

rPET/POE/LDPE-g-AA 复合材料的制备及性能^{*}

甘晓平 张华集^{**} 陈晓 张雯 沈永鑫

(福建师范大学化学与材料学院,福建省高分子材料重点实验室,福州 350007)

摘要 以回收聚对苯二甲酸乙二酯(rPET)为基体材料,乙烯-辛烯共聚物(POE)为增韧材料,丙烯酸接枝低密度聚乙烯(LDPE-g-AA)为增容剂,制备了rPET/POE/LDPE-g-AA复合材料。分析了POE、LDPE-g-AA对rPET玻璃化转变温度、断面相结构、结晶性能、力学性能的影响。结果表明,加入POE,rPET/POE复合材料的熔融温度和结晶度有所下降,断裂伸长率及缺口冲击强度明显提高;含质量分数2.0% LDPE-g-AA的rPET/POE/LDPE-g-AA复合材料,其结晶温度升高,结晶速率加快,与纯rPET相比,缺口冲击强度提高249.3%,断裂伸长率提高17.2倍,柔韧性大幅度提高。

关键词 回收聚对苯二甲酸乙二酯 乙烯-辛烯共聚物 丙烯酸接枝低密度聚乙烯 复合材料

聚对苯二甲酸乙二酯(PET)的结构单元由柔性基团、刚性苯环、极性酯基组成,分子链结构组成使得PET具有优良的耐热性、耐化学药品性、电绝缘性、透明性、耐非极性气体性等特点^[1],广泛应用于瓶装水、碳酸饮料、果汁饮料、茶饮料等包装。由于PET瓶多为一次性使用,废弃后造成了资源浪费和环境污染。回收PET(rPET)瓶料因分子链断裂、分子量的降低而导致特性黏度低、脆性大、冲击性能差,直接制成产品后存在力学性能和附加值偏低等问题^[2],限制了其应用。

乙烯-辛烯共聚物(POE)是乙烯和辛烯在贵金属催化条件下原位聚合制得的热塑性弹性体,具有优良的柔韧性、耐老化性和流动性^[3]。采用POE增韧改性rPET,有可能改善rPET的冲击强度和柔韧性。由于rPET与POE在结晶形态、溶解度参数方面均存在差异,因此,选择合适的增容剂,改善两种体系相界面的结合力,是制备rPET/POE复合材料的关键。笔者以rPET为基体材料,POE为增韧材料,丙烯酸接枝低密度聚乙烯(LDPE-g-AA)为增容剂,制得了rPET/POE/LDPE-g-AA复合材料,分析了POE、LDPE-g-AA对rPET玻璃化转变温度、断面相结构、结晶性能、力学性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

rPET瓶料:缺口冲击强度为3.57 kJ/m²,弯曲强度为48.43 MPa,拉伸强度为46.89 MPa,断裂伸长率为21.66%,福州隆诚实业有限公司;

POE:DF940,新加坡三井公司;

LDPE-g-AA:CAG0104,上海日之升新技术发

展有限公司;

抗氧剂1010:工业级,瑞士汽巴精化公司。

1.2 主要设备及仪器

电热恒温鼓风干燥箱:DHG-9070A型,上海精密实验设备有限公司;

高速混合机:GHR-5型,江苏张家港市日新机电有限公司;

同向双螺杆挤出机:XMTD-3001型,欣灵电器股份有限公司;

注塑机:YJ400-II型,宁波江北微型塑料机械有限公司;

微机控制电子万能试验机:CMT4204型,深圳市新三思计量技术有限公司;

摆锤冲击试验机:ZBC1251-2型,深圳市新三思计量技术有限公司;

动态机械分析(DMA)仪:Q800型,美国TA仪器公司;

冷场发射扫描电子显微镜(SEM):JSM-7500F型,日本JEOL公司;

差示扫描量热(DSC)仪:822e型,瑞士Mettler-Toledo公司。

1.3 试样制备

(1) 试样配方

1[#]试样:99.5%(质量分数,下同)rPET+0.5%抗氧剂1010;

^{*} 福建省科技厅项目(2009H0017);福州市科技计划项目(2010-G-109)

^{**} 通讯作者

收稿日期:2011-08-12

2[#] 试样: 99.5% (88% rPET+12% POE)+0.5% 抗氧剂 1010;

3[#] 试样: 99.5% 2[#] 试样 +0.5% LDPE-g-AA;

