

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2018.10.006

MBS/SAN-g-MAH 增韧带漆膜 PC 回收料

邵景昌,王怡博,许凌峰,付俊祺,李洋洋

(公牛集团股份有限公司,浙江宁波 315311)

摘要:通过傅立叶变换红外光谱、热失重、扫描电子显微镜等测试方法,分析探究了漆膜对聚碳酸酯(PC)回收料性能的影响,并对回收料进行了增韧改性研究。结果表明:以热固性丙烯酸树脂为主的面漆漆膜不熔不溶,以杂质形式分散在树脂中,是导致回收料力学性能急剧下降的主要因素。单独添加甲基丙烯酸甲酯-丁二烯-苯乙烯三元共聚物(MBS)对回收料增韧提升幅度有限,添加MBS的同时添加马来酸酐接枝苯乙烯-丙烯腈共聚物(SAN-g-MAH)协同增韧可增强界面黏接效果,使得SAN-g-MAH/聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)/MBS/PC四者间达到良好的相容,同时四者形成较为均一的互穿互锁网状“海绵”相畴体系,金属粉和热固性面漆漆膜颗粒被“海绵”结构均匀吸附,降低了对回收料的影响。当添加6% MBS和2% SAN-g-MAH时,材料悬臂梁缺口冲击强度由7.5 kJ/m²提升至30.2 kJ/m²,断裂伸长率由4.1%提升至25.6%,同时耐热和耐燃性能也得到较好的保持。

关键词:漆膜;聚碳酸酯;回收料;甲基丙烯酸甲酯-丁二烯-苯乙烯三元共聚物;增韧

中图分类号: TB332 **文献标志码:** A **文章编号:** 1001-3539(2018)10-0030-05

Toughening Regenerated Polycarbonate with Paint Films by MBS/SAN-g-MAH

Shao Jingchang, Wang Yibo, Xu Lingfeng, Fu Junqi, Li Yangyang

(Gongniu Group Co., Ltd., Ningbo 315311, China)

Abstract: The effects of paint films on regenerated polycarbonate (PC) were analyzed in terms of properties by Fourier transform infrared spectroscopy, thermogravimetric analysis, scanning electron microscope etc. The effects of toughening agents on regenerated PC with paint films were studied. The results show that the finish paint films as impurities made from thermosetting acrylic resin mainly are dispersed in PC, since they do not melt or dissolve, resulting in a significant drop occurring on the mechanical properties of regenerated material. It is restricted that the toughening effect on recycle material by adding methyl methacrylate-butadiene-styrene (MBS) only. There is a good compatibility among maleicanhydride grafted styrene-acrylonitrile copolymer (SAN-g-MAH)/polymethylmethacrylate(PMMA)/MBS/polycarbonate(PC), which can form a structure with uniform network phase system, as a sponge, interpenetrated and interlocked. Besides, the effects from metallic powder and thermosetting paint film on recycle material have a remarkable reduction, because they are absorbed by the sponge structure. The notched Izod impact strength and elongation at break increase from 7.5 kJ/m² and 4.1% to 30.2 kJ/m² and 25.6% respectively, meanwhile the properties of heat resistance and fire resistance keep stable, when adding 6% MBS and 2% SAN-g-MAH to regenerated PC.

Keywords: paint film; polycarbonate; regenerated material; methyl methacrylate-butadiene-styrene; toughening

塑料制件表面喷漆处理可得到靓丽外观的同时还可起到保护、防护作用,在家电和电工电子等领域已广泛应用。常用喷漆工艺流程为:喷底漆+烘烤→喷面漆+烘烤+UV固化。底涂赋予颜色、光泽,掩饰产品表面缺陷,UV面涂主要用来提升漆膜的光泽度、丰满度,增加表面硬度及爽滑性^[1-2]。但

UV固化后的表面漆膜缺陷通常无法修复,生产制备过程会有一定比例不合格品产生。

目前有关废旧塑料的再生利用方式主要有直接熔融再生、改性再生、热裂解、能量回收和回收化工原料等^[3-4]。热裂解、回收化工原料等方式对设备要求较高,且工艺复杂、成本高、效率低。能量回收

通讯作者: 邵景昌,工程师,主要从事塑料材料的研发工作 E-mail: shaojc@gongniu.cn

收稿日期: 2018-07-28

引用格式: 邵景昌,王怡博,许凌峰,等.MBS/SAN-g-MAH 增韧带漆膜 PC 回收料[J].工程塑料应用,2018,46(10):30-34.

