

苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯树脂的回收及改性研究

刘欢

(四川省宜宾普拉斯包装材料有限公司, 四川 宜宾 644007)

摘要: 本文采用苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯树脂(MS树脂)的回收料与ABS回收料共混,使用EPDM-g-MAH作为相容剂、高胶粉为增韧剂,制备MS/ABS改性合金料。通过对改性配方的研究,对各组分的最佳比例进行了探讨,确认了最佳物理机械性能的材料配方。对改性合金材料的表面装饰性能进行了研究,确认了材料的表面装饰适应性。对改性材料的老化性能进行了研究,得出了材料均有较好的耐老化性。

关键词: 苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯树脂; EPDM-g-MAH; 共混改性冲击性能; 真空镀铝; 老化

中图分类号: TQ330.493

文章编号: 1009-797X(2024)12-0046-05

文献标识码: B

DOI: 10.13520/j.cnki.rpte.2024.12.009

0 引言

苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯树脂(即MS树脂)是由甲基丙烯酸甲酯(MMA)和苯乙烯(St)共聚而成的一种光学塑料。它聚集了甲基丙烯酸甲酯的高透过率、较高耐热性和良好的加工性能以及苯乙烯的高折射率、低吸湿率等特点^[1],是目前综合性能良好的通用光学材料之一。MS树脂广泛用于各类包装产品。2018年,国家卫生健康委员会发布了《关于聚乙烯等14种食品相关产品新品种的公告》(2018年第11号)明确了甲基丙烯酸甲酯与苯乙烯的聚合物可以用于食品接触,进一步增加的MS材料的应用范围。

MS树脂冲击强度较低^[2],黑点对透明外观影响大,回收利用一直比较困难。而ABS作为五大通用塑料之一,冲击强度高,应用广泛。本文通过使用EPDM-g-MAH(马来酸酐接枝三元乙丙橡胶)作为相容剂^[3],将MS树脂(回收料)与ABS树脂(回收料)及ABS高胶粉共混改性,制备性能优异的合金材料,并对其物理机械性能进行了研究,探讨MS材料的增韧效果及MS回收料的循环利用方向。

1 实验材料与实验方法

1.1 实验材料

实验采用的材料及试剂见表1。

表1 实验所涉及到的材料及试剂

序号	名称	牌号	生产厂家
1	MS	PM-600	台湾奇美
2	ABS	0215A	吉林石化
3	EPDM-g-MAH(接枝率1.8%)	A-8530	深圳金大科技
4	高胶粉	HR-181	韩国锦湖

备注:本次实验中使用MS及ABS均为注塑生产过程中的水口料进行收集、粉碎后得到的回收料。

1.2 实验方法

1.2.1 MS改性合金料物理机械性能

MS改性合金料的包装功能性主要涉及到包装件的强度及韧性,主要的测试方法及相关内容见表2。

表2 MS改性合金料物理机械性能测试方法

序号	测试项目	测试方法	测试仪器及主要参数
1	简支梁缺口冲击测试	GB/T 1043.1 A型缺口侧向冲击, 23 °C	摆锤冲击仪, 摆锤冲击能量: 2 J
2	拉伸测试	GB/T 1040.1 拉伸速度 50 mm/min, 23 °C	拉伸测试仪: 深圳万测 ETM104B

1.2.2 微观形貌观测

断面形貌观测:取试样的常温冲击断面,真空镀金后进行SEM(扫描电镜)观察。

1.2.3 MS改性合金料表面装饰适应性

MS改性合金料不具备MS树脂的高透性,故在

作者简介:刘欢(1988-),男,本科,工程师,主要从事高分子材料成型技术及工艺管理工作。

收稿日期:2024-07-15

使用过程中常常会进行表面装饰,通常用得较多的是真空镀铝工艺,本次实验真空镀铝工艺参数见表3,MS改性合金料表面装饰适应性测试方法见表4。

表3 MS改性合金料真空镀铝关键工艺参数表

序号	参数名字	参数值	备注
1	真空度	7.0×10^{-2} Pa	/
2	蒸发电压	12 v	/
3	蒸发时间	35 s	预热 30 s, 蒸发 5 s

备注:本实验中真空镀铝所用材料为99.99%高纯铝丝。

表4 MS改性合金料的表面装饰适应性测试

序号	测试项目	测试方法	测试仪器及主要参数
1	百格附着力	GB/T28786-2012	3M 810 黏胶带,黏着力(10±1) N/25 mm
2	耐高低温测试	将表面带装饰的样条置于-24±2℃的低温箱中放置1 h,取出后在20±5℃的温度下放置1 h,再置于50±2℃的恒温箱中4 h,取出目测涂层是否有裂纹和变色	恒温箱:苏州华诺 低温箱:海尔
3	表面装饰层老化模拟实验	将表面带装饰的样条置于60±2℃的恒温水箱中水浴2 h,取出样品吹干水分,放置0.5~1 h后按本表格中方式测试百格附着力	自制恒温水浴锅