4[#] 试样: 99.0% 2[#] 试样 +1.0% LDPE-g-AA;

5[#] 试样: 98.5% 2[#] 试样 +1.5% LDPE-g-AA;

6[#] 试样: 98.0% 2[#] 试样 +2.0% LDPE-g-AA;

7[#] 试样: 97.5% 2[#] 试样 +2.5% LDPE-g-AA。

(2) 试样制备

首先将 rPET 瓶料置于破碎机中, 粉碎成 2.5 mm×2.5 mm 左右的 rPET 碎片, 置于 125℃ 电热恒温鼓风干燥箱中干燥 8 h。然后, 按配方称取 rPET、POE、LDPE-g-AA、抗氧剂 1010 等, 放入高速混合机中搅拌 5 min, 其中搅拌速度为 500 r/min, 温度为 85℃; 再将混合料置于同向双螺杆挤出机中挤出造粒, 其中料筒温度分别为 I 区 192℃、II 区 226℃、III 区 248℃、IV 区 260℃、V 区 264℃, 模头温度为 262℃; 最后将粒料置于注塑机中注射成标准试样, 其中料筒温度为 245~260℃, 保压时间 30 s。

1.4 性能测试

力学性能测试: 拉伸性能、缺口冲击强度、弯曲强度分别按 GB/T 1040.1-2006、GB/T 1043-1993、GB/T 9341-2000 测试。

DMA 测试: 样条尺寸为 35 mm×10 mm×4 mm, 测试采用双悬臂模式, 以 3℃/min 的升温速率从室温升温至 160℃, 振动频率 1 Hz。

SEM 测试: 将试样液氮冷冻脆断后进行喷金处理(20 mA, 60 s), 用 SEM 观察试样断面形貌(加速电压 5 kV, 电流 10 μA)。

DSC 测试: N₂ 气氛下, 将 3~5 mg 试样置于 DSC 仪热台上, 以 10℃/min 的升温速率从 40℃升温至 280℃, 恒温 5 min 后, 再以 10℃/min 的降温速率冷却至 40℃, 然后再重复升温、降温一次, 记录升温与降温曲线。

2 结果与讨论

2.1 POE、LDPE-g-AA 对 rPET 复合材料力学性能的影响

图 1 示出 POE 及 LDPE-g-AA 对 rPET 复合材料缺口冲击强度、弯曲强度的影响。由图 1 可见, 含 12% POE 的 rPET/POE 复合材料(2[#] 试样)的缺口冲击强度为 4.11 kJ/m², 较纯 rPET (3.57 kJ/m²) 提高了 15.1%, 弯曲强度为 46.35 MPa, 较纯 rPET (48.43 MPa) 下降了 4.29%。rPET/POE/LDPE-g-AA 复合材料缺口冲击强度随 LDPE-g-AA

含量的增加呈明显先上升后降低趋势, 当 LDPE-g-AA 质量分数为 2.0% 时(6[#] 试样), 复合材料缺口冲击强度达到峰值, 为 12.47 kJ/m², 比 2[#] 试样提高了 203.4%, 比纯 rPET 提高了 249.3%, 这是因为 LDPE-g-AA 中的丙烯酸含有羧酸基团(—COOH), 与 rPET 的羟基(—OH)发生了反应^[4], 从而改善了 rPET 与 POE 的相容性和界面粘结力, 提高了复合材料的缺口冲击强度。rPET/POE/LDPE-g-AA 复合材料的弯曲强度随 LDPE-g-AA 含量的增加而下降, 这是因为 LDPE-g-AA 具有柔性分子链, 会阻碍 rPET 分子排入晶格, 从而影响复合材料的刚性。

