

研究论文

DOI: 10.11949/0438-1157.

丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS)氧化降解机理研究

颜诗¹, 李思佳¹, 王嘉悦¹, 孔夏鸣¹, 黄金保², 汪红², 欧建开², 程皓³, 李新生⁴

(¹ 贵州民族大学物理与机电工程学院, 贵州 贵阳 550025; ² 贵州民族大学工程技术人才实践训练中心, 贵州 贵阳 550025; ³ 华南理工大学分析测试中心, 广东 广州 510641; ⁴ 广西大学资源环境与材料学院, 广西 南宁 530004)

摘要: 丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS)是具有优良综合性能的工程塑料,但其在燃烧过程中易释放有害物质污染物,造成环境污染。本研究采用密度泛函理论M06-2X/6-311G(d)方法,对ABS氧化降解机理进行了量子化学理论研究,设计了可能的氧化降解路径,对各反应的中间体、过渡态及产物进行了几何结构优化和频率计算以获得热力学与动力学参数,提出了丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物氧化降解产物的演化机理。计算结果表明:ABS二聚体与氧气进行反应的过程中,氧气抽取氢原子生成HO₂•与ABS二聚体自由基(R5~R11),该反应的吸热量为174.3~229.5 kJ/mol。•OH的参与能够降低反应活化能,使反应更易于进行,•OH引发氧化降解中主要基元反应步的反应能垒为14.5~30.3 kJ/mol。丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物热氧化降解能够生成酮、醛、酚及环氧化物等特征产物,在反应过程中,初始反应过程以分子内氢转移反应为主要反应通道,OH-消除反应、环化反应和β-裂解反应在后续反应中起重要作用。

关键词: 丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物;量子化学理论;氧化降解;动力学;热力学

中图分类号: TQ 519

文献标志码: AA

文章编号: 0438-1157 (XXXX) XX-0001-19

Investigation into Oxidative Degradation Mechanism of Acrylonitrile-Butadiene-Styrene Copolymer (ABS)

YAN Shi¹, LI Sijia¹, WANG Jiayue¹, KONG Xiaming¹, HUANG Jinbao², WANG Hong², OU Jiankai²,
CHENG Hao³, LI Xinsheng⁴

(¹ School of Physics and Mechatronic Engineering, Guizhou Minzu University, Guiyang 550025, Guizhou, China; ² Engineering Training Center, Guizhou Minzu University, Guiyang 550025, Guizhou, China; ³ Analytical and Testing Center, South China University of Technology, Guangzhou 510641, Guangdong, China; ⁴ School of Resources, Environment and Materials, Guangxi University, Nanning 530004, Guangxi, China)

Abstract: Acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer (ABS) is an industrial plastic with excellent comprehensive properties, but it is easy to release harmful pollutants during combustion, causing environment pollution. In this study, the oxidative degradation mechanism of ABS was studied by quantum chemistry theory using density functional theory M06-2X/6-311G(d) method. The possible oxidation degradation pathways were designed, and the geometric structure optimization and frequency calculation of various intermediates, transition states and products of

收稿日期: 2026-01-13 修回日期: 2026-04-03

通信作者: 黄金保(1976-),男,博士,教授,huangjinbao76@126.com

第一作者: 颜诗(2002-),女,硕士研究生,shiyang20241007@126.com

基金项目: 贵州省基础研究计划面上项目(黔科合基础MS[2026]308, 307);贵州省高等学校特色重点实验室建设项目(黔教合KY字[2021]003)

引用本文: 颜诗,李思佳,王嘉悦,孔夏鸣,黄金保,汪红,欧建开,程皓,李新生. 丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS)氧化降解机理研究[J]. 化工学报, XXXX, XX(XX): 1-19

Citation: YAN Shi, LI Sijia, WANG Jiayue, KONG Xiaming, HUANG Jinbao, WANG Hong, OU Jiankai, CHENG Hao, LI Xinsheng. Investigation into Oxidative Degradation Mechanism of Acrylonitrile-Butadiene-Styrene Copolymer (ABS)[J]. CIESC Journal, XXXX, XX(XX): 1-19

the reaction were performed to obtain the thermodynamic and kinetic parameter, and the evolutionary mechanism of the ABS oxidative degrading products was proposed. The calculation results show that in the process of the reaction of ABS dimers with oxygen, oxygen extracted hydrogen atoms to form Hydroperoxyl ($\text{HO}_2\cdot$) and ABS dimers free radicals (R5~R11), and the heat absorption of the reaction was 174.3~229.4 kJ/mol. Hydroxyl radical ($\cdot\text{OH}$) can reduce the activation energy of the reaction and make the reaction easier. The reaction energy barrier range of the unit reaction step is 14.5~30.3 kJ/mol. The thermal oxidative degradation of ABS can generate characteristic products such as ketones, aldehydes, phenols and epoxides. During the reaction process, the initial reaction mainly proceeds through intramolecular hydrogen transfer reactions. The OH-elimination reaction, cyclization reaction and β -cleavage reaction play important roles in the subsequent reactions.

Keywords: acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer; quantum chemistry theory; oxidative degradation; kinetics; thermodynamics

引 言

丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(Acrylonitrile-Butadiene-Styrene Copolymer, ABS)由丙烯腈、丁二烯和苯乙烯三种单体共聚而成,是目前产量最大的塑料聚合物之一^[1],具有耐热、表面硬度高、尺寸稳定、耐化学性、电性能良好、易于成型和机械加工等优异的综合性能,在电子电器方面应用最广泛^[2]。多年来,全球塑料产量持续增加,并且ABS树脂应用高度集中在电冰箱、电视机、计算机等电子电器产品的配件上^[3-5]。随着我国电子家电产业的高速发展,电子产品更新换代越来越快,电子产品的使用寿命越来越短,大量电子产品固体废弃物随之产生^[6]。电子电器塑料ABS作为电子废弃物成分之一,其回收利用具有挑战性,如果处理不当被排放到环境中就会造成资源浪费及环境污染。因此,为了削减环境污染物排放与资源无效耗散,需要找到一种合理的处理方法回收ABS废塑料。对于ABS废弃物的回收处置,国内外常见的处理方法包括焚烧法、填埋法、热解技术以及氧化降解技术等。众所周知,传统焚烧易产生污染物造成二次环境风险^[7-8],填埋法对土壤伤害大且降解周期长,都会加剧环境的负担^[9,10]。热解技术是在惰性气体下进行的,面临能耗高与产物复杂等问题。ABS废塑料通常用于城市固废焚烧发电^[11-13],但其燃烧时会释放有毒污染物,为了有效控制污染物的排放,本文研究了ABS热氧化降解机理及其产物的演化规律,这对促进ABS废弃物的能源回收管理、缓解环境污染具有重要现实意义。

针对丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物进行热氧化降解的实验研究较少。热氧化诱导ABS老化的

相关研究表明,主要是丁二烯发生氧化降解反应,随后其材料韧性会立刻降低^[14]。ABS热氧化实验指出,ABS于340℃大量释放1,3-丁二烯,显著早于其他链段分解温度,证实了丁二烯为氧化降解的优先引发位点,在ABS中因邻近丁二烯自由基攻击,苯乙烯-丙烯腈链段到350℃才能检测到苯乙烯等芳烃^[15]。相关实验研究阐明ABS热氧化降解主要发生在薄膜表面,其机制可能是丁二烯双键的氧化反应,可能生成醛类或酮类物质,同时伴随部分链断裂及小分子物质的形成^[16]。Shimada等^[17]研究了在70、90和100℃这三种低温下,观察了ABS树脂的氧化降解过程。实验结果显示腈基和苯基几乎没有发生降解,而丁二烯双键被氧气攻击断裂生成含有羟基或羰基的氧化产物,同时丁二烯含量逐渐降低,并伴随酮类、醛类和酚类化合物的生成,这些产物是ABS降解过程中最重要的氧化产物。丁二烯含量的升高对氧化反应更有利;老化温度的上升也伴随着氧化程度的增大。此外,有研究采用热重-红外-气相色谱/质谱联用技术分析了ABS在400、500和600℃下的热降解实验结果,并且选取了ABS二聚体、聚丙烯腈、聚丁二烯和聚苯乙烯四聚体作为模型化合物研究其主要热解产物的演化机理,表明理论与实验结果是一致的,还评估了其热解产物对水生生物的急性及慢性毒性^[18-19]。

综上所述,已有研究借助热解与热氧化降解实验揭示了丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物的实验机制及产物分布特征,并探讨了其热解微观反应路径,但关于热氧化降解机理的微观研究和中间演化过程的理论研究仍未见报道。因此,本工作采用量子化学方法在M06-2X/6-311G(d)理论水平下研究了ABS在氧气和 $\cdot\text{OH}$ 参与反应时的氧化降解过程,

对涉及的反应途径进行了热力学与动力学计算,通过对相关数据的分析阐明酚类、醛类、酮类及环氧化合物等关键产物的形成能垒、反应能及反应速率常数,并且提出了氧化反应可能形成的产物。本研究深入探究 ABS 废塑料在燃烧环境中的氧化降解机理对控制有害污染物的排放具有重要的意义,为实现含 ABS 废弃物的可持续管理提供理论支撑。

1 计算方法

丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物氧化降解过程中化学结构优化和频率分析的所有计算均由 Gaussian 16 软件包进行^[20]。作为密度泛函理论中的一种高精度杂化泛函, M06-2X 在计算有机体系的反应能垒方面表现出较高的准确性,是计算热化学反应中不同势垒高度及非共价相互作用的可靠方法^[21, 22]。本文采用密度泛函理论方法 M06-2X/6-311G(d)对参与反应的反应物、过渡态、中间体以及产物的几何结构进行优化。在同一计算水平上进行振动频率计算与分析以获得标况下(273.15 K、101 kPa)的热力学参数。所有能量计算均考虑了零点振动能(zero-point vibration energy, ZPVE)校正,通过 GaussView 程序直接观测或内禀反应坐标(intrinsic reaction coordinate, IRC)计算进行验证,确定产物和中间体的振动频率均为正,过渡态有且只有一个虚频。对于一个基元反应,活化能或反应能的计算是基于反应物与过渡态或产物之间的相对能量差。本文构建了由·OH 引发丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物氧化降解反应的模型分子,·OH 参与反应时只考虑用主链上部分小分子结构来模拟反应。

基于传统过渡态理论,通过利用 KiSThelP 程序^[23]获得了高压极限下的反应速率常数,其被应用于评估竞争反应通道的相对重要性。基于 Wigner 公式^[24]校正了隧道效应对速率常数的贡献,并将部分速率常数拟合到了修正的 Arrhenius 方程(300 到 1200 K 的温度区间):

$$k(T) = AT^n e^{-E_a/RT}$$

其中 A 、 n 和 E_a 分别是指前因子、温度系数和活化能。无势垒解离反应的速率常数是通过变分过渡态理论^[25]计算的。使用该方法可以使反应速率常数作为温度和反应坐标被最小化。变分过渡态理论计算中所需的最小能量点通过在 0.1 Å 的间隔内手动改变相关化学键的长度来定义的,直到这些结

构不再体现沿着反应坐标的单个虚频。

2 结果与讨论

2.1 ABS 氧化反应机理

图 1(a)描绘了 ABS 二聚体模型化合物(MC4)与氧气的双分子反应的初始反应通道。在 MC4 与氧气的双分子反应中,氧气与 MC4 部分位点上的氢原子发生抽提反应,同时产生 $\text{HO}_2\cdot$ (过氧化氢自由基)和其他自由基(R5、R6、R7、R8、R9、R10 和 R11),反应所吸收的热量分别为 189.7、180.1、174.3、186.2、177.4、229.5 和 177.7 kJ/mol。在这类反应中,生成 $\text{HO}_2\cdot$ 和 R10 的反应路径(1-f)所需的能量是高于其他反应路径的,能量差在 40~55 kJ/mol。作为对比,本文还计算了 MC4 分子直接断裂所需的能量,MC4 分子中 $\text{C}_{\text{butadiene}}-\text{C}_{\text{acrylonitrile}}$ 键断裂生成自由基(R1、R2、R3 和 R4)需吸收 293.0 和 292.8 kJ/mol,能量显著高于氧化路径。图 1(b)是二聚体自由基(R7 和 R9)的 C-C 键断裂路径图。R7 可经直接断裂(122.6 kJ/mol)生成 R7-1,自由基 R7-1 继续断裂 C-C 键形成 R7-6 与含丁二烯结构的自由基 R7-5 所需的能量为 128.2 kJ/mol,或 R7-1 经氢转移后断裂 C-C 键形成 R1 和 R7-4。R9 直接断裂 C-C 键所需活化能 167.5 kJ/mol,能够形成 R9-2 自由基以及包含丁二烯结构的分子 R9-1。这说明二聚体自由基通过 C-C 键断裂或分子内氢转移反应能够生成各种存在于丁二烯结构的自由基。由于双分子反应生成的 ABS 二聚体自由基(R5~R11)在后续反应中可能发生无规则断裂,持续产生链更短的自由基,其中丁二烯基团是断裂产物的主要组成部分。此外,ABS 氧化降解实验也观察到存在丁二烯基团产物的生成。本文选取结构简单的丁二烯基团(2-丁烯基 R1)作为自由基模型化合物来进一步研究其与氧气的反应机理。

