

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2024.02.023

β 成核剂和退火对rPP/rPE共混物性能的影响

牛茜炜, 李迎春, 王文生, 聂广, 董红岭, 孟庆楷

(中北大学材料科学与工程学院, 太原 030051)

摘要: 采用熔融共混法将 β 成核剂(β -NA)添加到废旧聚丙烯(PP)/废旧聚乙烯(PE) (rPP/rPE)共混物中, 制备了rPP/rPE/ β -NA共混物, 并对共混物进行退火处理, 研究了 β -NA的含量以及退火对rPP/rPE/ β -NA共混体系力学性能的影响, 研究了含量为0.05% (rPP/rPE总质量的0.05%)的 β -NA以及退火对共混物的热性能、结晶性能、动态力学性能、流变性能以及微观形貌的影响。力学性能测试表明, 当 β -NA含量为0.05%时, rPP/rPE/ β -NA和退火后rPP/rPE/ β -NA的缺口冲击强度、断裂伸长率最大, 较rPP/rPE的4.42 kJ/m²和295.10%分别增加了31.22%, 115.21%和120.14%, 12.75%; 差示扫描量热测试和广角X射线衍射测试表明, β -NA诱导PP出现 β 晶, 退火后共混物中PE和 β 晶PP (β -PP)结晶度增加, α 晶PP (α -PP)结晶度基本不变; 热重测试表明, rPP/rPE/ β -NA热稳定性下降, 退火后热稳定性增加, 这是因为 β -PP热稳定性比 α -PP差, 而退火后晶体结构完善热稳定性增加; 流变性能测试表明, rPP/rPE/ β -NA和退火后的共混物的复数黏度降低, β -NA起到润滑的作用, 退火后共混物在熔融状态下流动性增强; 动态力学性能测试表明, 退火后的共混物玻璃化转变温度降低; 扫描电子显微镜测试表明, 退火后的共混物冲击断面比退火前粗糙, 断裂形式为韧性断裂。

关键词: 废旧聚丙烯; 废旧聚乙烯; 退火; 熔融共混; 力学性能

中图分类号: TQ322.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2024)02-0148-07

Effects of β nucleating agent and annealing on properties of recycled PP/PE blends

NIU Xiwei, LI Yingchun, WANG Wensheng, NIE Guang, DONG Hongling, MENG Qingkai

(School of Materials Science and Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract : The recycled polypropylene (rPP)/recycled polyethylene (rPE)/ β nucleating agent (β -NA) blends were prepared by adding β -NA to the rPP/rPE blends using a melt blending method, and the effects of β -NA content and annealing on the mechanical properties of rPP/rPE/ β -NA blends were studied. The effects of adding 0.05% (of the rPP/rPE total mass) β -NA and annealing on the thermal properties, crystallization properties, dynamic mechanical properties, rheological properties, and microstructure of the blends were studied. The mechanical properties test results show that when β -NA content is 0.05 wt%, the notched impact strength and elongation at break of rPP/rPE/ β -NA and annealed rPP/rPE/ β -NA are the highest, with an increase of 31.22%, 115.21% and 120.14%, 12.75%, respectively, compared to rPP/rPE's 4.42 kJ/m² and 295.10%, respectively. Differential scanning calorimetry and wide-angle X-ray diffraction test results show that β -NA induces the formation of β -PP, and after annealing, the crystallinity of PE and β -PP increases, while the crystallinity of α -PP remains unchanged basically. Thermogravimetric test results show that the thermal stability of PP/rPE/ β -NA decreases, but increases after annealing. This is because the thermal stability of β -PP is worse than that of α -PP, the crystal structure becomes more perfect and the thermal stability increases. Rheological test results show that the complex viscosity of rPP/rPE/ β -NA and the annealed blend decrease, and β -NA plays a lubricating role. After annealing, the fluidity of the blend is enhanced in the molten state. Dynamic mechanical properties test results show that the glass transition temperature of the annealed blend decreases. Scanning electron microscopy test results show that the impact cross-section of the annealed blend is rougher than that before annealing, and the fracture form is ductile fracture.

Keywords : recycled polypropylene ; recycled polyethylene ; annealing ; melt blending ; mechanical property

通信作者: 李迎春, 教授, 博士, 硕士生/博士生导师, 主要从事塑料功能化和高性能研究

收稿日期: 2023-12-07

引用格式: 牛茜炜, 李迎春, 王文生, 等. β 成核剂和退火对rPP/rPE共混物性能的影响[J]. 工程塑料应用, 2024, 52(2): 148-154.

NIU Xiwei, LI Yingchun, WANG Wensheng, et al. Effects of β nucleating agent and annealing on properties of recycled PP/PE blends[J].

Engineering Plastics Application, 2024, 52(2): 148-154.

