

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2014.01.009

回收 PET 与 PC 熔融共混改性研究

马星慧¹, 杜素果², 乔冰¹, 李迎春¹

(1. 中北大学材料科学与工程学院, 太原 030051; 2. 河北亚大汽车塑料制品有限公司, 河北涿州 072750)

摘要:以回收的聚对苯二甲酸乙二醇酯(R-PET)瓶片为主要原材料,以聚碳酸酯(PC)为改性材料,通过加入酯交换催化剂单丁基氧化锡(MBTO)和反应性增韧剂乙烯-丙烯酸丁酯-甲基丙烯酸缩水甘油酯(PTW),采用双螺杆挤出机熔融共混的方法制备了R-PET/PC共混改性材料。研究了MBTO和PTW对共混改性材料力学性能、特性黏度的影响,并观察了其冲击断面形貌。结果表明,酯交换催化剂MBTO可以催化R-PET与PC的酯交换反应,改善R-PET与PC间的相容性和R-PET/PC共混改性材料的力学性能,提高其特性黏度;PTW可以有效提高R-PET/PC共混改性材料的冲击强度和特性黏度;同时加入MBTO与PTW时,能够提高R-PET/PC共混改性材料韧性和特性黏度。SEM观察表明,只加入PTW的R-PET/PC共混改性材料的相容性最好,同时加入MBTO和PTW的R-PET/PC共混改性材料的相容性比未加PTW的好。

关键词:聚对苯二甲酸乙二醇酯;聚碳酸酯;共混;单丁基氧化锡;乙烯-丙烯酸丁酯-甲基丙烯酸缩水甘油酯

中图分类号: TB33 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2014)01-0040-04

Melt Blend Modification Research of Recycled PET and Polycarbonate

Ma Xinghui¹, Du Suguo², Qiao Bing¹, Li Yingchun¹

(1. School of Material Science and Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China;

2. Hebei Yada Automobile Plastic Products Ltd. Co., Zhuozhou 072750, China)

Abstract: Taking recycled poly(ethylene terephthalate)(PET) beverage bottle chips as the main materials and the polycarbonate(PC) as the modified materials, adding transesterification catalyst monobutyltin oxide(MBTO) and the toughener ethylene-butyl acrylate-methyl acrylic glycidyl ester(PTW), Recycled PET(R-PET)/PC blends were prepared by the means of melting method of twin-screw extruder. The effect of MBTO and PTW on the mechanical properties, intrinsic viscosity were studied and the impact fracture morphologies of the blends were investigated by scanning electron microscopy(SEM). The results show that the transesterification between R-PET and PC is catalyzed by adding the transesterification catalyst MBTO, and the compatibility and mechanical properties of the blends are improved, the intrinsic viscosities of the blends are increased. The impact strength and intrinsic viscosity of the blends are effectively improved by adding PTW. The toughness and intrinsic viscosity of blends are improved by adding both MBTO and PTW. SEM results show that the compatibility of the blends just adding PTW is best, the compatibility of blends adding MBTO and PTW is better than those of blends without PTW.

Keywords: PET; PC; blend; PTW; MBTO

随着当代社会循环经济理念的树立和发展,有关废弃饮料瓶的回收及再生利用受到越来越多人的关注。聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)瓶在高温和紫外线下易老化分解,故回收的PET存在特性黏度低、成型品冲击性能差、结晶速度慢、流动稳定性差等缺点,限制了它的二次使用^[1]。聚碳酸酯(PC)的尺寸稳定性、冲击性能和耐蠕变性好,是一种综合性能优异的工程塑料^[2]。利用PC改性回收PET(R-PET),可以改善R-PET冲击性能差,黏度低等缺点。由于PET是结晶性高聚物,PC是非结晶性高聚物,二者直接共混时,相容性很差,反而会使共混物的力学性

能降低。有关PET与PC共混时相容性的研究已有很多报道,往往通过加入能与二者相互反应的相容剂,以提高二者之间的相容性^[3-4]。近几年许多学者开始关注R-PET与PC熔融共混时的酯交换反应,研究了不同酯交换催化剂的催化作用对R-PET/PC熔融共混时相容性的影响^[5-6],但由于熔融共混时并非所有分子均能发生酯交换反应,酯交换的不充分性使共混材料的相容性及力学性能提高并不理想。笔者通过加入一种具有环氧基反应活性的弹性体乙

