

rPET/R-MFMB/GF 复合材料的结构及力学性能研究

郑丽娜 吕亚男 魏金刚 代佳丽 王经武

(郑州大学材料科学与工程学院, 郑州 450052)

摘要 采用自制的反应性多功能母料(R-MFMB)及玻璃纤维(GF)与废旧聚对苯二甲酸乙二酯(rPET)热机械反应性共混,制得 rPET/R-MFMB/GF 复合材料,对其化学结构、形态结构及力学性能进行研究。结果表明,R-MFMB 中的环氧官能团与 rPET 分子链上的端—OH、端—COOH 以及 GF 表面的一NH₂均能发生化学反应,大部分 R-MFMB 自组装于 rPET 与 GF 的界面区,构筑成强结合力适度柔性界面的结构特征。R-MFMB 及 GF 的含量对 rPET/R-MFMB/GF 的力学性能有明显的影响,其配比为 55/15/30 时,复合材料的悬臂梁缺口冲击强度、弯曲弹性模量分别提高到原料 rPET 的 3.52 倍、3.21 倍,综合力学性能也显著优于 rPET/GF 质量比为 70/30 复合材料。

关键词 反应性多功能母料 废旧聚对苯二甲酸乙二酯 玻璃纤维 结构 柔性界面 力学性能

随着聚对苯二甲酸乙二酯(PET)在包装领域用量迅速增长,废旧 PET(rPET)的产量也越来越高,其回收利用的科学价值和实际意义日益重要。

由于 rPET 具有高的拉伸屈服应力、弯曲弹性模量、耐热性等优良性能,人们期望将其作为工程塑料使用,并针对韧性差等问题开展了研究工作,如增粘、增韧、玻璃纤维(GF)增强等^[1-4]。但要制得综合力学性能优良的 rPET 基工程塑料,必须解决一个关键技术问题,即组分间的界面结构。

基于此,笔者研制出既能与 rPET 反应又能与 GF 表面处理剂反应的反应性多功能母料(R-MFMB),将 R-MFMB 与短 GF 并用对 rPET 改性,利用自组装技术,制备 rPET 基工程塑料(rPET/R-MFMB/GF)复合材料,其具有适度柔性、强结合界面的结构特征、韧性和刚性均比 rPET 及 rPET/GF 复合材料显著提高,并对其化学结构、形态结构、力学性能进行分析研究。

1 实验部分

1.1 主要原材料

rPET 瓶片:rPET 瓶破碎、除杂、清洗干净,鼓风烘箱中 115℃下烘干 24 h 备用;

R-MFMB:白色颗粒状,自制;

短 GF:重庆玻璃纤维有限公司。

1.2 主要仪器、设备

双螺杆挤出机:SHJ-20 型,南京杰恩特机电有限公司;

注塑机:HTF80W2 型,宁波海天股份有限公司;

电子万能试验机:CMT6104 型,深圳新三思试验设备有限公司;

悬臂梁冲击试验机:XJU-22 型,承德市试验机

厂;

万能制样机:HY-W 型,承德市试验机厂;

红外光谱(IR)仪:460 型,美国 Nicolet 公司;

扫描电子显微镜(SEM):QUANTA 200 型,荷兰 FEI 公司。

1.3 试样制备

(1) rPET/R-MFMB/GF 复合材料的制备

将 GF 在 120℃烘干 4 h,R-MFMB 在 105℃烘干 6 h,与烘干过的 rPET 按一定的质量比混合均匀,用双螺杆挤出机挤出造粒,从加料段到机头的温度依次为 265、270、275、275、270℃;主螺杆转速为 90 r/min。制得不同组成的 rPET/R-MFMB/GF 复合材料,于 115℃烘干 24 h 备用。

将试样注塑成标准样条,料筒温度分别为 250、265、270、265℃,模具温度为 60℃。

(2) rPET/GF 复合材料的制备

原材料处理、挤出造粒、成型试条与(1)同。

1.4 性能测试及表征

拉伸屈服应力按 GB/T 1040.1-2006 测试,哑铃形标准样条,长度 170 mm,厚度 4 mm,拉伸速度 20 mm/min;

弯曲弹性模量按 GB/T 9341-2000 测试,矩形样条,厚度 4 mm,宽度 10 mm;跨度 69 mm;定变形 6.5 mm,弯曲形变速度为 2 mm/min;

