

rPET/mLLDPE/MAH-g-POE 复合材料的制备及性能研究^{*}

张华集 许 静 陈 晓 张 雯 刘丽娟

(福建师范大学化学与材料学院,福州 350007)

摘要 以回收聚对苯二甲酸乙二醇酯(rPET)瓶料为基体材料,茂金属线性低密度聚乙烯(mLLDPE)为增韧材料,马来酸酐接枝(乙烯/辛烯)共聚物(MAH-g-POE)为增容剂,制得 rPET/mLLDPE/MAH-g-POE 复合材料。研究表明,mLLDPE 的加入使得 rPET 的结晶温度提高,与纯 rPET 相比,含质量分数 5% MAH-g-POE 的 rPET/mLLDPE/MAH-g-POE 复合材料的结晶温度提高 24.39℃,缺口冲击强度提高 216.6%,断裂伸长率提高 14.54 倍;MAH-g-POE 使 rPET/mLLDPE 中 rPET 的玻璃化转变温度向低温方向移动,rPET 与 mLLDPE 的相容性提高,界面粘结力增强,熔融塑化时的扭矩增大。

关键词 回收聚对苯二甲酸乙二醇酯 茂金属线性低密度聚乙烯 马来酸酐接枝(乙烯/辛烯)共聚物

聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)是一种热塑性工程塑料,广泛应用于电器、合成纤维、包装瓶、薄膜等领域^[1]。由于 PET 瓶具有阻隔性好、质量轻、强度高、耐酸碱等优点,近年来大量用于瓶装水、碳酸饮料、果汁饮料、茶饮料等的包装。PET 瓶多为一次性使用,废弃后造成了资源浪费和环境污染。将废弃的 PET 瓶进行回收改性再利用,既可变废为宝,又可解决环境污染问题。但是,回收 PET(rPET)瓶料因分子链断裂、分子量降低而导致特性粘度低^[2]、脆性大、冲击性能差等问题,将 rPET 瓶料直接加工所得产品的力学性能和附加值偏低。

茂金属线性低密度聚乙烯(mLLDPE)具有耐冲击性、高延伸性、高韧性等特点^[3]。近年来,mLLDPE 共混改性通用塑料的报道较多,而共混改性工程塑料方面则鲜有报道。由于 mLLDPE 是非极性聚合物,与 rPET 的极性和相容性存在差异^[4],因此,选择合适的增容剂以改善 mLLDPE 与 rPET 的相容性是制备 rPET/mLLDPE 复合材料的关键。笔者以 rPET 为基体材料,mLLDPE 为增韧材料,马来酸酐接枝(乙烯/辛烯)共聚物(MAH-g-POE)为增容剂,制备 rPET/mLLDPE/MAH-g-POE 复合材料,研究了 MAH-g-POE 含量对 rPET/mLLDPE 复合材料力学性能、流变性能、结晶性能及微观结构的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

rPET 瓶料:拉伸强度为 33.42 MPa,断裂伸长率为 8.30%,缺口冲击强度为 3.61 kJ/m²,弯曲强度为 46.52 MPa,福州隆诚实业有限公司;

mLLDPE:350D60,熔体流动速率为 1.0 g/(10 min),美国埃克森美孚化学公司;

MAH-g-POE:E-B11,广东恩必达科技有限公司;

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;

转矩流变仪:RM-200B 型,哈尔滨哈普电气技术有限责任公司;

差示扫描量热(DSC)仪:DSC822e 型,瑞士 Mettler-Toledo 公司;

冷场发射扫描电子显微镜(SEM):JSM-7500F 型,日本 JEOL 公司。

1.3 试样制备

(1) 试样配方

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

1[#]试样:99.5%(70%rPET+30% mLLDPE)+0.5%抗氧剂 1010;

^{*} 福建省科技厅资助项目(2009 H0017)

收稿日期:2010-09-15

2[#] 试样: 97.5% 1[#] 试样配方 + 2.5% MAH-g-POE;

3[#] 试样: 95% 1[#] 试样配方 + 5% MAH-g-POE;

4[#] 试样: 92.5% 1[#] 试样配方 + 7.5% MAH-g-POE;

