

文章编号:1673-9981(2010)04-0663-05

回收聚乙烯醇缩丁醛(PVB)/ABS共混体系的制备及力学性能*

汪慧¹, 李小兰¹, 廖正福¹, 肖武华¹, 何晓红², 李冲², 李杰鸿¹, 张坚伟¹

(1. 广东工业大学材料与能源学院, 广东 广州 510006; 2. 北京理工大学珠海学院化工与材料学院, 广东 珠海 519085)

摘要:采用转矩流变仪,通过共混方法制备了回收PVB/ABS合金、增容PVB/ABS合金和纳米CaCO₃填充改性PVB/ABS合金,研究了PVB对ABS、增容PVB/ABS合金和纳米CaCO₃对增容PVB/ABS合金力学性能的影响。结果表明,加入ABS-g-MAH和SAN-g-EPDM可改善PVB/ABS相容性和力学性能,ABS-g-MAH增容共混物力学性能优于SAN-g-EPDM增容体系,ABS-g-MAH加入量为5%~7%,纳米CaCO₃添加量为5%时,PVB/ABS共混体系具有最优的综合力学性能。

关键词:PVB/ABS; 共混; 性能

中图分类号:TQ314.269 **文献标识码:**A

ABS具有塑料相和橡胶相两相组成的结构特殊性,这决定了其在性能上具有优越性,如良好的刚性、韧性,耐油耐腐蚀及良好的加工流动性等,广泛用于汽车、家电等各行各业中,但其也存在耐热性差、不阻燃及成本较通用塑料高的缺点。ABS结构中的苯基、氰基等为ABS的改性提供了良好的条件^[1],已出现大量的ABS共混改性品种,如PVC/ABS、PC/ABS、PBT/ABS和PMMA/ABS等,它们在性能上各有所长^[2],逐渐代替了某些塑料品种,而出现在人们的生活中。

聚乙烯醇缩丁醛(PVB)广泛用于汽车等安全夹层玻璃中,在生产过程中会产生大量的边角料,而且随着交通业的发展,出现汽车等的报废及拆装回收问题,这些问题无论对资源、环境,还是对经济层面都日益严峻。若能对这些“废料”加以利用,不仅可以降低产品的成本,改进产品的某些性能,还能响应号召,起到节能、环保的作用。基于此,本文用转矩流变仪,通过共混方法制备了PVB/ABS共混体系,并探讨了增容剂种类、用量对PVB/ABS体系力学性能的影响,以及纳米CaCO₃对PVB/ABS/ABS-g-

MAH体系的增强增韧效应。

1 主要原料及设备

原料:ABS(牌号台化15A1),台湾化工产品;回收料PVB,珠海新创提供;ABS-g-MAH(KT-3)和SAN-g-EPDM,沈阳科通塑料科技有限公司产品;纳米CaCO₃,肇庆金益产超细碳酸钙。

设备:CMT 5504型微机控制电子万能试验机,深圳市新三思材料检测有限公司制造;平板硫化仪(热压,QLB-D(400×400)),上海第一橡胶机械厂制造;平板硫化仪(冷压,ST92-70),广州皮革机械厂制造;XJJ-50型冲击试验机,承德市大加仪器有限公司制造;SK-160B型开放式塑炼机,上海橡胶机械厂;HY-W型万能制样机,河北省承德试验机厂。

2 结果与讨论

2.1 PVB用量对PVB/ABS体系力学性能的影响

收稿日期:2010-10-10

*基金项目:广东省高校人才引进专项(厅人才引进080118#);广西科学基金(桂科自0679020)

作者简介:汪慧(1985—),女,安徽池州人,硕士研究生。

图1~图3分别为PVB用量对PVB/ABS体系拉伸、弯曲和冲击强度影响的曲线。从图1至图3可以看出,添加少量PVB时,体系拉伸、弯曲和冲击强度等综合力学性能下降明显。随着PVB含量的增加,拉伸和弯曲强度总体呈下降趋势,而体系冲击强度则随着PVB含量的增加先降低后有所回升。