图 2(a)展示了 2-丁烯基 R1 生成主要产物 2-丁烯醛 P1、二氧杂环丁烯 P2、二氧杂环戊烯 P3 和 2,5-二氢呋喃 P4 的可能最优路径。图 2(b)和(c)分别显示为反应通道(2-b)和(2-d)在 300~1200K 温度范围内的熵变。2-丁烯基通过过渡态 TS1 与氧气发生反应形成过氧自由基 $\text{R}_1\text{O}_2\cdot$,该反应仅需克服 0.3 kJ/mol 的极低能垒,并且放出 82.9 kJ/mol 的热量。生成的过氧自由基 $\text{R}_1\text{O}_2\cdot$ 可沿多条竞争通道(2-a、2-b、2-c、2-d、2-f)相继发生基元反应、氢转移及过氧裂

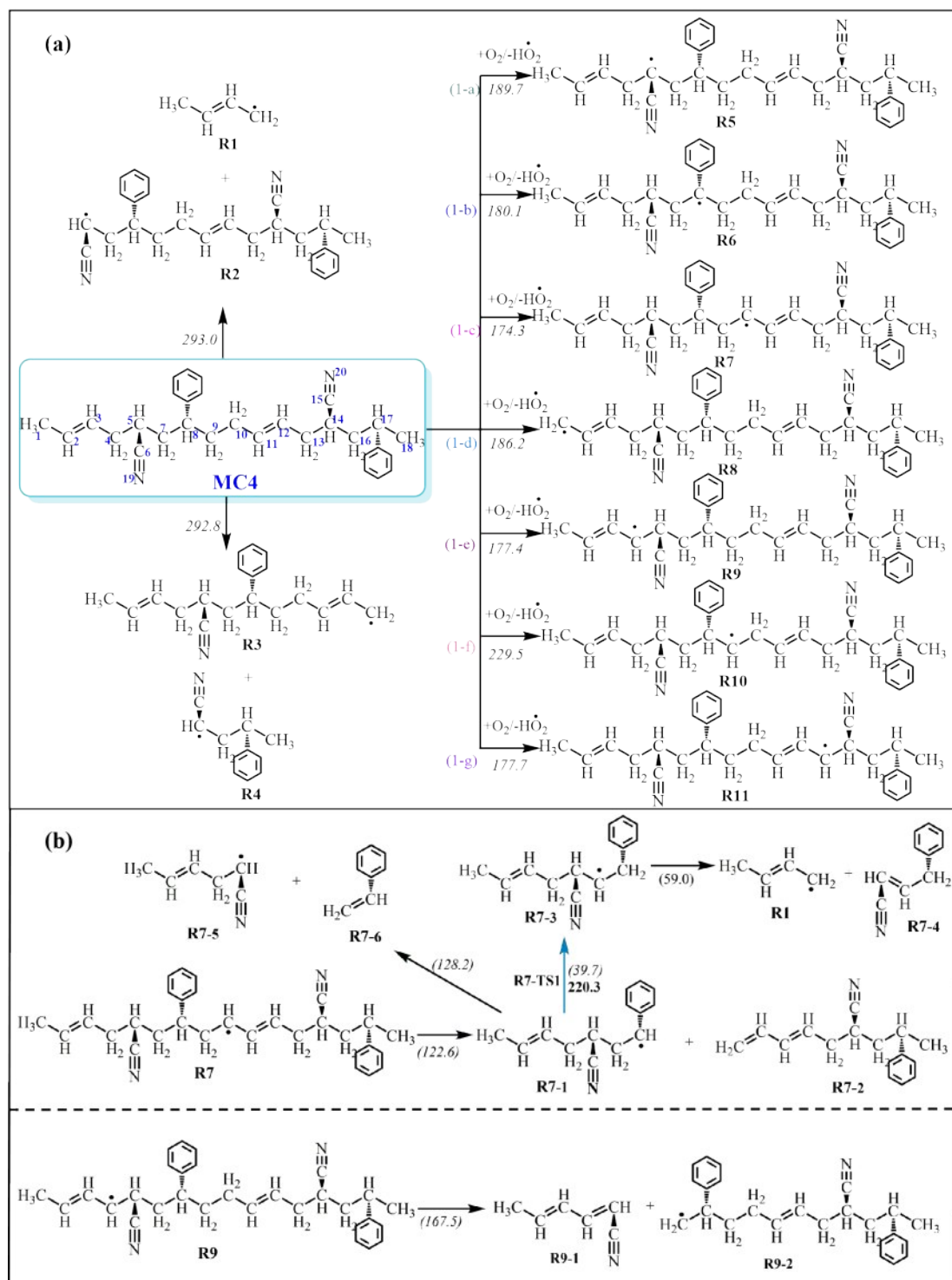


图1 (a) ABS的单分子分解以及它与氧气的初始反应(斜体为反应能,单位:kJ/mol);(b) 自由基R7与R9后续反应路径(粗体和斜体分别为活化能与反应能,单位:kJ/mol)

Fig.1 (a) Single-molecule decomposition of ABS and its initial reaction with oxygen (reaction energies in italics, units: kJ/mol); (b)

The subsequent reaction pathway of free radicals R7 and R9 (bold and italic font denote activation energy and reaction energy respectively, units: kJ/mol).

解等反应生成各类特征产物。生成2-丁烯醛P1的路径中,路径(2-a)的速控步能垒为181.6 kJ/mol,路径(2-b)为160.9 kJ/mol。而路径(2-b)中,过氧自由

基 $\text{RaO}_2\cdot$ 与 $\text{HO}_2\cdot$ 反应脱除氧气生成中间体IM1的过程无需克服势垒并且IM1再经三步反应即可生成P1,活化能最高仅为18.6 kJ/mol。由此可见路径(2-

b)更有可能发生。在图2(b)中,在反应步 $\text{RaO}_2\cdot + \text{HO}_2\cdot \rightarrow \text{IM1} + \text{O}_2$ 中,低温下强放热主导反应自发性;在高温(600–1200K)时,反应能力会削弱,但在实际燃烧条件下,该步骤仍因强放热(–151.1 kJ/mol)而保持自发。生成产物二氧杂环丁烯P2和乙基R16的反应途径如(2-c)所示。过氧自由基 $\text{R}_a\text{O}_2\cdot$ 需要克服 139.5 kJ/mol 的能垒经历一个四元环过渡态形成自由基R14,并且吸收 90.7 kJ/mol 能量。自由基R14通过TS9发生分子内氢转移反应,该过程生成自由基R15的反应能垒为 183.1 kJ/mol,释放能量 10.7 kJ/mol。自由基R15最终通过过渡态TS10转化为二氧杂环丁烯P2和乙基R16,所需的势垒为 163.2 kJ/mol,吸热为 145.0 kJ/mol。在反应通道(2-d)中, $\text{R}_a\text{O}_2\cdot$ 经 C–O 键收缩构建五元环过渡态,生成环状自由基R17,进而通过TS11发生断裂,释放产物二氧杂环戊烯P3和甲基。这两个反应克服的能垒为 137.9 和 150.1 kJ/mol,所需的能量为 3.3 和 124.3 kJ/mol。图2(c)所示,反应步 $\text{RaO}_2\cdot \rightarrow \text{R17}$ 由开链自由基转变为环状结构, $\Delta S < 0$, 该步骤轻微吸热(+3.3 kJ/mol),表明在 300–1200K 温度范围内该步骤始终非自发。 $\text{R17} \rightarrow \text{P3} + \cdot\text{CH}_3$ 步骤放热(–124.3 kJ/mol),在高温下 $\Delta S > 0$,说明这会进一步推动反应正向的进行。反应路径(2-e)中存在活化能较高的反应过程。过氧自由基 $\text{R}_a\text{O}_2\cdot$ 通过TS5发生分子内氢转移形成自由基R18,进而经TS12脱出 $\cdot\text{OH}$ 形成产物 2,5-二氢呋喃P4,其能垒为 207.2 和 120.9 kJ/mol。

基于上述分析,氧气的参与能够显著降低反应所需的能垒,2-丁烯基R1与氧气发生反应后形成自由基 $\text{R}_a\text{O}_2\cdot$,后续反应主要经过分子内氢转移与环化反应形成产物 2-丁烯醛P1、二氧杂环丁烯P2、二氧杂环戊烯P3和 2,5-二氢呋喃P4,并且释放自由基 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{CH}_3$ 。

2.2 $\cdot\text{OH}$ 引发 ABS 初始氧化降解

有机化合物在燃烧环境中不可避免的产生 $\cdot\text{OH}$ 。 $\cdot\text{OH}$ 作为一种活跃性、进攻性极强的活性氧化剂,能够与大多数有机污染物及废弃物通过脱氢的方式发生反应并促进降解^[26–30]。因此,图3(a)描绘了ABS与 $\cdot\text{OH}$ 的双分子反应的初始反应通道,图3(b)和(c)分别为这些反应通道在 300–1200K 温度范围内的熵变。在ABS与 $\cdot\text{OH}$ 进行双分子反应的过程中, $\cdot\text{OH}$ 参与反应形成反应前络合物(IM5–IM10),释放的热量分别是 36.0、36.1、38.6、36.2、

33.8 和 27.7 kJ/mol。随后,通过过渡态 TS19–TS24 抽取主链上的氢原子形成 H_2O 和自由基(R23–R28),这些反应所需要克服的能垒分别为 27.7、26.5、18.5、26.5、14.5 和 30.3 kJ/mol,放热分别为 61.5、66.8、54.2、10.7、29.5 和 18.2 kJ/mol。本文选择了能垒低的三条反应路径进行后续反应研究,即研究自由基R27、R25和R24的后续反应路径。如图3(b)和(c)所示,ABS与 $\cdot\text{OH}$ 初始反应中 $\Delta S < 0$,在 300–1200K 范围时络合物可能难以稳定存在而进一步反应脱水,在第二步脱水反应中各路径的能垒较小,为 14.5–30.3 kJ/mol,所有反应路径的熵变 $\Delta S > 0$ 。

图4描述的是ABS与 $\cdot\text{OH}$ 的双分子反应的势能面剖面图。从图中可以直观地看出过渡态TS23和TS21的能垒(14.5 kJ/mol 和 18.5 kJ/mol)均不超过 20 kJ/mol,而其他过渡态的能垒均在 30 kJ/mol 左右。这表明 $\cdot\text{OH}$ 的参与降低了ABS降解的反应能垒,对于理解 $\cdot\text{OH}$ 引发ABS废塑料的氧化降解行为提供理论支撑。为了评估温度对ABS与 $\cdot\text{OH}$ 双分子反应的影响,计算了所有初始基元反应的速率常数。图5描述了在 300–1200 K 范围内ABS与 $\cdot\text{OH}$ 双分子反应的反应速率常数。在所有温度下, $\text{IM9} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{R27}$ 与 $\text{IM7} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{R25}$ 反应路径的反应速率常数高于其他路径,而 $\text{IM10} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{R28}$ 反应路径的反应速率常数最低,反映出不同反应位点对 $\cdot\text{OH}$ 的活性差异。形成自由基R23、R24、R26和R28的反应速率常数几乎相等并且比形成自由基R25和R27的反应速率常数低 0.5 至 1 个数量级。这与动力学分析的结果一致。

2.3 主要产物的形成机理

在含氧环境中,这类自由基(R27、R25和R24)更容易与氧气发生反应形成三种不同的过氧自由基($1-\text{R}_a\text{O}_2\cdot$ 、 $1-\text{R}_b\text{O}_2\cdot$ 和 $1-\text{R}_c\text{O}_2\cdot$)。图6显示了采用M06–2X/6–311G(d)方法对三种过氧自由基中的C–O键进行柔性扫描,结果显示在整个过程中并没有出现紧密过渡态的趋势,表明在R27、R25和R24上加入两个氧原子形成三种不同的过氧自由基的过程是需要释放热量的。过氧自由基($1-\text{R}_a\text{O}_2\cdot$ 、 $1-\text{R}_b\text{O}_2\cdot$ 和 $1-\text{R}_c\text{O}_2\cdot$)会经历后续反应生成最终产物。

2.3.1 酚类化合物和醛类化合物的形成 图7(a)为自由基R27与氧气反应形成过氧自由基 $1-\text{R}_a\text{O}_2\cdot$ 的反应途径,放热为 130.9 kJ/mol。过氧自由基 $1-\text{R}_a\text{O}_2\cdot$ 通过过渡态(TS25)从 H_2O 分子中抽取氢原子

