

回收 PET/PA66 复合材料的研究

戚嵘嵘 周 宇 周持兴

(上海交通大学化学化工学院, 上海 200240)

摘要 采用 OZ 作为反应相容剂, 通过反应挤出制备了回收聚对苯二甲酸乙二酯 (PET) / 聚酰胺 66 (PA66) 复合材料。研究了相容剂用量对复合材料的拉伸强度、冲击强度、流变性能和形态结构等的影响。结果表明, PA66 质量分数为 60%、相容剂 OZ 质量分数为 5% 时, 可以得到综合性能与 PA66 相当的复合材料, 降低了 PA66 的成本, 同时使 PET 得到了回收。

关键词 回收聚对苯二甲酸乙二酯 聚酰胺 66 力学性能 相容剂

目前, 我国软饮料产量以超过 20% 的年均增长率递增, 其包装用聚对苯二甲酸乙二酯 (PET) 瓶的需求量也以年均 18% 的速率增长。据统计, 2005 年我国约有 140 万 t PET 瓶被丢弃, 由此造成的污染问题日益严重。如何实现大量废弃 PET 瓶的回收和循环利用已成为一个亟待解决的社会问题。开发先进的回收技术, 大幅度提高 PET 瓶“升级利用”的比例, 有利于资源的综合利用, 减轻污染, 解决包装工业发展的后顾之忧, 开辟新的经济增长点。为了回收再利用 PET, 人们做了不少工作^[1~5], 而利用回收 PET 制备工程塑料的研究相对较少。

由于回收 PET (简称 rPET) 存在特性粘度低、流动稳定性差、脱模困难、冲击性能差等问题, 一般不能直接采用注射和挤出成型工艺加工。另一方面, 聚酰胺 66 (PA66) 综合性能优良, 广泛用于汽车、机械等行业, 但价格较贵。而 rPET 的价格便宜, 与 PA66 的熔点又很相近, 因此研究和开发 rPET/PA66 复合材料将不仅可以解决 PET 的回收问题, 同时也可以降低 PA66 的成本, 带来较好的经济效益。

1 实验部分

1.1 原材料

rPET: 瓶片级, 美国 URRC 公司;
PA66: LEONA 5KR58M, Asahikasei 化学公司;
相容剂 OZ: 恶唑啉类共聚物, 自制。

1.2 设备与仪器

高速搅拌机: SHR-5 型, 张家港瑞达机械制造有限公司;
双螺杆挤出机: TSE-35 型, 南京瑞亚高聚物装备有限公司;
注塑机: HTB II 0X/1 型, 宁波海天机械有限公司;
电子万能试验机: 4465 型, 美国 Instron 公司;

冲击试验机: Universal 型, 英国 Ray-ran 公司;
扫描电镜 (SEM): S-2150 型, 日本 Hitachi High-Technologies 公司;
热变形维卡温度测定仪: WKW-300 型, 长春市智能仪器设备有限公司;
旋转流变仪: Gemini 200HR 型, 英国 Bohlin Instruments 公司。

1.3 试样制备

首先将一定量的已烘干的 rPET、PA66 和相容剂在高速搅拌机内混合均匀, 然后将混合好的物料加入双螺杆挤出机中按设定的温度和螺杆转速进行反应挤出, 水冷, 切粒制得 rPET/PA66 复合材料粒料。将粒料置于 120℃ 烘箱中干燥 8 h, 然后利用注塑机注射成型标准试样。

1.4 性能测试

拉伸性能按 ASTM D638-03 测试。

冲击性能按 ASTM D256-04 测试。

形貌观察: 将挤出的样条在液氮下脆断, 经真空镀金后在 SEM 上观察并拍照, 加速电压为 15 kV。

动态流变性能: 测试温度为 270℃, 频率设定为 0.01 ~ 10 Hz, 应变设定为 0.01 (处于线性粘弹区)。

静态剪切粘度: 测试温度为 270℃, 剪切速率为 0.01 ~ 10 s⁻¹。

维卡软化温度: 试样尺寸为 10 mm × 10 mm, 载荷为 10 N, 升温速率为 5℃/6 min (起始温度 40℃, 恒温 300 s)。

2 结果与讨论

2.1 PA66 用量对 rPET/PA66 复合材料力学性能的影响

由于 rPET 和 PA66 的粘度都很低, 且两者之间

的相容性又较差,挤出时物料流淌成液滴而难于成条,故加入相容剂 OZ 对其进行改性。加入相容剂后,物料的粘度明显上升,可利用挤出机挤出造粒。

图 1 示出 PA66 用量对 rPET/PA66 复合材料力学性能的影响。由图 1 可知,随着 PA66 用量的增加,材料的拉伸强度呈上升趋势,而悬臂梁缺口冲击强度的变化比情况较复杂。PA66 质量分数为 60% 时,材料的缺口冲击强度最高,拉伸强度也很高。综合考虑,选择 PA66 的质量分数为 60%。

