

文章编号:1673-9981(2010)04-0699-06

回收 PET 的扩链增韧工程塑料化改性

袁飞虎, 蔡炳松, 刘述梅, 赵建青

(华南理工大学材料科学与工程学院, 广东 广州 510641)

摘要:采用聚烯烃接枝物对回收 PET(*r*-PET)进行增韧改性,以滑石粉、硬脂酸钠、Surlyn8920 为成核剂改善 *r*-PET 的结晶性能,ADR4370S,PMDA 为扩链剂提高 *r*-PET 的分子量,考察不同配方,不同加工工艺对 *r*-PET 性能的影响,比较得出一种综合改善 *r*-PET 性能的方法.结果表明,先用 0.5% 的 ADR4370S 对 *r*-PET 进行反应性扩链挤出,扩链后的 *r*-PET 与 10% 的 POE-g-MAH 增韧剂及滑石粉、硬脂酸钠和 Surlyn8920(0.5%/0.25%/1.0%)复合成核剂二次共混挤出,制得的改性 *r*-PET 冲击强度提高近 1 倍,弯曲强度只稍微降低,获得了一种综合力学性能优良的改性 *r*-PET.

关键词:回收 PET; 增韧; POE-g-GMA; 工程化
中图分类号: TH145.4 **文献标识码:** A

聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)作为饮料食品包装材料的应用以来,每年以 10% 的速度迅速增长,而一次性 PET 包装瓶使用后大多随意抛弃,造成了严重的环境污染,其回收再利用成为当前国际社会日益关注的重要课题.废弃 PET 瓶的回收率已在逐年提高,但大部分是“降级利用”,用来生产低档纤维、薄膜和非食用包装瓶等;而“升级”用作高性能工程塑料所占比例很低.回收 PET 瓶片料由于重新加工过程中会发生一系列降解,特性粘度大幅降低,流动稳定性、成型品冲击性差等,直接应用很难满足要求.本文以苯乙烯-甲基丙烯酸缩水甘油酯低聚物(ADR4370S)、均苯四甲酸二酐(PMDA)^[1-3]为扩链剂,采取不同聚烯烃接枝物增韧,并配以滑石粉^[4]、硬脂酸钠、Surlyn8920^[5](乙烯-甲基丙烯酸钠离子聚合物)成核剂对 *r*-PET 进行工程塑料化改性,使 *r*-PET 大部分性能达到新料水平.

1 实验部分

1.1 原料与试剂

回收 PET 瓶片料(*r*-PET),广州万绿达有限公

司;均聚聚丙烯(PP)、交替共聚聚丙烯(RPP)、嵌段共聚聚丙烯(BPP)、线性低密度聚乙烯^[6](LLDPE)和乙烯辛烯共聚物(POE)等的马来酸酐(MAH)或者甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)接枝物,均为实验室自制;苯乙烯-甲基丙烯酸缩水甘油酯低聚物(ADR4370S),德国巴斯夫公司,工业级;均苯四甲酸二酐(PMDA),上海晶纯试剂有限公司,分析纯.

1.2 仪器与设备

SHJ-20 双螺杆挤出机,南京杰恩特有限公司;JPH50 型单螺杆注射机,广东泓利机器有限公司;ZwickZ010 型拉伸实验机;Zwick5113 型冲击实验机,德国 Zwick/Roell 公司;Instron5500R 型弯曲实验机,美国 Instron 公司;JSM-6380 型扫描电子显微镜(SEM),日本电子株式会社.

1.3 试样制备及测试方法

r-PET 在 130 °C 下鼓风干燥 5 h,聚烯烃接枝物 80 °C 下鼓风干燥 2 h,然后按配比混合均匀在挤出机上共混造粒,挤出温度为 240~260 °C.将共混粒料 130 °C 干燥 3 h,在注塑机上制得标准测试试样,注塑温度为 240~260 °C.将冲击试样的冲击断面喷金,采用 SEM 观察其形貌.

收稿日期:2010-10-20

作者简介:袁飞虎(1987—),男,江西九江人,硕士研究生.

