

废弃PET降解产物改性PC复合材料的制备及其性能

何芝英,曹有名,黄云刚,洪树达,曾柳惠

广东工业大学 材料与能源学院,广东 广州 510006



摘 要: 为提高聚碳酸酯(PC)材料流动性,以乙二醇(EG)为溶剂降解废弃聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)得到的产物为改性剂,制备PET降解产物改性的PC复合材料,对测试结果进行分析讨论。结果表明,PET降解反应中产物主要BHET及其低聚物,降解产物的加入能够有效提高复合材料熔体质量流动速率,且熔体质量流动速率随着降解产物添加量的增加而增大。综合分析复合材料的力学性能及流动性,确定最佳实验用量为4%,降解体系为 $m(\text{PET}):m(\text{EG})$ 为1:3。

关键词: 废弃聚对苯二甲酸乙二醇酯;降解;聚碳酸酯;改性;流动性

中图分类号:TB324

文献标识码:A

引文格式:何芝英,曹有名,黄云刚,等. 废弃PET降解产物改性PC复合材料的制备及其性能[J]. 材料研究与应用,2021,15(4):399-405.

HE Zhiying, CAO Youming, HUANG Yungang, et al. Preparation and properties of PC composites modified by waste PET degradation products[J]. Materials Research and Application, 2021, 15(4):399-405.

聚碳酸酯(PC)是分子链中含碳酸酯基团的热塑性塑料,是五大通用工程塑料之一,其产量和消费量均居工程塑料第一位。作为综合性能优异的工程塑料,PC具有良好的耐热性能和物理化学性能,如高冲击强度、低吸湿性、低可燃性、良好的尺寸稳定性及透明性(透光率高达88%),广泛用于汽车、电子、建筑、包装、医疗器械等领域^[1-4]。但PC耐化学性能差、熔体粘度高、不易加工,且熔体冷却后内部残留应力大,容易出现应力开裂,限制了PC在某些领域的应用^[5-6]。

聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)是一种具有高强度、透明性好的热塑性聚合树脂,由对苯二甲酸二甲酯(DMT)与乙二醇(EG)经酯交换制备,或者由对苯二甲酸(TPA)与乙二醇(EG)缩合得到对苯二甲酸乙二醇酯(BHET),后经BHET缩聚反应制得。其是最常使用的工程塑料之一,被广泛的用于

食品包装(尤其是一次性饮料瓶)、高强度纤维、纺织工业等领域中^[7-9]。由于对PET需求的增加,导致其产量迅速增长。近年来,随着人们生态意识的提高及循环经济的提出,废弃PET的处理越来越受到重视,对废弃PET的回收进行了大量研究。当前,废弃PET的回收方法可分为物理回收法和化学回收法两种^[10]。物理回收法通常采用挤压、切片、造粒、熔融拉伸等技术,生产附加值较低的再生材料,不再适合用于食品包装,而且这些材料在使用过后不能再次循环利用而只能丢弃,没有做到真正意义上的循环利用,还会导致二次污染^[11-12]。化学回收法是在适当的溶剂及催化剂的作用下,将废弃PET降解为BHET,TPA,DMT和EG等低分子产物,然后将其纯化并重新用作于生产高品质聚合物的原材料或其他聚合物的添加剂,这种将解聚产物用于生产高附加值产品的方法既有环境效益又有经济效

收稿日期:2021-03-30

作者简介:何芝英(1993-),女,贵州黔南人,硕士研究生,主要研究方向为高分子材料, E-mail: annyisla@sina.com

益,吸引了大量研究者的注意^[13-14].在醋酸锌的催化作用下,以EG为溶剂,采用不同质量比的废弃PET与EG反应得到的降解产物对PC流动性进行改性,并研究改性后的PC性能的变化.

1 实验材料及方法

1.1 实验材料

PC(11BR,山东利华益有限公司),废弃PET塑料瓶(农夫山泉),乙二醇(EG,艾览(上海)化工科技有限公司),无水乙醇(天津市致远化学试剂有限公司)及醋酸锌(艾览(上海)化工科技有限公司).