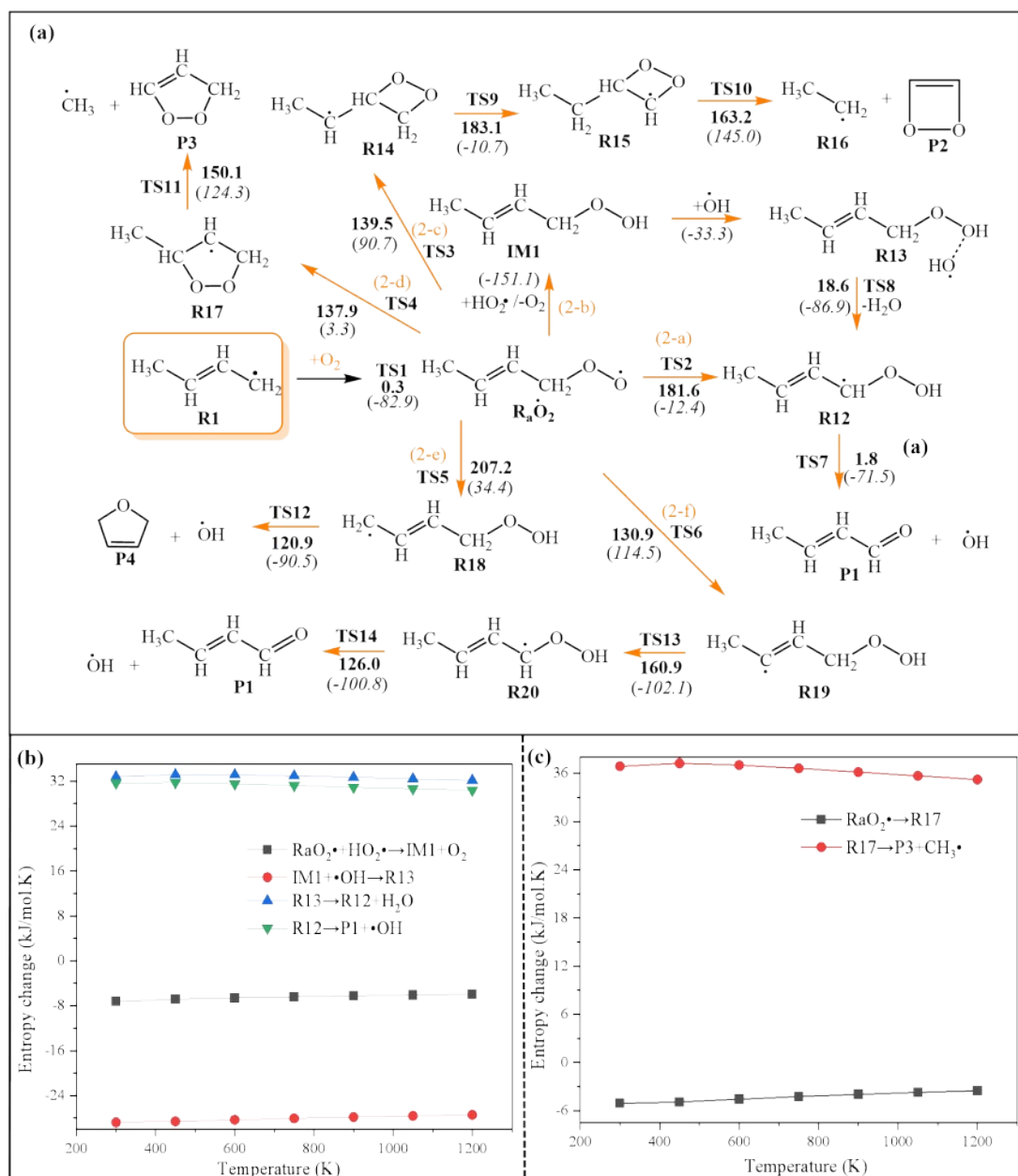


图2 (a) 2-丁烯基R1 二次氧化形成丁烯醛、2,5-二氢呋喃、二氧杂环戊烯和二氧杂环丁烯的途径(粗体和斜体分别为活化能与反应能,单位:kJ/mol);(b) 反应途径(2-b)在300–1200K温度范围内的熵变;(c) 反应途径(2-d)在300–1200K温度范围内的熵变

Fig.2 (a) The pathway for the secondary oxidation of 2-butene-R1 to form butene-2-aldehyde, 2,5-dihydrofuran, 1,2-dioxole and dioxocyclobutene (bold and italic font denote activation energy and reaction energy respectively, units: kJ/mol); (b) The entropy change of reaction pathway (2-b) within the temperature range of 300 – 1200 K; (c) The entropy change of reaction pathway (2-d) within the temperature range of 300 – 1200 K.

形成中间体IM11和 $\cdot\text{OH}$,需要的活化能为104.0 kJ/mol,吸收的热量为127.9 kJ/mol。此外,过氧自由基 $1-\text{R}_{\text{a}}\text{O}_2\cdot$ 还可以通过过渡态(TS26 、 TS27 、 TS28 、 TS29 和 TS30)进行分子内氢转移反应形成自由基(R29 、 R30 、 R31 、 R32 和 R33)。这些反应所需要的活化能分别为87.8、143.4、143.5、100.7和174.0 kJ/mol,吸

热分别为20.1、76.7、87.7、25.1和26.6 kJ/mol。由此得出,过氧自由基 $1-\text{R}_{\text{a}}\text{O}_2\cdot$ 更容易形成自由基 R29 和 R32 ,并且形成自由基 R33 所需要克服的势垒较高。在300–1200 K范围内过氧自由基 $1-\text{R}_{\text{a}}\text{O}_2\cdot$ 形成自由基 R29 、 R31 和 R32 的反应速率常数如图7(b)所示。 $1-\text{R}_{\text{a}}\text{O}_2\cdot \rightarrow \text{R31}$ 反应路径的反应速率常数远低于 $1-$

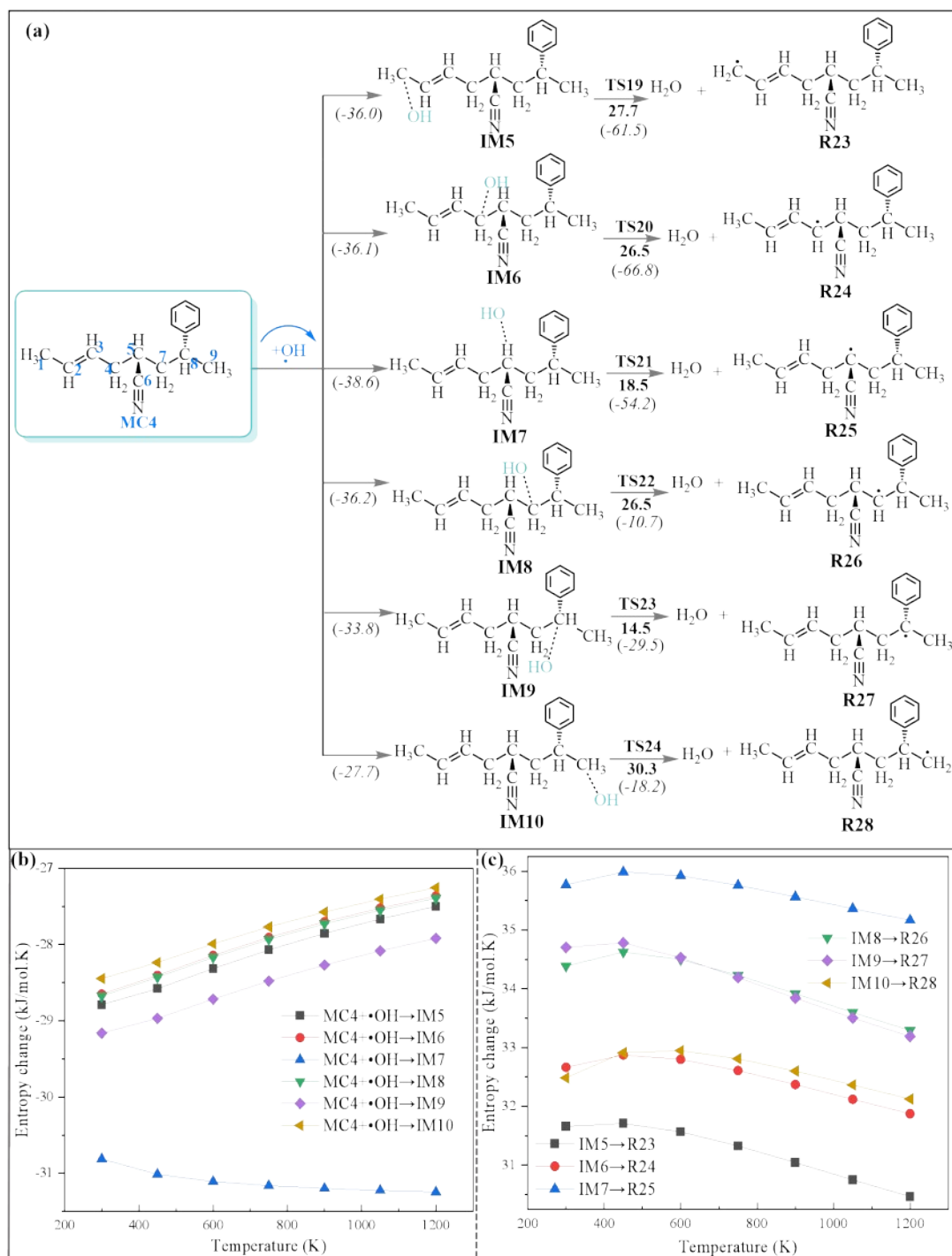


图3 (a) ABS与 $\cdot\text{OH}$ 的双分子初始反应通道(粗体和斜体分别为活化能与反应能,单位:kJ/mol);(b) 初始反应通道的熵变;(c) 第二步反应的熵变

Fig.3 (a) The bimolecular initial reaction pathway for ABS with $\cdot\text{OH}$ (bold and italic font denote activation energy and reaction energy respectively, units: kJ/mol); (b) The entropy change of the initial reaction pathway; (c) The entropy change of the second step reaction.

$\text{R}_a\text{O}_2\cdot \rightarrow \text{R29}$ 和 $1\text{-R}_a\text{O}_2\cdot \rightarrow \text{R32}$ 这两条反应路径,并且 $1\text{-R}_a\text{O}_2\cdot \rightarrow \text{R29}$ 和 $1\text{-R}_a\text{O}_2\cdot \rightarrow \text{R32}$ 这两条反应路径的反应速率常数相近,表明 R29 和 R32 的形成通道在动力学上存在竞争关系。

基于上述分析,过氧自由基 $1\text{-R}_a\text{O}_2\cdot$ 可以通过

分子内氢转移反应产生六种不同的异构体。 $1\text{-R}_a\text{O}_2\cdot \rightarrow \text{R29}$ 与 $1\text{-R}_a\text{O}_2\cdot \rightarrow \text{R32}$ 这两条反应步所需的能垒 (87.8 kJ/mol 和 100.7 kJ/mol) 低于其他反应步。因此,本文选取了能垒最低的这两条反应路径生成的自由基(R29 和 R32),对它们的后续反应进

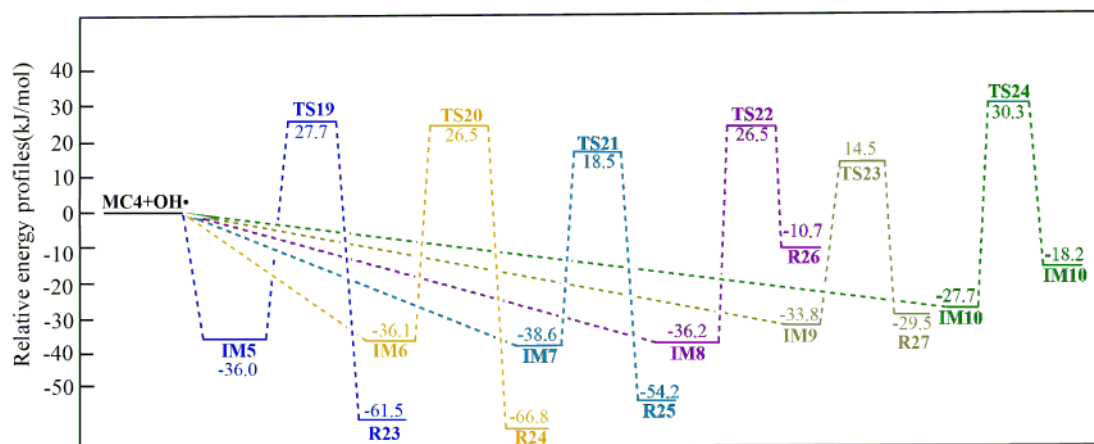


图4 ABS与•OH的双分子反应通道的势能面剖面图

Fig.4 Potential energy surface profile of the bimolecular reaction pathway between ABS and •OH