拉伸性能按 GB/T1040—2006 测试,弯曲性能按 GB/T9341—2000 测试,冲击性能按 GB/T1843—1996 测试。

2 结果与讨论

2.1 成核剂改善 *r*-PET 的力学性能

PET 是一种半结晶性高聚物,成核剂改性不仅能提高 PET 的结晶速度,使加工周期缩短,而且大量的晶核导致结晶结构细化,抑制脆性大晶体的生

成,也可改善机械性能。譬如滑石粉的加入能明显提高 PET 的拉伸强度,不同烷基长度的脂肪族羧酸钠盐均对 PET 具有结晶促进作用,高分子成核剂在提高 PET 结晶速度的同时使 PET 部分力学性能提高,其中 Surlyn8920 离聚物在商品聚合物中得到广泛应用。本文采用滑石粉、硬脂酸钠、Surlyn8920 三种对 PET 新材料具有很好成核作用的成核剂改性 *r*-PET。改变各成核剂的用量,考察它们对 *r*-PET 力学性能的影响,结果列于表 1。

表 1 成核剂对 *r*-PET 力学性能的影响

项目	配方								
	0号	C1号	C2号	C3号	C4号	C5号	C6号	C7号	C9号
滑石粉/%	0	0.5	1	0	0	0	0	0	0.5
硬脂酸钠/%	0	0	0	0.125	0.25	0.5	0	0	0.25
Surlyn8920/%	0	0	0	0	0	0	1	2	1
缺口冲击强度/(kJ·m ⁻²)	2.7	2.7	2.6	2.5	2.5	1.8	2.8	3.0	2.7
拉伸强度/MPa	59.6	61.0	61.3	61.5	63.0	50.1	63.1	64.3	67.2
弯曲强度/MPa	96.0	98.1	98.4	100.1	102.5	70.2	102.0	101.6	102.7
弯曲模量/MPa	2611	2700	2708	2650	2894	2700	2690	2690	2719

从表中可以看到,各种用量的滑石粉对 *r*-PET 各力学性能影响较小,这可能是因为 *r*-PET 本身带有杂质起了异向成核作用,影响了滑石粉异相成核作用的发挥。硬脂酸钠则有一定的增强作用,用量为 0.25% 拉伸强度增加 6%,用量增至 0.5% 时,拉伸强度与冲击强度均降低。1% 的 Surlyn8920 能同时明显地提高 *r*-PET 各方面的力学性能,与 0.25% 硬脂酸钠、0.5% 滑石粉(C9号)结合使用后,在保持原有缺口冲击强度的前提下,拉伸强度提高了 13%,两种复合使用效果较好。

2.2 接枝聚烯烃对 *r*-PET 的韧性改性

经过成核剂改性后 *r*-PET 缺口冲击强度在 2.7 kJ/m² 左右,韧性差。各种接枝聚烯烃本身韧性高,其功能基团趋向于排列在聚烯烃基质的表面,具有一定的扩链作用。本文首先采用质量分数(以下均同)为 25% 的 PP, RPP, BPP, LLDPE 和 POE 的 MAH 或者 GMA 接枝物改性 *r*-PET,所得各 *r*-PET 共混物的力学性能结果列于表 2。

表 2 接枝聚烯烃改性 *r*-PET 共混物的力学性能

配方编号	增韧剂	缺口冲击强度/(kJ·m ⁻²)	拉伸强度/MPa	弯曲强度/MPa	弯曲模量/MPa
0号	—	2.7	59.6	96.1	2611
1号	PP-g-MAH	2.9	45.9	76.8	2237
2号	PP-g-GMA	3.1	58.5	77.5	2243
3号	RPP-g-MAH	3.2	43.3	63.2	1880

(续上表)

配方编号	增韧剂	缺口冲击强度/(kJ·m ⁻²)	拉伸强度/MPa	弯曲强度/MPa	弯曲模量/MPa
4号	RPP-g-GMA	3.9	53.7	67.6	1939
5号	BPP-g-MAH	4.3	45.0	68.4	1904
6号	BPP-g-GMA	5.4	49.0	70.7	1956
7号	LLDPE-g-MAH	4.5	44.3	55.0	1777
8号	LLDPE-g-GMA	6.1	47.8	65.3	1856
9号	POE-g-MAH	9.9	30.6	42.5	1169
10号	POE-g-GMA	31.3	30.9	42.8	1237

