

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2016.05.014

含再生材料的 PC/PET 无卤阻燃合金加工稳定性

高磊,李强,李文强,罗明华
(上海锦湖日丽塑料有限公司,上海 201107)

摘要:通过对再生聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET-R) 的多次挤出,研究了扩链对 PET-R 稳定性的影响。同时,也通过多次挤出和多次注塑的 Regrind 实验,研究了丙烯腈-苯乙烯塑料接枝甲基丙烯酸缩水甘油酯 (AS-g-GMA) 加入后再生聚碳酸酯 (PC)/PET 体系的相容性和稳定性,以及熔体流动速率和冲击强度的变化。通过 11 个月内的生产数据反映出,经过扩链和稳定化处理后的含再生材料的 PC/PET 无卤阻燃合金具有很好的加工稳定性。

关键词:再生材料;聚碳酸酯/聚对苯二甲酸乙二醇酯;无卤阻燃;稳定性

中图分类号: TQ316.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2016)05-0055-05

Processing Stability of Recycled Materials PC/PET Alloy Containing Halogen-Free Flame Retardant

Gao Lei, Li Qiang, Li Wenqiang, Luo Minghua
(Shanghai Kumhosunny Plastics Co. Ltd., Shanghai 201107, China)

Abstract : The influence of chain extending on the stability of recycled polyethylene terephthalate (PET-R) was studied by multi-extrusion experiment. Meanwhile the changes of compatibility, stability, melt flow rate and impact strength of recycled polycarbonate (PC-R)/PET-R alloy after adding acrylonitrile-styrene grafted glycidyl methacrylate (AS-g-GMA) was discussed through multi-extrusion and multi-injection Regrind experiments. The production data of eleven months indicates that after the process of chain extending and stabilizing, the halogen-free flame retardant PC/PET alloy containing recycled materials has better stabilization.

Keywords : recycled material ; polycarbonate / poly(ethylene terephthalate) ; halogen-free flame retardant ; stability

塑料行业的快速发展和环境保护之间的矛盾越来越突出。产业规模不断扩大,产品的品种和产量也不断增加,废弃物的回收处理,再生利用成为全球关注的热点。由于塑料的化学成分稳定,不容易被自然降解,因此,非常容易给自然带来不良影响。随着环境、能源、安全以及人类健康等问题被重视,绿色塑料也越来越受到重视。

虽然再生材料可以减少碳排放,减少对环境带来的污染和负担,但是实际使用时,也有其缺点。比如,由于再生材料已经经历了辐射,水,热等过程,分子结构以及物理性质都发生了变化,因此,利用再生材料并且不影响产品的性能,是一个很重要的课题。

考虑到使用的可能性,目前市场上,用于 OA 行业的含有再生材料产品大多为聚碳酸酯 (PC)/丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料 (ABS) 无卤阻燃产品,其中含有 10%~20% 的再生 PC(PC-R)。由于扩大生产后的稳定性问题,市场上很少有更高添加比例的此类再生材料出现。

近 20 年来,随着经济的高速发展,人们包装理念也发生了巨大的变化,其中塑料包装材料发展得最快。在塑料包装材料中,聚酯饮料瓶的发展迅猛,几乎所有的饮料,食用油的包装都是聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 瓶。据报道,自 2010 年以来,全球 PET 包装市场一直保持稳定增长,2013 年销售量达到 1 540 万 t,2014 年销售量增至 1 600 万 t,销售额为 481 亿美元。预计未来 5 年,全球 PET 包装市场仍将保持稳步增长态势,复合年均增长率将保持在 4.6%,2019 年销售量有望达到 1 990 万 t,销售额有望达到 600 亿美元^[1]。

由于 PC 具有透光性,韧性等优势,在板材、水桶以及光盘等制品上有很多的应用。因此,对这些材料加以利用,减少环境污染,是一个急待解决的问题。基于以上情况,含再生材料的 PC/PET 产品应

