

PP/回收 PET 共混物的动态流变行为*

陶友季^{1,2}, 章自寿¹, 麦堪成¹

- (1. 中山大学化学与化学工程学院//教育部聚合物基复合材料及功能材料重点实验室, 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 510275;
2. 中国电器科学研究院工业产品环境适应性国家重点实验室, 广东 广州 510663)

摘要: 为了研究回收 PET 对 PP 流变行为的影响, 用双螺杆挤出机制备了 PP/回收 PET 和增容 PP/回收 PET 共混物, 研究了回收 PET 用量、不同相容剂对 PP/回收 PET 共混物的动态流变行为的影响。结果表明, PP/回收 PET 共混物的复数黏度随回收 PET 含量增加而降低, 具有明显的剪切变稀特性。PP-g-MA 提高回收 PET 复数黏度, 但 PP-g-GMA 降低共混物的复数黏度, 表明回收 PET 与 PP-g-MA 的化学作用较 PP-g-GMA 强。PP-g-MA 提高 PP/回收 PET 共混物的动态弹性模量, 但 PP-g-GMA 使共混物的动态弹性模量和动态黏性模量降低。PP-g-MA 加入使 PP/回收 PET 共混物 $\tan \delta$ 降低, 但 PP-g-MA 用量过高, $\tan \delta$ 反而提高; PP-g-GMA 使共混物的 $\tan \delta$ 提高, 归结于相容剂的增容和增塑作用。

关键词: 回收 PET; 聚丙烯; 复数黏度; 动态弹性模量; 力学损耗

中图分类号: O631.2 **文献标志码:** A **文章编号:** 0529-6579(2010)01-0062-05

Dynamic Rheological Behaviours of Polypropylene/ Recycled Poly(ethylene terephthalate) Blends

TAO Youji^{1,2}, ZHANG Zishou¹, MAI Kancheng¹

- (1. Materials Science Institute, PCFM Lab, DSAPM Lab, School of Chemistry and Chemical Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China;
2. State Key Laboratory of Environmental Adaptability for Industrial Products, China National Electric Apparatus Research Institute, Guangzhou 510663, China)

Abstract: In order to investigate the effect of recycled PET (r-PET) on the dynamic rheological behaviour of PP, blends of PP/r-PET and compatibilized blends were prepared on a twin-screw extruder. Effects of compatibilizers and r-PET contents on the dynamic rheological behaviour of PP blends were investigated. The results showed that the complex viscosity of PP/r-PET blends decreased with increasing the content of r-PET. Addition of PP-g-MA increases the complex viscosity of PET. However, addition of PP-g-GMA decreased the complex viscosity of PET. It indicated that chemical interaction of r-PET with PP-g-MA was higher than that with PP-g-GMA. Addition of PP-g-MA increased the dynamic elastic modulus of PP/r-PET blends. However, addition of PP-g-GMA decreased the dynamic elastic modulus and dynamic viscous modulus of PP/r-PET blends. Addition of PP-g-MA decreased the mechanical loss of PP/r-PET blends. However, the mechanical loss of PP/r-PET blends increased at high content of PP-g-MA. Addition of PP-g-GMA increased the mechanical loss of PP/r-PET blends. It was explained by the plasticization and compatibilization of PP-g-MA

Key words: recycled PET; polypropylene; complex viscosity; dynamic elastic modulus; mechanical loss

* 收稿日期: 2009-05-04

基金项目: 广东省自然科学基金资助项目(06104925); 广东省科技计划资助项目(2008A010500003); 中国电器科学研究院工业产品环境适应性国家重点实验室基金项目

作者简介: 陶友季(1981年生), 男, 博士; 通讯作者: 麦堪成; E-mail: cesmkc@mail.sysu.edu.cn

PET 广泛地用于吹料瓶,大量使用导致许多废弃 PET 产生。由于 PET 为工程塑料,具有比聚烯烃高的强度和模量,用回收 PET 与聚烯烃共混可望提高聚烯烃的力学性能和降低成本,而且是废弃 PET 回收利用的重要方法。然而,PP 和 PET 作为结晶性聚合物,其熔点、熔体黏度不同。为得到良好性能的 PP/回收 PET 共混物,回收 PET 对 PP 的加工特性和流变行为有待于研究。