1.2.4 MS改性合金料的耐热氧老化测试

测试方法及相关内容见表5。

表5 MS改性合金料的耐热氧老化测试

测试项目	测试方法	主要测试仪器及参数
耐热氧老化测试	将MS改性合金材料加工成标准样条(GB/T 1043.1 A型缺口侧向冲击样条),放置在60℃热风烘箱中,一定时间后取出按表1~2测试筒支梁缺口冲击性能	热风烘箱:苏州华诺摆锤冲击仪,摆锤冲击能量:2 J

2 结果与分析

2.1 MS改性合金料的物理机械性能

2.1.1 MS改性合金料的物理机械性能直接关系到该材料的应用范围。

EPDM-g-MAH用量对冲击性能的影响

EPDM-g-MAH用量对合金材料冲击性能的影响如表6。

表6 EPDM-g-MAH用量对冲击性能的影响

配方	MS树脂	ABS树脂(通用级)	ABS粉(高胶粉)	DMP-g-MAH	冲击强度(kJ·m ⁻²)
配方1	30	70	15	0	10.33
配方2	30	70	15	2	15.65
配方3	30	70	15	3	18.34
配方4	30	70	15	4	26.39
配方5	50	50	15	5	20.23

冲击性能对比分析见图1。

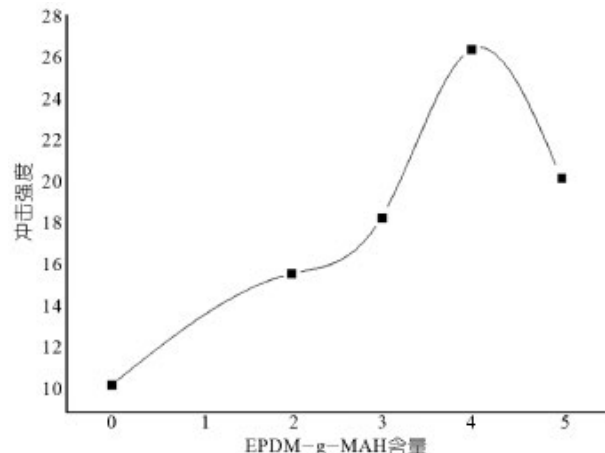


图1 EPDM-g-MAH用量对冲击强度(kJ·m⁻²)的影响图

由图1可以看出,在EPDM-g-MAH的添加比例为0时,合金材料的冲击性能明显较低,这是因为在ABS/MS共混体系中,在没有相容剂时,二者相容性较差。随着EPDM-g-MAH添加比例的增加,合金材料的冲击性能呈线性上升趋势,这是因为EPDM-g-MAH中的EPDM与ABS的橡胶相相容,而马来酸酐极性较强,与极性的MS树脂相容,从而改善了MS树脂与ABS树脂的相容性,使合金材料的冲击性能上升。但是随着EPDM-g-MAH添加比例的逐步增加,在含量超过约4%后,合金材料冲击性能反而开始下降,原因是EPDM-g-MAH的接枝率不高,马来酸酐(MAH)占比不大,当EPDM-g-MAH添加比例过多时,EPDM的含量过高,反而影响了整个共混体系的相容性能。

2.1.2 高胶粉用量对冲击性能的影响

高胶粉用量对合金材料冲击性能的影响如表7。

表7 高胶粉用量对冲击性能的影响

配方	MS树脂	ABS树脂(通用级)	ABS粉(高胶粉)	DMP-g-MAH	冲击强度/(kJ·m ⁻²)
配方6	30	70	0	4	11.22
配方7	30	70	10	4	15.12
配方8(同配方4)	30	70	15	4	26.39
配方9	30	70	20	4	17.7
配方10	30	70	25	4	17.89