联系人:高磊,硕士,工程师,主要从事低 VOC 散发塑料,可再生材料的研究和开发

收稿日期:2016-03-12

运而生。

由于 PC, PET 再生料的来源不一,而且都经过了使用过程,其性能和新材料相比都会有较多的下降^[2],很难直接用于工程塑料。图 1 为新料 PC 和 PC-R 的分子量分布。从图 1 可以看出,PC-R 在使用后分子量的分布明显大于新料的,而且,会有一定含量的小分子物质。因此,对于劣化后的材料,都需要进行优化处理。

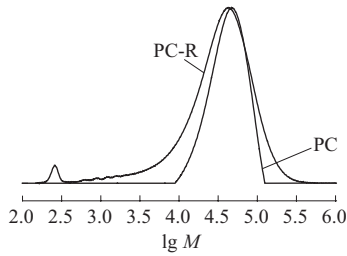


图 1 新料 PC 和 PC-R 的分子量分布

关于 PC/PET 的报道很多,但是大多是评估材料物理性能^[2-3]、结晶行为^[4]和降解机理^[6]的,很少有人对再生材料的多批次的挤出的产品性能稳定性进行研究。如何让含再生材料的 PC/PET 无卤阻燃产品能够达到好的物理性能,并且可以能够大批量、多批次地稳定地进行批量生产就成为一个比较困难的课题。

通过对再生 PET (PET-R) 的多次挤出,研究了扩链对 PET-R 稳定性的影响;同时,也通过多次挤出和多次注塑的 regrind 实验对含再生材料的 PC/PET 无卤阻燃合金的稳定性进行了研究。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PC-R 粒料:奉化市鸿宇塑料有限公司;

PC 新料:韩国湖南石化公司;

PET-R 粒料:盈创再生资源有限公司;

丙烯腈-苯乙烯塑料接枝甲基丙烯酸缩水甘油酯 (AS-g-GMA)-1 : SAG-001,南通日之升高分子新材料科技有限公司;

AS-g-GMA-2 : SAG-005,南通日之升高分子新材料科技有限公司;

聚苯乙烯接枝马来酸酐 (PS-g-MAH) : 荷兰 Polyscope 聚合物公司。

1.2 主要设备和仪器

挤出机:CTE35 型,科倍隆(南京)机械有限公司;

注塑机:Easymaster EM120-SVP/2 型,震雄集

团有限公司;

熔体流动速率 (MFR) 测试仪:RL-11B1 型,上海思达尔科学仪器有限公司;

缺口冲击强度测试仪:HIT25P 型,德国 Zwick Roell 集团;

透射电子显微镜 (TEM) : JEM-2100F 型,日本电子株式会社。

1.3 试样制备

(1) 试样的挤出加工。

PET 扩链的加工。按照表 1 试验材料的配比,将物料混合均匀,按照表 2 的条件设定挤出机各区温度,设定转速为 450 r/min,调整扭矩为最大扭矩的 75%,通过挤出机挤出并造粒得到 PET 扩链母粒。

表 1 PET 扩链试验材料配比

试样编号	PET-R	AS-g-GMA-1	AS-g-GMA-2	助剂
1 [#]	100			0.2
2 [#]	100	1		0.2
3 [#]	100		1	0.2
4 [#]	100	3		0.2
5 [#]	100		3	0.2
6 [#]	100	5		0.2
7 [#]	100		5	0.2

表 2 挤出实验温度条件

挤出区域	PET-R 扩链	含再生材料的 PC/PET 无卤阻燃合金
第一区	230	220
第二区	240	235
第三区	250	245
第四区	255	250
第五区	255	250
第六区	255	250
第七区	255	250
第八区	255	250
第九区	255	250
第十区	250	250

(2) 含再生材料的 PC/PET 无卤阻燃样品加工稳定性试验。

按照表 3 的材料配方,将物料混合均匀,按照表 2 的条件设定挤出机各区温度,设定转速为 450 r/min,调整扭矩为最大扭矩的 75%,通过挤出机挤出并造粒得到合金粒料。将挤出得到的粒料经过注塑机注塑,得到测试样品。

表 3 含再生材料的 PC/PET 无卤阻燃试样的配方

试样编号	PC-R	PC	PET-R	6 [#]	AS-g-GMA-1	PS-g-MAH	增韧剂	其它助剂
8 [#]	35	30	10				10	15
9 [#]	35	30	10		1.5		10	15
10 [#]	35	30	10			1.5	10	15
11 [#]	35	30		10.5	1.5		10	15