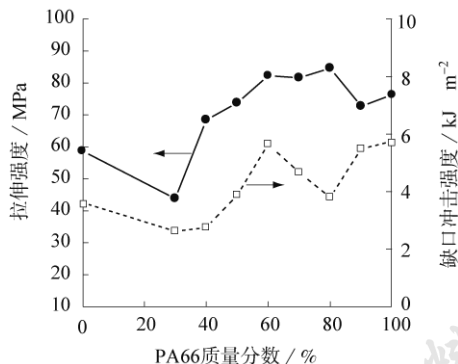


图 1 PA66 用量对 rPET/PA66 复合材料力学性能的影响

2.2 相容剂用量对 rPET/PA66 复合材料力学性能的影响

固定 PA66 的质量分数为 60%，考察相容剂 OZ 用量对 rPET/PA66 复合材料力学性能的影响,结果见图 2。

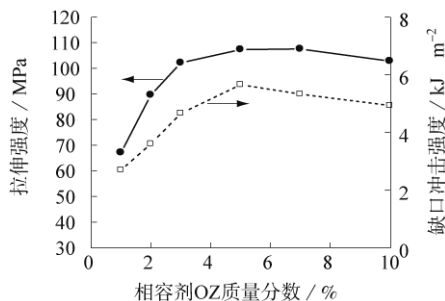


图 2 相容剂用量对 rPET/PA66 复合材料力学性能的影响

由图 2 可以看出,随着相容剂用量的增加,材料的拉伸强度、冲击强度呈先提高后略微降低趋势。这是由于相容剂用量太少时,对材料体系的增容作用不够明显,而相容剂用量太多时,则导致反应剧烈使得体系的粘度快速增加,造成加工困难,同时也使得体系由于含有过多分子量较低的相容剂而性能下降。选用相容剂的质量分数为 5%,此时材料的力学性能较优。

2.3 rPET/PA66 复合材料的形态结构

为进一步了解相容剂的作用效果,笔者考察了 rPET/PA66 复合材料的形态结构,结果见图 3。由

图 3 可以看出,未加相容剂的体系可以看到明显的相分离,而且分散相尺寸很大;随着相容剂用量的增多,相界面开始变得模糊不清,而且分散相的尺寸也逐渐减小直至消失。由于相容剂 OZ 的分子结构中有恶唑啉基团,既可以与 PET 末端的羧基发生反应,又可以与 PA66 末端的胺基反应,这样有可能原位生成 PET 与 PA66 的嵌段共聚物,从而使得 rPET/PA66 材料的相容性得到明显改善。

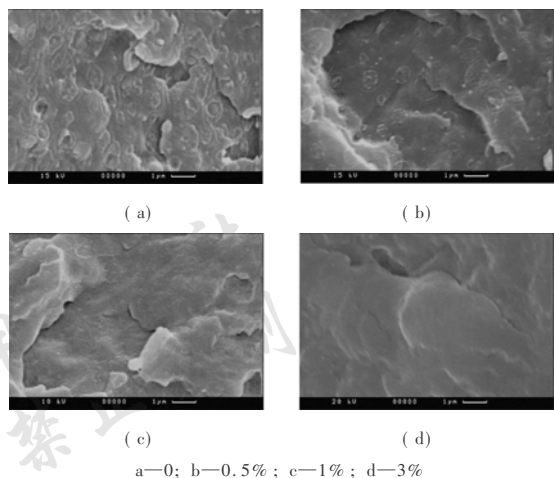


图 3 不同相容剂用量的 rPET/PA66 复合材料的 SEM 照片

2.4 rPET/PA66 复合材料的流变性能

选择一组力学性能较好的 rPET/PA66 复合材料,对其流变行为进行了研究。图 4 示出纯 PA66 和复合材料的静态流变曲线。

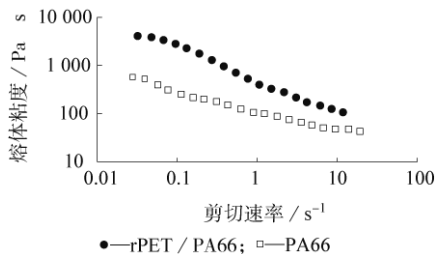


图 4 纯 PA66 和 rPET/PA66 复合材料的静态流变曲线

从图 4 可以看出,PA66 和 rPET/PA66 复合材料均表现出假塑性流体行为,即熔体粘度均随剪切速率的增大而降低。这是因为聚合物在流动过程中,剪切速率或剪切应力的增加使分子链解缠,分子发生取向,从而降低了粘度^[6]。在相同剪切速率时,复合材料的剪切粘度明显高于 PA66 的粘度,这进一步证实相容剂 OZ 与 PA66、PET 发生了化学反应,使体系的分子量增大,熔体粘度提高。