1.2 废弃PET的降解及降解产物改性PC材料的制备

1.2.1 废弃PET的降解

将废弃PET塑料瓶碎片超声清洗15 min,在60℃下干燥8 h待用.以乙二醇(EG)为溶剂,醋酸锌(用量为PET质量分数的2%)为催化剂,在乙二醇沸点附近(190℃)进行降解反应,反应配方如表1所示.待反应3 h而无明显固体时停止加热,经过滤去除未反应的PET及催化剂醋酸锌,得到降解产物的乙二醇溶液,将降解产物的乙二醇溶液加热蒸发得到固体的降解产物.

表1 PET/EG降解反应配方
Table 1 PET/EG degradation reaction formula

序号	$m(\text{PET}):m(\text{EG})$	温度/℃	催化剂用量/%
1	1:2	190	2
2	1:3	190	2
3	1:4	190	2

1.2.2 废弃PET降解产物改性PC

将一定量的PC、降解产物在开炼机上共混,其中降解产物的占比分别为PC质量分数的0%,2%,4%,6%和8%,开炼温度为200℃,共混过程中加入一定量的抗氧剂、润滑剂及酯交换抑制剂.实验配方列于表2.

1.3 性能测试

红外测试:以KBr为背景,将样品与KBr混合研磨后进行测试,其中样品与背景的质量比为1:50,

表2 降解产物改性PC实验配方

Table 2 Experimental formula of degradation product modified PC

组分	用量 $w/\%$
聚碳酸酯(PC)	100
PET降解产物	0~8
抗氧剂	0.4
润滑剂	0.6
酯交换抑制剂	1

扫描范围500~4000 cm^{-1} .

DSC分析:在氮气氛围下,以20℃/min的速率升温,将温度从25℃升至300℃,然后以20℃/min的速率降至室温,再以10℃/min的速率升至300℃,对得到的DSC曲线进行分析.

力学性能测试:拉伸性能按GB/T 1040进行测试,拉伸速率为50 mm/min;冲击性能按GB/T 1043进行测试,弯曲性能按GB/T 9341 2008进行测试.

熔体质量流动速率测试:使用熔融指数仪测定熔体流动性能,在温度300℃及负载2.16 Kg下进行.

热重分析:通过热重分析仪记录材料在100~750℃范围内的热失重曲线,其中升温速率10℃/min.

2 实验结果与分析

2.1 降解产物表征

2.1.1 红外分析

图1为PET降解产物的FTIR图,其中曲线a为标准BHET红外光谱图,曲线b,c及d分别对应EG与PET质量比为1:4,1:3和1:2时得到的降解产物.从图1可见:四组红外光谱图峰型基本一致,在3415 cm^{-1} 处的吸收峰谱带较宽,峰型不明显,这是羟基伸缩振动引起的特征吸收峰;在2969 cm^{-1} 处为甲基的C—H振动峰,在1716 cm^{-1} 处为酯基中的C=O的伸缩振动,在1600~1400 cm^{-1} 附近的吸收峰与苯环骨架振动有关,在1257 cm^{-1} 和1119 cm^{-1} 处为C—O的伸缩振动峰.这些特征峰说明,PET降解产物均具有BHET的基本结构特征.