联系人: 马星慧, 硕士, 主要从事废旧塑料回收及改性技术研究

收稿日期: 2013-10-16

烯-丙烯酸丁酯-甲基丙烯酸缩水甘油酯 (PTW), 与酯交换催化剂单丁基氧化锡 (MBTO) 共同作用, 研究二者同时作用对 R-PET/PC 共混改性材料性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

R-PET 饮料瓶片: 瓶片面积约为 $2 \sim 3 \text{ cm}^2$, 特性黏度为 0.687 dL/g , 郑州双成塑料盘制造有限公司;

PC: 特性黏度为 0.79 dL/g , LG 陶氏聚碳酸酯树脂有限公司;

MBTO: 南通艾德旺化工有限公司;

PTW: 美国杜邦公司。

1.2 主要仪器与设备

双螺杆挤出机: SHJ-36 型, 南京诚盟化工机械有限公司;

注塑机: JH600 型, 张家港市维达利源机械有限公司;

微机控制电子万能试验机: CMT6104 型, 深圳市新三思材料检测有限公司;

悬臂梁冲击试验机: XJU-22 型, 承德试验机有限责任公司;

扫描电子显微镜 (SEM): S-530 型, 日本日立公司;

乌氏黏度计: 毛细管直径为 0.6 mm , 国药集团化学试剂有限公司。

1.3 试样制备

实验前, 将 R-PET 在 130°C 真空干燥箱中干燥 12 h , PC 在 120°C 真空干燥箱中干燥 4 h , MBTO 及 PTW 在 60°C 真空干燥箱中干燥 2 h 。干燥后, 按表 1 配方进行配制。将混合后的物料通过双螺杆挤出机挤出、造粒、干燥, 然后通过注塑机注塑, 得到测试试样。

表 1 R-PET/PC 共混改性材料配方

试样编号	R-PET	PC	MBTO	PTW
1 [#]	70	30	0	0
2 [#]	70	30	0.06	0
3 [#]	70	30	0	10
4 [#]	70	30	0.06	10

1.4 性能测试

(1) 力学性能测试。

冲击强度按 GB/T 1843-2008 测试, 缺口宽度为 $7.9 \sim 8.1 \text{ mm}$;

拉伸强度按 GB/T 1040-2006 测试;

弯曲性能按 GB/T 9341-2008 测试。

(2) 黏度测试。

以苯酚/四氯乙烷 (体积比为 $3:2$) 作为溶剂, 称取 0.125 g 试样, 将其放入含溶剂 25 mL 的容量瓶中, 在 80°C 恒温水浴上加热 1 h , 制备浓度为 5 g/L 的待测溶液, 然后在 25°C 恒温水中进行测试。

用程镗时公式计算共混材料的特性黏度 $[\eta]$:

$$[\eta] = \frac{\sqrt{2(\eta_{sp} - \ln \eta_r)}}{c} \quad (1)$$

式中: $[\eta]$ ——特性黏度, L/g ;

η_{sp} ——增比黏度, $\eta_{sp} = \eta_r - 1$;

η_r ——相对黏度;

c ——待测溶液的质量浓度, $c = 5 \text{ g/L}$ 。

(3) SEM 观察。

冲击断面形貌利用 SEM 进行观察, 将试样的冲击缺口断面在常温下进行喷金, 喷金厚度为 20 nm , 然后将喷金试样置于 SEM 上进行拍照, 放大倍数为 1000 倍, 电压设置为 5.00 kV 。