冲击性能对比分析见图2。

高胶粉在共混体系中主要起着增韧的作用。由图2可以看出,当高胶粉在共混体系中占比较低时,合

金材料的冲击性能随着高胶粉的添加而线性提高，当高胶粉占比约为 15% 时，合金材料的冲击强度最佳，超过此比例，合金材料的冲击强度反而下降。实验结果说明高胶粉的占比并不是越高越好，这是因为改性过程中使用普通双螺杆造粒机，高胶粉含量比例越高，其在螺杆中分散越不均匀，容易发生团聚，导致合金材料抗冲击性能下降。如果对双螺杆造粒机的螺杆进行研究及改进，提升塑化过程原料混合的均匀性，则高胶粉的添加比例及合金材料的冲击性能可以进一步提升。

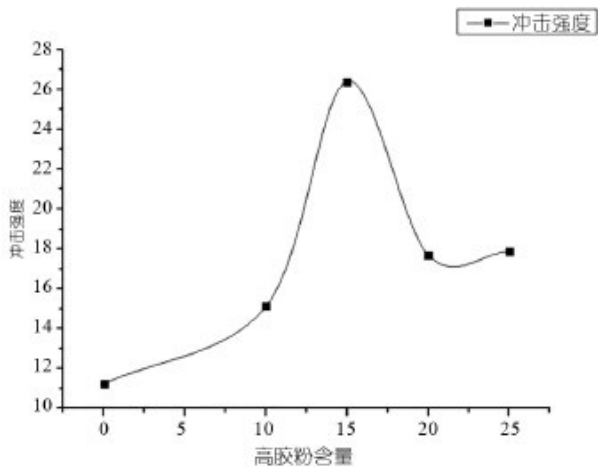


图 2 高胶粉含量对冲击强度 (kJ·m⁻²) 的影响

2.1.3 MS 树脂和 ABS 树脂的占比对冲击性能的影响

MS 树脂和 ABS 树脂的占比对冲击性能的影响如表 8。

表 8 MS 树脂与 ABS 树脂占比对冲击性能的影响

配方	MS	ABS	高胶粉	DEMP	冲击强度 / (kJ·m ⁻²)
配方 11	20	80	20	4	21.22
配方 12 (同配方 9)	30	70	20	4	17.70
配方 13	40	60	20	4	17.54
配方 14	50	50	20	4	15.11
配方 15	60	40	20	4	13.71

冲击性能对比分析见图 3。

实验采用的 MS 回用材料 (PM-600) 冲击性能为 9.5 kJ·m⁻²，ABS 回用材料 (0215A) 冲击性能为 20.1 kJ·m⁻²。由图 3 可以看出，高胶粉和 Demp-g-MAH 占比一定时，MS 改性合金料的冲击强度随着 MS 材料占比的增加而降低，与单一材质的冲击性能相对应，即单材质冲击性能低，当添加比例越高时，合金材料的冲击强度越低。在合金材料的开发过程中，应根据合金材料的使用要求综合考虑合金材料内各成分的占比。

