

增容对回收 PET/PP 共混物的结晶与熔融行为的影响*

王春广, 林劲新, 章自寿, 麦堪成

(中山大学化学与化学工程学院材料科学研究所//

聚合物基复合材料及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: 制备了不同相容剂增容回收 PET/PP 共混物, 用 DSC 方法研究了相容剂对 r-PET 结晶与熔融行为的影响, r-PET 对 PP 结晶与熔融行为的影响和相容剂对 r-PET/PP 共混物结晶与熔融行为的影响, 观察到 PP 结晶温度随着 r-PET 含量增加而提高, r-PET 结晶温度随着 PP 含量增加而降低, 相容剂加入明显降低共混物中 r-PET 结晶温度, 但不同相容剂对共混物中 r-PET 结晶与熔融行为影响不大, 共混物中 PP 结晶性能与相容剂的大分子链有关。

关键词: 聚丙烯; 回收 PET; 相容剂; 结晶与熔融行为

中图分类号: O631.3 文献标志码: A 文章编号: 0529-6579 (2012) 05-0001-06

Effect of Compatibilization on Crystallization and Melting Behavior of Recycled Poly (ethylene terephthalate) and Polypropylene Blends

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: The recycled poly (ethylene terephthalate) /polypropylene (r-PET/PP) blends were prepared with different compatibilizers. The differential scanning calorimetry (DSC) was used to investigate the effect of compatibilizers on crystallization and melting behavior of r-PET, the effect of r-PET on crystallization and melting behavior of PP and the effect of compatibilizers on crystallization and melting behavior of r-PET/PP blends. The results indicated that the crystallization temperatures of PP increased with increasing r-PET contents and the crystallization temperatures of r-PET decreased with increasing PP contents. Addition of compatibilizers significantly decreased the crystallization temperatures of neat r-PET and r-PET component in the blends. However, the different compatibilizers had no influence on the crystallization and melting behavior of blends and the crystallization behavior of PP in the blends depend on the kinds of compatibilizers.

Key words: polypropylene; recycled poly (ethylene terephthalate); compatibilizers; crystallization and melting behavior

随着聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 大量使用, 废弃 PET (r-PET) 急剧增加, 如何高附加值

利用 r-PET 具有重大意义。PET 作为工程塑料, 具有比通用塑料高的物理与力学性能。r-PET 与通用

* 收稿日期: 2012-03-26

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

塑料聚丙烯 (PP) 共混可望改善和提高 PP 物理与力学性能, 应是 r-PET 高附加值利用的重要途径^[1-7]。

然而, 由于 PET 与 PP 不相容性, 其共混物物理与力学性能不仅取决于 r-PET 用量、相容性和相形态, 且与共混物中组分的结晶行为和结晶形态有关^[8-16]。为高附加值利用 r-PET, 并实现 r-PET/PP 共混物高性能化, 本课题组采用熔融挤出法制备了相容剂/r-PET 共混物、r-PET/PP 共混物和 r-PET/PP 增容共混物, 由于共混物性能取决于组分的结晶行为, 本文重点研究了相容剂对 r-PET 结晶与熔融行为的影响, 为开发高性能 r-PET/PP 共混物提供科学依据。

1 实验部分

1.1 原料

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) 的特征黏度 0.68 g/dL。相容剂由从化聚赛龙工程塑料有限公司提供, 增容剂 PP-g-MA、POE-g-MA 和 EVA-g-MA 接枝率 (w) 分别为 0.8%、0.8% 和 2.0%。

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 DSC 表征

共混物的结晶行为与熔融特性采用 TA Instruments 公司 Q10 型差示扫描量热仪 (DSC) 表征, 样品用量 3 ~ 5 mg, 氮气流速 40 mL/min, 扫描速率 10 °C/min, 升温到 280 °C 恒温 5 min 降温至 50 °C, 再升温至 280 °C。

2 结果与讨论

2.1 相容剂对 r-PET 结晶与熔融的影响

由于 PP/PET 共混物不相容, 常用相容剂增容, 增容程度取决于相容剂与 PET 相互作用有关。为此, 首先研究相容剂对 r-PET 结晶与熔融行为的影响。图 1 是加有 $w = 10\%$ 相容剂的 r-PET 的 DSC 结晶与熔融曲线, 相应数据见表 1。可见, r-PET 结晶峰温为 201.0 °C, 相容剂加入稍有降低 r-PET 结晶峰温, r-PET 结晶峰温从高到低的顺序为: r-

