

文章编号: 1000-5862(2018)03-0221-05

# 增容剂 mPOE 含量对 R-PET/LLDPE 共混物结构与性能的影响

刘勇军, 钟 鸣, 宋 琰, 盛寿日, 侯豪情

(江西师范大学化学化工学院 江西 南昌 330022)

摘要: 采用反应挤出加工工艺, 以甲基丙烯酸环氧丙酯接枝改性乙烯-辛烯共聚物(mPOE)为增容剂, 对回收聚对苯二甲酸乙二醇酯(R-PET)与线性密度聚乙烯(LLDPE)共混物进行增容增韧改性, 考察了增容剂 mPOE 用量对 R-PET/LLDPE/mPOE 共混物的相结构、力学性能以及熔融、结晶行为的影响。扫描电镜(SEM)结果表明: R-PET/LLDPE/mPOE 共混物中分散相的粒径和粒间距随着 mPOE 含量的增加而迅速减小; 而当增容剂的添加质量分数大于 5% 后, 分散相粒径大小与粒间距的变化趋于减小。力学性能测试表明: R-PET/LLDPE/mPOE 共混物的断裂伸长率和缺口冲击强度随着 mPOE 含量的增大先迅速增大, 后变化趋缓。DSC 结果表明: R-PET/LLDPE/mPOE 共混物随着 mPOE 含量的增加, 分散相粒子对 R-PET 结晶的成核效果降低。

关键词: 回收聚对苯二甲酸乙二醇酯; 反应挤出; 形态结构; 性能

中图分类号: TQ 31 文献标志码: A DOI: 10.16357/j.cnki.issn1000-5862.2018.03.01

## 0 引言

回收聚对苯二甲酸乙二醇酯(R-PET)与聚烯烃进行熔融共混是当前对废弃 R-PET 回收利用研究较为热门的课题之一<sup>[1-4]</sup>, 这是因为熔融共混制备聚合物共混材料的工艺相对简单, 性价比高。然而, 由于 R-PET 与聚烯烃分别为极性与非极性聚合物, 化学结构的不相似 2 者的溶解度参数差值较大, 相容性差等因素, 导致 R-PET 和聚烯烃共混物中, 分散相聚烯烃粒子尺寸较大, R-PET 相与聚烯烃相之间的粘结力低, 起不到明显的增韧作用<sup>[5-8]</sup>。而经过接枝改性的聚烯烃上的环氧基团能与 R-PET 的端基反应生成接枝共聚物, 降低 2 相之间的表面张力, 改善 2 者的相容性, 从而极大地提高了共混物的韧性<sup>[9-13]</sup>。本文以 mPOE 为增容剂对 R-PET/LLDPE 共混物的增容改性进行了研究, 考察了增容剂添加量对 R-PET/LLDPE 共混物形态结构与性能的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料

回收聚对苯二甲酸乙二醇酯(R-PET)为吹塑生产饮料及矿泉水瓶的废品(上海紫江特种瓶业有限公司), 特性粘度为  $0.78 \text{ dL} \cdot \text{g}^{-1}$  (苯酚/四氯乙烷 = 60/40)。线性密度聚乙烯(LLDPE)为中国石化产品, 熔融指数  $0.2 \text{ g} \cdot \text{min}^{-1}$  (测试条件  $190^\circ\text{C}$ ,  $2.16 \text{ kg}$ )。乙烯-辛烯共聚物接枝甲基丙烯酸缩水甘油酯(mPOE)为宁波能之光新材料科技有限公司产品。

### 1.2 实验仪器和设备

同向双螺杆挤出机: 设备型号 TSE-35A, 南京瑞亚挤出机械制造有限公司产品, 螺杆直径 35 mm, 长径比( $L/D$ ) 48。注塑机: 设备型号 QS-400T, 上海全盛塑料机械有限公司生产。

### 1.3 共混物的制备

R-PET 在热风烘箱中于  $120^\circ\text{C}$  下干燥 4 h, LL-

收稿日期: 2017-11-07

基金项目: 国家自然科学基金(51663011, 21464007), 江西省高等学校科技落地计划(KJLD14022)和江西师范大学博士启动基金及校级科研(2006103)资助项目。

作者简介: 刘勇军(1979-) 男, 江西宜丰人, 副教授, 博士, 主要从事高分子材料合成与加工研究。E-mail: lyj1002@163.com

DPE、mPOE 在 60 °C 下干燥 4 h,按一定质量比混合均匀后熔融挤出造粒,注塑成测试样条,进行测试.