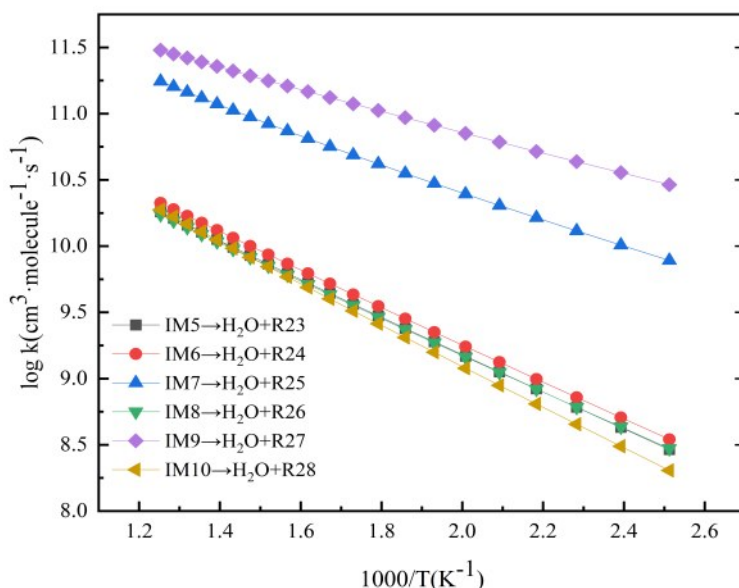


图5 ABS与•OH的双分子反应通道的速率常数图

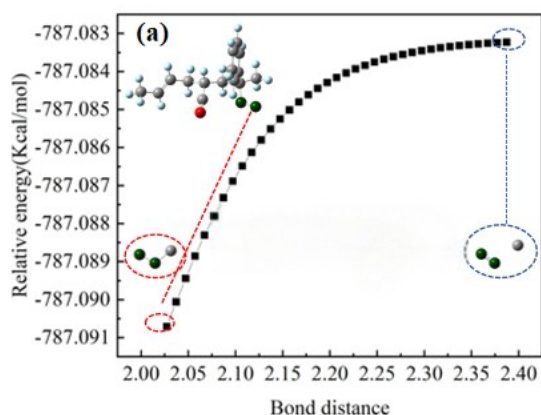
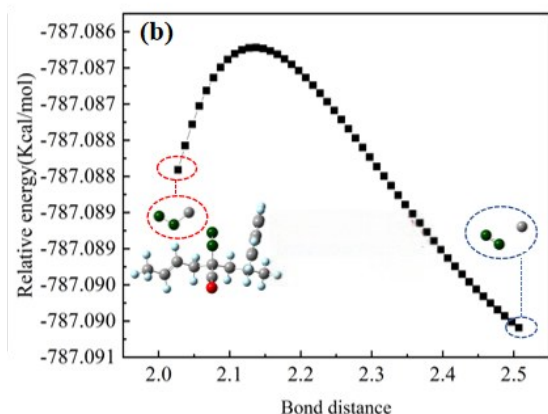
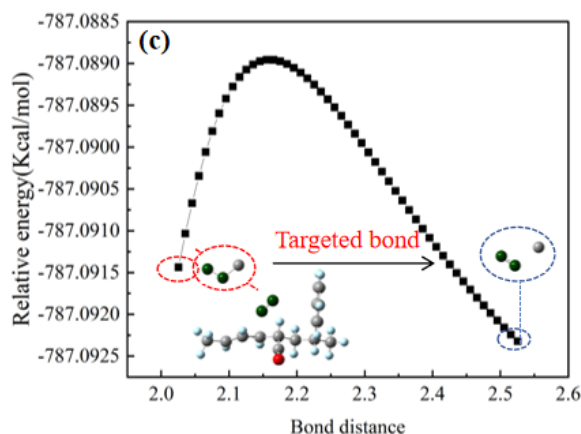
Fig.5 The rate constant for the bimolecular reaction between ABS and •OH

行了研究,图8和图9显示了自由基R29和R32的后续反应通道。

在图8中,自由基R29生成产物2-苯基-1,2-环氧丙烷P6需要经历 β -裂解反应与三元环闭合反应,活化能为148.6与69.7 kJ/mol,反应能为146.4和-72.7 kJ/mol。R29通过过渡态TS32生成过氧化氢(H₂O₂)和自由基R35需要克服较高的能垒(276.5 kJ/mol),不利于反应的发生。自由基R29可能发生五元环闭合反应,脱除•OH生成中间体IM13,能垒为92.2 kJ/mol。IM13依次经历三个过渡态(TS37-TS39)才能生成产物2-甲基-2-苯基-2,3-二氢呋喃P7,其势垒分别为22.8、87.8和164.0 kJ/mol。苯酚P5的生成需经三步反应,其中加氢反应(TS34)为路

径的速控步,其能垒为73.5 kJ/mol,同时伴随较高的放热量(249.6 kJ/mol)。

自由基R32形成苯乙酮P8和丙烯醛P9的过程见图9。中间体IM18和自由基R38的形成源自于自由基R32经历 β -裂解反应(TS40),此过程需跨越107.8 kJ/mol的能垒,放出热量103.3 kJ/mol。自由基R38释放123.9 kJ/mol热量断裂O-OH键形成苯乙酮P8和•OH。产物苯乙酮P8的生成还能够通过另外一条途径实现,但是第一步反应需要克服的能垒较高,可能不利于后续反应。中间体IM20和丙烯基R37的形成需要克服195.2 kJ/mol的高能垒并且伴随着-197.9 kJ/mol的热量。中间体IM20转变成中间体IM21的反应涉及氢自由基的参与,克服了30.8

(a) $1-R_aO_2\cdot$ 中 C-O 键的扫描图(b) $1-R_bO_2\cdot$ 中 C-O 键的扫描图(c) $1-R_cO_2\cdot$ 中 C-O 键的扫描图图6 (a) $1-R_aO_2\cdot$ 、(b) $1-R_bO_2\cdot$ 和 (c) $1-R_cO_2\cdot$ 中 C-O 键的扫描图Fig.6 Scanning diagram of the C-O bond in (a) $1-R_aO_2\cdot$ 、(b) $1-R_bO_2\cdot$ 和 (c) $1-R_cO_2\cdot$

kJ/mol 的低能垒, 释放了 96.8 kJ/mol 热量。随后, 中间体 IM21 进一步经 TS44 发生 C-C 键断裂生成氰化氢和自由基 R39, 需要跨越 121.6 kJ/mol 势垒同时吸

收热量 119.9 kJ/mol。自由基 R39 通过 TS45 经历 C-C 键和 O-OH 键的断裂导致苯乙酮 P8、中间体 IM22 和 $\cdot OH$ 的形成, 这一过程需要克服 100.1 kJ/mol 的能垒并伴随 62.2 kJ/mol 的放热。自由基 R32 经历四元环过渡态 (TS41) 反应转化为中间体 IM19 和 $\cdot OH$, 这一过程的能垒为 109.1 kJ/mol, 放热为 40.0 kJ/mol。IM19 经六步反应生成丙烯醛 P9, 对应过渡态 TS47 至 TS52, 其能垒分布为: 167.7、24.6、18.7、68.3、88.3 和 3.2 kJ/mol。其中第一步能垒最高, 为决速步; 最后一步能垒仅 3.2 kJ/mol, 反应极易进行。反应能依次为 143.1、-198.1、-104.7、64.4、55.6 和 -101.2 kJ/mol, 第二步与第三步的强放热为后续步骤克服能垒提供了必要的能量支持。

根据上述 2-苯基-1,2-环氧丙烷、2-甲基-2-苯基-2,3-二氢呋喃、丙烯醛以及苯乙酮形成机理的分析, 可以清楚地看到这些化合物的形成主要源于 C-C 键和 O-OH 键的断裂, 以及过渡态经历的三元环闭合过程。这一结果与先前的研究一致^[31], 即自由基含有易断裂的 O-OH 键, 该键在氧化反应中容易断裂生成 $\cdot OH$ 。苯酚、苯乙酮、丙烯醛和 2-苯基-1,2-环氧丙烷是氧化降解过程中生成的产物, 在先前的实验研究中已被检测到^[13, 32, 33]。

2.3.2 酮类化合物的形成 图 10 描绘了自由基 R25 与氧气发生反应形成过氧自由基 $1-R_bO_2\cdot$ 以及过氧自由基 $1-R_bO_2\cdot$ 经历异构化反应形成具有不同活性位点的自由基的过程。过氧自由基 $1-R_bO_2\cdot$ 通过过渡态 TS53 从 H_2O 分子中抽取氢原子生成中间体 IM27 和 $\cdot OH$, 该过程需要克服的势垒为 115.5 kJ/mol, 吸热为 111.3 kJ/mol。过氧自由基 $1-R_bO_2\cdot$ 经过过渡态 TS54-TS58 发生分子内氢转移形成自由基 R42、R43、R44、R45 和 R46, 这些反应的反应能垒分别为 138.6、136.5、84.7、200.0 和 113.8 kJ/mol, 吸热分别为 28.1、59.4、18.6、13.6 和 69.6 kJ/mol。基于上述分析, 过氧自由基 $1-R_bO_2\cdot$ 经历过渡态 TS56 发生异构化反应形成自由基 R44 需要的能垒最低, 为 84.7 kJ/mol。因此, 本文选择自由基 R44 作为代表化合物进行后续演化机理研究。

图 11 展示了在 300-1200 K 范围内 $1-R_bO_2\cdot \rightarrow R45$ 和 $1-R_bO_2\cdot \rightarrow R44$ 这两个反应路径的反应速率常数。过氧自由基 $1-R_bO_2\cdot$ 通过分子内氢转移反应形成自由基 R45 的速率常数比生成自由基 R44 的速率常数低 5 至 6 个数量级。这表明过氧自由基 $1-R_bO_2\cdot$ 发生异构化反应形成自由基 R44 的效率更高,

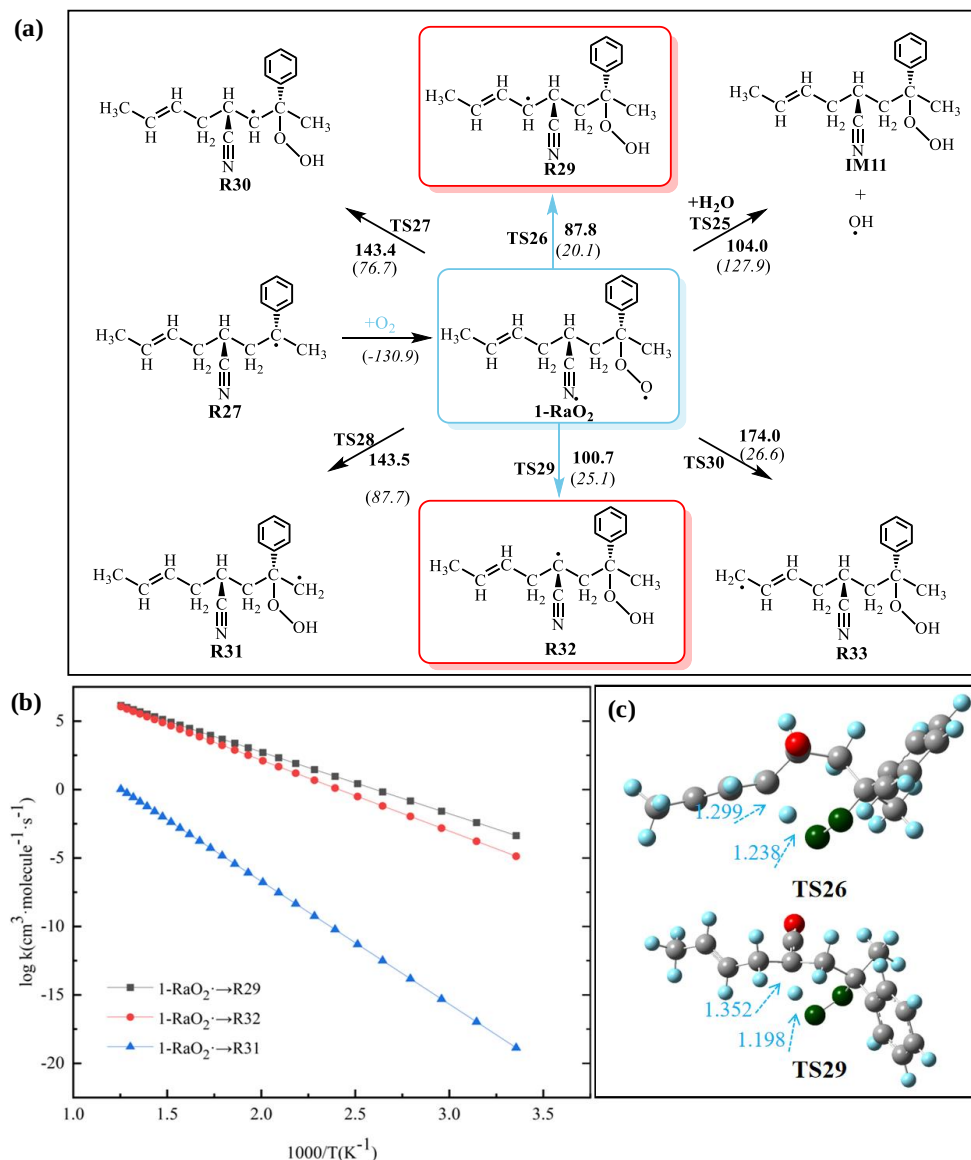


图7 (a) 过氧自由基 $1-R_aO_2\cdot$ 与氧气的二次反应途径(粗体和斜体分别为活化能与反应能,单位:kJ/mol);(b) 过氧自由基 $1-R_aO_2\cdot$ 异构化反应的反应速率常数;(c) 过渡态 TS_{26} 和 TS_{29} 的几何优化结构

Fig.7 (a) Secondary reaction pathway of peroxy radical $1-R_aO_2\cdot$ with oxygen (bold and italic font denote activation energy and reaction energy respectively, units: kJ/mol); (b) Reaction rate constant for the isomerisation reaction of peroxy radical $1-R_aO_2\cdot$; (c) Geometric optimised structures of transition states TS_{26} and TS_{29} .

