

增容 PP 回收 PET 共混物的非等温结晶和 熔融行为研究^{*}

陶友季, 麦堪成

(中山大学 化学与化学工程学院 // 教育部聚合物复合材料及功能材料重点实验室, 广东 广州 510275)

摘 要: 双螺杆挤出机制备了相容剂 PP-gMA 或 PP-g-GMA 增容 PP 回收 PET (τ PET) (质量比为 80/20) 共混物, DSC 研究了相容剂含量、熔融温度与时间以及降温速率对共混物非等温结晶与熔融行为的影响。加入 PP-gMA 或 PP-g-GMA 对 PP 结晶温度影响不明显或使其有所降低, 与相容剂种类及其用量有关。PP-gMA 增容共混物中 τ PET 熔点比 PP-g-GMA 增容的低, 表明相容剂 PP-gMA 与共混物中 τ PET 的作用比 PP-g-GMA 的明显。熔融温度提高, 共混物中 PP 结晶和熔点降低, τ PET 熔融峰形和熔点取决于熔融温度。

关键词: 回收 PET; 聚丙烯; 增容共混物; 非等温结晶与熔融行为

中图分类号: O634.3⁺2 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2007) 04-0045-05

聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 用作纤维、薄膜、饮料瓶等, 给人们生活带来许多方便。但不少 PET 制品为一次性的产品, 不仅浪费资源还造成环境问题。因此, 国内外科技界和工业界对 PET 产品的回收利用技术及其产品的开发十分重视。回收 PET 技术主要有降解法和与其它塑料共混法, 降解法工艺复杂, 对设备要求高, 因而成本较高。回收 PET (τ PET) 与 PE、PP、PC、PA 或 PVC 合金化已有研究, τ PET 与 PP 共混物的研究集中在力学性能方面。研究表明, τ PET/PP 共混物力学性能与增容作用有关^[1], 增容可提高两种聚合物的分散性和界面黏结, 从而提高共混物的拉伸强度、冲击强度和断裂伸长率等^[2-4]。

结晶性聚合物的共混物力学性能取决于组分的结晶形态和结晶行为, 而结晶行为又与组分间界面相互作用有关^[5]。本工作试图用 τ PET 增强 PP 用熔融挤出法制备了相容剂 PP-gMA 或 PP-g-GMA 增容的以 PP 为连续相、回收 PET 瓶料为分散相的共混物, 本文重点研究了不同相容剂及其用量、熔融温度与时间以及降温速率对增容 PP/ τ PET 共混物非等温结晶与熔融行为的影响。

1 实验部分

1.1 原材料

PP 牌号 EP30R 新疆独山子石化公司产品; τ PET 为回收瓶料; PP-gMA 和 PP-g-GMA

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%。

1.2 共混物的制备

τ PET 在 110 °C 干燥 4 h, PP-gMA 和 PP-g-GMA 于 60 °C 真空干燥 12 h, 组分按一定质量比均匀混合后在 SJSH-Z35 型双螺杆挤出机上挤出, 主机转速 400 r/min, 挤出温度 240 °C, 停留时间 40 s, 水冷切粒后在 60 °C 下真空干燥 12 h。

1.3 共混物表征

共混物的非等温结晶和熔融行为用 PerkinElmer DSC7 型差示扫描量热仪 (DSC) 表征。仪器温度用标样钢校正。样品用量 4~5 mg, 在 N₂ 保护下, 以 200 °C/min 速率升温到熔融温度 T_{melt} , 恒温一定时间 t_{melt} 以消除热历史, 以一定降温速率 Φ ($\Phi = 5, 10, 20$ 和 40 °C/min) 降温至 50 °C, 再以 20 °C/min 速率升温至 280 °C, 记录降温 and 二次升温的曲线和数据。共混物组分间化学作用用 FT-IR 表征, 共混物及其组分在热台上压膜后, 在 Nexus 670 型 FT-IR 红外光谱仪上表征, 分辨率为 4 cm^{-1} , 扫描次数为 32。

