 的力学性能下降幅度较大, 限制了应用^[1]. 因此, 有必要采取措施对回收 ABS 进行改性, 增强其冲击强度和韧性, 以恢复其综合性能.

近几年来, 使用纳米 CaCO_3 粒子改性聚合物成为研究热点^[2-5]. 张雪琴等^[6]研究了纳米 CaCO_3 复合微粒对 ABS 性能的影响, 发现在 ABS 基体中添加纳米 CaCO_3 复合微粒, 一定范围内可提高塑料的冲击强度. 于建^[7]等研究了聚丙烯(PP)/ CaCO_3 复合体系的力学性能及其影响因素, 发现铝酸酯或烷基羧酸盐偶联剂可以和 CaCO_3 发生某种物理化学作用, 被牢固地链接在 CaCO_3 表面上, 改善 CaCO_3 与 PP 基体之间的相容性. 陈可娟等^[8]对马来酸酐接枝(丙烯腈/苯乙烯)共聚物(AS-g-MAH)增容聚碳酸酯(PC)/ABS 合金进行了研究, 发现 AS-g-MAH 用量为 4-5 份时合金的

综合性能最优.

本工作利用熔融共混方法制备出纳米碳酸钙/回收 ABS($\text{nano-CaCO}_3/\text{R-ABS}$)复合材料. 研究了纳米 CaCO_3 、偶联剂、相容剂用量对回收 ABS 性能的影响, 以期获得最佳比例, 使回收的 ABS 可直接用于生产制品.

1 实验部分

1.1 实验原料

纳米 CaCO_3 , 粒径 ≤ 80 nm, 市售工业品;
纯 ABS 树脂, 757, 台湾奇美;
ABS 回收料, 电器外壳, 市售;
KH-550, 分析纯, 武汉市洪山区华昌应用技术研究所;
四氢呋喃, 分析纯, 南京化学试剂有限公司.

1.2 实验仪器与设备

同向平行啮合双螺杆共混挤出机, SHJ-36, 南京诚盟化机械有限公司;
四缸全液压螺杆注塑机, JPH-50, 广东泓利机械有限公司;
冲击实验机, XJU-22, 承德实验机有限责任公司;

收稿日期: 2013-08-28

基金项目: 湖北省自然科学基金项目(2011CBD220); 武汉工程大学研究生创社基金项目

作者简介: 张富青(1975-), 女, 湖北襄樊人, 讲师, 硕士. 研究方向: 功能高分子材料.

* 通讯联系人: 江学良, 男, 博士, 副教授. 研究方向: 功能高分子材料.

电子拉力机,WDW-20,深圳凯强利机械有限公司.

扫描电子显微镜,Hitachi S-2150,日本精工.

1.3 生产工艺

将适量硅烷偶联剂 KH-550 溶于四氢呋喃中,搅拌均匀,再将适量的纳米 CaCO_3 加入混合溶液中,快速搅拌,均匀混合后,将处理好的 CaCO_3 在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 电热鼓风箱中干燥 30 min,待用.

将干燥好的纳米 CaCO_3 ,和回收 ABS 按一定比例混合均匀后,利用双螺杆挤出机(螺杆长径比为 34:1)挤出,加热段温度 $230\sim 250\text{ }^\circ\text{C}$,机头温度 $245\text{ }^\circ\text{C}$,螺杆转速 150 r/min. 经切粒,干燥后,将所得粒料加入注塑机中注塑成型,注塑温度为 $240\text{ }^\circ\text{C}$. 得到标准样条,进行性能测试.

1.4 性能测试

拉伸性能按 GB/T 1040-92 测试.

冲击性能按 GB/T 2189-2007 测试.

采用扫描电子显微镜 (SEM) 对复合材料的冲击断口进行形貌观察.

2 结果与讨论

2.1 原材料分析

经过溶剂溶解再析出所回收的 ABS,测试其与新料 ABS 的性能. 所得结果如表 1, 从中看出, 与新料 ABS 相比, 回收的 ABS 性能有所下降, 热变形温度也降低.

