



引用格式:陈荣源,杨晓壮,陶林娜,等. 乙烯-辛烯共聚物增韧改性再生聚丙烯的结构与性能研究[J]. 轻工学报,2020,35(6):60-67.

中图分类号:TQ325.1 文献标识码:A

DOI:10.12187/2020.06.008

文章编号:2096-1553(2020)06-0060-08

乙烯-辛烯共聚物增韧改性再生聚丙烯的结构与性能研究

Structure and property of ethylene-octene copolymer toughening modified recycled polypropylene

陈荣源,杨晓壮,陶林娜,韩琳,张忠厚,李亚东

CHEN Rongyuan, YANG Xiaozhuang, TAO Linna, HAN Lin, ZHANG Zhonghou, LI Yadong

郑州轻工业大学 材料与化学工程学院,河南 郑州 450001

College of Material and Chemical Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001, China

关键词:

再生聚丙烯; 乙烯-辛烯共聚物; 力学性能; 热性能; 增韧改性

Key words:

recycled polypropylene; ethylene-octene copolymer; mechanical property; thermal property; toughening modification

摘要:以再生聚丙烯(RPP)和乙烯-辛烯共聚物(POE)为主要原料,采用熔融共混的加工方法制备了RPP/POE复合体系,并研究了其力学性能、热性能及界面相容剂对其力学性能的影响.结果表明:随着POE添加量的增大,复合体系的拉伸强度和冲击强度均呈先增大后减小的趋势,而断裂伸长率呈先增大后平稳的趋势,弯曲强度则逐渐减小;当POE添加量为5%时,复合体系的拉伸强度达到最大值,为16.7 MPa,当POE添加量为20%时,复合体系的断裂伸长率达到400%,冲击强度是RPP的5倍多,弯曲强度则下降至RPP的50%.复合体系的维卡软化点温度低于RPP,且整体随POE添加量的增大呈降低的趋势,POE对RPP的结晶结构影响较小,同时会对RPP的结晶过程产生阻碍作用.与PP-g-MAH相比,POE-g-MAH更适合用于改善RPP/POE复合体系的强度和韧性.

收稿日期:2020-04-29

基金项目:河南省科技攻关计划项目(172102310188);郑州轻工业大学博士科研基金项目(2016BSJJ030);郑州轻工业大学星空众创空间孵化项目(2018ZCKJ204)

作者简介:陈荣源(1987—),男,河南省光山县人,郑州轻工业大学讲师,博士,主要研究方向为高分子材料成型加工、功能高分子材料制备及其性能.

通信作者:张忠厚(1967—),男,河南省原阳县人,郑州轻工业大学教授,博士,主要研究方向为功能高分子材料、高性能材料、复合材料等.

Abstract: The recycled polypropylene (RPP) and ethylene-octene copolymer (POE) were used as the main raw materials. The RPP/POE blends were prepared by melt blending method. The mechanical properties and thermal properties of RPP/POE blends as well as the effect of compatibilizers on the mechanical properties were studied. The results showed that with the increase of POE addition, the tensile strength and impact strength of RPP/POE blends increased at first and then decreased, elongation at break tended to increase first and then stabilize, but the flexural strength decreased gradually. When the addition of POE was 5%, the tensile strength of the blend reached its maximum 16.7 MPa. When the addition of POE exceeded 20%, the elongation at break reached 400%, the impact strength increased to 5 times of that of RPP, and the flexural decreased to 50% that of RPP. Furthermore, the Vicat softening temperature of the blends decreased with an increase of the POE addition, and the introduction of POE had a little influence on the crystal structure of RPP, but had a baffling effect on the crystallization of RPP. Moreover, compared with PP-g-MAH, compatibilizer POE-g-MAH was more suitable for improving the strength and toughness of RPP/POE blends.

