

高胶粉、SBS 和 SEBS 增韧 rPS 复合材料结构与性能研究

吴波, 周敏, 高灵强, 龚焱

(四川省宜宾普拉斯包装材料有限公司, 四川 宜宾 644007)

摘要: 分别采用高胶粉、SBS 和 SEBS 对回收聚苯乙烯 (rPS) 进行增韧改性研究, 通过对增韧 rPS 改性材料缺口冲击性能、拉伸性能、弯曲性能、熔体流动性能以及 SEM 的分析测试, 对增韧 rPS 共混物的机械力学性能、熔体流动性能、微观结构和增韧机理进行了研究分析。结果显示: 高胶粉、SBS 和 SEBS 对 rPS 均具有增韧作用。SEBS 增韧 rPS 效果最好, 与基体形成互穿网络; SBS 次之, 形成了强的两相界面结合; 高胶粉虽能起到一定增韧作用, 但相容性差导致增韧效果不明显, SBS 和 SEBS 均可作为 rPS 良好的增韧剂。

关键词: 回收聚苯乙烯; 高胶粉; SBS; SEBS; 相容性; 增韧改性

中图分类号: TQ325.2

文献标识码: B

文章编号: 1009-797X(2024)12-0041-06

DOI: 10.13520/j.cnki.rpte.2024.12.008

聚苯乙烯 (PS) 由苯乙烯单体通过自由基聚合而成, 五大通用塑料之一, 具有透明度高、尺寸稳定、刚性高、电绝缘、易成型、易着色、价格低廉等优点, 广泛应用于包装、电子电器、建筑、汽车、家电、日用品等领域。这也导致大量边角余料和一次性使用后的废弃, 形成大量回收 PS (rPS)。相对 PS 材料, rPS 的耐冲击性能更差, 极大地限制了它的再生利用。目前, 市场对 HIPS 的需求巨大, 如何对 rPS 进行增韧改性, 使之成为 HIPS 的代用品, 成为解决 rPS 回收高值利用的关键^[1]。

高胶粉是由苯乙烯、丁二烯和丙烯腈三元共聚物而成, 其中丁二烯的含量较高, 高胶粉是一种优良的橡胶类增韧剂^[2]。SBS 由苯乙烯、丁二烯 (A-B-A 型) 为单体的三嵌段共聚物, 兼具常温下的橡胶弹性和高温下热塑性, 与 PS 相容性好, 对 PS 有良好的增韧作用^[3-4]。SEBS 是 SBS 中丁二烯选择加氢的产物, 广泛用于高档弹性体和塑料增韧改性。SEBS 具有良好的力学性能, 与 SBS 相比, 除具备与 PS 良好的相容性外, 稳定性更好, 与聚合物共混可形成互穿网络, 增韧效果明显^[5]。

本文对照了高胶粉、SBS 和 SEBS 增韧改性 rPS 的增韧效果, 通过对增韧改性材料机械力学性能、熔体流动性能以及微观相结构加以表征, 对上述复合材

料的性能与结构进行了深入探究。

1 实验部分

1.1 主要原料

RPS: 自产, 四川省宜宾普拉斯包装材料有限公司;
高胶粉: HR-181, 韩国锦湖;
SBS (苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物): T6302H, 中国石油天然气股份有限公司独山子石化;
SEBS (苯乙烯(S)-乙烯(E)/丁烯(B)-苯乙烯(S)共聚物): CH520, 宁波长鸿高分子科技股份有限公司。

1.2 主要设备仪器

双螺杆造粒机: 长径比 $L/D=40$, 成都先锋材料有限公司;
注塑机: SA1600/540V, 海天机械;
扫描电子显微镜 (SEM): MIRA3LMH, 捷克 TESCAN Brno, s.r.o.;
万能拉伸试验机: ETM104B, 深圳万测试验设备有限公司;
简支梁和悬臂梁摆锤冲击测定仪: HIT-2452,