(3) 含再生材料的 PC/PET 无卤阻燃样品相容

性试验,其配方见表 4。

表 4 含再生材料的 PC/PET 无卤阻燃试样的配方 份

试样编号	PC-R	PC	PET-R	6 [#]	AS-g-GMA-1	增韧剂	其它助剂
12 [#]	35	30	5	5	1.5	10	15
13 [#]	35	30		10.5	1.5	10	15

(4) Regrind 试验。

按照表 5 的材料配方将原料混合均匀,通过注塑机注塑成试样。其中 Regrind I 为将 11[#] 试样注塑成制品后破碎得到的破碎料, Regrind II 为将 Regrind I 注塑成制品后破碎得到的破碎料, Regrind III 为将 Regrind II 注塑成制品后破碎得到的破碎料。

表 5 注塑 Regrind 实验材料配方 份

材料组分	14 [#]	15 [#]	16 [#]
PC/PET 无卤阻燃合金	80	80	80
Regrind I	20		
Regrind II		20	
Regrind III			20

1.4 测试与表征

MFR 按照 ASTM D1238-04C 测试,测试温度为 265℃,砝码质量为 2.16 kg ;

缺口冲击性能按照 ASTM D256-2006a 测试,试样厚度为 0.3175 cm ;

TEM 测试方法:低温冷冻切片后,用四氧化钼染色,再用 TEM 测试。

2 结果与讨论

2.1 扩链试验

由于 PET-R 主要的来源是回收的矿泉水瓶,相对于 PC 的来源更广,更复杂,经历的热、氧历史更复杂,而且瓶级的 PET 其分子量普遍较低,不适合工程塑料的改性。为了提高 PET-R 的加工稳定性和提高其分子量,需要对 PET-R 进行扩链处理。

选用了两种带有反应性官能团的扩链剂和 PET-R 反应挤出(反应条件如表 2),通过流动性的变化评估扩链的效果。流动性的测试结果如表 6 所示。

表 6 扩链剂的种类和使用量对 MFR 的影响

项 目	试样编号						
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]
MFR/[g·(10 min) ⁻¹]	81.2	75.3	67.1	65.2	45.4	51.5	30.7

由表 6 可以看出,随着扩链剂的增加,使 PET-R 的 MFR 明显下降。同时,由于 AS-g-GMA-2 的反应性官能团的数量(5%)大于 AS-g-GMA-1(1%),其扩链效果也更加明显。

为了评估 PET-R 的加工稳定性,对 1[#],6[#],7[#] 做

了多次挤出试验,图 2 为挤出次数对 MFR 的影响。从图 2 可见,对于多次挤出,含有扩链剂的样品具有较好的稳定性,在第三次挤出的时候, MFR 才升高;而没有经过处理的 PET-R (6[#] 试样)在挤出后,其 MFR 就发生明显升高,在第 4 次挤出的试样,由于流动性过大已经无法进行 MFR 的测试。这主要是通过反应挤出 AS-g-GMA 上的 GMA 官能团开环和 PET-R 上的羟基、羧基进行反应,对 PET-R 进行了扩链,增加了其加工稳定性。

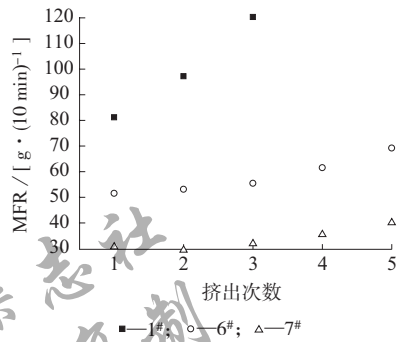


图 2 挤出次数对 PET-R 的 MFR 的影响

2.2 含再生材料的 PC/PET 无卤阻燃合金稳定性

对含再生材料的 PC/PET 无卤阻燃合金也进行挤出、加工稳定性的研究。实验方案如表 4 所示,对每个方案连续挤出 3 次,通过 MFR 和冲击强度来衡量该试样的加工稳定性情况。考虑到实际产品的流动性需求,选择了 AS-g-GMA-1 的扩链体系。