塑料具有性能优异、质轻、易于加工等优点,得到了广泛的应用,但同时也造成了废旧塑料的不断增加^[1]。据调查,全球废塑料年产量高达3亿吨^[2]。2000–2017年我国废旧塑料超过一亿吨^[3],其中废旧聚乙烯(rPE)和废旧聚丙烯(rPP)占比较大,废旧塑料回收再利用成为了当下最关心的问题。

将rPP和rPE熔融共混是资源再利用最简单的方法。李姝姝等^[4]将PP与高密度聚乙烯(PE-HD)进行共混,力学测试结果表明,当PE-HD质量分数达到20%时缺口冲击强度最大,较纯PP提高了59%。司芳芳等^[5]将PP和PE-HD及云母片熔融共混,探究PE-HD加入量对共混物力学性能的影响。结果表明,PE-HD质量分数达到24%时,共混物力学性能最好。

PP有 α 、 β 等5种晶型, α 晶最稳定^[6],对应的PP为 α 晶PP(α -PP), β 晶结构松散,外力作用时可以通过发生晶体移动吸收能量,冲击强度较高^[7],加入 β 成核剂(β -NA)诱导PP形成 β 晶PP(β -PP)是当下最有效的方法^[8],PP和PE共混时若PP占较大比例时,可以选择使用 β -NA对其进行改性。退火是工业常用的热处理方式^[9],退火可以提高PP结晶度,使晶体缺陷减少、结晶更加完善。Wu等^[10]将 β -NA加入到PP/有机蒙脱土(PP/OMMT)的材料中调节PP的晶体结构,并对注塑棒进行退火,结果表明,退火引起基体晶体结构的进一步变化,这在很大程度上取决于退火温度。国内外已经对PP退火、PP/ β -NA共混物的研究有一定基础,但对rPP/rPE/ β -NA共混物退火的研究较少,如果将 β -NA与退火相结合,通过退火实现结晶改性^[11],进而提高rPP和rPE结晶度,减少晶体缺陷,最终提高共混物冲击强度,这或许能为废塑料回收利用提供一种新思路。

1 实验部分

1.1 主要原材料

rPP:扬州宁达贵金属有限公司;

rPE:山西黎世阁家居广场有限公司;

β -NA:TMB-5,山西省化工研究所。

1.2 主要仪器及设备

平行同向双螺杆挤出机:TNS-36D,南京宁平挤出设备有限公司;

注塑机:LY-88,江苏维达机械有限公司;

老化试验箱:DL401A,青海省地方国营西宁五金厂;

万能拉伸试验机:TCS-2000,中国台湾高铁仪器检测有限公司;

冲击试验机:XJU-22,承德试验机有限公司;

旋转流变仪:ARES-G2,美国TA公司;

扫描电子显微镜(SEM):JSM-7200F,日本电子株式会社;

广角X射线衍射(WAXD)仪:D/max-rB,日本理学(RIGAKU)公司;

差示扫描量热(DSC)仪:DSC-3,瑞士梅特勒-托利多精密仪器有限公司;

动态热机械分析(DMA)仪:Q800,美国TA公司;

热重(TG)分析仪:TGA-2,瑞士梅特勒-托利多精密仪器有限公司;

1.3 试样制备

将rPP, rPE, β -NA在80℃真空干燥箱中干燥8 h。rPP和rPE的质量比为7/3, β -NA含量为rPP和rPE总质量的0%, 0.01%, 0.03%, 0.05%, 0.07%, 0.09%,按上述比例将 β -NA和rPP/rPE混合均匀,在挤出机中挤出,挤出机温度设置为185, 185, 190, 190, 195, 195, 195, 195℃,螺杆转速为100 r/min,喂料速度对应频率为2.5 Hz。造粒后置于80℃烘箱干燥8 h去除水分,随后用注塑机注射为标准样条,注塑机从料斗到机头各段温度为200, 205, 205, 200℃,注射压力为35.0 MPa,保压压力35.0 MPa,保压时间为5 s,模具温度为室温。将试样放于老化试验箱中130℃退火2 h,然后自然冷到室温。

1.4 测试与表征

1.4.1 力学性能测试

缺口冲击强度按照GB/T 1043.1–2008测试;拉伸性能按照GB/T 1040.1–2006测试,拉伸速度为50 mm/min。每组至少测试5个样品,并记录平均值。

1.4.2 动态流变性能测试

使用旋转流变仪测试共混物的动态流变性能,测试温度为190℃,扫描频率为0.1~100 Hz,平行板间距为1 mm。

1.4.3 DSC测试

由室温升至200℃,保温5 min消除热历史,随后再降温至25℃,升降温速率为10℃/min,在氮气氛围中测试,并记录样品的结晶曲线、熔融曲线。

结晶度可通过式(1)计算。

$$X_c = \frac{\Delta H_f}{(w \times \Delta H_f^0)} \times 100\% \quad (1)$$

式中: X_c 和 w 分别是rPP或rPE的结晶度和质量分数; ΔH_f 是DSC中测量的rPP或rPE熔融焓; ΔH_f^0 是PP或PE 100%结晶的熔融焓,PE、 α -PP和 β -PP的 ΔH_f^0 分别为293,177.0 J/g^[12]和168.5 J/g^[12]。

