

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2020.09.014

预处理工艺对回收涤纶 / 锦纶 / 氨纶混合纤维改性聚丙烯力学性能影响

匡新谋^{1,2}, 苏敏茹³, 李浩^{1,2}, 申小兰^{1,2}, 袁正勇^{1,2}, 颜雪冬^{1,2}, 杨伟群^{1,2}

(1. 宁波职业技术学院乙烯工程副产物高质化利用浙江省应用技术协同创新中心, 浙江宁波 315800 ;

2. 宁波职业技术学院化学工程学院, 浙江宁波 315800 ; 3. 通标标准技术服务有限公司宁波分公司, 浙江宁波 315040)

摘要:以聚丙烯、涤纶、锦纶、氨纶等回收材料为原料,分别通过密炼及团粒预处理工艺,再经挤出及注塑等步骤,制备涤纶 / 锦纶 / 氨纶混合纤维改性聚丙烯复合材料。通过力学性能对比,考察密炼及团粒预处理工艺对复合材料拉伸强度、弯曲强度、缺口冲击强度、断裂延伸率、弯曲弹性模量等力学性能的影响;通过扫描电子显微镜对复合材料的断裂面微观结构进行了表征。结果表明,团粒预处理工艺制备的复合材料的力学性能优于密炼预处理工艺;扫描电子显微镜分析表明,采用团粒预处理工艺,复合材料断面被拔出纤维相对较少,纤维与 PP 基体之间结合比较牢固。

关键词:聚丙烯;涤纶;锦纶;氨纶;回收;密炼;团粒

中图分类号: TQ320.66 文献标识码: A 文章编号: 1001-3539(2020)09-0078-05

Effects of Pretreatment Process on Mechanical Properties of Recycled Polyester / Nylon / Spandex Mixed Fiber Modified Polypropylene

Kuang Xinmou^{1,2}, Su Minru³, Li Hao^{1,2}, Shen Xiaolan^{1,2}, Yuan Zhengyong^{1,2}, Yan Xuedong^{1,2}, Yang Weiqun^{1,2}

(1. Zhejiang Collaborative Innovation Center for High Value Utilization of Byproducts from Ethylene Project, Ningbo Polytechnic, Ningbo 315800, China ;

2. School of Chemical Engineering, Ningbo Polytechnic, Ningbo 315800, China ;

3. SGS-CSTC Standards Technical Services Co., Ltd. Ningbo Branch, Ningbo 315040, China)

Abstract : Recycled polypropylene, polyester, polyamide and spandex were used as raw materials, through internal mixing and pellet pretreatment process, after extrusion and injection molding process, polyester / polyamide / spandex mixed fiber modified polypropylene composites were prepared. Through the comparison of mechanical properties, the influences of the mixing and pellet pretreatment process on the tensile strength, bending strength, notched impact strength, elongation at break, bending modulus of elasticity of the composites were investigated. The microstructure of the fracture surface of the prepared material was characterized by scanning electron microscope. The results show that the mechanical properties of the composites prepared by pellet pretreatment are better than those by internal mixing process. Scanning electron microscope analysis show that there are less fibers pulled out from the cross-section of the composites prepared by the pellet pretreatment process, and the bonding between the fibers and PP matrix is relatively firm.

Keywords : polypropylene ; polyester ; nylon ; spandex ; recycling ; internal mixing ; pellet

聚丙烯 (PP) 是具有优异物理及化学性能的应用高分子材料,其大范围应用引起的污染也越来越受到人们的关注,很多学者对 PP 及回收材料开展

了大量研究,以拓宽其应用范围^[1-2];涤纶在成本、环保可回收、加工及高强度、高模量等力学性能方面均具有很多优点^[3-5],与 PP 材料具有很好的互补

基金项目:浙江省 2019 年度高校国内访问工程师“校企合作项目”(FG2019042),宁波职业技术学院 2020 年度课题(NZ20C002),2018 年浙江省建设厅科研项目(2018K046)

通讯作者:匡新谋,高级实验师,硕士,主要从事高分子材料改性研究 E-mail : kuangxinmou@163.com

收稿日期:2020-06-19

引用格式:匡新谋,苏敏茹,李浩,等.预处理工艺对回收涤纶 / 锦纶 / 氨纶混合纤维改性聚丙烯力学性能影响[J].工程塑料应用,2020,48(9):78-82.

Kuang Xinmou, Su Minru, Li Hao, et al. Effects of pretreatment process on mechanical properties of recycled polyester / nylon / spandex mixed fiber modified polypropylene[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(9): 78-82.