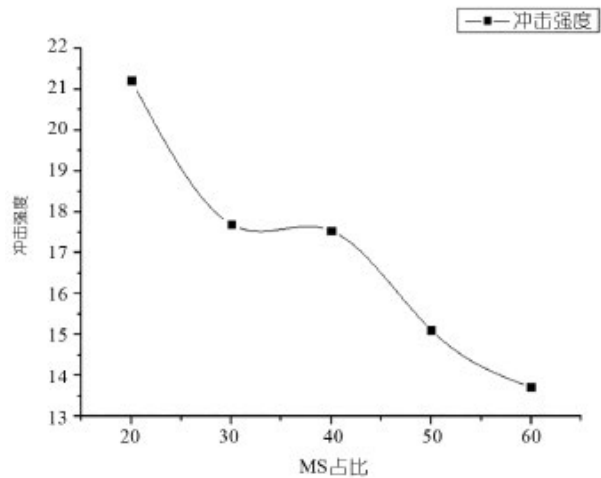


图 3 MS 与 ABS 占比对冲击强度 (kJ·m⁻²) 的影响

2.1.4 MS 改性合金料的拉伸性能

MS 改性合金料的拉伸性也直接关系该材料的应用范围，在前期研究基础上，重点研究了不同 MS 材料占比的合金材料的拉伸性能，配方表如表 9。

表 9 MS 改性合金料拉伸性能研究配方表

配方	MS	ABS	高胶粉	DEMP
配方 16	50	50	15	4
配方 17	40	60	15	4
配方 18 (同配方 4)	30	70	15	4

拉伸性能对比分析见图 4。

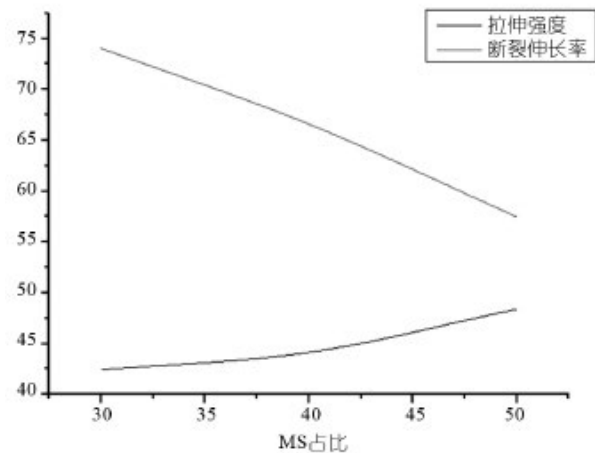


图 4 MS 含量对拉伸强度 (MPa) 和断裂伸长率 (%) 的影响

从图 4 可以分析出，当 MS 材料占比越高，合金材料的拉伸强度越大，但断裂伸长率随着 MS 占比增加而降低。

2.2 SEM 分析

图 5 是 MS 改性合金料制备的样条冲击断口的 SEM 照片。

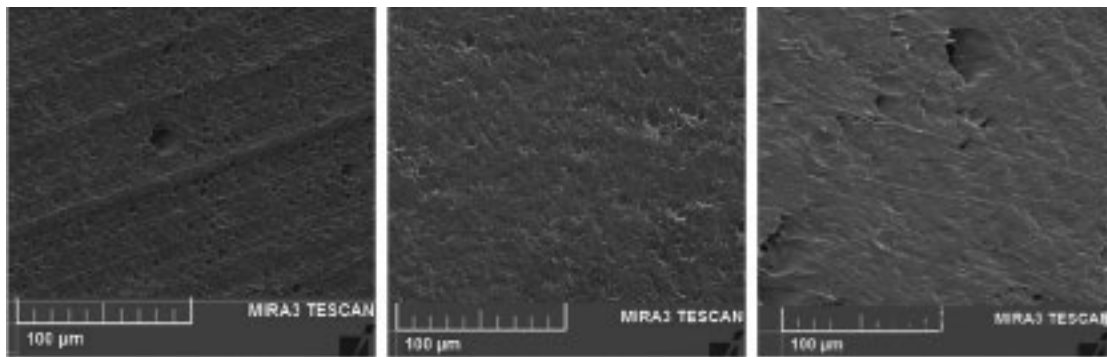


图5 MS改性合金料SEM照片

从图5(a)和(b)可以看出,没有添加DEMP-g-MAH作为相容剂的MS改性合金材料断口呈现脆性断裂,端面光滑,能观察到断面存在许多孔洞,说明MS和ABS直接黏接性不好,冲击断裂后MS与ABS直接脱落,留下明显孔洞。图5(b)加入DEMP-g-MAH后,断口形貌呈现出由脆性断裂向韧性断裂转变,MS和ABS之间的黏接性得到改善,形成了一个过渡的增容界面,合金材料的冲击性能也得到了提升^[4]。图5(c)在图5(b)的配方中再加入高胶粉后,断口已不规整,端面有“拉丝”现象,塑性变形更明显,即韧性提高。

2.3 MS改性合金料表面装饰适应性

MS改性合金料使用真空镀铝进行表面装饰后,测试表面涂层功能性,结构如表10。

表10 MS改性合金料真空镀铝工艺涂层功能性测试

测试项目	标准要求	测试结果
百格附着力	涂层黏脱比例≤15%	合格(无黏脱)
高低温循环测试	涂层无裂纹和变色	合格(无裂纹和变色)
表面装饰层老化模拟实验	涂层黏脱比例≤15%	合格(无黏脱)

从表10结果可知,改性合金料进行真空镀铝后的性能好,完全可以进行真空镀铝表面装饰。因为通过改性后的材料,是极性材料,而真空镀铝采用的底层油漆一般是丙烯酸树脂为主要成分^[5],能有效的附着在本文体系改性的MS合金料的表面,从而进一步实现对材料的表面装饰。以此类推,该体系的MS改性合金料也具有较好的可印刷性。

