



## (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101735579 A

(43) 申请公布日 2010.06.16

(21) 申请号 200910214236.4

(22) 申请日 2009.12.25

(71) 申请人 华南师范大学

地址 510631 广东省广州市天河区石牌中山  
大道西 55 号

(72) 发明人 石光 何礼俊 陈楚芝 刘剑富  
柳勤钟 许慧 陈红雨

(74) 专利代理机构 广州粤高专利商标代理有限  
公司 44102

代理人 禹小明 廖继海

(51) Int. Cl.

C08L 67/02 (2006.01)

C08L 55/02 (2006.01)

C08K 5/053 (2006.01)

C08K 5/103 (2006.01)

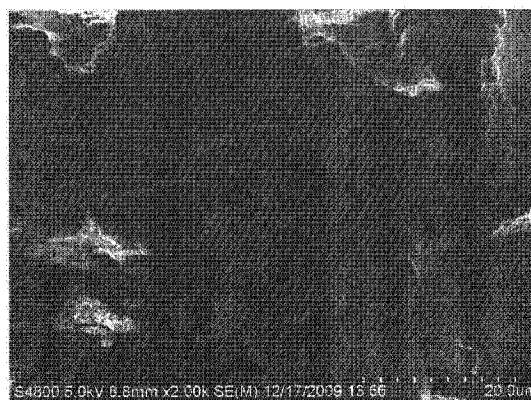
权利要求书 1 页 说明书 6 页 附图 1 页

(54) 发明名称

一种高性能回收 PET/ABS 合金

(57) 摘要

本发明公开一种高性能回收 PET/ABS 合金,其组成按重量百分比计为:回收 PET30~80%, ABS 10~50%, 增强剂 1~10%, 相容剂 2~15%, 增韧剂 0.5~5%, 多羟基化学偶联剂 0.5~3%, 抗氧化剂 0.1~1%。本发明通过助剂合理配合及多羟基化学偶联剂的作用,利用 ABS 体系优异的物理力学性能改善回收 PET 体系,使本发明的回收 PET/ABS 合金具有高相容性、高拉伸强度、高流动性、优异加工性等优点,特别适合复杂零部件和大型板材的生产,工艺简单,适合中小企业批量生产,经济效益和社会效益显著。



1. 一种高性能回收 PET/ABS 合金,其特征在于其组成按重量百分比计如下:

回收 PET	30% ~80%
ABS	10% ~50%
增强剂	1% ~10%
相容剂	2% ~15%
增韧剂	0.5% ~5%
多羟基化学偶联剂	0.5% ~3%
抗氧化剂	0.1% ~1%。

2. 如权利要求 1 所述的高性能回收 PET/ABS 合金,其特征在于,所述回收 PET,熔融温度范围为 249℃ ~253℃,维卡热变形温度为 211℃ ~216℃。

3. 如权利要求 1 所述的高性能回收 PET/ABS 合金,其特征在于,所述增强剂为 AS 树脂、聚甲基丙烯酸甲酯、玻璃纤维、玄武岩纤维、有机蒙脱土、气相纳米二氧化硅、纳米碳酸钙中的一种或一种以上的组合物。

4. 如权利要求 1 所述的高性能回收 PET/ABS 合金,其特征在于,所述相容剂为 ABS-g-MAH、AS-g-MAH、SBS-g-MAH、SEBS-g-MAH、PE-g-MAH、PP-g-MAH、PS-g-PMMA、EPDM-g-MAH 中的一种或一种以上的组合物。

5. 如权利要求 1 所述的高性能回收 PET/ABS 合金,其特征在于,所述增韧剂为乙丙橡胶、聚丁二烯橡胶、丁基橡胶、丁腈橡胶、丁苯橡胶、苯乙烯-丁二烯热塑性弹性体、氢化苯乙烯-丁二烯热塑性弹性体、甲基丙烯酸甲酯-丁二烯-苯乙烯三元共聚物、氯化聚乙烯、乙烯-醋酸乙烯酯共聚物、纳米气相二氧化硅中的一种或一种以上的组合物。

6. 如权利要求 1 所述的高性能回收 PET/ABS 合金,其特征在于,所述多羟基化学偶联剂为乙二醇、1,3-丙二醇、甘油、季戊四醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,7-庚二醇、1,8-辛二醇、1,9-壬二醇、1,10-癸二醇、单硬脂酸甘油酯、聚乙二醇、聚丙二醇中的一种或一种以上的组合物。