PET > r-PET/PP-g-MA > r-PET/POE-g-MA > r-PET/EVA-g-MA。显然, 对 r-PET 结晶峰温影响最明显的是 EVA-g-MA, 其次 POE-g-MA, PP-g-MA 最小。相容剂加入降低 r-PET 结晶温度, 反映了相容剂与 r-PET 发生化学反应降低了 r-PET 分子链结构的规整度, 导致 r-PET 结晶性能降低。由于相容剂极性基团相同, 相容剂对 r-PET 结晶性能的影响除相容剂与 r-PET 化学反应外, 与相容剂主链结构也有关。但相容剂加入并未明显改变 r-PET 熔融特性, 都呈现双熔融峰。

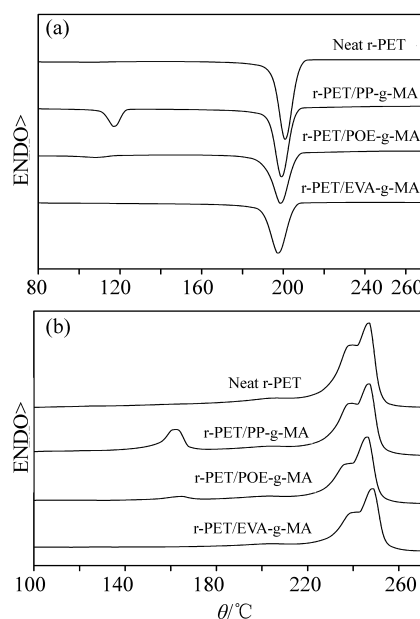


图 1 回收 PET/相容剂共混物的结晶 (a) 与熔融 (b) 曲线

Fig. 1 DSC crystallization (a) and melting (b) curves of r-PET/compatibilizer blends

表 1 回收 PET/相容剂共混物中 PET 的 DSC 数据

w (r-PET) / w (compatibilizer)	$T_c^p/^\circ\text{C}$	$\Delta H_c/$ ($\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$)	$T_m^p/^\circ\text{C}$	$\Delta H_m/$ ($\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$)
Neat r-PET (100/0)	201.0	41.1	247.1	32.8
r-PET/PP-g-MA (90/10)	199.2	41.4	247.1	35.0
r-PET/POE-g-MA (90/10)	198.6	44.8	246.4	35.1
r-PET/EVA-g-MA (90/10)	197.4	42.7	246.7	33.8

2.2 r-PET 对 PP 结晶与熔融行为的影响

图 2 是未增容 r-PET/PP 共混物中 PP 的 DSC 结晶与熔融曲线, 相应的数据列于表 2。可见, $w = 20\%$ r-PET 加入使 PP 结晶峰温从 116.9 °C 提高到 121.2 °C, 结晶半峰宽明显变窄。且随 r-PET 用量增加, PP 结晶峰温进一步提高。从熔融曲线可以看出, PP 只在 160 °C 左右出现一个熔融峰,

r-PET加入并未改变 PP 熔融峰形，但使 PP 熔融峰温稍微提高和半峰宽变窄。以上结果表明，r-PET

对 PP 结晶具有异相成核作用，有利于提高 PP 结晶温度、结晶速率和结晶完善性。

表 2 未增容 r-PET/PP 共混物中 PP 的 DSC 数据

Table 2 DSC data of PP in r-PET/PP blends

w (r-PET) / w (PP)	$T_c^p / ^\circ\text{C}$	$\Delta H_c / (\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$	$T_m^p / ^\circ\text{C}$	$\Delta H_m / (\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$
0/100	116.9	101.6	160.3	87.9
20/80	121.2	103.2	162.2	91.8
40/60	122.0	103.2	161.7	88.5
50/50	122.3	104.6	161.3	91.4
60/40	122.6	116.8	161.7	88.3
80/20	124.2	97.4	162.6	77.7

