

回收聚乙烯醇缩丁醛/二氧化硅复合材料的制备与性能研究

曹艳霞*, 崔蒙蒙, 李 迪, 王万杰, 王经武

(郑州大学材料科学与工程学院, 郑州 450001)

摘要:利用硅烷偶联剂 KH560 对气相法 SiO_2 进行表面改性, 对改性前后 SiO_2 的堆积密度、表面结构与形貌进行了分析。而后采用熔融共混法将 SiO_2 添加到回收 PVB 膜片中, 比较 SiO_2 改性前后复合材料的力学性能、微观形貌及动态流变行为。结果表明: 改性后 SiO_2 表面接枝上 KH560, 其堆积密度明显增加; 改性 SiO_2 与 PVB 之间存在明显的相互作用, 可显著降低回收 PVB 膜片加工黏附性; SiO_2 改性前后复合材料拉伸性能与回收 PVB 膜片相比均稍有降低, 而撕裂强度有所增加。

关键词:回收聚乙烯醇缩丁醛; 二氧化硅; 表面改性; 熔融共混; 复合材料

聚乙烯醇缩丁醛(Polyvinyl butyral, PVB)是由聚乙烯醇(Polyvinyl alcohol, PVA)与丁醛在酸催化下缩合的产物。由于几率效应, 聚乙烯醇的缩醛化反应不能完全进行, 且由聚醋酸乙烯酯水解而得的 PVA 大分子链上通常含有少量的乙酰氧基, 故 PVB 是大分子链上含有羟基、缩丁醛基、乙酰氧基的三元无规共聚物, 但乙酰氧基的含量通常很低(小于 2wt%)^[1]。高分子量的 PVB 被增塑后生产出的 PVB 膜片被广泛应用于汽车制造、高层建筑、航空航海及光伏电池封装等领域。随着 PVB 消费领域和市场的扩大, 产生了大量废旧 PVB 膜片。如何充分利用这些回收废料已引起人们的重视^[2], 例如有学者将回收 PVB 膜片进行脱色处理再生^[3,4], 或直接将回收 PVB 膜片用做其他塑料的增韧剂^[5~7]。

气相法 SiO_2 是典型的纳米粉体, 表面含有羟基, 较易在极性基体中分散^[8]。古风才等^[9]采用溶液共混法制备了纯 PVB 树脂与 SiO_2 的复合材料, 发现由于纳米 SiO_2 粒子的引入, 使 PVB/ SiO_2 复合材料具有良好的紫外线屏蔽性能的同时, 材料的韧性也得以提高。然而, 试样制备中使用了较多的有机溶剂, 这显然受环境等诸多因素的限制, 不利于废料的再生利用与可能的工业化生产。

本工作首先利用硅烷偶联剂(γ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷)(KH-560)对气相法 SiO_2 进行表面改性, 进而采用熔融共混制备法出回收 PVB/ SiO_2 复合材料, 考察了改性前后 SiO_2 与基体之间的相互作用及分散状况, 研究了回收 PVB/ SiO_2 复合材料的力学性能与动态流变行为。

1 实验部分

1.1 原料与试剂

PVB 回收料: 片状边角料, 由郑州中一工贸有限公司提供; 气相法 SiO_2 : 焦作晶诚电子材料科技有限公司; KH-560: 南京联硅化工有限公司, 纯度 $\geq 97\%$; 无水乙醇: 天津市德恩化学试剂有限公司, 分析纯。

1.2 SiO_2 表面改性

将无水乙醇、水和 KH560 按 18:2:5 的体积比混合, 调节 pH 到 3.5~5.5, 恒温 70℃ 下搅拌 30min 后, 将一定量的气相法 SiO_2 加入上述溶液中, 继续搅拌反应 4h 后离心, 反复用乙醇洗涤、离心分离 6~7 次, 真空干燥、研磨得改性 SiO_2 , 记为 m- SiO_2 , 未改性 SiO_2 记为 p- SiO_2 。

1.3 回收 PVB/ SiO_2 复合材料的制备

分别将回收 PVB 料和 p- SiO_2 及 m- SiO_2 在 HAAKE 转矩流变仪中进行熔融共混, 温度 110℃, 转速

10.14028/j.cnki.1003-3726.2015.01.08

收稿: 2014-04-29; 修回: 2014-09-29;

基金项目: 国家自然科学基金项目(51103137), 河南省教育厅自然科学研究项目(2011A430022);

* 通讯联系人, E-mail: yxcao@zzu.edu.cn.

