

(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101016401 B

(45) 授权公告日 2010.05.26

(21) 申请号 200710067412.7

C08K 3/00(2006.01)

(22) 申请日 2007.03.02

(56) 对比文件

(73) 专利权人 浙江大学

US 2003/0073771 A1, 2003.04.17, 权利要求书.

地址 310027 浙江省杭州市西湖区浙大路
38 号

CN 1699469 A, 2005.11.23, 权利要求书.

(72) 发明人 雷华 方仕江

CN 1500833 A, 2004.06.02, 权利要求书.

(74) 专利代理机构 杭州天勤知识产权代理有限公司 33224

CN 1609141 A, 2005.04.27, 权利要求 1-6.

代理人 胡红娟

CN 1472248 A, 2004.02.04, 权利要求 1-7,
说明书第 1 页倒数 1 行 - 第 2 页倒数 1 行.

(51) Int. Cl.

审查员 叶楠

C08L 55/02(2006.01)

C08K 5/524(2006.01)

B29C 45/00(2006.01)

C08L 33/12(2006.01)

C08L 23/28(2006.01)

C08L 9/06(2006.01)

C08L 9/02(2006.01)

C08L 23/16(2006.01)

C08L 53/02(2006.01)

C08K 5/09(2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 9 页

(54) 发明名称

一种基于回收 ABS 的注塑组合物

(57) 摘要

本发明公开了一种性能提升、具有持效性的基于回收 ABS 的注塑组合物。重量百分比组成为：回收 ABS :50 ~ 95% ;弹性体增韧剂 :5 ~ 40% ;过氧化物分解剂 :0.1% ~ 0.5% ;复合光稳定剂 :0.1% ~ 0.5% ;抗氧剂 :0.1% ~ 0.5% ;无机纳米粒子 :1% ~ 10% ;相容剂 :1% ~ 5% ;其中相容剂的重量百分比以无机纳米粒子的重量为基准。本发明注塑组合物不仅可以改善 rABS 的力学性能，并使 rABS 具有持效性，使 rABS 可以应用于注塑产品中，降低了成本，同时也降低了环境污染。

1. 一种基于回收 ABS 的注塑组合物,其特征在于:重量百分比组成为:

回收 ABS : 50 ~ 89.5%

弹性体增韧剂 : 5 ~ 40%

过氧化物分解剂 : 0.1% ~ 0.5%

复合光稳定剂 : 0.1% ~ 0.5%

抗氧剂 : 0.1% ~ 0.5%

无机纳米粒子 : 1% ~ 10%

以无机纳米粒子的重量计,加入相容剂 1% ~ 5%;

其中,所述的过氧化物分解剂为受阻胺类过氧化物分解剂;所述的复合光稳定剂为光屏蔽剂、紫外光吸收剂、猝灭剂或自由基终止剂中的一种或几种;所述的相容剂为是硬脂酸、铝酸酯、钛酸酯、有机硅、ABS 接枝马来酸酐或聚烯烃弹性体接枝马来酸酐中的一种或几种;纳米粒子的粒径为 20 ~ 80 纳米。

2. 根据权利要求 1 所述的注塑组合物,其特征在于:重量百分比组成为:

回收 ABS : 80 ~ 86.5%

弹性体增韧剂 : 10% ~ 15%

过氧化物分解剂 : 0.1% ~ 0.5%

复合光稳定剂 : 0.2%

抗氧剂 : 0.1% ~ 0.5%

无机纳米粒子 : 2% ~ 5%

以无机纳米粒子的重量计,加入相容剂 2%;

其中,所述的过氧化物分解剂为受阻胺类过氧化物分解剂;所述的复合光稳定剂为光屏蔽剂、紫外光吸收剂、猝灭剂或自由基终止剂中的一种或几种;所述的相容剂为是硬脂酸、铝酸酯、钛酸酯、有机硅、ABS 接枝马来酸酐或聚烯烃弹性体接枝马来酸酐中的一种或几种;纳米粒子的粒径为 20 ~ 80 纳米。

3. 根据权利要求 1 所述的注塑组合物,其特征在于:所述的弹性体增韧剂为甲基丙烯酸甲酯 - 丁二烯 - 苯乙烯三元共聚物、氯化聚乙烯、丁苯橡胶、丁腈橡胶、聚烯烃弹性体、三元乙丙胶、乙丙橡胶、丁苯胶接枝苯乙烯丙烯腈共聚物、ABS 高胶粉、苯乙烯 - 丁二烯 - 苯乙烯嵌段共聚物或氢化苯乙烯 - 丁二烯 - 苯乙烯嵌段共聚物中的一种或几种。