对上述试样做了多次挤出试验后,图 3 为挤出次数对含再生材料的 PC/PET 无卤阻燃合金的 MFR 的影响。图 4 为挤出次数对缺口冲击强度的影响。

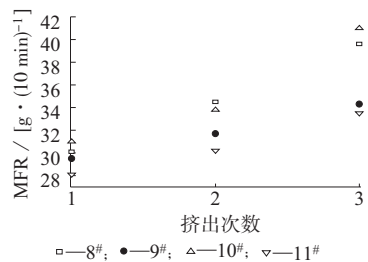


图 3 挤出次数对含再生料的 PC/PET 合金的 MFR 的影响

随着多次挤出,含有 AS-g-GMA 的 PC/PET 合金的 MFR 和力学性能保持效果最好。由于 PC 和 PET 都具有端基官能团,同时,在经历了长期的使用以后, PET 和 PC 都会受到光、热、氧等因素的影响导致老化降解。在氧气的参与下,还会生成很多的官能团,比如羟基、羧基等。分子量分布的增

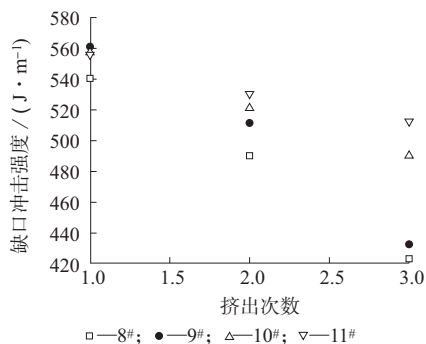


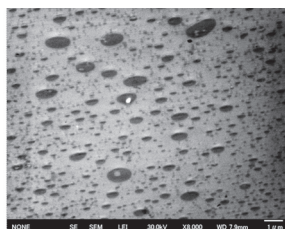
图4 挤出次数对 PC/PET 合金的缺口冲击强度的影响

加和官能团的增加,都会影响到含有再生材料的高分子合金的性能。同时,由于不同来源的 PC-R 和 PET-R 经历的热历史不同,使得不同批次的再生材料制造的产品波动性增大,更加增加了该类产品的不稳定性,从而导致批次间物理性能和流动性的较大差异。

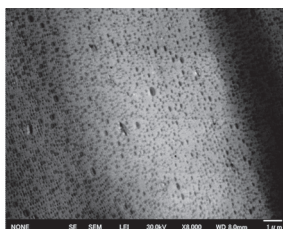
通过反应挤出的加工方法,加入反应性单官能团物质,可以起到封端的作用,降低材料的端基数,提高制品的热稳定性以及抑制酯交换反应。同时,通过 GMA 的开环,还可以起到扩链的作用,从而使试样的稳定性得以提高。同时,由于 AS-g-GMA 中 SAN 的存在,在含再生材料的 PC/PET 体系中,还可以起到增容剂的效果,可以进一步改善材料的力学性能和稳定性,如表 7 所示。图 5 为含再生材料的 PC/PET 无卤阻燃合金的 TEM 照片。

表 7 含再生材料的 PC/PET 无卤阻燃试样相容试验的

项 目	缺口冲击强度和 MFR	
	12 [#]	13 [#]
MFR/[g · (10 min) ⁻¹]	29.2	28.5
缺口冲击强度/(J · m ⁻¹)	549.4	584.1



(a)



(b)

a—12[#]; b—13[#]

图 5 含再生材料的 PC/PET 无卤阻燃合金的 TEM 照片

从图 5 可以看出,随着 AS-g-GMA 的使用量增加,分散相的分散粒径更小,而且分散相分散得更加均匀,从而可以提高含再生材料的 PC/PET 无卤阻燃合金的物理性能,提高该材料在后期使用时的容错范围。

PS-g-MAH 虽然可以起到增容剂的作用,但是 MAH 增容对于官能团和稳定性控制影响很小,因此,在多次挤出实验的结果中可以看出,MAH 的添加对于多次挤出的改善效果不大。图 6 为封端反应机理示意图。