作者简介: 吴波 (1984-), 男, 工程师, 副主任工程师, 硕士研究生, 主要从事高分子材料改性方向的研究工作。

收稿日期: 2024-07-23

承德市金建检测仪器有限公司；

熔体流动速率仪：MFI-1322，承德市金建检测仪器有限公司。

1.3 样品制备

将 rPS 粉碎料在 80 °C 下热风干燥 4~6 h，将 rPS 分别与高胶粉、SBS 和 SEBS 按照表 1 所示配方表在高速混合机中高速混合 4~8 min，经双螺杆造粒机挤出造粒，挤出机料筒各段温度依次设定为 190、200、210、215、220、230 °C，螺杆转速 400 r/min。将造粒料在 80 °C 下烘干 4 h 以上，用注塑机注塑成型为标准样条，待测性能。注塑料筒温度 230 °C，模具温度 40 °C，注塑压力 0.4 MPa。

表 1 实验配方表

实验序号	RPS/%	高胶粉/%	SBS/%	SEBS/%	加工助剂/%
1	100	0	0	0	0
2	89	10	0	0	1
3	79	20	0	0	1
4	69	30	0	0	1
5	59	40	0	0	1
6	89	0	10	0	1
7	79	0	20	0	1
8	69	0	30	0	1
9	59	0	40	0	1
10	89	0	0	10	1
11	79	0	0	20	1
12	69	0	0	30	1
13	59	0	0	40	1

1.4 性能测试

力学性能测试：测试前将拉伸、弯曲、冲击三种试样在温度 24±2 °C、相对湿度 60±2% 环境中存放 24 h，然后根据 GB/T 1040.2—2006 用万能拉伸试验机测试拉伸性能；根据 GB/T 1043.1—2008 用简支梁和悬臂梁摆锤冲击测定仪测试冲击性能；根据 GB/T 9341—2008 用万能拉伸试验机测试弯曲性能。

熔体流动速率 (MFR)：将测试材料置于 80 °C 烘箱中处理 4 h，使用熔体流动速率仪，依照 GB/T 1634.2—2004，采用 200 °C，5 kg 条件测试复合材料的熔体流动速率。

SEM 测试：将冲断后的标准缺口冲击样条在液氮中脆断后，在断口表面进行喷金处理，然后使用 SEM 观察端口形貌特征。

2 结果与讨论

2.1 力学性能

2.1.1 缺口冲击性能

图 1 为不同高胶粉、SBS 和 SEBS 对增韧 rPS 改

性材料耐缺口冲击性能曲线图。从图中可以看出：随着高胶粉、SBS 和 SEBS 等增韧剂的添加比例的提高，增韧 rPS 复合材料的耐缺口冲击性能逐渐提高。

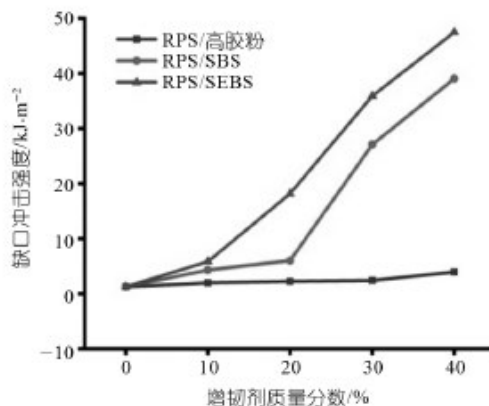


图 1 增韧 rPS 改性材料耐缺口冲击性能

rPS/40% 高胶粉改性复合材料的缺口冲击强度从 1.27 kJ/m² 提高到 3.96 kJ/m²，为 rPS 的两倍。rPS/SBS 复合材料的缺口冲击强度随 SBS 添加比例升高而逐步提高，当 SBS 添加量在 30% 时，缺口冲击强度达到 27.09 kJ/m²，为 rPS 的 20 倍；当 SBS 在 30% 时，缺口冲击强度为 39.06 kJ/m²，为 rPS 的 29 倍。rPS/SEBS 改性材料的缺口冲击强度提高更加明显，SEBS 质量分数在 20% 时，缺口冲击强度达到 18.18 kJ/m²，为 rPS 的 13 倍；30% 时，缺口冲击强度达到 35.92 kJ/m²，为 rPS 的 27 倍；rPS/40% SEBS 复合材料的缺口冲击强度达到 47.51 kJ/m²，为 rPS 的 47 倍。高胶粉对 rPS 有一定增韧效果，SBS 对 rPS 有良好的增韧效果，SEBS 对 rPS 的增韧效果最佳。