图 5 示出纯 PA66 和 rPET/PA66 复合材料的动态流变曲线,其中储能模量 G' 代表了流体的弹性分量;损耗模量 G'' 代表了流体的粘性分量。从图 5a

可以看出, PA66 的 G' 曲线处于 rPET/PA66 复合材料的 G' 曲线的下方, 这说明了 PA66 熔体的刚性较 rPET/PA66 复合材料熔体的刚性低。这也证明了 rPET/PA66 复合材料的力学性能确实优于纯 PA66。由图 5b 可以看出, rPET/PA66 复合材料的 G'' 在任何频率段都高于纯 PA66, 这说明 rPET/PA66 复合材料的熔体粘度高于 PA66 的熔体粘度, 可能由于相容剂能与 PET 和 PA66 发生反应形成了分子量更大的嵌段共聚物而使粘度增大。

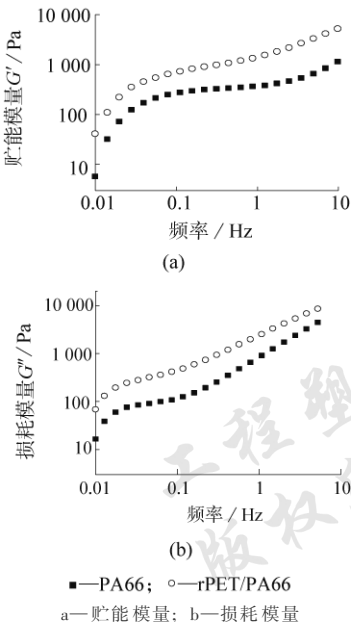


图 5 纯 PA66 和 rPET/PA66 复合材料的动态流变曲线

2.5 rPET/PA66 复合材料的热性能

考察 rPET、纯 PA66 及 rPET/PA66 复合材料的

热性能, 结果列于表 1。由表 1 可知, rPET 的维卡软化温度较低, 这可能是由于实验中所采用的 PET 均为回收料, 虽然经过挑选, 但是其各方面性能均不可避免的降低了。而 rPET/PA66 复合材料的维卡软化温度几乎与纯 PA66 接近。

表 1 rPET、纯 PA66 及 rPET/PA66 复合材料的维卡软化温度对比

材 料	rPET	PA66	rPET/PA66
维卡软化温度/℃	86.4	248.5	244.7

3 结论

- (1) 反应性相容剂 OZ 可使 rPET/PA66 复合材料的熔体粘度增加, 使复合材料易于挤出成型。
- (2) 随着相容剂用量的增加, 复合材料的拉伸强度、冲击强度呈先提高后略微降低趋势, 其微观形态也由明显的相界面过渡到几乎看不到相界面。
- (3) PA66 的质量分数为 60%, 相容剂 OZ 质量分数为 5% 时, rPET/PA66 复合材料的力学性能、热性能与纯 PA66 相当。

参考文献

1 郭卫红, 吴驰飞, 高原冀, 等. 回收吹塑 PET 为基材的超韧工程塑料. 中国专利, CN1654521. 2005-08-17

2 高菲, 邢存章. 超临界甲醇解聚 PET 的应用研究. 山东轻工业学院学报, 2006, 20(1): 14

3 王敏. 废聚酯饮料瓶裂解制备聚酯清漆. 化工技术与开发, 2005, 34(2): 42

4 郝源增, 桑杰, 刘文志, 等. PET 瓶回收料的增粘工艺研究. 工程塑料应用, 2005, 35(12): 26

5 刘红阳. 废旧 PET/PC 塑料回收与化学再利用现状. 橡塑资源利用, 2005(6): 23

6 何曼君, 陈孝维, 董西侠, 等. 高分子物理(修订版). 上海: 复旦大学出版社, 1983.

STUDY ON RECYCLED PET/PA66 COMPOSITE

Qi Rongrong, Zhou Yu, Zhou Chixing

(School of Chemistry and Chemical Technology, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

ABSTRACT Recycled PET/PA66 composites were prepared through reactive extrusion technology with OZ as the compatilizer. The effects of compatibilizer content on the tensile strength, impact strength, rheological behavior and morphological sturcture of the composites were studied. The results showed that composites with combined properties corresponding to those of pure PA66 could be obtained when PA66 content was 60%, OZ content was 5%. These composites not only decreased the cost of PA66 but also realized the recycle of PET.

KEYWORDS recycled PET, PA66, mechanic property, compatibilizer

“工程塑料网”启用新域名及《工程塑料应用》杂志更改投稿邮箱的通知

随着“工程塑料网”网站影响的不断扩大, “工程塑料网”已启用新域名: www.epa1973.com

www.中国工程塑料.com

为便于统计与管理, 请“工程塑料网”网站的广大网友

使用新域名访问网站。《工程塑料应用》杂志投稿邮箱更改为: epa@epa1973.com

原投稿邮箱还可使用到今年年底。为方便管理, 确保您的稿件能被准确接收, 请广大作者尽量使用新信箱。