2.4 耐老化性能

耐老化性能是材料在使用过程中经常遇到的难题,部分材料要求数年甚至数十年保持其功能性,不发生明显的老化。

MS改性合金料老化研究采用表8的配方4,实验方法按表5,实验时长如表11。

表11 MS改性合金料拉伸性能研究配方表

配方9	1组	2组	3组	4组
老化时间	24	48	72	96

老化后各组冲击性能对比分析见图6。

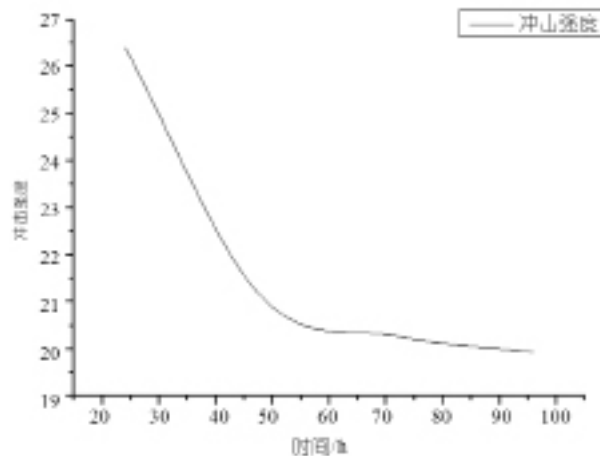


图6 MS改性合金料老化冲击实验结果图

从图6可以看出,MS改性合金料的冲击性能随着老化实验的时长增加而降低,特别是在老化实验初期(48h前),冲击性能下降速度较快,随着实验时间的推进,冲击强度下降速度变缓。

3 小结

通过对MS材料的改性研究,得出以下结论:

(1) MS/ABS共混改性,改性料冲击强度随着MS含量的增加而减少;拉伸强度随着MS含量的增加而增加。

(2) MS/ABS共混改性,改性料冲击强度能随着相容剂DEMP-g-MAH和高胶粉含量的增加而提升,当相容剂比例为4%时,高胶粉比例达到15%时,材料性能达到最佳。

(3) MS/ABS改性合金材料虽然不透明,但具有

良好的表面装饰性和耐老化性，拓宽了 MS 材料的回收应用面。

参考文献：

[1] 张南哲 .MS 光学塑料的性能改进 [J]. 中国塑料, 1996, 10(3):5.
 [2] 付锦锋, 王炼石, 张安强 .EPDM-g-MS/MS 共混物的热性

能及流变性能 [J]. 现代塑料加工应用, 2007, 19(6):4.

[3] 杨其, 张小军, 毛益民, 等 .MAH 接枝 EPDM 增韧 PA66 的研究 [J]. 现代塑料加工应用, 2004, 016(005):14-17.
 [4] 李超, 李光吉, 王志 . 超韧 PA6/ABS 合金的制备 [J]. 塑料工业, 2005, 33(9):3.
 [5] 蒋秋云, 王正青, 胡福增, 等 . 塑料真空镀膜底漆 [J]. 现代涂料与涂装, 2006, 9(7):5.

Research on the recovery and modification of styrene methyl methacrylate resin

Liu Huan

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

Abstract: This article uses recycled materials of styrene methyl methacrylate resin (MS resin) and ABS recycled materials to blend, using EPDM-g-MAH as a compatibilizer and high rubber powder as a toughening agent, to prepare MS/ABS modified alloy materials. Through the study of modified formulas, the optimal proportion of each component was explored, and the material formula with the best physical and mechanical properties was confirmed. The surface decorative properties of modified alloy materials were studied, and the surface decorative adaptability of the materials was confirmed. The aging performance of modified materials was studied, and it was found that all materials have good aging resistance.

Key words: styrene methyl methacrylate resin; EPDM-g-MAH; impact performance of blending modification; vacuum aluminum plating; ageing

(R-03)

两家轮胎公司启动海外二期项目

Two tire companies launch overseas phase II projects

近日，又有两大海外轮胎项目，在相关部门完成备案。

其中，“年 1 000 万套半钢子午线轮胎项目”，建在越南。该项目由山东昊华轮胎有限公司投资建设。

另一个项目，为寿光福麦斯轮胎有限公司柬埔寨扩产项目。其设计年产能，为 600 万条半钢子午线轮胎和 120 万条全钢子午线轮胎。

据称，这两个项目，均是上述两家企业布局的二期项目。项目的具体投资额及更多细节，未对外披露。

据悉，昊华越南基地总投资 36.5 亿元，坐落于平福省。一期年产能，为 1 200 万套半钢子午线轮胎和 240 万条全钢子午线轮胎。10 月底，其越南工厂实现首胎下线。

福麦斯柬埔寨基地总投资 13.68 亿元，位于桔井省经济特区。一期年产能，为 800 万条半钢子午线轮胎和 120 万条全钢子午线轮胎。该工厂于今年 4 月 8 日正式开建，目前正在紧张建设中。

摘编自“轮胎世界网”

(R-03)