表 1 回收 ABS 与新料 ABS 的性能比较

Table 1 Performance comparison of recycled ABS and ABS

项目	回收 ABS	ABS
拉伸强度/MPa	37.9	43.7
冲击强度/(kJ/m^2)	6.28	13.14
热变形温度/ $^\circ\text{C}$	70.0	85.0

2.2 纳米 CaCO_3 粒子对回收 ABS 性能的影响

图 1 是纳米 CaCO_3 用量对 R-ABS 拉伸强度和冲击强度的影响,从图中可以看出,加入纳米 CaCO_3 后,回收 ABS 的冲击强度和拉伸强度先升后降. 表明纳米 CaCO_3 对回收 ABS 有明显的增韧、增强效果. 而进一步增加纳米 CaCO_3 的用量时,由于纳米 CaCO_3 粒子比表面积大,易发生团聚,团聚粒子在复合材料中成为应力集中点,使复合材料的强度和韧性随之降低^[9]. 综合考虑,纳米 CaCO_3 的用量为回收 ABS 的 2% 为宜.

2.3 偶联剂用量对 nano- CaCO_3 /R-ABS 复合材料性能影响

图 2 是偶联剂用量对 nano- CaCO_3 /R-ABS 复

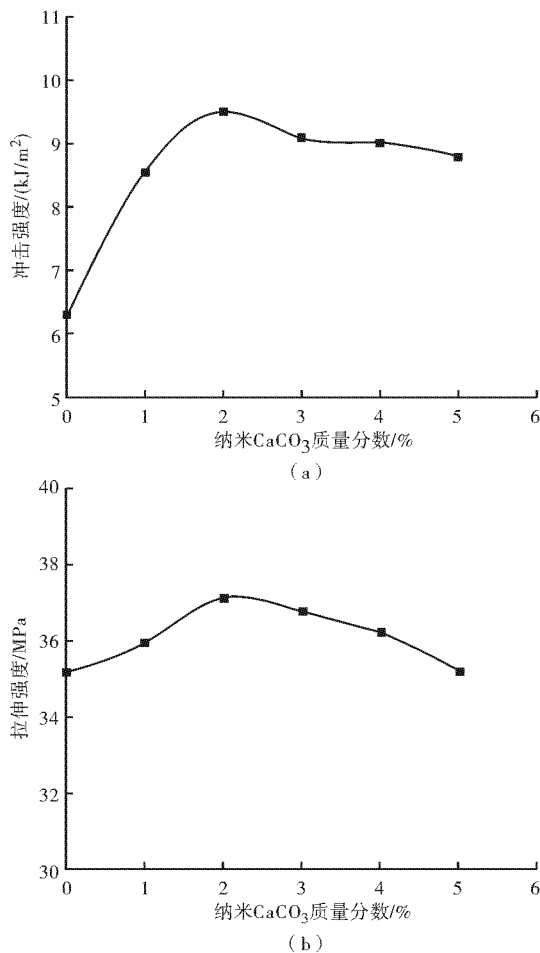


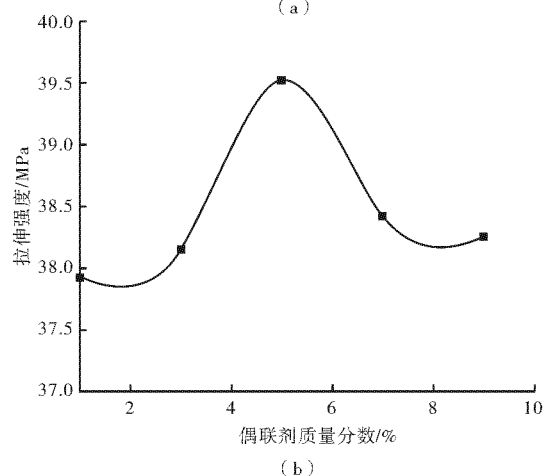
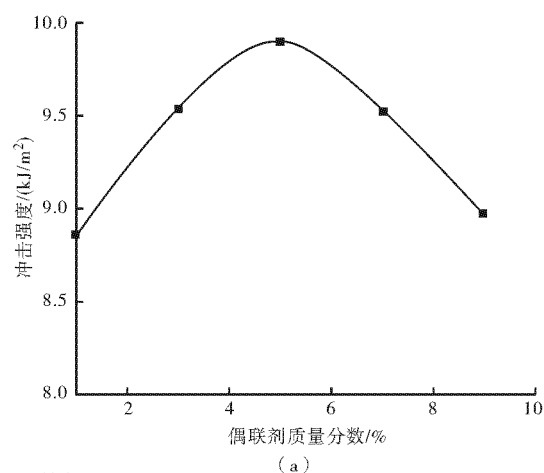
图 1 纳米 CaCO_3 用量对 R-ABS 冲击强度 (a) 和拉伸强度 (b) 的影响