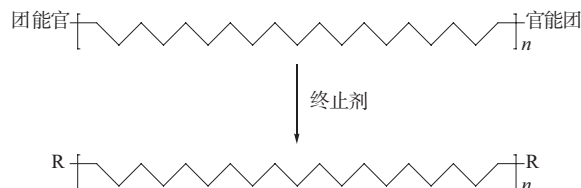


图 6 封端反应机理示意图

由以上可见,11[#]的方案具有最好的加工稳定性。在后期,对 11[#]的产品一年的生产情况进行跟踪,图 7 为缺口冲击强度的多批次结果。图 8 为产品多批次的 MFR 结果。由图 7、图 8 可以看出,其缺口冲击强度和 MFR 都具有很好的稳定性。

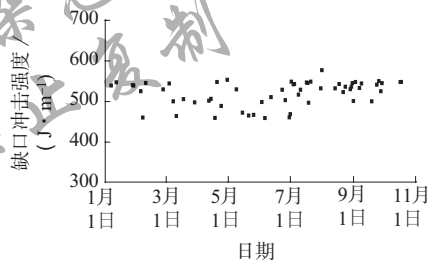


图 7 产品多批次的缺口冲击强度的结果

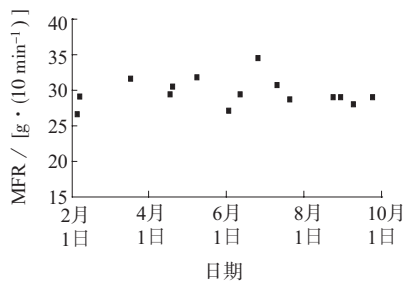


图 8 产品多批次的 MFR 结果

2.3 注塑品 Re grind 试验

PC/PET 无卤阻燃产品主要是通过注塑成型获得最终制品,因此,需要对注塑过程进行模拟研究。

通过 3 次注塑 Re grind 实验来研究其注塑的稳定性。将 11[#]新料和 Re grind 料以 8 : 2 的比例混合,通过缺口冲击强度评估其稳定性。

其缺口冲击强度变化见图 9,已注塑次数 0~3 分别对应 11[#],14[#],15[#]和 16[#]试验样品。

由图 9 可见,在添加了质量分数为 20% 的 Re grind 样品之后,含有 3 次 Re grind 样品的缺口冲

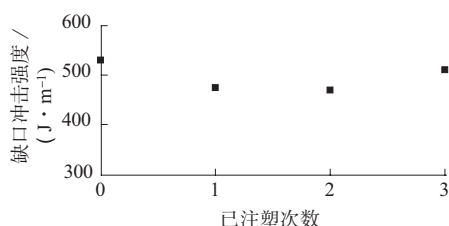


图9 注塑次数对冲击强度的影响

击强度和原始样品的基本保持一致,可见,在后期使用上,该合金材料也具有较好的稳定性,可以对其注塑水口料进行回收再利用。

3 结论

通过对再生 PET-R 的多次挤出,研究了扩链对 PET-R 稳定性的影响。同时,也通过多次挤出和多次注塑的 Re grind 实验,研究了 AS-g-GMA 加入后含再生 PC/PET 阻燃合金的相容性和稳定性,以及熔体流动速率和冲击强度的变化。通过实验和一年的工业化数据可以发现,AS-g-GMA 的使用,可以很好地起到对再生材料扩链稳定化的作用,改善含再生材料的 PC/PET 阻燃合金的相容性,从而提高再生材料体系的加工稳定性。