性,因此,采用涤纶改性 PP 的研究非常广泛^[6-9],通常采用添加增容剂的方式以增加涤纶和 PP 的相容性能^[10-12]。与涤纶类似,随着城市化进程的加快,锦纶/氨纶作为通用材料,使用量也越来越大,然而其回收物通常以涤纶/锦纶/氨纶混合物的形式出现,带来的环境问题也不容忽视,因此,研究涤纶/锦纶/氨纶等混合纤维回收问题,比单独研究涤纶回收工艺具有更强的实际意义。然而,成丝状的涤纶/锦纶/氨纶混合纤维与 PP 粒子很难直接混合均匀,导致制备的复合材料力学性能不稳定。因此,在涤纶改性 PP 工艺研究基础上,探索涤纶/锦纶/氨纶混合纤维与 PP 的相容性,进而利用涤纶/锦纶/氨纶混合纤维改性 PP 制备新型复合材料,具有重要的理论与实际意义。

笔者在总结丝状纤维改性技术^[13-17]以及预处理工艺^[18-19]基础上,分别采用密炼及团粒预处理工艺,以马来酸酐接枝 PP (PP-g-MAH) 和甲基丙烯酸缩水甘油酯接枝乙烯-辛烯共聚物 (POE-g-GMA) 为混合增容剂,再挤出造粒及注塑,制备出涤纶/锦纶/氨纶混合纤维改性 PP 复合材料,考察了密炼及团粒预处理工艺对制备的复合材料力学性能及微观结构的影响。结果表明,与密炼预处理工艺相比,团粒预处理工艺优势明显。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PP:市面分拣回收公司,

PP-g-MAH:GPM200A,宁波能之光新材料科技股份有限公司;

POE-g-GMA:E516,宁波能之光新材料科技股份有限公司;

抗氧化剂:225:市售;

涤纶、锦纶、氨纶:市面分拣回收公司。

1.2 主要仪器与设备

同向双螺杆挤出机:SHJ-20 型,南京杰恩特机电有限公司;

电子万能试验机:CMT6104 型,深圳市新三思材料检测有限公司;

电热恒温鼓风干燥箱:DHG-9203A 型,上海精宏实验设备有限公司;

注塑机:HCF100-W3 型,宁波明和机械制造有限公司;

冲击试验机:ZBC1400-2 型:美斯特工业系统有限公司;

团粒机:HS160 型,张家港市五合机械有限公司;

冷场发射扫描电字显微镜 (SEM):Quanta-600FEG 型,荷兰 FEI 公司;

密炼机:XSS-300 型,上海科创橡塑机械设备有限公司。

1.3 材料预处理

将涤纶/锦纶/氨纶混合纤维于 120℃ 干燥 6 h 后备用;将 PP, PP-g-MAH, POE-g-GMA 等材料于 120℃ 干燥 4 h 后备用。

(1) 密炼预处理工艺。

涤纶/锦纶/氨纶混合纤维改性 PP 复合材料配方列于表 1。按照表 1 配方将干燥好的各种原材料混合均匀后,置于密炼机内,在温度为 220℃、转速为 35 r/min 条件下,密炼 15 min 后取出,冷却,备用。

编号	涤纶/锦纶/氨纶混合纤维	抗氧化剂	PP-g-MAH	POE-g-GMA	PP
1 [#]	70	0.5	4	2	23.5
2 [#]	60	0.5	4	2	33.5
3 [#]	50	0.5	4	2	43.5
4 [#]	40	0.5	4	2	53.5
5 [#]	30	0.5	4	2	63.5

注:涤纶/锦纶/氨纶混合纤维的质量比为 1/1/1。

(2) 团粒预处理工艺。

将干燥好的涤纶/锦纶/氨纶混合纤维置于团粒机内,在 150℃ 下团粒 30 min,取出,冷却;按照表 1 配方添加其它原材料,混合均匀后,备用。

1.4 试样制备

将上述混合后的物料通过双螺杆挤出机挤出造粒,挤出机挤出条件设置如下:一区温度 150℃,二区温度 230℃,三区温度 240℃,四区温度 245℃,机头温度 240℃,熔体温度 239℃,熔体压力 -0.2 MPa,主机转速 20.89 r/min。挤出样条经水冷后切粒,粒料在 140℃ 干燥 6 h,备用。

