

PP-g-MA 及其混合相容剂增容 r-PET/PP 共混物的力学性能*

王春广, 林劲新, 章自寿, 麦堪成

(中山大学化学与工程学院材料科学研究所//
聚合物基复合材料近功能材料教育部重点实验室//

新型聚合物材料设计合成与应用广东省高校重点实验室, 广东 广州 501275)

摘要: 为利用废弃 PET (r-PET) 发展 r-PET/PP 共混物, 该文制备了不同 r-PET/相容剂、r-PET/PP 和 PP-g-MA 及其混合相容剂增容 r-PET/PP 共混物, 研究了以上共混物的拉伸、弯曲和冲击性能, 讨论了不同相容剂对 r-PET 力学性能, r-PET 对 PP 力学性能和增容共混物力学性能的影响。结果表明相容剂加入降低 r-PET 力学性能, r-PET 提高 PP 拉伸和弯曲性能, r-PET/PP 共混物的拉伸和弯曲性能随 r-PET 用量增加而提高, 表明 r-PET 对 PP 中具有增强作用。PP-g-MA 加入提高 r-PET/PP 共混物拉伸和弯曲性能, POE-g-MA 和 EVA-g-MA 加入提高 PP-g-MA 增容 r-PET/PP 共混物冲击强度, 采用混杂相容剂可获得综合性能优良的 r-PET/PP 共混物。

关键词: 回收 PET; 聚丙烯; 相容剂; 力学性能

中图分类号: O631.5 **文献标志码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2013) 01-0063-06

Mechanical Properties of r-PET/PP Blends Compatibilized by PP-g-MA and Its Mixture

WANG Chunguang, LIN Jingxin, ZHANG Zishou, MAI Kancheng

(Key Laboratory of Polymeric Composites and Functional Materials, the Ministry of Education//
Key Laboratory of Designed Synthesis and Application of Polymer Material of Guangdong Province//
Materials Science Institute, School of Chemistry and Chemical Engineering,
Sun Yat-sen University Guangzhou 510275, China)

Abstract: In order to develop PP blends with recycled polyethylene terephthalate (r-PET), the blends of r-PET with compatibilizer, r-PET/PP and compatibilized r-PET/PP blends were prepared. PP-g-MA and its mixture of POE-g-MA or EVA-g-MA with same functional group were used as compatibilizers. The tensile strength, flexural strength and modulus and impact strength of blends were characterized. The effect of compatibilizer and r-PET on mechanical properties of blends was studied. The results indicated that the mechanical properties of r-PET decreased by adding compatibilizer. But the tensile strength, flexural strength and modulus of iPP increased by introduction of r-PET, and the mechanical properties of r-PET/iPP blends increased by adding compatibilization of PP-g-MA further. The increased mechanical properties of uncompatibilized and compatibilized r-PET/iPP blends with increasing r-PET contents indicated the presence of reinforcement of r-PET in the iPP matrix. The r-PET/iPP blends with high strength and high toughness could be obtained by compatibilization of mixture of compatibilizers. Addition of POE-g-MA or EVA-g-MA increased the impact strength of PP-g-MA compatibilized r-PET/PP blends. The r-PET/PP blends with high performance could be obtained by compatibilization of mixture PP-g-MA and POE-g-MA.

* 收稿日期: 2012-07-25

基金项目: 广东省重大科技专项资助项目 (2010A080804021)

作者简介: 王春广 (1986 年生), 男, 博士研究生; 通讯作者: 麦堪成; E-mail: cesmck@mail.sysu.edu.cn

Key words: recycled poly (ethylene terephthalate); polypropylene; compatibilizer; mechanical property

PET 广泛使用产生大量废弃 PET (r-PET), 虽然已开发出许多处置 r-PET 的方法, 如化学回收、物理回收和能源回收等^[1], 但从经济角度, 物理回收是最简便与有效的方法, 尤其 r-PET 与其他聚合物合金化。作为工程塑料的 PET, 具有比通用聚烯烃高的物理与力学性能, 将 r-PET 与聚烯烃共混不仅可改善和提高聚烯烃物理与力学性能, 而且是 r-PET 高附加值利用的重要途径^[2-18]。