PP/PET 共混物流变行为已有研究。Hausnerova 等^[1-2]研究了未增容和 PP-g-MA 增容 PP/PET 共混物的稳态流变和动态流变行为,观察到共混物在不同温度下剪切黏度受 PET 含量影响而呈现不同的流变行为。在 265 °C,剪切黏度随 PET 含量增加而降低;在 245 °C,剪切黏度随 PET 含量增加而提高,具有粒子填充体系的流变行为特征,PP-g-MA 增容提高共混物的剪切黏度和黏弹性。Chiu 等^[3]也发现 POE-g-MA 增容可提高 PP/PET 共混物的剪切黏度,SEBS-g-MA 和 SEBS-g-GMA 等增容提高 PP/PET 共混物的熔体黏度^[4]。但 Cheung 等^[5]发现相容剂 Epolene E-43 (马来酸酐改性 PP)使 PP/PET 共混物的剪切黏度降低,剪切变稀特性变得不明显。

近几年用回收 PET 制备高分子共混物已有研究^[6-10]。虽然 PP/回收 PET 共混物的力学性能与其加工特性有关,但 PP/回收 PET 共混物的动态流变行为至今未见有报道。本文在 PP/回收 PET 共混物结晶行为与熔融特性研究^[11-13]基础上,为深入了解 PP/回收 PET 共混物的加工特性,本文研究了不同回收 PET 用量、相容剂及其含量等对 PP/回收 PET 共混物的动态流变行为的影响。

1 实验部分

1.1 样品的制备

PP: 牌号 EPS30R, MFI = 3.4 g/10 min (230 °C, 2.16 kg), 新疆独山子石化公司产品; r-PET 为回收瓶料; PP-g-MA 和 PP-g-GMA 为广州鹿山化工材料有限公司产品,接枝率分别为 1.0% 和 1.1%。原材料真空干燥后, SJSH-Z-35 型双螺杆挤出机制备共混物, Y-350 型立式注塑机制备标准样条。

1.2 流变性能测试

样品的动态流变行为采用先进流变扩展系统 (ARES) 测试,采用平行板夹具,平行板间距为 1 mm,测试温度为 260 °C,频率扫描采用从低频到高频的方式,频率范围 200 ~ 0.08 rad · s⁻¹,应变固定为 5%。

2 结果与讨论

2.1 动态复数黏度与组成的关系

图 1 是未增容 PP/回收 PET 共混物的动态复数黏度 (η^*) 与频率 (ω) 的对数关系曲线。PP 和 PP/回收 PET 共混物的复数黏度都随着剪切频率增大而减少,具有明显的剪切变稀特性。回收 PET 的复数黏度明显低于 PP 和 PP/回收 PET 共混物,并且随剪切频率变化不大。PP/回收 PET 共混物的复数黏度随回收 PET 含量增加而降低。但在低频区,回收 PET 加入使 PP 复数黏度提高,表明回收 PET 与 PP 分子链存在相互缠结作用。但在高频区,PP/回收 PET 共混物复数黏度低于 PP,表明回收 PET 加入有利于 PP 熔体黏度降低。

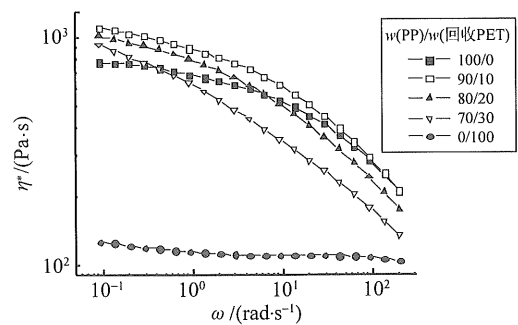


图 1 PP/回收 PET 共混物的 η^* 与 ω 的对数关系曲线

Fig. 1 Relationship of η^* with ω for PP/r-PET blends

为了研究相容剂对 PP/回收 PET 共混物流变行为的影响,本文先研究相容剂/回收 PET 共混物的流变行为。图 2 是回收 PET 与 PP-g-MA、PP-g-GMA 共混物的 $\eta^* - \omega$ 关系曲线。可见,在低频区 PP-g-MA 或 PP-g-GMA 加入提高回收 PET 复数黏度,尤其 PP-g-MA;认为 PP-g-MA 与回收 PET 作用生成大分子接枝物 PP-g-PET,提高了回收 PET 的复数黏度。但在高频区相反,尤其 PP-g-GMA。回收 PET/PP-g-MA 共混物出现转变的频率高于回收 PET/PP-g-GMA 共混物,也表明回收 PET 与 PP-g-MA 间的化学作用较 PP-g-GMA 的强^[11-13]。

