

回收 PET/GF 复合材料的研究

刘西文 杨中文

(湖南科技职业学院,长沙 410118)

摘要 采用回收聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)料与玻璃纤维(GF)和一定量的线性低密度聚乙烯接枝马来酸酐(LLDPE-g-MAH)、恶唑啉进行共混制得回收 PET/GF 复合材料,并对复合材料的流变性能及物理力学性能进行研究。结果表明,恶唑啉与 LLDPE-g-MAH 对回收 PET/GF 复合材料的增粘具有良好的协同作用,当恶唑啉、LLDPE-g-MAH 和 GF 质量分数分别为 0.6%、6% 和 15% 时,复合材料力学性能最佳。

关键词 回收聚对苯二甲酸乙二醇酯 玻璃纤维 线性低密度聚乙烯接枝马来酸酐 恶唑啉 复合材料

聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)由于具有良好的透明性、气体阻隔性、耐酸性及强度高、质轻、成本低等特点,被广泛应用于包装领域(如各种包装瓶、包装膜等)^[1]。但各种包装材料大部分是一次性使用,会产生大量的废旧 PET 料。由于用于制作包装材料的 PET 树脂相对分子质量不高(一般在 2~3.6 万),在制品成型和使用过程中容易发生水解和降解,故回收 PET 料的相对分子质量、熔体特性粘度低,力学强度下降,韧性和再加工性较差。目前对于废旧 PET 的回收处理主要是用来制作短纤维或单丝、拉膜及涂料、胶粘剂等。但由于 PET 废料量骤增,特别是短纤维过剩,不仅使 PET 废料价格疲软,同时给其再利用也带来困难,因此寻求更有效利用 PET 回收料的途径已成为目前亟待解决的问题。

对于 PET 回收料再利用新技术的研究,国内外均已做了大量工作。资料报道,目前 PET 回收料再利用技术的研究主要是对 PET 的物理增粘和化学增粘,物理增粘主要是通过与高粘度的 PET 或聚碳酸酯(PC)、尼龙(PA)等共混形成合金^[3];化学增粘则是采用扩链剂增大 PET 的相对分子质量。笔者采用 PET 回收料与适量的增粘剂、线性低密度聚乙烯接枝马来酸酐(LLDPE-g-MAH)和玻璃纤维(GF)共混进行研究,以期制备出强度高、加工性能好的回收 PET/GF 复合材料,用于成型各种电子电器、汽车、机械等零配件。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PET 回收料:特性粘度 0.58 dL/g,市售;

2,2-双恶唑啉(以下简称恶唑啉):南京正源化工有限公司;

LLDPE-g-MAH:接枝率 0.8%;南京德巴化工有限公司;

短切 GF:长度 3 mm,盐城市汇洁玻纤厂。

1.2 主要设备及仪器

高速混合机:GH-10 型,北京塑料机械厂;

真空干燥箱:DZF-6050 型,上海基纬试验仪器设备公司;

电子万能试验机:CM-6104 型,深圳市新三思计量技术有限公司;

冲击试验机:UJ-40 型,河北承德试验机厂;

转矩流变仪:PLE331.651 型,长春智能仪器设备有限公司;

扫描电子显微镜(SEM):北京科仪技术有限公司;

注塑机:SZ-120 型,台湾震雄机械股份有限公司;

同向双螺杆挤出机:TSE-35 型,南京瑞亚弗斯特公司。

1.3 试样制备

将 PET 在 120℃下干燥 8 h 以上,取一定量 PET 与恶唑啉在 120℃左右的高速混合机内混合均匀后,加入 LLDPE-g-MAH、GF 及其它组分继续混合至均匀。然后将混合好的物料加入双螺杆挤出机中进行反应挤出,水冷,切粒制得 PET/LLDPE-g-MAH/GF 复合材料粒料。双螺杆挤出机料筒各段温度分别为 180、220、240、260、270、270、260、260℃,机头温度 250℃,螺杆转速为 70 r/min。将粒料置于 120℃烘箱中干燥 8 h 以上,然后用注塑机注射成型标准试样。注塑机料筒温度为 220~270℃,喷嘴温度为 260℃,注塑压力为 4 MPa,保压压力为 3 MPa。

1.4 性能测试

拉伸强度按 GB/T 16421-1996 测试;

弯曲强度按 GB/T 16419 - 1996 测试;
缺口冲击强度按 GB/T 16420 - 1996 测试;
用 SEM 分析冲击断面形貌,断面真空喷金约 3 min,加速电压为 20 kV;
采用转矩流变仪测试流变性能,测试温度为 270 ℃、转速为 60 r/min,混合时间为 6 min。

2 结果与讨论

2.1 增粘剂用量对回收 PET/GF 复合材料流变性能的影响

由于 PET 回收料特性粘度均较低,且与 GF 之间的相容性较差,直接共混挤出容易出现物料流淌成液滴及熔料与纤维相分离现象,故必须对其进行增粘改性。笔者采用恶唑啉对 PET 回收料增粘改性。表 1 为 PET 回收料、GF 和 LLDPE-g-MAH 质量比为 100/15/6 时,不同用量恶唑啉对回收 PET/GF 复合材料平衡转矩的影响。