5[#] 试样: 90% 1[#] 试样配方 + 10% MAH-g-POE。

(2) rPET/mLLDPE/MAH-g-POE 复合材料试样制备

首先将 rPET 瓶料置于破碎机中, 粉碎成 3 mm × 3 mm 左右的 rPET 碎片, 置于 110℃ 电热恒温鼓风干燥箱中干燥 12 h。然后按配方称取 rPET、mLLDPE、MAH-g-POE、抗氧剂 1010 等放入高速混合机中混合 5 min, 其中搅拌速度为 500 r/min, 温度为 95℃。再将混合料置于同向双螺杆挤出机中熔融挤出、造粒, 其中料筒温度分别为 188、213、248、262、265℃, 模头温度为 260℃。最后利用注塑机注射成标准试样, 其中料筒温度为 245~260℃, 保压时间 30 s。

1.4 性能测试

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

流变性能测试: 称取不同配比试样各 50 g, 置于转矩流变仪中, 三区温度设定均为 260℃, 转速 40 r/min, 时间 8 min。

DSC 测试: N₂ 气氛下, 将 3~5 mg 的试样置于 DSC 仪热台上, 以 10℃/min 的升温速率从 40℃ 升温至 280℃, 恒温 10 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。

SEM 测试: 将试样液氮冷冻脆断后进行喷金处理(200 mA, 60 s), 用 SEM 观察试样断面形貌(加速电压 5 kV, 电流 10 μA)。

2 结果与讨论

2.1 MAH-g-POE 含量对 rPET/mLLDPE 复合材料拉伸性能的影响

图 1 示出 MAH-g-POE 含量对 rPET/mLLDPE (mLLDPE 的质量分数为 30%) 复合材料拉伸性能的影响。由图 1 可知, 未添加 MAH-g-POE 时, rPET/mLLDPE 复合材料的拉伸强度为 32.60 MPa, 断裂伸长率为 15.67%, 随着 MAH-g-POE 含量的增加, rPET/mLLDPE/MAH-g-POE 复合材料的拉伸强度下降, 而断裂伸长率则大幅度上升。当 MAH-g-POE

的质量分数为 5% 时, 其断裂伸长率达到峰值, 为 112.17%, 比未添加 MAH-g-POE 时(1[#] 试样)提高 6.15 倍, 比纯 rPET 提高了 14.54 倍; 这是因为添加 MAH-g-POE 后, 马来酸酐(MAH)基团与 PET 中的羟基发生接枝反应^[5], 提高了 rPET 与 mLLDPE 之间的相容性, 使界面粘结力增强, 从而提高了 rPET/mLLDPE 复合材料的断裂伸长率。而拉伸强度的降低是因为增容剂 MAH-g-POE 的主体材料 POE 拉伸强度较低所致。