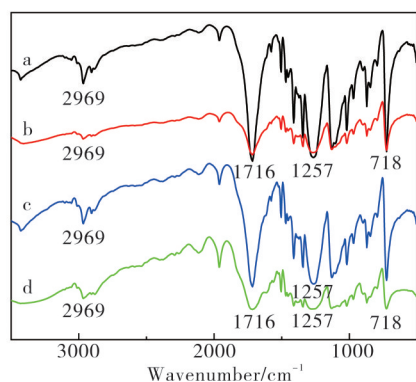


图1 降解产物的红外光谱

Fig. 1 Infrared spectra of degradation products

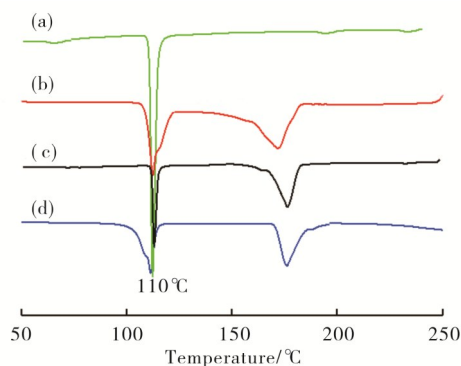


图2 降解产物的DSC图谱

Fig. 2 DSC spectrum of degradation products

2.1.2 差示扫描量热法

使用差示扫描量热仪对不同EG和PET质量比的降解产物及BHET标准样品进行表征,得到的DSC曲线如图2所示,其中曲线(a)为标准样品BHET的DSC曲线,曲线(b),(c)及(d)分别对应EG与PET质量比为1:4,1:3和1:2时得到的降解产物。从图2可见:当温度为110℃左右时降解产物有一个吸收峰,该温度值与BHET熔点一致;此外,曲线(b),(c),(d)分别在163,168和174℃处有一个吸收峰。查阅相关文献^[15-16]知,BHET二聚体熔点在160~170℃左右,表明降解产物主要是BHET及其低聚体。

2.2 降解产物改性PC材料性能表征

2.2.1 力学性能分析

PC/降解产物复合材料的拉伸强度和冲击强度随降解产物添加量的变化如图3所示。从图3(a)可见:随着降解产物添加量的增加,PC复合材料的拉伸强度呈下降趋势,而冲击强度则先上升后下降。

当降解产物添加量为4%时拉伸强度为67.43 MPa,与未添加降解产物相比下降了4.73%,而当降解产物添加量为8%时拉伸强度为57.74 MPa,下降了18.42%;当降解产物添加量为4%时冲击强度达到最大为77.05 kJ/m²,相比于单一PC增加了4.02%,之后随着降解产物质量分数的增加冲击强度反而下降,当降解产物添加量为8%时冲击强度为60.13 kJ/m²,相对于单一PC下降了18.79%。从图3(b)和图3(c)可见:当PET降解产物添加量为4%时,拉伸强度分别为68.037 MPa和62.43 MPa,与未添加降解产物相比分别下降了3.88%和11.8%,而冲击强度达到最大值分别为79.17和80.15 kJ/m²,相对于单一PC分别增加了6.93%和8.25%;当降解产物添加量为8%时,拉伸强度分别为54.11和52.68 MPa,与未添加降解产物相比分别下降了23.55%和25.57%,而冲击强度分别为63.72和66.1 kJ/m²,相对于单一PC分别下降了13.94%和10.72%。

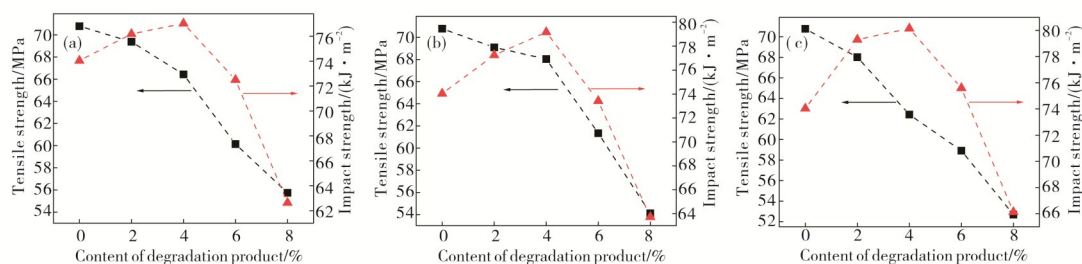


图3 降解产物用量对PC拉伸和冲击强度的影响

(a) $m(\text{PET}):m(\text{EG})=1:2$; (b) $m(\text{PET}):m(\text{EG})=1:3$; (c) $m(\text{PET}):m(\text{EG})=1:4$

Fig. 3 Effect of the content of degradation products on the tensile strength and impact strength of PC

加入PET降解产物后改性PC材料的拉伸强度下降,这是由于PC与PET降解产物分子之间相容性欠佳,使改性PC分子间的结合力较弱,容易在基体内部形成应力集中点和新的相界面,这些缺陷在拉伸取向过程中会扩展,导致材料断裂,从而使复合材料拉伸强度下降.加入降解产物后复合材料的冲击强度先增加后减小,这是由于PET降解产物的加入在PC中形成了海岛结构,该结构能够有效的吸收冲击破坏能量,使得复合材料的冲击强度出现升高.但当继续添加PET降解产物时,复合材料的冲击强度反而下降,这是由于较多PET降解产物的加入,会在复合材料内部发生团聚,不能很好的吸收冲击断裂能,从而导致PC复合材料冲击性能下降^[17-18].