7. 如权利要求 1 所述的高性能回收 PET/ABS 合金,其特征在于,所述抗氧剂为四(β-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸)季戊四醇酯。

## 一种高性能回收 PET/ABS 合金

### 技术领域

[0001] 本发明属于高分子材料技术领域,具体涉及一种高性能、低成本的回收 PET/ABS 合金。

### 技术背景

[0002] 聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 是一类结晶型聚酯,具有良好的耐有机溶剂、耐化学药品性、自润滑性能和成型加工性能等,广泛应用于纤维、食品包装瓶、板材、塑钢带等等。与此同时,废弃 PET 也以每年 12% 的速率在不断增长。由于回收 PET 每挤出一次,特性黏度 (IV) 值都会下降约 0.07dL/g,从长远来看,其降解较为严重,造成再生 PET 应用领域的局限性。将回收 PET 制成合金材料,可有效减缓降解程度,令 PET 拥有更高的使用价值和更广的应用领域。

[0003] ABS 塑料为丙烯腈 - 丁二烯 - 苯乙烯共聚物,具有较好的综合性能,较高的冲击强度,化学稳定性和良好的电性能等。用 ABS 改性 PET,可以显著提高 PET 的冲击强度,降低其脆韧转变温度,并充分发挥 PET 优异的拉伸强度,达到两者共混后的性能互补。ABS 的添加还能使回收的 PET 在熔融加工中工艺顺畅 (不出现流淌现象),使合金的力学性能和机械性能得到很大的提高。

[0004] 但由于 PET 与 ABS 合金是典型的相分离材料,仅通过物理机械共混的方式得到性能优异的合金非常困难。

[0005] 中国发明专利 CN101508818A 公开了一种 ABS/PET 合金及其制备方法。其组成按重量配比为 (%) :ABS 21-72% ;PET 14-60% ;相容剂 3-10% ;抗氧化剂 0.4-0.6% ;增韧剂 5-15% ;润滑剂 0.3-1% 。该发明通过选用合适的相容剂和增强剂,将 ABS 体系和 PET 体系很好地熔融在一起,制造出的材料具有尺寸稳定、高强度、高模量、高流动性。它综合了 ABS 和 PET 的优点,改善了耐 PET 的耐热性、冲击性、加工性等。该塑料的制造方法包括以下工艺步骤:首先将原料按上述比例混合,然后进入塑料挤出机中,温度控制在 230 ~ 260℃,再进行造粒,得到 ABS/PET 合金。

[0006] 然而,该技术中还存在以下不足:所用增容剂多数为马来酸酐接枝物,由于酸催化作用,加工过程中 PET 的酯交换反应被加剧,使合金中 PET 分子量剧烈下降,合金各项性能都将随之下降;另外,所用 PET 为新料,其加工温度为 260~290℃,在此温度下,ABS 已开始分解,合金加工可控温度区间很窄,不仅操作困难,而且产品质量难有保障。

### 发明内容

[0007] 本发明的目的在于针对现有技术存在的问题,提供一种适用于工业化批量生产、具有优异的拉伸强度、冲击强度及高流动性、高化学稳定性的高性能回收 PET/ABS 合金。

[0008] 实现本发明目的的技术方案如下:

[0009] 一种高性能回收 PET/ABS 合金,其组成按重量百分比计如下:

[0010] 回收聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 30% ~80%

[0011]	丙烯腈 - 丁二烯 - 苯乙烯共聚物 ABS	10% ~ 50%
[0012]	增强剂	1% ~ 10%
[0013]	相容剂	2% ~ 15%
[0014]	增韧剂	0.5% ~ 5%
[0015]	多羟基化学偶联剂	0.5% ~ 3%
[0016]	抗氧化剂	0.1% ~ 1%。

[0017] 本发明提供的高性能回收 PET/ABS 合金是按上述配比将原料组分先干燥混合好, 然后投入双螺杆挤出机中按常规工艺条件进行熔融共混挤出造粒即可。

[0018] 以上材料中所用的回收聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 材料为回收矿泉水瓶经分拣、破碎、清洗、浮选、干燥后所得无色透明片状材料, 回收 PET 纯度为 99.6%, 其中仍含有极少量 PVC 标签纸, 但对本发明的合金材料不构成影响。经差示扫描热量仪多次测定, 回收聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 切片的熔融温度范围为 249°C ~ 253°C, 维卡热变形温度为 211°C ~ 216°C。