2 结果与讨论

2.1 MBTO 及 PTW 对 R-PET/PC 共混改性材料冲击强度和拉伸强度的影响

MBTO 及 PTW 对 R-PET/PC 共混改性材料冲击强度和拉伸强度的影响如图 1 所示。

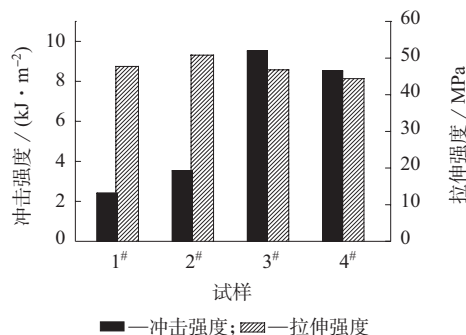


图 1 MBTO 及 PTW 对 R-PET/PC 共混改性材料拉伸强度和冲击强度的影响

由图 1 可以看出, 2[#], 3[#], 4[#] 试样的冲击强度均比 1[#] 试样的高, 特别是 3[#], 4[#] 试样, 其冲击强度分别约是 1[#] 试样的 4 倍和 3.5 倍。2[#] 试样的拉伸强度最大, 达到 50.8 MPa , 3[#], 4[#] 试样的拉伸强度均小于 1[#] 试样。产生这种变化的原因可能是: 酯交换催化剂 MBTO 的加入催化了 R-PET 与 PC 之间的酯交换反应, 生成一种无规多嵌段共聚酯^[7], 这种共聚物可以起到相容剂的作用, 从而提高共混改性材料的相容性, 使加入 MBTO 的 2[#], 4[#] 试样的冲击强度比

1[#] 试样的高;PTW 是一种具有环氧反应活性基团的弹性体,它可以与 R-PET 和 PC 的端羟基和羧基反应,促进二者之间的相容,同时本身所具有的弹性体的特性又赋予共混材料良好的韧性,使 3[#],4[#] 试样的冲击强度比 1[#],2[#] 高很多,但拉伸强度比 1[#],2[#] 试样的低。当 MBTO 和 PTW 同时作用于 R-PET 和 PC 时,酯交换反应生成的新的共聚物和具有环氧基反应活性的 PTW 与 R-PET 和 PC 的反应同时存在,可能是反应竞争的结果,致使 4[#] 试样的冲击强度和拉伸强度比 3[#] 试样小。

2.2 MBTO 及 PTW 对 R-PET/PC 共混改性材料弯曲性能的影响

MBTO 及 PTW 对 R-PET/PC 共混改性材料弯曲性能的影响如图 2 所示。

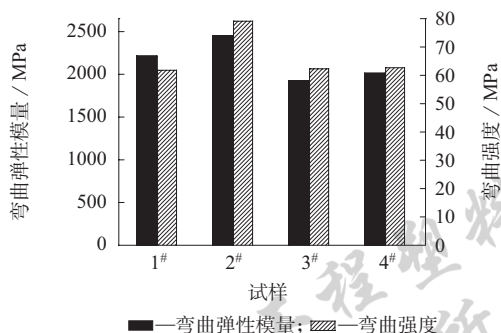


图2 MBTO 及 PTW 对 R-PET/PC 共混改性材料弯曲性能的影响

由图 2 可以看出,2[#] 试样的弯曲强度和弯曲弹性模量最大。这是因为 R-PET 及 PC 均是主链含有较多苯环刚性链的高聚物,其弯曲强度和弯曲弹性模量均较大,2[#] 试样加入酯交换催化剂 MBTO 后,由于 R-PET 与 PC 的酯交换作用,生成具有更多苯环的新的酯交换产物,使其弯曲强度和弯曲弹性模量最大;3[#],4[#] 试样由于均加入一定量的增韧弹性体 PTW,致使其弯曲强度和弯曲弹性模量均变小。

2.3 黏度测试

R-PET/PC 共混改性材料特性黏度 $[\eta]$ 的计算结果见表 2。

表 2 R-PET/PC 共混改性材料特性黏度 $[\eta]$ 的计算结果

试样编号	t_0/s	t/s	$[\eta]/(L \cdot g^{-1})$
1 [#]	367.6	449.9	0.418
2 [#]	367.6	459.3	0.462
3 [#]	367.6	496.6	0.633
4 [#]	367.6	494.5	0.623

注: t_0 , t 分别表示试剂、待测溶液流经毛细管的时间。

从表 2 可以看出,2[#],3[#],4[#] 试样的特性黏度比 1[#] 试样分别提高 10.5%,51.4%,49%,说明加入 MBTO,PTW 均可提高 R-PET/PC 共混改性材料