图4为不同降解体系所得到的降解产物对改性PC后复合材料的弯曲强度的影响图.从图4可见,随着添加降解产物质量分数的增加,复合材料的弯曲强度呈现下降趋势,前期变化较小,随着降解产物含量增多,弯曲强度迅速下降.从图4还可见,当PET降解产物添加量为8%时,对于不同降解体系复合材料的弯曲强度分别为60.13,62.7和67.59 MPa,与未添加降解产物时相比分别下降了35.69%,32.94%和27.71%.这是由于PET降解产物的加入,其起到一种润滑作用,从而削弱了PC分子链间的相互作用,使其力学性能呈现不同程度的下降.综合所述,为平衡拉伸强度与冲击强度、弯曲强度,确定降解产物最佳用量为4%.

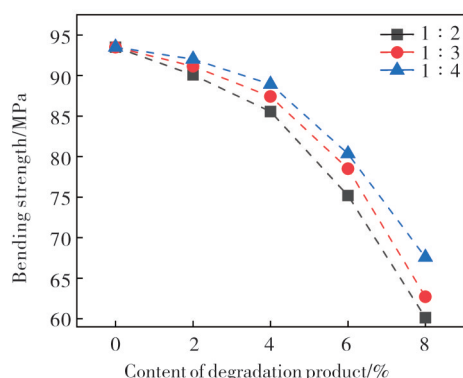


图4 不同含量的降解产物对PC弯曲强度的影响

Fig. 4 Influence of different content of degradation products on the bending strength of PC

2.2.2 熔体流动速率分析

在温度300℃和负载2.6 kg下,测试改性PC/降解产物复合材料的熔体质量流动速率(MFR),其结果如图5所示.

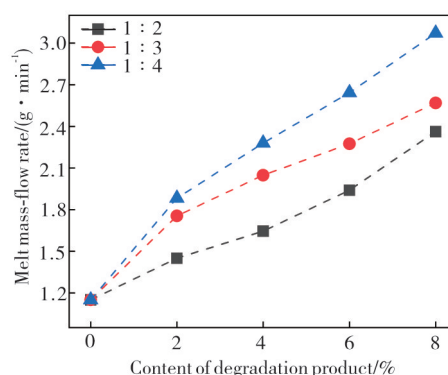


图5 降解产物含量对PC熔体质量流动速率的影响

Fig. 5 Effect of degradation product content on the mass flow rate of PC melt

从图5可见:对于 $m(\text{PET}):m(\text{EG})$ 不同的降解体系,改性后PC的熔体流动速率有一定差异,总的来说是降解反应中EG的含量越多,降解产物用于改性后PC的熔体流动速率越大,即降解体系 $1:4 > 1:3 > 1:2$;当降解体系为 $m(\text{PET}):m(\text{EG})=1:2$ 时,添加量为4%和8%时的熔体流动速率分别为1.645和2.362 g/min,比单一PC分别增加了43.04%和105.39%;降解体系为 $m(\text{PET}):m(\text{EG})=1:3$ 时,添加量为4%和8%时的熔体流动速率分别为2.048和2.569 g/min,比单一PC增加了78.09%和123.4%;当降解体系为 $m(\text{PET}):m(\text{EG})=1:4$ 时,添加量为4%和8%时的熔体流动速率分别为2.28和3.072 g/min,比单一PC增加了98.26%和167.13%.这主要是与降解反应所得产物的分子量有关,当降解反应中EG含量越多,降解反应所得产物中BHET单体所占比例越大,而其低聚体所占比例越小,共混后小分子越容易分散到PC基体中去,使PC分子间相互作用力减弱,最终导致其熔体流动速率增加.