2 结果与讨论

2.1 PP-gMA 增容 PP/ τ PET 共混物的非等温结晶与熔融行为

图 1 是不同用量 PP-gMA 增容 PP/ τ PET (质量比为 80/20) 共混物经 280 °C 熔融 5 min 的 DSC

^{*} 收稿日期: 2006-10-08

基金项目: 广东省自然科学基金重点资助项目 (06104925); 广州市应用基础研究资助项目

作者简介: 陶友季 (1981 年生), 男, 博士研究生; 通讯联系人: 麦堪成, E-mail: csmk@mail.sysu.edu.cn

曲线。增容共混物中 PP 结晶温度高于纯 PP 和 PP-gMA 结晶温度，归结于 τ PET 和 PP-gMA 对 PP 结晶存在异相成核作用^[6-7]。当 PP-gMA 的质量分数小于 4% 时，PP-gMA 用量对共混物中 PP 结晶温度影响不明显；当 PP-gMA 的质量分数大于 4% 时，增容共混物中 PP 结晶温度有所降低。PP-gMA 用量增加，PP-gMA 与 PET 作用增强，接枝物 PP-g-PET 的生成量增多， τ PET 和 PP 结晶受限程度增大，共混物中 PP 结晶温度有所降低。增容共混物的 DSC 曲线没有 τ PET 结晶峰，表明相容剂与 τ PET 端基发生化学作用生成 PP-g-PET 阻碍了 τ PET 的熔体降温结晶，Papadopoulos 等^[8]在研究 SEBS-gMA 增容 PET/PP 共混物时也发现相似结果。相容剂 PP-gMA 的质量分数较低时（小于 6%），增容对共混物中 τ PET 熔点无明显影响，但 PP-gMA 质量分数较高时（8% 和 10%）， τ PET 熔点略微提高。

表 1 是 τ PET 与 PP-gMA 质量比恒定（100/30），不同组成 PP/ τ PET 增容共混物经 280℃ 熔融 5 min 的结晶与熔融 DSC 数据。 τ PET 与相容剂质量比相同，认为不同共混物中 τ PET 与相容剂的界面作用相同，旨在考察 τ PET 与相容剂的界面作用相同情况下，改变 PP 含量对共混物中 PP 和 τ PET 非等温结晶与熔融行为的影响。可见，PP 用量减少，PP 结晶温度提高，但 PP 和 τ PET 熔点无明显变化。 τ PET 和 PP-gMA 对 PP 结晶都起异相成核诱导作用^[9]，随着 τ PET 和 PP-gMA 用量增加，异相成核诱导作用明显，共混物中 PP 结晶温度和结晶热焓提高。

2.2 PP-g-GMA 增容 PP/ τ PET 共混物的非等温结晶与熔融行为

图 2 是不同用量 PP-g-GMA 增容 PP/ τ PET

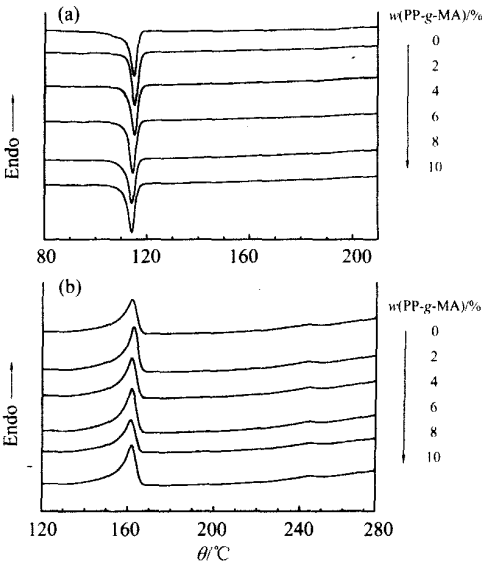


图 1 不同用量 PP-gMA 增容 PP/ τ PET (质量比为 80/20) 共混物 DSC 非等温结晶 (a) 与熔融 (b) 曲线

Fig. 1 DSC crystallization (a) and melting (b) curves of PP/ τ PET (80/20) blend compatibilized with different weight contents of PP-gMA