1.4.4 动态力学性能测试

采用DMA仪测试共混物试验的动态力学性能,测试模式为单悬臂,试样尺寸为30 mm×10 mm×3.5 mm,测试频率设置1 Hz,温度范围为-70~120 °C,升温速率为3 °C/min。

1.4.5 TG分析

称取5~8 mg烘干水分的样品进行测试。测试条件为氮气氛围,气体流速为50 mL/min,温度范围25~600 °C,升温速率10 °C/min。

1.4.6 WAXD测试

入射波长 $\lambda=0.154\ 08\ \text{nm}$,扫描范围为5°~40°,扫描速度为0.02°/s,工作电压40 kv,电流100 mA,制样规格为10 mm×10 mm×2 mm。rPP,rPE的晶粒尺寸可以通过Scherrer公式[式(2)]计算。

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2)$$

式中: k 为常数,取0.89; λ 为波长,取0.154 nm; β 为半峰宽; θ 为入射角; D 为晶粒尺寸。

1.4.7 SEM测试

冲击断面喷金处理后放入SEM观测台中进行测试。

2 结果与讨论

2.1 力学性能分析

图1是不同 β -NA含量下退火前后rPP/rPE/ β -NA共混物的拉伸强度。由图1可以看出, β -NA的含量对退火前后rPP/rPE/ β -NA共混物的拉伸强度影响很小。退火后的共混物比未退火的共混物拉伸强

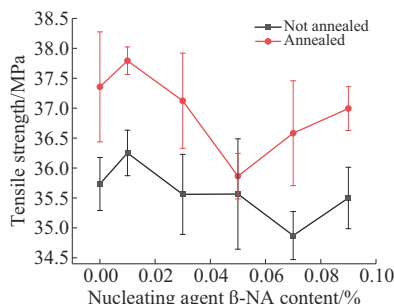


图1 不同 β -NA含量下退火前后rPP/rPE/ β -NA共混物的拉伸强度

Fig. 1 Tensile strength of rPP/rPE/ β -NA blends before and after annealing at different β -NA contents

度略有增加,是因为退火后PE和 β -PP结晶更加完善,晶体缺陷减少。

图2是不同 β -NA含量下退火前后rPP/rPE/ β -NA共混物的断裂伸长率。由图2可以看出,随着 β -NA成核剂用量的增加,rPP/rPE/ β -NA共混物的断裂伸长率先增加后降低, β -NA含量为0.05%的rPP/rPE/ β -NA (rPP/rPE/0.05% β -NA)共混物的断裂伸长率最大,为635.08%,较rPP/rPE的断裂伸长率(295.10%)增加了115.21%,退火后的rPP/rPE/0.05% β -NA共混物断裂伸长率从退火前的635.08%降至332.72%,但较rPP/rPE增长了12.75%。断裂伸长率也与韧性有关,rPP/rPE/ β -NA共混物断裂伸长率增加说明 β -NA诱导PP形成了 β 晶,使延展性增加,而退火后rPP/rPE/ β -NA共混物断裂伸长率降低的原因之一是 β -PP和PE结晶度增加。拉伸和冲击速度不一样,冲击速度更快,共混物来不及响应,拉伸则相反,拉伸过程中微孔形成微裂纹是断裂伸长率降低的另一个原因。

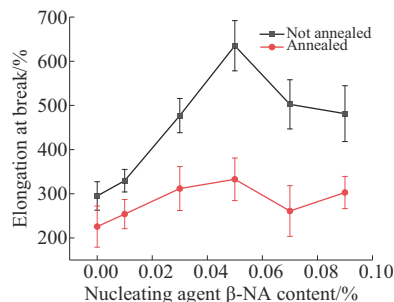


图2 不同 β -NA含量下退火前后rPP/rPE/ β -NA共混物的断裂伸长率

Fig. 2 Elongation at break of rPP/rPE/ β -NA blends before and after annealing at different β -NA contents

图3是不同 β -NA含量下退火前后rPP/rPE/ β -NA共混物的缺口冲击强度。由图3看出,随着 β -NA含量的增加,退火前后rPP/rPE/ β -NA共混物的缺口冲击强度均呈现先增加后降低的趋势,rPP/rPE/