一方面,由于PVB黏度高不易分散,造成ABS与PVB的相容性差,ABS树脂基体与PVB颗粒间存在较多界面缺陷,导致应力集中,引起强度下降。另一方面,由于PVB本身的强度和刚性较弱,当 $m(\text{ABS}) : m(\text{PVB})$ 低于16:4时,体系冲击强度逐渐回升,可以认为是PVB在体系中起了增韧粒子的作用。

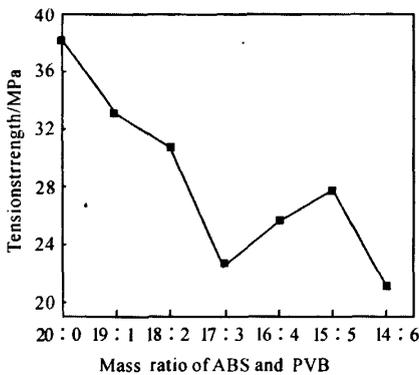


图1 PVB用量对PVB/ABS体系拉伸强度的影响

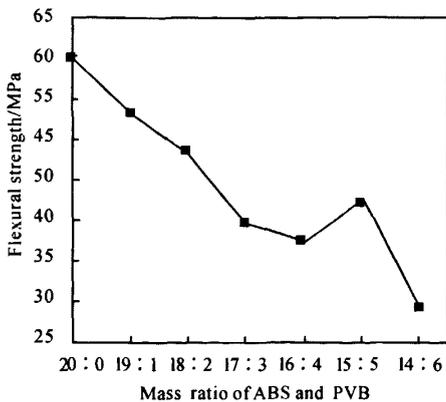


图2 PVB用量对PVB/ABS体系弯曲强度的影响

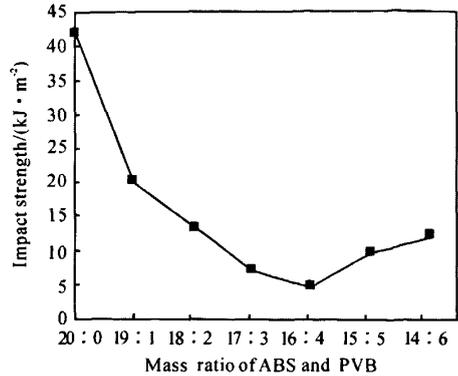


图3 PVB用量对PVB/ABS体系冲击强度的影响

2.2 增容剂对PVB/ABS体系的力学性能影响

图4至图6分别为增容剂SAN-g-EPDM和ABS-g-MAH对PVB/ABS体系的拉伸强度、弯曲强度和冲击强度影响的曲线,其中 $m(\text{PVB}) : m(\text{ABS}) = 1 : 3$ 。从图4至图6可以发现,添加了增容剂ABS-g-MAH的体系,随着增容剂加入量的增大曲线先上升后下降,当添加量为5%时,拉伸强度达到最大值30.16 MPa,冲击强度达最大值9.70 kJ/m²,当加入量为7%时,弯曲强度达最大值37.05 MPa;添加增容剂SAN-g-EPDM的体系,当增容剂加入量少时,拉伸、弯曲和冲击强度变化不大,甚至还有微小的下降,当加入量达到一定时,体系的力学性能开始上升;ABS-g-MAH的增容效果要好于SAN-g-EPDM。体系中ABS为连续相,PVB构成体系的分散相,增容剂中的ABS部分可以与基体ABS达到完全混容,且其中的马来酸酐基团与PVB中缩醛基、未完全水解的乙酰氧基以及未参与缩醛的羟基等有良好的相容性,这样增容剂在两组份间减小了界面张力,增强了界面,起到空间稳定的作用,防止PVB分散相粒子的相互团聚,从而提高了体系的力学强度。但是,当增容剂的用量超过一定分量以后,过量的增容剂除了存在于两相界面处外,还可能有一部分形成第三相,在混混体系中形成“胶束”^[3],不能更好地发挥增容作用,而且过量的增容剂中的基团能与更多的PVB相结合,在高温及剪切作用下引起PVB热降解,从而导致分子链的断裂,使其强度下降。对增容剂SAN-g-EPDM而言,增容剂中的EPDM部分可以与ABS中的橡胶部分混容,而其中的SAN部分相比于PVB,更易与ABS中的塑料相混容,因此,当增容剂加入量较少时,增容剂基本分