[0019] 进一步的, 所述增强剂为 AS 树脂、聚甲基丙烯酸甲酯、玻璃纤维、玄武岩纤维、有机蒙脱土、气相纳米二氧化硅、纳米碳酸钙中的一种或一种以上的组合物。

[0020] 进一步的, 其特征在于, 所述相容剂为 ABS-g-MAH、AS-g-MAH、SBS-g-MAH、SEBS-g-MAH、PE-g-MAH、PP-g-MAH、PS-g-PMMA、EPDM-g-MAH 中的一种或一种以上的组合物。

[0021] 进一步的, 所述增韧剂为乙丙橡胶、聚丁二烯橡胶、丁基橡胶、丁腈橡胶、丁苯橡胶、苯乙烯 - 丁二烯热塑性弹性体、氢化苯乙烯 - 丁二烯热塑性弹性体、甲基丙烯酸甲酯 - 丁二烯 - 苯乙烯三元共聚物、氯化聚乙烯、乙烯 - 醋酸乙烯酯共聚物、纳米气相二氧化硅中的一种或一种以上的组合物。

[0022] 进一步的, 所述多羟基化学偶联剂为乙二醇、1,3-丙二醇、甘油、季戊四醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,7-庚二醇、1,8-辛二醇、1,9-壬二醇、1,10-癸二醇、单硬脂酸甘油酯、聚乙二醇、聚丙二醇中的一种或一种以上的组合物。

[0023] 进一步的, 所述抗氧剂为四(β-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸)季戊四醇酯。

[0024] 本发明与已有技术相比, 具有以下优点:

[0025] 1. 由于本发明提供的高性能回收 PET/ABS 合金中 PET 与 ABS 属于热力学不相容体系, 因而进行简单的熔融共混所得的材料不仅会导致两相界面粗糙, 而且会使性能变差。曾有学者利用酸酐接枝物改善其相容性以提高其性能, 但是羧基 (-COOH) 的存在会与 PET 长链发生酯交换反应, 导致 PET 长链不同程度的断裂, 分子量的减少及分子量分布进一步变宽, 都会使冲击强度降低, 尽管添加不同种类的增韧剂也无法抵消因酯交换反应而造成的影响。

[0026] 本发明通过添加多羟基化学偶联剂, 将断开的 PET 链重新连接起来, 使合金主链有不同程度的增长, 其效果在保持高度相容性的基础上优于普通的链增长剂。添加二元以上的多羟基化学偶联剂可同时与多条 PET 链发生酯化反应而产生轻度交联, 使其冲击强度大大提升。而且多羟基化学偶联剂的用量少, 对成本的负担不大, 有利于制备出符合企业利益需求、韧性好、强度高、流动性好、成本低的高性能回收 PET/ABS 合金。

[0027] 2. 由于新料 PET 的加工温度为 260-290°C, 但是 ABS 在高于 240°C 的温度下分解剧

烈,塑料光泽度下降,力学性能和机械性能都有明显下降。若迁就 ABS 的加工温度,会导致 PET 塑化不足;若迁就 PET 的加工温度,ABS 分解剧烈,导致性能下降。

[0028] 本发明提供的高性能回收 PET/ABS 合金所利用的回收聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET),其加工温度为 210-240°C,使 ABS 在保持高性能的同时与 PET 形成性能更高的合金,无需添加任何增塑剂,因此制备成本降低,更符合企业生产要求。

[0029] 3. 本发明所提供的高性能回收 PET/ABS 合金,其拉伸强度、冲击强度均与纯 ABS 相当,可完全替代 ABS 而广泛应用于家用电器、电工产品、电子设备、办公设备、建材等行业,社会效益和经济效益显著。

[0030] 4. 本发明提供的高性能回收 PET/ABS 合金材料制备工艺简单,不涉及材料改性工艺或任何前共混、后共混工艺,只需按比例将干燥的原料混合好,投入双螺杆挤压机按常规工艺挤出造粒即可,无需添加任何有机溶剂,一定程度上提高生产安全性,更符合环保要求,生产设备的投入不大,一般中小型生产企业都可生产,普及性强,符合生产经济要求。