悬臂梁缺口冲击强度按 GB/T 1843-1980 测定,矩形样条,厚度 4 mm,宽度 10 mm,用万能制样机铣出 V 型缺口,缺口深度 2 mm,冲击速度 3.5 m/s;

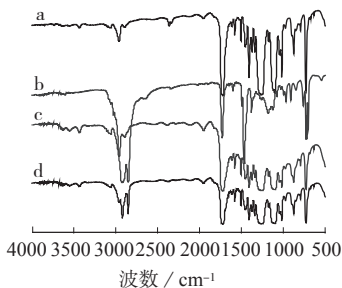
IR 分析: 分别将 rPET、R-MFMB、rPET/GF、rPET/R-MFMB/GF 复合材料热压成膜进行扫描;

SEM 分析: 将 rPET/GF 复合材料和 rPET/R-MFMB/GF 复合材料注射成型的样条经加工后于液氮中脆断, 断面喷金后观察并拍照。

2 结果与讨论

2.1 rPET/R-MFMB/GF 复合材料的化学结构

图 1 为 rPET、R-MFMB、rPET/R-MFMB/GF、rPET/GF 复合材料的 IR 谱图。由图 1 可知, rPET/GF 中 GF 表面处理剂 γ -氨丙基三乙氧基硅烷 (KH-550) 的 -NH_2 在 $3\,520\text{ cm}^{-1}$ 和 $3\,400\text{ cm}^{-1}$ 处的特征吸收峰仍存在^[5], 说明 rPET 分子链上的端—OH、端—COOH 与 GF 表面的一 NH_2 发生化学反应的程度有限, rPET 与 GF 界面粘接强度较弱。而 rPET/R-MFMB/GF 复合材料明显不同, 其中 rPET 分子链上所含端—OH 在 $1\,043\text{ cm}^{-1}$ 处、端—COOH 在 $1\,407\text{ cm}^{-1}$ 处的特征吸收峰强度均有不同程度的减弱^[6], R-MFMB 中所含环氧官能团在 909 cm^{-1} 、 840 cm^{-1} 、 765 cm^{-1} 处的特征吸收峰则完全消失^[7], GF 表面的一 NH_2 的特征吸收峰明显减弱, 而在 $3\,428\text{ cm}^{-1}$ 处出现了一 NH —的特征吸收峰^[5], 可见 R-MFMB 中的环氧官能团与 rPET 分子链上的端—OH、端—COOH 及 GF 表面的一 NH_2 均发生了化学反应, 其部分分散于基体树脂 rPET 中, 而大部分受能效应驱使, 自组装于 rPET 和 GF 界面区, 使 rPET 和 GF 之间形成化学键连接, 构筑了强的界面结合。

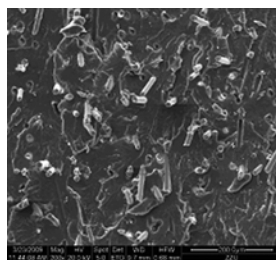


a—rPET; b—R-MFMB; c—rPET/GF; d—rPET/R-MFMB/GF

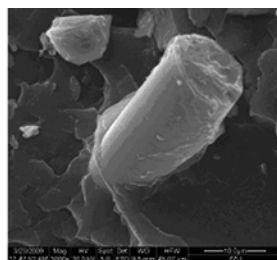
图 1 不同材料的 IR 谱图

2.2 rPET/R-MFMB/GF 复合材料的形态结构

图 2 所示为 rPET/GF (80/20) 复合材料的断面 SEM 照片。由图 2b 可以看出, 拔出的 GF 表面光滑, 基本无树脂粘附; 由图 2a 可知, GF 拔出后留下的孔洞周围基本不发白, 孔洞直径与 GF 直径大体相同。说明 GF 拔出时基体 rPET 形变较少, GF 拔出后孔洞周边树脂的大分子构象基本无变化, 表明 rPET 与 GF 间界面结合力较弱, 且为硬结合。



(a)

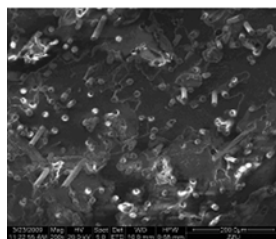


(b)