由表1可知,9号和10号配方缺口冲击强度明显高于其它配方,说明POE接枝物增韧改性效果优于其他接枝物。同时通过比较可以看到对于同一种聚烯烃,接枝GMA效果优于接枝MAH,可能是因为GMA带有环氧官能团,与MAH上的酸酐官能团相比与 r -PET中的羧基和羟基反应活性更大,生成更多的POE-co-PET嵌段共聚物,其生成量越多越有利于减少POE的粒子尺寸,较小的橡胶相粒径和较小的粒子间距能促进基体的剪切屈服而提高PET的缺口冲击强度。继续考察各个配方力学性能发现,随着改性 r -PET冲击强度的增加,拉伸强度,弯曲强度及弯曲模量则呈下降趋势,POE-g-GMA虽然使 r -PET的缺口冲击强度增加10.6倍,但拉伸强度和弯曲强度却下降48.2%和49.8%,刚性无

法满足使用要求。

2.3 扩链剂对增韧 r -PET性能的影响

从上面可知POE接枝物用量25%时可以较大幅度地增加 r -PET的冲击强度,但刚性下降程度太高。低分子量扩链剂活性高,反应能力强,与接枝物复合可以获得较好的综合性能。ADR4370S是一种苯乙烯-甲基丙烯酸缩水甘油酯低聚物,带有多个活性环氧基团,可与PET链中的羧基与羟基反应而获得增大的分子量。PMDA分子结构中含活泼的酸酐基团,可与端羟基发生化学反应,起到偶联作用使分子链变长,分子质量增大,从而增大体系特性黏度。以0.5%用量的扩链剂与10%的POE接枝物改性 r -PET,各性能结果如列于表3。

表3 扩链剂对增韧 r -PET力学性能的影响

配方	POE-g-GMA/%	POE-g-MAH/%	ADR4370S/%	PMDA/%	缺口冲击强度/(kJ·m ⁻²)	拉伸强度/MPa	弯曲强度/MPa	弯曲模量/MPa
11号	10	0	0	0	5.3	49.7	70.6	2036
Z1号	10	0	0.5	0	6.0	49.5	68.2	1979
Z2号	10	0	0	0.5	4.2	43.1	69.1	1997
12号	0	10	0	0	4.6	48.5	69.6	2003
Z3号	0	10	0.5	0	5.6	47.2	65.2	1910
Z4号	0	10	0	0.5	5.0	48.2	68.7	2004

从表中可以看到,PMDA的加入导致POE-g-GMA增韧的 r -PET各项力学性能均降低,而POE-g-MAH增韧改性物中加入PMDA后除了冲击性能稍微增加外,其拉伸及弯曲强度均降低,表明POE-g-GMA与PMDA扩链剂不合适共用,这可

能是在共混过程中POE-g-GMA分子链的环氧基团优先与PMDA的酸酐基团反应,降低了POE-g-GMA与 r -PET端基反应的机会,减小了POE-g-GMA和 r -PET的相容性,使 r -PET/POE-g-GMA共混物的各项力学性能降低。

采用扩链剂 ADR4370S 时, Z1 号和 Z3 号冲击强度增加的同时其他各项力学性能仅略有降低, 表明扩链剂 ADR4370S 的加入对 POE 增韧改性 *r*-PET 有利. 产生这种现象的主要原因是, ADR4370S 加入到增韧 *r*-PET 配方中, 提高 *r*-PET 连续相的分子量, 从而提高了共混物的缺口冲击强度. 同时相对于前面讨论接枝聚烯烃为质量分数 25% 的 POE-g-GMA 增韧效果要远远优于 POE-g-MAH, 而添加 10% 含量 POE-g-GMA 和 POE-g-MAH 效果相差不是很大, 且当加入扩链剂 ADR4370S 时发现, Z3 号相对 12 号缺口冲击强度提高了 21.7%, 而 Z1 号相对 11 号配方, 缺口冲击强度只提高了 13.2%, 说明采用 ADR4370S 扩链剂对 POE-g-MAH 增韧促进效果更好, 这可能是扩链剂 ADR4370S 能同时跟 POE-g-MAH 和 *r*-PET 反应, 促进体系生成更多的 POE-co-*r*-PET 嵌段共聚物, 从而有利于 *r*-PET/POE-g-MAH 共混物缺口冲击强度的提高.

2.4 一次加工法和两次加工法对共混物力学性能的影响

先将 ADR4370S 扩链剂与 *r*-PET 共混反应挤出, 然后再添加 POE 接枝物共混, 采用两步加工法制备 *r*-PET/POE-g-MAH/ADR4370S 共混物, 另外与将所有物料一次加入所得共混物性能进行比较, 探讨加工方式对 *r*-PET 性能的影响. 固定 ADR4370S 用量为 0.5%, 改变 POE 接枝物用量分别为 5%, 10%, 15%, 20% 和 25%, 所得各共混物性能结果如图 1.