0 引言

聚丙烯(PP)因具有耐热性好、价格低廉、加工性能和力学性能良好等优点,被广泛应用于物品包装、汽车、日用品及工业品生产等多个领域,成为当前第二大通用塑料。然而,PP的广泛使用产生了大量的PP废旧制品,是目前产量最大的废旧高分子材料之一^[1],如何有效处理废旧PP成为亟待解决的环境和社会问题。目前,废旧PP的处理途径主要有焚烧供能、催化裂解制备燃料、直接利用、资源化再利用4种^[2-5]。其中,资源化再利用是目前处理废旧PP最有效和最常用的途径。由于PP制品在使用过程中易受光照、O₂、热辐射、外力等作用而发生一定程度的热氧老化和降解,使PP分子链发生一定程度的断裂,导致废旧PP的韧性等力学性能明显降低,影响其再次成型加工和使用^[6-8]。近年来,国内外研究者发现,通过高分子合金化和填料复合化可以有效改善和提高废旧PP的力学性能、热氧稳定性、尺寸稳定性、加工性能等^[9-12]。其中,废旧PP的高分子合金化增韧改性是其资源化再利用的重要研究方向,也是提高废旧PP资源化利用率的关键点。目前,虽然在废旧PP的增韧改性方面已有研究,如回收PP/滑石粉/乙烯-辛烯共聚物(POE)

改性体系^[13]、废旧PP/纳米CaCO₃/POE改性体系^[14]、回收PP/废胶粉/POE改性体系^[15]等,但由于PP与橡胶、弹性体、无机填料间的界面性能较差,导致增韧改性效果不理想。因此,进一步深入研究弹性体增韧改性废旧PP及其机理,对拓宽再生PP(简称RPP)的应用具有十分重要的意义。

本文拟以RPP和POE为主要原料,采用熔融共混的加工方法制备RPP/POE复合体系,并对其力学性能、热性能及界面相容剂对其力学性能的影响进行研究,以期丰富再生PP的增韧理论,实现废旧PP的高性能化再利用,改善废旧PP带来的环境污染和能源危机问题。

1 材料与方法

1.1 主要材料

RPP,浙江省余姚市百姓塑料厂产;POE(型号8150),美国陶氏公司产;马来酸酐接枝POE(POE-g-MAH,型号MD715),日本三井产业集团产;马来酸酐接枝PP(PP-g-MAH,型号18722),法国阿科玛公司产。

1.2 仪器与设备

LZ-80型微型平行双螺杆挤出机,泰国Labtech工程有限公司产;HTF150W2型注塑机,海天机械有限公司产;SHR-5A型小型高速混合机,青岛鑫诚一鸣橡胶机械有限公司产;

AG-10KNIS MO 型电子精密万能试验机,日本岛津制作所产;XJJ-5 型冲击性能测试仪,承德市金建检测仪器制造厂产;DSC Q100 型差示扫描量热仪,美国 TA 公司产;SEM JSM6510 型扫描电子显微镜,日本电子株式会社产;XWB-300E/F 型维卡软化点温度测定仪,承德市世鹏检测设备有限公司产。

1.3 试样的制备

将一定量的 RPP 与 POE 置于高速混合机中预混 6 min,利用双螺杆挤出机进行熔融共混造粒,挤出机螺杆各段温度分别设定为 190 °C、200 °C、200 °C、200 °C,再采用注塑机注塑标准力学样条,注塑机螺杆各段温度分别设定为 200 °C、195 °C、190 °C、185 °C,注射压力为 45 MPa。在制备的系列 RPP/POE 复合体系试样中,POE 的添加量分别为 5%、10%、15%、20%、25%,所得试样分别记为 RPP/POE5、RPP/POE10、RPP/POE15、RPP/POE20、RPP/POE25。

在一定量的 RPP/POE15 试样中,分别加入 5% 的界面相容剂 PP-g-MAH 和 POE-g-MAH 对其进行增韧改性,所得试样分别记为 RPP/POE15/5POE-g-MAH 和 RPP/POE15/5PP-g-MAH。