的特性黏度。

2.4 SEM 观察

R-PET/PC 共混改性材料的缺口冲击断面的 SEM 照片如图 3 所示。

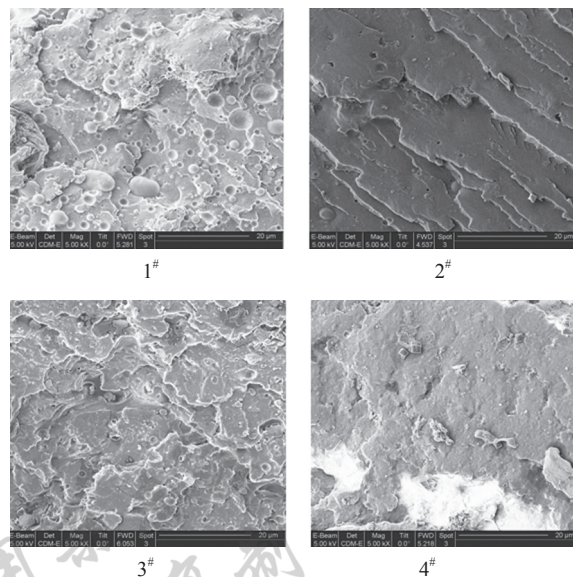


图3 R-PET/PC 共混改性材料冲击断面的 SEM 照片

综合分析比较图 3 中的 SEM 照片可知,1[#] 试样中的 PC 呈颗粒状分散相分布于 R-PET 中,PET 和 PC 两相呈“海-岛”状分布,相容性很差。加入 MBTO 的 2[#] 试样的冲击断面呈层状分布,断面平整,分散相 PC 所占比例明显减小,R-PET 和 PC 间的相容性明显提高。加入 PTW 的 3[#] 试样的冲击断面凹凸不平,呈云片状且伴随有许多银纹,PC 分散相颗粒及凹坑变小且均匀,相容性较好。这是因为 PTW 起到相容剂的作用,使共混物的相容性变好,共混改性材料发生脆韧转变。MBTO 和 PTW 同时加入的 4[#] 试样的冲击断面与 3[#] 试样相比较为平整,有些 PC 分散相颗粒无规嵌在 R-PET 基体表面,整体相界面比较均一,说明相容性也较好,且冲击断面呈现局部应力发白现象,表明冲击韧性较好。

3 结论

(1) 加入酯交换催化剂 MBTO,可在一定程度上提高 R-PET 与 PC 间的相容性,改善 R-PET/PC 共混改性材料的力学性能,提高共混改性材料的特性黏度。

(2) 加入 PTW 可有效提高 R-PET/PC 共混改性材料的相容性,大大提高 R-PET/PC 共混改性材料的冲击强度,并有效提高其特性黏度。

(3) 同时加入 MBTO 和 PTW 时,能够提高 R-PET/PC 共混改性材料韧性和黏度。

(4) SEM 观察表明,只加入 PTW 的 R-PET/PC 共混改性材料的相容性最好,同时加入 MBTO 和 PTW 的 R-PET/PC 共混改性材料的相容性比未加 PTW 的好。

参考文献

- [1] Awaja F, Pavel D. Recycling of PET[J]. European Polymer Journal, 2005, 41(7):1453-1477.
- [2] 赫妮娜,刘俊龙. 聚碳酸酯合金共混物研究进展[J]. 工程塑料应用, 2007, 35(1):69-72.
He Nina, Liu Junlong. Research advancement of polycarbonate alloy[J]. Engineering Plastics Application, 2007, 35(1):69-72.
- [3] Tang Xianwen, Guo Weihong, Yin Guorong, et al. Morphology and properties of poly(ethylene terephthalate)/polycarbonate alloy toughened with different kinds of elastomers[J]. Polymer Bulletin, 2007, 58(2):479-488.
- [4] 郭卫红,王晓光,徐东东,等. 低温固相反应挤出 PET/PC 合金中的多重网络增韧结构[J]. 高等学校化学学报, 2007, 28(11):2200-2204.
- [5] Mendes L C, Abrigo R E R, Ramos V D, et al. Effect of melt flow rate of polycarbonate and cobalt catalyst on properties of PET/PC (80/20 wt%) reactive blending[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2010, 99(2):545-549.
- [6] Mbarek S, Jaziri M, Carrot C. Recycling poly(ethylene terephthalate) wastes: Properties of poly(ethylene terephthalate)/polycarbonate blends and the effect of a transesterification catalyst[J]. Polymer Engineering and Science, 2006, 46(10):1378-1386.
- [7] Ma Dezhu, Zhang Guoying, He Yiyong, et al. Compatibilizing effect of transesterification product between components in bisphenol-A polycarbonate/poly(ethylene terephthalate) blend[J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 1999, 37(21):2960-2972.