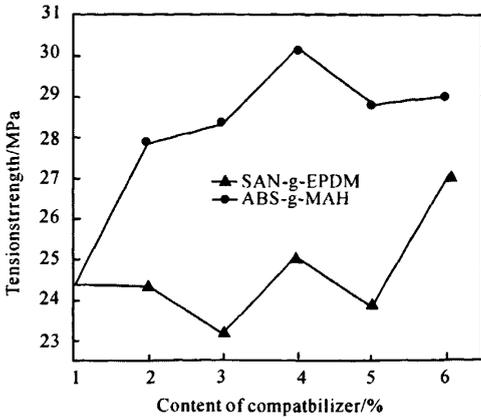


图4 增容剂用量对PVB/ABS体系拉伸强度的影响

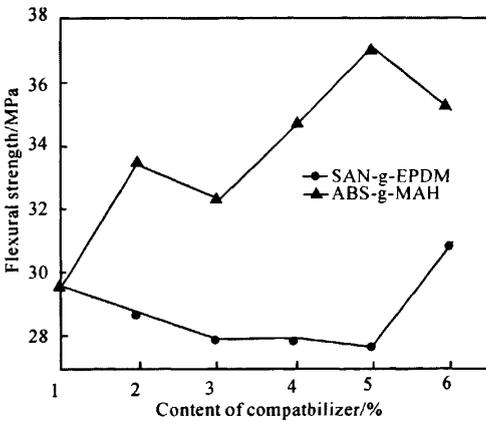


图5 增容剂用量对PVB/ABS体系弯曲强度的影响

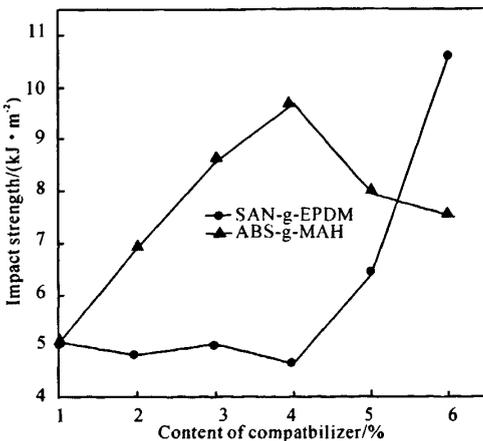


图6 增容剂用量对PVB/ABS体系冲击强度的影响

散在ABS基体中,起不到增容作用,甚至有可能增

加体系界面缺陷,所以力学强度不升反降,而当增容剂加入量足够时,会有一部分扩散到ABS和PVB界面间起到增容作用,因此力学强度上升.

2.3 纳米CaCO₃填充PVB/ABS体系的研究

图7至图9为纳米CaCO₃用量对PVB/ABS/ABS-g-MAH体系拉伸、弯曲和冲击强度的影响,其中m(PVB):m(ABS):m(ABS-g-MAH)=5:15:1.从图中可以看出,体系的力学强度基本上随着纳米CaCO₃用量的增加,先增大后减小的,存在一个最佳的纳米CaCO₃用量.

