

橡胶再生剂与相容剂并用在废轮胎胶粉增韧废PP复合材料中的应用研究

李莉¹, 周彦豪², 胡丽萍², 陈福林², 曾繁森³

(1. 华南理工大学 化学系, 广东 广州 510641; 2. 广东工业大学 材料系, 广东 广州 510090; 3. 华南理工大学 高分子系, 广东 广州 510641)

摘要: 进行了橡胶再生剂与相容剂并用在废轮胎胶粉(GRT)增韧废PP复合材料中的应用研究。结果表明, 采用橡胶再生剂 De-link/ 相容剂 CA 并用改性 GRT/ 废PP复合材料的冲击强度可达 $22.6 \text{ kJ} \cdot \text{m}^{-2}$, 比简单 GRT/ 废PP共混体系提高了 2.4 倍, 比废PP体系提高了 2 倍; 拉伸强度则比简单 GRT/ 废PP共混体系提高了 30%, 为废PP体系的 87%; 再生剂通过改变胶粉的交联度来提高复合材料的韧性, 相容剂主要通过改善界面性能和提高相容性来提高复合材料的力学性能。

关键词: 废PP; 废轮胎胶粉; 相容剂; 橡胶再生剂; 共混; 复合材料

中图分类号: TQ325.1+4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-890X(2001)02-0083-05

利用橡胶与塑料共混, 在一定条件下可使脆性塑料增韧。然而大多数聚合物之间的相容性比较差, 界面张力大, 使两相间的粘附力低, 通常难以达到微观相分离而宏观均匀的理想结构状态, 导致两相之间传递应力及应变的能力差, 复合材料的强度较低。

将废轮胎胶粉(GRT)用于填充改性废PP, 要使复合材料获得很好的物理性能, 主要途径是改善胶粉与基质的界面粘合。目前, 研究较多和应用最广泛的相容化方法是在共混体系中添加相容剂^[1]。相容剂的种类很多, 应用范围也比较广泛^[2]。

橡胶的交联程度是影响橡胶增韧塑料冲击强度的重要因素之一。交联程度太大, 橡胶相的模量过高, 会使其失去橡胶的特性, 难以发挥增韧作用; 交联程度太小, 加工时在剪切作用下易变形破碎, 也不利于提高橡胶相的增韧效果^[3]。

胶粉交联程度可通过橡胶再生剂调节, 采用再生剂脱硫法不仅所需的再生剂用量较小,

而且设备简单、操作方便, 因此得到了较广泛的应用。De-link 脱硫工艺的出现使橡胶的脱硫再生获得了重大突破^[4], 这一技术在轮胎翻新、NBR 再生以及 NBR 密封件硫化胶毛再生等方面均取得了较好的效果^[5~7]。

本研究采用橡胶再生剂与相容剂并用改善胶粉的交联度及其与废PP两相界面的相容性, 旨在提高 GRT/ 废PP复合材料的力学性能。

1 实验

1.1 主要原材料

GRT, 空气冷冻法制备, 细度为 40 目, 广州华飞精细胶粉公司产品; 废PP, 熔融指数为 $10.5 \text{ g} \cdot (10 \text{ min})^{-1}$, 南海大沥塑料回收公司产品; 相容剂 GMA (甲基丙烯酸缩水甘油酯), 洛阳恒光化工有限公司产品; 相容剂 CA (聚乙烯接枝马来酸酐), 牌号为 CA2365, 广东省科委技术开发中心产品; 橡胶再生剂 De-link, 浅黄色片状, 密度为 $1.3 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$, 迪连工业公司产品; 液体再生剂 GR-100, 二芳香基二硫化物和特种乳化剂的混合物, 棕色液体, 密度为 $1.3 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$, 德国 Schill & Seilacher 公司产品。

基金项目: 广东省自然科学基金资助项目(930896)

作者简介: 李莉(1972-), 女, 江西南昌人, 硕士, 主要从事高分子材料方面的教学与科研工作。

1.2 试样制备

将 100 份废 PP、20 份 GRT、4 份 GMA 或 CA、3 份 De-link、0.8 份 GR-100 以不同的组合方式制得复合材料, 工艺流程为:

复合材料→开炼机混炼 $\xrightarrow[10\text{ min}]{170\sim 175\text{ }^{\circ}\text{C}}$ 平板硫化机压片 $\xrightarrow[180\sim 190\text{ }^{\circ}\text{C}]{10\sim 15\text{ MPa}}$ 冷压→制样。相容剂可先加入废 PP 中。

1.3 胶粉的再生改性

首先将开炼机辊距调至最小, 先加入 100 份 GRT, 然后加入 3 份 De-link 或 0.8 份 GR-100, 混炼 15 min 后出片, 温度控制在 70 $^{\circ}\text{C}$ 以下。

1.4 分析测试

(1)冲击性能。按塑料简支梁冲击试验方法(GB 1043—89)对试样进行冲击性能测试, 试样为无缺口小试样。

(2)拉伸性能。按塑料拉伸试验方法(GB 1040—92)对试样进行拉伸性能测试, 试样为 II 型试样。

(3)将试样冲击断面喷金后用扫描电子显微镜(SEM)进行分析。

(4)将试样切成薄片后用透射电子显微镜(TEM)进行分析。

2 结果与讨论

2.1 再生剂和相容剂对复合材料力学性能的影响

再生剂和相容剂对复合材料力学性能的影响见表 1。

从表 1 可以看出, 采用 De-link/CA 改性体系的复合材料力学性能最好, 其冲击强度比简单 GRT/废 PP 共混体系提高了 2.4 倍, 比废 PP 体系提高了 2 倍; 拉伸强度则比简单 GRT/废 PP 共混体系提高了 30%, 为废 PP 体系的 87%。

采用 GR-100/CA 改性体系的复合材料力学性能较好, 其冲击强度比简单 GRT/废 PP 共混体系提高了 2.3 倍, 比废 PP 体系提高了 1.9 倍; 拉伸强度比简单 GRT/废 PP 共混体系提高了 26%, 为废 PP 体系的 84%。

表 1 再生剂与相容剂对 GRT/废 PP 复合材料力学性能的影响

复合材料	冲击强度/ ($\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}$)	拉伸强度/ MPa
废 PP	7.4	18.2
GRT/废 PP	6.6	12.1
GRT/废 PP/De-link	16.0	15.9
GRT/废 PP/G R-100	11.5	14.0
GRT/废 PP/GMA	14.4	15.2
GRT/废 PP/CA	15.8	15.5
GRT/废 PP/De-link/CA	22.6	15.8
GRT/废 PP/G R-100/CA	21.8	15.2
GRT/废 PP/De-link/GMA	20.8	13.1
GRT/废 PP/G R-100/GMA	10.0	11.9

采用 De-link/GMA 体系的改性效果位居第 3。

上述 3 种再生剂与相容剂并用改性 GRT/废 PP 复合材料的力学性能均优于相容剂和再生剂单独改性(但 GR-100/GMA 并用体系对复合材料的改性效果不好, 力学性能反而下降)。这说明, 橡胶再生剂与相容剂并用能够降低橡胶的交联度和改善与废 PP 的相容性, 增强界面粘合, 从而使 GRT 起到增韧废 PP 的作用。