图 3 是 PP-g-MA 和 PP-g-GMA 增容 PP/回收 PET 共混物的 $\eta^* - \omega$ 关系曲线。不同用量 PP-g-MA 的加入对共混物复数黏度影响不大,但 PP-g-GMA 加入降低了共混物的复数黏度,且随 PP-g-GMA 含量增加而降低。由图 4 可见,当 PP-g-MA 的分量为 2 phr 时,共混物在各频率下的复数黏度

都提高, 归结于 PP-g-MA 与回收 PET 的化学作用生成大分子接枝物 PP-g-PET 的影响。PP-g-MA 用量继续增加, 共混物的复数黏度下降, 归结于过多的 PP-g-MA 起到增塑作用。

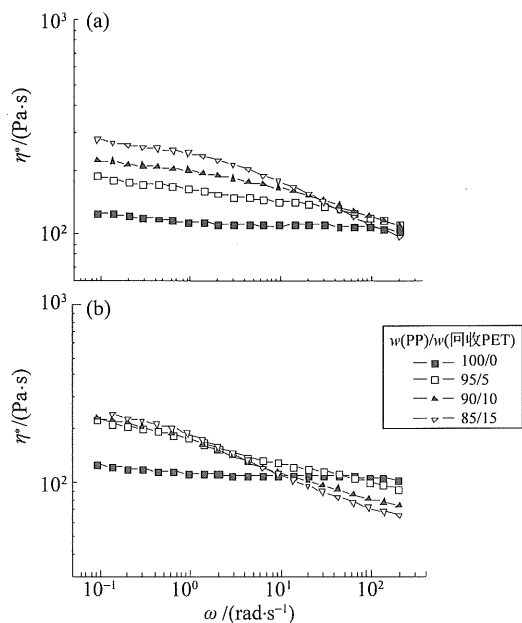


图 2 回收 PET 与 PP-g-MA (a)、PP-g-GMA (b) 共混物的 $\eta^* - \omega$ 关系曲线
Fig. 2 Relationship of η^* with ω for (a) r-PET/PP-g-MA and (b) r-PET/PP-g-GMA blends

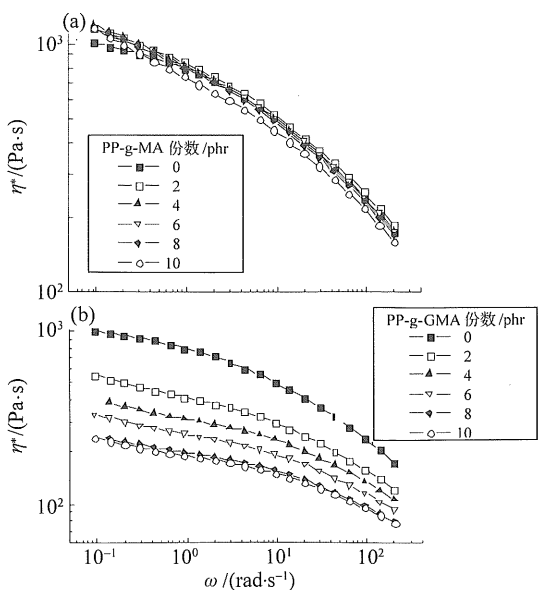


图 3 PP-g-MA (a) 和 PP-g-GMA (b) 增容 PP/回收 PET 共混物的 $\eta^* - \omega$ 关系曲线
Fig. 3 Relationship of η^* with ω for PP/r-PET blends compatibilized with (a) PP-g-MA and (b) PP-g-GMA

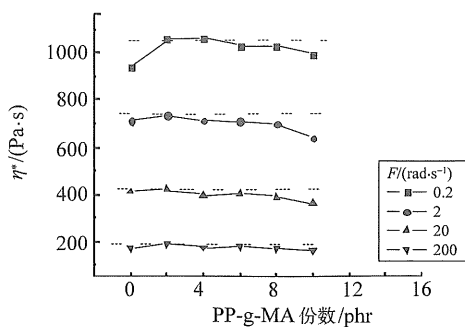


图 4 增容 PP/回收 PET 共混物在不同 ω 的 η^* 与 PP-g-MA 含量的关系曲线

Fig. 4 Relationship of η^* with PP-g-MA content for PP/r-PET blends compatibilized with PP-g-MA at different ω