将上述干燥好的挤出粒料经注塑机注塑成测试试样,注塑条件设置如下:注塑温度 210℃,一级注塑行程 15 mm,一级注塑压力 1.5 MPa,一级注塑速度 50%,一级保压时间 1.0 s,一级保压压力 5 MPa,一级保压速度 40%。

1.5 性能测试

拉伸性能按 GB/T 1040.1-2018 测试,采用 II 型试样,试验速度为 5 mm/min;

弯曲性能按 GB/T 9341-2000 测试,试验速度

为 5 mm/min;

缺口冲击强度按 GB/T 1843-2008 测试, V 型缺口, 冲击能量 2.75 J;

SEM 分析: 将试样淬断并固定在导电胶带上, 喷金处理, 观察断面的外观形貌, 加速电压 20 kV。

2 结果与讨论

2.1 涤纶/锦纶/氨纶混合纤维含量对复合材料力学性能的影响

(1) 拉伸强度和弯曲强度。

不同涤纶/锦纶/氨纶混合纤维含量复合材料的拉伸强度、弯曲强度分别如图 1、图 2 所示。

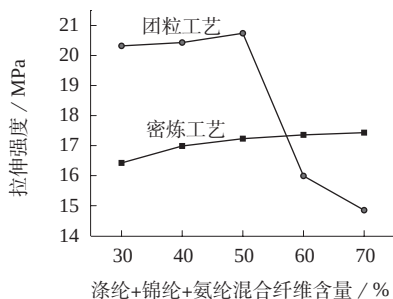


图1 不同涤纶/锦纶/氨纶混合纤维含量复合材料的拉伸强度

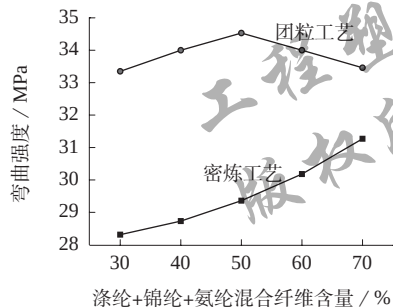


图2 不同涤纶/锦纶/氨纶混合纤维含量复合材料的弯曲强度

从图 1 可以看出,采用团粒预处理工艺,随着涤纶/锦纶/氨纶混合纤维含量的增加,制备的复合材料拉伸强度呈现出先增大后减小的趋势,当涤纶/锦纶/氨纶混合纤维含量为 50% 时,复合材料的拉伸强度达到最大值,为 20.74 MPa;采用密炼工艺制备的复合材料的拉伸强度较小,在 17 MPa 左右波动。

由图 2 可以看出,随着涤纶/锦纶/氨纶混合纤维含量的增加,采用团粒预处理工艺制备的复合材料的弯曲强度呈现先增大后减小的趋势,当涤纶/锦纶/氨纶混合纤维含量为 50% 时,复合材料的弯曲强度达到最大值,为 34.53 MPa;采用密炼预处理工艺,随着涤纶/锦纶/氨纶混合纤维含量的增加,复合材料的弯曲强度逐渐增大,其弯曲强度最大值为 31.27 MPa,明显小于团粒预处理工艺制备的

复合材料。

采用密炼预处理工艺,复合材料未定向取向,熔体流动性差,纤维分布不均匀,降低了复合材料的力学性能^[18];采用团粒预处理工艺,涤纶/锦纶/氨纶混合纤维含量低于 50% 时,可能由于化纤材料具有较高的强度并且能均匀分散在 PP 基体中充当骨架作用^[18],因此材料的力学性能好;随着涤纶/锦纶/氨纶混合纤维含量的继续增加,可能使挤出过程中的纤维断裂或者注塑过程中熔体流动性变差,导致样品内部纤维分布不均匀,应力集中,进而降低了复合材料的力学性能^[20]。