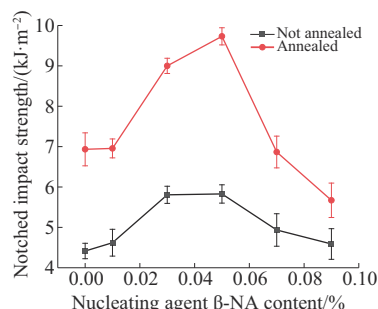


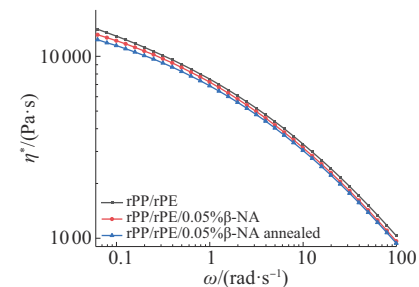
图3 不同 β -NA含量下退火前后rPP/rPE/ β -NA共混物的缺口冲击强度

Fig. 3 Notched impact strength of rPP/rPE/ β -NA blends before and after annealing at different β -NA contents

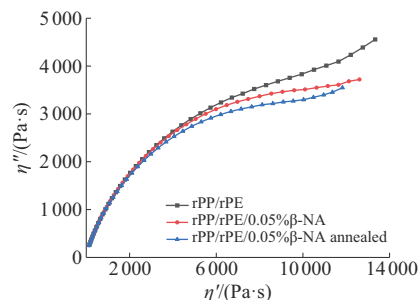
0.05% β -NA共混物的缺口冲击强度最大,退火前rPP/rPE/0.05% β -NA共混物和退火后rPP/rPE/0.05% β -NA共混物的缺口冲击强度分别从rPP/rPE共混物的4.42 kJ/m²增长到5.80 kJ/m²和9.73 kJ/m²,分别提高了31.22%和120.14%。加入 β -NA诱导PP形成的 β -PP具有良好的冲击性能,退火后 β -PP的晶体结构更加完善,缺口冲击强度进一步提高。

2.2 流变性能分析

图4是未加 β -NA的rPP/rPE和退火前后的rPP/rPE/0.05% β -NA共混物复数黏度曲线和Cole-Cole曲线。由图4a可以看出,退火前后的rPP/rPE/0.05% β -NA共混物复数黏度均比rPP/rPE的低,这可能是因为 β -NA起到润滑剂的作用使复数黏度降低,退火后分子链可能出现解缠结,退火还可能会出现断链,使分子量降低,黏度降低^[13],流动性变强,有利于加工。由图4b可以看出,曲线中的半圆弧直径与相对分子质量有关,rPP/rPE/0.05% β -NA共混物和退火后rPP/rPE/0.05% β -NA共混物比rPP/rPE共混物的半圆弧直径小并且拖尾程度较轻, β -NA起到润滑剂的作用同时可能会降低共混物的分子量,退火后的共混物可能会发生断链,共混物圆弧半径进一步减小。



(a) Complex viscosity (η^*) (ω is angle frequency)



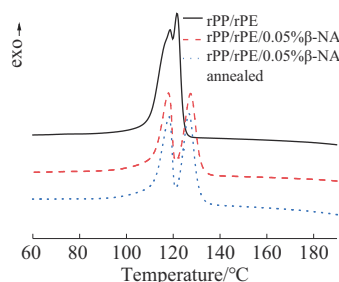
(b) Cole-Cole curve (η' is real part; η'' is imaginary part)

图4 rPP/rPE, rPP/rPE/0.05% β -NA和退火后rPP/rPE/0.05% β -NA共混物的流变曲线

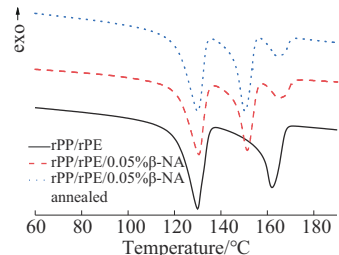
Fig. 4 Rheological curves of rPP/rPE, rPP/rPE/0.05% β -NA, and annealed rPP/rPE/0.05% β -NA blends

2.3 熔融和结晶行为分析

图5是未加 β -NA的rPP/rPE和退火前后的rPP/rPE/0.05% β -NA共混物的结晶曲线和熔融曲线。图5a中较低温度的峰是PE的结晶峰,对应的温度是PE结晶温度 $T_{c(PE)}$;高温峰是PP结晶峰,对应的温度为PP结晶温度 $T_{c(PP)}$ 。加入 β -NA后,共混物从rPP/rPE两个部分重叠的结晶峰变成两个独立的结晶峰, $T_{c(PP)}$ 均向高温移动, $T_{c(PE)}$ 略有下降,退火处理后 $T_{c(PP)}$, $T_{c(PE)}$ 基本不变,说明 β -NA促进了PP结晶,但可能抑制PE结晶,退火处理对PP和PE的结晶速率基本无影响。



(a) Crystallization curve



(b) Melting curve

图5 rPP/rPE, rPP/rPE/0.05% β -NA和退火后rPP/rPE/0.05% β -NA共混物的DSC曲线

Fig. 5 DSC curves of rPP/rPE, rPP/rPE/0.05% β -NA, and annealed rPP/rPE/0.05% β -NA blends