70rpm,时间 8min。 SiO_2 的质量分数均为 0%、1%、2%、3%、4%、5%和 6%;将共混好的纳米复合材料在平板硫化机上压制成 $120\text{mm}\times 120\text{mm}\times 1\text{mm}$ 的薄片,冲制成 GB/T 1040. 2-2006 中要求的形状进行力学性能测试。

1.4 分析与测试

(1) 堆积密度测定方法

取 10ml 量筒,加入适量粉末;将量筒举起相同的高度,放开后自然落下,将试样墩实,连续 10 次后,测定其体积和质量,从而得出所测试样的堆积密度。

(2) 红外光谱测试

采用 Nicolet 公司 460 型红外分光光度计对试样进行红外光谱表征,粉末采用 KBr 压片法,复合材料采用薄膜法。扫描波数范围 $400\text{cm}^{-1}\sim 4000\text{cm}^{-1}$,扫描次数 36。

(3) 粉末形貌观察

采用 FEI 公司 Tecnai G^2 20 S-TWIN 型透射电子显微镜对粉末进行形貌观察,加速电压 200kV。

(4) SEM 测试

取适量压制的样品薄片,在液氮中脆断,对断面喷金后,采用日本电子株式会社 JSM-7500F 扫描电子显微镜进行微观形貌观察。

(5) 力学性能测试

采用深圳市新三思计量技术有限公司 CMT5104 型微控电子万能试样机进行力学性能测试,拉伸速率 $250\text{mm}/\text{min}$,测试温度 26°C 。

(6) 动态流变学测试

将复合材料压制成直径 25mm,厚度 1mm 的圆片,采用 Bohlin Gemini 2 型旋转流变仪进行熔体动态流变学测试,测试温度 140°C ,测试应变 0.1%。

2 结果与讨论

2.1 SiO_2 的表面改性

图 1 为改性前后 SiO_2 的红外谱图。可以看出,与 p- SiO_2 相比,m- SiO_2 在 2878cm^{-1} 、 2940cm^{-1} 及 908cm^{-1} 处出现新的吸收峰,分别对应于 KH560 中的一 CH_3 及一 CH_2 上的 C—H 伸缩振动吸收峰和环氧基团的共振吸收峰,表明 SiO_2 表面已接枝上 KH560。

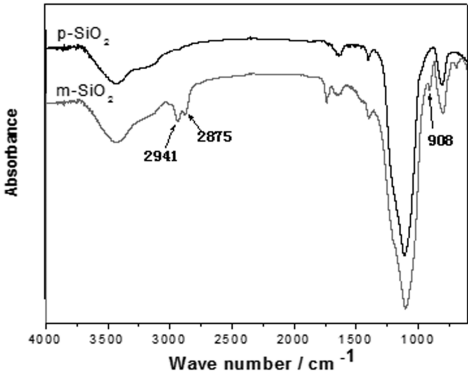


图 1 p- SiO_2 及 m- SiO_2 的红外光谱图
Figure 1 IR spectrum of p- SiO_2 and m- SiO_2

图 2 为改性前后 SiO_2 的 TEM 照片。可见,p- SiO_2 因表面羟基缔合而形成架桥网络结构,而 m- SiO_2 的架桥现象明显减弱,团聚体尺寸变小。另外,改性前后 SiO_2 的堆积密度发生了很大变化,p- SiO_2 的堆

积密度为 0.037g/mL,即呈现非常蓬松的状态;而 m-SiO₂ 的堆积密度为 0.337g/mL,与 p-SiO₂ 相比明显增加。这可能在于改性后 KH560 与 p-SiO₂ 表面羟基发生缩合反应,覆盖于颗粒表面,使颗粒之间羟基缩合作用减弱,故堆积密实。