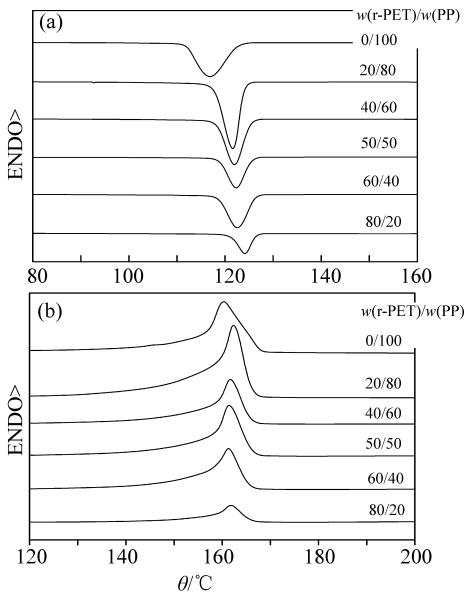


图 2 未增容 r-PET/PP 共混物中 PP 的结晶 (a) 与熔融 (b) 曲线

Fig. 2 DSC crystallization (a) and melting (b) curves of PP in r-PET/PP blends

2.3 增容对共混物中 PP 结晶与熔融行为的影响

不同相容剂增容 r-PET/PP (w (r-PET) / w (PP) = 20/80) 共混物中 PP 的 DSC 结晶与熔融曲线见图 3，相关数据列表 3。可见，不同相容剂对 r-PET/PP 共混物 PP 结晶峰温有不同影响。不同相容剂增容共混物 PP 结晶峰温从高到低为：POE-g-MA > PP-g-MA > EVA-g-MA，加入 PP-g-MA 有提高 r-PET/PP 共混物 PP 结晶峰温的作用，但影响不大；POE-g-MA 加入将 r-PET/PP 共混物 PP 结晶峰温从 121.2 $^\circ\text{C}$ 提高到 123.6 $^\circ\text{C}$ ，而 EVA-g-MA 将

r-PET/PP 共混物 PP 结晶峰温降低到 114.9 $^\circ\text{C}$ ，并且结晶热降低。从熔融曲线可见，提高共混物中 PP 结晶峰温的相容剂对共混物中 PP 结晶熔融峰型影响不大，但导致 PP 结晶峰温降低的 EVA-g-MA 加入使 r-PET/PP 共混物 PP 熔融峰型加宽，熔融峰温降低。显然，不同相容剂在 r-PET/PP20/80 共混物中有着不同的作用，导致 PP 结晶与熔融行为的不同。以上结果也为不同相容剂增容 r-PET/PP (w (r-PET) / w (PP) = 40/60) 共混物中 PP 的结晶与熔融数据所证实，见图 4 和表 3。

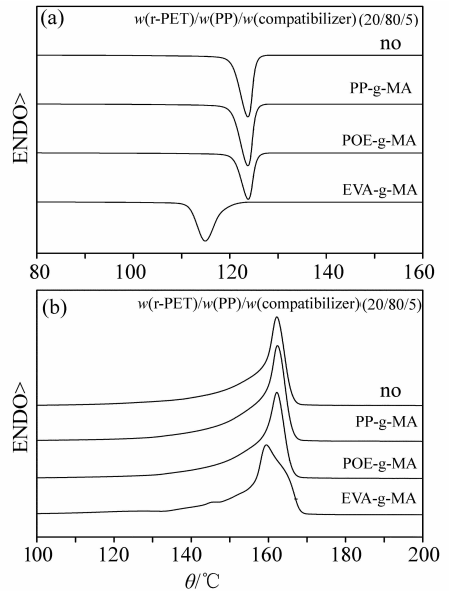


图 3 不同相容剂增容 r-PET/PP/compatibilizer (20/80/5) 共混物中 PP 的 DSC 结晶与熔融曲线

Fig. 3 DSC crystallization (a) and melting (b) curves of PP in r-PET/PP/compatibilizer (20/80/5) blends

表 3 相容剂增容的 r-PET/PP 共混物中 PP 的 DSC 数据

Table 3 DSC data of crystallization and melting of PP in r-PET/PP/compatibilizer blends

w (r-PET) / w (PP)	Compatibilize ($w=5$)	PP			
		$T_{cp}/^{\circ}\text{C}$	$\Delta H_c/(\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$	$T_{mp}/^{\circ}\text{C}$	$\Delta H_m/(\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$
20/80	No	121.2	103.2	162.2	91.8
	PP-g-MA	121.8	101.9	162.3	94.3
	POE-g-MA	123.6	101.4	161.9	95.2
	EVA-g-MA	114.9	95.1	159.5	87.0
40/60	No	122.0	103.2	161.7	88.5
	PP-g-MA	122.7	101.8	161.7	91.9
	POE-g-MA	123.8	103.0	161.9	96.3
	EVA-g-MA	114.8	95.0	159.4	83.7
60/40	No	122.6	116.8	161.7	88.3
	PP-g-MA	123.2	113.7	161.3	97.7
	POE-g-MA	122.2	101.8	160.8	87.1
	EVA-g-MA	114.4	89.0	159.0	83.4
80/20	No	124.2	97.4	162.6	77.7
	PP-g-MA	122.0	99.5	161.8	81.6
	POE-g-MA	120.1	98.1	160.6	80.5
	EVA-g-MA	111.8	66.7	158.6	72.6