能够促进后续反应的进行以及有利于氧化产物的形成。势能面图与反应速率常数图的分析结论都与热力学分析结果一致,为选取自由基 R_{44} 作为初始化合物进行后续反应提供了支撑。

图 12 是自由基 R_{44} 后续反应生成最终产物 α -甲基苯乙烯、乙烯酮和 2,4-二甲基氧杂环丁烷的路径图。自由基 R_{44} 经历过渡态 TS_{59} 发生反应生成 α -甲基苯乙烯、中间体 IM_{28} 和 $\cdot OH$, 需要 87.9 kJ/mol 的活化能,伴随着 11.7 kJ/mol 热量的吸收。中间体 IM_{28} 与氢自由基反应形成中间体 IM_{29} , 活化能

为 19.7 kJ/mol, 反应热为 -104.9 kJ/mol。 IM_{29} 依次通过 C-C 键裂解 (TS_{62}) 与 β -裂解 (TS_{63}) 可生成乙烯酮 P_{11} , 需要活化能为 41.8 kJ/mol 和 195.7 kJ/mol, 吸收热量 31.6 kJ/mol 和 175.8 kJ/mol。自由基 R_{44} 还可以经历四元环过渡态并且同时断裂 O-OH 键转化为中间体 IM_{19} 和 $\cdot OH$, 其反应能垒为 111.3 kJ/mol, 反应热为 -46.0 kJ/mol。中间体 IM_{19} 经历三步反应生成丙烯基 R_{37} 和中间体 IM_{26} , 分别是加氢反应 ($TS_{64}=19.2$ kJ/mol)、C-C 键断裂 ($TS_{65}=67.4$ kJ/mol) 和 β -裂解 ($TS_{66}=156.4$ kJ/mol), 反应能分别是

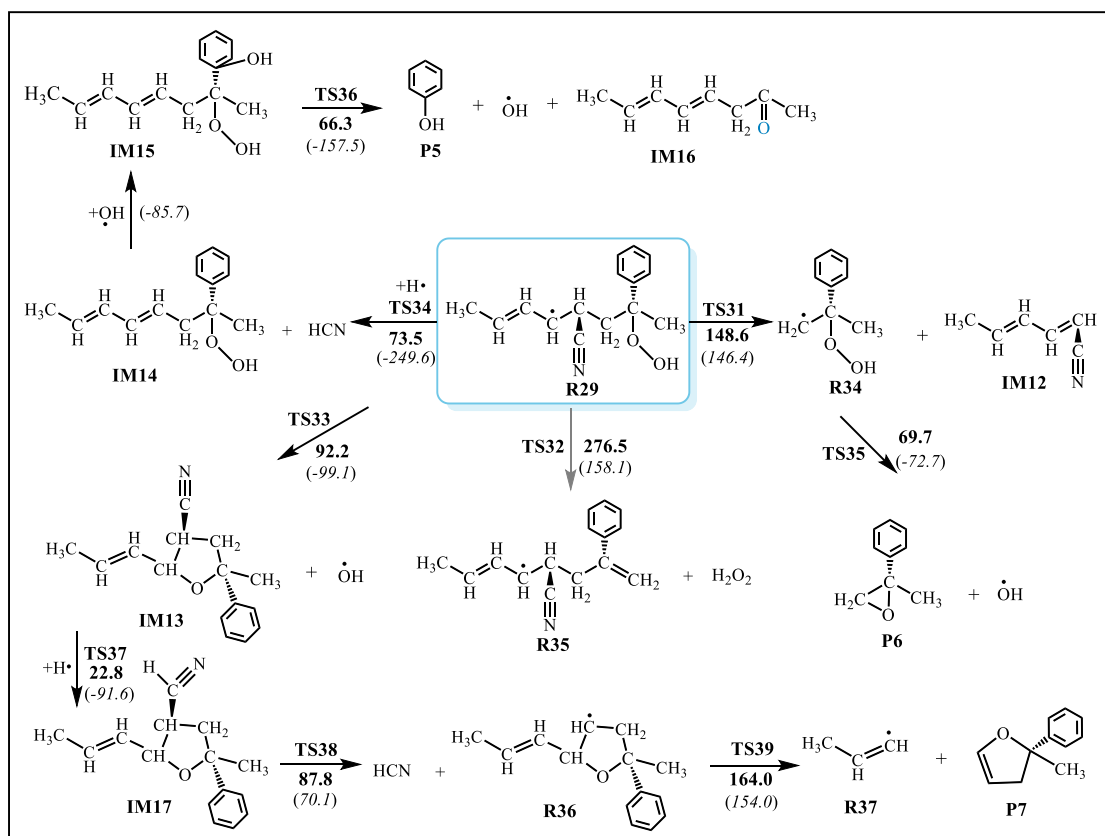


图8 自由基R29形成苯酚、2-苯基-1,2-环氧丙烷和2-甲基-2-苯基-2,3-二氢呋喃的途径(粗体和斜体分别为活化能与反应能,单位:kJ/mol)

Fig.8 The pathway for radical R29 to form phenol, 2-phenyl-1,2-epoxypropane and 2-methyl-2-phenyl-2,3-dihydrofuran (bold and italic font denote activation energy and reaction energy respectively, units: kJ/mol)

-105.2、72.9和153.9 kJ/mol。反应前络合物IM31是由中间体IM26与 $\cdot\text{OH}$ 进行反应形成的,放出热量28.4 kJ/mol。随后,苯酚P4和具有四元环结构的自由基R49是反应前络合物IM31经TS49直接断裂C-C键形成的,反应能垒为29.4 kJ/mol并伴随着15.8 kJ/mol的放热。自由基R49与 $\text{HO}_2\cdot$ 结合形成中间体IM32的放热高达339.0 kJ/mol。最终,中间体IM32的C-O键直接断裂以及同时脱除甲基上的氢原子生成2,4-二甲基氧杂环丁烷P12和 H_2O_2 ,需要克服306.7 kJ/mol的高能垒,吸热为194.8 kJ/mol。

图13描述的是自由基R44形成 α -甲基苯乙烯、乙烯酮和2,4-二甲基氧杂环丁烷的势能面剖面图。从图中可以直观地看出,自由基R44经历初始反应的势垒是相差较大的,分别为87.9和111.3 kJ/mol,四元环过渡态反应(TS60)的能垒高于 β -裂解反应(TS59)。这表明在氧化降解过程中,产物 α -甲基苯乙烯和乙烯酮可能更容易形成,2,4-二甲基氧杂环丁烷可能作为竞争产物。

此外,丙烯基R37是氧化降解反应中容易形成

的自由基,丙烯基R37与氧气反应后再经历不同的路径形成二氧化碳(CO_2)P13、环氧乙烷P14和重要中间体 $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2$ 如图14所示,其反应势能面剖面图见图15。丙烯基R37与氧气发生反应形成过氧自由基R50的过程是放热的,为193.1 kJ/mol。路径(3-a)显示,R50经历三元环闭合反应(TS69=106.1 kJ/mol)与分子内氢转移反应(TS70=240.3 kJ/mol)能够形成自由基R52,随后直接断裂C-C键并释放高达416.9 kJ/mol的热量形成 CO_2 和乙基R53。在反应路径(3-b)中,生成的产物是环氧乙烷P14。过氧自由基R50经历过渡态TS71跨越势垒178.2 kJ/mol生成自由基R54,吸收的热量119.3 kJ/mol。自由基R54通过断裂O-OH键形成自由基R55并释放一个 $\cdot\text{OH}$,反应能垒为105.9 kJ/mol,反应热为95.4 kJ/mol。自由基R55甲基上的氢原子通过过渡态TS73转移到其邻位的碳位点形成中间体IM33,需要克服6.6 kJ/mol的低能垒,释放能量-286.2 kJ/mol。中间体IM33向IM34的转变是通过C-C键旋转得到的,反应能垒与反应热分别为30.6和5.5 kJ/mol。中间体

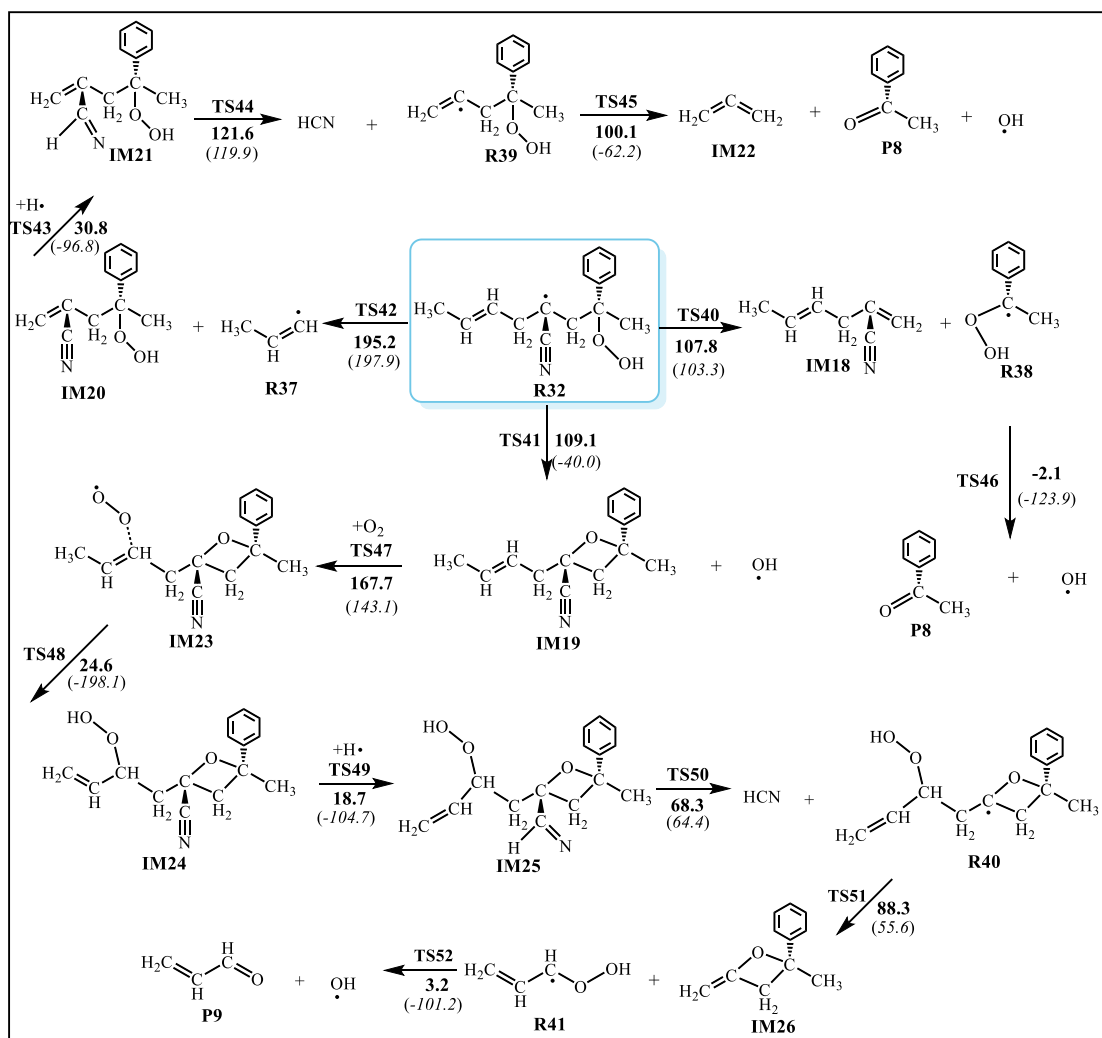


图9 自由基R32形成苯乙酮和丙烯醛的途径(粗体和斜体分别为活化能与反应能,单位:kJ/mol)

Fig.9 The pathway for radical R32 to form phenylacetone and acrolein (bold and italic font denote activation energy and reaction energy respectively, units: kJ/mol)

IM34 发生环化反应形成环氧乙烷 P14 需要克服 235.7 kJ/mol 势垒以及吸收 109.0 kJ/mol 热量。在反应路径(3-c)中, R50 经过渡态(TS76 和 TS77)发生分子内氢转移反应与 β -裂解反应形成 R56、 $\cdot\text{CH}_3$ 和重要中间体 IM35, 活化能较高(236.5 kJ/mol 和 186.6 kJ/mol), 都是吸热过程。图 15 描述的是丙烯基与氧气二次反应的势能面剖面图。从图中观察到通过过渡态 TS69、TS71 和 TS76 所需要克服的能垒分别为 106.1 kJ/mol、178.2 kJ/mol 和 236.5 kJ/mol, 这表明在反应过程中三元环闭合过渡态更容易发生, 分子内氢转移反应可作为竞争反应路径。

综上所述, $1\text{-R}_6\text{O}_2\cdot$ 后续降解能够生成产物 α -甲基苯乙烯 P10、乙烯酮 P11 和 2,4-二甲基氧杂环丁烷 P12。R44 自由基降解初期可生成产物 α -甲基苯乙烯 P10、乙烯酮 P11 与 2,4-二甲基氧杂环丁烷 P12

的形成机理相似, 均涉及环化反应、 β -裂解反应与过氧键断裂, 但生成 2,4-二甲基氧杂环丁烷 P12 需要通过的速控步能垒较高(306.7 kJ/mol), 因此 2,4-二甲基氧杂环丁烷 P12 可能为竞争产物。同时, 丙烯基 R37 作为重要自由基, 其氧化降解形成产物 CO_2 与环氧乙烷 P14 主要经历了分子内氢转移反应。

