

废旧三元乙丙橡胶粉改性聚丙烯的性能研究

李军伟, 刘志锋

(天津城市建设学院 材料科学与工程系, 天津 300384)

摘要:采用废旧三元乙丙橡胶粉(简称 WEPDM)对聚丙烯(PP)进行改性,并研究 WEPDM 用量对 WEPDM/PP 复合材料物理性能、熔体流动性、热稳定性以及微观结构的影响。结果表明:加入少量 WEPDM 可以使 PP 的综合物理性能提高;WEPDM 用量为 15 份时,与纯 PP 相比,WEPDM/PP 复合材料的拉伸强度、弯曲强度和拉伸伸长率均得到提高,冲击强度变化不大;继续增大 WEPDM 用量可以大幅提高 WEPDM/PP 复合材料的冲击强度,但会导致拉伸强度和弯曲强度大幅降低。加入 WEPDM 会使 WEPDM/PP 复合材料的熔体流动性变差,但可以显著提高热稳定性;WEPDM 用量为 15~20 份时,WEPDM 与 PP 的相容性较好,两相结合较好,没有明显的界面区分。

关键词:废旧三元乙丙橡胶粉;聚丙烯;复合材料;改性

中图分类号:TQ333.4;TQ325.1⁺4;X783.3 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2012)03-0138-05

随着现代工业的迅猛发展,废旧橡胶量逐年增大。对废旧橡胶处理和回收利用的途径很多,其中将废旧橡胶加工成废胶粉再利用是种简单而高效的方法^[1-4]。废旧三元乙丙橡胶粉(简称 WEPDM)是由废旧 EPDM 粉碎制得的,可大量用于填充塑料,除可以降低材料成本外,还可提高塑料的某些物理性能。本工作采用 WEPDM 对聚丙烯(PP)进行改性,研究 WEPDM 用量对 WEPDM/PP 复合材料物理性能、熔体流动性、热稳定性以及微观结构的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

PP,牌号 K8303,中国石化北京燕山分公司产品;WEPDM,平均粒径为 250 μm ,天津异彩橡胶厂产品。

1.2 主要设备及仪器

SHJ36 型双螺杆挤出机,南京杰恩特机电有限公司产品;HTF58X1 型塑料注射机,宁波海天集团股份有限公司产品;TH-200 型邵氏硬度计,北京时代集团公司产品;CMT6104 型微机控制电子万能试验机和 ZBC-25B 型摆锤冲击试验机,

深圳新三思材料检测有限公司产品;XLR400 型熔体流动速率测试仪,吉林大学科教仪器厂产品;TG/DTA6300 型热失重(TG)分析仪,日本精工公司产品;X-650 型扫描电子显微镜(SEM),日本日立公司产品。

1.3 试样制备

将 WEPDM 和 PP 充分混合(WEPDM/PP 共混比分别为 10/90,15/85,20/80,25/75,30/70,40/60,50/50 和 60/40),然后在双螺杆挤出机上挤出、造粒,粒料干燥后采用塑料注射机注射得到 WEPDM/PP 复合材料。

1.4 测试分析

(1)物理性能。拉伸强度按 GB/T 1040—2006《塑料 拉伸性能的测定》进行测试,弯曲强度按 GB/T 9341—2008《塑料 弯曲性能的测定》进行测试,冲击强度按 GB/T 1043—2008《塑料 简支梁冲击性能的测定》进行测试。

(2)熔体流动速率按 GB/T 3682—2000《热塑性塑料熔体质量流动速率和熔体体积流动速率的测定》进行测试(测试温度为 230 $^{\circ}\text{C}$)。

(3)TG 分析。TG 分析条件为:温度范围 25~800 $^{\circ}\text{C}$,升温速率 20 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

(4)SEM 分析。对试样冲击断面进行喷金处理,然后进行 SEM 分析。

作者简介:李军伟(1978—),男,河北赵县人,天津城市建设学院副教授,博士,主要从事功能复合材料的研究。

2 结果与讨论

2.1 WEPDM 用量对 WEPDM/PP 复合材料物理性能的影响

2.1.1 邵尔 A 型硬度

试验测得 WEPDM 用量分别为 0,10,15,20,25,30,40,50 和 60 份的 WEPDM/PP 复合材料的邵尔 A 型硬度分别为 97.0,96.4,96.4,95.3,95.8,95.3,94.7,93.7,93.7 度。由此可见,随着 WEPDM 用量的增大,WEPDM/PP 复合材料的邵尔 A 型硬度呈减小趋势,但变化幅度不大。这是由于 WEPDM 的邵尔 A 型硬度低于 PP 基体,加入 WEPDM 会使复合材料的邵尔 A 型硬度降低。实际应用中,尤其是在对硬度有严格要求的应用领域,在添加 WEPDM 的同时应采取其他方法提高材料的硬度。