2.2.3 降解产物对复合材料热稳定性的影响

选择在不同降解体系中添加4%的PC/降解产物,研究降解产物对复合材料热稳定性的影响,其热分析结果如图6所示.从图6可见,对于不同降解体

系初始分解温度有差异,但四条曲线的变化趋势基本吻合,说明降解产物的加入对 PC 的降解机理没

有多大改变.

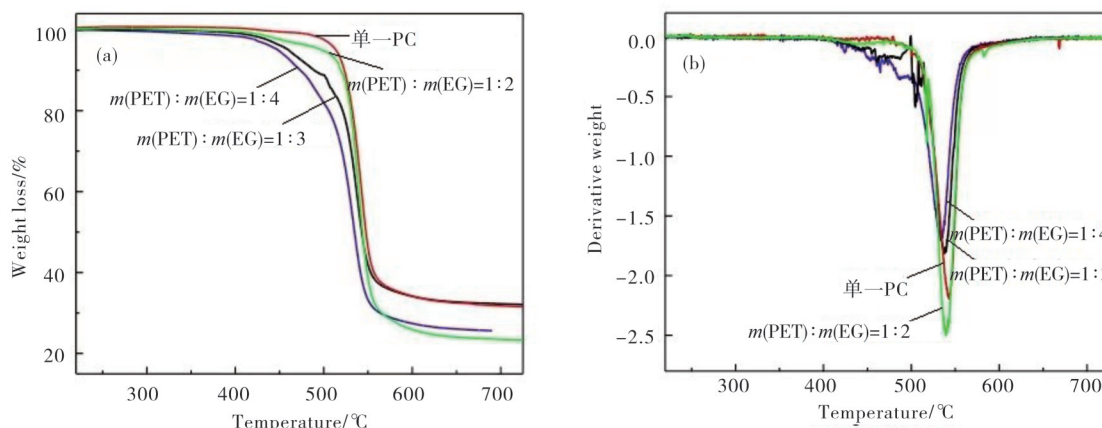


图 6 不同降解体系的降解产物对复合材料热稳定性的影响

(a)TG 曲线;(b)DTG 曲线

Fig. 6 Effect of degradation products of different degradation systems on the thermal stability of composites(a)TG;(b)DTG

表 3 为不同温度下的复合材料的热失重参数. 由表 3 可知:在 450 °C 时对于任何体系的复合材料来说,其失重率都是可以忽略不计的;温度持续增加到 500 °C 时复合材料才开始分解,此时对于单一 PC 及 $m(\text{PET}):m(\text{EG})=1:2$ 降解体系,其失重率仅为 5% 左右,说明其初始分解温度为 500 °C;当温度继续增加到 550 °C 时才出现明显的失重,单一 PC 的失重率为 53.7%,不同降解体系添加降解产物后其失重率分别为 60.72%,58.37% 和 67.08%,比单一 PC 的失重率有所降低.

总的来看,降解产物的添加,使所制备的复合材料的热稳定性有所降低. 这是因为降解产物的加入能够降低 PC 大分子间的相互作用力,使得分子能

够一定范围内发生自由运动. 其次,降解反应中 EG 含量越多,反应后所得降解产物中 BHET 单体所占比例越大,大量 BHET 单体的加入有效减弱了 PC 分子间的相互作用,使得 PC 分子失去了彼此间的束缚作用,升温后 PC 分子能够自由运动,因此加速了 PC 分子的分解,导致其热稳定性下降.

2.3 PC/降解产物复合材料的断面形貌

降解产物在聚合物基体中的分布很大程度上会影响材料的力学性能与热稳定性,为了更好的观察降解产物在聚合物中的分散状态,通过扫描电镜观察 PC/降解产物复合材料的断面形态,结果如图 7 所示.

从图 7 可以看出:未添加降解产物时 PC 试样断面较为“细腻”,断层间的连续性较好,没有出现明显的相分离现象;共混后 PC 断面呈片层结构,连续相间连续性较差,表明降解产物的加入使得基体之间出现明显的相分离,这也是加入降解产物后材料的力学性能有所下降的原因;此外,还有一些较为突出的明亮颗粒,这是降解产物在 PC 中的团聚颗粒,这些团聚点会成为材料的破坏点,但由于加入降解产物的添加量不是很多,所以团聚现象并不严重.