1.4 性能测试与表征方法

力学性能测试:按照《塑料 拉伸性能的测定》(GB/T 1040—2006)^[16]对试样进行拉伸性能测试,设定拉伸速率为 50 mm/min;按照《塑料 弯曲性能试验方法》(GB/T 9341—2000)^[17]对试样进行弯曲性能测试,设定弯曲速率为 3 mm/min;按照《塑料 简支梁冲击性能的测定》(GB/T 1043.1—2008)^[18]对试样进行冲击性能测试,采用简支梁 A 型缺口冲击试样。

维卡软化点温度测定:按照《热塑性塑料维卡软化温度(VST)的测定》(GB/T 1633—2000)^[19]中的方法,设定加载负荷为 10 N,加热速率为 120 °C/h。

热性能分析:采用差示扫描量热仪,在 N₂ 气氛下,以 10 °C/min 的升温速率从 0 °C 升温至 220 °C,恒温 2 min,再以 10 °C/min 的降温速率从 220 °C 降至 0 °C,流速为 50 mL/min,记录试样的熔融和结晶曲线。

形貌表征:将 RPP/POE 复合体系的脆断面和拉伸试样的断面进行喷金处理,然后利用扫描电子显微镜在 10 kV 电压及高真空环境下观察试样断面的形貌。

2 结果与讨论

2.1 力学性能分析

图 1 为 POE 添加量对 RPP/POE 复合体系拉伸性能的影响。由图 1 可以看出,随着 POE 添加量的增大,复合体系的拉伸强度呈先增大后减小的趋势。当 POE 的添加量为 5% 时,复合体系的拉伸强度达到最大值,为 16.7 MPa;当 POE 添加量为 20% 时,复合体系的拉伸强度相比 RPP 更低,此时其断裂伸长率达到最大值,为 400%,之后基本维持稳定。这是因为 RPP 经过回收利用后,力学性能比 PP 原生料有较大幅度的降低,拉伸强度和断裂伸长率都较低,当加入 POE 弹性体后,少量的 POE 可以较好地起到

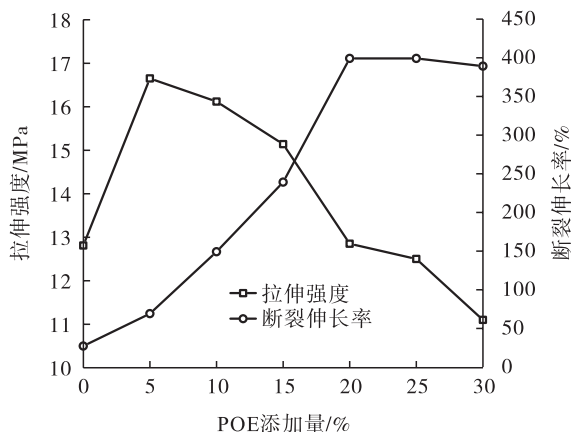


图 1 POE 添加量对 RPP/POE 复合体系拉伸性能的影响

Fig. 1 Effect of POE addition on the tensile properties of RPP/POE blends

拉伸应力传递作用,明显改善 RPP 的拉伸性能;POE 的自身强度不高但具有较好的韧性,可以发生较大形变,同时,POE 的加入也会影响 RPP 分子链的结晶情况. 因此,当 POE 用量超过 5% 后,复合体系的拉伸强度逐渐降低,而断裂伸长率却不断升高;当 POE 添加量达到 20% 后,复合体系的拉伸强度下降趋势变缓,同时出现一个平台,这表明 POE 在 RPP 基体中能够有效传递应力的同时,自身也发生了较大形变且达到了比较稳定的状态.

经拉伸实验的试样照片如图 2 所示. 由图 2 可以看出,与 RPP 试样相比,含有 20% POE 的 RPP/POE 试样在拉伸过程中出现了明显的拉伸变细现象,即发生了“冷拉”过程,结合图 1 可知,RPP/POE 试样的断裂伸长率得到显著增加,这表明 POE 的加入明显提高了 RPP 的韧性.