2.1.2 拉伸性能

图 1 示出了 WEPDM 用量对 WEPDM/PP 复合材料拉伸性能的影响。从图 1 可以看出:随着 WEPDM 用量的增大,WEPDM/PP 复合材料的拉伸强度呈先升高后降低的趋势,在 WEPDM 用量为 20 份时达到最大;WEPDM 用量不超过 20 份时,WEPDM/PP 复合材料的拉伸强度均高于纯 PP,表明 WEPDM 有一定的补强作用;但当 WEPDM 用量超过 20 份后,WEPDM/PP 复合材料的拉伸强度急剧下降。这是因为少量 WEPDM 可以均匀分散于 PP 基体中,能较好地承受外力作用,致使 WEPDM/PP 复合材料的拉伸强度小幅升高;但 WEPDM 用量较大时,WEPDM 颗粒易聚集,分散不均匀,WEPDM/PP 复合材料

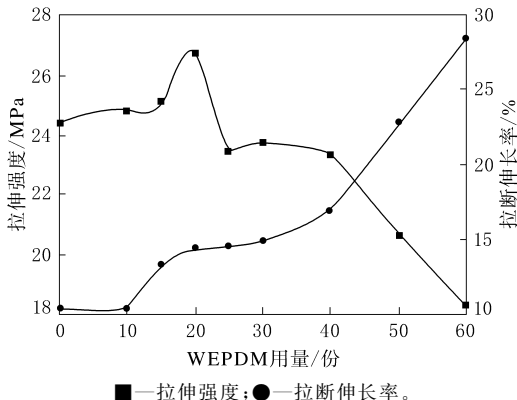


图 1 WEPDM 用量对 WEPDM/PP 复合材料拉伸性能的影响

的缺陷增多,导致拉伸强度大幅下降。

从图 1 还可以看出,WEPDM/PP 复合材料的拉断伸长率随着 WEPDM 用量的增大而增大。这与 WEPDM 本身较高的柔韧性有关。

2.1.3 弯曲强度

图 2 示出了 WEPDM 用量对 WEPDM/PP 复合材料弯曲强度的影响。从图 2 可以看出,除了 WEPDM 用量为 15 份时,WEPDM/PP 复合材料的弯曲强度明显较大外,加入 WEPDM 总体上降低了 WEPDM/PP 复合材料的弯曲强度。WEPDM 用量为 15 份时 WEPDM/PP 复合材料的弯曲强度突然增大可能是由于 WEPDM 用量为 15 份时,WEPDM 与 PP 相容性最好,界面结合力较强,复合材料的弯曲强度得到增强;WEPDM 用量超过 20 份后在 PP 基体中容易聚集,降低了两界面结合力,导致复合材料的弯曲强度大幅度下降。

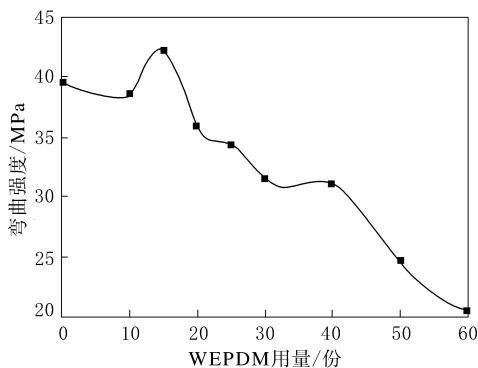


图 2 WEPDM 用量对 WEPDM/PP 复合材料弯曲强度的影响

2.1.4 冲击强度

图 3 示出了 WEPDM 用量对 WEPDM/PP 复合材料冲击强度的影响。从图 3 可以看出:加入 WEPDM 对 WEPDM/PP 复合材料的冲击强度影响明显,在 WEPDM 用量为 15 份时,冲击强度有一小幅上升的趋势,基本上与 WEPDM 用量为 40 份的 WEPDM/PP 复合材料冲击强度持平;WEPDM 用量超过 40 份后冲击强度升高明显,增韧效果显著。分析认为,加入橡胶后,塑料受到外力作用时,橡胶粒子可以引发银纹和剪切带同时能阻止银纹发展成裂缝,还可以吸收大量冲击能而不致断裂,WEPDM 在 PP 中也可起到此作用,使 WEPDM/PP 复合材料韧性提高。