虽然, 增容 PET/聚丙烯 (PP) 的力学性能已有许多研究^[8-15], 发现不同相容剂对 PET/PP 共混物力学性能有不同影响, 如 PP-g-MA 可提高共混物的拉伸强度, 弹性体相容剂能改善共混物的冲击强度和韧性。而两种相容剂混杂增容对 r-PET/PP 共混物力学性能影响的研究较少。在前期研究 r-PET/PP 共混物的结晶性能和流变行为基础上^[16-18], 本文用 PP-g-MA、POE-g-MA 和 EVA-g-MA 及其混合物作为相容剂, 制备了 PP-g-MA 及其混合相容剂增容 r-PET/PP 共混物, 研究了相容剂对 r-PET 力学性能, r-PET 对 PP 力学性能的影响及其相容剂增容 r-PET/PP 共混物力学性能, 讨论了 r-PET 在共混物中的增强作用和混合相容剂的作用。

1 实验部分

1.1 原材料

聚丙烯 (PP): 牌号 HP500N, MFI = 12 g/10 min (230 °C, 2.16 kg), 中海壳牌石油化工有限公司产品。回收 PET (r-PET) 和相容剂 PP-g-MA、POE-g-MA 和 EVA-g-MA 接枝率分别为 0.8%、0.8% 和 2.0%, 由从化聚赛龙工程塑料有限公司提供。

1.2 共混物的制备

r-PET 于 110 °C 真空烘箱干燥 12 h, 相容剂 60 °C 真空干燥 12 h。采用 SJSH-Z-35 型双螺杆挤出机制备共混物。主机转速 30 r/min, 挤出温度各段分

别为 240、245、255、265、280、275 和 255 °C。

1.3 样品的制备

拉伸、弯曲和缺口冲击样条按照 GB1042 - 79 标准用 Y - 450 - 0 型直立式注塑机 (广东省东莞石碣冠明机械厂制造) 注塑成型, 注射温度分别为 225、230 和 225 °C, 注射压力 23 MPa。

1.4 力学性能测试方法

按 GB16421 - 1996 标准在微控万能试验机 SANS CMT6103 (深圳新三思材料检测有限公司) 测试拉伸性能, 以 2.0 mm/min 速率测试弹性模量, 50.0 mm/min 速率测试拉伸强度和断裂伸长率。按 GB16419 - 1996 标准测试弯曲性能, 以 1.0 mm/min 速率测试弯曲模量, 10.0 mm/min 速率测定弯曲强度。按 GB/T 1043 - 93 标准用 XJJ - 5 型简支梁冲击试验机 (河北省承德市试验机厂) 测试缺口冲击强度。

2 结果与讨论

2.1 相容剂对 r-PET 力学性能的影响

由于 PP 与 r-PET 不相容, 通常采用大分子相容剂增容, 相容剂主要与 r-PET 发生反应。为此, 首先研究了大分子相容剂对 r-PET 力学性能的影响。表 1 是 r-PET/相容剂共混物的力学性能。可见, 相容剂加入降低 r-PET 拉伸强度, 弯曲强度和模量, 归结于相容剂的拉伸和弯曲强度低于 r-PET。r-PET/相容剂共混物的拉伸和弯曲强度从高到低为 r-PET > r-PET/PP-g-MA > r-PET/PP-g-MA/POE-g-MA > r-PET/PP-g-MA/EVA-g-MA, 与相容剂拉伸和弯曲强度 PP-g-MA > POE-g-MA > EVA-g-MA 有关。这与弹性体和低强度聚合物加入降低 r-PET 的力学性能的普遍规律相一致。相容剂加入对 r-PET 缺口冲击强度影响不大, 一方面与相容剂的冲击强度同 r-PET 的相当, 另一方面弹性体相容剂与 r-PET 相容性差也可能是未获得增韧的原因。

表 1 r-PET/相容剂共混物的力学性能

Table 1 Mechanical properties of r-PET/compatibilizer blends

共混物	w (r-PET) / w (compatibilizers)	tensile strength/ MPa	flexural modulus/ MPa	flexural strength/ MPa	impact strength/ (kJ · m ⁻²)
r-PET		49.5 ± 0.5	2851 ± 48	68.8 ± 1.3	1.1 ± 0.1
r-PET/PP-g-MA	90/10	47.9 ± 0.9	2346 ± 30	65.0 ± 2.3	1.2 ± 0.1
r-PET/PP-g-MA/POE-g-MA	90/5/5	43.4 ± 0.7	2213 ± 19	64.8 ± 3.6	1.3 ± 0.1
r-PET/PP-g-MA/EVA-g-MA	90/5/5	42.1 ± 0.7	2107 ± 25	61.3 ± 3.4	1.1 ± 0.1