新材料应用推进“纳米塑料”新进程

不久前,一款命名为 Urbee2 的 3D 打印塑料汽车在美国面世。它除了底盘和引擎,其余大部分材料都是塑料。让人称奇的是,该款塑料汽车和金属材质一样坚硬,质量却是金属汽车的一半。

塑料汽车的面世引起了国内塑化企业的强烈关注。3D 塑料汽车将纳米塑料替代金属材料的理念直观地呈现在所有人面前,展现了塑料行业广阔的发展空间。广东三凯新材料股份有限公司董事长表示。三凯公司作为业内创新性将纳米改性塑料成熟应用于汽车、机器人、航天等诸多领域的知名企业,为塑化企业提供了良性参考,也引领了纳米塑料替代金属材料的发展方向。

董事长表示,汽车发动机传统的齿轮使用的都是钛合金、镁合金、铝合金等。这些合金不仅价格贵,摩擦噪声大,而且笨重,增加油耗,不环保。为减轻汽车自重,采用纳米改性高性能塑料部件替代笨重的金属部件已经成为发展主流。普通塑料制品的弹性模量较低、耐热性和冲击强度差,因而难以直接用于汽车的发动机及其重要配件。但如果在塑料中添加一定比例的纳米材料,对塑料进行改性,所制得产品的耐高温性、耐老化性和冲击强度均可明显增强。比如,轿车中使用的经添加纳米材料改性的聚丙烯(PP),其耐温可由 80℃ 提高到 150℃,并可保证在高温下 750~1000 h 不老化、不龟裂。

三凯公司用纳米塑料替代这些金属,不仅很好地规避了金属材料应用在汽车零部件当中的“热胀冷缩”、“金属疲劳”问题,还创新性地将纳米技术融合进塑料材料,打造差异化技术竞争力。

据三凯技术研发人员介绍,纳米塑料可以改变传统塑料的功能特性,呈现出优异的性能:硬度高、耐热性强、密度更

小。使增强增韧塑料可以代替金属材料,解决了以塑代钢的首要问题——硬度。

同时,由于纳米粒子的尺寸小于可见光的波长,纳米塑料可以显示出良好的透明度和较高的光泽度,因此纳米塑料在汽车上将会有广泛的用途。经过纳米技术处理的部分塑料的耐磨性是黄铜的 27 倍、钢铁的 7 倍。大大增强了汽车零部件的耐磨性。

此外,纳米塑料还有长期耐紫外线、色泽稳定、质量较轻等优点,在汽车配件中的应用领域相当广泛。在汽车外饰件中,主要用于保险杠、散热器、底盘、车身外板、车轮护罩、活动车顶及其它保护胶条、挡风胶条等。在内饰件中,主要用于仪表板和内饰板、安全气囊,最重要的是发动机零部件及其重要组件等,相关业内专家预测,在未来 20 年内,高质量的纳米改性塑料将大量取代现有的车用塑料制品和金属制品,具有巨大的市场潜力。(中国聚合物网)

Webasto 为国产高尔夫汽车生产 PC 天窗

德国 Webasto 集团称,其位于广州的工厂正为大众佛山总装厂生产的大众高尔夫车型生产聚碳酸酯(PC)天窗。

德国供应商正从德国向广州海运 PC,公司将在广州生产高尔夫全景天窗。

Webasto 公司已经投资 4500 万欧元开发 PC 天窗面板。PC 的应用越来越普遍,因为它比采用玻璃轻 50%。

这项技术正在我国兴起,我国汽车天窗市场增长迅速,根据 Webasto 提供的数据,我国生产的汽车中每 3 辆就有一辆会配置天窗或全景天窗。

2012 年,Webasto 在我国的营业额达到 41 亿元。

2013 年 11 月,公司在重庆开设了工厂,2014 年将在武汉和沈阳开设工厂,这些工厂投产后,Webasto 在我国的天窗厂将达到 10 家。(工程塑料网)