(质量比为 80/20) 共混物经 280℃ 熔融 5 min 的 DSC 曲线。发现随着少量相容剂 PP-gGMA 加入，增容共混物中 PP 结晶温度和 τ PET 熔点较未增容的有所提高，但随着 PP-g-GMA 用量增加，增容共混物中 PP 结晶温度有所降低。PP-gMA 增容共混物中 τ PET 的熔点比相同用量 PP-g-GMA 增容共混物中 τ PET 的低（图 3），也表明 PP-gMA 与 τ PET 端基化学作用较 PP-g-GMA 的强。

由表 1 可见，固定 τ PET 与 PP-g-GMA 质量比（100/30），PP 含量改变对共混物中的 PP 结晶温度、熔点和 τ PET 熔点影响不明显。

表 1 具有相同 τ PET/相容剂质量比的增容 PP/ τ PET 共混物的 DSC 非等温结晶和熔融结果

Tab. 1 DSC results of non-isothermal crystallization and melting of compatibilized PP/ τ PET blends with the same τ PET/compatibilizer weight ratios

共混物	质量比	PP						τ PET		
		$T_c^{\text{on}}/^\circ\text{C}$	$T_c/^\circ\text{C}$	$\frac{\Delta H_c^D}{(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})}$	$T_m^{\text{on}}/^\circ\text{C}$	$T_m/^\circ\text{C}$	$\frac{\Delta H_m}{(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})}$	$T_m^{\text{on}}/^\circ\text{C}$	$T_m/^\circ\text{C}$	$\frac{\Delta H_m}{(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})}$
PP/ τ PET/PP-gMA	90/10/3	116.2	113.7	78.3	157.6	163.0	74.2	233.0	245.2	13.2
	80/20/6	116.7	114.5	79.2	155.6	161.6	72.0	236.1	243.8	13.7
	70/30/9	117.3	115.1	79.4	157.2	162.3	74.1	235.7	244.5	18.8
PP/ τ PET/PP-gGMA	90/10/3	116.1	113.9	80.1	156.7	161.8	77.4	231.3	244.7	15.9
	80/20/6	116.4	114.3	80.6	156.6	161.6	76.0	229.6	245.5	19.0
	70/30/9	115.6	113.5	81.7	155.5	160.3	76.3	236.2	244.9	19.9

1) 已换算成含 100% PP 的 ΔH_c 或 ΔH_m , τ PET 的类似

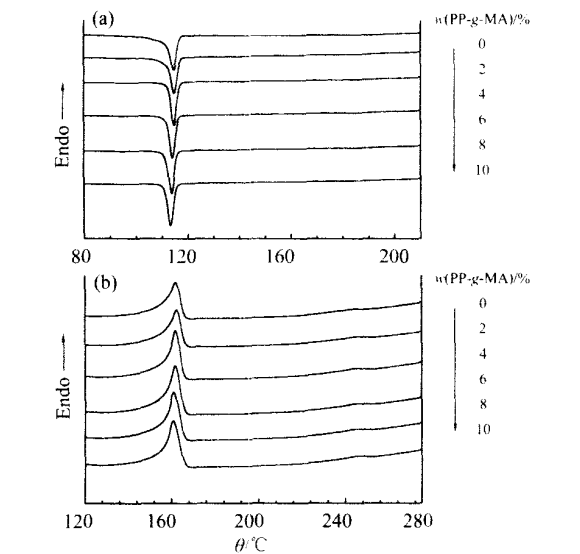


图 2 不同用量 PP-g-MA 增容 PP/rPET(质量比为 80/20)共混物的 DSC 非等温结晶 (a) 与熔融 (b) 曲线
Fig 2 DSC crystallization (a) and melting (b) curves of PP/rPET 80/20 blend compatibilized with different weight contents of PP-g-GMA