[0031] 5. 本发明以回收聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 为合金材料主体,以丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物 ABS 为改性基体,在 PET 原有的优异拉伸强度上,合金的拉伸强度进一步增强,还兼备 ABS 各项优异的物理力学性能。

[0032] 6. 本发明提供的高性能回收 PET/ABS 合金继承了 PET 的高流动性,适合于注塑成体积大、结构复杂的零部件。

## 附图说明

[0033] 图 1 为回收 PET 与 ABS 简单共混合金冲击断面的电子显微镜照片;

[0034] 图 2 为实施例 1 高性能回收 PET/ABS 合金冲击断面的电子显微镜照片。

## 具体实施方式

[0035] 下面给出实施例以对本发明进行具体的描述,有必要在此指出的是以下实施例只用于对本发明进行进一步说明,不能理解为对本发明保护范围的限制,该领域的技术熟练人员根据本发明内容对本发明作出的一些非本质的改进和调整仍属于本发明的保护范围。

[0036] 在本发明中,按重量配比称取干燥好的回收聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 片料和丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物 (ABS) 及各种助剂。将称好的原材料投入到高速混合器中干混 5 分钟,再投入双螺杆挤出机中按常规挤出工艺挤出造粒即可。

[0037] 实施例 1

[0038] 按重量配比称取干燥好的回收 PET 片料 80.0%,ABS 树脂 10.1%,AS 树脂 1.0%,AS-g-MAH 3.0%,聚丁二烯橡胶 5.0%,乙二醇 0.5%,抗氧化剂四(β-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸)季戊四醇酯(抗氧剂 1010)0.4%。将混合好的物料加入到双螺杆挤出机中,经熔融共混,挤出造粒成合金材料。其中,加工温度为 190~235°C,停留时间为 2~3min,熔体压力在 12MPa 以上。

[0039] 图 2 为实施例 1 高性能回收 PET/ABS 合金冲击断面的电子显微镜照片

[0040] 从图 2 可见本发明提供的高性能回收 PET/ABS 合金断面表现起伏度大,为明显的韧性断裂形貌,且合金形态连续,无明显宏观相分离;而图 1 所示合金断面光滑,为明显的脆性断裂,且合金基体有明显的分层。这说明本发明所提供的回收 PET/ABS 合金中 PET 与

ABS 具有较好的相容性,材料的韧性更好。

[0041] 实施例 2

[0042] 按重量配比称取干燥好的回收 PET 片料 69.8%,ABS 树脂 10.8%,聚甲基丙烯酸甲酯 5.8%,PS-g-PMMA 5.1%,甲基丙烯酸甲酯-丁二烯-苯乙烯三元共聚物 4.5%,1,10-癸二醇 3.0%,抗氧化剂 1010 1.0%。将混合好的物料加入到双螺杆挤出机中,经熔融共混,挤出造粒成合金材料。其中,加工温度为 190~235℃,停留时间为 2~3min,熔体压力在 12MPa 以上。

[0043] 实施例 3

[0044] 按重量配比称取干燥好的回收 PET 片料 60.3%,ABS 树脂 16.2%,玻璃纤维 3.6%,SEBS-g-MAH 12.1%,氯化聚乙烯 4.3%,聚乙二醇 2.7%,抗氧化剂 10100.8%。将混合好的物料加入到双螺杆挤出机中,经熔融共混,挤出造粒成合金材料。其中,加工温度为 190~235℃,停留时间为 2~3min,熔体压力在 12MPa 以上。

[0045] 实施例 4

[0046] 按重量配比称取干燥好的回收 PET 片料 51.7%,ABS 树脂 28.4%,有机蒙脱土 6.8%,SBS-g-MAH 11.3%,苯乙烯-丁二烯热塑性弹性体 0.6%,单硬脂酸甘油酯 0.5%,抗氧化剂 10100.7%。将混合好的物料加入到双螺杆挤出机中,经熔融共混,挤出造粒成合金材料。其中,加工温度为 190~235℃,停留时间为 2~3min,熔体压力在 12MPa 以上。