图 3 为 POE 添加量对 RPP/POE 复合体系弯曲性能的影响. 由图 3 可以看出,随着 POE 添加量的增大,RPP/POE 复合体系的弯曲强度

呈现不断下降的趋势,且均低于 RPP;当 POE 的添加量为 20% 时,RPP/POE 复合体系的弯曲强度则下降至 RPP 的 50%. 这是因为 POE 弹性体本身的弯曲强度较低,加入 RPP 后会影响 PP 的结晶情况,进而影响复合体系的弯曲强度. 因此,从实用性角度出发,在对 RPP 进行增韧改性时,需要考虑 POE 的添加量对复合体系弯曲强度的影响,进而选择合适的 POE 添加量.

图 4 为 POE 添加量对 RPP/POE 复合体系冲击性能的影响. 由图 4 可以看出,随着 POE 添加量的增大,复合体系的冲击强度明显增大,且均高于 RPP;当 POE 的添加量为 5% 时,复合体系的冲击强度是 RPP 的 3 倍;当 POE 的添加量为 25% 时,复合体系的冲击强度达到最大值,为 82 kJ/m^2 ,是 RPP 的 5 倍多. 当冲击外力作用到复合体系时,POE 在 RPP 基体中能够通过自身形变消耗掉部分冲击能,并在传递作用力的同时诱发大量的微裂纹进一步消耗冲击能,从而起到明显的增韧作用. 当 POE 添加量大于 25% 时,复合体系的冲击强度又有所下降,这是由于 RPP 和 POE 均属于热力学不相容体系,过量的 POE 会影响 POE 与 RPP 的界面