(2) 缺口冲击强度。

不同涤纶/锦纶/氨纶混合纤维含量复合材料的缺口冲击强度如图 3 所示。

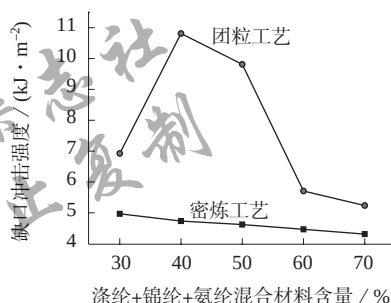


图3 不同涤纶/锦纶/氨纶混合纤维含量复合材料的缺口冲击强度

从图 3 可以看出,采用密炼预处理工艺,随着涤纶/锦纶/氨纶混合纤维含量的增加,复合材料的缺口冲击强度逐渐减小,其缺口冲击强度均小于 5 kJ/m²,表明密炼工艺中增加混合纤维加入量将降低复合材料的缺口冲击强度,这与文献[18]的结果一致。采用团粒预处理工艺,随着涤纶/锦纶/氨纶混合纤维含量的增加,复合材料的缺口冲击强度呈现出先增大后减小的趋势,当涤纶/锦纶/氨纶混合纤维含量为 40% 时,复合材料的缺口冲击强度达到最大值,为 10.81 kJ/m²。这可能是因为随着涤纶/锦纶/氨纶混合纤维含量的增加,混合纤维在 PP 基体中越来越难于均匀分散^[15]以及复合材料受冲击过程中纤维断裂和拔出吸收能量^[21]共同作用的结果。

(3) 断裂伸长率。

不同涤纶/锦纶/氨纶混合纤维含量复合材料的断裂伸长率如图 4 所示。

从图 4 可以看出,随着涤纶/锦纶/氨纶混合纤维含量的增加,采用团粒预处理工艺制备的复合材料的断裂伸长率呈现先增大后减小的趋势,当涤

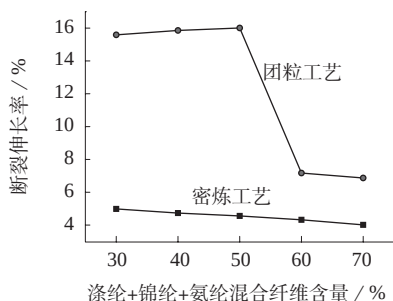


图4 不同涤纶/锦纶/氨纶混合纤维含量复合材料的断裂伸长率
 涤纶/锦纶/氨纶混合纤维含量为50%时,复合材料的断裂伸长率达到最大值,为16.01%;采用密炼预处理工艺,随着涤纶/锦纶/氨纶混合纤维含量的增加,复合材料的断裂伸长率逐渐减小,其断裂伸长率均小于5%。结果表明,采用团粒预处理工艺制备的复合材料的断裂伸长率明显优于密炼预处理工艺制备的复合材料。

(4) 弯曲弹性模量。

不同涤纶/锦纶/氨纶混合纤维含量复合材料的弯曲弹性模量如图5所示。

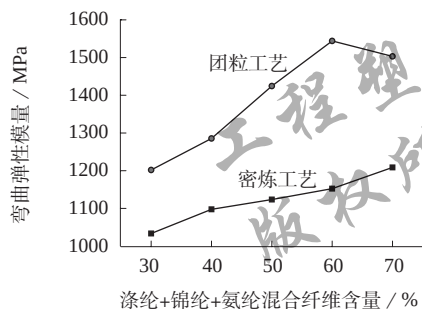


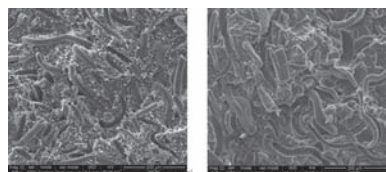
图5 不同涤纶/锦纶/氨纶混合纤维含量复合材料的弯曲弹性模量

从图5可知,随着涤纶/锦纶/氨纶混合纤维含量的增加,采用团粒预处理工艺制备的复合材料的弯曲弹性模量呈现先增大后减小的趋势,当涤纶/锦纶/氨纶混合纤维含量为60%时,复合材料的弯曲弹性模量达到最大值,为1544.11 MPa。采用密炼预处理工艺,随着涤纶/锦纶/氨纶混合纤维含量逐渐增加,复合材料的弯曲弹性模量逐渐增大,其弯曲弹性模量最大值为1208.73 MPa,明显小于团粒预处理工艺制备的复合材料的弯曲弹性模量。

2.2 复合材料的断面微观结构分析

当涤纶/锦纶/氨纶混合纤维含量为60%时,不同预处理工艺制备复合材料断面的SEM照片如图6所示。

由图6可以看出,采用密炼预处理工艺,大部分纤维能均匀分散于PP基体中,断面上有许多“小坑”,此为部分纤维从PP基体中拔出留下的痕迹。



(a) (b)
 a—密炼工艺;b—团粒工艺

图6 不同预处理工艺制备复合材料断面的SEM照片

采用团粒预处理工艺,大部分纤维能均匀分散于PP基体中,断面上的“小坑”相对较少。比较团粒与密炼两种预处理工艺可知,团粒预处理工艺制备的复合材料断面仅有极少量纤维被拔出,表明采用团粒预处理工艺,纤维与PP基体之间结合比较牢固,提高了复合材料的力学性能。