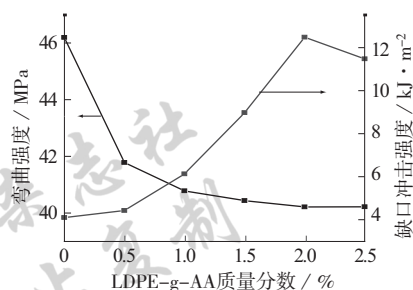


图 1 POE 及 LDPE-g-AA 对 rPET 复合材料缺口冲击强度、弯曲强度的影响

图 2 示出 POE 及 LDPE-g-AA 对 rPET 复合材料拉伸性能的影响。

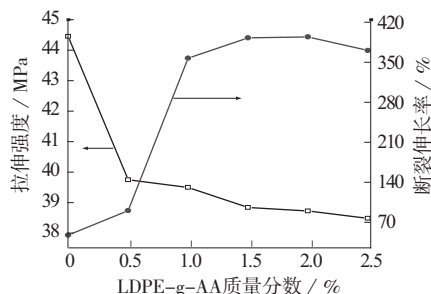


图 2 POE 及 LDPE-g-AA 对 rPET 复合材料拉伸性能的影响

由图 2 可见, 2[#] 试样的断裂伸长率为 47.22%, 比纯 rPET 提高了 118.0%, POE 的加入大幅度提高了 rPET/POE 复合材料的断裂伸长率。这是因为 POE 分子结构中侧己基长于侧甲基, 在分子结构中形成联结点, 各成分之间起到联结、缓冲作用^[5], 当体系受到张力时, 由于这些联结点所形成的网络状结构可以发生较大形变, 体系的断裂伸长率显著增加。rPET/POE/LDPE-g-AA 复合材料的断裂伸长率随 LDPE-g-AA 含量的增加而增大, 当 LDPE-g-AA 的质量分数为 2.0% 时, 复合材料的断裂伸长率为 394.82%, 比 2[#] 试样提高了 736.1%, 比纯 rPET 提高了 17.2 倍, 断裂伸长率显著提高。这是因为 LDPE-g-AA 中羧酸基团(—COOH)呈弱酸性, 是

较好的质子给体, rPET 酯基中的羰基氧是良好的质子接受体,二者间形成特异性相互作用^[6]。随着 LDPE-g-AA 含量的增加, rPET/POE/LDPE-g-AA 复合材料的拉伸强度下降,这是因为 LDPE-g-AA 中主体材料 LDPE 的拉伸强度较低所致。综上所述, LDPE-g-AA 的用量以 2.0% 为宜。

2.2 PET/POE/LDPE-g-AA 的 DMA 分析

图 3 示出 rPET 及 rPET/POE/LDPE-g-AA 复合材料的损耗模量—温度曲线。损耗模量的峰值对应 rPET 相的玻璃化转变温度^[7]。由图 3 可见, 2[#] 试样的玻璃化转变温度与 1[#] 试样无明显差别, 加入 2.0% 的 LDPE-g-AA 后, rPET/POE/LDPE-g-AA 复合材料(6[#] 试样)的玻璃化转变温度向低温方向移动, 从 79.32℃ 降到 78.24℃。由于 POE 的玻璃化转变温度低于室温, 6[#] 试样的玻璃化转变温度降低, 并向 POE 靠近, 说明 rPET 与 POE 的相容性提高。

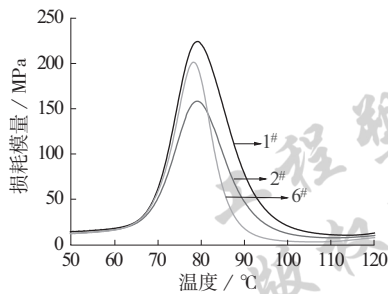
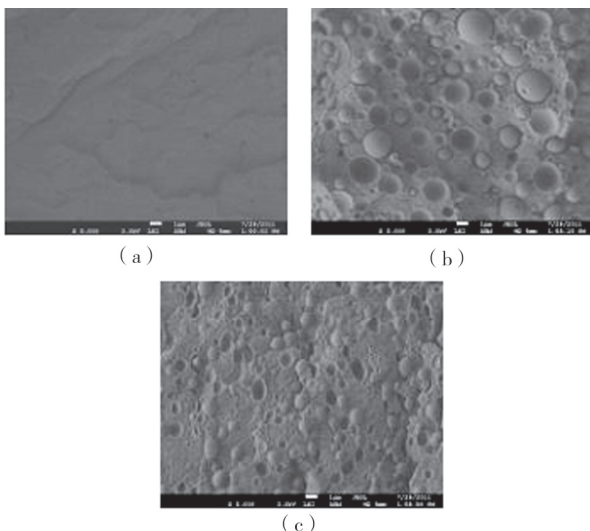


图 3 rPET 及 rPET/POE/LDPE-g-AA 复合材料的损耗模量—温度曲线

2.3 rPET/POE/LDPE-g-AA 的 SEM 分析

图 4 示出 rPET 及 rPET/POE/LDPE-g-AA 复合材料的 SEM 照片。



a—1[#] 试样; b—2[#] 试样; c—6[#] 试样

图 4 不同试样的 SEM 照片(×5000)