表 3 降解产物添加量为 4% 时复合材料的热分解数据
Table 3 Thermal decomposition data of composite material when the content of degradation product is 4%

降解体系	失重率/%			
	450 °C	500 °C	550 °C	600 °C
单一 PC	0.5	2.29	53.7	65.74
1:2	2.29	5.03	60.72	73.93
1:3	3.62	10.99	58.37	65.74
1:4	5.22	18.27	67.08	72.59

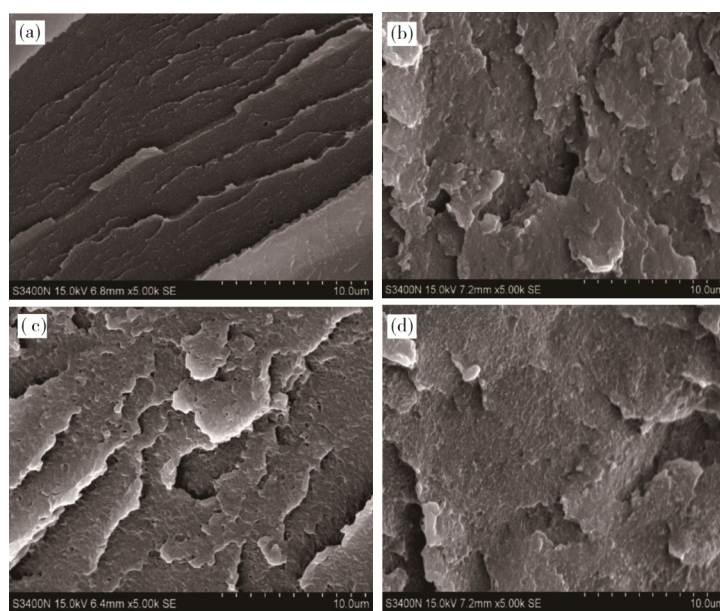


图7 不同降解体系下降解产物添加量为4%时PC复合材料断面SEM图

(a)单一PC;(b)PET与EG质量比为1:2;(c)PET与EG质量比为1:3;;(d)PET与EG质量比为1:4

Fig.7 Cross section SEM image of PC composites prepared with different degradation systems when the content of degradation product is 4%

(a)pure PC;(b) $m(\text{PET}):m(\text{EG})=1:2$;(c) $m(\text{PET}):m(\text{EG})=1:3$;(d) $m(\text{PET}):m(\text{EG})=1:4$

3 结论

通过降解废弃PET塑料得到PET的降解产物,将该降解产物与PC共混改性,成功制备出高流动性PC复合材料,并对复合材料的力学性能、加工流动性进行了研究。

(1)在醋酸锌作为催化剂的条件下,废弃PET在EG的沸点附近发生降解反应,其降解产物主要是BHET及其低聚物。

(2)废弃PET降解产物改性PC,综合分析复合材料的力学性能及流动性,确定降解产物最佳用量为4%,降解体系 $m(\text{PET}):m(\text{EG})=1:3$ 。

(3)降解产物的加入能有效提高MFR,且MFR与降解产物质量分数成正比增加,其中降解产物反应中EG用量越大,所制备的复合材料MFR越大。

(4)PC中加入PET降解产物得到PC/降解产物复合材料,通过热重分析证明了降解产物的加入使得复合材料的热稳定性下降。

参考文献:

[1] KIM JI Y C K. Fabrication and properties of

polycarbonate composites with polycarbonate grafted multi-walled carbon nanotubes by reactive extrusion[J]. Polymer, 2015, 60:18-25.

[2] TIWARI S K, HATUI G, ORAON R, et al. Mixing sequence driven controlled dispersion of graphene oxide in PC/PMMA blend nanocomposite and its effect on thermo-mechanical properties [J]. Current Applied Physics, 2017, 17(9):1158-1168.

[3] ALGHUNAIM N S, ALHUSAIKI-ALGHAMDI H M. Role of ZnO nanoparticles on the structural, optical and dielectric properties of PVP/PC blend [J]. Physica B: Condensed Matter, 2019, 560:185-190.

[4] SAMPERI F, BATTIATO S, RECCA G, et al. Reactive melt mixing of PC/PEN blend structural characterization of reaction products [J]. Polymer, 2015, 74:108-123.