[0047] 实施例 5

[0048] 按重量配比称取干燥好的回收 PET 片料 40.8%,ABS 树脂 33.6%,气相纳米二氧化硅 8.6%,EPDM-g-MAH 14.9%,丁腈橡胶 1.4%,甘油 0.6%,抗氧化剂 10100.1%。将混合好的物料加入到双螺杆挤出机中,经熔融共混,挤出造粒成合金材料。其中,加工温度为 190~235℃,停留时间为 2~3min,熔体压力在 12MPa 以上。

[0049] 实施例 6

[0050] 按重量配比称取干燥好的回收 PET 片料 31.5%,ABS 树脂 48.1%,玄武岩纤维 5.4%,PP-g-MAH 9.9%,纳米气相二氧化硅 2.9%,聚丙二醇 1.6%,抗氧化剂 10100.6%。将混合好的物料加入到双螺杆挤出机中,经熔融共混,挤出造粒成合金材料。其中,加工温度为 190~235℃,停留时间为 2~3min,熔体压力在 12MPa 以上。

[0051] 实施例 7

[0052] 按重量配比称取干燥好的回收 PET 片料 55.5%,ABS 树脂 30.2%,纳米碳酸钙 5.4%,PE-g-MAH 5.1%,乙丙橡胶 2.3%,1,5-戊二醇 1.0%,抗氧化剂 10100.5%。将混合好的物料加入到双螺杆挤出机中,经熔融共混,挤出造粒成合金材料。其中,加工温度为 190~235℃,停留时间为 2~3min,熔体压力在 12MPa 以上。

[0053] 实施例 8

[0054] 按重量配比称取干燥好的回收 PET 片料 65.7%,ABS 树脂 23.2%,玻璃纤维 6.1%,EPDM-g-MAH 2.0%,乙烯-醋酸乙烯酯共聚物 1.8%,1,8-辛二醇 0.9%,抗氧化剂 10100.3%。将混合好的物料加入到双螺杆挤出机中,经熔融共混,挤出造粒成合金材料。其中,加工温度为 190~235℃,停留时间为 2~3min,熔体压力

[0055] 实施例 9

[0056] 按重量配比称取干燥好的回收 PET 片料 49.7%,ABS 树脂 38.2%,AS 树脂 2.4%,

玻璃纤维 3.1%，PP-g-MAH 2.6%，乙烯-醋酸乙烯酯共聚物 2.1%，1,7-庚二醇 0.5%，聚乙二醇 0.9%，抗氧化剂 10100.5%。将混合好的物料加入到双螺杆挤出机中，经熔融共混，挤出造粒成合金材料。其中，加工温度为 190~235℃，停留时间为 2~3min，熔体压力在 12MPa 以上。

[0057] 实施例 10

[0058] 按重量配比称取干燥好的回收 PET 片料 30.1%，ABS 树脂 50.0%，AS 树脂 5.3%，聚甲基丙烯酸甲酯 4.7，AS-g-MAH 1.9%，PS-g-PMMA 2.7%，聚丁二烯橡胶 2.1%，乙烯-醋酸乙烯酯共聚物 0.5%，季戊四醇 0.9%，1,9-壬二醇 1.2%，抗氧化剂 10100.6%。将混合好的物料加入到双螺杆挤出机中，经熔融共混，挤出造粒成合金材料。其中，加工温度为 190~235℃，停留时间为 2~3min，熔体压力在 12MPa 以上。

[0059] 各实施例性能测试结果见表 1，测试条件为：

[0060] 拉伸强度按 GB/T 1040 标准进行检验，试样类型为 I 型，样条尺寸 (mm)：170(长) x (20±0.2) (端部宽度) x (4±0.2) (厚度)，拉伸速度为 50mm/min，测试仪器为 WSM-10KB 计算机控制高低温电子万能试验机。其中，断裂伸长率的测试仪器为 SCS-1000 数字式伸长测量装置。

[0061] 弯曲强度和弯曲模量按 GB 9341/T 标准进行检验，试样类型为 I 型，样条尺寸 (mm)：80x(10±0.2)x(4±0.2)，弯曲速度为 20mm/min，测试仪器为 WSM-10KB 计算机控制高低温电子万能试验机。

[0062] 缺口冲击强度按 GB/T 1043 标准进行检验，试样类型为 I 型，样条尺寸 (mm)：80x(10±0.2)x(4±0.2)，缺口类型为 A 类，缺口剩余厚度为 3.2mm。测试仪器为 JJ-20 记忆式冲击试验机。