3 结论

为提升涤纶/锦纶/氨纶等回收材料的利用价值,以PP和涤纶/锦纶/氨纶等回收材料为原料,分别采用密炼和团粒预处理工艺,制备涤纶/锦纶/氨纶共混改性PP复合材料,发现采用团粒预处理工艺制备的复合材料的力学性能明显优于采用密炼预处理工艺制备的复合材料。采用团粒预处理工艺,当回收涤纶/锦纶/氨纶混合纤维的加入量为60%,复合材料的弯曲弹性模量达到最大值,为1544.11 MPa;当回收涤纶/锦纶/氨纶混合纤维的加入量50%时,复合材料的拉伸强度、弯曲强度和断裂伸长率均达到最大值,分别为20.74 MPa, 34.53 MPa和16.01%;当回收涤纶/锦纶/氨纶混合纤维的加入量40%时,复合材料的缺口冲击强度达到最大值,为10.81 kJ/m²。SEM分析表明,采用团粒预处理工艺,复合材料断面被拔出纤维相对较少,纤维与PP基体之间结合比较牢固。

参考文献

- [1] Parvinzadeh M, Ebrahimi I. Atmospheric air-plasma treatment of polyester fiber to improve the performance of nanoemulsion silicone[J]. Appl Surf Sci, 2011, 257(9):4062-4068.
- [2] 董银春,沈帆,郭秋月,等. PP-g-(DAP-co-GMA)的制备及PP/PET相容性研究[J]. 现代塑料加工应用, 2017, 29(5):9-12.
 Dong Yinchun, Shenfan, Guo Qiuyue, et al. Preparation of PP-g-(DAP-co-GMA) and PP/PET compatibilization research[J]. Modern Plastics Processing and Application, 2017, 29(5):9-12.
- [3] 何梦苏,王忠奎,曹溪微,等. PET/PE合金的物理性能与微观结构[J]. 塑料, 2016, 45(6):13-16.
 He Mengsu, Wang Zhongkui, Cao Xiwei, et al. The properties and morphology of PET/PE alloys[J]. Plastics, 2016, 45(6):13-16.
- [4] 石素宇,王利娜,赵康,等. 再生PET纤维/PP复合材料的结构及力学性能[J]. 复合材料学报, 2017, 34(7):1511-1516.