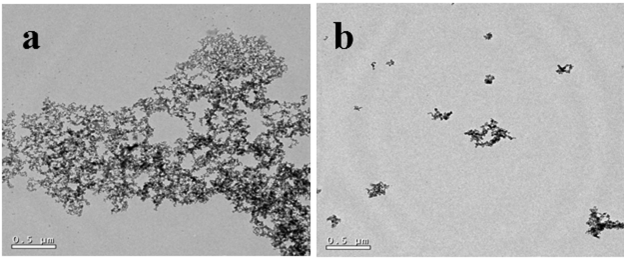


图 2 p-SiO₂ (a)与 m-SiO₂ (b)的 TEM 照片
Figure 2 TEM micrographs of p-SiO₂ (a)and m-SiO₂ (b)

2.2 回收 PVB/SiO₂ 复合材料的红外光谱分析

图 3 为回收 PVB/m-SiO₂ 及 PVB/p-SiO₂ 复合材料(含量均为 3wt%)与回收 PVB 边角料的红外谱图。可见,三者在接近 3500cm⁻¹处均出现明显的羟基吸收峰。与回收 PVB 相比,回收 PVB/m-SiO₂ 复合材料羟基峰的相对强度明显减弱减弱,并向长波数方向移动。m-SiO₂ 表面接枝有 KH560,其环氧官能团可与 PVB 中的羟基直接反应,导致氢键作用明显减弱。在用哈克转矩流变仪共混过程中,PVB 边角料与加入 p-SiO₂ 的试样粘辊严重,不易清理,而加入 m-SiO₂ 的试样不粘辊。原因在于 PVB 的黏附力主要来源于分子链上羟基的作用,与 m-SiO₂ 上的环氧基反应后羟基含量降低,从而黏附力下降,这也与红外分析结果一致。

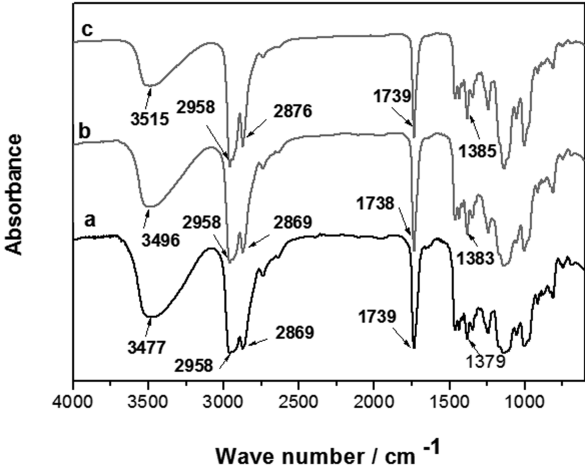


图 3 回收 PVB 边角料及 PVB/SiO₂ (3%(wt))复合材料的红外谱图
(a)PVB 边角料(b)回收 PVB/p-SiO₂ 复合材料(c)回收 PVB/m-SiO₂ 复合材料
Figure 3 IR spectrum of PVB and PVB/SiO₂ composites with the 3%(wt) dosage
(a)recycled PVB(b)recycled PVB/p-SiO₂ composite(c)recycled PVB/m-SiO₂ composite

2.3 回收 PVB/SiO₂ 复合材料的力学性能

表 1 给出了不同 SiO₂ 含量的回收 PVB/SiO₂ 复合材料的力学性能。可以看出,无论 SiO₂ 改性与否,复合材料的拉伸强度和断裂伸长率与回收 PVB 边角料相比均有所劣化,其中 PVB/m-SiO₂ 复合材料性能降低更多;而随着 SiO₂ 含量的增加,回收 PVB/p-SiO₂ 复合材料的撕裂强度逐渐增加,且高于 PVB 边角料,回收 PVB/m-SiO₂ 复合材料的撕裂强度稍有增加。

表 1 回收 PVB/SiO₂ 复合材料的力学性能

Table 1 The mechanical properties of the recycled PVB/SiO₂ composites

SiO ₂ 用量/%(wt)	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%	撕裂强度/(kN·m ⁻¹)
0	25.4	249.4	24.1
1	23.4(22.2)	224.4(240.5)	23.4(23.4)
2	24.4(22.4)	236.5(246.5)	25.6(25.0)
3	26.1(20.5)	250.6(219.9)	26.0(27.6)
4	22.8(21.3)	217.5(225.9)	28.4(23.8)
5	22.5(21.0)	221.2(216.8)	30.6(24.5)
6	22.3(20.7)	203.7(220.3)	32.0(24.0)