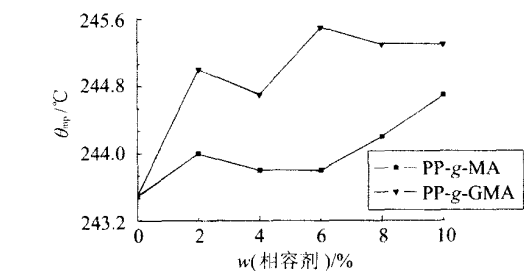


图 3 增容 PP/rPET(质量比为 80/20)共混物中 rPET 熔点与相容剂含量的关系曲线
Fig 3 Plots of melting temperature for rPET in the compatibilized PP/rPET blends against the weight content of compatibilizers

2.3 熔融温度对增容共混物非等温结晶与熔融行为的影响

图 4 和图 5 分别是质量比为 4% 的 PP-g-MA 和 PP-g-GMA 增容 PP/rPET (质量比为 80/20) 共混物经不同熔融温度 T_{melt} 熔融 5 min 的非等温结晶和熔融 DSC 曲线。无论 PP-g-MA 还是 PP-g-GMA 增容, 共混物中 PP 结晶温度和熔点都随 T_{melt} 提高而降低。rPET 的熔融峰形和熔点与 T_{melt} 有关, $T_{melt}=220^{\circ}\text{C}$, rPET 出现熔融双峰, 归结于其在 220°C 时退火结晶和在加热过程中重组结晶的熔融; $T_{melt}=240^{\circ}\text{C}$, rPET 仅有熔融单峰, 认为高度退火生长的结晶与加热过程中重组结晶的完善性相近, 因而熔点相近而出现熔融单峰; 当 T_{melt} 高于 260°C 时,

rPET 在降温过程中结晶, 出现的双熔融峰通常认为是两种不同完善性晶体的熔融^[10]。此外, T_{melt} 升高, PP-g-MA 增容共混物中 rPET 熔点和熔融热焓降低, 而 PP-g-GMA 增容共混物中的变化不大, 也表明 rPET 端基与 PP-g-MA 的化学作用较之与 PP-g-GMA 的强。

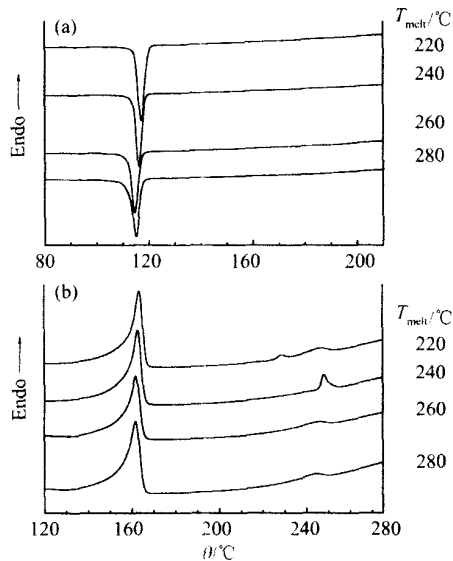


图 4 不同熔融温度熔融 PP/rPET/PP-g-MA (质量比为 80/20/4) 共混物的 DSC 非等温结晶 (a) 与熔融 (b) 曲线
Fig 4 DSC crystallization (a) and melting (b) curves of PP/rPET/PP-g-GMA 80/20/4 blend melted at different temperatures

2.4 降温速率和熔融时间对共混物的非等温结晶行为的影响

图 6 是 PP/rPET/PP-g-MA (质量比为 80/20/4) 共混物经 280°C 熔融 5 min 以不同降温速率非等温结晶的结晶温度 T_c 与降温速率 Φ 的关系曲线。可见降温速率减小, PP 和 rPET 结晶峰温提高, $\Phi=-40$ 和 $-2.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 时, PP 结晶峰温分别为 110.5 和 125.6°C 。认为降温速率慢, 结晶时间长, PP 分子链段可在较长时间内排列更有序, 因而结晶温度提高^[11]。

PP/rPET/PP-g-MA (质量比为 80/20/4) 和 PP/rPET/PP-g-GMA (质量比为 80/20/4) 共混物经 280°C 熔融不同时间 (5、10 和 15 min) 的非等温结晶和熔融 DSC 研究表明, 熔融时间对共混物结晶温度与结晶热焓、熔点与熔融热焓无影响, 说明 5 min 足以消除共混物的热历史。