由图 4 可见, 纯 rPET (1[#] 试样) 断面较平整, 为典型脆性断裂; 2[#] 试样中, POE 以球形结构分散在 rPET 中, 断面球形表面光滑, 部分 POE 粒子从 rPET 基体上脱落, 留下表面光滑且清晰的凹坑, 共混体系出现明显的相分离, 裸露在 rPET 基体表面的 POE 球状颗粒尺寸较大, 且颗粒大小不均, 与 rPET 的相界面清晰, 界面粘结力弱。6[#] 试样中, POE 球状粒子嵌入 rPET 基体材料中, 颗粒粒径明显细化, rPET 与 POE 相界面比较模糊, 相容性明显提高。这是因为 LDPE-g-AA 中的 LDPE 与 POE 的乙烯基结构相近, 增强了与 POE 的相容性; 另一方面, LDPE-g-AA 分子链中的羧酸基团能与 rPET 的羟基反应, 降低了界面张力^[8], 提高了 rPET 与 POE 的界面粘结力。

2.4 rPET/POE/LDPE-g-AA 的 DSC 分析

图 5、图 6、表 1 示出 rPET 及 rPET/POE/LDPE-g-AA 复合材料的 DSC 曲线及 DSC 数据。

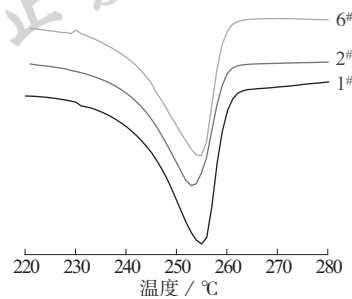


图 5 rPET 及 rPET/POE/LDPE-g-AA 复合材料的 DSC 升温曲线

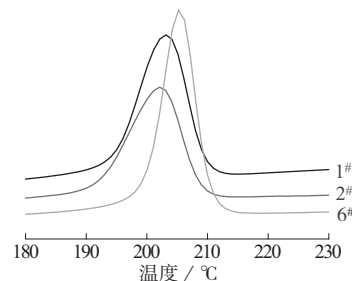


图 6 rPET 及 rPET/POE/LDPE-g-AA 复合材料的 DSC 降温曲线

表 1 PET 及其复合物的 DSC 数据

试样	1 [#] 试样	2 [#] 试样	6 [#] 试样
$T_m / ^\circ\text{C}$	254.84	253.08	254.11
$T_{mc} / ^\circ\text{C}$	203.09	202.20	205.33
$X / \%$	44.63	37.27	35.23
$\Delta H_m / \text{J} \cdot \text{g}^{-1}$	52.45	43.74	41.39

注: T_m —熔融温度; T_{mc} —熔融结晶温度; X —结晶度; ΔH_m —熔融热焓。

由图 5、表 1 可见, 1[#] 试样的熔融温度(T_m) 为 254.84℃, 2[#] 试样的 T_m 为 253.08℃, 比 1[#] 试样降低 1.76℃, 6[#] 试样的 T_m 为 254.11℃, 比 1[#] 试样降低

0.73℃;这是因为材料的熔融温度受共混物的相行为、晶粒尺寸以及成核方式的影响^[9],加入 POE 及 LDPE-g-AA 后, rPET 分子链的周围环境发生变化,不同分子链间的相互作用使 rPET 分子链活动受限,分子链结晶不完善,熔融温度降低。

聚合物的结晶度正比于熔融热焓(ΔH_m),其计算公式^[10]为: $X = \Delta H_m / \Delta H \times 100\%$;其中 ΔH 为 rPET 100% 结晶时的熔融热焓,取 117.5 J/g。由表 1 可知,1[#] 试样的结晶度 X 为 44.63%,2[#] 试样的 X 为 37.27%,6[#] 试样的 X 为 35.23%,共混物的结晶度明显下降。这是因为 POE 柔性长链妨碍了 rPET 分子链的聚集与重排,使得 rPET 的结晶能力下降;加入 LDPE-g-AA 后,POE 柔性长链与 rPET 大分子链缠绕得更加紧密,导致 rPET 的结晶能力下降。

由图 6、表 1 可见,1[#] 试样的熔融结晶温度(T_{mc})为 203.09℃,2[#] 试样的 T_{mc} 为 202.20℃,比 1[#] 试样降低 0.89℃,6[#] 试样的 T_{mc} 为 205.33℃,比 1[#] 试样升高 2.24℃,比 2[#] 试样升高 3.13℃,结晶峰明显变窄,结晶速率加快,有利于缩短材料加工成型周期。