[0063] 表 1 实施例 1~10 配方及材料性能

[0064]

组成	实施例序号									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
回收 PET 切片 (%)	80.0	69.8	60.3	51.7	40.8	31.5	55.5	65.7	49.7	30.1
ABS 树脂 (%)	10.1	10.8	16.2	28.4	33.6	48.1	30.2	23.2	38.2	50.0
增强剂 (%)	1.0	5.8	3.6	6.8	8.6	5.4	5.4	6.1	5.5	10.0
相容剂 (%)	3.0	5.1	12.1	11.3	14.9	9.9	5.1	2.0	2.6	6.7
增韧剂 (%)	5.0	4.5	4.3	0.6	1.4	2.9	2.3	1.8	2.1	0.5
多羟基化 学偶联剂 (%)	0.5	3.0	2.7	0.5	0.6	1.6	1.0	0.9	1.4	2.1
抗氧化剂 (%)	0.3	1.0	0.8	0.7	0.1	0.6	0.5	0.3	0.5	0.6
缺口冲击 强度 (KJ/m <sup>2</sup> )	18.2	19.3	19.1	18.6	18.9	19.2	19.8	18.7	21.3	20.7
拉伸强度 (MPa)	59.8	60.5	53.2	51.4	57.2	50.9	55.8	58.7	61.8	59.1
断裂伸长 率 (%)	23.0	23.5	19.2	20.2	19.5	19.4	21.6	20.4	19.5	20.8
弯曲强度 (MPa)	124.2	127.5	123.6	130.5	129.1	125.7	129.4	128.6	129.7	130.4
弯曲模量 (MPa)	4538.7	4871.5	4397.6	4619.7	4769.2	4759.6	4682.3	4627.8	4813.7	4697.2



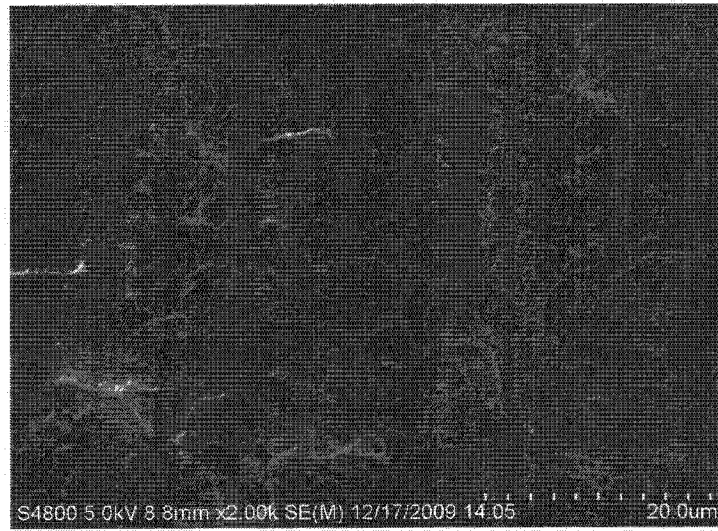


图 1

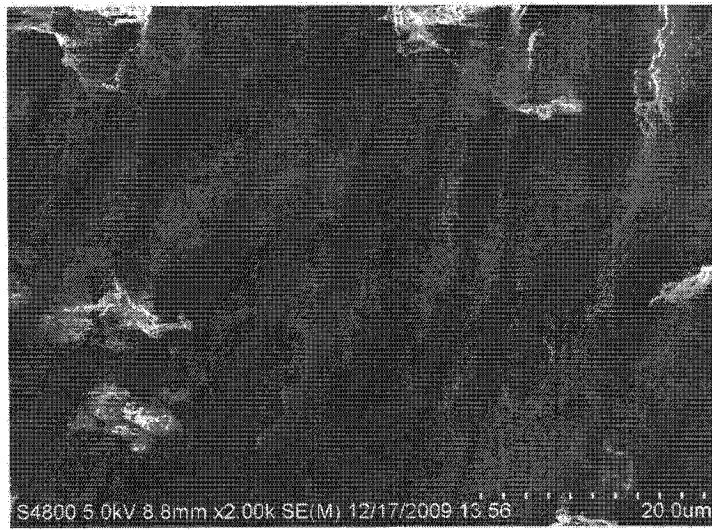


图 2