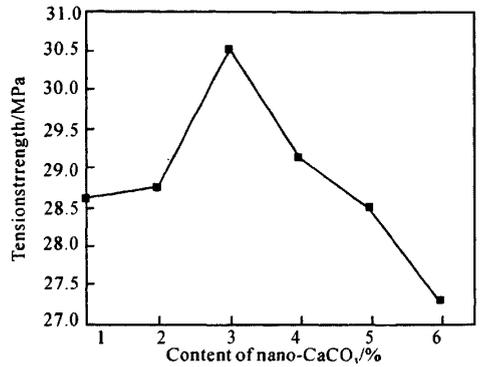


图7 Nano-CaCO₃用量对体系拉伸强度的影响

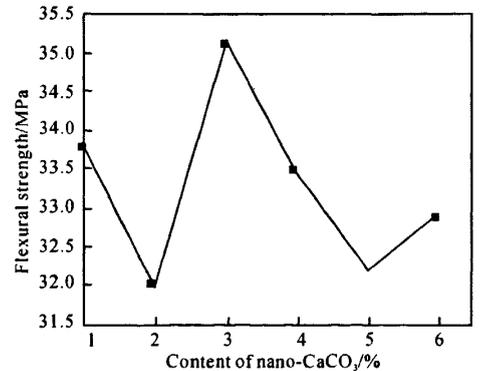


图8 Nano-CaCO₃用量对体系弯曲强度的影响

当加入纳米CaCO₃时,无机纳米CaCO₃粒子的存在可产生应力集中效应,易引发周围树脂产生微开裂,吸收一定的变形功;同时无机纳米CaCO₃粒子的存在使基体树脂裂纹拓展受阻和钝化,最终终止裂纹不致发展为破坏性开裂.当纳米CaCO₃的加入量较少时,纳米粒子虽然能引发微裂纹吸收变形功,却不能阻止裂纹的拓展,因此,强度会下降.当

继续增加至5%时,才能起到增强增韧的作用. 纳米粒子的量继续增加,由于纳米粒子的比表面积大,不能达到纳米级分散,粒子间易发生团聚,形成缺陷,因此强度反而下降^[4]. 大量研究表明,5%以下纳米碳酸钙的加入对高分子复合材料存在增强增韧作用,但本文不论拉伸强度还是冲击强度都有所降低,原因可能是复合材料中纳米CaCO₃团聚比较严重.

3 形貌分析

图10为各种PVB/ABS共混体系的拉伸断面形貌,其中 $m(\text{PVB}) : m(\text{ABS}) = 1 : 3$. 从图10可以发现,在没有添加增容剂时,PVB/ABS之间相互作用很弱,相容性比较差,存在明显的分散相粒子(图10(a)). 而随着增容剂SAN-g-EPDM以及ABS-g-MAH的加入,PVB/ABS之间的界面相互作用得到明显加强,已观察不到明显的分散相粒子(图10(b)和图10(c)). 同时可以发现,ABS-g-

MAH对PVB/ABS体系的增容效果要比SAN-g-EPDM好. 因此,表现出的综合力学性能也较好. 图10(d)为PVB/ABS-g-MAH/ABS体系经过纳米CaCO₃填充以后的拉伸断面形貌,可见体系中粒子分散存在一定的团聚,这与前述力学性能研究结果一致.