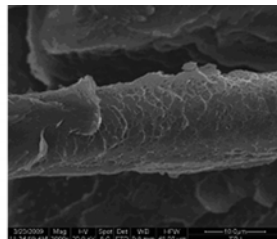
a—rPET/GF ($\times 200$); b—rPET/GF ($\times 3000$)

图 2 rPET/GF 试样断面的 SEM 照片

rPET/R-MFMB/GF (65/15/20) 复合材料的形态结构与图 2 显著不同, 具体如图 3 所示。由图 3b 可知, 拔出的 GF 表面粘附大量树脂, 呈鱼鳞状; 由图 3a 可知, GF 拔出后留下的孔洞直径明显小于 GF 的直径, 且孔洞发白。这进一步表明有较大部分模量比 rPET 和 GF 小的 R-MFMB 自组装于 rPET 和 GF 界面区, 呈适度柔性的界面^[8]。因为成型加工时, rPET 的收缩率大于 GF, R-MFMB 中柔顺性较好的大分子链段等运动单元, 在界面区产生径向收缩应力作用下进行重排, 由不同程度卷曲的构象转变成沿 GF 切线方向一定程度伸展的构象, 将径向收缩应力转换成沿切线方向的回弹力, 既避免了刚性界面因收缩应力在界面区引发银纹, 又对 GF 形成强的裹挟力, 加之界面间有化学键连接, 在外力作用下 GF 拔出时受到很大的阻力。最终 GF 拔出不是因为界面脱粘, 而是界面区 rPET 树脂发生大形变后被撕裂。GF 拔出后孔洞周边树脂的大分子由沿着孔洞切线方向一定程度伸展的构象回缩到不同程度卷曲的构象, 孔洞直径收缩。



(a)



(b)

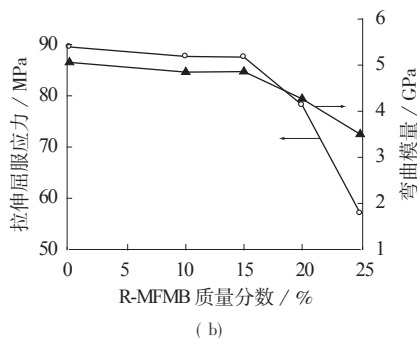
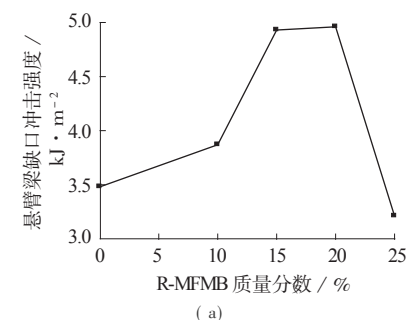
a—rPET/R-MFMB/GF ($\times 200$); b—rPET/R-MFMB/GF ($\times 3000$)