图5b中130 °C和160 °C左右处的峰分别为PE和 α -PP熔融峰,对应的温度为PE熔融温度 $T_{m(PE)}$ 和 α -PP熔融温度 $T_{m(\alpha-PP)}$;rPP/rPE/0.05% β -NA共混物和退火后共混物在150 °C左右出现新的熔融峰,这是 β -PP熔融峰^[14],对应的温度为 β -PP熔融温度 $T_{m(\beta-PP)}$,这说明 β -NA诱导PP出现了 β 晶。

表1列出3种共混物的DSC数据。从表1看出,rPP/rPE/0.05% β -NA和退火后共混物的 $T_{m(\alpha-PP)}$ 增加,说明 β -NA可能促进了 α -PP结晶,退火后的 $T_{m(\beta-PP)}$ 略有降低,PE结晶度和 β -PP结晶度增加, $T_{m(PE)}$ 和 α -PP的结晶度基本保持不变,这可能因为 β -PP熔融温度较低,退火后部分链段结构破坏,链段发生重排,该温度下退火提高了PE和 β -PP的结晶度。

表1 各共混物的DSC数据

Tab. 1 DSC data of each blends

Blends	$T_c/^\circ\text{C}$	$T_m/^\circ\text{C}$	$X_{c(\text{PE})}/\%$	$X_{c(\beta\text{-PP})}/\%$	$X_{c(\alpha\text{-PP})}/\%$
rPP/rPE	118.60 121.66	129.94 161.96	54.37	—	35.43
rPP/rPE/0.05% β -NA	117.68 127.49	130.06 151.36 164.83	45.00	27.63	7.74
rPP/rPE/0.05% β -NA annealed	118.20 126.87	130.13 150.61 165.08	48.37	30.70	7.69

Note: T_c is crystallization temperature; T_m is melting temperature; $X_{c(\text{PE})}$, $X_{c(\beta\text{-PP})}$, $X_{c(\alpha\text{-PP})}$ is crystallinity of PE, β -PP and α -PP respectively.

2.4 动态力学性能分析

图6是未加 β -NA的rPP/rPE和退火前后的rPP/rPE/0.05% β -NA共混物的损耗模量(E'')曲线和损耗角正切($\tan\delta$)曲线。由图6a可以看出, rPP/rPE/0.05% β -NA共混物和退火后的共混物在 -20°C 以下、 $20\sim 60^\circ\text{C}$ 的 E'' 均小于rPP/rPE共混物的 E'' ,这说明 β -NA起到了润滑剂的作用^[13], PP链段运动摩擦力减小,消耗的能量减少。rPP/rPE/0.05% β -NA和退火后共混物在 $-20\sim 20^\circ\text{C}$ 时 E'' 峰面积和 E'' 最大值高于rPP/rPE共混物,这是由于 β 晶的特殊结构^[14],可能导致 $-20\sim 20^\circ\text{C}$ 消耗的能量变多,退火处理使PP非晶链段的运动增加,消耗的能量也随之增多。

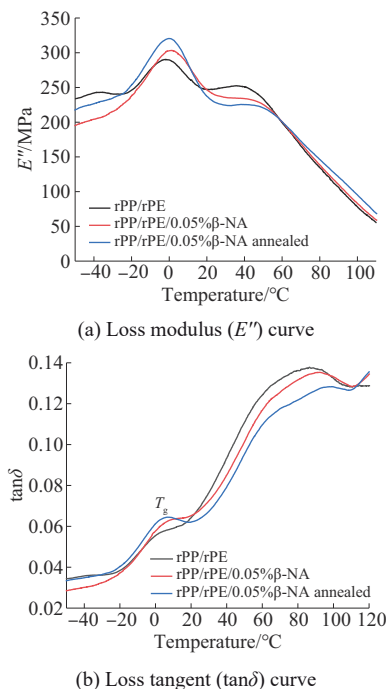


图6 rPP/rPE, rPP/rPE/0.05% β -NA和退火后rPP/rPE/0.05% β -NA共混物的DMA曲线

Fig. 6 DMA curves of rPP/rPE, rPP/rPE/0.05% β -NA, and annealed rPP/rPE/0.05% β -NA blends

由图6b看出, $\tan\delta$ 曲线低温处的峰是PP的玻璃化转变温度(T_g)。表2为各组共混物的 T_g 以及 T_g 对应的 $\tan\delta$ 。由表2看出, 相比rPP/rPE, rPP/rPE/0.05% β -NA共混物 T_g 升高, 这与 β -PP特殊结构有关^[12], 退火后共混物的 T_g 降低可能是因为退火使PP非晶区链段活动性变强, 非晶链段发生重排。 T_g 对应峰的面积可以代表冲击韧性的大小, rPP/rPE/0.05% β -NA共混物峰面积增加, 退火后峰面积进一步增大, 这与退火后缺口冲击强度增加保持一致。

表2 各共混物的 T_g 及 T_g 对应的 $\tan\delta$ Tab. 2 T_g and $\tan\delta$ value corresponding to T_g of each blends

Blends	$T_g/^\circ\text{C}$	$\tan\delta(T_g)$
rPP/rPE	-1.48	0.058
rPP/rPE/0.05% β -NA	1.31	0.063
rPP/rPE/0.05% β -NA annealed	-1.31	0.064

Note: T_g is glass transition temperature; $\tan\delta(T_g)$ is the $\tan\delta$ value corresponding to T_g .