表 1 不同用量恶唑啉对回收 PET/GF 复合材料平衡转矩的影响

恶唑啉质量分数 / %	0	0.2	0.4	0.5	0.6	0.8	1
平衡转矩 / N · m	2.58	3.64	5.68	7.73	8.96	8.04	7.11

从表 1 可以看出,随着恶唑啉用量的增加,回收 PET/GF 复合材料平衡转矩明显增大,当其质量分数为 0.6% 时,平衡转矩达到 8.96 N · m,但其质量分数超过 0.6% 后,平衡转矩下降。这主要是由于恶唑啉的活性很高,很容易与 PET 中因水解或降解产生的端羧基发生化学反应。当其用量较小时,恶唑啉与 PET 的端羧基发生的是偶联扩链反应^[4],PET 相对分子质量增大,故回收 PET/GF 复合材料平衡转矩增大;当恶唑啉用量较大时,其与 PET 的端羧基产生封端反应,扩链反应减少,相对分子质量下降,粘度降低,因此回收 PET/GF 复合材料平衡转矩下降。

2.2 不同用量 LLDPE-g-MAH 对回收 PET/GF 复合材料性能的影响

表 2 为配方中当 PET 回收料、恶唑啉和 GF 质量比为 100/0.6/15 时,不同用量 LLDPE-g-MAH 对回收 PET/GF 复合材料力学性能的影响。

表 2 LLDPE-g-MAH 对回收 PET/GF 复合材料性能的影响

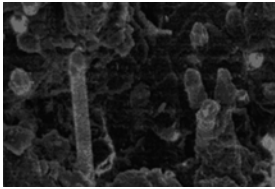
LLDPE-g-MAH 质量分数 / %	0	3	6	8	10
平衡转矩 / N · m	6.58	7.64	8.96	8.73	5.98
拉伸强度 / MPa	108.4	116.7	131.0	127.2	112.8
缺口冲击强度 / kJ · m ⁻²	10.1	12.9	14.5	13.4	12.8
弯曲强度 / MPa	116.8	130.4	138.6	112.7	97.3

从表 2 可以看出,随着 LLDPE-g-MAH 用量的增加,平衡转矩、拉伸强度、弯曲强度呈先增加后下

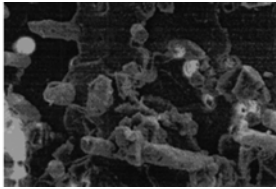
降的趋势,当 LLDPE-g-MAH 质量分数为 6% 时,拉伸强度达 131.0 MPa,弯曲强度达 138.6 MPa。这主要是由于当 LLDPE-g-MAH 用量较少时,LLDPE-g-MAH 主要起偶联作用,一方面支链上的酸酐基团与 PET 中因水解或降解产生的端羟基发生化学反应^[5],与恶唑啉产生协同作用对 PET 进行扩链,增大了 PET 的相对分子质量。另一方面又能与 GF 表面的羟基发生作用,增加了 PET 与 GF 之间的界面结合力,因而复合材料的平衡转矩、拉伸强度、弯曲强度增加。当 LLDPE-g-MAH 用量较大时,LLDPE 对 PET 则起到增韧作用^[6],LLDPE-g-MAH 具有一定的润滑作用,因而回收 PET/GF 复合材料的平衡转矩、拉伸强度、弯曲强度出现下降趋势。

从表 2 还可以看出,复合材料的缺口冲击强度随 LLDPE-g-MAH 的添加有不同程度的增大。一方面由于 LLDPE-g-MAH 的增韧作用;另一方面,LLDPE-g-MAH 对 GF 表面的包覆作用,使 GF 表面的塑性变形增加,吸收了部分冲击能。

图 1 为不同用量 LLDPE-g-MAH 的回收 PET/GF 复合材料冲击断面的 SEM 照片。从图 1 可以看出,当不添加 LLDPE-g-MAH 时,冲击断面的 GF 被拔出,表面附着的树脂少。LLDPE-g-MAH 质量分数为 6% 时,复合材料冲击断面的 GF 拔出较少,且表面附着物有明显的塑性变形。



(a)



(b)

a—不添加 LLDPE-g-MAH; b—LLDPE-g-MAH 质量分数为 6%

图 1 回收 PET/GF 复合材料冲击断面的 SEM 照片 (×500)

2.3 GF 用量对回收 PET/GF 复合材料力学性能的影响

表 3 为回收 PET/GF 复合材料中 PET 回收料、恶唑啉和 LLDPE-g-MAH 质量比为 100/0.6/6 时,不同用量 GF 对复合材料力学性能的影响。由表 3 可以看出,回收 PET/GF 复合材料的拉伸强度、缺口冲