4. 根据权利要求 1 所述的注塑组合物,其特征在于:所述的弹性体增韧剂为丁苯橡胶、丁腈橡胶、苯乙烯 - 丁二烯 - 苯乙烯嵌段共聚物、氢化苯乙烯 - 丁二烯 - 苯乙烯嵌段共聚物、ABS 高胶粉或丁苯胶接枝苯乙烯丙烯腈共聚物。

5. 根据权利要求 1 所述的注塑组合物,其特征在于:所述的弹性体增韧剂为丁腈橡胶、ABS 高胶粉或丁苯胶接枝苯乙烯丙烯腈共聚物。

6. 根据权利要求 1 所述的注塑组合物,其特征在于:所述的无机纳米粒子为纳米碳酸钙、纳米二氧化硅、纳米氧化钛或纳米氧化锌。

7. 根据权利要求 1 所述的注塑组合物,其特征在于:所述的抗氧剂为受阻酚类抗氧剂或受阻酚类抗氧剂与亚磷酸酯类抗氧剂的复配物。

一种基于回收 ABS 的注塑组合物

技术领域

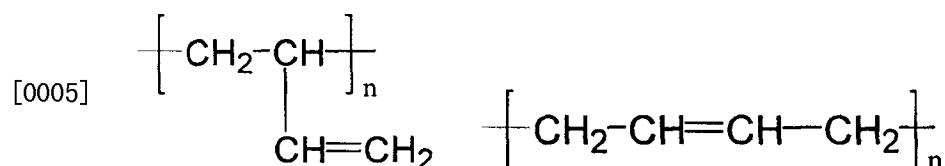
[0001] 本发明涉及一种基于回收 ABS(RecycledABS, 简称 rABS) 的注塑组合物及其制备工艺。

背景技术

[0002] ABS 树脂是丙烯腈 (Acrylonitrile)、丁二烯 (Butadiene)、苯乙烯 (Styrene) 三种成分组成的耐冲击性热塑性树脂的总称, 也称 ABS 聚合物和 ABS 三元共聚物。ABS 树脂兼具了三种组分的优点, 其中苯乙烯组分提供了良好的加工性能, 丙烯腈组分贡献了树脂的强度和耐化学品特性, 而丁二烯组分则为树脂带来了良好的冲击性能。当然, ABS 树脂不是三成分的简单共聚体, 而是 AS 树脂连续相内有 PB 等橡胶状聚合物微分散的二相不均匀结构共混物, 由于 SAN 接枝到了弹性体的链上, PB 和 SAN 之间具有一定的相容性, 材料才能发挥三组分的优点。在性能上, ABS 树脂由于丙烯腈上的腈基有很强的极性, 会相互聚集从而将 ABS 分子链紧密结合在一起, ABS 强度很高, 密度小, 同时, 具有橡胶性能的聚丁二烯使 ABS 具有良好的韧性。因此 ABS 树脂用途广泛, 主要用于汽车、飞机零件、机电外壳、空调机、电冰箱内衬、打字机、照相机壳, 电视机壳、安全帽、天线放大器、车灯以及板、管、棒等, 其中电器制品占 40%。

[0003] ABS 在终端消费产品中广泛使用, 相应地也存在大量可以回收的 ABS 树脂, 随着石油价格的高涨和对环境的重视, ABS 树脂的回收利用受到关注, 大量的 ABS 制品生产商都希望利用回收 ABS 来降低成本。然而, 对于回收 ABS 来说, 其力学性能大大低于 ABS 新鲜原料 (缺乏韧性, 或者抗冲击性能不足, 强度降低等) 是最大的问题。要探究如何提升 rABS 的力学性能, 则需要了解 rABS 力学性能降低的原因。根据已有研究显示, rABS 力学性能的降低主要归因于 ABS 制品在使用过程中受到的光老化作用。在这个光老化过程中, ABS 结构中哪些发生了变化, 而这些变化是如何影响 ABS 材料的力学性能, 这是找到提升 rABS 力学性能的关键。