高胶粉增韧 rPS 原理与普通橡胶粉增韧 rPS 原理类似，高胶粉虽与 rPS 具有共同的苯乙烯单体，但两者聚集态结构不同，极性差异大，相容性差，故增韧效果有限，从 SEM 图亦可看出。SBS 本身具有良好的弹性和韧性，与 rPS 相容性好^[6]。SBS 的加入能够引发改性材料更多的银纹和剪切带，消耗大量的冲击能量，阻止银纹发展成破坏性裂纹，形成韧性断裂，从而达到增韧的目的^[7]。SEBS 是 SBS 橡胶段聚丁二烯加氢的产物，主链的高饱和性使其比 SBS 具有更优良的稳定性和增韧效果，聚苯乙烯分子决定了与 PS 良好的相容性，SEBS 的加入使得 PS 复合材料的韧性大幅度提高^[8]。

2.1.2 拉伸性能

图 2 为高胶粉、SBS 和 SEBS 对增韧 rPS 改性

材料拉伸性能曲线。随着增韧剂的加入质量比例的提高，增韧 rPS 改性材料的拉伸强度均呈现逐步下降的趋势，SBS 和 SEBS 增韧 rPS 改性材料拉伸强度较高胶粉改性 rPS 复合材料下降更明显。随着增韧剂的加入和质量比例的提高，增韧 rPS 改性材料的断裂伸

长率则逐步升高。rPS/40% 高胶粉的断裂伸长率较 rPS 提高 26%，rPS/40% SBS 的断裂伸长率较 rPS 提高 130%，rPS/40% SEBS 的断裂伸长率较 rPS 提高 134%，SEBS 的加入对断裂伸长率的提高最明显。

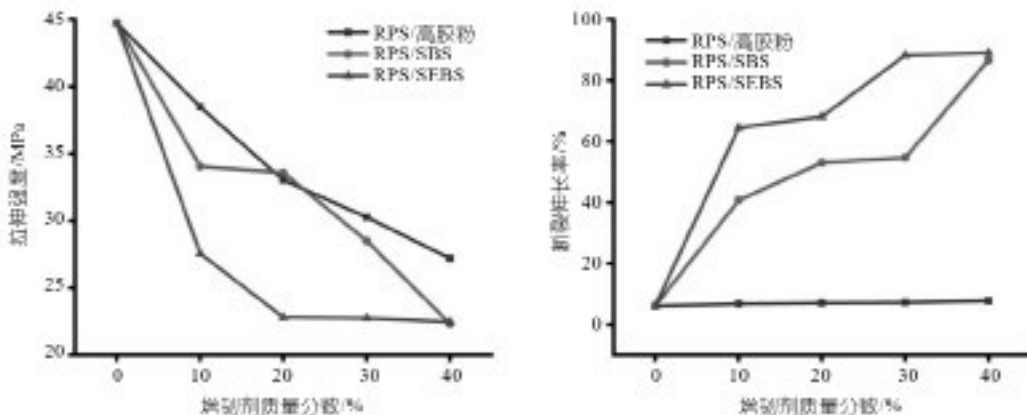


图2 增韧 rPS 改性材料拉伸性能

高胶粉、SBS 和 SEBS 作为热塑性增韧助剂，本身的刚性和硬度均较 rPS 低，随着增韧剂的加入，改性材料的拉伸性能逐渐下降，而断裂伸长率提高^[9]。

2.1.3 弯曲性能

图3为高胶粉、SBS 和 SEBS 增韧 rPS 改性材

料弯曲性能曲线图。由图中可以看出，改性 rPS 复合材料的弯曲强度和弯曲模量均呈现逐步下降的趋势。SBS 和 SEBS 增韧 rPS 复合材料弯曲性能较高胶粉增韧 rPS 复合材料下降更为明显。