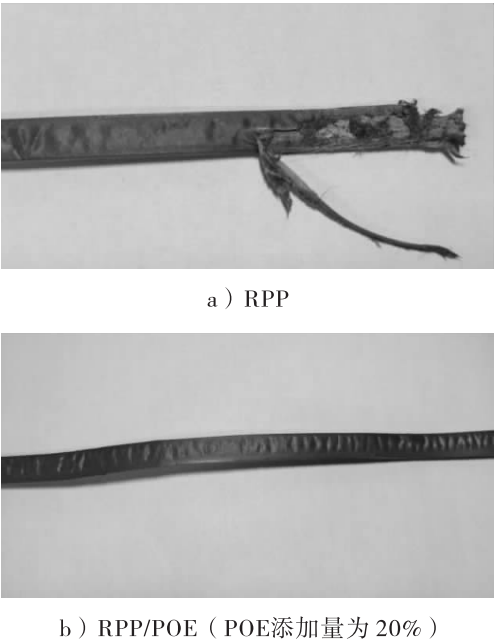


图 2 经拉伸实验的试样照片

Fig. 2 Photos of the samples after tensile experiment

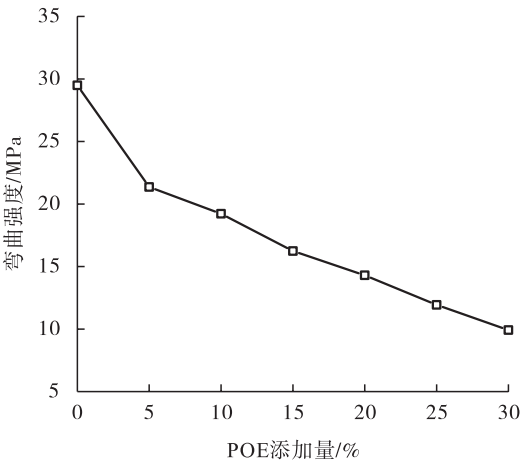


图 3 POE 添加量对 RPP/POE 复合体系弯曲性能的影响

Fig. 3 Effect of POE addition on the flexural strength of RPP/POE blends

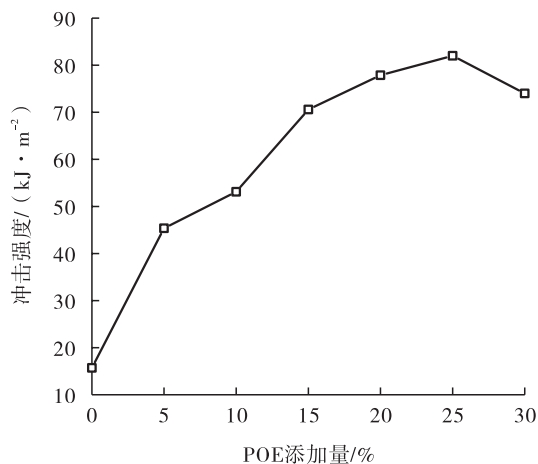


图4 POE添加量对RPP/POE复合体系冲击性能的影响

Fig. 4 Effect of POE addition on the impact strength of RPP/POE blends

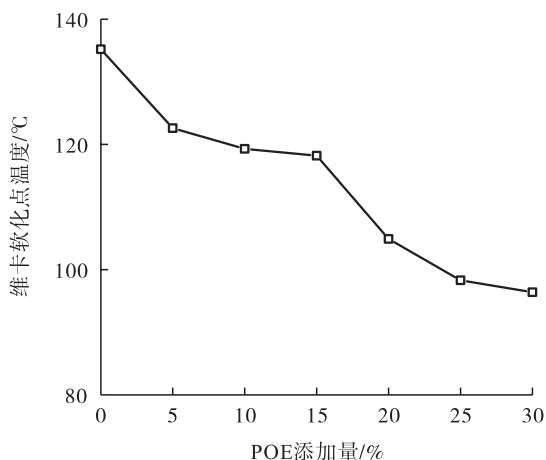


图5 POE添加量对RPP/POE复合体系维卡软化点温度的影响

Fig. 5 Effect of POE addition on the Vica softening point temperature of RPP/POE blends

作用,不利于冲击应力的传递和能量的消耗.

2.2 热性能分析

图5为POE添加量对RPP/POE复合体系维卡软化点温度的影响.由图5可以看出,RPP的维卡软化点温度为135.2℃,随着POE添加量的增加,复合体系的维卡软化点温度整体呈逐渐降低的趋势;当POE添加量为5%时,复合体系的维卡软化点温度下降明显,当POE添加量介于5%和15%之间时,复合体系的维卡软化点温度下降变的缓慢,而当POE添加量超过15%后,复合体系的维卡软化点温度又出现大幅度下降,特别地,当POE的添加量达到25%时,复合体系的维卡软化点温度已降至100℃以下,使用性也大幅度降低.因此,考虑到实际应用,特别是对材料的耐热性有特别要求时,要合理控制POE的添加量,在保持复合体系良好力学性能的同时,使其耐热性也能较好地适应使用环境.

图6为RPP/POE复合体系的DSC熔融曲线.由图6可以看出,RPP的熔融峰温度为162.9℃,加入不同量的POE后,复合体系的熔融峰温度基本不变,保持在163.0℃左右.这表

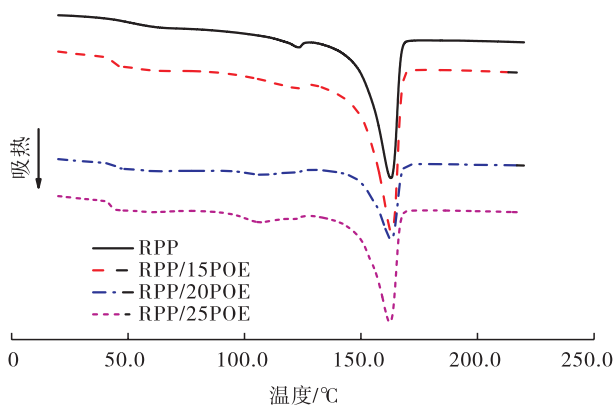


图6 RPP/POE复合体系的DSC熔融曲线

Fig. 6 DSC melting curves of RPP/POE blends

明在采用本文方法制备的RPP/POE复合体系中,POE对RPP的结晶结构影响较小,同时也表明POE与RPP之间的相容性较差,分子链间的缠结作用较弱.