[0004] ABS 树脂的分子结构中聚丁二烯链段保留有如式 1 所示的双键结构, 这种双键结构很容易受到太阳光中紫外光的进攻而发生光化学反应。而分子结构中苯乙烯链段和丙烯腈链段则保持了相对稳定。



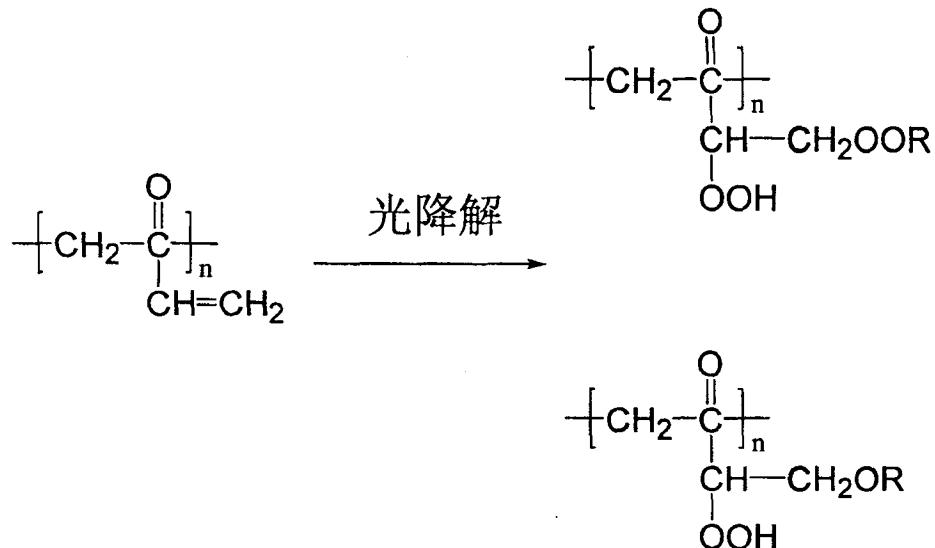
[0006] a, 1,2- 烯丙结构 b, 顺, 反 -1,4 结构

[0007] 式 1 :ABS 树脂中的双键结构

[0008] 式 2 中示出了聚丁二烯链段在光老化过程中的发生了双键被饱和, 从而形成链段的交联, 使得橡胶相消失, 这将降低 ABS 树脂抗冲击性能; 式 3 示出了链段的断裂, 使得聚合物的分子量下降而分布变窄, 表现为材料的弹性模量和拉伸强度降低, 热变形温度降低;

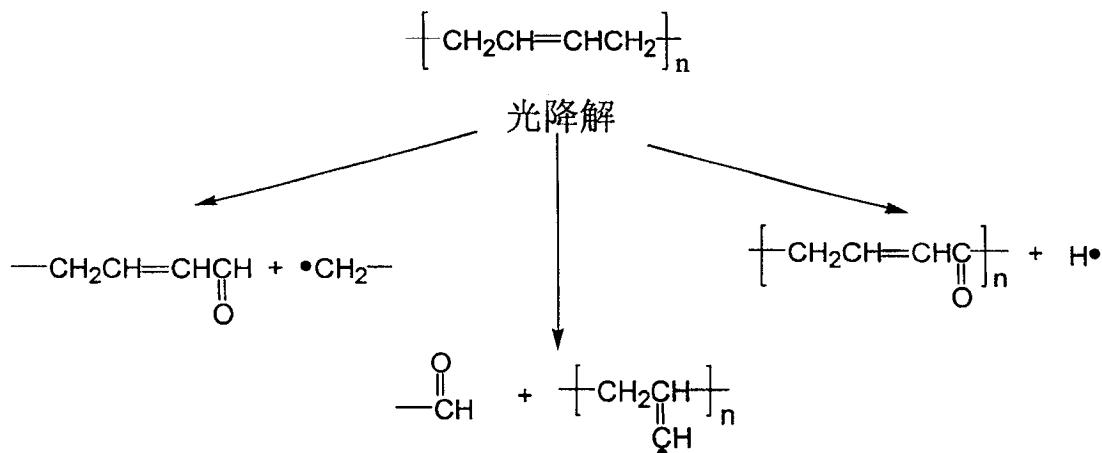
式 4 示出了接枝链段的破坏,使得橡胶相和树脂相的相容性降低,出现相分离,这将使材料的性能彻底恶化。此外,从光降解过程中可以看到,ABS 发生光化学反应生成了大量的新物质,如醛、酮及过氧化物,而羰基结构的出现导致了 ABS 的黄变,过氧化物是对紫外线敏感物质,它的存在将进一步加剧 ABS 的光老化及性能的丧失。