2.2 r-PET 对 PP 力学性能的增强作用

图 1 是 r-PET/PP 共混物的拉伸强度和断裂伸长率。可见, r-PET 加入提高 PP 拉伸强度, 并且共混物拉伸强度随着 r-PET 含量增加而提高, 表明高强度和刚性的 r-PET 对 PP 拉伸强度具有增强作用。但 r-PET 加入明显降低 PP 断裂伸长率, 且随着 r-PET 含量增加而降低, 归结于 r-PET 断裂伸长率低的影响。

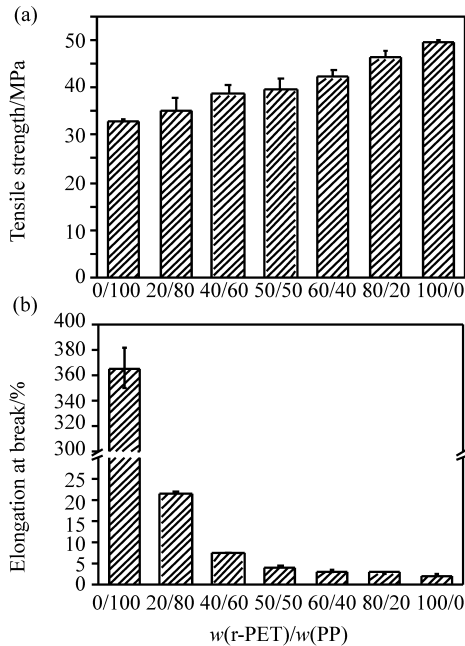


图 1 r-PET/PP 共混物的拉伸强度和断裂伸长率
Fig. 1 Tensile strength and elongation at break of r-PET/PP blends

图 2 是 r-PET/PP 共混物的弯曲强度和模量。同样可见, r-PET 加入提高 PP 弯曲强度和模量, 且随着 r-PET 含量增加而提高, 表明 r-PET 对 PP 弯曲性能存在增强作用。然而, r-PET/PP 共混物缺口冲击强度随着 r-PET 含量增加而降低 (图 3), 其规律与断裂伸长率相类似, 归结于 PET 韧性低的影响。

2.3 PP-g-MA 增容 r-PET/PP 共混物的力学性能

图 4 是增加 5 份相容剂 PP-g-MA 改性 r-PET/PP 共混物的拉伸强度和断裂伸长率。与图 2 比较, 可观察到增容共混物的拉伸强度高于未增容, 如纯 PP 拉伸强度为 32.9 MPa, r-PET/PP 50/50 ($w(r-PET)/w(PP) = 50/50$, 下同) 共混物的拉伸强度为 39.5 MPa, PP-g-MA 增容 r-PET/PP 50/50 共混物的拉伸强度达到 41.7 MPa, 比纯 PP 和 r-PET/PP 50/50 共混物分别提高了 26% 和 5.6%, 表明加入 PP-