2.3.3 环氧化合物的形成 如图 16 所示, 自由基 R24 与氧气反应生成过氧自由基 $1\text{-R}_6\text{O}_2\cdot$, 这一反应过程需要释放热量 94.2 kJ/mol。过氧自由基 $1\text{-R}_6\text{O}_2\cdot$ 通过抽取 H_2O 分子中的氢原子形成中间体 IM36 并释放一个 $\cdot\text{OH}$, 其反应势垒为 107.5 kJ/mol 伴随着 121.9 kJ/mol 热量的吸收。此外, 过氧自由基 $1\text{-R}_6\text{O}_2\cdot$ 还可以分别经 TS79、TS80、TS81、TS82 和 TS83 进行异构化反应形成自由基 R57、R58、R59、

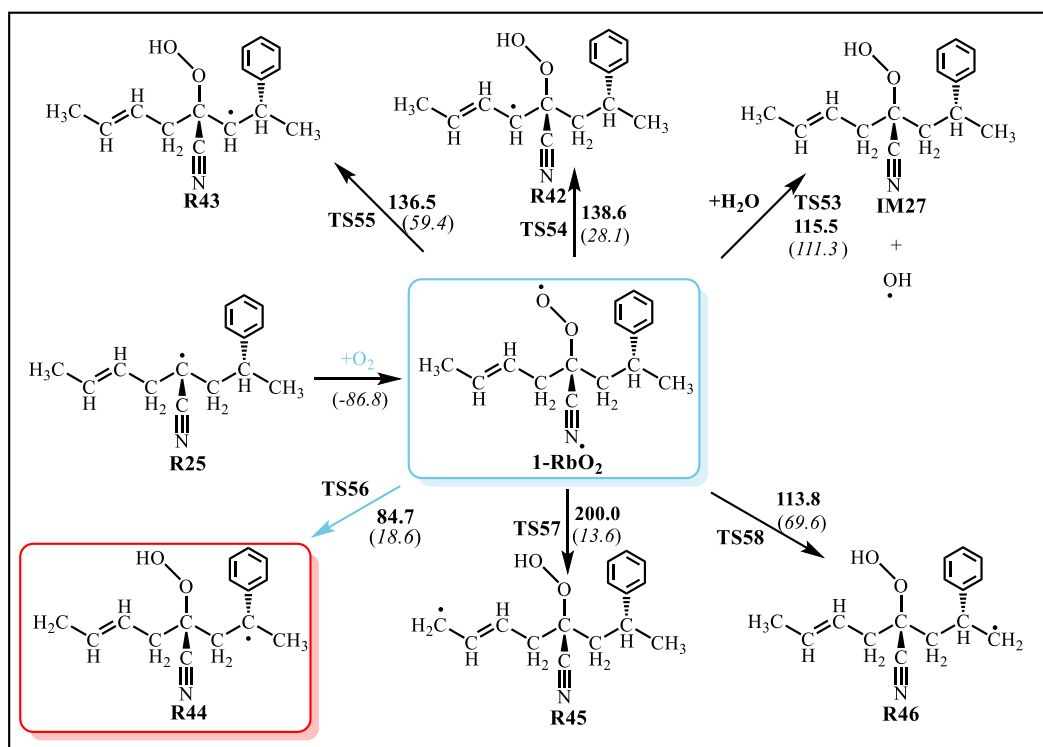


图10 过氧自由基 $1\text{-R}_b\text{O}_2\cdot$ 与氧气的二次反应途径(粗体和斜体分别为活化能与反应能,单位:kJ/mol)

Fig.10 Secondary reaction pathways of the peroxy radical $1\text{-R}_b\text{O}_2\cdot$ with O_2 (bold and italic font denote activation energy and reaction energy respectively, units: kJ/mol)

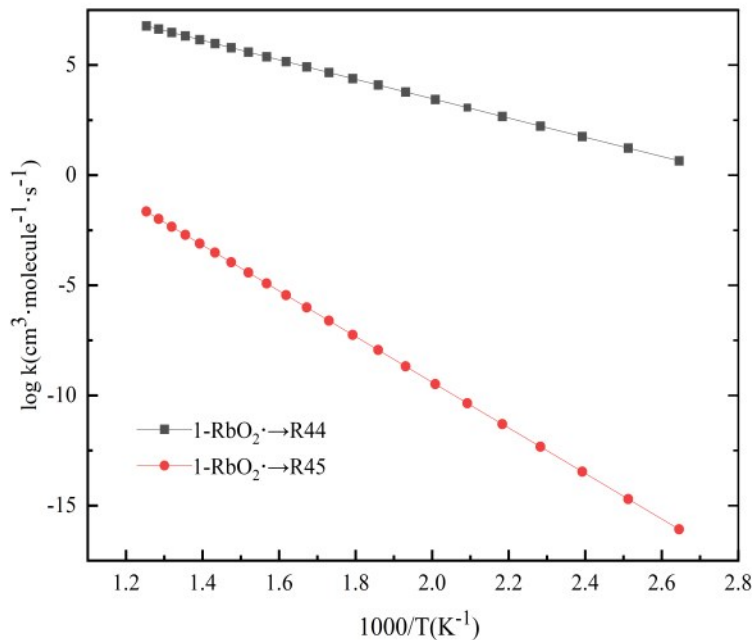


图11 过氧自由基 $1\text{-R}_b\text{O}_2\cdot$ 异构化反应的反应速率常数

Fig.11 Reaction rate constant for the isomerisation reaction of the peroxy radical $1\text{-R}_b\text{O}_2\cdot$

R60 和 R61。这些反应的能垒分别为 143.9、125.6、104.1、116.0 和 112.7 kJ/mol,吸热为 25.1、62.5、32.4、79.0 和 25.2 kJ/mol。图 17 描述的是其反应势能面剖面图。从图中观察到,过氧自由基 $1\text{-R}_c\text{O}_2\cdot$ 通过过

渡态 TS81 生成自由基 R59 的反应能垒 (104.1 kJ/mol) 低于其他路径的反应能垒,表明这一通道是过氧自由基 $1\text{-R}_c\text{O}_2\cdot$ 进行初始反应的最佳降解路径。因此,选取了通过这一路径生成的自由基 R59 进行

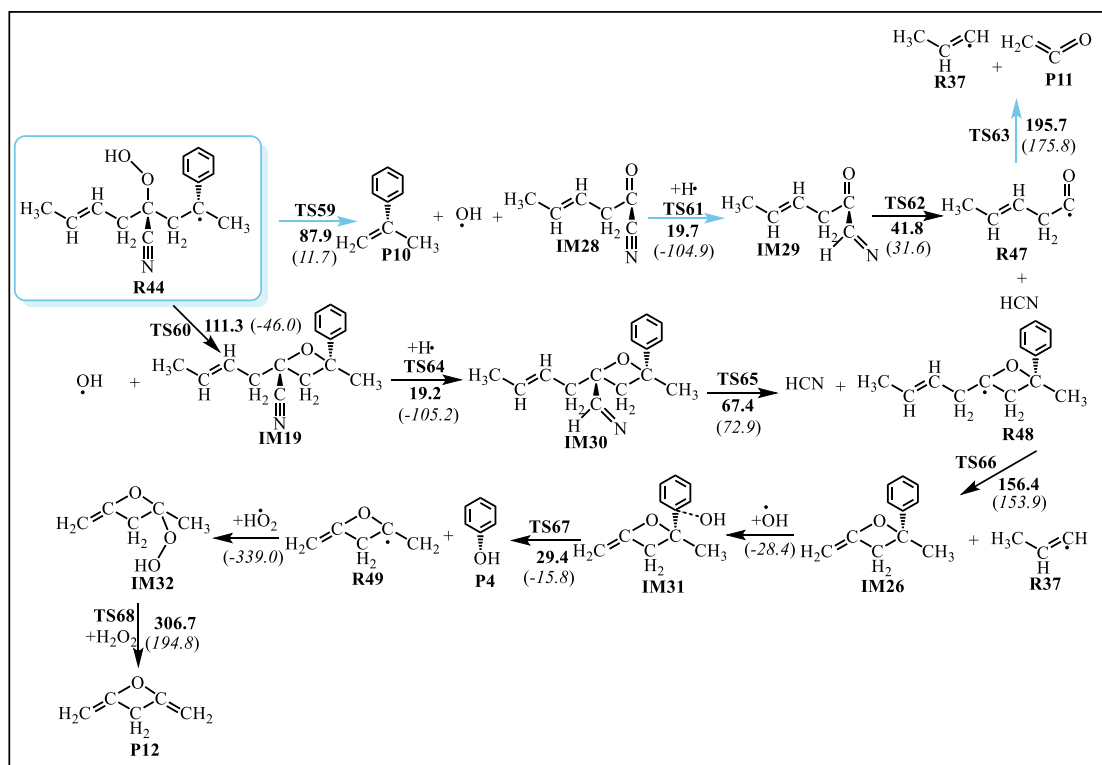


图 12 自由基 R44 形成乙烯酮和 2,4-二甲基氧杂环丁烷的途径(粗体和斜体分别为活化能与反应能,单位:kJ/mol)

Fig.12 The pathway for radical R44 to form ketene and 2,4-dimethyloxetane (bold and italic font denote activation energy and reaction energy respectively, units: kJ/mol)

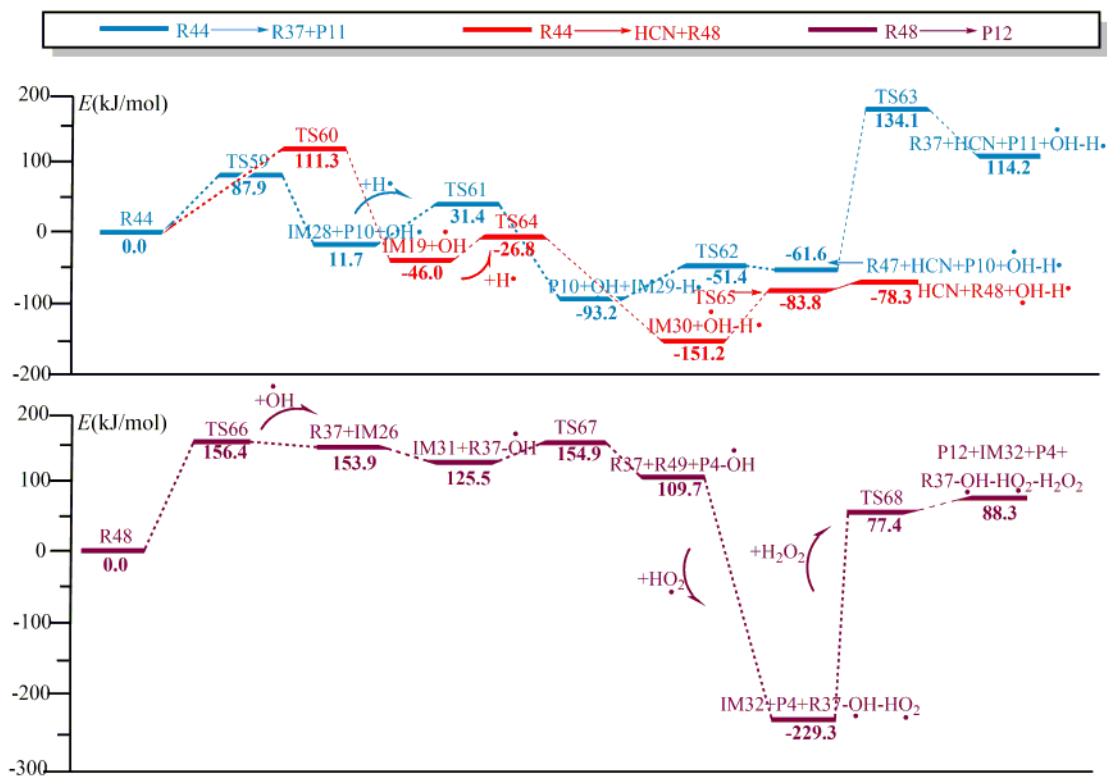


图 13 自由基 R44 形成乙烯酮和 2,4-二甲基氧杂环丁烷的热分解途径的势能面剖面图

Fig.13 Potential energy surface profile of the thermal decomposition pathway forming ketene and 2,4-dimethyloxetane from radical R44

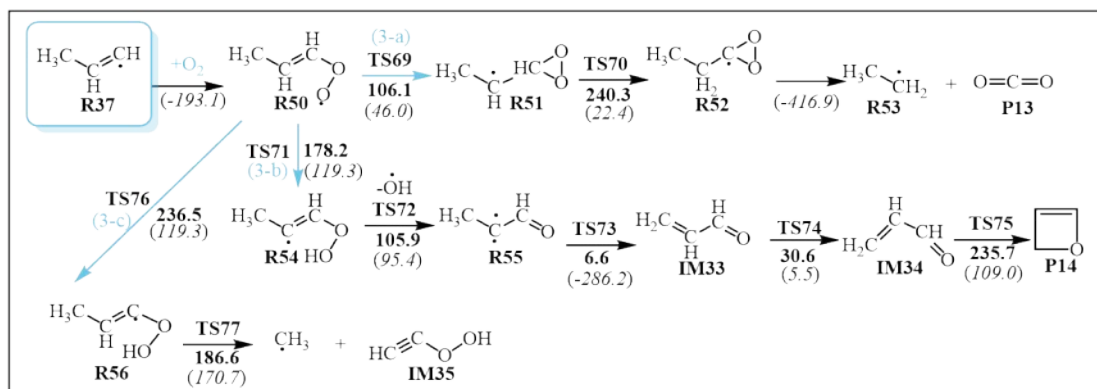


图14 丙烯基R37与氧气二次反应形成CO₂、环氧乙烷和中间体IM35的途径(粗体和斜体分别为活化能与反应能,单位:kJ/mol)