Shao Jingchang, Wang Yibo, Xu Lingfeng, et al. Toughening regenerated polycarbonate with paint films by MBS/SAN-g-MAH[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(10):30-34.

会对环境产生大量污染、加速温室效应,经济效益低。直接熔融再生和改性再生方式的回收价值最高且环保,成为目前废旧塑料再生利用行业研究的重点,应用和相关文献报道较多,但有关带有漆膜废旧塑料熔融再生和改性再生的相关研究报道较少。王素云等^[5]对带漆膜手机外壳聚碳酸酯(PC)回收料进行了研究,李诚等^[6]对带漆膜汽车保险杠聚丙烯(PP)回收料进行了研究,相比无漆膜回收料,带漆膜回收料拉伸强度和弯曲强度变化不大,但断裂伸长率和冲击韧性均有大幅度下降。而有关漆膜成分、漆膜对再生料力学性能影响机理尤其是力学性能提升改性研究等鲜有报道。

笔者以带有漆膜的 PC 零部件破碎后的回收料为研究对象,首先对漆膜进行了成分分析,然后探究了底漆漆膜、面漆漆膜分别对回收料力学性能的影响及影响机理,同时对回收料进行了增韧改性研究。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PC: Makrolon 2665, 科思创聚合物(中国)有限公司;

甲基丙烯酸甲酯-丁二烯-苯乙烯塑料(MBS): EXL-2388, 陶氏化学公司;

马来酸酐接枝苯乙烯-丙烯腈共聚物(SAN-g-MAH): 市售。

1.2 主要设备及仪器

塑料破碎机: FHG-300Y 型, 东莞木川实业有限公司;

干燥箱: YH-8733 型, 武汉瑞华仪器设备有限公司;

双螺杆挤出机: SHJ-36 型, 南京杰亚挤出装备有限公司;

注塑机: HT-250 型, 海天塑机集团有限公司;

万能试验机: CMT4104 型, 美特斯工业系统有限公司;

冲击试验机: ZBC7251-B 型, 美特斯工业系统有限公司;

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪: Nicolet iS50 型, 美国尼高利公司;

热失重分析(TG)仪: TG 209 F3 型, 德国耐驰集团;

扫描电子显微镜(SEM): S-3400N 型, 日本日立集团。

1.3 试样制备

注塑成型后进行正常底、面两涂工序涂装的零部件经破碎机破碎, 然后经双螺杆挤出机熔融造粒, 所得样品为 RPC/PF(即回收聚碳酸酯 RPC、一层底漆漆膜 P、一层面漆漆膜 F)。

为探究底漆漆膜、面漆漆膜分别对 PC 回收料的影响, 同时考虑到漆膜在回收料中不同占比的影响, 特设计注塑的零部件正反两面分别只喷涂底漆或面漆。涂装后的零部件经破碎机破碎后在双螺杆挤出机上进行熔融造粒, 所得样品分别为 RPC/2P(即回收料 RPC 和两层底漆漆膜)2P 和 RPC/2F(即回收料 RPC 和两层面漆漆膜 2F)。

为探究增韧改性方案, 将正常工艺涂装后的产品破碎料(含底漆和面漆漆膜)分别与 2%, 4%, 6%, 8% 的增韧剂 MBS 进行共混造粒, 所得样品分别为 RPC/PF-M2、RPC/PF-M4、RPC/PF-M6、RPC/PF-M8(即回收料 RPC、一层底漆漆膜 P、一层面漆漆膜 F、2%/4%/6%/8% MBS)。

根据添加 MBS 的增韧结果, 选用 6% MBS 方案, 再添加 2% 的相容剂 SAN-g-MAH, 样品命名为 RPC/PF-M6-S2(即回收料 RPC、一层底漆漆膜、一层面漆漆膜、6% 增韧剂 MBS、2% 相容剂 SAN-g-MAH)。

为排除造粒过程中螺杆高温剪切捏合给树脂性能带来的影响, 设置空白对照, 将未喷漆的零部件破碎后直接再造粒, 所得样品为 RPC。

1.4 性能测试

红外测试: 将漆膜表面用无水乙醇处理干净, 使用 ATR 附件, 对样品进行 $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ 波数扫描。