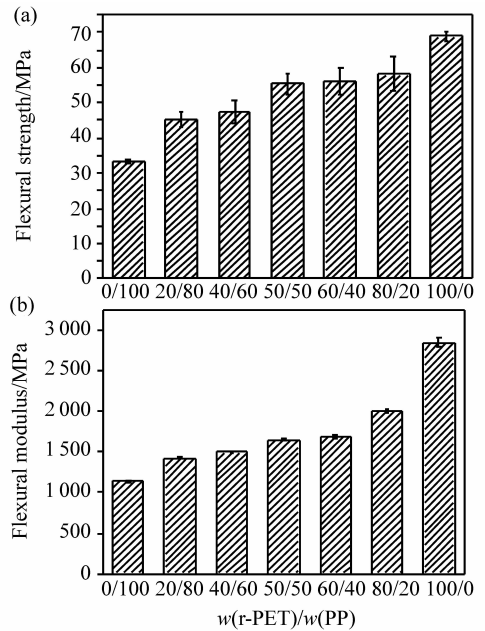


图 2 r-PET/PP 共混物的弯曲强度和模量
Fig. 2 Flexural strength and modulus of r-PET/PP blends

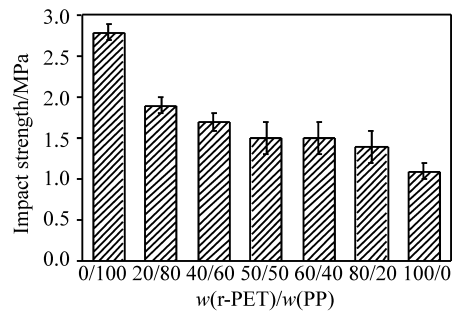


图 3 r-PET/PP 共混物的简支梁冲击强度
Fig. 3 Charpy impact strength of r-PET/PP blends

g-MA 进一步提高 r-PET/PP 共混物的拉伸强度, 归结于 PP-g-MA 改善了 r-PET 在 PP 中的分散和 r-PET 与 PP 界面相互作用。增容共混物拉伸强度也随 r-PET 含量增加而提高, 如 PP-g-MA 增容 r-PET/PP 20/80 共混物拉伸强度为 41.3 MPa, 增容 r-PET/PP 60/40 共混物的拉伸强度为 47.6 MPa, 提高了 15.3%, 表明高强度和刚性 r-PET 在增容共混物中也存在对 PP 拉伸强度的增强作用。由于增容强化组分间相互作用, 提高共混物拉伸强度而不易于发生形变, 导致 PP-g-MA 增容 r-PET/PP 共混物断裂伸长率降低。

图 5 是 PP-g-MA 改性 r-PET/PP 共混物的弯曲强度和模量。同样可见, PP-g-MA 增容 r-PET/PP 共混物的弯曲强度和模量不但高于纯 PP, 且高于未增容共混物, 如增容 r-PET/PP 50/50 共混物弯曲强度 (60.1 MPa) > 未增容共混物 (55.4 MPa) > PP (33.2 MPa), 比纯 PP 和未增容共混

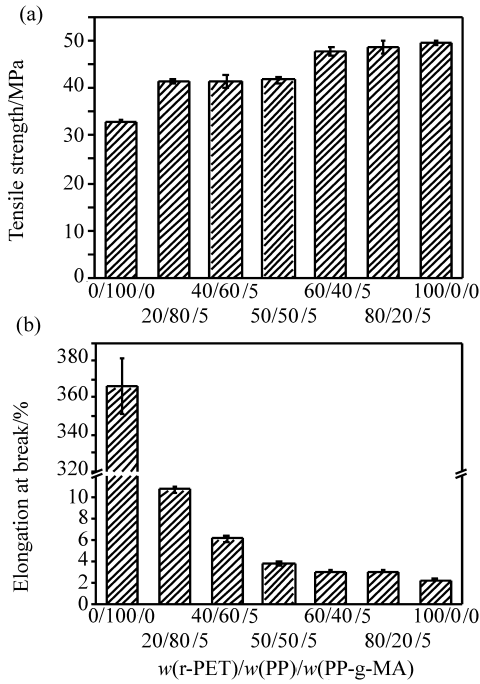


图 4 PP-g-MA 改性 r-PET/PP 共混物的拉伸强度和断裂伸长率

Fig. 4 Tensile strength and elongation at break of r-PET/PP/PP-g-MA blends

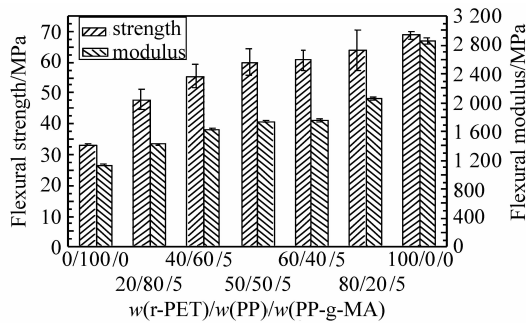


图 5 PP-g-MA 改性 r-PET/PP 共混物的弯曲强度和模量

Fig. 5 Flexural strength and modulus of r-PET/PP/PP-g-MA blends

物分别提高了 81.0% 和 8.5%。增容 r-PET/PP 50/50 共混物弯曲模量 (1 741 MPa) > 未增容共混物纯 (1 652 MPa) > PP (1 140 MPa), 比纯 PP 和未增容共混物分别提高了 52.7% 和 5.4%。增容共混物的弯曲强度和模量随 r-PET 含量增加提高, 如 PP-g-MA 增容 r-PET/PP 20/80 共混物弯曲强度和模量分别为 47.8 MPa 和 1 424 MPa, 增容 r-PET/PP 60/40 共混物的弯曲强度和模量分别为 60.7 MPa 和 1 759 MPa, 分别提高了 27.0% 和 23.5%, 均表明在增容共混物中同样存在 r-PET 的增强作