然而, 当共混物中 r-PET 含量进一步增加时, 不同相容剂对 PP 结晶峰温影响发生变化。虽然影响不大, 但还是可以看出不同相容剂增容 r-PET/PP (w (r-PET) / w (PP) = 60/40) 共混物中 PP 结晶峰温从高到低为: PP-g-MA > POE-g-MA > EVA-g-MA (图 5 和表 3)。这一现象也为不同相容剂增容 r-PET/PP (w (r-PET) / w (PP) = 80/20) 共混物中 PP 结晶行为证实 (图 6 和表 3)。

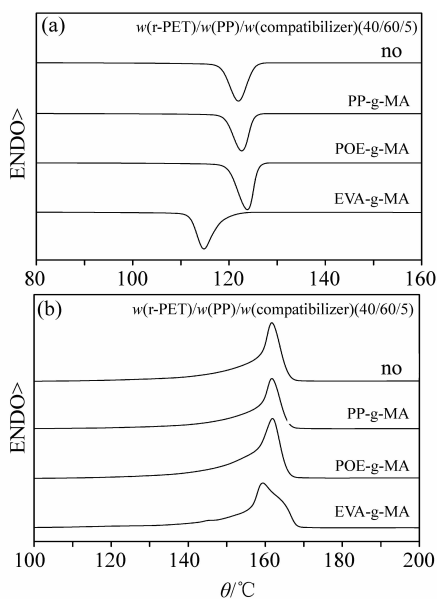


图 4 不同相容剂增容 r-PET/PP/compatibilizer (40/60/5) 共混物中 PP 的结晶 (a) 与熔融 (b) 曲线
Fig. 4 DSC crystallization (a) and melting (b) curves of PP in r-PET/PP/compatibilizer (40/60/5) blends

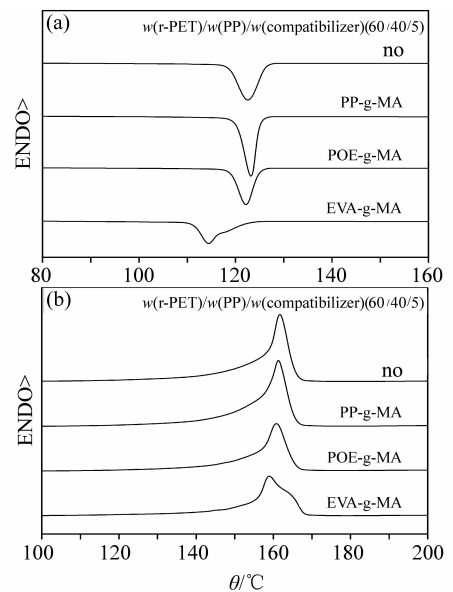


图 5 不同相容剂增容 r-PET/PP/compatibilizer (60/40/5) 共混物中 PP 的结晶 (a) 与熔融 (b) 曲线
Fig. 5 DSC crystallization (a) and melting (b) curves of PP in r-PET/PP/compatibilizer (60/40/5) blends

2.4 增容对共混物中 r-PET 结晶与熔融行为的影响

不同相容剂增容 r-PET/PP (w (r-PET) / w (PP) = 20/80) 共混物中 r-PET 的 DSC 结晶与熔融数据列表 4。可见, 加入相容剂明显降低共混物中 r-PET 结晶峰温。虽然 EVA-g-MA 降低共混物中结晶峰温较大, 但总体上不同相容剂对共混物中 r-PET