2.2 再生剂和相容剂对复合材料微观结构的影响

复合材料冲击断裂面 SEM 照片见图 1~7。

从图 1~7 可以看到, 再生剂和相容剂改性复合材料中的分散相比简单 GRT/废 PP 复合材料明显减小了, 而且分散相尺寸非常接近。

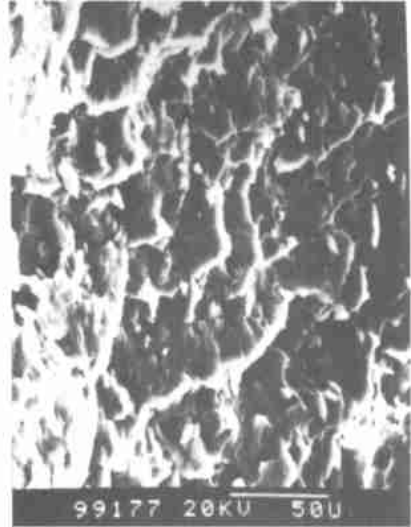


图 1 废 PP 试样冲击断面 SEM 照片

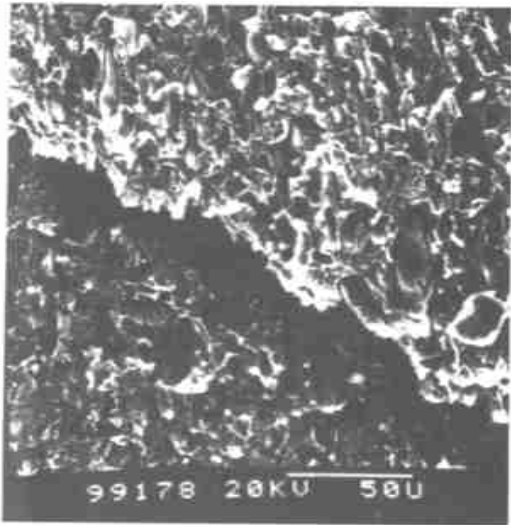


图 2 GRT/废 PP 简单共混试样冲击断面 SEM 照片

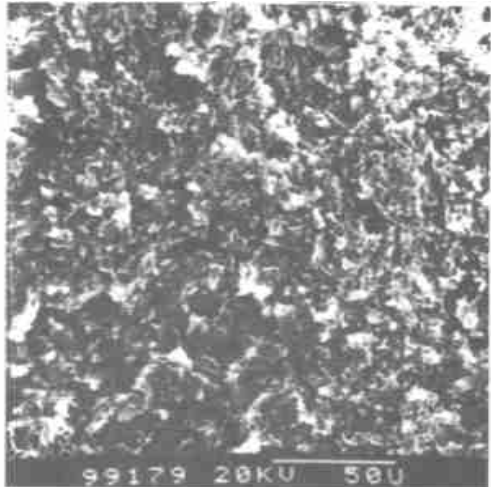


图 3 相容剂 GMA 改性 GRT/废 PP 复合材料冲击断面 SEM 照片

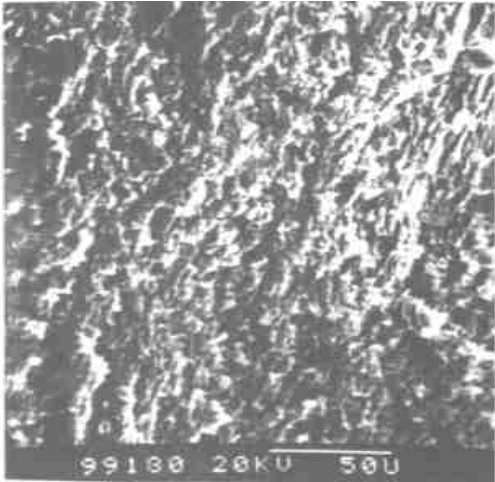


图 4 相容剂 CA 改性 GRT/废 PP 复合材料冲击断面 SEM 照片

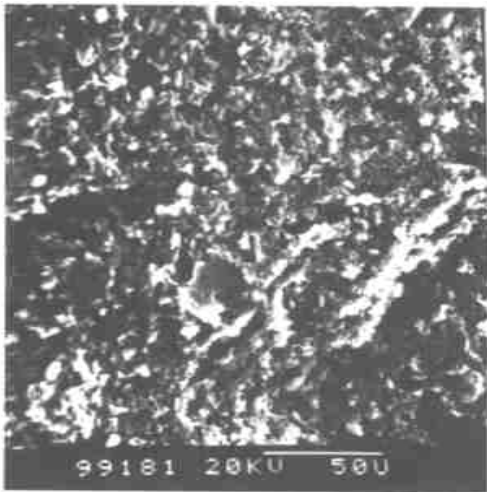


图 5 再生剂 De-link 改性 GRT/废 PP 复合材料冲击断面 SEM 照片

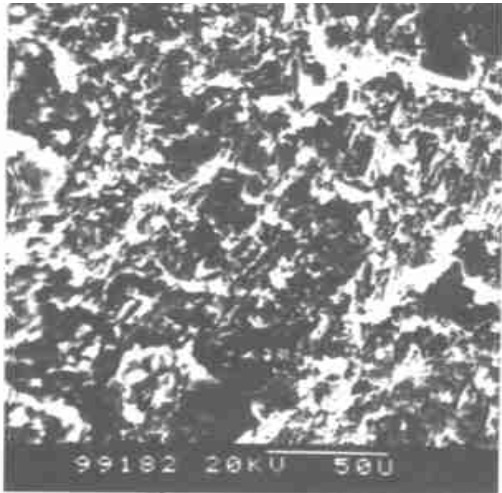


图 6 再生剂 GR-100 改性 GRT/废 PP 复合材料冲击断面 SEM 照片

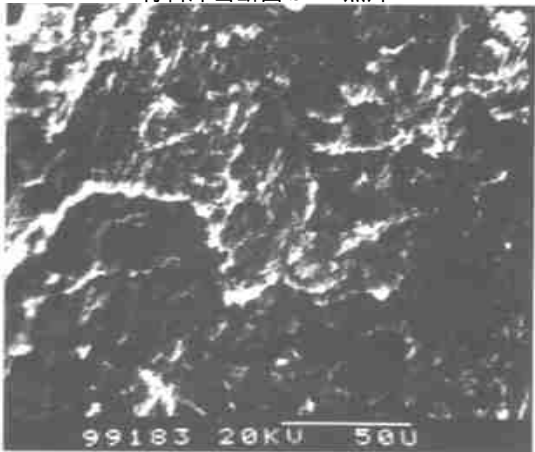


图 7 De-link/CA 并用改性 GRT/废 PP 复合材料冲击断面 SEM 照片

从图7可以看出,在复合材料的冲击断面中没有类似于图6中的明显的胶粉孔洞,试样分散相粒径极小,界面模糊,几乎成为均相,这显然是由于 De-link 再生作用促进了两相之间的相容性以及相容剂的相容作用使得胶粉分散相更细小和均匀、与基体塑料的界面粘合力增大的缘故。

De-link/CA 并用改性 GRT/废 PP 复合材料的 TEM 照片见图8(放大倍数为 11 000)。



图8 De-link/CA 并用改性 GRT/废 PP 复合材料的 TEM 照片

从图8可以看出,复合材料的微观结构中明显存在两相结构:暗区的橡胶相和明区的废 PP 相,明区与暗区交织存在。