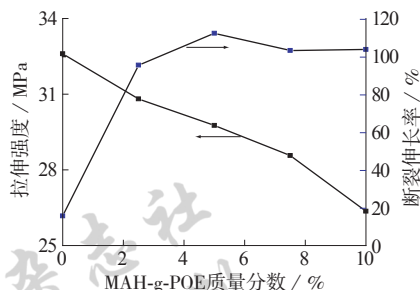


图1 MAH-g-POE 含量对 rPET/mLLDPE 复合材料拉伸性能的影响

2.2 MAH-g-POE 含量对 rPET/mLLDPE 复合材料缺口冲击强度、弯曲强度的影响

图 2 示出 MAH-g-POE 含量对 rPET/mLLDPE (mLLDPE 的质量分数为 30%) 复合材料缺口冲击强度、弯曲强度的影响。

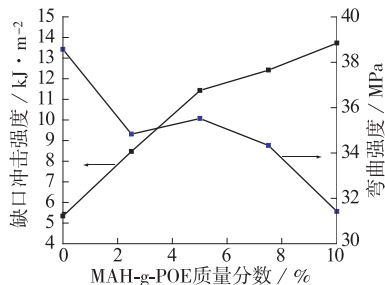


图2 MAH-g-POE 含量对 rPET/mLLDPE 复合材料缺口冲击强度、弯曲强度的影响

由图 2 可见, 未添加 MAH-g-POE 时, rPET/mLLDPE 复合材料的缺口冲击强度为 5.34 kJ/m², 随着 MAH-g-POE 含量的增加, rPET/mLLDPE 复合材料的缺口冲击强度逐渐增大。当 MAH-g-POE 的质量分数为 5% 时, rPET/mLLDPE/MAH-g-POE 复合材料的缺口冲击强度为 11.43 kJ/m², 比 rPET/mLLDPE 复合材料(1[#] 试样)提高 114.0%, 比纯 rPET 提高 216.6%。当 MAH-g-POE 的质量分数为 10% 时(5[#] 试样), 材料的缺口冲击强度达 13.73 kJ/m²。这是因为以较小粒径分布在 rPET 基体中的 MAH-g-POE 起到良好的界面粘结作用, 当材料受外力作用时, 可以阻滞、终止率先在 rPET 基体中产生

的银纹的发展,延缓了材料的破坏,从而大幅度提高了材料的韧性^[6]。同时,MAH-g-POE 的 MAH 基团与 rPET 反应生成的接枝聚合物又降低了 rPET 的表面能,促使 mLLDPE 以较小的颗粒分散在 rPET 中,更好地发挥增韧作用。

由图 2 还可看出,随着 MAH-g-POE 含量的增加,rPET/mLLDPE/MAH-g-POE 复合材料的弯曲强度下降。这是因为 mLLDPE 具有柔性分子链,而 MAH 接枝共混物的生成会阻碍 PET 分子排入晶格而使结晶度降低,从而影响复合材料的刚性。因此,综合考虑材料的力学性能,MAH-g-POE 的质量分数以 5% 为宜。

2.3 rPET/mLLDPE/MAH-g-POE 复合材料的流变性能

图 3 示出 rPET/mLLDPE/MAH-g-POE 复合材料的扭矩-时间曲线。由图 3 可见,0[#]试样、1[#]试样、3[#]试样熔融塑化过程的平衡扭矩分别为 1.8、3.7、5.0 N·m。平衡扭矩反映了熔体粘度的大小,1[#]试样的扭矩较 0[#]试样的大,这说明 mLLDPE 的加入增大了 rPET 的粘度,熔体流动阻力增大。含质量分数 5% MAH-g-POE 的 rPET/mLLDPE/MAH-g-POE(3[#]试样)的扭矩比 rPET/mLLDPE(1[#]试样)大,这是因为 MAH 基团与 rPET 的羟基产生反应,使体系的摩尔质量增大,分子间的相互作用力增强^[7],从而使扭矩上升。

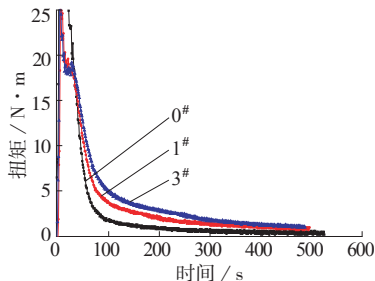


图 3 rPET/mLLDPE/MAH-g-POE 复合材料的扭矩-时间曲线

2.4 rPET/mLLDPE/MAH-g-POE 复合材料的 DSC 分析

表 1、图 4 示出 rPET/mLLDPE/MAH-g-POE 复合材料的 DSC 数据及曲线。由表 1 可见,rPET(0[#]试样)的 T_g 为 80.51℃,1[#]试样中 rPET 的 T_g 为 70.25℃,3[#]试样中 rPET 的 T_g 为 63.62℃。由文献查得 mLLDPE 的 T_g 为 -38℃^[8],1[#]试样和 3[#]试样中 rPET 的 T_g 与 0[#]试样相比,均向低温方向移动(即向 mLLDPE 的 T_g 方向移动),MAH-g-POE 的加入使 rPET 与 mLLDPE 的 T_g 靠近,改善了二者之间的相

表 1 复合材料升温、降温 DSC 数据¹⁾

项目	0 [#] 试样	1 [#] 试样	3 [#] 试样
$T_g / ^\circ\text{C}$	80.51	70.25	63.62
$T_c / ^\circ\text{C}$	174.50	197.53	198.89
$X / \%$	28.09	21.05	20.27