2.5 热稳定性分析

图7是未加 β -NA的rPP/rPE和退火前后rPP/rPE/0.05% β -NA共混物的TG与DTG曲线。表3为相应的TG和DTG数据。由图7和表3可以看出, 退火前后rPP/rPE/0.05% β -NA共混物均比rPP/rPE共混物的初始分解温度($T_{5\%}$)低, rPP/rPE/0.05% β -NA和退火处理后的共混物的 $T_{5\%}$ 从rPP/rPE共混物的

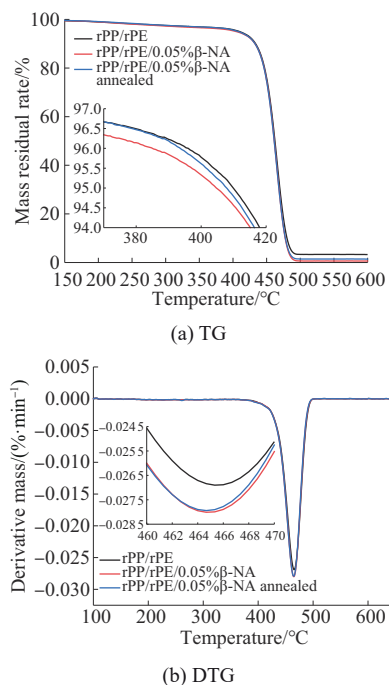


图7 rPP/rPE, rPP/rPE/0.05% β -NA和退火后rPP/rPE/0.05% β -NA共混物的TG与DTG曲线

Fig. 7 TG and DTG curves of rPP/rPE, rPP/rPE/0.05% β -NA, and annealed rPP/rPE/0.05% β -NA blends

表3 各共混物的TG与DTG数据
Tab. 3 TG and DTG datas of each blends

Samples	$T_{5\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\max}/^{\circ}\text{C}$	$V_{\max}/(\% \cdot \text{min}^{-1})$	Carbon residual rate/%
rPP/rPE	409.8	465.5	0.026 8	3.27
rPP/rPE/0.05% β -NA	404.7	465.0	0.028 1	0.59
rPP/rPE/0.05% β -NA annealed	407.2	465.7	0.027 7	1.41

Note: $T_{5\%}$ is initial decomposition temperature; $T_{\max}$ is maximum decomposition temperature; $V_{\max}$ is maximum decomposition rate.

409.8 $^{\circ}\text{C}$ 降到404.7 $^{\circ}\text{C}$ 和407.2 $^{\circ}\text{C}$ 。从表3还可以看出,退火前rPP/rPE/0.05% β -NA共混物的最大分解速率温度($T_{\max}$)比rPP/rPE共混物的低,rPP/rPE/0.05% β -NA共混物的 $T_{\max}$ 和残炭率从rPP/rPE共混物465.5 $^{\circ}\text{C}$ 和3.27%降低至465.0 $^{\circ}\text{C}$ 和0.59%,最大分解速率($V_{\max}$)从0.026 8%/min增加至0.028 1%/min;共混物退火后 $T_{5\%}$, $T_{\max}$ 和残炭率增加到407.2 $^{\circ}\text{C}$,465.7 $^{\circ}\text{C}$ 和1.41%, $V_{\max}$ 降低到0.027 7%/min。Li等^[7]证明TMB-5成核剂在300 $^{\circ}\text{C}$ 以上降解, β -NA诱导PP形成的 β 晶稳定性与成核剂有关, $T_{5\%}$ 和 $T_{\max}$ 降低可能是因为 β -NA诱导PP形成的 β 晶没有 α 晶稳定,共混物的热稳定变差,退火后晶体缺陷减少,晶体结构更加完善,热稳定性有所增加。

2.6 WAXD分析

WAXD可以用于分析共混物内部晶体组成,可以通过峰的尖锐程度判断结晶度大小。图8是未加 β -NA的rPP/rPE和退火前后rPP/rPE/0.05% β -NA共混物的WAXD谱图。图8中,21.2 $^{\circ}$,23.8 $^{\circ}$ 对应PE的(110),(200)晶面特征峰,14.08 $^{\circ}$,16.81 $^{\circ}$,18.5 $^{\circ}$,25.46 $^{\circ}$ 对应于 α -PP的(110),(040),(130),(060)晶面特征峰,15.86 $^{\circ}$ 对应 β -PP的(300)晶面特征峰^[15]。可以看出rPP/rPE/0.05% β -NA共混物在15.86 $^{\circ}$ 出现 β -PP(300)晶面的特征峰,PE在21.2 $^{\circ}$,23.8 $^{\circ}$ 的峰强减弱,说明 β -NA诱导PP出现 β 晶,可能抑制PE结晶;共混物