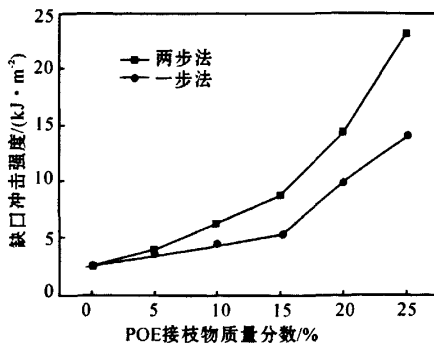


图1 加工方式对 *r*-PET/POE-g-MAH/ADR4370S 缺口冲击强度的影响

从图中可以看到, 随 POE-g-MAH 用量增加, 各共混物冲击强度增大, 二次加工法增加程度更大,

POE-g-MAH 为 25% 时, 一次加工法共混物缺口冲击强度仅为 14.3 kJ/m², 二次加工法共混物缺口冲击强度为 23.3 kJ/m², 比 *r*-PET 缺口冲击强度 (2.7 kJ/m²) 增加了近 10 倍. 其原因可能是采用一次加工法时, ADR4370S 上的环氧基团同时与 POE-g-MAH 上的酸酐基团发生反应, 影响了 ADR4370S 对 *r*-PET 扩链改性, 降低特性粘度增加率, 同时影响了 POE-g-MAH 与 *r*-PET 反应增容.

2.5 *r*-PET 的工程塑料化

采用 ADR4370S 扩链剂、增韧剂及成核剂对 *r*-PET 共同进行改性. 先用扩链剂对 *r*-PET 进行反应挤出扩链, 然后再加入增韧剂、成核剂等即二次加工法, *r*-PET/POE-g-MAH/ADR4370S/滑石粉/硬脂酸钠/Surlyn8920 质量比为 90/10/0.5/0.5/0.25/1.0. 将该方法所得共混物的性能与纯 PET、未改性 *r*-PET 比较列于表 4. 从表中可以看出, 改性后 *r*-PET 的缺口冲击强度提高 1 倍, 拉伸强度、弯曲强度、弯曲模量分别为原来的 87.6%, 86.6% 和 87.2%, 而与纯 PET 料相比, 改性 *r*-PET 的拉伸强度、冲击强度均达到或略有提高, 仅弯曲性能不能达到, 该改性 *r*-PET 已能很好地满足大多数制件使用要求.

表4 *r*-PET 和改性 *r*-PET 的力学性能对比

配方	缺口冲击强度 (kJ·m ⁻²)	拉伸强度 /MPa	弯曲强度 /MPa	弯曲模量 /MPa
未改性 <i>r</i> -PET	2.7	59.6	96.1	2611
改性 <i>r</i> -PET	5.4	52.2	83.2	2276
纯 PET 料	4.3	53	114	2830

2.6 SEM 分析

POE 接枝物对 *r*-PET 良好的增韧作用可以通过其冲击断面的 SEM 照片看到. 未改性 *r*-PET, 25% POE-g-GMA/ADR4370S (二次法) 以及 25% POE-g-MAH/ADR4370S 采用一次法和二次法的冲击断面 SEM 照片如图 2. 从图可知未增韧 *r*-PET 断面平整, 呈现脆性断裂特征, 而添加 POE-g-GMA 增韧剂的 *r*-PET 分散相的粒径很小, 基体发生明显的剪切屈服, 在冲击过程中该剪切屈服能有效地吸收能量而提高共混物的缺口冲击强度. 对比图 2(c) 和图 2(d) 发现, 采用两步加工法改性 *r*-PET 分散相

粒径小于一步加工法,且有明显剪切屈服现象,说明
 二步加工法能更好改善两相之间的相容性,提高共

混物的冲击强度.