注:1) T_g 为玻璃化转变温度; T_c 为结晶峰温度; X 为结晶度。

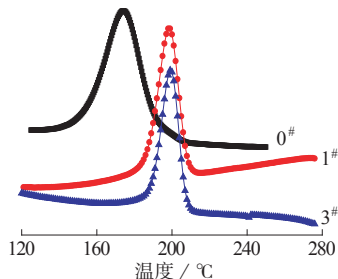


图 4 rPET 及 rPET/mLLDPE/MAH-g-POE 复合材料中 rPET 的 DSC 曲线

容性。1[#]试样的 X 为 21.05%,明显低于 0[#]试样,这是因为具有柔性分子链结构的 mLLDPE 阻碍了 PET 分子链的规整排列,从而使 X 降低。3[#]试样的 X 低于 1[#]试样,是因为 MAH-g-POE 的加入促使了接枝共聚物的形成,阻碍了 rPET 排入晶格的规整性,从而抑制其结晶^[9],导致 X 下降。

由表 1、图 4 可见,含 30% mLLDPE 的 rPET/mLLDPE(1[#]试样)的 T_c 为 197.53℃,比 rPET(0[#]试样)提高 23.03℃,含质量分数 5% MAH-g-POE 的 rPET/mLLDPE/MAH-g-POE 复合材料(3[#]试样)的 T_c 为 198.89℃,比 rPET(0[#]试样)提高 24.39℃,比 1[#]试样提高了 1.36℃。这说明 mLLDPE 的加入使得 rPET 的 T_c 较大幅度提高,而 MAH-g-POE 对 rPET/mLLDPE 复合材料 T_c 的影响较小。由图 4 还可看出,mLLDPE 的加入使得材料的 T_c 向高温方向移动且变得尖锐,此变化的原因归结为 mLLDPE 对 rPET 的异相成核结晶作用,使生成晶核的速率增加^[10],结晶时链段活动能力增强,从而提高结晶速度,这有利于缩短材料加工时的成型周期。

2.5 rPET/mLLDPE/MAH-g-POE 复合材料的 SEM 分析

图 5 示出不同试样的 SEM 照片。由图 5 可见,rPET(0[#]试样)的断面较为平整;1[#]试样中,mLLDPE 呈球状颗粒嵌在基体相中,脆断后部分 mLLDPE 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 mLLDPE 球状颗粒尺寸较大,且颗粒大小不均(粒径约 3~10 μm),mLLDPE 颗粒间距较大,与 rPET 的相界面清晰,界面粘结力弱。当材料受冲击

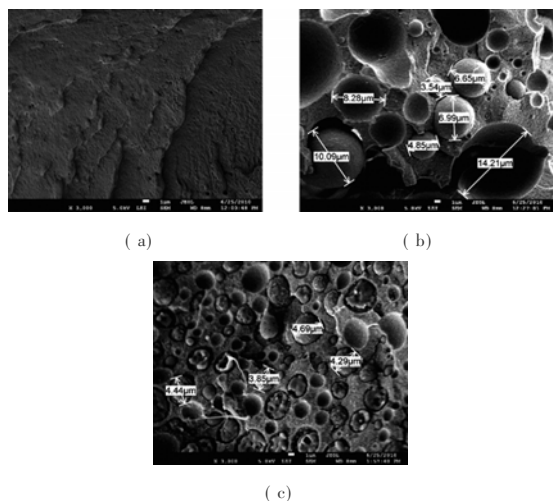


图 5 不同试样的 SEM 照片 (×3000)
a—0[#] 试样; b—1[#] 试样; c—3[#] 试样

或拉伸作用力时, mLLDPE 颗粒易从基体 rPET 中脱落, 共混体系表现为脆性断裂^[5]。3[#] 试样中, mLLDPE 球状粒子嵌入 rPET 基体中, 颗粒粒径细化 (约 4 μm 左右), rPET 与 mLLDPE 相界面比较模糊, 相容性提高。这是由于 MAH-g-POE 中的 POE 与分散相 mLLDPE 结构相似, 增强了与 mLLDPE 的相容性^[11]; 另一方面, MAH 基团与 rPET 的羟基反应生成的接枝聚合物降低了界面张力, 提高了 rPET 与 mLLDPE 界面粘接力。