注:括号内外分别为 PVB/m-SiO₂、PVB/p-SiO₂ 复合材料的力学性能。

一般来讲,由于应力集中效应,用无机刚性粉体制得的填充改性树脂的拉伸强度和断裂伸长率比相应的纯基体树脂的低。但若是纳米粉体,不团聚且与树脂基体有良好的界面黏结时,填料的补强作用明显^[10]。由于回收 PVB 熔体粘度很大,再加上 PVB 本身的自粘性,使 SiO₂ 难以在其中达到纳米级的均匀分散。图 4 为回收 PVB/SiO₂ 复合材料的 SEM 照片,照片中白点为 100nm 左右的 SiO₂ 团聚体,团聚体结合强度较低,使复合材料拉伸强度损伤。此外,m-SiO₂ 堆积密度比 p-SiO₂ 增加几乎 10 倍,这意味着相同质量分数填充 PVB 边角料时,m-SiO₂ 比 p-SiO₂ 的体积分数减少 10 倍。如图 4(b)所示,显然分散在基体 PVB 中的 SiO₂ 较图 4(a)明显减少,且也存在较大颗粒团聚,这可能是导致复合材料力学性能不佳的原因。也就是说,虽然 m-SiO₂ 与 PVB 基体之间有较强的相互作用,但因其体积分数较低及分散性欠佳,反使材料性能劣化。

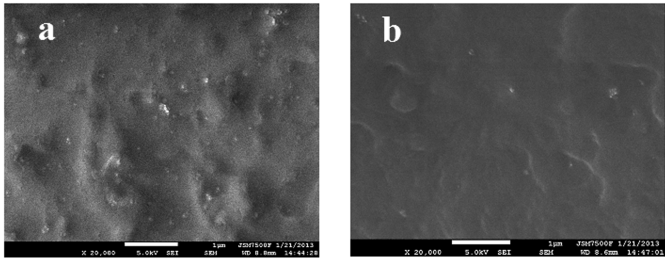


图 4 SiO₂ 含量为 3%(wt)的回收 PVB/SiO₂ 复合材料的 SEM 照片
(a: p-SiO₂, b: m-SiO₂)

Figure 4 SEM micrographs of recycled PVB/SiO₂ composites with 3%SiO₂ content
(a: p-SiO₂, b: m-SiO₂)

2.4 回收 PVB/SiO₂ 复合材料的动态流变行为

小应变条件下,动态流变研究能够有效地表征多相聚合物材料填料颗粒的分散状态。图 5 给出了不同 SiO₂ 含量回收 PVB/SiO₂ 复合材料的动态储能模量与频率的关系曲线。可以看出,无论改性与否,少量 SiO₂ 的引入均能使复合材料低频弹性模量明显增加,如图中虚线所示 $\omega=0.0159\text{s}^{-1}$ 时, SiO₂ 含量为 1%(wt)的 PVB/p-SiO₂、PVB/m-SiO₂ 复合材料的 G' 分别为 2320Pa 和 2480Pa,这表明 PVB 基体与 SiO₂ 界面间存在较强的相互作用,尤其是 m-SiO₂。因为较强相互作用导致填料表面吸附大量聚合物,相当于增加填料有效体积分数^[11]。然而,随 SiO₂ 含量的增加,回收 PVB/p-SiO₂ 复合材料的低频 G' 缓慢增加,而回收 PVB/m-SiO₂ 复合材料 G' 几乎不变,表明 m-SiO₂ 的有效体积分数较低,这与前述的 SiO₂ 堆积密度及复合材料的力学性能、形貌分析结果相一致。并且还能看出,回收 PVB/SiO₂ 复合体系并没有呈现许多 SiO₂ 填充体系所具有类固体特征,即出现“第二平台”,暗示在实验条件下 SiO₂ 在 PVB 基体中尚未形成完善的网络结构^[12]。