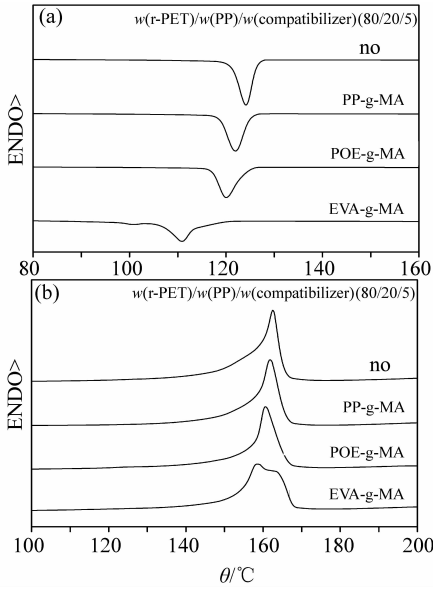


图 6 不同相容剂增容 r-PET/PP/compatibilizer (80/20/5) 共混物中 PP 的结晶 (a) 与熔融 (b) 曲线
Fig. 6 DSC crystallization (a) and melting (b) curves of PP in r-PET/PP/compatibilizer (80/20/5) blends

响变小。不同相容剂对共混物中 r-PET 熔融峰影响较小，都呈现仍然双峰（图 7）。

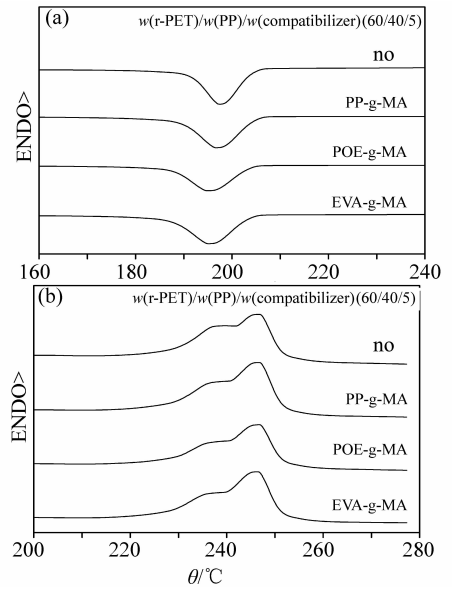


图 7 不同相容剂增容 r-PET/PP/compatibilizer (60/40/5) 共混物中回收 PET 的结晶 (a) 与熔融 (b) 曲线
Fig. 7 DSC crystallization (a) and melting (b) curves of PP in r-PET/PP/compatibilizer (60/40/5) blends

结晶峰温影响较小，这一现象也为其他共混物证实。但随着共混物中 r-PET 含量增加，r-PET 结晶峰温提高，相容剂对共混物中 r-PET 结晶峰温影

表 4 相容剂增容 r-PET/PP 共混物中回收 PET 的 DSC 数据

Table 4 DSC data of crystallization and melting of r-PET in r-PET/PP/compatibilizer blends

w (r-PET) / w (PP)	Compatibilizer ($w = 5$)	PP			
		$T_c^0 / ^\circ\text{C}$	$\Delta H_c / (\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$	$T_m^0 / ^\circ\text{C}$	$\Delta H_m / (\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$
20/80	No	30.1	246.5	23.8	
	PP-g-MA	189.7	26.0	247.2	24.9
	POE-g-MA	190.0	26.7	247.3	22.6
	EVA-g-MA	189.0	15.7	247.2	27.7
40/60	No	196.1	34.2	246.6	24.5
	PP-g-MA	192.6	31.9	246.6	25.7
	POE-g-MA	193.1	30.0	246.8	24.9
	EVA-g-MA	191.0	20.4	246.7	31.0
60/40	No	197.6	35.7	246.8	28.8
	PP-g-MA	196.9	33.6	246.8	28.6
	POE-g-MA	195.0	33.8	246.8	26.2
	EVA-g-MA	194.3	29.1	246.8	31.7
80/20	No	199.7	40.7	246.8	30.4
	PP-g-MA	198.0	38.3	246.9	30.0
	POE-g-MA	197.3	36.1	246.9	28.2
	EVA-g-MA	196.3	38.7	246.8	32.2

以上研究结果表明，PP 结晶温度随着 r-PET 含量增加而提高，应归结于 r-PET 异相成核作用的影响。而 r-PET 结晶温度随着 PP 含量增加而降低，

虽然两者相容性差但还是存在一定的相互作用阻碍 r-PET 的结晶。相容剂加入明显降低共混物中 r-PET 结晶温度，表明相容剂的 MA 基团与 r-PET 端

基发生化学作用生成 PP-g-PET 大分子链, 从而阻碍了 r-PET 的熔体降温结晶, Papadopoulou 等^[13] 在研究 SEBS-g-MA 增容 PET/PP 共混物时也发现相似结果。由于三种相容剂含有相同的 MA 基团, 而 r-PET 端基仅与相同的 MA 基团作用, 因此不同相容剂对共混物中 r-PET 结晶与熔融行为影响不大。又由于共混物中相容剂用量固定, 随着共混物中 r-PET 用量增加, 相容剂的影响相对减小。因此, 高 r-PET 含量的共混物中 r-PET 的结晶温度较高。然而, 共混物中 PP 结晶性能与相容剂的大分子链有关。