图 5 是具有相同回收 PET/相容剂质量比的增容共混物的 $\eta^* - \omega$ 关系曲线。同样可见, 在低频区, PP-g-MA 增容共混物具有高的复数黏度; 在高频区, 相反。而 PP-g-GMA 增容共混物复数黏度随 PP-g-GMA 用量增加而降低。

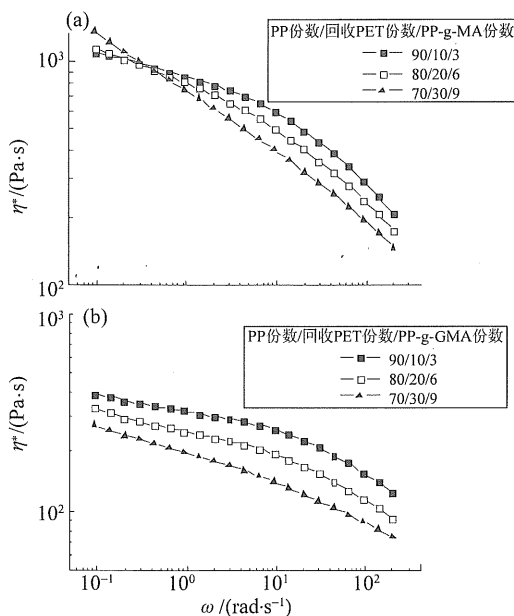


图 5 在相同回收 PET/相容剂下 PP-g-MA (a) 和 PP-g-GMA (b) 增容 PP/回收 PET 共混物的 η^* 与 ω 的关系曲线

Fig. 5 Relationship of η^* with ω for (a) PP-g-MA and (b) PP-g-GMA compatibilized PP/r-PET blends with the same r-PET/compatibilizer weight ratios

2.2 动态模量与组成的关系

图 6 是 PP/回收 PET 共混物的动态弹性模量 (G')、动态黏性模量 (G'') 与 ω 关系曲线。共混物的 G' 高于 PP 和回收 PET, 但随组成比变化不

大, 归结于回收 PET 与 PP 分子链存在相互缠结作用^[14]。回收 PET 增加, PP 的 G'' 降低, 与回收 PET 的 G' 和熔体黏度低有关。

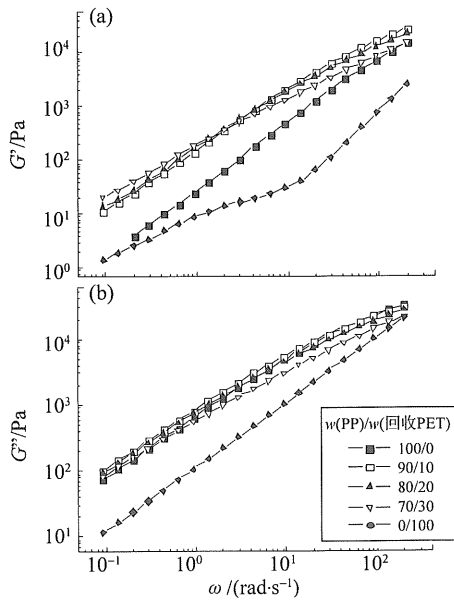


图 6 PP/回收 PET 共混物的 G' 、 G'' 与 ω 关系曲线
Fig. 6 Relationship of G' , G'' with ω for PP/r-PET blends

图 7 是 PP-g-MA 增容 PP/回收 PET 共混物的 G' 、 G'' 与 ω 关系曲线。加入 PP-g-MA 可提高低频区的 G' , 但对高频区 G' 无明显影响。认为 PP-g-MA 与回收 PET 作用生成大分子接枝物 PP-g-PET,

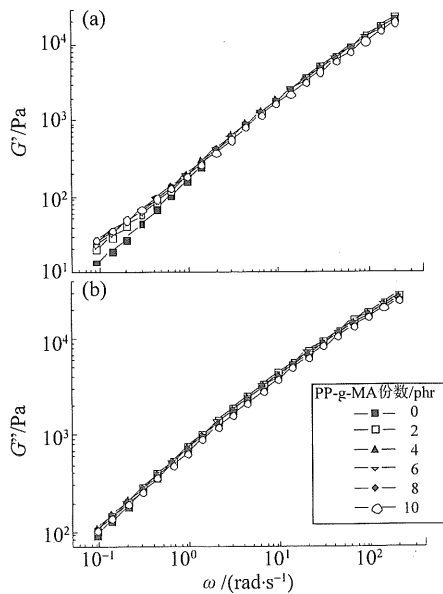


图 7 PP-g-MA 增容 PP/回收 PET 共混物的 G' 、 G'' 与 ω 关系曲线
Fig. 7 Relationship of G' , G'' with ω for PP/r-PET 80/20 blends compatibilized with PP-g-MA.