#### 1.4 测试方法

1.4.1 扫描电子显微镜( SEM) 采用扫描电子显微镜(JSM-6360 LV,日本电子)观察共混物的形态结构,测试前样条于液氮中脆断,表面真空喷金处理.

数均粒径  $\bar{d}_n$  计算公式为

$$\bar{d}_n = \sum n_i d_i / \sum n_i, \quad (1)$$

其中  $n_i$  为分散相粒径等于  $d_i$  的粒子数目. 分散相粒子间距  $\tau$  计算公式为

$$\tau = \bar{d}_n [(\pi/(6\varphi))^{1/3} - 1], \quad (2)$$

其中  $\varphi$  为分散相体积分数.

1.4.2 示差扫描量热仪( DSC) 用示差扫描量热仪(NETZSCH DSC 200 PC,德国)对样品的熔融过程和结晶过程进行测试. 氮气保护,测试范围为 20 ~ 280 °C,升温 and 降温速率为 10 °C · min<sup>-1</sup>. 归一化热焓  $\Delta H_{\text{归一化}}$  计算公式为

$$\Delta H_{\text{归一化}} = \Delta H_{\text{实验值}} / (1 - w),$$

其中  $w$  为共混物中 R-PET 的质量百分数.

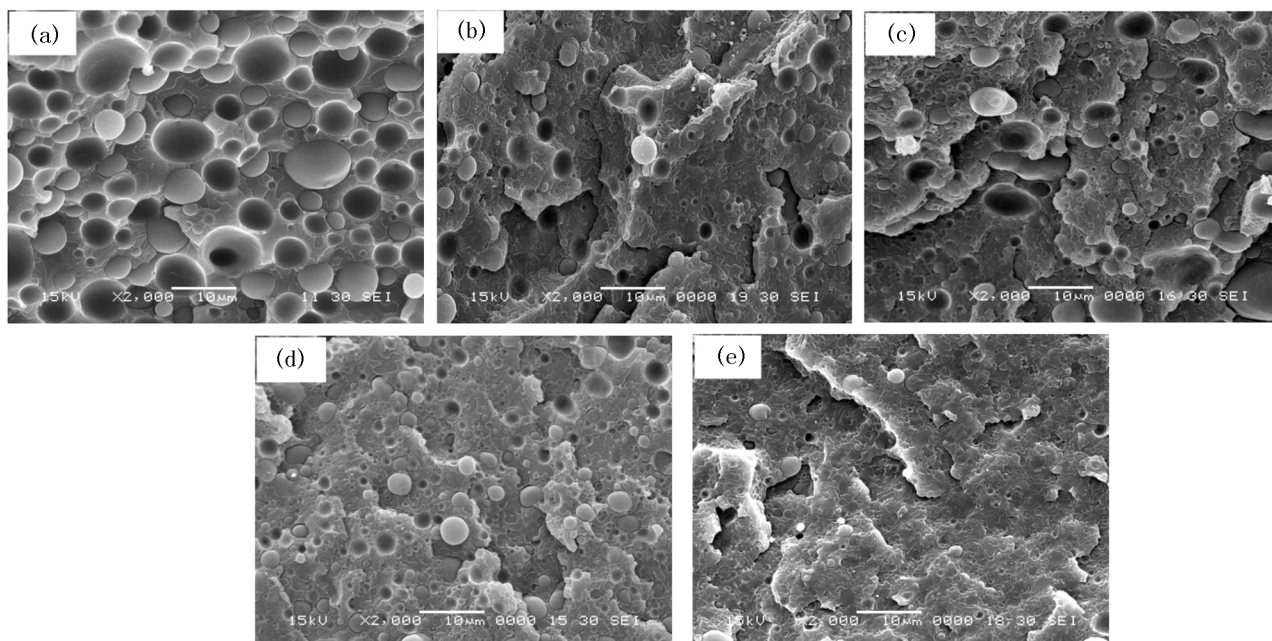
1.4.3 力学性能测试 (i) 拉伸性能: WSN-20KN 万能试验机,长春智能试验机研究所,按照 GB/T 1040—1992 标准,拉伸速率为 50 mm · min<sup>-1</sup>; (ii) 弯曲性能: WSN-20KN 万能试验机,长春智能试验机研究所,按照 GB/T 9341—2000 标准,测试速率为 2 mm · min<sup>-1</sup>; (iii) Charpy 缺口冲击: JJ-20 冲击试验机,长春智能试验机研究所,按照 GB/T 1043—