TG 测试: 将 5 mg 样品粒子表面用无水乙醇处理干净, 从室温升温至 800°C , 升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$, 空气氛围。

拉伸性能: 按照 ISO527-2-2012 进行测试, 拉伸速率 $50 \text{ mm}/\text{min}$ 。

弯曲性能: 按照 ISO178-2010 进行测试, 弯曲速率 $2 \text{ mm}/\text{min}$ 。

悬臂梁缺口冲击强度: 按照 ISO180-2000 进行测试, 冲击能 2.75 J 。

850°C 灼热丝可燃性指数: 按照 IEC60695-2-12-2014 进行测试, 厚度 1.5 mm 。

125°C 热球压: 按照 IEC60695-10-2-2014 进行测试, 厚度 3.0 mm 。

SEM 扫描电镜测试:注塑成型后样条在液氮条件下低温处理 20 min 后进行脆断,随后将脆断面进行喷金处理,在 10 kV 条件下进行测试观察。

2 结果与讨论

2.1 漆膜成分

为具体探究两层漆膜对回料物性的影响,分别对底漆漆膜和面漆漆膜进行 FTIR 测试,以确定其主要成分,结果如图 1 所示。两种漆膜均在 2960 cm^{-1} 和 2874 cm^{-1} 附近有明显的甲基、亚甲基伸缩振动峰,在 1730 cm^{-1} 附近显示出强烈的酯羰基 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动峰, 1168 cm^{-1} 和 1068 cm^{-1} 为醚键的对外伸缩峰^[7]。上述红外吸收峰与丙烯酸树脂特征红外峰均相吻合,可见底漆漆膜和面漆漆膜的主要成分均是丙烯酸树脂。

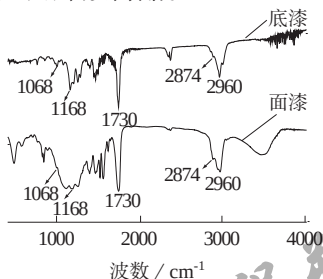


图 1 漆膜 FTIR 谱图

底漆成膜形式为烘烤溶剂挥发成膜,即热塑性树脂溶解于有机溶剂中形成均匀溶液,涂装后溶剂挥发,树脂形成固体薄膜,属于物理成膜。结合红外光谱分析可知底漆漆膜主成分为热塑性丙烯酸树脂,热塑性丙烯酸树脂涂料通常主要组分是聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA)^[8]。面漆成膜形式为 UV 光敏化学成膜,即含官能团低聚物溶于溶剂,同时添加交联剂和催化剂,在 UV 光照射下发生交联反应形成薄膜,发生交联反应后的树脂不熔不溶,成为热固性树脂。结合红外光谱分析可知面漆漆膜主成分为热固性丙烯酸树脂。

2.2 漆膜对 PC 回收料力学及耐热耐燃性能影响

表 1 为回收料力学性能和耐热耐燃性能测试结果。

表 1 回收料力学及耐热耐燃性能

试样编号	拉伸强度 / MPa	断裂伸长率 / %	弯曲强度 / MPa	弯曲弹性模量 / MPa	缺口冲击强度 / (kJ · m ⁻²)	125℃热球压 / mm	850℃可燃指数
RPC	64	96.3	95	2884	61.8	1.21	P
RPC / PF	55	4.1	92	2898	7.5	1.28	P
RPC / 2P	62	68.7	104	3076	13.2	1.29	P
RPC / 2F	33	1.5	32	2903	4.4	1.27	P

由表 1 可见,带有漆膜 PC 回收料 RPC / PF 力学性能均有不同程度下降,尤其是缺口冲击强度下

降 88%,断裂伸长率下降 96%;耐热和耐燃性能无明显变化,保持较好。为排除热分解对材料力学性能带来的影响,对回收料进行了热失重分析,结果如图 2 所示。起始热分解温度均在 $420\sim 460\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间,远高于造粒和成型所需的最高温度 $310\text{ }^{\circ}\text{C}$,据此可排除带漆膜 PC 回收料力学性能的降低是由热分解导致。