Fig.14 The pathway for the secondary reaction of propenyl R37 with O₂ to form CO₂, ethylene oxide and intermediate IM35 (bold and italic font denote activation energy and reaction energy respectively, units: kJ/mol)

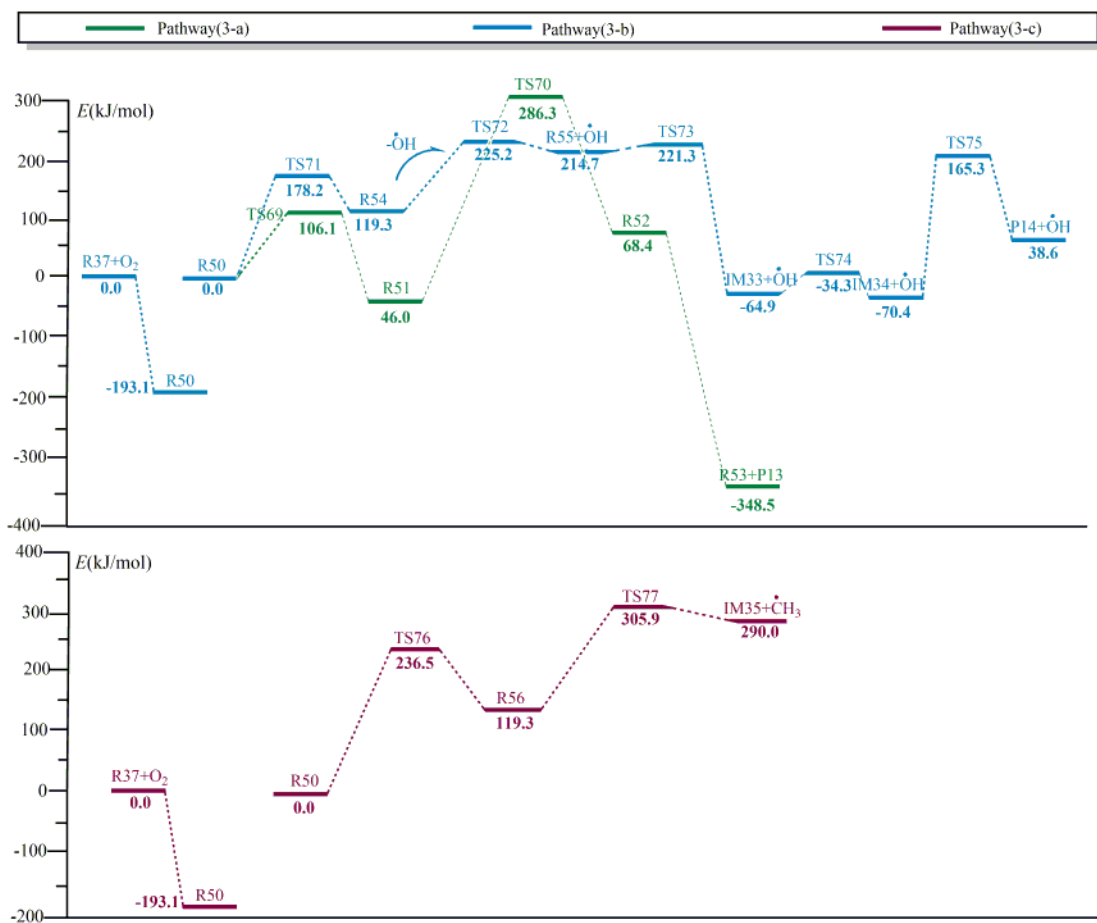


图15 丙烯基R37与氧气二次反应形成CO₂、环氧乙烷和中间体IM35的途径的势能面剖面图

Fig.15 Potential energy surface profile of the pathway for the secondary reaction of propenyl R37 with oxygen to form CO₂, ethylene oxide and intermediate IM35

后续反应机理的研究。过氧自由基1-R_cO₂•通过TS78、TS79和TS81进行反应的反应速率常数如图18所示。1-R_cO₂•经历异构化反应形成自由基R57的速率常数在所有温度下都比过氧自由基1-R_cO₂•

与H₂O分子反应形成IM36和•OH以及经历异构化反应形成自由基R59的速率常数低25至26个数量级。过氧自由基1-R_cO₂•经过渡态(TS78和TS81)发生反应的速率常数相似。

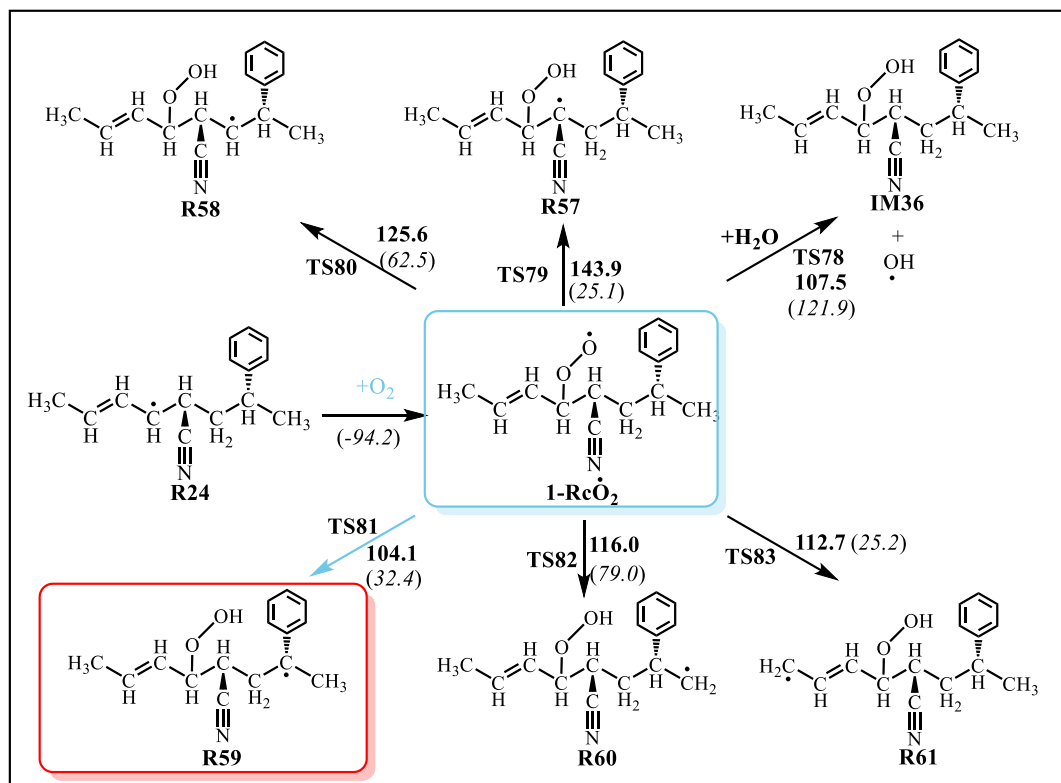


图16 过氧自由基1-R_cO₂•与氧气的二次反应途径(粗体和斜体分别为活化能与反应能,单位:kJ/mol)

Fig.16 Secondary reaction pathways of the peroxy radical 1-R_cO₂• with O₂(bold and italic font denote activation energy and reaction energy respectively, units: kJ/mol)

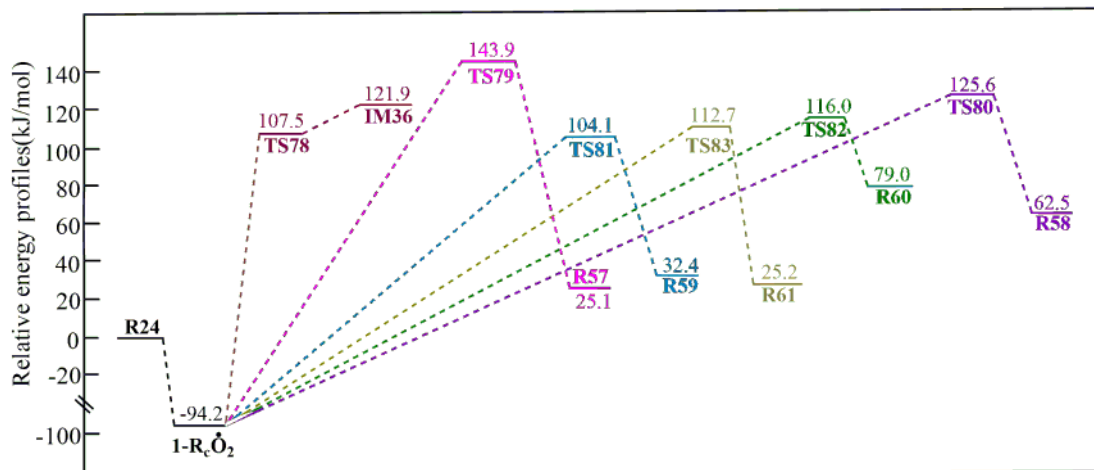
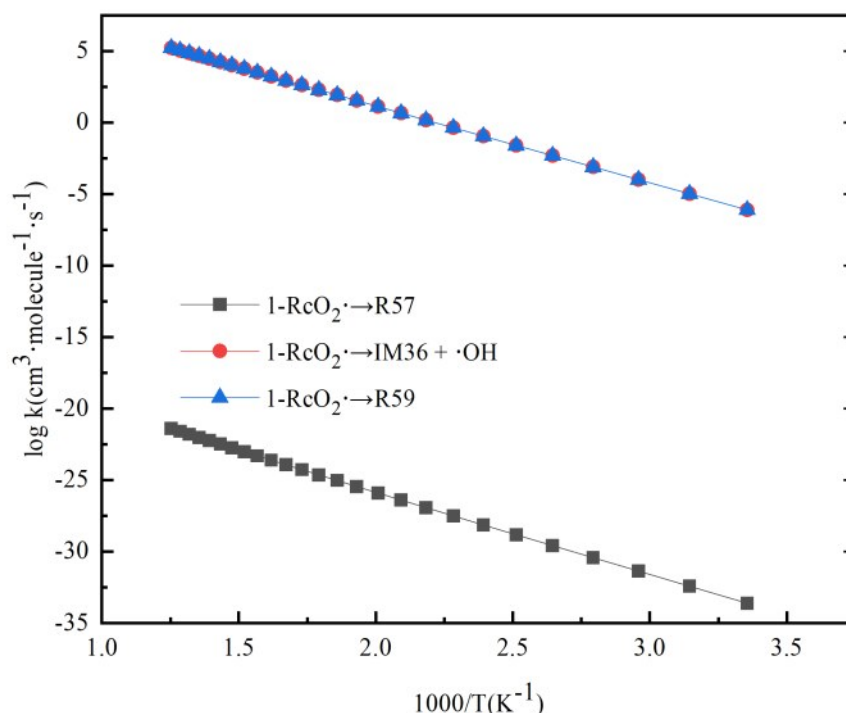


图17 过氧自由基1-R_cO₂•与氧气的二次反应的势能面剖面图

Fig.17 Energy surface profile of the secondary reaction between the peroxy radical 1-R_cO₂• and O₂

图19描绘了自由基R59后续反应形成环氧乙烯和丙酮的途径。自由基R59通过 β -裂解(TS84)形成 α -甲基苯乙烯P10和自由基R62,其反应能垒为112.0 kJ/mol,放热为124.9 kJ/mol。R62生成环氧乙烯P15需经历四步基元反应,对应过渡态TS86-TS89。各步能垒依次为170.1、3.1、154.1和92.4 kJ/mol,反应能依次为165.8、-84.3、141.1和106.9 kJ/mol。

此外,环氧乙烯P15还存在另一条生成路径,但其最后一步基元反应的能垒高达356.9 kJ/mol,不利于反应,因此该路径仅作为竞争通道存在。自由基R59还能够通过环化反应(TS85)生成IM13并释放 $\bullet$ OH,克服势垒105.1 kJ/mol与释放热量110.2 kJ/mol。IM13与 $\bullet$ OH反应形成络合物IM41释放热量33.6 kJ/mol。从IM41经TS94 $\rightarrow$ TS97四步反应生成

图18 过氧自由基 $1-R_cO_2\cdot$ 发生异构化反应的反应速率常数Fig.18 Reaction rate constant for the isomerisation reaction of the peroxy radical $1-R_cO_2\cdot$ and O_2

中间体IM12与自由基R67,其中最高反应能垒为117.5 kJ/mol,随后自由基R67通过加氢反应释放396.6 kJ/mol的能量形成丙酮P16。

通过对环氧化合物形成机理的相关动力学计算结果分析可知:过氧自由基 $1-R_cO_2\cdot$ 初始降解经历分子内氢转移反应形成自由基R59的反应能垒较低,自由基R59进行后续反应主要生成产物环氧乙烯P15和丙酮P16,同时伴随着产物苯酚P4和 α -甲基苯乙烯P10的形成。产物环氧乙烯P15的生成有两条通道,这两条途径的速控步能垒分别为170.1 kJ/mol和356.9 kJ/mol,其速控步能垒相差较大,表明通过速控步能垒较高的这条途径形成产物环氧乙烯P15是不易的。生成丙酮P16的速控步能垒为117.5 kJ/mol,这一产物是更易于形成的。