3 结论

(1) 加入 12% 的 POE, rPET/POE 复合材料的断裂伸长率及缺口冲击强度明显提高,弯曲强度和拉伸强度略有下降,熔融温度和结晶度下降。

(2) 含 2.0% LDPE-g-AA 的 rPET/POE/LDPE-g-AA 复合材料,玻璃化转变温度向低温方向移动,POE 球状粒子嵌入 rPET 基体材料中,颗粒粒径明显细化,熔融结晶温度升高,结晶速率加快。

(3) 含质量分数 2.0% LDPE-g-AA、12% POE

的 rPET/POE/LDPE-g-AA 复合材料,与纯 rPET 相比,缺口冲击强度提高 249.3%,断裂伸长率提高 17.2 倍,柔韧性大幅度提高。

参考文献

- [1] 陶友季. PP/回收 PET 复合物的形态与性能研究[D]. 广州: 中山大学, 2008: 1-3.
- [2] Zong Yuan, Cheng YongFeng, Dai Gance. The relationship between rheological behavior and toughening mechanism of toughened poly (ethylene terephthalate) [J]. Journal of Composite Materials, 2008, 42 (16): 1571-1585.
- [3] Chen Jun, Yang Wei, Liu Zhengying, et al. Influence of heat treatment on toughening of polyethylene-octene copolymer (POE) / poly (ethylene terephthalate) (PET) blends [J]. Journal of Materials Science, 2004, 39: 4049-4051.
- [4] 何慧, 沈家瑞. 原位增容 HDPE/rPET 复合体系结构与性能的研究[J]. 高分子材料科学与工程, 2000, 16 (4): 124-126, 130.
- [5] 王旭, 温晨志, 任志军. 聚丙烯/弹性体/滑石粉/硫酸钡复合材料的研究[J]. 塑料工业, 2003, 31 (1): 10-12.
- [6] Xie Jingwei, Zhang Qin, Ye Huijuan, et al. Studies on polymer blends with moderate specific interactions 1. Mechanical properties of SAN / TPU and SAN / EVA / TPU [J]. Journal of Polymer Research, 1995, 2 (4): 203-208.
- [7] 刘晓. 动态热力学分析在材料中的应用[J]. 工程塑料应用, 2010, 38 (7): 84-86.
- [8] Theresa L Carté, Abdelsamie Moet. Morphological origin of super toughness in poly (ethylene terephthalate) / polyethylene blends [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1993, 48 (4): 611-624.
- [9] 何曼君, 陈维孝, 董西侠. 高分子物理[M]. 复旦大学出版社, 1990: 86-94.
- [10] 曾幸荣. 高分子近代测试分析技术[M]. 广州: 华南理工大学出版社, 2007: 25-26.

PREPARATION AND PROPERTY OF rPET/POE/LDPE-g-AA BLENDS

Gan Xiaoping, Zhang Huaji, Chen Xiao, Zhang Wen, Shen Yongxin

(College of Chemistry and Materials Science, Fujian Normal University,

Key Laboratory of Polymer Material of Fujian Province, Fuzhou 350007, China)

ABSTRACT Blends of recycled poly (ethylene terephthalate) (rPET)/poly (ethylene octene) (POE)/acrylic acid grafted low density polyethylene (LDPE-g-AA) were prepared by using rPET as matrix material, POE as toughening agent, and LDPE-g-AA as compatibilizer. The effects of POE and LDPE-g-AA on glass transition temperature, crystalline behavior, morphology and mechanical properties of blends were investigated. The results indicated that by blending with POE, the melting temperature and crystallinity of rPET in rPET / POE blends decreased appreciably, the blends' notched Izod impact strength and fracture elongation increased. When the content of compatibilizer was 2.0wt%, the crystallization temperature of rPET in rPET / POE / LDPE-g-AA blends shifted to higher temperature, and the crystalline rate of the rPET in blends increased. Compared with rPET, mechanical properties of rPET / POE / LDPE-g-AA blends improved ulteriorly, the blends' notched Izod impact strength increased by 249.3%, and fracture elongation improved 17.2 times.

KEYWORDS recycled poly (ethylene terephthalate), poly (ethylene octene), acrylic acid grafted low density polyethylene, blends