- Shi Suyu, Wang Lina, Zhao Kang, et al. Structure and mechanical property of recycled PET fiber / PP composite[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2017, 34(7):1 511-1 516.
- [5] Parvinzadeh M, Ebrahimi I. Atmospheric air-plasma treatment of polyester fiber to improve the performance of nanoemulsion silicone[J]. Appl Surf Sci, 2011, 257(9):4 062-4 068.
- [6] Mendes L C, Mallet I A, Cestari S P, et al. Solid state of polymerization of PET / PC extruded blend: Effect of reaction temperature on thermal, morphological and viscosity properties[J]. Polimeros, 2014, 24(4):422-427.
- [7] 杨亮. PP / r-PET 复合材料结构与性能研究 [D]. 大连: 大连工业大学, 2016.
- Yang Liang. Study on structure and performance of PP / r-PET composites[D]. Dalian: Dalian Polytechnic University, 2016.
- [8] Kalfoglou N K, Skafidas D S, Kallitsis J K, et al. Comparison of compatibilizer effectiveness for PET / HDPE blends[J]. Polymer, 1995, 36(23):4 453-4 462.
- [9] Bai Zhifei, Dou Qiang. Non-isothermal crystallization kinetics of polypropylene / poly(lactic acid) / maleic anhydride-grafted polypropylene blends[J]. J Therm Anal Calorim, 2016, 126:784-794.
- [10] 戚远慧, 孙静, 马艳红, 等. 相容剂对 PET / iPP 共混物发泡及力学性能的影响 [J]. 塑料, 2016, 45(2):69-72.
- Qi Yuanhui, Sun Jing, Ma Yanhong, et al. Effect of compatibilizers contents on foaming and mechanical properties of PET / iPP blend[J]. Plastics, 2016, 45(2):69-72.
- [11] 邱丽清, 刘杭忠, 赵升云, 等. 相容剂增容聚对苯二甲酸乙二醇酯 / 聚乳酸共混物的制备及结晶性能与热性能 [J]. 高分子材料科学与工程, 2018, 34(3):73-80.
- Qiu Liqing, Liu Hangzhong, Zhao Shengyun, et al. Preparation and characterization of crystallization and thermal property of poly(ethylene terephthalate) and poly(lactic acid) blends promoted by compatilizer[J]. Polymeric Materials Science and Engineering, 2018, 34(3):73-80.
- [12] 王春广, 黄天, 颜进凤, 等. PET 纤维对聚丙烯结晶行为与力学性能的影响 [J]. 合成树脂及塑料, 2018, 35(4):70-74.
- Wang Chunguang, Huang Tian, Yan Jinfeng, et al. Effect of PET fiber on crystallization behavior and mechanical properties of PP[J]. China Synthetic Resin and Plastics, 2018, 35(4):70-74.
- [13] 李浩, 李彩利, 张珂珂, 等. 偶联剂及相容剂对连续纤维增强聚丙烯性能的影响 [J]. 工程塑料应用, 2018, 46(7):112-116.
- Li Hao, Li Caili, Zhang Yake, et al. Effects of coupling agent and compatilizer on properties of continuous fiber reinforced polypropylene[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(7):112-116.
- [14] Tamargo-Martínez K, Martínez-Alonso A, Montes-Morán M A, et al. Effect of oxygen plasma treatment of PPTA and PBO fibers on the interfacial properties of single fiber / epoxy composites studied by Raman spectroscopy[J]. Composites Science and Technology, 2011, 71(6):784-790.
- [15] 李锦春, 杨永兵, 尤秀兰, 等. 芳纶浆粕增强聚丙烯复合材料的结构与性能 [J]. 化工学报, 2007, 58(12):3 191-3 196.
- Li Jinchun, Yang Yongbing, You Xiulan, et al. Structure and properties of Kevlar pulp-reinforced poly propylene composites[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering (China), 2007, 58(12):3 191-3 196.
- [16] Mukherjee M, Das C K, Kharitonov A P, et al. Properties of syndiotactic polystyrene composites with surface modified short Kevlar fiber[J]. Materials Science and Engineering: A, 2006, 441(1-2):206-214.
- [17] Reis P N B, Ferreira J A M, Santos P. Impact response of Kevlar composites with filled epoxy matrix[J]. Composite Structures, 2012, 94(12):3 520-3 528.
- [18] 唐欣磊, 谭洪生, 谭浩, 等. 长芳纶纤维增强抗冲共聚聚丙烯复合材料的研究 [J]. 工程塑料应用, 2013, 41(2):5-9.
- Tang Xinlei, Tan Hongsheng, Tan Hao, et al. Long aramid fiber reinforced impact polypropylene copolymer composites[J]. Engineering Plastics Application, 2013, 41(2):5-9.
- [19] 李梅. 共混工艺对 TPU / PVA 共混物力学性能的影响 [J]. 塑料工业, 2013, 41(12):44-46, 65.
- Li Mei. Study on effect of blending method on the mechanical property of TPU / PVA[J]. China Plastics Industry, 2013, 41(12):44-46, 65.
- [20] 陈小随, 张胜, 许国志, 等. 磷酸酯偶联剂改性芳纶纤维增强聚丙烯复合材料的性能研究 [J]. 塑料科技, 2011, 39(4):64-68.
- Chen Xiaosui, Zhang Sheng, Xu Guozhi, et al. Research on properties of modified aramid fibers with phosphate coupling agent reinforced polypropylene composites[J]. Plastics Science and Technology, 2011, 39(4):64-68.
- [21] 孙海青. 连续 / 长纤维增强 IPC 复合材料的研究 [D]. 淄博: 山东理工大学, 2012.
- Sun Haiqing. Study on composites of continuous / long fiber reinforced IPC[D]. Zibo: Shandong University of Technology, 2012.

本刊声明

近期有不法网站和个人假借本刊名义向广大读者征稿,同时收取高额注册费、审稿费。本刊特此声明:《工程塑料应用》为中国兵器工业集团第五三研究所(山东非金属材料研究所)主办,杂志社所在地为山东省济南市,本刊唯一合法投稿网址为 www.epa1973.com,本刊未委托任何机构和个人从事征稿和组稿业务。请广大作者牢记本刊投稿网址,辨别来电属地,不要给个人账号汇款,防止受骗。本刊保留对相关网站和个人追究法律责任的权利。

(工程塑料应用杂志社)