图7为RPP/POE复合体系的DSC结晶曲线.由图7可以看出,RPP的结晶峰温度为118.2℃,当POE添加量分别为15%和20%时,复合体系的结晶峰温度变化不大,保持在118.0℃左右;当POE添加量为25%时,复合体系的结晶峰温度向低温方向移动,为116.0℃,同时,该复合体系的结晶初始温度和

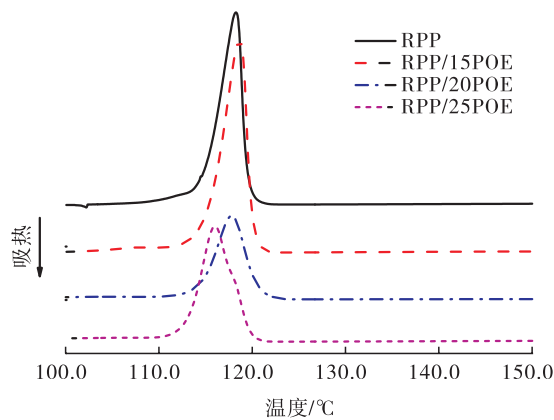


图7 RPP/POE 复合体系的 DSC 结晶曲线

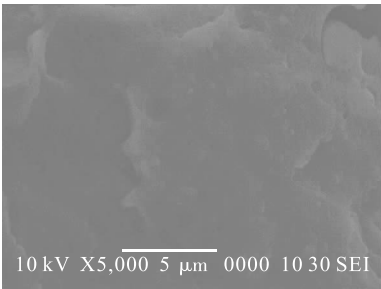
Fig. 7 DSC crystallization curves of RPP/POE blends

结晶终止温度都向低温方向发生了一定程度的移动. 这表明 POE 的加入对 RPP 的结晶过程产生了阻碍作用,其主要原因是 POE 的添加量增大后,POE 大分子链对 RPP 分子链的缠结作用变强,影响了 RPP 大分子链进行规整堆砌形成结晶的过程.

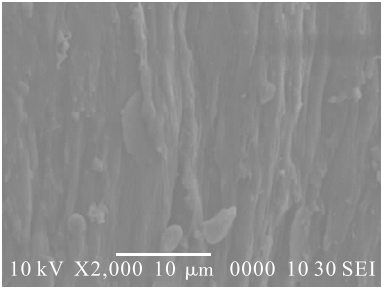
2.3 微观形貌分析

图 8 为 RPP/POE 复合体系(POE 添加量为 20%)断面 SEM 图. 由图 8a)可以看出,RPP 与 POE 的微观结构呈典型的“海-岛”结构,POE 以分散相均匀地分散到 RPP 基体中;复合体系脆断面上既有 POE 形成的球形分散相,也有 POE 相脱落后形成的半球形凹坑,这表明 RPP 与 POE 的界面相容性较差,属于热力学不相容体系. 因此,结合前文力学性能分析可知,POE 过多可能会形成较大的分散相结构,不利于力学性能的最大化,需根据使用要求,合理选择 POE 的添加量,以保证 POE 在 RPP 中能够均匀分散.