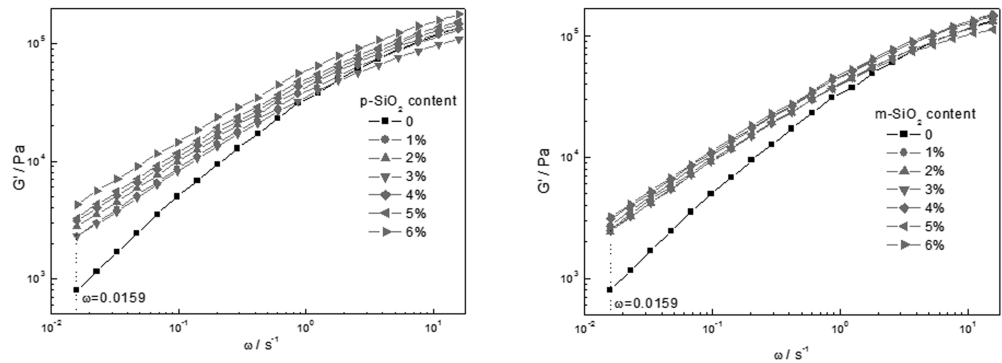


图 5 不同 SiO₂ 含量回收 PVB/SiO₂ 复合材料的储能模量与频率的关系曲线

Figure 5 The relationship of storage modulus and frequency for recycled PVB/SiO₂ composites with different SiO₂ content

3 结论

经 KH560 改性后,气相法 SiO₂ 的堆积密度明显增加;SiO₂ 改性前后复合材料的拉伸性能比回收 PVB 膜片稍有降低,撕裂强度有所增加;改性后 SiO₂ 可明显降低回收 PVB 的加工黏附性。虽然 PVB 与 SiO₂ 之间(特别是与 m-SiO₂)存在较强的相互作用,但采用熔融法制备的复合材料中的 SiO₂ 分散性依然不佳,达不到形成完善填料网络的有效体积分数。因此,采用合适方法改善 SiO₂ 在 PVB 基体中的分散是以后工作开展的重点。

参考文献:

[1] Dhaliwal A K, Hay J N. Thermochimica Acta, 2002, 1(391): 245~255.

[2] 曹艳霞,崔蒙蒙,张国栋,等. 高分子通报,2012,(12): 31~35.

[3] 张强. 聚乙烯醇缩丁醛树脂色料的脱色再生利用方法. 中国,200710028787, 2008-01-09.

[4] 谢畅. 废旧 PVB 塑料回收再生技术研究. 湖南: 中南大学, 2010.

[5] Valera T S, Demarquette N R. Eur Polym J, 2008, 44: 755~768.

[6] 刘琳,戴光宗. 工程塑料应用, 2008, 36(8): 17~19.

[7] 汪慧,李小兰,廖正福,等. 材料研究与应用, 2010, 4(4): 664~666.

[8] 单薇,廖明义. 高分子通报,2006,(1):1~9.

[9] 古风才,王莉,赵竹喧,等. 复合材料学报,2003,20(5): 77~81.

[10] 王经武,塑料改性技术. 北京:化学工业出版社,2004,714.

[11] 董琦琼,郑强,杜森. 高等学校化学学报,2005,26(9): 1761~1764.

[12] 刘文娟,黄亚江,孔米秋,等. 现代塑料加工应用, 2009, 21(2): 5~8.

Research on the Preparation and Properties of Recycled PVB/SiO₂ Composites by Melt Blending

CAO Yan-xia^{*}, CUI Meng-meng, LI Di, WANG Wan-jie, WANG Jing-wu
(College of Material Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: The surface modification of fumed SiO₂ was carried out by grafting KH560. The bulk density, surface structure and morphology of modified and unmodified SiO₂ was characterized. The recycled PVB/SiO₂ composites were prepared by using of melt blending. The mechanical properties, morphology and dynamical rheological behavior of the composites were compared. The result showed that KH560 was grafted on the modified SiO₂ and the bulk density of modified SiO₂ increased obviously compared with the unmodified SiO₂. The adhesive force of the recycled PVB/modified SiO₂ composites remarkably decreased in melt processing. The tensile properties of the recycled PVB/SiO₂ composites slightly decreased while the tear strength slightly increased compared with the recycled PVB.

Key words: Recycled polyvinyl butyral; SiO₂; Surface modification; Melt blending; Composites