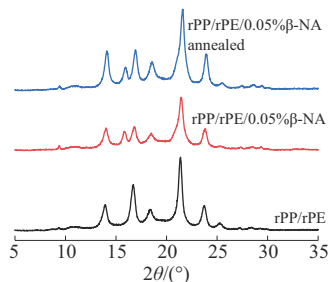


图8 rPP/rPE,rPP/rPE/0.05% β -NA和退火后rPP/rPE/0.05% β -NA共混物的WAXD谱图

Fig. 8 WAXD spectrum of rPP/rPE, rPP/rPE/0.05% β -NA, and annealed rPP/rPE/0.05% β -NA blends

退火后的特征峰的位置没有变化说明没有出现新的峰,PE和 β -PP的特征峰变尖锐,说明退火可以提高结晶度,这与DSC共混物退火后PE和 β -PP结晶度增加一致。

2.7 SEM分析

图9是未加 β -NA的rPP/rPE和退火前后rPP/rPE/0.05% β -NA共混物的微观形貌SEM照片。图9a、图9b、图9c均有白色团聚的颗粒,当rPP/rPE中rPP质量分数大于50%时,rPP/rPE共混物呈现海岛结构,rPE分散在rPP中,rPP为暗,rPE为亮,但其中少量的白色颗粒也可能是废料中的填料。由图9a可以看出,共混物断面相对光滑,是典型的脆性断裂,这与rPP/rPE缺口冲击强度较低结果相一致。由图9b可以看出,共混物断面较图9a变得粗糙,这与 β -NA诱导形成的 β -PP有关,这与rPP/rPE/0.05% β -NA共混物缺口冲击强度相比rPP/rPE增加结果保持一致。由图9c可以看出,退火后的共混物断面较图9b更加粗糙,说明退火后的共混物为韧性断裂。共混物在外力作用下,可能会出现空洞或空隙,断裂过程中孔洞被拉长^[16],冲击消耗的能量变多,这也是除了 β -PP晶含量增加外缺口冲击强度提升的另一个原因。

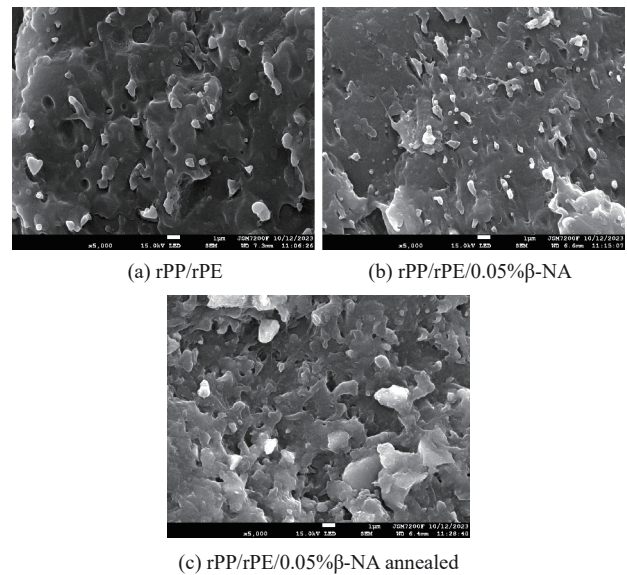


图9 rPP/rPE,rPP/rPE/0.05% β -NA和退火后rPP/rPE/0.05% β -NA共混物的微观形貌

Fig. 9 Microscopic morphology of rPP/rPE, rPP/rPE/0.05% β -NA, and annealed rPP/rPE/0.05% β -NA blends

3 结论

(1)加入质量分数为0.05%的 β -NA后,rPP/rPE/0.05% β -NA共混物的缺口冲击强度和断裂伸长率

最高;流变测试结果表明,共混物复数黏度降低,Cole-Cole曲线拖尾程度减轻, β -NA起到了润滑剂的作用;DSC和WAXD测试结果表明, β -NA诱导PP生成了 β -PP,可能抑制PE结晶;TG测试结果表明, β -NA降低了共混物热稳定性,这归因于 β -NA诱导生成的 β 晶没有 α 晶稳定;SEM测试结果表明,冲击断面变得粗糙,这也归因于 β -NA诱导PP生成 β -PP。

(2)退火后共混物的缺口冲击强度得到进一步提升,这归因于退火使晶体缺陷减少。同时,退火使共混物的复数黏度降低,Cole-Cole曲线拖尾程度进一步减轻,这归因于退火可能出现的分子链解缠结和断链;退火后使共混物中的 β -PP和PE结晶度增加, T_g 向低温移动,PP非晶链段的运动能力增强;退火能在一定程度上提高共混物热稳定性;SEM测试结果表明,共混物退火后冲击断面变粗糙,有孔洞出现,能量耗散增多。