2.5 rPET 端基与相容剂官能团的化学作用

图 7 是相容剂、未增容和增容 PP/rPET 共混物的 FT-IR 谱。PP-g-MA 的 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动特征

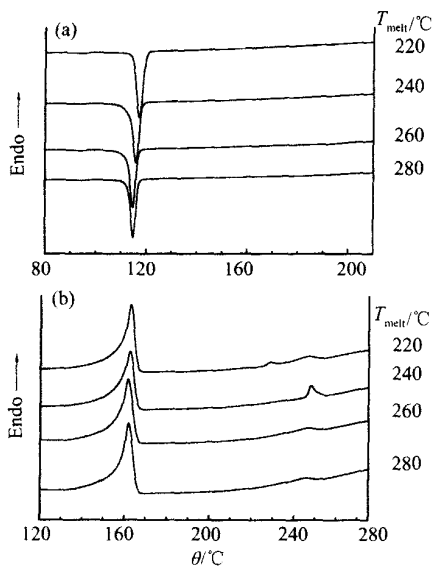


图 5 不同熔融温度熔融 PP/rPET/PP-g-GMA (质量比为 80/20/4) 共混物 DSC 非等温结晶 (a) 与熔融 (b) 曲线

Fig 5 DSC crystallization (a) and melting (b) curves of PP/rPET/PP-g-GMA 80/20/4 blend melted at different temperatures

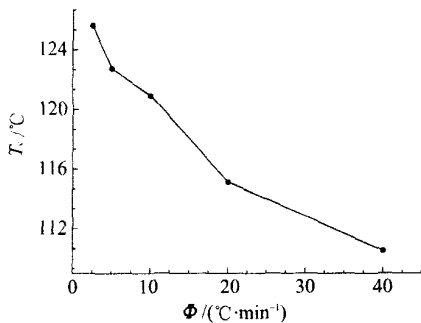


图 6 PP/rPET/PP-g-GMA(质量比为 80/20/4) 共混物的结晶峰温 (T_c) 与降温速率 (Φ) 关系曲线

Fig 6 Plot of crystallization temperature (T_c) against cooling rate (Φ) for PP/rPET/PP-g-GMA 80/20/4 blend

峰在 1785 和 1863 cm^{-1} 处, 增容共混物 PP/rPET/PP-g-GMA (质量比为 80/20/4) 无该吸收峰 (图 7 a), $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动峰消失, 说明 rPET 端基与 MA 发生了化学作用。 1166 和 1220 cm^{-1} 吸收峰为 PP-g-GMA 的 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 特征吸收峰, 增容共混物 PP/rPET/PP-g-GMA (质量比为 80/20/4) 无该吸收峰 (图 7 b), $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 特征吸收峰明显减弱或消失, 也表明 rPET 的端基与 PP-g-GMA 的环氧基团发生化学作用。

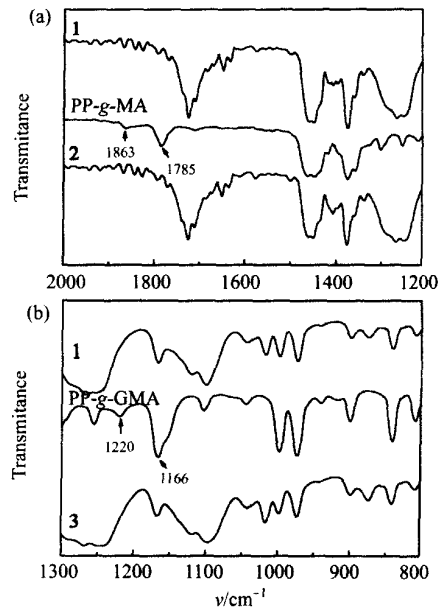


图 7 增容 PP/rPET 共混物及其组分的 FT-IR 谱图

Fig 7 FT-IR spectra of compatibilized blends and their components

- 1. PP/rPET 质量比为 80/20
- 2. PP/rPET/PP-g-GMA 质量比为 80/20/4
- 3. PP/rPET/PP-g-GMA 质量比为 80/20/4