1993 标准进行.

## 2 结果与讨论

### 2.1 R-PET/LLDPE/mPOE 共混物的形态结构

图 1 给出了冲击样条在液氮中脆断后的断面形态结构. 从图 1(a) 可看出, LLDPE 以球状粒子分散在 R-PET 树脂基体中, 粒径为 3.35 μm 左右, 而且在脆断过程中 LLDPE 粒子被剥落形成的孔穴较多, 粒子和孔穴的表面都比较光滑. 由此可知, LLDPE 与 R-PET 的相容性较差, 表面缺少足够的粘结力. 从图 1(b) 可看到, 在 R-PET/LLDPE 共混物中加入质量分数为 2% 的 mPOE 就能较显著地减小分散相的粒子尺寸, 使粒径从 3.35 μm 降到 2.30 μm. 当 mPOE 的含量进一步增大, 分散相的粒子尺寸也逐渐减小, 其趋势如图 2(a) 所示. 从图 1 也可看出: 随着 mPOE 含量的增大, LLDPE 与 R-PET 之间的相界面变模糊, 而且 LLDPE 粒子被剥落而形成的孔穴也较少. 由此可见, mPOE 的含量越大对 R-PET/LLDPE 共混物的增容效果越好. 这可能是由于共混物中 mPOE 含量的增大, 原位生成的 PET-g-mPOE 接枝聚合物增多, 从而降低了 2 相界面张力, 增强了增容效果. 从图 2(b) 分散相粒径和粒间距的变化趋势可以看到, 当 mPOE 的质量分数超过 5% 后, 分散相的粒子尺寸趋向于恒定. 这表明共混物中加入质量分数为 5% 的 mPOE 就足够保持稳定的相形态结构.



(a) 80/20/0, (b) 80/18/2, (c) 80/15/5, (d) 80/10/10, (e) 80/0/20.