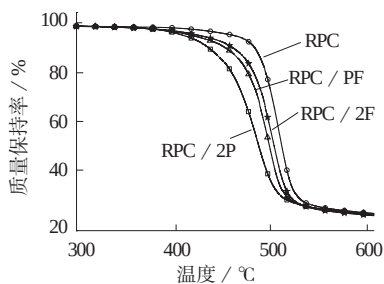
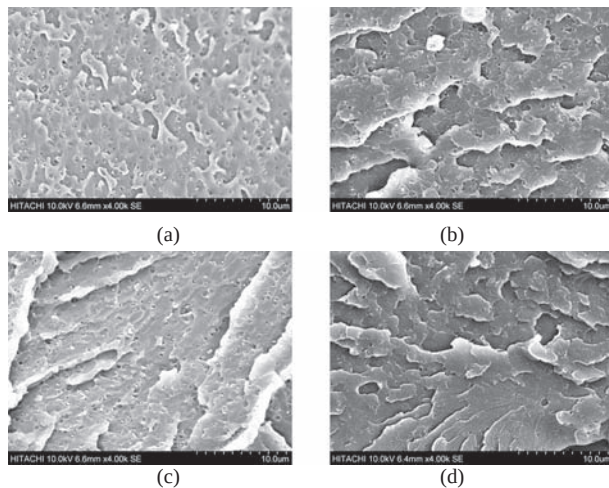


图 2 回收料热失重曲线

只喷底漆的回收料 RPC / 2P 的缺口冲击强度为 13.2 kJ/m^2 ,断裂伸长率为 68.7%,与无漆膜回收料 RPC 相比,缺口冲击强度下降 79%,断裂伸长率下降 29%。据 2.1 分析已知底漆漆膜主要成分为热塑性 PMMA,另有少部分着色用金属粉。虽然 PMMA 与 PC 溶解度参数相近 ($\delta_{\text{PMMA}}=19$, $\delta_{\text{PC}}=20.3$)^[9],理论上有一定相容性,但从图 3 中 RPC / 2P 的断面显微图片可以看出,断面呈层状分布,相对平整,PC 和 PMMA 既不是独立的两相,也没有完全融为一体,表现出微弱的相容性。PC / PMMA 属于典型韧性及脆性共混体系,相容性差,界面黏接不良,外加无机金属粉的存在导致带底漆漆膜的 PC 回收料缺口冲击强度和断裂伸长率出现明显的降低。



a—RPC ; b—RPC / PF ; c—RPC / 2P ; d—RPC / 2F

图 3 回收料断面 SEM 图

只喷面漆的回收料 RPC / 2F 与无漆膜回收料 RPC 相比,各项力学性能均大幅度降低:拉伸强

度、断裂伸长率、弯曲强度、缺口冲击强度分别下降 48%, 98%, 66%, 93%, 面漆漆膜对回收料力学性能影响更大。据上述分析已知, 面漆漆膜主要成分为热固性丙烯酸树脂, 热固性树脂是经交联反应形成的体型树脂, 加热不软化, 溶剂中不溶解。面漆漆膜如杂质一样分散在 PC 中, 其与 PC 界面黏结效果差, 材料在受力后, PC 与漆膜颗粒容易分开形成空穴, 减小受力面积, 造成应力集中, 导致拉伸、弯曲强度都大幅下降。热固性漆膜不再产生形变, 因此也不能再产生、终止银纹来吸收冲击能, 导致冲击强度、断裂伸长率急剧下降。从图 3 中 RPC/2F 的断面显微图片可以看出断面更加偏向于两相结构, 呈现出典型的脆性破坏。面漆漆膜不熔不溶, 以杂质形式分散在树脂中是导致带漆膜回收料力学性能下降的主要因素。

2.3 回收料的增韧改性

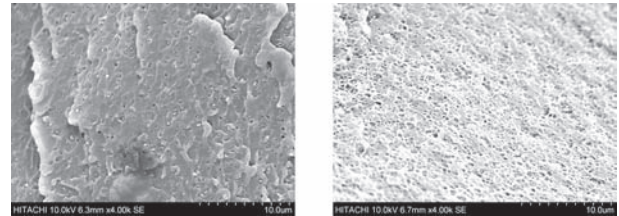
MBS 是一种“核-壳”结构的弹性体, 壳是由与 PMMA 相容性良好的 MMA 组成^[10], MBS 与 PC 也具有一定的界面相互作用^[11], 故可用 MBS 对带有漆膜的 PC 回收料进行增韧改性。另添加增容剂 SAN-g-MAH, 以期提高材料组分间相容性, 增大界面粘接力, 提升回收料整体性能。表 2 为添加增韧剂、增容剂改性后回收料的力学及耐热耐燃性能测试结果。随着 MBS 添加量的增加, 断裂伸长率和缺口冲击强度呈增大趋势, 拉伸、弯曲强度轻微降低, 当 MBS 添加量达 8% 时, 可燃性指数出现不合格。在 MBS 极限添加量 6% 基础上, 添加 2% 增容剂 SAN-g-MAH 可进一步提升回收料的综合力学性能, 悬臂梁缺口冲击强度提升至 30.2 kJ/m², 断裂伸长率提升至 25.6%。