图 3 rPET/R-MFMB/GF 复合材料的 SEM 照片

2.3 rPET/R-MFMB/GF 复合材料的力学性能

(1) -MFMB 含量对 rPET/R-MFMB/GF 复合材料力学性能的影响

图 4 所示为当 GF 的质量分数为 20% 时, R-MFMB 含量对 rPET/R-MFMB/GF 复合材料力学性能的影响。



a—悬臂梁缺口冲击强度; b—弯曲弹性模量、拉伸屈服应力

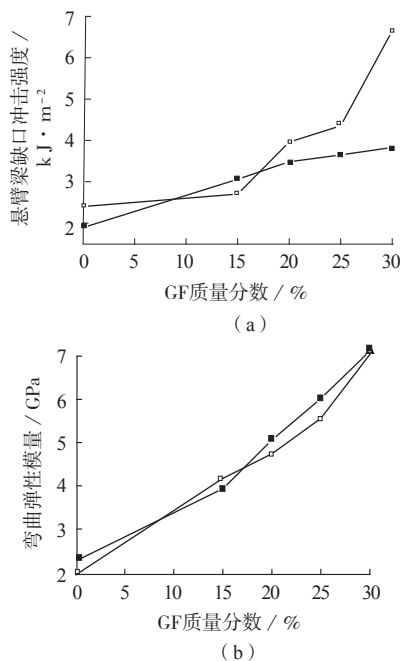
图4 R-MFMB含量对复合材料力学性能的影响

由图4可以看出,随着R-MFMB含量的增加,悬臂梁缺口冲击强度大幅度提高,当R-MFMB的质量分数为20%时,悬臂梁缺口冲击强度呈现极大值;弯曲弹性模量和拉伸屈服应力在R-MFMB质量分数小于15%时保持不变,大于15%时开始下降。因而,rPET/R-MFMB/GF(65/15/20)复合材料综合力学性能最优。主要原因如前所述,rPET和GF之间形成了强结合力的适度柔性界面,在一定范围内,随着R-MFMB含量的增加,富集于界面区的R-MFMB增多,界面结合力增强,受到外力作用时,既能在基体rPET和GF间很好地传递应力,又不产生界面滑移,能够充分发挥高刚性、高强度GF的增强作用,弯曲弹性模量和拉伸屈服应力保持不变;柔性界面区增厚及GF的增强作用有利于提高悬臂梁缺口冲击强度;加之基体rPET中分散的R-MFMB增多,引发银纹、剪切带及终止银纹、剪切带的能力增强,也增强了吸收冲击能的能力^[9],悬臂梁缺口冲击强度大幅度提高。当R-MFMB的质量分数大于15%时,rPET与GF界面区柔性成分过多,受到外力作用时,会发生界面的微小滑移,对形变的阻抗减弱,弯曲弹性模量和拉伸屈服应力均属于小形变下的力学行为,表现为数值降低,但仍有利于增强吸收冲击能的能力^[9],悬臂梁缺口冲击强度依然增加。当R-MFMB质量分数大于20%时,一方面,R-MFMB与rPET反应程度增大,会使rPET熔体粘度

过大,导致GF分散不均匀,出现结构薄弱环节,增大了应力集中因子;另一方面,在基体与GF间传递应力的能力减弱,GF的增强作用降低,这两种降低悬臂梁缺口冲击强度的影响因素增加,导致悬臂梁缺口冲击强度下降^[9-11]。

(2) F含量对rPET/R-MFMB/GF复合材料力学性能的影响

当R-MFMB的质量分数为15%时,rPET/R-MFMB/GF复合材料和rPET/GF复合材料的力学性能与GF含量的关系如图5所示。由图5可以看出,随着GF含量的增加,rPET/R-MFMB/GF复合材料的悬臂梁缺口冲击强度、弯曲弹性模量均逐渐提高,当GF的质量分数为30%时,悬臂梁缺口冲击强度、弯曲弹性模量分别提高到了rPET(1.89 kJ/m^2 、2.19 GPa)的3.52倍、3.21倍。与rPET/GF(70/30)复合材料相比,弯曲弹性模量基本相同,而悬臂梁缺口冲击强度是其1.74倍。原因在于,其一,在复合材料中加入质量分数15%的R-MFMB,不会使基体rPET的熔体粘度过大,GF在复合材料中能够均匀分散;其二,随着GF含量增加,复合材料中界面区增加,因为R-MFMB的含量一定,所以平均自组装于各界面区中的R-MFMB减少,但GF含量较少时,界面区中R-MFMB的含量还足以保持强结合力适度柔性的界面,GF提高复合材料刚性、强度的



a—悬臂梁缺口冲击强度; b—弯曲弹性模量

图5 GF含量对复合材料力学性能的影响曲线

作用增大,复合材料抵抗外力引起变形的能力增强,表现为弯曲弹性模量逐渐提高;由于悬臂梁缺口冲击强度主要取决于材料的静力学强度和变形能力,虽然随着 GF 含量的增加,复合材料的变形能力减弱,会使悬臂梁缺口冲击强度下降,但静力学强度提高对悬臂梁缺口冲击强度的贡献超过了变形能力的影响,所以悬臂梁缺口冲击强度逐渐提高。

3 结论

(1) R-MFMB 中的环氧官能团与 rPET 分子链上的端—OH、端—COOH 及 GF 表面的—NH₂ 发生化学反应,小部分 R-MFMB 分散于基体树脂 rPET 中,大部分 R-MFMB 自组装于 rPET 与 GF 的界面区,构成强结合力适度柔性界面的结构特征。

(2) 当 GF 的质量分数为 20% 时,随着 R-MFMB 含量的增加,rPET/R-MFMB/GF 复合材料的悬臂梁缺口冲击强度先升高后降低,弯曲弹性模量和拉伸屈服应力由基本不变转向降低,当 R-MFMB 的质量分数为 15% 时综合力学性能最佳。