更重要的是,加工前的胶粉粒子具有宏观粒度,粒径达上百微米,加工后的橡胶分散相特征尺寸却达到了微米级。

GRT 和废 PP 基质在微观上不仅达到了均

匀分散,而且两相之间界面比较模糊,两相之间形成了较厚的界面层。这一结构特点证实了再生剂和相容剂改善两相相容性和界面粘结的作用。

3 结论

(1)在 GRT/废 PP 体系中,分别加入橡胶再生剂或相容剂均能使复合材料的力学性能有不同程度的提高;同时加入橡胶再生剂 De-link 和相容剂 CA 时,复合材料的力学性能最优异。

(2)再生剂通过改变胶粉的交联度来提高复合材料的韧性,相容剂则主要是通过界面的改善和提高相容性来提高材料的力学性能。当再生剂与相容剂并用时,GRT/废 PP 复合材料中的胶粉分散相更细小且分散更均匀,与基体塑料的界面粘合力进一步增大。

参考文献:

- [1] 张福强. 聚合物合金技术进展[J]. 塑料加工应用, 1994 (3): 40-51.
- [2] 李 莉, 周彦豪, 胡丽萍, 等. 用废旧橡胶改性塑料技术的研究进展[J]. 合成橡胶工业, 1998, 21(5): 314-318.
- [3] 吴培熙, 张留城. 聚合物共混改性[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1996. 106.
- [4] Sekhar B C, Komer V A. Improvements in and relating to the reclaiming of natural and synthetic rubbers[P]. Eur. Pat., Appl EP 690 091. 1996-01-06.
- [5] 杨拥军, 高玉梅. 新型高效常温断硫剂 De-link 的应用研究[J]. 橡胶工业, 1997, 44(6): 337-340.
- [6] 雷劲松. De-link 在再生废 NBR 硫化胶中的应用[J]. 橡胶工业, 1999, 46(6): 348-350.
- [7] 刘印文, 刘振华. 采用 De-link 断硫剂再生丁腈橡胶密封件硫化胶毛[J]. 特种橡胶制品, 1998, 19(3): 27-29.