表 2 增韧回收料力学及耐热耐燃性能

试样 编号	拉伸 强度 / MPa	断裂伸 长率 / %	弯曲 强度 / MPa	弯曲弹性 模量 / MPa	缺口冲击 强度 / (kJ · m ⁻²)	125℃ 热球压 /mm	850℃ 可燃 指数
RPC/ PF	55	4.1	92	2898	7.5	1.28	P
RPC/ PF-M2	59	6.3	93	2981	10.7	1.36	P
RPC/ PF-M4	58	7.3	91	2956	13.9	1.39	P
RPC/ PF-M6	56	9.1	90	2926	18.8	1.47	P
RPC/ PF-M8	52	12.5	86	2720	27.4	1.63	NG
RPC/ PF-M6- S2	58	25.6	92	2933	30.2	1.44	P

图 4 为增韧回收料断面 SEM 图。图 4a 中 RPC/PF-M6 为添加 6% 增韧剂改性回收料的断面

显微形貌, 断面较为平整, 两相界面不再像改性前 RPC/PF 那么明显, 有了一定程度的粘结, 使韧性得到改善, 但因底漆漆膜中的金属色粉和热固性面漆漆膜颗粒依杂质形式分散在回收料中, 增韧改性提升幅度有限。



(a) (b)
a—RPC/PF-M6 ; b—RPC/PF-M6-S2

图 4 增韧回收料断面 SEM 图

SAN-g-MAH 是经环状马来酸酐接枝的一类化合物, 与 PC, MBS 均具有一定的相容性^[12], SAN-g-MAH 增容剂的加入, 可使 SAN-g-MAH/PMMA/MBS/PC 四者间达到良好的相容。图 4b 中 RPC/PF-M6-S2 为添加 6% MBS 和 2% SAN-g-MAH 改性回收料的断面显微形貌, 断面十分均匀, 出现了小而密的孔洞, 形成了较为均一的互穿互锁网状“海绵”相畴体系。金属粉和热固性面漆漆膜颗粒可被“海绵”结构均匀吸附, 降低了对回收料的影响。SAN-g-MAH 增强了界面黏结效果, 进一步提升了 MBS 增韧效果, 回收料力学性能得到明显提升。

3 结论

(1) 底漆漆膜中的脆性 PMMA 与 PC 相容性较弱, 外加漆膜中无机金属粉的影响, 使回收料力学性能出现下降; 以热固性丙烯酸树脂为主的面漆漆膜不熔不溶, 以杂质形式分散在 PC 中, 是导致回收料力学性能急剧下降的主要因素。

(2) 带漆膜 PC 回收料中添加 MBS 可起到增韧效果, 但因底漆漆膜中的金属色粉和热固性面漆漆膜颗粒依杂质形式分散在回收料中, 增韧提升幅度有限。在添加 MBS 增韧的同时, 协同添加 SAN-g-MAH 可增强界面黏结效果, 形成较为均一的互穿互锁网状“海绵”相畴体系。金属粉和热固性面漆漆膜颗粒被“海绵”结构均匀吸附, 降低了对回收料的影响。悬臂梁缺口冲击强度提升至 30.2 kJ/m², 断裂伸长率提升至 25.6%, 同时耐热和耐燃性能也可得到较好的保持。

参考文献

[1] 谭宜雄. 家电行业塑料件涂装面临的挑战、对策及发展趋势 [J].