[0009]



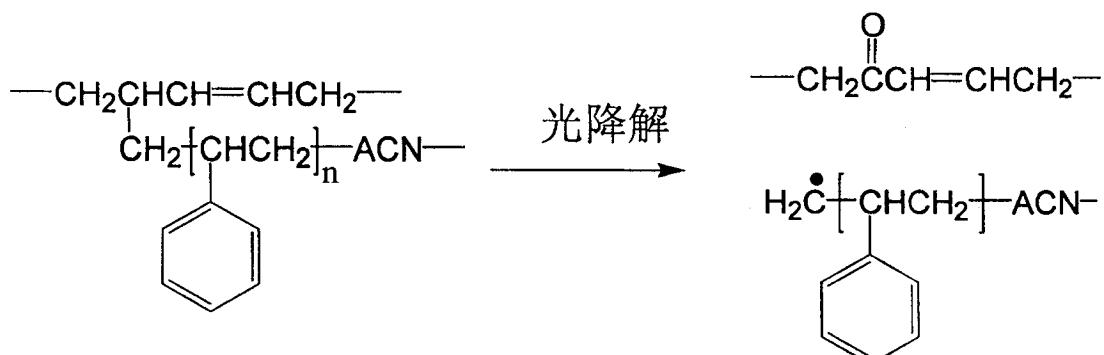
[0010] 式 2 :光降解过程中发生的双键被饱和

[0011]



[0012] 式 3 :光降解过程中发生的分子链断裂

[0013]



[0014] 式 4 :光降解导致的接枝链的破坏

[0015] 因此, rABS 力学性能的降低是丁二烯链段的光老化所致, 导致橡胶相的损失, 分子量的降低和相分离, 从而引起力学性能的降低。相关文献提出了对 rABS 的增韧方法:

[0016] 汪济奎等人在文章“ABS 回收料的性能研究”(《上海塑料》, 2005, Vol. 9, No. 3 : 16-19) 中提出在 rABS 中添加特殊增韧剂可以提高 rABS 的抗冲击性能, 但未指明用何种增韧剂。

[0017] 公开号为 CN1646280 的专利文献中, 公开了通过添加新鲜的 ABS 原料来恢复 rABS 的物理性能的方法, 这种方法只能算是部分循环利用 rABS, 对于 rABS 本身来说并没有改变, 而且是以牺牲新鲜 ABS 的性能来实现的, 新鲜 ABS 的添加量也较大, 性能提升与新料的添加量有关。

[0018] 前述这些文献中只是针对 rABS 的韧性不足提出了一些增韧的手段, 并没有阐明 rABS 性能降低的机理, 因此具有局限性。增韧的同时忽略了强度和模量的影响, 而且都没考虑 rABS 中存在的过氧化物对树脂性能的持久性的影响以及对热变形温度等的考虑。

发明内容

[0019] 本发明提供一种性能提升、具有持效性的基于回收 ABS 的注塑组合物。

[0020] 一种基于回收 ABS 的注塑组合物, 重量百分比组成为:

[0021] 回收 ABS : 50 ~ 95%

[0022] 弹性体增韧剂 : 5 ~ 40%

[0023] 过氧化物分解剂 : 0.1% ~ 0.5%

[0024] 复合光稳定剂 : 0.1% ~ 0.5%

[0025] 抗氧剂 : 0.1% ~ 0.5%

[0026] 无机纳米粒子 : 1% ~ 10%

[0027] 相容剂 : 1% ~ 5%

[0028] 以无机纳米粒子的重量计, 加入相容剂 1% ~ 5%。即相容剂的重量是无机纳米粒子重量的 1% ~ 5%。

[0029] 所述的回收 ABS 可以是 ABS 聚合工厂的不合格品, 注塑过程中的下脚料、水口料、废品等, 也可以是各类超期使用的制品回收的 ABS 单一组成料, 如汽车配件、电器外壳、冰箱内胆及工具等。回收 ABS 的用量优选 80 ~ 90%。