(3) β -NA和退火相结合,可以使rPP/rPE/0.05% β -NA共混物晶体结构更加完善,也可使共混物的结晶度增加,这或许能为聚烯烃废料的回收提供一种新思路。

参考文献

- [1] 邵凡,王菁,赵可昕,等.废塑料催化热解催化剂的进展[J].塑料,2023,52(6):88-94.
SHAO Fan, WANG Jing, ZHAO Kexin, et al. Progress in catalytic pyrolysis of polystyrene plastic[J]. Plastics, 2023, 52(6):88-94.
- [2] 戴铁军,肖庆丰.塑料包装废弃物的物质代谢分析[J].生态经济,2017,33(1):97-101.
DAI Tiejun, XIAO Qingfeng. Metabolism analysis of plastic packaging waste[J]. Ecological Economy, 2017, 33(1):97-101.
- [3] WANG C, ZHAO L F, LIM M K, et al. Structure of the global plastic waste trade network and the impact of China's import Ban[J]. Resources, Conservation and Recycling, 2020, 153. DOI:10.1016/j.resconrec.2019.104591.
- [4] 李妹妹,程鹏飞,刘小燕,等. HDPE增韧改性PP及增韧机理研究[J].塑料工业,2023,51(1):54-60.
LI Shushu, CHENG Pengfei, LIU Xiaoyan, et al. HDPE toughened modification PP and its toughening mechanism research[J]. China Plastic Industry, 2023, 51(1):54-60.
- [5] 司芳芳,黄颖为.云母粉及高密度聚乙烯对废旧聚丙烯塑料的改性研究[J].中国塑料,2017,31(8):112-116.
SI Fangfang, HUANG Yingwei. Study on modification of waste polypropylene with mica powder and PE-HD[J]. China Plastics, 2017, 31(8):112-116.
- [6] ZHANG H F, LIU J X, ZHANG X, et al. Design of electret polypropylene melt blown air filtration material containing nucleating agent for effective PM2.5 capture[J]. Rsc Advances, 2018, 8(15):7 932-7 941.
- [7] LI Y J, LIU H Y, HUANG X L, et al. Investigation on the roles of β -nucleating agents in crystallization and polymorphic behavior of isotactic polypropylene[J]. Polymer Science Series A, 2020, 62(5): 470-480.
- [8] 许文杰,吴波,陈俊,等.聚丙烯酰胺类 β 成核剂研究进展[J].塑料助剂,2023(3):38-48,77.
XU Wenjie, WU Bo, CHEN Jun, et al. Research progress of amide β nucleating agents for isotactic polypropylene[J]. Plastic Additives, 2023(3):38-48, 77.
- [9] MI D S, LIU H, ZHANG L, et al. The changes of microstructure and physical properties of isotactic polypropylene/ β nucleation agent/polyolefin elastomer induced by annealing following processing[J]. Journal of Macromolecular Science Part B, 2015, 54(11): 1 376-1 390.
- [10] WU H Y, LI X X, CHEN J W, et al. Reinforcement and toughening of polypropylene/organic montmorillonite nanocomposite using β -nucleating agent and annealing[J]. Composites Part B, 2013, 44(1):439-445.
- [11] WANG W H, ZHAO G Q, WU X H, et al. The effect of high temperature annealing process on crystallization process of polypropylene, mechanical properties, and surface quality of plastic parts[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2015, 132(46):1-12.
- [12] HAN L, LI X X, LI Y L, et al. Influence of annealing on microstructure and physical properties of isotactic polypropylene/calcium carbonate composites with β -phase nucleating agent[J]. Materials Science & Engineering A, 2010, 527(13-14):3 176-3 185.
- [13] SPICKER C, RUDOLPH N, KUHNERT I, et al. The use of rheological behavior to monitor the processing and service life properties of recycled polypropylene[J]. Food Packaging and Shelf Life, 2019, 19(1):174-183.
- [14] 丁茜,章自寿,麦堪成. α 和 β -成核作用硅灰石对聚丙烯结晶行为的共同作用[J].高分子材料科学与工程,2020,36(5):92-97.
DING Qian, ZHANG Zishou, MAI Kancheng. Combined effect of compound wollastonite with α and β -nucleating effect on crystallization of polypropylene[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2020, 36(5):92-97.
- [15] FU J X, LI X P, ZHOU M, et al. The α -, β -, and γ -polymorphs of polypropylene-polyethylene random copolymer modified by two kinds of β -nucleating agent[J]. Polymer Bulletin, 2019, 20(76): 865-881.
- [16] RAVI S, TAKAHASHI K. Toughening mechanisms in annealed high density polyethylene under impact[J]. Polymer Engineering & Science, 2022, 42(11):2 146-2 155.