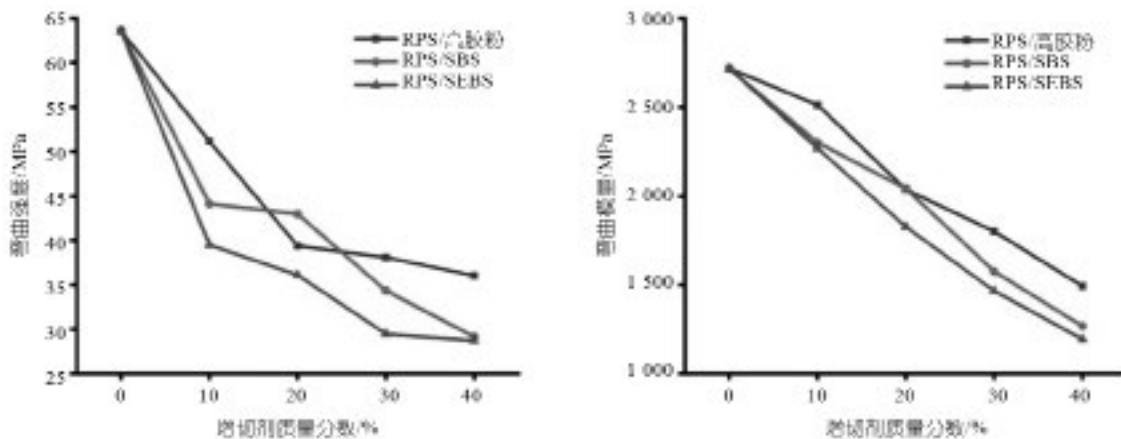


图3 增韧 rPS 改性材料弯曲性能

由于增韧剂本身为热塑性弹性体，材料的刚性和硬度均较 rPS 低，抵抗弯曲载荷的能力较弱，因此随着增韧剂的加入和用量的增加，改性材料的弯曲性能逐渐下降^[9]。

2.2 熔体流动性能

图4为高胶粉、SBS 和 SEBS 增韧 rPS 改性材料

熔体流动性能曲线图。从图中可以看出：随着高胶粉、SBS 和 SEBS 等增韧剂的加入，改性材料的熔体流动性能呈逐渐下降的趋势。rPS/40% 高胶粉的熔融指数从 6 g/10min 下降到 0.62 g/10 min，下降幅度最大；rPS/40% SBS 的熔融指数从 6 g/10 min 下降到 0.83 g/10 min，下降明显；rPS/40% SEBS 的熔融指数从 6