[0030] 所述的弹性体增韧剂为 MBS(甲基丙烯酸甲酯、丁二烯、苯乙烯三元共聚物)、CPE(氯化聚乙烯)、丁苯橡胶、丁腈橡胶、POE(聚烯烃弹性体)、EPDM(三元乙丙胶)、EPR(乙丙橡胶)、SBR 接枝 SAN(丁苯胶接枝苯乙烯丙烯腈共聚物)、ABS 高胶粉、SBS(苯乙烯 - 丁二烯 - 苯乙烯嵌段共聚物)或 SEBS(氢化 SBS)中的一种或几种。从与 rABS 相容性及不降低材料拉伸强度上优选使用丁苯橡胶、丁腈橡胶、SBS、SEBS、ABS 高胶粉或 SBR 接枝 SAN 弹性体, 最优选丁腈橡胶、ABS 高胶粉或 SBR 接枝 SAN。

[0031] 所述的无机纳米粒子为纳米碳酸钙、纳米二氧化硅、纳米氧化钛或纳米氧化锌, 纳米粒子的粒径在 100 纳米以下, 通常在 20 ~ 80 纳米范围。纳米碳酸钙具有成本低的优势, 纳米氧化钛除增韧外, 可以作为白色颜料使用, 有效遮盖 rABS 的黄变, 同时还是一种有效的紫外光屏蔽剂。

[0032] 所述的相容剂是同时具有亲水亲油基团的特殊化合物, 如低分子量的表面活性剂

和高分子相容剂,包括了硬脂酸、铝酸酯、钛酸酯、有机硅、ABS 接枝马来酸酐、聚烯烃弹性体接枝马来酸酐等。

[0033] 所述的过氧化物分解剂为受阻胺类过氧化物分解剂。

[0034] 所述的光稳定剂可以是光屏蔽剂、紫外光吸收剂、猝灭剂、自由基终止剂中的一种或几种。

[0035] 所述的抗氧化剂为受阻酚类抗氧剂或受阻酚类抗氧剂与亚磷酸酯类抗氧化剂的复配物。

[0036] 所述的基于回收 ABS 的注塑组合物的制备方法 :按重量配比称取原料 ;将所有原料放入高速混合机中混合 3 ~ 5 分钟 ;将混合的原料置于挤出机 (包括单螺杆或双螺杆) 中挤出造粒,挤出机的温度为 160 ~ 230℃,螺杆转速为 200 ~ 600 转 / 分。

[0037] 本发明以解决 rABS 性能下降问题为目的进行了广泛和深入的研究。针对 rABS 橡胶相和接枝链段的破坏,可以采取增韧的方法。热塑性树脂增韧的方法通常是在基体中引入弹性体,形成两相结构,同时兼顾与基体树脂的相容性。如商用产品中, HIPS 就是在 PS 中引入了聚丁二烯链段,改善了 PS 的脆性,提高了抗冲击性,以及在 PP 中引入 EPR(乙丙橡胶)也可以大幅度提高 PP 的韧性。因此,在 rABS 中同样可以通过加入一定的弹性体来弥补由于丁二烯链段的饱和和接枝链段的破坏导致的抗冲击性能下降,这样的弹性体包括了 MBS、CPE、丁苯橡胶、丁腈橡胶、POE (聚烯烃弹性体)、EPDM、EPR、SBR 接枝 SAN、ABS 高胶粉、SBS、SEBS 等。

[0038] 除了弹性体增韧外,无机纳米粒子增韧是近年来的热点,其增韧的原理与弹性体增韧类似,在热塑性树脂的本体内形成均匀分布的两相结构。与弹性体增韧不同的是,由于无机纳米粒子的高刚性特点以及在基体内的骨架作用,无机纳米粒子增韧的同时还能提高树脂的弹性模量和热变形温度,而这一点正好可以弥补 rABS 由于断链导致的弹性模量和热变形温度的降低。这样的无机纳米粒子包括了纳米碳酸钙、纳米氧化硅、纳米氧化钛、纳米氧化锌等。这些无机纳米粒子的缺点是与树脂相容性差,会导致拉伸强度恶化,但可以通过一些相容剂得以改善,如各种表面活性剂,硬脂酸、铝酸酯、钛酸酯、有机硅等,以及高分子相容剂 ABS 接枝马来酸酐、POE 接枝马来酸酐等。