图 1 不同 mPOE 含量的 R-PET/LLDPE/mPOE 共混物的 SEM 图

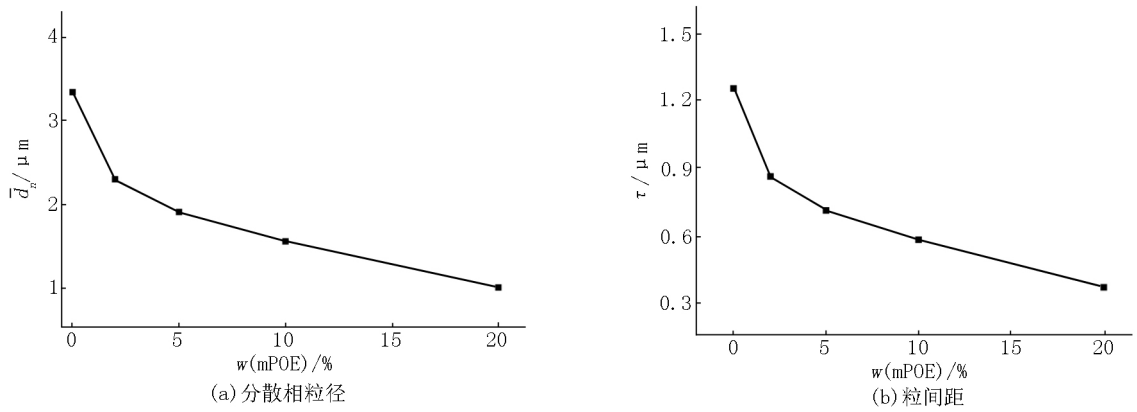


图2 mPOE 含量对 R-PET/LLDPE/mPOE 共混物中分散相粒径和粒间距的影响

2.2 共混物的力学性能

表 1 给出了不同 mPOE 含量的 R-PET/LLDPE/mPOE 共混物缺口冲击强度. 从表 1 可见 ,R-PET/LLDPE 共混物的缺口冲击强度较低 ,为  $11.5 \text{ kJ} \cdot \text{m}^{-2}$ ;而当加入质量分数为 2% 的 mPOE 时 ,R-PET/LLDPE/mPOE 共混物的缺口冲击强度较 R-PET/LLDPE 有小幅提高. 当 mPOE 的质量分数增加到 5% 时 ,共混物的缺口冲击强度达到了  $21.4 \text{ kJ} \cdot \text{m}^{-2}$ . 而随着 mPOE 的含量继续增大 ,冲击强度增加幅度趋缓. 从图 2 (b) 中粒间距随 mPOE 含量的变化趋势可以看到 ,当 R-PET/LLDPE/mPOE 共混物中 mPOE 质量分数增加到 5% 时 ,粒间距的变化较大 ,

因而共混物的冲击强度有大幅度的提高. 而继续增大 mPOE 的含量 ,共混物的粒间距变化不大 ,其冲击强度增加幅度趋缓.

R-PET/LLDPE/mPOE 共混物的力学性能也列于表 1 ,由表 1 可见 ,随着 mPOE 含量的增大 ,共混物的断裂伸长率显著提高. 这可能是由于 mPOE 改善了 R-PET 与 LLDPE 的相容性 ,提高了分散相与基体相之间的粘结力. 但 mPOE 含量大小对共混物的拉伸强度影响不大 ,其原因是 mPOE 的拉伸强度与 LLDPE 的相近. 从表 1 弯曲性能数据可以看出 ,mPOE 含量对共混物的弯曲强度和弯曲模量影响与对拉伸强度的影响较小.

表 1 R-PET/LLDPE/mPOE 共混物的力学性能

$w(\text{R-PET}) / w(\text{LLDPE}) / w(\text{mPOE})$	弯曲强度/MPa	弯曲模量/MPa	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%	缺口冲击强度/ ( $\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$ )
80/20/0	$54.8 \pm 2.1$	$1\,493 \pm 30$	$38.2 \pm 1.0$	$147 \pm 18$	$8.7 \pm 0.7$
80/18/2	$48.7 \pm 2.4$	$1\,353 \pm 41$	$37.6 \pm 2.7$	$152 \pm 22$	$12.3 \pm 1.7$
80/15/5	$51.6 \pm 1.5$	$1\,432 \pm 27$	$39.2 \pm 2.3$	$286 \pm 27$	$21.4 \pm 2.3$
80/10/10	$51.2 \pm 2.3$	$1\,435 \pm 23$	$38.1 \pm 1.9$	$237 \pm 41$	$23.0 \pm 2.1$
80/5/15	$50.2 \pm 2.2$	$1\,411 \pm 32$	$36.5 \pm 1.5$	$261 \pm 33$	$24.3 \pm 1.9$
80/0/20	$50.7 \pm 1.8$	$1\,472 \pm 26$	$35.0 \pm 1.6$	$342 \pm 45$	$28.6 \pm 2.5$

2.3 增容剂对共混物结晶行为的影响

图 3 给出了 R-PET/LLDPE/mPOE 共混物和 R-PET 的熔融降温过程的结晶曲线. 从图 3 可以看出: (i) 与单组分 R-PET (曲线 a) 相比 ,R-PET/LLDPE 共混物 (曲线 b) 中 R-PET 的结晶峰有较大幅度的向高温方向偏移 ,这表明分散相 LLDPE 粒子对 R-PET 分子链起到了异相成核的作用; (ii) 随着 mPOE 含量的增加 ,R-PET/LLDPE 共混物中 R-PET 的结晶峰又开始向低温方向偏移 ,这可能是共混物中 R-PET 和 mPOE 生成的接枝共聚物 R-PET-g-mPOE 含量的增加阻碍了 R-PET 结晶.