收稿日期: 2000-08-16

Application of reclaiming agent and compatibilizer to GRT-toughened waste PP composite

LI Li¹, ZHOU Yan-hao², HU Li-ping², CHEN Fu-lin², ZENG Fan-sen¹

(1. South China University of Technology, Guangzhou 510641, China; 2. Guangdong University of Technology, Guangzhou 510090, China)

Abstract: The application of the reclaiming agent and compatibilizer to GRT-toughened waste PP was investigated. The results showed that the impact strength of the GRT-toughened waste PP was in-

creased by 240% to $22.6 \text{ kJ} \cdot \text{m}^{-2}$ by the modification with the reclaiming agent De-link/compatibilizer CA and the tensile strength was increased by 30%; the crosslink density of GRT was changed by the reclaiming agent to increase the toughness of the composite, and the properties of the interface were improved by the compatibilizer to improve the mechanical properties of the composite.

Keywords: waste PP; GRT; compatibilizer; reclaiming agent; blend; composite

橡胶小辞典 10 条

炭黑比表面积 specific surface area of carbon black 单位质量或单位体积中炭黑粒子的表面积。炭黑比表面积有外比表面积、内比表面积和总比表面积。如炭黑粒子不是光滑的,则存在着孔隙,这种孔隙的比面积称为内比表面积。对无孔炭黑来说,外比表面积与总比表面积是一致的;对有孔炭黑来说,总比表面积为外比表面积和孔隙比表面积之和。测定炭黑比表面积是测定它的总比表面积。炭黑比表面积是表征分散度大小的尺度。炭黑的外比表面积对炭黑自身性质如力学、化学、电学、光学性能及吸附性能都有显著影响。

炭黑孔隙度 porosity of carbon black 炭黑表面性质之一。表征炭黑粒子表面具有微孔的程度。通常以炭黑内比表面积与外比表面积的比值作近似的描述。

炭黑表面粗糙度 roughness of carbon black surface 炭黑表面性质之一。指炭黑总比表面积与外比表面积的比值。对同一品种的炭黑,指用低温氮吸附法所测得的比表面积与电子显微镜所测得的比表面积的数值之比。在一般情况下,槽法炭黑的粗糙度较大,炉法炭黑较小。该值越大,炭黑表面的微孔越多,表面凹凸不平的程度越高。

炭黑黑度 blackness of carbon black 炭黑的黑色程度。利用光反射对比进行测定。有直接对比法和黑度计法。一般来讲,炭黑粒子愈小,黑度愈大,品级越高。

炭黑色相 hue of carbon black 指用以区分炭黑色彩的视觉特性,即炭黑表面对各种可见光光波的反射比例。炭黑色相以红相和蓝相表示。随应用场合的不同,对炭黑色相的选择也不同。

炭黑着色强度 tinting strength of carbon black 在规定的实验条件下,制备的标准参比炭黑墨浆与样品墨浆反射率的比值,以着色单位的百分比表示。换言之,即指炭黑和白色颜料混合时,炭黑染白色颜料的能力。一般来说,着色强度越大,炭黑越黑。其测定方法是,用白色粉体(如氧化锌)和液体增塑剂(如环氧化豆油)分别与标准参比炭黑及试样炭黑配制成墨浆,用光电反射仪测定这两种墨浆的反射率,计算其比值,即得出试样炭黑的着色强度。

造粒炭黑 pelletized carbon black 以粉末状炭黑为原料,经由造粒机采用干法或湿法加工而成的颗粒状炭黑。可避免粉尘飞扬,减少环境污染,并便于使用和运输。造粒炭黑对橡胶混炼甚为有利。

炭黑颗粒尺寸分布 pellet size and distribution of carbon black 造粒炭黑的一种性能指标。将一定量造粒炭黑通过一组不同规格的筛子,称取炭黑筛上部分的质量,计算颗粒尺寸的分布。颗粒尺寸分布的变化对炭黑在高聚物中的分散性、散装运输等均有影响。

炭黑细粉含量 fine powder content of carbon black 在规定的实验条件下,造粒炭黑通过规定的筛网的部分。以一定量的造粒炭黑放入振筛机的筛网上振筛,通过筛子的炭黑作为造粒炭黑的细粉含量,其结果以质量分数表示。主要用以衡量造粒的效果。

炭黑堆积强度 packing strength of carbon black 表征炭黑颗粒的结块趋势及在散装输送中影响物料流动程度的一种量度。测试在粒子堆积强度试验机中进行,受压炭黑在圆缸内形成环状或桥状所需的最小压力即为造粒炭黑的堆积强度,单位为 N。不同品种的炭黑堆积强度在 5~400 N 之间。