用。然而, 相对于未增容共混物, 加入 PP-g-MA 降低 r-PET/PP 共混物的缺口冲击强度 (图 6), 如 PP-g-MA 加入使 r-PET/PP 20/80 共混物的缺口冲击强度从 1.9 kJ/m² 降低到 1.5 kJ/m², 归结于 PP-g-MA 强化 r-PET 与 PP 界面相互作用, 不易发生形变而导致韧性降低。

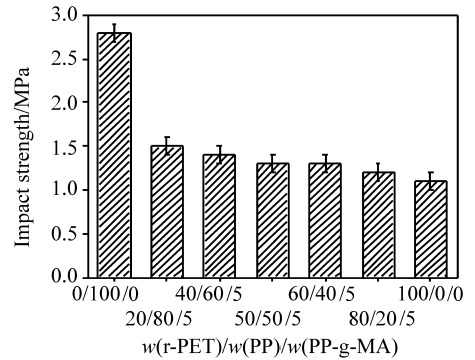


图 6 PP-g-MA 改性 r-PET/PP 共混物的缺口冲击强度

Fig. 6 Charpy impact strength of r-PET/PP/PP-g-MA blends

2.4 PP-g-MA 混合相容剂增容 r-PET/PP 共混物的力学性能

表 2 是 PP-g-MA 及其与 POE-g-MA、EVA-g-MA 混合相容剂增容 r-PET/PP 共混物的力学性能。同样可观察到不同相容剂体系增容 r-PET/PP 共混物的拉伸强度和弯曲性能都随着 r-PET 用量增加而提高, 显示出其在 PP 中的增强作用。然而, 在 PP-g-MA 增容 r-PET/PP 共混物中加入 POE-g-MA 或 EVA-g-MA, 均降低共混物的拉伸和弯曲强度, 尤其 EVA-g-MA, 但弯曲模量影响不大, 归结于 POE-g-MA 或 EVA-g-MA 拉伸和弯曲强度低的影响。加入 POE-g-MA 或 EVA-g-MA 提高 PP-g-MA 增容 r-PET/PP 共混物冲击强度 30% 以上, 尤其 POE-g-MA 达到 40%, 归结于 POE-g-MA 或 EVA-g-MA 冲击强度高起到增韧的作用。可见采用 PP-g-MA 与 POE-g-MA 混合增容, 可获得综合性能平衡的 r-PET/PP 共混物。

3 结 论

1) 相容剂加入降低 r-PET 拉伸强度和弯曲性能与相容剂力学性能的有关。

2) r-PET 提高 PP 拉伸和弯曲性能, 且 r-PET/PP 共混物的拉伸和弯曲性能随 r-PET 用量增加而提高, 归结于高强度高刚性 r-PET 在 PP 中存在增强作用。但低冲击强度的 r-PET 降低 PP 冲击强度。

表 2 PP-g-MA 及其与 POE-g-MA、EVA-g-MA 混合相容剂增容 r-PET/PP 共混物的力学性能

Table 2 Mechanical properties of r-PET/PP blends compatibilized by mixture of compatibilizers