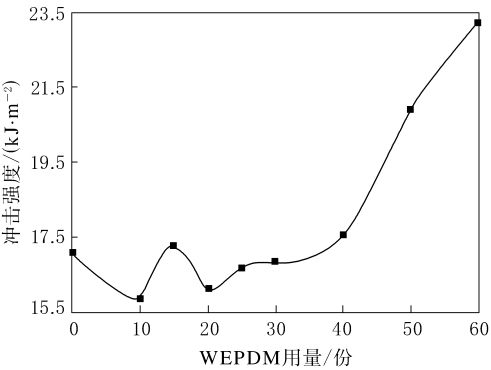


图3 WEPDM用量对WEPDM/PP复合材料冲击强度的影响

综上所述,加入少量 WEPDM 可以使 PP 的综合物理性能提高,WEPDM 用量为 15 份时,与纯 PP 相比,WEPDM/PP 复合材料的拉伸强度、弯曲强度和拉断伸长率均得到提高,冲击强度基本不变;继续增大 WEPDM 用量,虽可以大幅提高冲击强度,达到增韧的目的,但同时大幅降低了 WEPDM/PP 复合材料的拉伸强度和弯曲强度。因此,WEPDM 的用量不宜过大,否则将降低 WEPDM/PP 复合材料的使用价值,WEPDM 的用量应根据各种因素的综合平衡来确定。

2.2 WEPDM 用量对 WEPDM/PP 复合材料熔体流动性的影响

试验测得 WEPDM 用量为 0,10,15,20,25,30,40,50 和 60 份时 WEPDM/PP 复合材料的熔体流动速率分别为 0.787,0.638,0.615,0.601,0.527,0.437,0.352,0.278 和 0.216 g·min⁻¹。由此可知,随着 WEPDM 用量的增大,WEPDM/PP 复合材料的熔体流动速率降低,表明加入 WEPDM 使 WEPDM/PP 复合材料的熔体流动性变差,影响材料的加工性能。从加工与应用角度出发,WEPDM 的用量不宜过大,应合理控制。

2.3 WEPDM 用量对 WEPDM/PP 复合材料热稳定性的影响

表 1 示出了 WEPDM 用量对 WEPDM/PP 复合材料 TG 数据的影响。

从表 1 可以看出,随着 WEPDM 用量的增大,WEPDM/PP 复合材料的起始降解温度先明显升高后有所降低,当 WEPDM 用量为 20 份时,起始降解温度提高了 71℃,热稳定性得到显著改善。总体来说,WEPDM/PP 复合材料的起始分

表 1 WEPDM 用量对 WEPDM/PP 复合材料 TG 数据的影响

项 目	WEPDM 用量/份				
	0	10	15	20	30
起始降解温度/℃	375	428	436	446	415
质量损失率/%	80.62	74.47	73.97	54.83	49.78

解温度均高于纯 PP。从表 1 还可以看出:随着 WEPDM 用量的增大,WEPDM/PP 复合材料质量损失率呈下降趋势;纯 PP 的质量损失率为 80.62%,WEPDM 用量为 10 份时 WEPDM/PP 复合材料的质量损失率为 74.47%,热稳定性得到改善;WEPDM 用量继续增大,WEPDM/PP 复合材料质量损失率变化较快,WEPDM 用量在 15~20 份范围内,质量损失率变化速度最快。总之,加入 WEPDM 可以使 WEPDM/PP 复合材料的热稳定性显著提高。