熔融结晶过程的数据列于表 2. 从结晶数据可

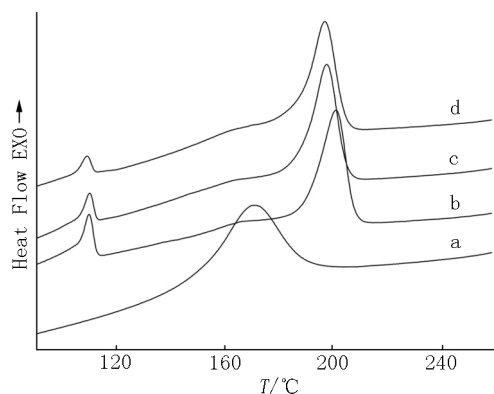
以看到: R-PET/LLDPE 共混物的结晶起始温度 ( $T_0$ ) 比 R-PET 的高  $20.6^\circ\text{C}$  ,表明分散相 LLDPE 粒子对 R-PET 相结晶起到了异相成核作用. 而 R-PET/LLDPE/mPOE 共混物随着 mPOE 含量的增加 , $T_0$  下降 ,表明 mPOE 的加入对 R-PET 结晶有阻碍作用.

表 2 R-PET/LLDPE/mPOE 共混物的结晶热学性能

R-PET/ LLDPE/ mPOE	$T_0 / ^\circ\text{C}$	$T_c / ^\circ\text{C}$	$\Delta T_c / ^\circ\text{C}$	$\Delta H_c /$ ( $\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$ )	归一化 $\Delta H_c /$ ( $\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$ )
100/0/0	187.1	171.2	60.8	37.2	37.2
80/20/0	207.7	201.3	42.3	26.6	33.3
80/15/5	204.9	197.7	44.5	27.4	34.2
80/10/10	204.3	197.1	43.9	26.1	32.6

由表 2 可知 ,R-PET/LLDPE 共混物的  $T_c$  值比

单组分 R-PET 提高了  $20.1^{\circ}\text{C}$ , 过冷度  $\Delta T_c$  则下降了  $18.5^{\circ}\text{C}$ , 这也表明分散相 LLDPE 对 R-PET 相有异相成核的作用. 在 R-PET/LLDPE/mPOE 共混物中, 分散相粒径随着增容剂含量的增大而减小, 共混物中分散相的粒子数目增多, 即对 R-PET 相有异相成核作用的数目是增大的. 而随着增容剂含量的增加, R-PET/LLDPE/mPOE 共混物的  $T_c$  值减小,  $\Delta T_c$  值增大. 这可能是共混物中分散相粒子界面上生成的 PET-g-mPOE 接枝共聚物随着 mPOE 含量的增加而增大; 而接枝共聚物上的 PET 链比单根自由的 PET 分子链更难有序排列进行结晶.

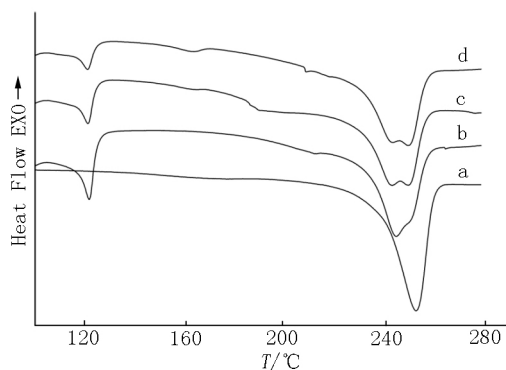


(a) R-PET, (b) 80/20/0, (c) 80/15/5, (d) 80/10/10.