(3) 当 R-MFMB 的质量分数为 15% 时,随着 GF 含量的增加,rPET/R-MFMB/GF 复合材料的悬臂梁缺口冲击强度、弯曲弹性模量均逐渐提高,当 GF 的质量分数为 30% 时,悬臂梁缺口冲击强度、弯曲弹性模量分别提高到 rPET 的 3.52 倍、3.21 倍;与 rPET/GF (70/30) 复合材料相比,弯曲弹性模量基本相同,而悬臂梁缺口冲击强度是其 1.74 倍。

参考文献

- [1] Bouma K, Gaymans R J. Nucleation of polyethethylene terephthalate by copolymerization[J]. Polymer Preprints Division of Polymer Chemistry, American Chemical Society, 1997, 38(2): 486 - 487.
- [2] 王宁. 废饮料瓶制备高性能工程塑料合金的研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2008.
- [3] 邱明敏, 吴德峰. 回收聚对苯二甲酸乙二酯瓶片的增韧改性[C]//全国高分子学术论文集. 天津: 2009.
- [4] 刘峰. 回收 PET 的增黏改性及再制工程塑料的研究[D]. 成都: 西华大学, 2008.
- [5] 朱诚身. 聚合物结构分析[M]. 北京: 科学出版社, 2004: 39 - 41.
- [6] 江渊, 吴立衡. 红外光谱在聚对苯二甲酸乙二醇酯纤维结构研究中的应用[J]. 高分子通报, 2001, (2): 62 - 68.
- [7] 王正熙. 聚合物红外光谱分析和鉴定[M]. 成都: 四川大学出版社, 1989: 147 - 150.
- [8] 刘俊, 代佳丽, 徐慧玲, 等. PET - MFIAA/PP 原位成纤复合材料的形态结构及力学性能[J]. 复合材料学报, 2009, 26(1): 31 - 35.
- [9] 王经武. 塑料改性技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 261 - 289.
- [10] Cheng Hongyuan, Tian Ming, Zhang Liqun. Toughening of recycled poly(ethylene terephthalate) /glass fiber blends with ethylene-butyl acrylate-glycidyl methacrylate copolymer and maleic anhydride grafted polyethylene-octene rubber[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2008, 109(5): 2795 - 2801.
- [11] 程红原, 田明, 张立群. 弹性体增韧 PET/GF 复合体系性能的研究[J]. 塑料, 2007, 36(6): 17 - 20.

STRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF rPET/R-MFMB/GF COMPOSITES

Zheng Lina, Lü Yanan, Wei Jingang, Dai Jiali, Wang Jingwu

(College of Materials Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052, China)

ABSTRACT The composites of rPET/R-MFMB/GF were prepared through the thermal-mechanical reactive blending, which consisted of self-made reactive multifunctional masterbatch (R-MFMB), glass fiber (GF) and recycled poly(ethylene terephthalate) (rPET). The chemical structure, morphological structure and mechanical properties of the composites were studied. The results showed that the epoxy functional groups of R-MFMB could take place chemical reaction with both the end-groups of —OH and —COOH of rPET molecular chains and the groups of —NH₂ on the surface of GF. A considerable part of R-MFMB self-assembled on the interface between rPET and GF, which seemed to form the structural characteristics of the strong bonding, moderate flexible interface. The content of R-MFMB and GF significantly influenced the mechanical properties of rPET/R-MFMB/GF, and further, the notched izod impact strength (NIIS) and flexural modulus (FM) of the composites with the ratio rPET/R-MFMB/GF = 55/15/30 improved to 3.52 times and 3.21 times as pure rPET's respectively. The synthetic mechanical properties of rPET/R-MFMB/GF were better than those of the binary composites of rPET/GF = 70/30.

KEYWORDS reactive multifunctional masterbatch, recycled poly(ethylene terephthalate), glass fiber, structure, flexible interface, mechanical property

巴斯夫提高 PUR-T 产品抗燃性

巴斯夫旗下 Elastollan 品牌拓展了可满足燃料输送软管

需求的新热塑性聚氨酯(PUR-T)系列,该系列产品提高了抗燃性。
(工程塑料网)