Fig. 1 Effect of the content of nano- CaCO_3 on tensile strength and impact strength of R-ABS

合材料(nano- CaCO_3 质量分数为 2%)冲击强度和拉伸强度的影响. 可以看出经偶联剂处理的 nano- CaCO_3 对 R-ABS 的力学性能有一定的提高, 偶联剂加入量为 nano- CaCO_3 质量的 5% 时表面处理效果最好. 这是由于偶联剂的加入使 nano- CaCO_3 表面由亲水性变为亲油性, 粒子积聚倾向减小, 改善与 ABS 树脂浸润、亲和, 在 R-ABS 中的分散更均匀, 两者更好的互容. 而当偶联剂用量超过 5% 后, 材料的性能又下降. 这说明偶联剂用量有一最佳值, 过量的偶联剂降低 nano- CaCO_3 与 R-ABS 的界面作用, 从而降低复合材料的强度^[10].

2.4 增容剂 AS-g-MAH 用量对纳米 CaCO_3 /R-ABS 复合材料

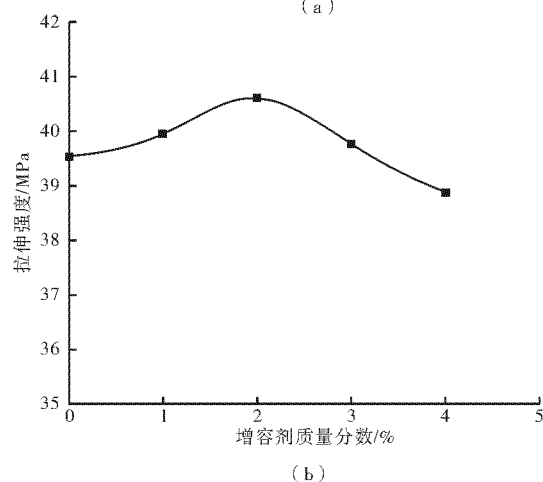
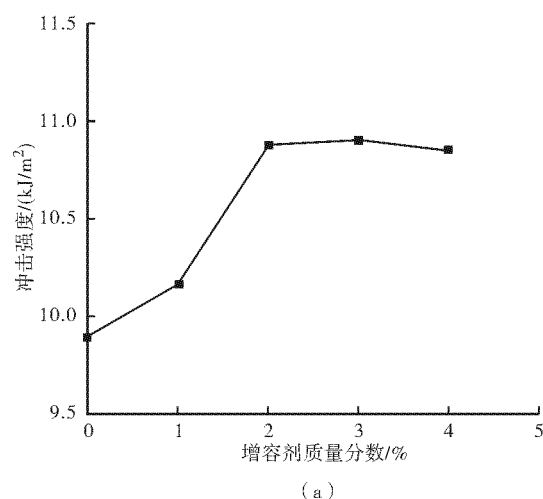
图 3 是增容剂 AS-g-MAH 用量对纳米 CaCO_3 /R-ABS 复合材料冲击强度和拉伸强度的影响. 在复合材料中加入 AS-g-MAH 后, AS-g-MAH 对 CaCO_3 填充的 ABS 复合物的缺口冲击强度和拉伸强度均有增强作用. AS-g-MAH 与 CaCO_3 之间存在化学键合, 有反应性增容作用.