Samples	tensile strength/ MPa	flexural strength/ MPa	flexural modulus/ MPa	impact strength/ (kJ · m ⁻²)
r-PET/PP/PP-g-MA (w/%)				
0/100/0	32.9 ± 0.2	33.2 ± 0.4	1140 ± 16	2.8 ± 0.1
20/80/5	41.3 ± 0.3	47.8 ± 3.3	1424 ± 13	1.5 ± 0.1
40/60/5	41.4 ± 1.3	55.5 ± 3.7	1631 ± 16	1.4 ± 0.1
50/50/5	41.7 ± 0.7	60.1 ± 4.2	1741 ± 16	1.3 ± 0.1
60/40/5	47.6 ± 1.0	60.7 ± 3.2	1759 ± 19	1.3 ± 0.1
80/20/5	48.5 ± 1.2	63.8 ± 6.5	2062 ± 24	1.2 ± 0.1
100/0/0	49.5 ± 0.5	68.8 ± 1.3	2851 ± 48	1.1 ± 0.1
r-PET/PP/PP-g-MA/POE-g-MA (w/%)				
20/80/2.5/2.5	39.6 ± 0.1	46.0 ± 3.2	1419 ± 19	2.5 ± 0.1
40/60/2.5/2.5	40.8 ± 1.1	52.3 ± 3.2	1501 ± 17	2.3 ± 0.1
50/50/2.5/2.5	41.1 ± 0.6	57.5 ± 3.1	1733 ± 16	2.2 ± 0.2
60/40/2.5/2.5	42.9 ± 1.1	57.9 ± 7.2	1743 ± 17	2.1 ± 0.2
80/20/2.5/2.5	46.2 ± 0.4	59.5 ± 5.1	2077 ± 21	1.6 ± 0.2
r-PET/PP/PP-g-MA/EVA-g-MA (w/%)				
20/80/2.5/2.5	34.3 ± 1.5	45.6 ± 2.8	1418 ± 11	2.3 ± 0.1
40/60/2.5/2.5	38.0 ± 1.5	47.9 ± 3.0	1497 ± 14	2.1 ± 0.1
50/50/2.5/2.5	39.4 ± 0.7	54.1 ± 3.9	1722 ± 13	2.0 ± 0.1
60/40/2.5/2.5	40.3 ± 1.1	56.1 ± 4.3	1696 ± 18	1.9 ± 0.2
80/20/2.5/2.5	41.7 ± 0.6	58.8 ± 6.5	2011 ± 22	1.5 ± 0.2

3) PP-g-MA 加入提高 r-PET/PP 共混物拉伸和弯曲性能, 归结于相容剂的增容作用; POE-g-MA 和 EVA-g-MA 加入明显提高 PP-g-MA 增容共混物冲击强度, 归结于弹性体相容剂的增容与增韧作用。因此, PP-g-MA 与 POE-g-MA 混杂相容可获得综合性能优良的 r-PET/PP 共混物。

参考文献:

- [1] AWAJA F, PAVEL D. Recycling of PET [J]. Eur Polym J, 2005, 41: 1453 - 1477.
- [2] ZHANG Y, GUO W, ZHANG H. Influence of chain extension on the compatibilization and properties of recycled poly (ethylene terephthalate)/linear low density polyethylene blends [J]. Polym Degrad Stab, 2009, 94: 1135 - 1141.
- [3] ZHANG Y, ZHANG H, YU Y, et al. Recycled poly (ethylene terephthalate)/linear low-density polyethylene blends through physical processing [J]. J Appl Polym Sci, 2009, 114: 1187 - 1194.
- [4] ZHANG H, GUO W, YU Y, et al. Structure and properties of compatibilized recycled poly (ethylene terephthalate)/linear low density polyethylene blends [J]. Eur Polym J, 2007, 43: 3662 - 3670.
- [5] PAWLAK A, MORAWIEC J, PAZZAGLI F, et al. Recycling of postconsumer poly (ethylene terephthalate) and high-density polyethylene by compatibilized blending [J]. J Appl Polym Sci, 2002, 86: 1473 - 1485.
- [6] LEI Y, WU Q, ZHANG Q. Morphology and properties of microfibrillar composites based on recycled poly (ethylene terephthalate) and high density polyethylene [J]. Composites Part A, 2009, 40: 904 - 912.
- [7] LEI Y, WU Q, CLEMONS C M, et al. Phase structure and properties of poly(ethylene terephthalate)/high-density polyethylene based on recycled materials [J]. J Appl Polym Sci, 2009, 113: 1710 - 1719.
- [8] JAYANARAYANAN K, BHAGAWAN S S, THOMAS S, et al. Morphology development and non isothermal crystallization behaviour of drawn blends and microfibrillar composites from PP and PET [J]. Polym Bull, 2008, 60: 525 - 532.
- [9] JAYANARAYANAN K, THOMAS S, JOSEPH K. Morphology, static and dynamic mechanical properties of in situ microfibrillar composites based on polypropylene/poly (ethylene terephthalate) blends [J]. Composites Part A, 2008, 39: 164 - 175.