增强界面黏结, 导致 G' 提高^[15-16]。表明回收 PET 加入可以提高 PP 的动态弹性模量。但在整个剪切频率范围内, PP-g-MA 对 G'' 基本无影响。

图 8 是 PP-g-GMA 增容 PP/回收 PET 共混物的 G' 、 G'' 与 ω 关系曲线。加入 PP-g-GMA 使 w (PP/r-PET) / w (PP/r-GMA) 为 80/20 的共混物的 G' 和 G'' 降低, 并且 G' 和 G'' 随 PP-g-GMA 含量增加而降低, 这与 PP-g-MA 增容体系明显不同。反映 PP-g-GMA 与 r-PET 的化学作用比 PP-g-MA 与 r-PET 的弱, G' 和 G'' 的降低归结于 PP-g-GMA 的增塑作用。

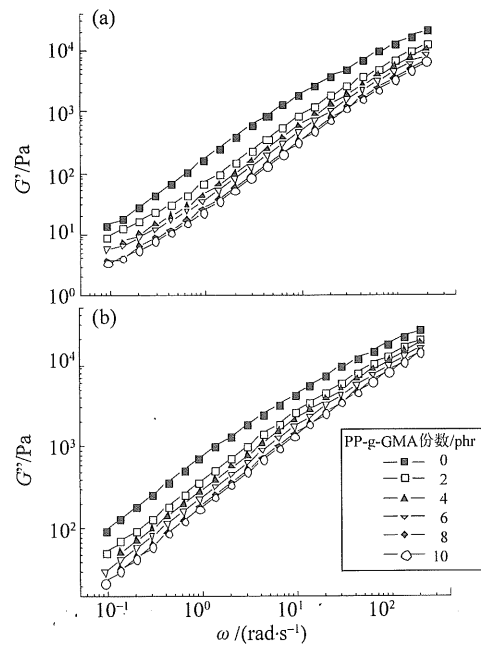


图 8 PP-g-GMA 增容 PP/回收 PET 共混物的 G' 、 G'' 与 ω 关系曲线
Fig. 8 Relationship of G' , G'' with ω for PP/r-PET 80/20 blends compatibilized with PP-g-GMA.

2.3 力学损耗与组成的关系

力学损耗 $\tan \delta = G''/G'$ 的大小与大分子链段运动能力有关。图 9 是共混物的 $\tan \delta$ 与 ω 关系曲线。可见, PP/回收 PET 共混物在低频区的 $\tan \delta$ 随回收 PET 含量增加而减少, 与共混物 G' 较高有关。PP-g-MA 增容使 PP/回收 PET 共混物低频区 $\tan \delta$ 降低, 表明共混物中链段运动变得困难; 但 PP-g-MA 用量过高, $\tan \delta$ 反而提高。这与 PP-g-MA 的化学增容和增塑双重作用有关, 增容降低 $\tan \delta$, 增塑提高 $\tan \delta$ 。PP-g-GMA 与回收 PET 化学反应相对较弱, PP-g-GMA 加入使共混物的 $\tan \delta$ 增加。