[0039] 因此,对于 rABS 抗冲击性问题,同时兼顾模量和热变形温度,可以考虑复合增韧的方法,即采用弹性体增韧和无机纳米粒子增韧复合作用。对于增韧体系的添加量,可以随 rABS 的光老化程度和需要达到的抗冲击水平决定,弹性体增韧剂的用量在 5 ~ 40%,优选 10% ~ 30%,最优选 15% 左右;无机纳米粒子的添加量不宜过高,过高会出现分散不均及团聚的问题,这对增韧不利,其用量在 1% ~ 10%,优选 2% ~ 5%,最优选 3% 左右;而相容剂的量为无机纳米粒子的 1% ~ 5%,优选在 2% 左右。

[0040] 此外,rABS 中含有一定量的过氧化物,而这些过氧化物是紫外光的光敏剂,他们的存在,会加剧 rABS 的光老化。因此,在增韧的同时也要尽量消除过氧化物的影响,使得 rABS 树脂具有持效性。消除过氧化物的影响,有多种途径 :一是添加过氧化物分解剂和过氧化物抑制剂,如 HALS (受阻胺) 和受阻酚抗氧化剂;二是控制紫外光的吸收,可以通过添加光屏蔽剂,如 TiO₂,或者紫外光吸收剂,如苯并三唑类;三是控制自由基,如 HALS 类自由基捕捉剂,通常是通过组合的光稳定助剂来消除 rABS 中过氧化物的影响,使 rABS 的力学性能得以持续。在光稳定剂中,一般要有 HALS,它可以有效的分解已存在的过氧化物,其他的协同

光稳定剂可以是另外的一种或两种,根据实验的结果确定。光稳定剂的添加量在 0.1%~0.5%,通常在 0.2% 左右。

[0041] 本发明注塑组合物改善 rABS 的力学性能,并使 rABS 具有持效性,使 rABS 可以应用于注塑产品中,降低了成本,同时也降低了环境污染。

具体实施方式

[0042] 实施例 1-3

[0043] 各实施例中各组份的重量份配比如表 1 所示。把各组份按配比称取,于高速搅拌机中混合 4 分钟,出料,将混合料的原料置于双螺杆挤出机中造粒,挤出机的温度为 200℃,转速 350 转 / 分钟。把粒子在注塑机中成型为测试样条,并按相应的标准测试各性能,见表 2。

[0044] 表 1 :实施例 1 ~ 3 的配比

[0045]

组份	实施例 1	实施例 2	实施例 3
rABS	89.5	86.5	81.5
弹性体增韧剂	SBR 接枝 SAN 弹性体 7	ABS 高胶粉 10	MBS 15
纳米无机粒子	纳米碳酸钙 3	纳米碳酸钙 3	纳米碳酸钙 3
硬脂酸	0.06	0.06	0.06
过氧化物分解剂 C944	0.1	0.1	0.1
光稳定剂 UV326	0.2	0.2	0.2
抗氧剂 B215	0.2	0.2	0.2

[0046] 表 2 :实施例 1 ~ 3 中 rABS 性能测试结果

[0047]

性能测试项	实施例 1	实施例 2	实施例 3
拉伸强度 (MPa)	36.0	34.2	32.6
缺口冲击强度 (KJ/m ²)	25.3	22.8	21.7

性能测试项	实施例 1	实施例 2	实施例 3
弯曲模量 (MPa)	1950	1870	1820
热变形温度 (°C)	72	68	69
1000 小时紫外光照射后的 冲击保持率%	70	71	69

[0048] 比较例 1 ~ 3

[0049] 各比较例中组份的重量配比如表 3 所示。把各组分按重量配比称取,于高速搅拌机中混合 4 分钟,出料,将混合料的原料置于双螺杆挤出机中造粒,挤出机的温度为 200°C,转速 350 转 / 分钟。把粒子在注塑机中成型为测试样条,并按相应的标准测试各性能,见表 4。

[0050] 表 3 : 比较例 1 ~ 3 配比情况

[0051]

组分	比较实施例 1	比较实施例 2	比较实施例 3
rABS	99.5	89.5	94.5
弹性体增韧剂	—	SBR 接枝 SAN 10	—
纳米无机粒子	—	—	纳米碳酸钙 5
硬脂酸	—	—	0.1
过氧化物分解剂 C944	0.1	0.1	0.1
光稳定剂 UV326	0.2	0.2	0.2
抗氧剂 B215	0.2	0.2	0.2