g/10 min 下降到 1.96 g/10 min, 下降幅度最小。

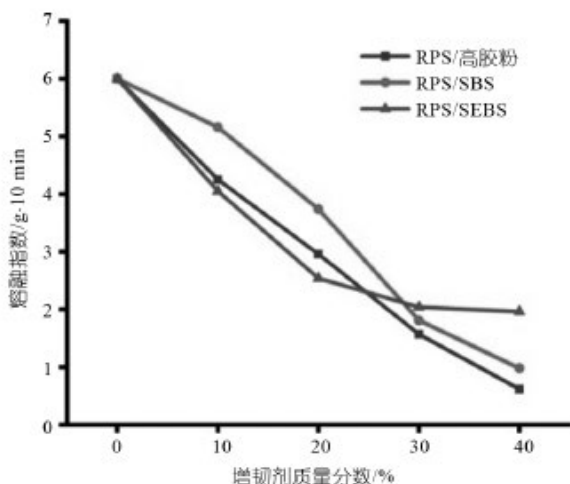


图 4 增韧 rPS 改性材料熔融指数

无论是高胶粉还是 SBS 中的丁二烯或则 SEBS 中的加氢丁二烯, 由于其具有橡胶性质, 导致改性材料的熔体流动性降低, 添加量越大, 流动性下降幅度越大。

2.3 SEM

SEM 是一种观察聚合物共混、共聚等高分子多相体系相结构和改性结构的有效手段。图 5 为给出了

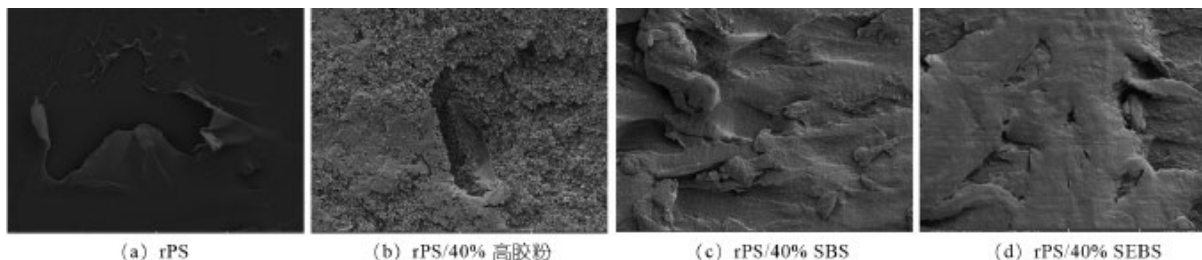


图 5 增韧 rPS 改性材料断面形貌 SEM 照片

3 结论

高胶粉、SBS 和 SEBS 均可通过熔融共混改性增韧 rPS 材料, 通过改性研究, 得出以下结论:

(1) 高胶粉、SBS 和 SEBS 均可提高 rPS 材料耐冲击韧性。SEBS 增韧 rPS 体系, 两相相容性最好, 增韧效果最佳; SBS 增韧 rPS, 能形成良好的相容界面, 增韧效果较为理想; 高胶粉增韧 rPS 基本不相容, 效果最差。增韧 rPS 改性材料拉伸、弯曲和流动性均出现下降。

(2) rPS 断面光滑平整, 脆性断裂。高胶粉增韧 rPS 断面呈现粗糙的蜂窝状, 未能形成两相结合。SBS 增韧 rPS 断面呈现波纹状, 有韧窝, 实现了充分

rPS 改性材料脆断面的扫描电镜照片。图 5(a) 中 rPS 整个断面平整光滑, 相均一, 表面部分呈薄薄的起皮状, 显示脆性断裂^[10]。图 5(b) 中的断面由图 5(a) 的光滑脆性断面转变为粗糙的蜂窝断面, 高胶粉呈现球状或椭球状均匀分布在 rPS 连续相中。两项结合界面较清晰, 高胶粉颗粒与基体未能形成强的界面结合, 相界面无法有效吸收和分散冲击能量, 高胶粉增韧体系效果不理想。

图 5(c) 中 rPS/40% SBS 脆断面呈现波纹状, 有韧窝出现, 断面平台数量较多, 实现了充分的脆韧转变, 相对高胶粉增韧体系, SBS 相与 rPS 相显示了充分的相容性, 无明显的相界面, SBS 达到了增韧 rPS 的作用。图 5(d) 中脆断面亦呈现明显的波纹状, 显示有韧窝的韧性断裂面。相较于 SBS 增韧体系, SEBS 断面更加平整、表面无明显的凸起和凸出小点, 加氢后的 SEBS 显示出与基体更强的相容性和稳定性, SEBS 中 EB 链渗透到 rPS 中形成互穿网络, 界面结合良好, 相界面更加稳定, 与 rPS 基体形成强的界面结合, 断吸收冲击能量的能力更强^[11], 显示出强于 SBS 体系的增韧效果, 可作为 rPS 的理想增韧剂^[12]。