3 结论

本文采用密度泛函理论在M06-2X/6-311G(d)理论水平下研究了丙烯腈-丁二烯-苯乙烯的氧化降解机理,提出了酚类、醛类、酮类及环氧化合物等关键产物的演化机制,计算了可能反应路径的热力学及动力学参数,得出如下结论:

(1)氧气抽取ABS二聚体中的氢原子生成 $HO_2\cdot$ 与ABS二聚体自由基(R5~R11),其反应热为174.3~

229.5 kJ/mol,而ABS二聚体直接裂解所需的热量(293.0和292.8 kJ/mol)远高于氧化反应,说明了氧气的参与会降低ABS初始降解所需的活化能,并且促使生成的ABS二聚体自由基(R5~R11)不稳定,容易在后续反应中发生无规则断裂(C-C键断裂),持续产生链更短模型自由基。产物丁烯醛、2,5-二氢呋喃、二氧杂环戊烯和二氧杂环丁烯形成的主要通道会经历2-丁烯基的分子内氢转移、环化反应和OH-消除反应。

(2)在 $\cdot OH$ 引发的氧化降解过程中,通过抽取氢原子生成 H_2O 和自由基(R23~R28)使反应活化能降至14.5~30.3 kJ/mol,表明 $\cdot OH$ 的参与较氧气更能显著降低反应活化能,从而使降解路径更易于进行。降解初期以初始加合物形成与分子内氢转移反应为主要通道,后续解离步骤则主要通过OH-消除反应及 β -裂解反应完成。

(3)2-苯基-1,2-环氧丙烷的生成经历分子内环化途径,以三元环过渡态实现O-OH键裂;丙烯醛则由自由基经历环化反应、 β -裂解反应以及O-OH键断裂等反应得到,而乙烯酮与2,4-二甲基氧杂环丁烯的生成途径与丙烯醛相似。

(4)环氧乙烯的生成途径包括两条通道:一是自由基直接发生 β -裂解反应得到;二是先由自由基经历三元环过渡态闭合形成中间体,再由该中间体

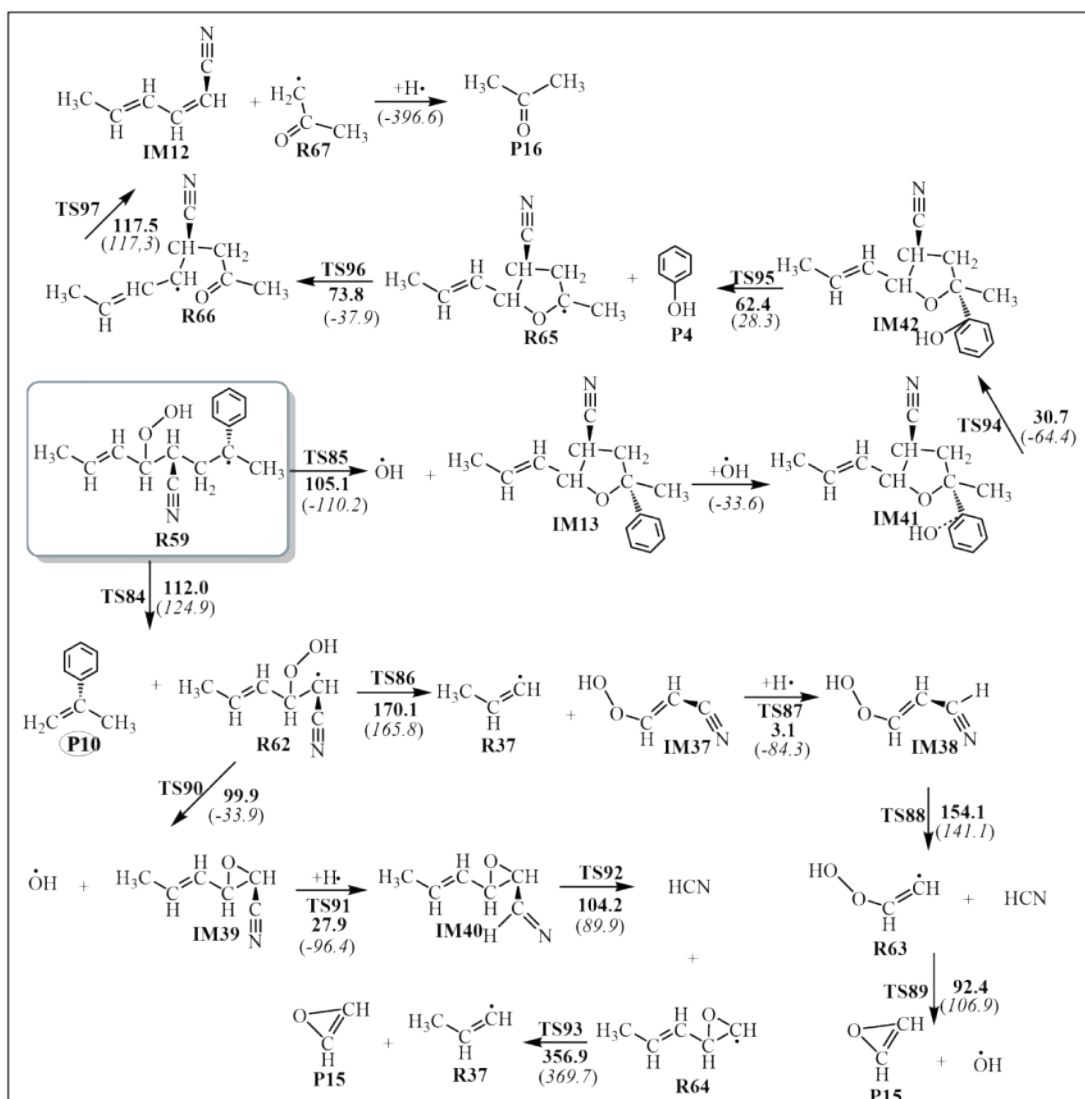


图 19 自由基 R59 形成环氧乙烯和丙酮的途径(粗体和斜体分别为活化能与反应能,单位:kJ/mol)

Fig.19 The pathway for the formation of epoxyethylene and acetone by radical R59 (bold and italic font denote activation energy and reaction energy respectively, units: kJ/mol)

进一步通过 C-C 键断裂以及 β-裂解生成。

参考文献

- [1] Jung S M. Recent progress in sustainable recycling of waste acrylonitrile - butadiene - styrene (ABS) plastics[J]. Sustainability, 2025, **17**(19): 8742.
- [2] Alwakeel S, El Boarei N F, El-Mosallamy E H, et al. Scalable palladium and tin-free pretreatment for direct nickel electroplating of acrylonitrile-butadiene-styrene plastics[J]. Thin Solid Films, 2026, **833**: 140832.
- [3] Moure Abelenda A, Aiouache F. Microfactory design for valorization of E-waste plastics (acrylonitrile-butadiene-styrene, polycarbonate, and polypropylene) on additive manufacturing sector[J]. Recycling, 2023, **8**(3): 46.
- [4] Dong L P, Dong J J, Zhi W W. Sustainable plastic recovery system from end-of-life air conditioners: Integrating electrostatic sorting with mechanical recycling[J]. Total Environment Engineering, 2025, **5**: 100051.
- [5] Tenhunen-Lunkka A, Rommens T, Vanderreydt I, et al. Greenhouse gas emission reduction potential of European union's circularity related targets for plastics[J]. Circular Economy and Sustainability, 2023, **3**(1): 475-510.
- [6] Kousaiti A, Hahladakis J N, Savvilitidou V, et al. Assessment of tetrabromobisphenol-A (TBBPA) content in plastic waste recovered from WEEE[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, **390**: 121641.
- [7] Consonni S, Viganò F. Material and energy recovery in integrated waste management systems: The potential for energy recovery[J]. Waste Management, 2011, **31**(9/10): 2074-2084.
- [8] Zhao Y B, Lv X D, Yang W D, et al. Laboratory simulations of the mixed solvent extraction recovery of dominate polymers in electronic waste[J]. Waste Management, 2017, **69**: 393-399.
- [9] Adu J T, Aneke F I. Evaluation of heavy metal contamination in landfills from e-waste disposal and its potential as a pollution source for surface water bodies[J]. Results in Engineering, 2025,

- 25: 104431.
- [10] Yang X N, Sun L S, Xiang J, et al. Pyrolysis and dehalogenation of plastics from waste electrical and electronic equipment (WEEE): a review[J]. *Waste Management*, 2013, **33**(2): 462–473.
- [11] Sondh S, Upadhyay D S, Patel S, et al. A strategic review on Municipal Solid Waste (living solid waste) management system focusing on policies, selection criteria and techniques for waste-to-value[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, **356**: 131908.
- [12] Jung C H, Matsuto T, Tanaka N, et al. Metal distribution in incineration residues of municipal solid waste (MSW) in Japan[J]. *Waste Management*, 2004, **24**(4): 381–391.
- [13] Konarzewski M, Durejko T, Łazińska M, et al. Thermo-oxidative aging of the polyoxymethylene (POM), acrylonitrilebutadiene – styrene (ABS) and polycarbonate (PC) polymers – comparative study[J]. *Journal of Polymer Research*, 2022, **29**(6): 236.
- [14] Ghaemy M, Scott G. Photo- and thermal oxidation of ABS: Correlation of loss of impact strength with degradation of the rubber component[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 1981, **3**(3): 233–242.
- [15] Suzuki M, Wilkie C A. The thermal degradation of acrylonitrile-butadiene-styrene terpolymers as studied by TGA/FTIR[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 1995, **47**(2): 217–221.
- [16] Salman S R, Al-Shama'a N D. Effect of thermal aging on the optical properties of ABS plastics[J]. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 1991, **30**(4): 343–349.
- [17] Shimada J, Kabuki K. The mechanism of oxidative degradation of ABS resin. Part II. The mechanism of photooxidative degradation[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1968, **12**(4): 671–682.
- [18] Huang J B, Tai L M, Yan S, et al. Theoretical and experimental research on degradation mechanism of acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer (ABS)[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2026, **194**: 107541.
- [19] Wang Y, Liu C Y, Jia L Y, et al. On-line photoionization mass spectrometric study of the catalytic pyrolysis of acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer over HZSM-5, HUSY and Al-MCM-41[J]. *Fuel*, 2022, **307**: 121937.
- [20] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, Gaussian 16 (Revision A.03), Gaussian Inc WallingfordCT 2016.
- [21] Zhao Y, Truhlar D G. Density functionals with broad applicability in chemistry[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2008, **41**(2): 157–167.
- [22] Chen Z R, Li Y, He Z R, et al. Theoretical investigations on charge transport properties of tetrabenz[a, d, j, m] coronene derivatives using different density functional theory functionals (B3LYP, M06-2X, and wB97XD) [J]. *Journal of Chemical Research*, 2019, **43**(7/8): 293–303.
- [23] Canneaux S, Bohr F, Henon E. KiStHelP: a program to predict thermodynamic properties and rate constants from quantum chemistry results[J]. *Journal of Computational Chemistry*, 2014, **35**(1): 82–93.
- [24] Wigner E. Calculation of the rate of elementary association reactions[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1937, **5**(9): 720–725.
- [25] Bao J L, Truhlar D G. Variational transition state theory: theoretical framework and recent developments[J]. *Chemical Society Reviews*, 2017, **46**(24): 7548–7596.
- [26] Wang L, Chen Y W, Yao L. Theoretical studies and anharmonic effect analysis on the reaction mechanism of 3-methyl-1-butanol with OH radical[J]. *AIP Advances*, 2024, **14**(6): 065118–.
- [27] Ge X Y, Yin Y Y, Sun J H, et al. OH radical-initiated single-electron transfer for accelerated degradation via carbocation intermediates[J]. *Chemical Science*, 2023, **14**(8): 2229–2236.
- [28] Arathala P, Musah R A. Computational study investigating the atmospheric oxidation mechanism and kinetics of dipropyl thiosulfinate initiated by OH radicals and the fate of propanethiyl radical[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2020, **124**(40): 8292–8304.
- [29] Du H, Komuro A, Seki Y, et al. Mechanism behind polypropylene surface modifications by OH radicals: an experimental study[J]. *Applied Surface Science*, 2024, **648**: 159086.
- [30] Vesel A, Zaplotnik R, Primc G, et al. Evolution of surface functional groups and aromatic ring degradation upon treatment of polystyrene with hydroxyl radicals[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2023, **218**: 110582.
- [31] Xi Z L, Chu Y J, Chen T, et al. Mechanistic studies on the oxidation reaction of n-pentane[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2024, **414**: 126004.
- [32] Gesner B D. Environmental surface effects on ABS resins[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1965, **9**(11): 3701–3706.
- [33] Zlatkevich L. Chemiluminescence apparatus and method for studying thermal oxidative stability of polymers[J]. *Polymer Engineering & Science*, 1984, **24**(18): 1421–1428.