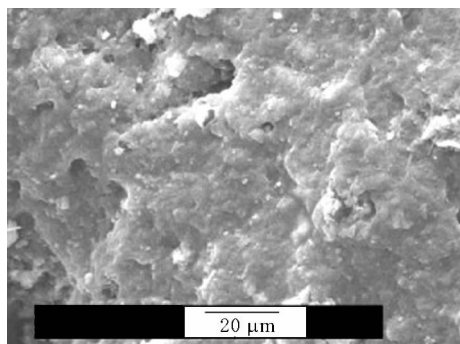
2.4 SEM 分析

图 4 示出了 WEPDM/PP 复合材料断面的 SEM 照片。

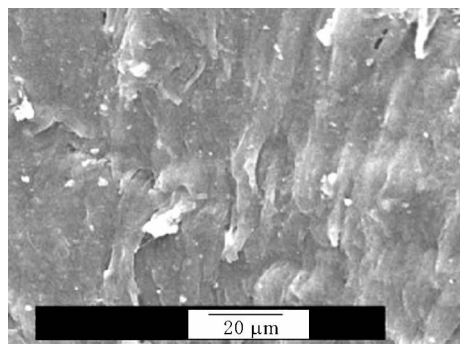
从图 4 可以看出:不同用量 WEPDM 的 WEPDM/PP 复合材料断面微观结构各异,WEPDM 用量为 10 份时,WEPDM/PP 复合材料断面上存在大量的凸起粒子和凹陷空洞,断面不光滑平整,此时连续相应为 PP,WEPDM 粒子分散于其中,凸起粒子和凹陷空洞等缺陷应是 WEPDM 团聚体在冲击过程中从 PP 基体中拔出或脱离所造成的,说明此时 WEPDM 与 PP 相容性较差,界面结合力较弱;WEPDM 用量增大到 15 份时,WEPDM 与 PP 相容性得到改善,两相结合较好,没有明显的界面区分;WEPDM 用量为 20 份时,WEPDM/PP 复合材料断面比较平整光滑,整体连续性较好,两者界面变得模糊,没有出现粒子脱落留下的空洞,没有明显缺陷;WEPDM 用量增大到 60 份时,WEPDM/PP 复合材料表现出橡胶的特性,WEPDM 成为连续相,PP 成为分散相,断面处有许多凸起粒子和凹陷空洞,两者结合力较弱。可见,WEPDM 用量过小或过大时,WEPDM 与 PP 相容性均不理想,其合理用量宜控制在 15~20 份。

3 结论

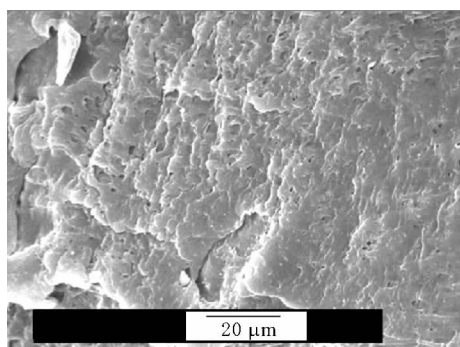
(1) 加入少量 WEPDM 可以使 PP 的综合物



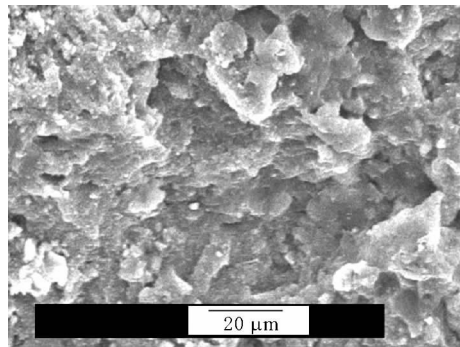
(a) WEPDM 用量为 10 份



(b) WEPDM 用量为 15 份



(c) WEPDM 用量为 20 份



(d) WEPDM 用量为 60 份

放大 1 000 倍。

图4 WEPDM/PP 复合材料断面的 SEM 照片

理性能提高; WEPDM 用量为 15 份时, 与纯 PP 相比, WEPDM/PP 复合材料的拉伸强度、弯曲强度和拉断伸长率均得到提高, 冲击强度变化不大; 继续增大 WEPDM 用量可以大幅提高 WEPDM/PP 复合材料的冲击强度, 但会导致拉伸强度和弯曲强度大幅降低。

(2) 加入 WEPDM 会使 WEPDM/PP 复合材料的熔体流动性变差, 影响材料的加工性能, 但可以显著提高热稳定性。

(3) WEPDM 用量为 15~20 份时, WEPDM 与 PP 的相容性较好, 两相结合较好, 没有明显的界面区分。

参考文献:

- [1] 游长江, 李晓勇, 谢锐锐, 等. 丁苯橡胶/废胶粉弹性体合金的结构与性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2006, 22(3): 141-144.
- [2] 王星义, 王星, 罗玲, 等. 废胶粉/HDPE 热塑性弹性体的制备研究[J]. 塑料工业, 2008, 36(8): 20-22, 29.
- [3] 王雄刚, 曾宪通, 周永生, 等. 回收高密度聚乙烯/废胶粉共混体系的力学性能研究[J]. 塑料工业, 2006, 34(7): 8-10.
- [4] Medhat M H, Ghada A M, Hussien H. Reinforced Material from Reclaimed Rubber/Natural Rubber, Using Electron Beam and Thermal Treatment[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2007, 104(4): 2569-2578.