[5] BEHBOUDI A, JAFARZDEH Y, YEGANI R. Polyvinyl chloride/polycarbonate blend ultrafiltration membranes for water treatment [J]. Journal of Membrane Science, 2017, 534:18-24.

[6] ZHAO T, AI J, WANG P, et al. Research of the influence factors on transesterification reaction degree in PC/PBT blends [J]. Advanced Industrial and Engineering Polymer Research, 2019, 2(4): 203-208.

- [7] LANGER E, WAŚKIEWICZ S, LENARTOWICZ-KLIK M, et al. Application of waste poly (ethylene terephthalate) in the synthesis of new oligomeric plasticizers [J]. *Polymer Degradation Stability*, 2015, 119: 105-112.
- [8] LIU F, CHEN J, LI Z, et al. Alcoholysis of poly (ethylene terephthalate) to produce dioctyl terephthalate with sub- and super-critical isooctyl alcohol [J]. *Journal of Analytical Applied Pyrolysis*, 2013, 99: 16-22.
- [9] DOU J, LIU Z, MAHMOOD K, et al. Synthesis of poly(ethylene terephthalate) in benzyl imidazolium ionic liquids [J]. *Polymer International*, 2012, 61(9): 1470-1476.
- [10] VIDALES J M, HERNÁNDEZ L N, LÓPEZ J T, et al. Polymer mortars prepared using a polymeric resin and particles obtained from waste PET bottle [J]. *Construction and Building Materials*, 2014, 65: 376-383.
- [11] 李海燕, 刘仕伟, 于世涛. 双酸型离子液体催化废PET醇解制备对苯二甲酸二丁酯研究 [J]. *大连理工大学学报*, 2018, 58(4): 342-347.
- [12] 李剑. 棉纺织品及PET塑料的回收利用 [J]. *中国资源综合利用*, 2017, 35(10): 43-45.
- [13] DING J Y, CHEN J Y, JI Y M, et al. Kinetics of alcoholysis of poly (ethylene terephthalate) in sub- and super-critical isooctyl alcohol to produce dioctyl terephthalate [J]. *Journal of Analytical Applied Pyrolysis*, 2014, 106: 99-103.
- [14] FANG P, LIU B, XU J, et al. High-efficiency glycolysis of poly(ethylene terephthalate) by sandwich-structure polyoxometalate catalyst with two active sites [J]. *Polymer Degradation Stability*, 2018, 156: 22-31.
- [15] 曾正, 胡红梅, 郝克倩, 等. 乙二醇添加量对聚酯降解产物的影响 [J]. *东华大学学报*, 2020, 46(1): 53-59.
- [16] 吕媛媛, 胡红梅, 段思雨, 等. 低比例乙二醇用量下废旧PET织物的醇解及聚合再生研究 [J]. *北京服装学院学报*, 2020, 40(1): 22-27.
- [17] 邓爵安. 高流动高韧性改性PC的制备与性能 [J]. *工程塑料应用*, 2020, 48(12): 27-30.
- [18] 董振强, 杨雪, 沈香香, 等. 超细PTFE微粉改性PC复合材料的制备及其性能 [J]. *塑料*, 2019, 48(2): 45-48.

Preparation and properties of PC composites modified by waste PET degradation products

HE Zhiying, CAO Youming, HUANG Yungang, HONG Shuda

School of Materials and Energy, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China

Abstract: In order to improve the fluidity of polycarbonate (PC) material, polyethylene glycol (EG) was used as solvent to degrade the waste polyethylene terephthalate (PET) product as modifier to prepare PC composite modified by PET degradation product, and the test results were analyzed and discussed. The results demonstrate that the products of PET degradation reaction are mainly BHET and its oligomers. The addition of degradation products can effectively improve the melt mass-flow rate of the composite materials, it increases with the addition of the degradation product. It is found that when the mass ratio of $m(\text{PET}):m(\text{EG})$ in the degradation system is 1:3 and the mass fraction of degradation products added to PC is 4%, the composite has the better comprehensive properties.

Key words: waste polyethylene terephthalate; degradation; polycarbonate; modification; fluidity