图3 不同 mPOE 含量 R-PET/LLDPE/mPOE 共混物的降温结晶曲线

结晶度与结晶放热焓  $\Delta H_c$  是成正比的. 从表 2 结晶焓数据可看到, 单组分 R-PET 的  $\Delta H_c$  值高于 R-PET/LLDPE 共混物的归一化  $\Delta H_c$  值, 即 R-PET 的结晶度高于 R-PET/LLDPE 共混物的. 这表明 LLDPE 粒子在 R-PET 中虽然具有一定的成核作用, 而 LLDPE 与 R-PET 这 2 相间分子链的相互缠结使得结晶度下降. 对于共混物 R-PET/LLDPE/mPOE, mPOE 的加入使 R-PET 的结晶度降低, 且 mPOE 含量增大, 结晶度略有降低.

图 4 为共混物的第 2 次升温曲线. 从图 4 可看到, 单组分 R-PET 的熔融峰为单峰, 而共混物均为双熔融峰. 结晶完善程度和条件会影响熔融行为, 对于 PET 双熔融峰的现象有较多的报道<sup>[14-15]</sup>. R-PET/LLDPE 共混物中 LLDPE 分散相对 R-PET 有异相成核作用, 2 相间分子链的相互缠结使得结晶度下降. 在 R-PET/LLDPE/mPOE 共混物中生成的 R-PET-g-mPOE 接枝共聚物的含量随着 mPOE 含量的增加而增大; 接枝共聚物阻碍了 PET 链的运动, 从而使 R-PET 的结晶能力降低, 结晶度下降. 这些原因都会导致共混物中 R-PET 结晶不完善, 使得在第 2 次升温曲线上出现熔融双峰.



(a) R-PET, (b) 80/20/0, (c) 80/15/5, (d) 80/10/10

图4 不同 mPOE 含量 R-PET/LLDPE/mPOE 共混物的第 2 次升温曲线

### 3 结论

本文研究了增容剂 mPOE 含量对 R-PET/LLDPE 共混物的力学性能、形态结构及热学性能的影响. 分析结果表明: 随着增容剂的含量增加, R-PET/LLDPE/mPOE 共混物中分散相的粒径和粒间距减小; 当增容剂的质量分数超过 5% 后, 分散相的粒径和粒间距大小变化趋于恒定, 这说明增容剂的浓度存在一个饱和临界值. 由力学性能结果表明, 共混物的缺口冲击强度随着 mPOE 含量的增加而迅速增大, 但当 mPOE 质量分数超过 5% 后变化缓慢, 这是由于 mPOE 的浓度达到饱和后, 分散相粒径和粒间距趋于恒定. 共混物的断裂伸长率也随 mPOE 含量的增加而增大, 但拉伸强度和弯曲性能基本不变. DSC 结果表明: 在 R-PET/LLDPE/mPOE 共混物中生成的 R-PET-g-mPOE 接枝共聚物的含量随着 mPOE 含量的增加而增大; 接枝共聚物阻碍了 PET 链的运动, 从而使 R-PET 的结晶能力降低, 结晶度下降.

### 4 参考文献

- [1] 曹渊, 黄喧喧, 徐卫兵, 等. ACR 扩链增容剂的合成及对 rPET 的增韧改性 [J]. 塑料工业, 2015, 43(5): 94-97.
- [2] 林新土, 张华集, 黄巧玲, 等. 回收 PET 增韧改性研究进展 [J]. 工程塑料应用, 2013, 41(2): 100-104.
- [3] 王春广, 林劲新, 章自寿, 等. PP-g-MA 及其混合相容剂增容 rPET-PP 共混物的力学性能 [J]. 中山大学学报: 自然科学版, 2013, 52(1): 63-67.
- [4] 林新土, 陈庆华, 钱庆荣, 等. POE-g-MAH 对 rPET/PP 共混体系相形态及流变行为的影响 [J]. 中国塑料, 2013, 27(12): 34-40.