图2 偶联剂用量对 nano-CaCO₃/R-ABS

复合材料冲击强度(a)和拉伸强度(b)的影响

Fig.2 Effect of the content of coupling agent on tensile strength and impact strength of nano- CaCO₃/R-ABS

AS-g-MAH 在填料和 ABS 之间还起到了界面活性剂的作用^[11-12],使填料和 ABS 之间的相容性得到了提高.当 AS-g-MAH 的质量为纳米 CaCO₃ 质量的 2% 时,复合体系的拉伸强度和冲击强度较好,当 AS-g-MAH 的质量大于纳米 CaCO₃ 质量的 2%,复合材料的拉伸强度有所降低.这说明过多 AS-g-MAH,会降低填料和 ABS 之间界面作用,

图3 增容剂用量对 CaCO₃/R-ABS

复合材料冲击强度(a)和拉伸强度(b)的影响

Fig.3 Effect of the content of solubilizers on tensile strength and impact strength of nano-CaCO₃/R-ABS

导致拉伸强度降低.

2.5 形貌观察

为了考察 AS-g-MAH 对回收 ABS/纳米 CaCO₃ 复合体系微观结构的影响,对其进行扫描电镜观察(如图 4 所示).

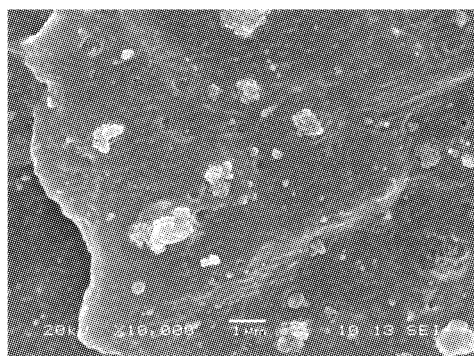
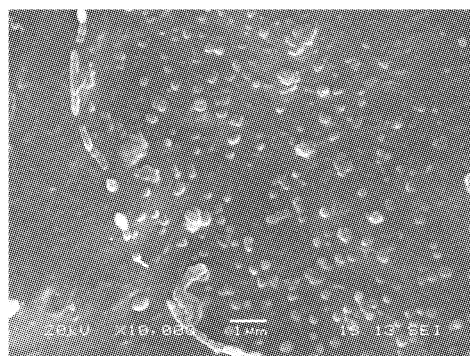
(a) CaCO₃/R-ABS/AS-g-MAH=5/100/0.1(b) CaCO₃/R-ABS/AS-g-MAH=5/100/0图4 CaCO₃/R-ABS/AS-g-MAH 复合材料的 SEM

Fig.4 SEM micrographs of CaCO₃/R-ABS/AS-g-MAH composites

加入增容剂 AS-g-MAH 后, nano-CaCO₃ 粒子能均匀混合在 R-ABS 中, 且粒径分布较窄, 分散性好. 无增容剂时有 nano-CaCO₃ 团聚粒子出现. 故 AS-g-MAH 能使纳米 CaCO₃ 粒子在复合体系中均匀混合, 使材料的力学性能有很大提高.

3 结 语

当纳米碳酸钙含量为回收 ABS 质量的 2%, 硅烷偶联剂含量为纳米碳酸钙质量的 5%, 或增容剂 AS-g-MAH 为纳米碳酸钙质量的 2% 时, 回收 ABS 的力学性能较好.

致谢:

本文研究内容得到湖北省科技厅和武汉工程大学资金资助, 在此表示感谢!

参考文献:

- [1] 赵国威, 杜雪. 试论 ABS 树脂技术发展趋势[J]. 工业技术, 2011, 100(14): 21-22.
Zhao Guowei, Du Xue. Try to Talk about the Development Trend of ABS Resin Technology[J]. Industrial Technology, 2011, 100(14): 21-22.
- [2] 陆德荣, 何春霞. 纳米复合材料微观结构研究进展[J]. 工程塑料应用, 2008, 36(11): 81-83.
Lu Derong, He Chunxia. Development of Microscopic Study Cture Research on Nano-Composite [J]. Engineering Plastics Application, 2008, 36(11): 81-83.
- [3] 林志丹, 黄珍珍, 张宇, 等. PP/改性纳米 CaCO₃ 复合材料力学性能与断裂形态研究[J]. 工程塑料应用, 2003, 31(9): 7-11.
Lin Zhidan, Huang Zhenzhen, Zhang Yu, et al. Study on the Mechanical Properties and Fracture Morphology of PP/Nano-CaCO₃ Composites Modified with Reactive Monomer[J]. Engineering Plastics Application, 2003, 31(9): 7-11.
- [4] 刘洋. 无机纳米粒子改性聚合物研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2005.
Liu Yang. The Study on Inorganic Nanoparticles Modified Polymers[D]. Bei Jing: Beijing University of Chemical Technology, 2005.
- [5] 王旭, 黄锐. PP/纳米级 CaCO₃ 复合材料性能研究[J]. 中国塑料, 1999, 13(10): 22-25.
Wang Xu, Huang Rui. Study on Nano-CaCO₃ Reinforced Polypropylene[J]. China Plastics, 1999, 13(10): 22-25.
- [6] 张雪琴, 毋伟, 曾晓飞, 等. 纳米 CaCO₃ 复合微粒对 ABS 性能的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2006, 22(1): 87-88.
Zhang Xueqin, Wu Wei, Zeng Xiaofei, et al. Study on the Effect of Nano-CaCO₃ Composite Particle to ABS [J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2006, 22(1): 87-88.
- [7] 于建, 毛宇, 原栋, 等. PP/CaCO₃ 复合体系的力学性能及其影响因素[J]. 中国塑料, 1999, 13(9): 52-57.
Yu Jian, Mao Yu, Yuan Dong, et al. Mechanical Properties of PP/CaCO₃ Composite System and Their Affecting Factors[J]. China Plastics, 1999, 13(9): 52-57.
- [8] 陈可娟, 于淼邈. AS-g-MAH 增容 PC/ABS 合金的研究及应用[J]. 工程塑料应用, 2008, 36(3): 49-52.
Chen Kejuan, Yu Miaomiao. Study on AS-g-MAH Modified PC/ABS Alloy and its Application [J]. Engineering Plastics Application, 2008, 36(3): 49-52.
- [9] 赫连青军, 孙广平, 刘畅, 等. 纳米 CaCO₃ 对通用塑料增韧增强的研究进展[J]. 材料导报, 2005, 2(2): 109-112.
HELIAN Qingjun, Sun Guangping, Liu Chang, et al. Research Progress of Toughening Available Plastics with Nano-CaCO₃[J]. Materials Review, 2005, 2(2): 109-112.
- [10] Song J R, Shen Z G, Chen J F, et al. Study on the Microstructure and Mechanical Properties of Nano-CaCO₃-ABS Composite [J]. Polym Mater Sci & Eng, 2004, 20(3): 126-128.
- [11] Fang Q Z, Wang T J, Li H M. Overload Effect on the Fatigue Crack Propagation of Pc/ABS Alloy [J]. Polymer, 2007, 4(22): 6691-6706.
- [12] Jiang L, Lam Y C, Tam K C. Strengthening ABS with Nano-sized and Micro-sized Calcium Carbonate [J]. Polymer, 2005, 23(1): 67-69.

Effect of nano calcium carbonate on mechanical properties of recycled acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer

ZHANG Fu-qing¹, Chen Xiao-xia¹, Yuan Jun¹, JIANG Xue-liang²

(1. Key Laboratory for Green Chemical Process of Ministry of Education, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China;

2. School of Material Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: The nano calcium carbonate/recycled acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer composites were prepared by the melt blending, and they have better mechanical properties after the surface of nano calcium carbonate was modified by the coupling agent, or compatibilizer maleic anhydride grafted acrylonitrile styrene copolymer (AS-g-MAH) was added. Effects of the content of nano calcium, coupling agent, compatibilizer AS-g-MAH on the mechanical properties of recycled acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) were studied. Experimental results show that the performance of recycled ABS decreases compared with the new ABS materials; recycled ABS has optimal mechanical properties as the content of nano calcium is 2% of ABS quality, the content of silane coupling agent and AS-g-MAH is 5% and 2% of nano calcium quality. Scanning electron microscopy shows that the addition of compatibilizer AS-g-MAH, nano calcium particles can be uniformly mixed in recycled ABS, and have narrow particle size distribution and good dispersion; nano calcium particles appear aggregation without the compatibilizer AS-g-MAH.

Key words: recycled acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer; nano calcium carbonate; property; modification; compatibility

本文编辑:龚晓宁