[0052] 表 4 : 比较实施例 1 ~ 3 的测试结果

[0053]

性能测试项	比较实施例 1	比较实施例 2	比较实施例 3
拉伸强度 (MPa)	29.2	33.4	28.6

性能测试项	比较实施例 1	比较实施例 2	比较实施例 3
缺口冲击强度 (KJ/m ²)	15. 6	22. 3	20. 1
弯曲模量 (MPa)	1630	1800	1980
热变形温度 (℃)	62	65	71
100 小时紫外光照射后的 冲击保持率%	68	69	70

[0054] 从结果上看,对 rABS 进行增韧处理后,性能得到了较大提升。而使用无机纳米粒子辅助增韧,相对于单独使用弹性体增韧,可以得到综合性能更为优异的基于 rABS 的聚合物模塑组合物,提高了弯曲模量和热变形温度。

[0055] 实施例 4 ~ 6

[0056] 根据实施例 1 中的配比和工艺,实施例 4 中纳米粒子改用了二氧化硅,实施例 5 中纳米粒子改用了氧化锌,实施例 6 中纳米粒子改选用了氧化钛,实施例 4 ~ 6 性能测试结果如表 5 所示。

[0057] 表 5 :实施例 4 ~ 6 的测试结果

[0058]

性能测试项	实施例 4	实施例 5	实施例 6
拉伸强度 (MPa)	36. 1	35. 9	35. 7
缺口冲击强度 (KJ/m ²)	24. 9	25. 2	24. 7
弯曲模量 (MPa)	1930	1960	1920
热变形温度 (℃)	70	71	69
100 小时紫外光照射后的 冲击保持率%	71	82	85

[0059] 实施例 4 ~ 6 的结果与实施例 1 的力学性能结果相差不大,说明这几种纳米粒子对于 rABS 的增韧都是有效的,所不同的是,氧化锌和氧化钛在耐候性上表现了优势,因为他们本身又是很好的紫外光屏蔽剂,而这对于保持 rABS 的持效性很有帮助。

[0060] 实施例 7

[0061] 根据实施例 1 中的配比和工艺,但配方中的过氧化物分解剂选用 HALS-1。测试结果与实施例 1 的结果大致相同,表明 C944 和 HALS-1 作为受阻胺类化合物,都具有类似的功能。

[0062] 比较例 4

[0063] 根据实施例 1 中的配比和工艺,但配方中不添加过氧化物分解剂。测试结果与实施例 1 的结果大致相同,除了耐紫外光后抗冲击性能保有率为 40%,要大大低于添加了过氧化物分解剂。

[0064] 实施例 8 ~ 9

[0065] 根据实施例 1 中的配比和工艺,但配方中的光稳定剂实施例 8 选用 UV-531,实施例 9 选用 UV-P。测试结果与实施例 1 的结果大致相同。

[0066] 实施例 9 ~ 11

[0067] 各实施例的配比见表 6,加工工艺按照实施例 1。性能测试结果见表 7 所示。

[0068] 表 6 :实施例 9 ~ 11 配比情况

[0069]

组份	实施例 9	实施例 10	实施例 11
rABS	89.5	86.5	81.5
弹性体增韧剂	SBR 接枝 SAN 弹性体 7	ABS 高胶粉 10	MBS 15
纳米无机粒子	纳米碳酸钙 3	纳米碳酸钙 3	纳米碳酸钙 3
表面处理剂	铝酸酯 0.06	有机硅 0.06	钛酸酯 0.06
过氧化物分解剂 C944	0.1	0.1	0.1
光稳定剂 UV326	0.2	0.2	0.2
抗氧剂 B215	0.2	0.2	0.2

[0070] 表 7 :实施例 9 ~ 11 中 rABS 性能测试结果

[0071]

性能测试项	实施例 1	实施例 2	实施例 3
拉伸强度 (MPa)	36.2	33.8	35.6
缺口冲击强度 (KJ/m ²)	25.7	23.2	24.7

性能测试项	实施例 1	实施例 2	实施例 3
弯曲模量 (MPa)	1960	1930	1950
热变形温度 (°C)	71	69	70
1000 小时紫外光照射后的 冲击保持率%	71	70	72

[0072] 从结果看,有机硅处理纳米碳酸钙的结果要略差,而铝酸酯和钛酸酯则具有较好的结果。