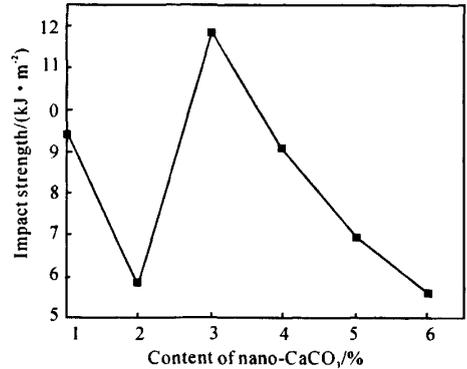


图9 Nano-CaCO₃ 用量对体系冲击强度的影响

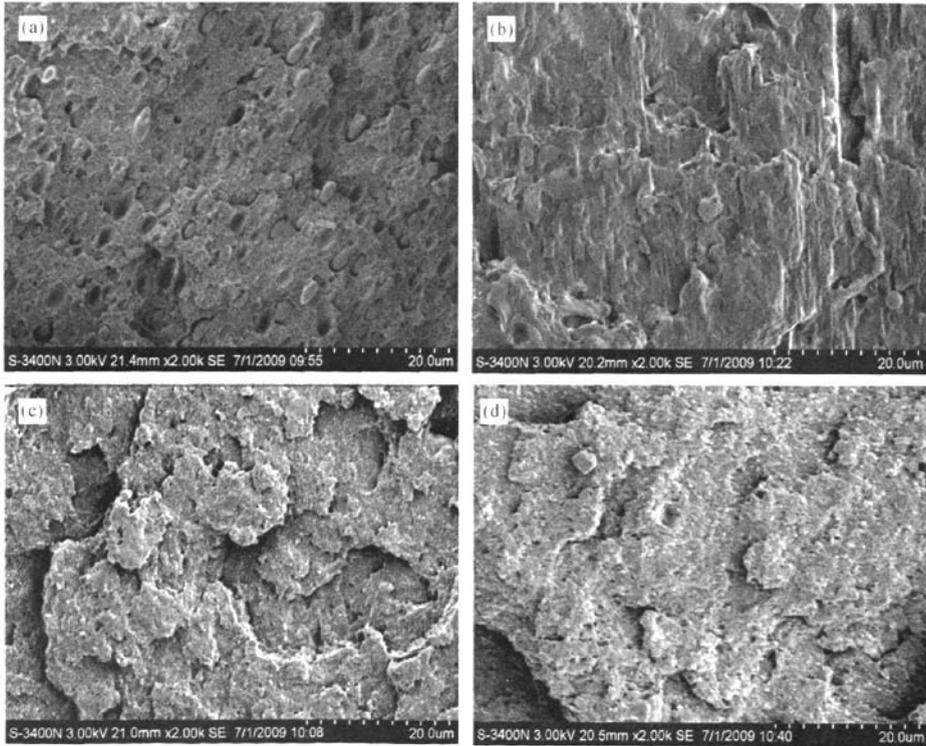


图10 PVB/ABS共混体系的扫描电镜图

(a)PVB/ABS体系;(b) PVB/SAN-g-EPDM/ABS体系;
(c) PVB/ABS-g-MAH/ABS体系;(d) PVB/ABS-g-MAH/ABS/CaCO₃体系

4 结 论

制备了PVB/ABS共混复合材料,探讨了PVB对ABS性能的影响.研究了SAN-g-EPDM以及ABS-g-MAH对共混体系的增容作用,发现ABS-g-MAH具有更好的增容效应,并以ABS-g-MAH为增容剂制备了PVB/ABS共混体系;当ABS-g-MAH用量为5%~7%时,增容效果较好;纳米CaCO₃对PVB/ABS体系具有一定的增强增韧作用,最佳填充量为5%.研究结果可为废旧PVB的回收利用提供一定依据.

参考文献:

- [1] 王家龙,张雅娟,张新波. ABS共混合金研究进展[J]. 安徽化工,2008,34(6):11-13.
- [2] BALAKRISHNAN S, NEELAKANTAN N R, JAISANKAR S N. Effect of functionality levels and compatibility of polycarbonate blends with maleic anhydride grafted ABS [J]. J Appl Polym Sci, 1999, 74(8): 2102-2110.
- [3] 王久芬,周海俊,姜丽萍. 相容剂对PC/ABS合金性能的影响[J]. 工程塑料应用, 2001, 29(6): 1-3.
- [4] 胡圣飞,徐声均,李纯清. 纳米级(nm)无机粒子对塑料增强增韧研究进展[J]. 塑料, 1998(4): 13-16.

Preparation and properties of recycled polyvinyl butyral(PVB) and ABS blends

WANG Hui¹, LI Xiao-lan¹, LIAO Zheng-fu¹, XIAO Wu-hua¹, HE Xiao-hong², LI Chong², LI Jie-hong¹, ZHANG Jian-wei¹
(1. Faculty of Materials and Energy, Guangdong University of Technology, Guangzhou, 510006, China; 2. College of Chemical Engineering and Materials Science, Zhuhai Campus of Beijing Institute of Technology, Zhuhai 519085, China)

Abstract: In this paper, the blends of recycled PVB/ABS blends, compatibilized PVB/ABS blends and its blends filled with nano-CaCO₃ were prepared. The effect of PVB on mechanical properties of ABS, compatibilized PVB/ABS blends and its blends filled with nano-CaCO₃ were investigated. The results showed that addition of ABS-g-MAH and SAN-g-EPDM effectively increased mechanical properties of blends due to the improved compatibility between ABS and PVB. The mechanical properties of PVB/ABS blend compatibilized by ABS-g-MAH were higher than that of blends compatibilized by SAN-g-EPDM. The optimum mechanical properties of PVB/ABS blends were obtained at the amount of ABS-g-MAH of 5% -7% and nano-CaCO₃ of 5%.

Key words: PVB/ABS; blend; properties