3 结 论

相容剂加入降低 r-PET 结晶温度, 从高到低的顺序为: r-PET > PP-g-MA/r-PET > POE-g-MA/r-PET > EVA-g-MA/r-PET。PP 结晶温度随着 r-PET 含量增加而提高, r-PET 结晶温度随着 PP 含量增加而降低。相容剂加入明显降低共混物中 r-PET 结晶温度, 但不同相容剂对共混物中 r-PET 结晶与熔融行为影响不大。随着共混物中 r-PET 用量增加, 相容剂的影响相对减小。共混物中 PP 结晶性能与相容剂有关。

参考文献:

- [1] HIROYUKI I, YEW W L, WARUNEE K, et al. Compatibilization of recycled poly (ethylene terephthalate) and polypropylene blends: Effect of polypropylene molecular weight on homogeneity and compatibility [J]. *J Appl Polym Sci*, 2012, 124: 3947 – 3955.
- [2] SUPAPHORN T, KAZUSHI Y, YEW W L, et al. Effect of pellet size and compatibilization on thermal decomposition kinetic of recycled polyethylene terephthalate/recycled polypropylene blend [J]. *J Appl Polym Sci*, 2012, 124: 1605 – 1613.
- [3] WANG C G, 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 Calor*, 2011, 106: 895 – 903.
- [4] LIN Z, SHEN J, CHEN C, et al. Polypropylene/wasted poly(ethylene terephthalate) fabric composites compatibilized by two different methods: Crystallization and melting behavior, crystallization morphology, and kinetics [J]. *J Appl Polym Sci*, 2011, 121: 1972 – 1981.
- [5] EVSTATIEV M, FAKIROV S, KRASTEVA B, et al. Recycling of poly (ethylene terephthalate) as polymer-polymer composites [J]. *Polym Eng Sci*, 2002, 42: 826 – 835.
- [6] FIRAS A, DUMITRU P L. Review: Recycling of PET [J]. *Eur Polym J*, 2005, 41: 1453 – 1477.
- [7] 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.
- [8] 陶友季, 麦堪成. 增容 PP/回收 PET 共混物的非等温结晶和熔融行为研究 [J]. *中山大学学报:自然科学版*, 2007, 46(4): 45 – 49.
- [9] 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.
- [10] KORDJAZI Z, EBRAHIMI N G. Rheological behavior of noncompatibilized and compatibilized PP/PET blends with SEBS-g-MA [J]. *J Appl Polym Sci*, 2010, 116: 441 – 448.
- [11] AKBARI M, ZADHOUSH A, HAGHIGHAT M. PET/PP blending by using PP-g-MA synthesized by solid phase [J]. *J Appl Polym Sci*, 2007, 104: 3986 – 3993.
- [12] CHIU H T, HSIAO Y K. Compatibilization of poly (ethylene terephthalate)/polypropylene blends with maleic anhydride grafted polyethylene-octene elastomer [J]. *J Polym Res*, 2006, 13: 153 – 160.
- [13] PRACELLA M, CHIONNA D, PAWLAK A, et al. Reactive mixing of PET and PET/PP blends with glycidyl methacrylate- modified styrene-b-(ethylene-co-olefin) block copolymers [J]. *J Appl Polym Sci*, 2005, 98: 2201 – 2211.
- [14] PANG Y X, JIA D M, HU H J, et al. Effects of a compatibilizing agent on the morphology, interface and mechanical behaviour of polypropylene/poly (ethylene terephthalate) [J]. *Polymer*, 2000, 41: 357 – 365.
- [15] PAPADOPOULOU C P, KALFOGLOU N K. Comparison of compatibilizer effectiveness for PET/PP blends: their mechanical, thermal and morphology characterization [J]. *Polymer*, 2000, 41: 2543 – 2555.
- [16] PRACELLA M, CHIONNA D. Reactive compatibilization of blends of PET and PP modified by GMA grafting [J]. *Macromol Symp*, 2003, 198: 161 – 172.