样本信息在模型的复杂性和学习能力之间寻求最佳,从而获得更好的泛化能力。实验结果表明,运用支持向量机模型对高校毕业生供给人数进行预测,其结果具有精度高、稳定性好的特点。综上所述,支持向量回归模型可以作为高校本科毕业生供给预测的有效工具。

参考文献:

- [1] 胡欢欢. “就业难”与“用工荒”成因浅析[J]. 法制与社会, 2009, 5: 236 - 237.
- [2] 王元元. 基于神经网络组合模型的科技人才数量预测[D]. 广州: 中山大学, 2009: 46 - 47.
- [3] 邓聚龙. 灰色系统基本方法[M]. 武汉: 华中理工大学出版社, 1987: 59 - 60, 96 - 104.
- [4] SHIN K S, LEE T S, KIM H J. An application of support vector machines in bankruptcy prediction model [J]. Expert Systems with Applications, 2005, 28: 127 - 135.
- [5] KIM H C, PANG S N, JE H M, et al. Constructing support vector machine ensemble [J]. Pattern Recognition, 2003, 36: 2757 - 2767.
- [6] DONG J X, KRZYZAK A, SUEN C Y. Fast SVM training algorithm with decomposition on very large data sets [J]. IEEE TRANSACTIONS ON PATTERN ANALYSIS AND MACHINE INTELLIGENCE, 2005, 27(4): 603 - 618.
- [7] STEVE R G. Support vector machines for classification and regression [J]. Technical Report, 1998, 5: 30 - 39.
- [8] MIN J H, LEE Y C. Bankruptcy prediction using support vector machine with optimal choice of kernel function parameters [J]. Expert Systems with Applications, 2005, 28: 603 - 614.
- [10] TAEPABOON P, JUNKASEM J, DANGTUNGEE R, et al. *In situ* microfibrillar-reinforced composites of isotactic polypropylene/recycled poly (ethylene terephthalate) system and effect of compatibilizer [J]. J Appl Polym Sci, 2006, 102: 1173 - 1181.
- [11] FRIEDRICH K, EVSTATIEV M, FAKIROV S, et al. Microfibrillar reinforced composites from PET/PP blends: processing, morphology and mechanical properties [J]. Compos Sci Technol, 2005, 65: 107 - 116.
- [12] LIN X D, CHEUNG W L. Study of poly (ethylene terephthalate)/polypropylene microfibrillar composites. I. Morphological development in melt extrusion [J]. J Appl Polym Sci, 2003, 89: 1743 - 1752.
- [13] LIN X D, JIA D, LEUNG F K P. Study on poly (ethylene terephthalate)/polypropylene microfibrillar composites. II. Solid-state drawing behavior [J]. J Appl Polym Sci, 2004, 93: 1989 - 2000.
- [14] LEUNG F K P, CHEUNG W L, LIN X D, et al. Poly (ethylene terephthalate)/polypropylene microfibrillar composites. III. Structural development of poly (ethylene terephthalate) microfibers [J]. J Appl Polym Sci, 2007, 104: 137 - 146.
- [15] WANG C H, ZHANG Z S, MAI K C. Preparation, non-isothermal crystallization, and melting behavior of β -nucleated isotactic polypropylene/poly (ethylene terephthalate) blends [J]. J Therm Anal Calorim, 2011, 106: 895 - 903.
- [16] TAO Y J, MAI K C. Non-isothermal crystallization and melting behavior of compatibilized polypropylene/recycled poly (ethylene terephthalate) blends [J]. Eur Polym J, 2007, 43: 3538 - 3549.
- [17] TAO Y J, PAN Y, ZHANG Z S, et al. Non-isothermal crystallization, melting behavior and polymorphism of polypropylene in β -nucleated polypropylene/recycled poly(ethylene terephthalate) blends [J]. Eur Polym J, 2008, 44: 1165 - 1174.
- [17] 王春广, 林劲新, 章自寿, 等. 增容对回收 PET/PP 共混物的结晶与熔融行为的影响 [J]. 中山大学学报: 自然科学版, 2012, 51(5): 1 - 6.
- [18] 陶友季, 章自寿, 麦堪成. PP/回收 PET 共混物的动态流变行为 [J]. 中山大学学报: 自然科学版, 2010, 49(1): 62 - 66.

(上接第 67 页)