由图 8b)可以看出,RPP 大分子链沿着拉伸方向(SEM 图的上下为拉伸方向)有明显的取向,球形的 POE 分散相已基本看不到,而是以取向拉伸变形的状态出现. 结合图 1 可知,当 POE 添加量达到 20% 后,复合体系的断裂伸长率出现了一个平台,几乎保持不变,其原因可能



a) 脆断面



b) 拉伸断面

图8 RPP/POE 复合体系

(POE 添加量为 20%) 断面 SEM 图

Fig. 8 SEM images of RPP/POE blend with 20% POE

就是 POE 在拉伸作用下发生了如图 8b)所示的拉伸取向. 这种取向变形在 POE 添加量处于 20% ~ 30% 时保持着类似的情形,而较高的 POE 添加量会导致复合体系中两相作用变差从而使其拉伸强度下降,复合体系抵抗拉伸应力的能力不足以维持 POE 继续发生更大的拉伸变形,因此导致材料断裂.

2.4 界面相容剂对 RPP/POE 复合体系力学性能的影响

表 1 为界面相容剂对 RPP/POE 复合体系力学性能的影响. 由表 1 可知,与 RPP 相比,复合体系中加入界面相容剂 POE-g-MAH 或 PP-g-MAH 后,其拉伸强度均有一定程度的增大,其中,添加 5% 的 PP-g-MAH 后,所得复合体系 RPP/POE15/5POE-g-MAH 的拉伸强度有较大提高. 这主要是由于引入的酸酐基接枝共聚物在 RPP 与 POE 界面起到“表面活性剂”作用,减小了界面张力,使得两相大分子链间缠结作用变强,界面粘结强度增加,从而改善了两相间

的界面性能. 与 RPP/POE15 相比,加入界面相容剂后,复合体系的弯曲强度都较 RPP/POE15 有少许提高,但与 RPP 相比,都有所降低. 在 RPP/POE15 体系中加入 5% 的 POE-g-MAH 后,冲击强度和断裂伸长率均没有明显变化,而加入 5% 的 PP-g-MAH 后,冲击强度和断裂伸长率均有明显降低. 可见,从改善拉伸强度方面考虑,可以在复合体系中适当添加 PP-g-MAH 进行改性;从兼顾强度和韧性方面考虑,可以在复合体系中适当添加 POE-g-MAH 进行改性.

表 1 界面相容剂对 RPP/POE 复合体系力学性能的影响

Table 1 Effect of compatibilizer on the mechanical properties of RPP/POE blend

试样	拉伸强度/MPa	弯曲强度/MPa	冲击强度/(kJ·m ⁻²)	断裂伸长率/%
RPP	12.81	29.49	15.70	28
RPP/POE15	15.14	16.24	70.59	240
RPP/POE15/ 5POE-g-MAH	15.20	17.98	70.84	242
RPP/POE15/ 5PP-g-MAH	19.23	17.01	48.85	180

3 结论

本文以 RPP 和 POE 为主要原料,采用熔融共混法制备了不同 POE 添加量的系列 RPP/POE 复合体系,通过研究 POE 的添加量对复合体系力学性能和热性能的影响发现:随着 POE 添加量的增大,复合体系的拉伸强度和冲击强度均呈先增大后减小的趋势,而断裂伸长率呈先增大后平稳的趋势,弯曲强度则逐渐减小;当 POE 添加量为 5% 时,复合体系的拉伸强度达到最大值,为 16.7 MPa,当 POE 添加量为 20% 时,复合体系的断裂伸长率达到 400%,冲击强度是 RPP 的 5 倍多,弯曲强度则下降至 RPP 的 50%. POE 对 RPP 的结晶结构影响较小,同时对 RPP 的结晶过程产生了阻碍作用,当 POE 的

添加量超过 20% 后,RPP/POE 复合体系的维卡软化点温度下降到 100 ℃ 以下. 通过研究界面相容剂 PP-g-MAH、POE-g-MAH 对 RPP/POE 复合体系力学性能的影响可知,POE-g-MAH 更适合用于改善 RPP/POE 复合体系的强度和韧性. 综上可知,复合使用 POE 和 POE-g-MAH 可以有效改善 RPP 的力学性能,实现 RPP 的高性能化,减少废旧 PP 对环境造成的污染,从而提高石油能源的利用率. 在此研究基础上,未来可以通过化学接枝改性法提高 RPP 增韧体系的界面强度,并经高强度混炼过程实现 RPP 增韧体系填充相的微纳米尺度分散,从而进一步实现 RPP 的高性能化.