收稿日期: 2011-09-08

Study on Properties of Waste EPDM Powder Modified Polypropylene

LI Jun-wei, LIU Zhi-feng

(Tianjin Institute of Urban Construction, Tianjin 300384, China)

Abstract: The polypropylene (PP) was modified with waste EPDM powder (WEPDM), and the effect of addition level of WEPDM on the physical properties, melt flowability, thermal stability and

microstructure of WEPDM/PP composite was investigated. The results showed that, a small amount of WEPDM could improve the comprehensive physical properties of PP. When the addition level of WEPDM was 15 phr, compared with pure PP, the tensile strength, flexural strength and elongation at break of the WEPDM/PP composite were improved, but the impact strength changed little. When the addition level of WEPDM increased further, the impact strength of WEPDM/PP composite increased significantly, but the tensile strength and flexural strength decreased. WEPDM could improve thermal stability of WEPDM/PP composite, but reduce melt flowability. When the addition level of WEPDM was 15~20 phr, the compatibility between WEPDM and PP was good, the interaction between WEPDM and PP was strong, and there was no distinct interface between two phases.

Key words: waste EPDM powder; polypropylene; composite; modification

一种低密度、高开孔率硅橡胶泡沫材料的制备方法

中图分类号: TQ328.9 文献标志码: D

由四川大学申请的专利(公开号 CN 102093718A, 公开日期 2011-06-15)“一种低密度、高开孔率硅橡胶泡沫材料的制备方法”, 涉及的低密度、高开孔率硅橡胶泡沫材料配方为: 硅橡胶 100, 补强剂 15~80, 结构控制剂 2~15, 发泡剂 5~20, 助发泡剂 1.5~3, 交联剂 0.5~4。其制备方法是将配方组分加入两辊开炼机中进行塑炼[塑炼条件为(30~65)℃×12 min]制得胶料; 再采用平板硫化机分两段对其进行化学发泡制得产品, 一段发泡条件为(110~160)℃×(5~8) min, 二段发泡条件为(160~200)℃×(10~15) min。该硅橡胶泡沫材料具有低密度、高开孔率的优点, 可以用作减震、绝缘和隔音材料。

(本刊编辑部 赵敏)

过氧化物三元乙丙橡胶与再生胶并用的耐寒胶管

中图分类号: TQ336.3; TQ333.4 文献标志码: D

由天津鹏翎胶管股份有限公司申请的专利(公开号 CN 102093638A, 公开日期 2011-06-15)“过氧化物三元乙丙橡胶与再生胶并用的耐寒胶管”, 涉及的过氧化物硫化三元乙丙橡胶(EPDM)与再生胶并用的耐寒胶管配方组分包

括 EPDM、EPDM 再生胶、炭黑 N550、炭黑 N990、聚乙二醇、氧化锌、硬脂酸、防老剂 SP-C、防老剂 D、乙烯基硅烷偶联剂处理的陶土、增塑剂 DOS、偶联剂 KBM-903、交联剂 DCP 和助交联剂 VP-4。该产品不仅耐寒性能、耐冷却液、耐电性能以及耐臭氧和耐热老化性能优异, 而且压缩永久变形低, 拉伸强度和撕裂强度高, 可以更好地满足低温、长时间使用的冷却系统循环水管和连接软管的要求。

(本刊编辑部 赵敏)

一种室温硫化导电硅橡胶及其制备方法

中图分类号: TQ333.93; TQ336.9 文献标志码: D

由山东大学申请的专利(公开号 CN 101787212A, 公开日期 2010-07-28)“一种室温硫化导电硅橡胶及其制备方法”, 涉及的室温硫化导电硅橡胶配方为: 硅橡胶 100, 导电填料 10~30, 交联剂 2~5, 催化剂 0.2~2。该室温硫化硅橡胶物理性能优异, 硬度适中, 邵尔 A 型硬度为 46~48 度, 100%定伸应力为 0.79 MPa, 300%定伸应力为 1.30 MPa, 拉伸强度可达 10.02 MPa, 拉断伸长率达到 1500%, 撕裂强度可达 21 kN·m⁻¹, 可用于生产各种电气插接件、电气密封减震件、导电连接件等导电橡胶制品, 能广泛应用于电子电气、通讯、交通、化工、医学、玩具、机械和船舶等多种领域。

(本刊编辑部 赵敏)