3 结 论

(1) PP/回收 PET 共混物的复数黏度随回收

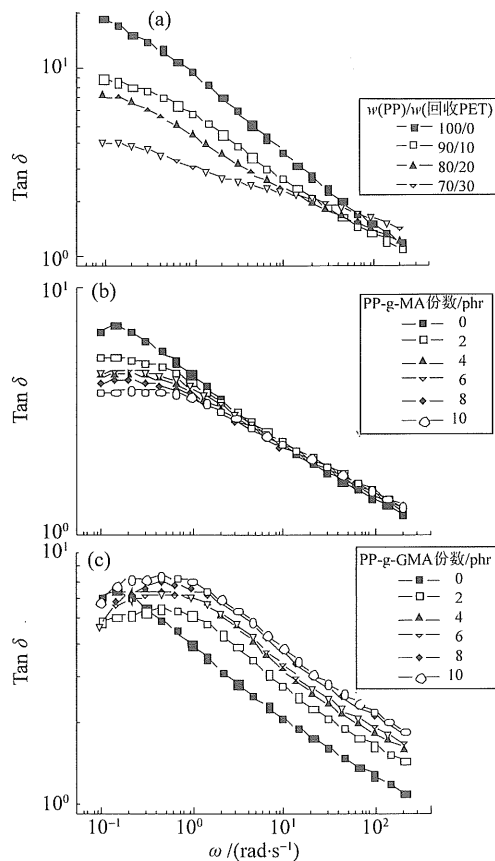


图9 增容 PP/回收 PET (质量比为 80/20) 共混物的 $\tan \delta$ 与 ω 关系曲线

Fig. 9 Relationship of $\tan \delta$ with ω for

(a) PP/r-PET 80/20 blends and their blends compatibilized with (b) PP-g-MA and (c) PP-g-GMA

PET 含量增加而降低, 具有明显的剪切变稀特性。(2) PP-g-MA 提高回收 PET 复数黏度, 但 PP-g-GMA 降低共混物的复数黏度, 表明回收 PET 与 PP-g-MA 的化学作用较 PP-g-GMA 强。(3) PP-g-MA 提高 PP/回收 PET 共混物的动态弹性模量, 但 PP-g-GMA 使共混物的动态弹性模量和动态黏性模量降低。(4) PP-g-MA 加入使 PP/回收 PET 共混物 $\tan \delta$ 降低, 但 PP-g-MA 用量过高, $\tan \delta$ 反而提高; PP-g-GMA 使共混物的 $\tan \delta$ 提高, 归结于相容剂的增容和增塑作用。

参考文献:

- [1] ZDRAZILOVA N, HAUSNEROVA B, KITANO T, et al. Rheological behaviour of PP/PET and modified PP/PET blends. I. Steady state flow properties[J]. Polym Polym Compos, 2003, 11(6): 487-503.
- [2] ZDRAZILOVA N, HAUSNEROVA B, KITANO T, et al. Rheological behaviour of PP/PET and modified PP/PET blends. II. Dynamic viscoelastic properties[J]. Polym Polym Compos, 2004, 12(5): 433-447.
- [3] 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(2): 153-160.
- [4] HEINO K, KIRJAVA J, HIETAOJA P, et al. Compatibilization of polyethylene terephthalate/polypropylene blends with styrene-ethylene/butylene-styrene (SEBS) block copolymers[J]. J Appl Polym Sci, 1997, 65(2): 241-249.
- [5] CHEUNG M K, CHAN D. Mechanical and rheological properties of poly(ethylene terephthalate)/polypropylene blends[J]. Polym Int, 1997, 43(3): 281-287.
- [6] NAVARRO R, FERRANDIZ S, LOPEZ J, et al. The influence of polyethylene in the mechanical recycling of polyethylene terephthalate [J]. J Mater Process Technol, 2008, 195: 110-116.
- [7] 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.
- [8] TANG X, GUO W, YIN G, et al. Reactive extrusion of recycled poly(ethylene terephthalate) with polycarbonate by addition of chain extender[J]. J Appl Polym Sci, 2007, 104: 2602-2607.
- [9] MBAREK S, JAZIRI M, CARROT C. Recycling poly(ethylene terephthalate) wastes: Properties of poly(ethylene terephthalate)/polycarbonate blends and the effect of a transesterification catalyst [J]. Polym Eng Sci, 2006, 46: 1378-1386.
- [10] AVILA A F, DUARTE M V. A mechanical analysis on recycled PET/HDPE composites [J]. Polym Degrad Stab, 2003, 80: 373-382.
- [11] TAO Y, MAI K. Non-isothermal crystallization and melting behavior of compatibilized polypropylene / recycled poly(ethylene terephthalate) blends [J]. Eur Polym J, 2007, 43(8): 3538-3549.
- [12] TAO Y, PAN Y, ZHANG Z, 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.
- [13] 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.
- [14] PEON J, VEGA J F, DEL A B, et al. Phase morphology and melt viscoelastic properties in blends of ethylene/vinyl acetate copolymer and metallocene-catalysed linear polyethylene [J]. Polymer, 2004, 44(10): 2911-2918.
- [15] ARANGUREN M I, MORA E, DEGROOT J V, et al. Effect of reinforcing fillers on the rheology of polymer melts [J]. J Rheol, 1992, 36(6): 1165-1183.
- [16] ROMANI F, CORRIERI R, BRAGA V, et al. Monitoring the chemical crosslinking of propylene polymers through rheology [J]. Polymer, 2002, 43(4): 1115-1131.