参考文献

- [1] 马兰. 全球PET包装市场形势良好2014年销售量达1600万吨[J]. 印刷技术,2014(16):20.
Ma Lan. Global PET packaging market of PET is in a good situation, sales volume reached 16 MT in 2014[J]. Printing Technology, 2014 (16):20.
- [2] 马星慧. 回收 PET 与 PC 熔融共混改性研究[J]. 工程塑料应用, 2014, 42(1):40-43.
Ma Xinghui. Melt Blend Modification Research of Recycled PET and Polycarbonate[J]. Engineering Plastics Application, 2014, 42(1):40-43.
- [3] 刘峰. 利用回收 PET 改性 PC 及其合金的研究[J]. 聚酯工业, 2009(4):19-22.
Liu Feng. Study on PC modified with recycled PET and its alloy[J]. Polyester Industry, 2009(4):19-22.
- [4] 贾鹏飞. 酯交换催化剂对 PC/PET 合金相容性和结晶行为的影响[J]. 现代塑料加工应用, 2014(3):16-19.
Jia Pengfei. Effect of transesterification catalysts on the miscibility and crystallization behavior of PC/PET blend[J]. Modern Plastics Processing and Applications, 2014(3):16-19.
- [5] Jang B N, Charles A, Wilkie A. TGA / FTIR and mass spectral study on the thermal degradation of bisphenol A polycarbonate[J]. Polymer Degradation and Stability, 2004, 86:419-430.

朗盛为塑料行业打造全方位绿色解决方案

据悉,特殊化学品公司朗盛将以“品质生活绿色驱动”为主题,在2016年国际橡塑展(CHINAPLAS)上推出专为塑料行业打造的全方位绿色解决方案。朗盛高性能材料业务部、无机颜料业务部与莱茵化学添加剂业务部将携一系列先进的工程塑料、无机颜料、着色剂、阻燃剂及添加剂等高性能绿色产品和解决方案亮相,致力于为塑料及其下游行业带来附加值,成就高品质生活。

在展会上,朗盛将展出 Durethan, Pocan 和 Tepex 品牌下的各类热塑性化合物与复合板材,这些产品能有效帮助汽车工业提高燃油效率并降低排放,助力实现可持续机动化。

用于塑料着色剂的颜料必须具有良好的分散性、较高的着色强度与热稳定性等性能。针对不同塑料应用领域,朗盛将推出一系列的着色产品,包括 Bayferrox 与 Colortherm 品牌下的黄色、黑色、绿色与红色氧化铁颜料。在包含塑料行业在内的一切温度要求较高的应用领域中,它们值得信赖。

本次展出的亮红色颜料产自朗盛宁波工厂,是迄今为止亮度高、色泽偏黄的红色颜料。产品生产采用了朗盛新近开发的独特的、拥有专利的“宁波”生产工艺。“宁波”生产工艺是中国首个可持续性颜料生产工艺,能够循环利用并处理所有副产品。朗盛新近落成的宁波无机颜料工厂能为客户提供环保产品和绿色解决方案。

朗盛还将展出致力于提高塑料材料加工效果并有效改

善塑料制品特性的高性能化学品,如 Mesamoll 不含邻苯二甲酸酯增塑剂、Macrolex 可溶性染料、Stabaxol 抗水解稳定剂,以及 Levagard 磷化合物,后者是制造不易燃聚氨酯泡沫、聚酯树脂与聚氨酯铸塑树脂的理想之选。(工程塑料网)

广东科仕特新推 FC 系列高效节能精密注塑机

经过多年的研发测试和市场调研,科仕特公司于2016年推出全新高端机型——科智系列。科智系列包括标准型 FC 和经济型 FCE 两种配置,锁模力从 60 t 到 480 t,重点在精度、强度和性价比 3 个方面做了提升。

全新的欧式钣金结构,每一根线条、每一个角度均经过工程师精心设计,能有效地抗颠簸,整体造型更时尚。机门采用滚珠直线滑轨设计,开合更顺畅。机架设计增加了支撑的宽度和厚度,从而提高整体的强度和刚性。新增机器起吊孔,取代以往机器搬运吊导柱的做法,避免影响模板平行度。锁模头板面加厚 30%,中心孔壁加厚;二板模面加厚 30%,增加中心区域加强筋。模板整体强度和刚性大幅提高,不易变形,适合生产薄壁塑料制品。科仕特公司采纳了客户的意见,标配了 T 型槽和码模孔,使模板能兼容多种模具,换模更方便。在浇注部分,FC 系列有 3 大革新:一是双线轨结构,线轨下有全长度底座支撑,注射精度提高 30% 以上。二是双射移油缸结构,能有效消除注射内应力,使浇注更稳定。三是标配新设计的快速混色螺杆,使塑化能力更强,混色混炼效果更好。(工程塑料网)