的脆韧转变。SEBS 增韧增韧 rPS 体系相容性和稳定性更好, 互穿网络和稳定的相界面大大增强了体系对冲击的吸收能力。

(3) 作为通用塑料的 PS, 使用量大, 回收量大, 选择合适的增韧体系对 rPS 进行增韧改性, 极大地提高 rPS 耐缺口冲击性能, 对于促进其循环再利用意义重大。

参考文献:

- [1] 孙晓巍, 台立明. PS 改性及应用研究进展 [J]. 塑料科技, 2008,36(3):98-101.
- [2] 秦凯, 王淑英. 对生产 ABS 高胶粉质量控制的探讨 [J]. 炼油与化工, 2004,4(15):16-18.

- [3] 张燕, 翟松涛, 唐龙祥, 等. 纳米复合粒子 GO-g-PS 改性 SBS 复合材料性能的研究 [J]. 橡胶工业, 2016(63):715-719.
- [4] 李谷, 麦堪成, 王玉海, 等. SBS 及 SBS-MAH 改性 PS/纳米 CaCO₃ 复合材料的研究 [J]. 高分子材料科学与工程, 2006,22(2):227-230.
- [5] 方立脆. SEBS/PS 复合材料的无卤阻燃研究 [D]. 青岛: 青岛科技大学, 2011.
- [6] Z Jelcic, T Holjevac-Grguric, V Rek. Mechanical properties and fractal morphology of high-impact polystyrene/poly (styrene-b-butadiene-b-styrene) blends polymer degradation and stability[J]. Special Issue on Chemical Modification of Polymers, 2005, 90(2)295-302.
- [7] M J Folkes, P W Reip. S-B-S block copolymer-polystyrene blends:1. Morphology and swelling properties [J]. Polymer, 1986,27(3):377-383.
- [8] 王花, 杨玉婷, 易春旺. 铝酸酯偶联剂改性重钙和 SEBS 对回收 PS 材料的增韧补强研究 [J]. 湖南师范大学自然科学学报, 2018,41(6):44-50.
- [9] 刘钰馨, 莫美忠, 李传英. PP/PS/SBS 共混物的性能研究 [J]. 工程塑料应用, 2014,42(6):31-34.
- [10] 蒋世俊, 杨其, 朱家玉, 等. SBS/EP 共混体系改性 PS [J]. 塑料, 2012,41(3):7-25.
- [11] 李宝军, 安曼, 陈兴刚, 等. 聚苯乙烯 / 纳米 TiO₂/SEBC 三元复合材料的制备及性能研究 [J]. 中国塑料, 2012,26(12):57-61.
- [12] Raha S, Kao N, Bhattacharya S. Morphological characterisation and dynamic rheology of nano-structured blends of polystyrene and SEBS [J]. Journal of Polymer Engineering, 2010, 30(5-7):429-445.

Research on the structure and properties of rPS composites toughened by high rubber powder, SBS, and SEBS

Wu Bo, Zhou Min, Gao Lingqiang, Gong Yi

(Sichuan Yibin Plus Packaging Material Co. LTD., Yibin 644007, Sichuan, China)

Abstract: This article investigates the toughening modification of recycled polystyrene (rPS) using high rubber powder, SBS, and SEBS. The mechanical properties, melt flow properties, microstructure, and toughening mechanism of the toughened rPS blend were studied and analyzed through analysis and testing of the notch impact performance, tensile performance, bending performance, melt flow performance, and SEM of the toughened rPS modified material. The results showed that high rubber powder, SBS, and SEBS all have toughening effects on rPS. SEBS has the best toughening effect on rPS, forming an interpenetrating network with the matrix; SBS followed closely, forming a strong interfacial bonding between the two phases; Although high rubber powder can play a certain toughening role, poor compatibility leads to unclear toughening effect. Both SBS and SEBS can be used as good toughening agents for rPS.

Key words: recycled polystyrene; high rubber powder; SBS; SEBS; compatibility; toughening modification

(R-03)