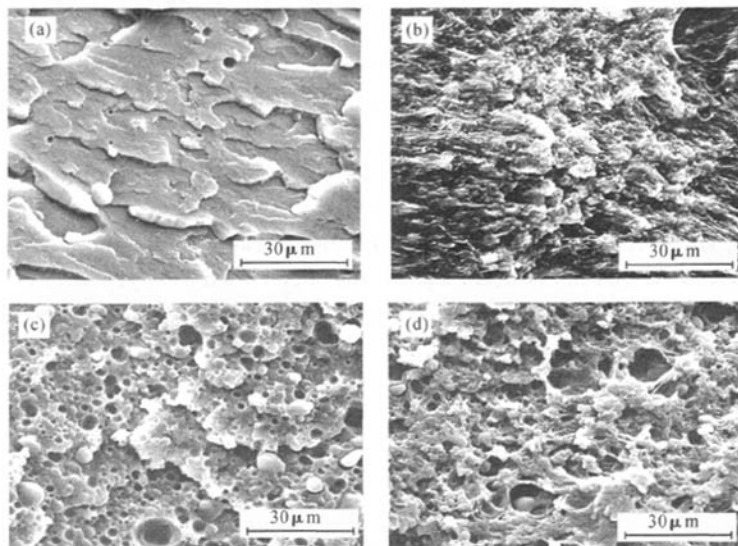


图2 接枝POE增韧 r -PET共混物的冲击断面形貌,3000 \times
 (a)未增韧 r -PET; (b)25%POE-g-GMA/ADR4370S(二步法);
 (c)25%POE-g-MAH/ADR4370S(一步法); (d)25%POE-g-MAH/ADR4370S(二步法)

3 结论

(1) 采用POE接枝物增韧剂有效地改善了 r -PET的韧性,POE-g-GMA增韧效果要明显优于POE-g-MAH,25%的POE-g-GMA使 r -PET的缺口冲击强度从2.7 kJ/m²提高到31.7 kJ/m².

(2) 采用ADR4370S扩链时,相比PMDA扩链剂对接枝聚烯烃增韧改性效果影响更小,说明ADR4370S扩链剂更适用于 r -PET的工程塑料化,同时滑石粉、硬脂酸钠和Surlyn8920组成的复合成核剂能有效的改善 r -PET的力学性能.

(3) SEM表征结果显示,两步加工法能有效改善POE-g-MAH在 r -PET基体中的分散状况,从而提高ADR4370S/POE-g-MAH/ r -PET共混物的缺口冲击强度.

(4) 用 r -PET/POE-g-MAH/ADR4370S/滑石粉/硬脂酸钠 Surlyn8920 (90/10/0.5/0.5/0.25/1.0)配方,通过两步加工法获得了冲击强度能提高1倍的改性 r -PET,同时又不过分降低其弯曲强

度,制得了良好的综合力学性能的改性 r -PET.

参考文献:

- [1] FIRAS A, FUGEN D. Recycled Poly(ethylene terephthalate) Chain extension by a reactive extrusion process [J]. Polymer Engineering and Science, 2004, 44(80): 1579-1587.
- [2] FUGEN D, RAHUL G, EDWARD K. Rheological characterisation of recycled poly(ethylene terephthalate) modified by reactive extrusion [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2008, 20(4): 397-402.
- [3] 刘峰,魏刚,闫光红. 均苯四甲酸二酐改性回收PET的研究[J]. 聚酯工业, 2008, 21(6): 25-28.
- [4] 盖希特 R. 塑料添加剂手册[M]. 北京: 中国石化出版社, 1992: 610-611.
- [5] 姜润喜,刘春生,汪进玉. PET高聚体共混体系的结晶与熔融行为研究[J]. 合成技术及应用, 1995, 10(3): 1-6
- [6] LEI Yong, WU Qinglin. Phase structure and properties of poly(ethylene terephthalate)/high-density polyethylene based on recycled materials [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2009, 113: 1710-1719.

Chain-extension and toughening of the recycled PET to the engineering plastic

YUAN Fei-hu, CAI Bing-song, LIU Shu-mei, ZHAO Jian-qing

(College of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China)

Abstract: Polyolefin graft copolymer was used to modify recycled PET (*r*-PET) for toughening. The combination of talcum powder, sodium stearate, Surlyn8920 can improve the crystallization as nucleating agent. ADR4370S, PMDA chain extenders were used to increase the viscosity. Effect of different formulations and processing techniques on the properties of *r*-PET was investigated to obtain a comprehensive improvement in the properties of *r*-PET. The results showed that a two-step processing can yield good mechanical properties that *r*-PET was first prepared by reactive extrusion with 0.5% ADR4370S, then blended with 10%POE-g-MAH, talcum powder, sodium stearate, Surlyn 8920(0.5%/0.25%/1.0%) in the extruder. The notched impact strength was increased double while the flexural strength was decreased slightly.

Key words: recycled PET; toughening; POE-g-GMA; engineering