- [5] Park J G ,Kim D H ,Suh F D. Blends of polyethylene-terephthalate with EPDM through reactive mixing [J]. Journal of Applied Polymer Science 2000 ,78 (12) :2227-2233.
- [6] Heino M ,Kiava J ,Heitaaja P. Compatibilization of PET/PP blends with SEBS block copolymers [J]. Journal of Applied Polymer Science 1997 ,65 (2) :241-249.
- [7] Ju M Y ,Chang F C. Compatibilization of PET/PS blends through SMA and PMPI dual compatibilizers [J]. Polymer 2000 ,41 (5) :1719-1730.
- [8] 魏刚 彭娅 龙盛如 等. POE-g-MAH 和 PC 协同增韧聚对苯二甲酸丁二酯的脆韧转变 [J]. 航空材料学报 , 2006 26 (6) :77-80.
- [9] 张朝 施勇晖 戴干策. PTW 增韧 PBT 及 GF 增强 PBT/PTW 复合材料的机械性能 [J]. 华东理工大学学报:自然科学版 2008 ,34 (3) :360-363.
- [10] 刘丽娟 张华集 张雯 等. ABS 及 PS-g-GMA 对回收 PET 的改性研究 [J]. 塑料科技 2011 ,39 (1) :70-73.
- [11] Wang Hai ,Qian Qingrong ,Jiang Xia ,et al. Melt rheological and compatibility properties of recycled poly (ethylene terephthalate) /poly (acrylonitrile-butadiene-styrene) blends [J]. Journal of Applied Polymer Science ,2012 ,126 (s1) :E265-E271.
- [12] Torres N ,Robin J J ,Boutevin B. Chemical modification of virgin and recycled poly (ethylene terephthalate) by adding of chain extenders during processing [J]. Journal of Applied Polymer Science 2001 ,79 (10) :1816-1824.
- [13] Al-Malaika S ,Kong W. Reactive processing of polymers: effect of in situ compatibilization on characteristics of blends of polyethylene terephthalate and ethylene-propylene rubber [J]. Polymer 2005 ,46 (1) :209-228.
- [14] Tao Youji ,Mai Kancheng. Non-isothermal crystallization and melting behavior of compatibilized polypropylene/recycled poly (ethylene terephthalate) blends [J]. European Polymer Journal 2007 ,43 (8) :3538-3549.
- [15] Run Mingtao ,Wu Sizhu ,Zhang Dayu ,et al. Melting behaviors and isothermal crystallization kinetics of poly (ethylene terephthalate) /mesoporous molecular sieve composite [J]. Polymer 2005 ,46 (14) :5308-5316.

## THE Effect of Compatibilizer mPOE Content on the Structure and Properties of R-PET/LLDPE Blends

LIU Yongjun ,ZHONG Ming ,SONG Cheng ,SHENG Shouri ,HOU Haoqing

(College of Chemistry and Chemical Engineering ,Jiangxi Normal University ,Nanchang Jiangxi 330027 ,China)

**Abstract:** In the present study ,high-toughen and low-cost recycled poly (ethylene terephthalate) (R-PET) engineering plastics is prepared by R-PET blended with linear low density polyethylene (LLDPE) ,compatibilized with poly (ethylene-octene) grafted glycidyl methacrylate (mPOE) via reactive extrusion. The effect of mPOE content on morphology and properties of R-PET/LLDPE blends is investigated. The results show that dispersed phase particles size and interparticle distance reduce with increasing mPOE content ,but keep constant above the critical compatibilizer concentration about 5wt% . The mechanical properties test shows that the breaking elongation and notched impact strength of R-PET/LLDPE/mPOE blends increase rapidly with the increase of mPOE content ,and then decrease slowly. DSC results show that with the increase of mPOE content in the blends ,the nucleation effect of R-PET decrease.

**Key words:** recycled poly (ethylene terephthalate) ; reactive extrusion ; morphology ; properties

(责任编辑: 刘显亮)