参考文献:

[1] 丁茜,章自寿,罗建新,等. 废旧聚丙烯再资源化技术的发展现状[J]. 塑料工业,2017,45(5):16.

[2] NAHIL M A, WU C, WILLIAMS P T. Influence of metal addition to Ni-based catalysts for the co-production of carbon nanotubes and hydrogen from the thermal processing of waste polypropylene [J]. Fuel Processing Technology, 2015, 130:46.

[3] PANDA A K, MURUGAN S, SINGH R K. Performance and emission characteristics of diesel fuel produced from waste plastic oil obtained by catalytic pyrolysis of waste polypropylene [J]. Energy Sources, Part A (Recovery, Utilization, and Environmental Effects), 2016, 38(4):568.

[4] 魏京华. 聚烯烃塑料废弃物的回收再生利用[J]. 塑料工业,2005,33(Z1):40.

[5] 张振文,黄涛,王兴平,等. 废旧聚丙烯材料回收再利用技术的发展现状及前景[J]. 纺织导报,2014(7):89.

[6] BUTYLINA S, HYVÄRINEN M, KÄRKI T. A study of surface changes of wood-polypropylene com-

- posites as the result of exterior weathering [J]. Polymer Degradation and Stability, 2012, 97 (3):337.
- [7] GALVE J E, ELDUQUE D, PINA C, et al. Dimensional stability and process capability of an industrial component injected with recycled polypropylene [J]. Polymers, 2019, 11 (6): 1063.
- [8] LIN T A, CHUANG Y C, LIN J Y, et al. Weaving carbon fiber/recycled polypropylene selvages to reinforce the polymer-based protective composite fabrics: Manufacturing techniques and electromagnetic shielding effectiveness [J]. Polymer Composites, 2019, 40 (S2): E1910.
- [9] ZAABA N F, ISMAIL H. Effects of natural weathering on the degradation of alkaline-treated peanut shell filled recycled polypropylene composites [J]. Journal of Vinyl and Additive Technology, 2019, 25 (1): 26.
- [10] LAZIM N H, SAMAT N. The influence of irradiated recycled polypropylene compatibilizer on the impact fracture behavior of recycled polypropylene/microcrystalline cellulose composites [J]. Polymer Composites, 2019, 40 (S1): E24.
- [11] SPICKER C, RUDOLPH N, KÜHNERT I, et al. The use of rheological behavior to monitor the processing and service life properties of recycled polypropylene [J]. Food Packaging and Shelf Life, 2019, 19: 174.
- [12] 刘莉, 王朝, 蔡利海, 等. 聚丙烯/聚乙烯/粉煤灰体系的回收再利用 [J]. 塑料, 2014, 43 (4): 13.
- [13] 王爱东, 杨霄云, 肖鹏, 等. 回收聚丙烯/滑石粉/POE 复合材料收缩率研究 [J]. 合成材料老化与应用, 2014, 43 (4): 5.
- [14] 严海彪, 黄华, 李明. 纳米 CaCO_3 和 POE 增韧废旧 PP 复合材料的研究 [J]. 塑料工业, 2007 (Z1): 373.
- [15] 刘晶, 揣成智. 废胶粉与 POE 改性二次回收聚丙烯的研究 [J]. 塑料工业, 2008 (11): 27.
- [16] 中国标准化委员会. 塑料 拉伸性能的测定: GB/T 1040—2006 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.
- [17] 国家质量技术监督局. 塑料 弯曲性能试验方法: GB/T 9341—2000 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2000.
- [18] 中国标准化委员会. 塑料 简支梁冲击性能的测定: GB/T 1043. 1—2008 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- [19] 国家质量技术监督局. 热塑性塑料维卡软化温度 (VST) 的测定: GB/T 1633—2000 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2000.