表 3 不同用量 GF 对回收 PET/GF 复合材料力学性能的影响

GF 质量分数 / %	0	10	15	20	25	30	35
拉伸强度 / MPa	56.3	94.6	131.0	145.2	167.3	134.2	98.3
缺口冲击强度 / kJ · m ⁻²	8.6	12.4	14.5	15.2	15.9	13.8	12.6
弯曲强度 / MPa	52.8	89.4	138.6	150.7	157.3	147.1	122.6

击强度和弯曲强度均随 GF 用量的增加而增大,但当其质量分数大于 25% 时,力学性能呈现下降趋势。这主要是由于均匀分布在回收 PET/GF 复合材料中 GF 起到应力分散的作用,当受外力作用时,能量被较大范围内的链段运动所吸收转化为热能,使材料难以发生断裂,因此复合材料的强度得到提高。但当用量较大时,由于 GF 在复合材料中难以均匀分散,发生团聚的 GF 相互间结合力很小,应力难以有效传递^[7],容易产生应力集中,故强度下降。

3 结论

- (1) 恶唑啉对回收 PET/GF 复合材料有良好的增粘效果,且其质量分数为 0.6% 时增粘效果最佳。
- (2) LLDPE-g-MAH 与恶唑啉对 PET 的增粘具有协同作用,对回收 PET/GF 复合材料有良好的增强增韧作用,当其质量分数为 6% 时改性效果最佳,复合材料的平衡转矩达 8.96 N·m,拉伸强度达 131.0 MPa,弯曲强度达 138.6 MPa。

(3) 回收 PET/GF 复合材料的拉伸强度、缺口冲击强度和弯曲强度随着 GF 用量的增加而增大,当 GF 质量分数为 25% 时,回收 PET/GF 复合材料力学性能最佳。

参考文献

[1] 王宁,王益龙,李莉,等. 废饮料瓶的处理利用技术新进展[J]. 工程塑料应用,2007,35(12):84-86.

[2] 戚嵘嵘,周宇,周持兴. 回收 PET/PA66 复合材料的研究[J]. 工程塑料应用,2006,34(10):4-7.

[3] 邵玉蕾,赵亚娟,马希晨. 废旧聚酯瓶片的回收新技术[J]. 塑料科技,2004,162(4):62-64.

[4] 唐峰,蔡长庚,贾德民. 2,2-双(2-恶唑啉)改性回收 PET 的研究[J]. 中国塑料,2004,18(1):81-83.

[5] 蔡长庚,唐峰,贾德民. 2,2-双(2-恶唑啉)与苯酐联用改性回收 PET 的动态热性能研究[J]. 塑料,2005,34(2):62-64.

[6] 王宁,王益龙,赵庆,等. 回收 PET 瓶片/接枝 PE 反应共混物的形态及性能[J]. 合成树脂及塑料,2008,25(2):21-24.

[7] 吕通建,鄂泳,邹怡多,等. PET/GF 复合材料的制备及性能研究[J]. 工程塑料应用,2005,33(9):5-8.

STUDY ON RECYCLED PET/GF COMPOSITE

Liu Xiwen, Yang Zhongwen

(Hunan Vocational College of Science & Technology, Changsha 410118, China)

ABSTRACT The recycled PET/GF composite was made by blending recycled PET and GF using some LLDPE-g-MAH and oxazoline as modifying agents. The rheological and mechanical properties of the composite was studied. The results showed that oxazoline and LLDPE-g-MAH could increase the viscosity of the recycled PET/GF composite with good synergy. While the content of oxazoline, LLDPE-g-MAH and GF was 0.6%, 6%, 15% respectively, the mechanical property of composite was the best.

KEYWORDS recycled PET, GF, LLDPE-g-MAH, oxazoline, composite

鞍山君利工程塑料有限公司

鞍山君利工程塑料有限公司是股份制企业,生产以工程塑料为主的改性材料。由教授级高级工程师、中国塑料加工工业协会专家委员会专家赵文聘负责生产技术。可为用户提供增强、增韧、复合、阻燃、环保阻燃、抗静电、耐磨、塑料合金类系列改性工程塑料。公司竭诚为用户“量身订做个性化需求的产品,为客户创造价值”。公司通过 ISO9001:2000 国际质量管理体系认证。公司宗旨:信誉第一;质量第一。

欢迎新老客户前来指导、合作!

- 改性品种: PA66、PA6、PP、PE、ABS、AS、HIPS、POM、PC、PC/ABS、PBT、PET、PVC 等系列改性塑料。
- 适用行业: 家电、汽车、机械、铁路、纺织、石油化工、煤矿、农业等。

经理: 徐长旭 13604228259, xuchangxu315@163.com
总工: 赵文聘 13804910274, zhaowenpin315@163.com
地址: 辽宁省鞍山市腾鳌镇黄县 邮编: 114225
电话: 0412-8935903 传真: 0412-8935803 网址: www.asjls.com