3 结 论

相容剂 PP-g-GMA 和 PP-g-GMA 的官能团与 rPET 端基存在化学作用, 可用于 PP/rPET 共混物的增容, PP-g-GMA 与 rPET 的化学作用较强; PP-g-GMA 增容 PP/rPET 共混物中 rPET 熔点比 PP-g-GMA 增容的低; rPET 相容剂质量比相同时, PP-g-GMA 增容共混物中 PP 结晶温度随 PP 用量减少而提高, 但 PP-g-GMA 增容共混物对 PP 结晶温度基本无影响; 增容共混物中 rPET 熔点和熔融峰形取决于熔融温度。

参考文献:

[1] OROMIHE A, MAMIZADEH A. Recycling PET beverage bottles and improving properties [J]. Polym Int 2004 53: 728-732.

[2] OYMAN Z Q, TINCER T. Melt blending of poly(ethylene terephthalate) with polypropylene in the presence of silane coupling agent [J]. J Appl Polym Sci 2004 89: 1039-1048.

[3] ENDO N, ITO M, YAZAKI F, et al. A study on material recycling of disposable PET bottles. III [J]. Kagakuin Daigaku Kenkyu Hokoku 1997 82: 1-5.

[4] SANOM, ISHII H, SATO S. A study on polymer processing of waste plastics. Material recycling of disposable

PET bottle by melting mixing [J]. Kogaku in Daigaku Kenkyu Hokoku 2003 94 9—12

[5] MARK J E. Physical Properties of Polymers Handbook [M]. New York: American Institute of Physics, Woodbury 1996

[6] PRACELLA M, CHIONNA D. Reactive compatibilization of blends of PET and PP modified by GMA grafting [J]. Macromol Symp 2003 198 161—171

[7] SEO Y, KM J, KM K U, et al. Study of the crystallization behaviors of polypropylene and maleic anhydride grafted polypropylene [J]. Polymer 2000 41 2639—2646

[8] PAPADOPOULOU C P, KALFOGILOU N K. Comparison

of compatibilizer effectiveness for PET/PP blends: their mechanical, thermal and morphology characterization [J]. Polymer 2000 41 2543—2555

[9] OROMIEHE A, MELDRUM IG. Characterization of polyethylene terephthalate and functionalized polypropylene blends by different methods [J]. Iranian Polym 2003 8 193—204

[10] 于同隐, 卜海山, 胡家骢, 等. 聚对苯二甲酸乙二醇酯的熔融双峰 [J]. 高分子材料科学与工程, 1981 6 461—467

[11] BOGOEVA-GACEVA G, JANEVSKI A, GROZDANOV A. Crystallization and melting behavior of iPP studied by DSC [J]. J Appl Polym Sci 1998 67 395—404

Study on the Non-isothermal and Melting Behaviors of
Compatibilized PP/ recycled PET Blends

TAO Youji MAI Kan cheng

(School of Chemistry and Chemical Engineering// Key Laboratory for Polymeric Composites and
Functional Materials of the Ministry of Education, Sun Yat sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: Blends of PP/ recycled PET (rPET) (80/20) compatibilized by maleic anhydride grafted polypropylene (PP-gMA) or glycidyl methacrylate grafted polypropylene (PP-g-GMA) were prepared on a twin screw extruder. The effects of compatilizer contents, melting temperature and time, and cooling rates on the nonisothermal crystallization and melting behaviors of the blends were investigated by differential scanning calorimetry (DSC). The results showed that the crystallization temperatures of PP were unchanged or slightly reduced for the blends compatibilized by PP-gMA or PP-g-GMA, which depended on the compatibilizers and the content. The melting temperature of rPET in blends compatibilized by PP-gMA was lower than that of compatibilized by PP-g-GMA, which indicated that PP-gMA had stronger reactivity towards rPET compared to PP-g-GMA. The crystallization and melting temperatures decreased with the increase of premelting temperature, besides, the melting peak shapes and melting temperature were related to the premelting temperature.

Key words: recycled PET, polypropylene, compatibilization, non-isothermal and melting behavior