- 涂料技术与文摘,2009,30(5):2-10.
- Tan Yixiong. Challenge, Countermeasure and development trends of coatings for plastic items in home-appliance industry[J]. Coating technology and abstracts,2009,30(5):2-10.
- [2] Akafuah N K, Poozesh S, Salaimeh A, et al. Evolution of the automotive body coating process—A review[J]. Coatings,2016,6(2):24.
- [3] 代秀娟,徐海萍,翟月,等. 废家电塑料再生资源化技术应用及发展趋势[J]. 再生资源与循环经济,2016,9(11):23-27.
- Dai Xiujuan, Xu Haiping, Zhai Yue, et al. Application and development trends of resource-recycled technology for waste electrical appliances[J]. Renewable Resources and Recycled Economy,2016,9(11):23-27.
- [4] Sharma R, Bansal P P. Use of different forms of waste plastic in concrete—a review[J]. Journal of Cleaner Production,2016,112:473-482.
- [5] 王素云,毛倩瑾,夏志东,等. PC 聚合物的再利用研究[J]. 人工晶体学报,2007,36(1):195-199.
- Wang Suyun, Mao Qianjin, Xia Zhidong, et al. Recycling of polycarbonate plastic[J]. Journal of Synthetic Crystals,2007,36(1):195-199.
- [6] 李诚,郭巍,华林,等. 油漆对退役汽车保险杠回收再利用影响分析[J]. 工程塑料应用,2014,42(10):41-46.
- Li Cheng, Guo Wei, Hua Lin, et al. Effects of paints on retired automobile bumper recycling[J]. Engineering Plastics Application,2014,42(10):41-46.
- [7] 杨丽飞,邓宇,巩倩,等. 丙烯酸树脂的合成研究[J]. 天津科技大学学报,2005,20(2):25-27.
- Yang Lifei, Deng Yu, Gong Qian, et al. Study on synthesis of acrylic resin[J]. Journal of Tianjin University of Science & Technology,2005,20(2):25-27.
- [8] 洪啸吟,冯汉保. 涂料化学[M]. 北京:科学出版社,1997.
- Hong Xiaoyin, Fen Hanbao. Coating chemistry[M]. Beijing: Science Press,1997.
- [9] Kang E A, Kim J H, Kim C K, et al. The effects of PC-PMMA block copolymer on the compatibility and interfacial properties of PC / SAN blends[J]. Polymer Engineering & Science,2000,40(11):2374-2384.
- [10] Ren L, Zhang M Y, Wang Y R, et al. The influence of the arrangement of styrene in methyl methacrylate / butadiene / styrene on the properties of PMMA / SAN / MBS blends[J]. Polymers for Advanced Technologies,2014,25(3):273-278.
- [11] Lyons J M, Singh N K, Shen X. Functional MBS impact modifiers for use in engineering resins:U.S.Patent 9,249,297[P].2016-02-02.
- [12] 宋亚平,秦舒浩,于杰,等. PMMA / SAN / MBS 共混物的结构与性能[J]. 高分子材料科学与工程,2013,29(7):84-89.
- Song Yaping, Qin Shuhao, Yu Jie, et al. Structure and properties of blends of PMMA / SAN / MBS[J]. Polymer Materials Science and Engineering,2013,29(7):84-89.

优惠销售中国工程塑料复合材料技术研讨会《论文集》及论文集光盘

中国合成树脂供销协会加工与应用分会为了配合 2000~2018 年先后召开的中国工程塑料复合材料技术研讨会,共编辑、出版了 19 本《论文集》。其内容涉及工程塑料及通用塑料的合成与改性、加工、应用、测试、模具、设备新技术,以及文献综述、评论等,突出了我国工程塑料行业发展规划、热点分析。现尚有部分《论文集》,以及应广大读者要求加工制作的论文集光盘,现以优惠价格(含邮费)销售,欢迎订阅。

1. 2004~2018 年中国工程塑料复合材料技术研讨会《论文集》,优惠价 400 元/套。

2. 2000~2018 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集光盘,优惠价 300 元/盘。本光盘除收录 2000~2018 年 19 本《论文集》的全部内容外,还包括约 3 600 人次的会议代表通讯录。

邮局汇款

收款地址:山东济南市天桥区田庄东路 3 号

收款单位:《工程塑料应用》杂志社

邮 编:250031

电 话:(0531)85878223 85878057 85878278

传 真:(0531)85947355

银行汇款

户 名:山东非金属材料研究所

开户银行:济南市工商银行经十一路支行

帐 号:1602001229014425546

网上订购: <http://www.epa1973.com>