3 结论

(1) mLLDPE 使 rPET 的结晶温度提高, 柔韧性增强; MAH-g-POE 使 rPET/mLLDPE 中 rPET 的 T_g 向低温方向移动, 相容性提高;

(2) 含质量分数 5% MAH-g-POE 的 rPET/mLLDPE/MAH-g-POE 复合材料中, mLLDPE 球状粒子嵌入 rPET 基体中, 相界面模糊, 界面粘接力增强, 熔融塑化过程粘度上升, 扭矩增大。

PREPARATION AND PROPERTY OF rPET/mLLDPE/MAH-g-POE BLENDS

Zhang Huaji, Xu Jing, Chen Xiao, Zhang Wen, Liu Lijuan

(College of Chemistry and Materials Science, Fujian Normal University, Fuzhou 350007, China)

ABSTRACT The rPET/mLLDPE/MAH-g-POE blends were prepared by using maleic anhydride grafted polyolefin (MAH-g-POE) as compatibilizer, rPET as matrix material, mLLDPE as toughener. The crystallization temperature of the rPET increased with the addition of mLLDPE. With 5% MAH-g-POE in rPET/mLLDPE blends, compared with rPET, the crystallization temperature was increased by 24.39 °C, impact strength was increased by 216.6%, and elongation at break was improved by 14.54 times, respectively. With the increase of compatibilizer, the T_g of rPET shifted to lower temperature, the compatibility, the interaction of rPET and mLLDPE and the torque properties of rPET/mLLDPE blends were improved.

KEYWORDS rPET, mLLDPE, MAH-g-POE

(3) 与纯 rPET 相比, 含质量分数 5% MAH-g-POE 的 rPET/mLLDPE/MAH-g-POE 复合材料的 T_c 提高 24.39 °C, 缺口冲击强度提高 216.6%, 断裂伸长率提高 14.54 倍。

参考文献

- [1] Seong H P, Kang Y P. Compatibilizing effect of isocyanate functional group on polyethylene terephthalate/low density polyethylene blends[J]. Journal of Polymer Science, 1998, 36: 447–453.
- [2] Guo Weihong, Tang Xianwen, Yin Guorong, et al. Low temperature solid-state extrusion of recycled poly(ethylene terephthalate) bottle scraps[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 102(3): 2692–2699.
- [3] 周南桥, 彭响方. 塑料复合制品成型技术与设备[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 22–25.
- [4] Theresa L C, Abdelsamie M. Morphological origin of super toughness in poly(ethylene terephthalate)/polyethylene blends[J]. Applied Polymer Science, 1993, 48(4): 611–624.
- [5] 孙东成. PET/mPE, PET/HDPE 共混体系的制备、结构与性能研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2002.
- [6] 赵均. 高韧性 PET 性能的研究[J]. 广东塑料, 2005(8): 22–26.
- [7] 唐琦琦, 杨斌, 周持兴. SEBS 及相容剂对回收 PET 的改性研究[J]. 功能高分子学报, 2005, 18(3): 504–508.
- [8] Guernica-Echevarria G, Eguiazabal J I, Nazabal J. Structure and mechanical properties of compatibilized poly(ethylene terephthalate)/poly(ethylene octene) blends[J]. Polymer Engineering and Science, 2006, 46(2): 172–180.
- [9] Mahriano P, Donatella C. Reactive compatibilization of blends of PET and PP modified by GMA grafting[J]. Macromolecular Symposia, 2003, 198(1): 161–172.
- [10] Tang Shidong, Xin Zhong. Structural effects of ionomers on the morphology, isothermal crystallization kinetics and melting behaviors of PET/ionomers[J]. Polymer, 2009, 50(4): 1054–1061.
- [11] 刘亚庆, 吕孟海, 肖鹏. POE 与马来酸酐的反应挤出接枝[J]. 工程塑料应用, 2001, 29(10): 17–19.