

氯化胶粉/聚氯乙烯共混物性能的研究

严保石, 陆颖舟, 沈冲, 李春喜*

(北京化工大学 化学工程学院, 北京 100029)

摘要:以氯化胶粉(CGRT)和聚氯乙烯(PVC)为主要原料制备 CGRT/PVC 共混物, 并通过试验研究 CGRT 用量和氯质量分数、增塑剂 DOP 用量以及氯化聚丙烯改性 CGRT 对其物理性能的影响。结果表明:CGRT 用量为 20 份且氯质量分数为 0.08 左右、增塑剂 DOP 用量为 30~40 份时, CGRT/PVC 共混物的物理性能较佳;与 CGRT/PVC 共混物相比, 改性 CGRT/PVC 共混物的拉伸强度、拉伸伸长率、撕裂强度和冲击强度均有提高。

关键词:胶粉; 氯化胶粉; 聚氯乙烯; 共混物; 物理性能

中图分类号: TQ3325.3; X783.3

文献标志码: A

文章编号: 1000-890X(2012)06-0343-05

硫化胶粉是以废橡胶为原料, 通过机械加工粉碎或研磨制成的不同粒度的粉末状物质, 简称胶粉(GRT)^[1]。GRT 可以改善制品的力学性能^[2-3], 有许多重要用途, 可用于制造橡胶改性沥青、聚合物/GRT 复合材料和热塑性弹性体等^[1,4-5]。利用 GRT 制备热塑性弹性体或共混物是减少废旧橡胶污染、实现废旧橡胶资源化利用的有效途径之一^[6]。但是, 由于未经改性的普通 GRT 与树脂基质的相容性或相界面结合力较差, 导致所得共混物的力学性能相对较差^[7-9], 尤其是 GRT 与极性聚氯乙烯(PVC)共混时需要增大其表面极性或添加相容剂。氯化改性是一种提高 GRT 表面极性较为有效的方法, 由于氯化胶粉(CGRT)的极性和溶解度参数与 PVC 更为相近, 因此两者的相容性显著提高。用三氯异腈尿酸的甲醇溶液处理 GRT 得到 CGRT^[10-11], 以氯气为氯源采用水相悬浮法可制得 CGRT^[12-13], 采用这两种方法制备的 CGRT/PVC 共混物均具有较佳的物理性能。赵永仙等^[14]采用水相悬浮法制得 CGRT, 并将其与硬质 PVC 进行共混, 结果表明, CGRT 对硬质 PVC 有较好的增韧效果。

本工作在前人研究的基础上, 采用水相悬浮法制备不同氯化度的 CGRT, 试验研究 CGRT 用量和氯质量分数、增塑剂 DOP 用量以及氯化聚丙烯(CPP)改性 CGRT 对 CGRT/PVC 共混物物理性能的影响, 以期进一步提高 CGRT 与 PVC 的相容性, 拓宽 CGRT 的应用领域。

1 实验

1.1 主要原材料

GRT, 粒径为 0.1 mm, 天津天元亨轮胎橡胶厂产品; PVC, SG-5 型, 唐山氯碱有限责任公司产品; 增塑剂 DOP, 分析纯, 天津市福晨化学试剂厂产品; 三盐基硫酸铅, 衡水桃城区众诚化工厂产品; 硬脂酸, 分析纯, 北京益利精细化学品有限公司产品; CPP, 氯质量分数为 0.35, 东莞金成化工有限公司产品; 氯仿, 分析纯, 北京化工厂产品; CGRT, 自制。

1.2 基本配方

PVC 100, 三盐基硫酸铅 6, 硬脂酸 0.5, 增塑剂 DOP 变量, CGRT (改性 CGRT) 变量。

1.3 主要设备和仪器

SHR-10A 型高速混合机, 张家港市常通机械有限公司产品; SKB-160 型两辊开炼机, 上海橡胶机械厂产品; 25 t 平板硫化机和 45 t 压力成型机, 上海第一橡胶机械厂产品; HH-YS 型恒温油浴锅和 R-201 型旋转蒸发仪, 巩义市英峪予华仪器

基金项目: 国家“863”高新技术研究发展计划项目 (2008AA06Z339)

作者简介: 严保石(1984—), 男, 河北石家庄人, 北京化工大学在读硕士研究生, 主要从事废胶粉改性、共混及回收利用的研究。

* 通信联系人

厂产品;JJ-1 型定时搅拌器,江苏金坛市中大仪器厂产品;DF206 型电热鼓风干燥箱,北京医疗设备厂产品;1185 型万能材料试验机,英国英斯特朗公司产品;HD-10 型厚度计,上海化工机械四厂产品;PIN6957.000 型高低温摆锤冲击仪,意大利 CEAST 公司产品。

1.4 试样制备

1.4.1 改性 CGRT

将 2 g 的 CPP 和 500 mL 氯仿放入 1 000 mL 四口烧瓶中,在油浴锅中加热搅拌,待 CPP 完全溶解后,加入 100 g 的 CGRT(氯质量分数为 0.079),在氯仿回流温度下保温 3 h,然后将四口烧瓶自然冷却至室温,最后将含氯仿的 CGRT 经旋转蒸发仪脱除氯仿溶剂,得到 CPP 改性 CGRT(从烧瓶中取出的 CGRT 有少量结块,须先经家用豆浆机粉碎后再使用)。

1.4.2 CGRT/PVC 共混物

将 PVC、三盐基硫酸铅、硬脂酸和增塑剂 DOP 在高速搅拌机中搅拌混合均匀,在开炼机辊温为 145~150 °C 时将预混料加入开炼机中塑炼 10 min,塑化均匀后加入 CGRT,继续混炼 7 min 后下片,将下片物料剪切成方形以备压片。当平板硫化机的上下模板温度为 160~170 °C 时把塑炼好的片材放入模具中预热 6 min,热压 4 min(放气 1~2 次),然后迅速移至压力成型机中冷压(15 MPa)成型,制得 CGRT/PVC 共混物(厚度为 2 或 4 mm)。

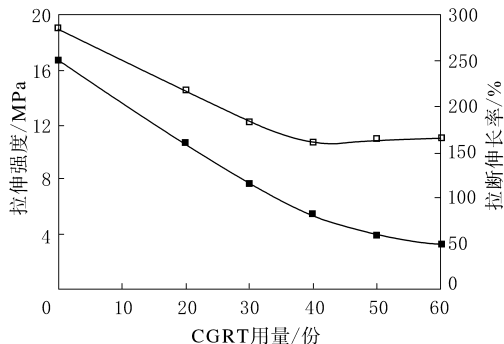
1.5 性能测试

拉伸性能按 GB/T 528—2006《硫化橡胶或热塑性橡胶 拉伸应力应变性能的测定》进行测试(I 型试样);撕裂强度按 GB/T 529—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶 撕裂强度的测定(裤形、直角形和新月形试样)》进行测试(直角形试样);冲击强度按 GB/T 1043—1993《硬质塑料简支梁冲击试验方法》进行测试。

2 结果与讨论

2.1 CGRT 用量对 CGRT/PVC 共混物物理性能的影响

图 1 示出了 CGRT(氯质量分数为 0.14)用



增塑剂 DOP 用量为 40 份。□—拉伸强度;■—拉断伸长率。

图 1 CGRT 用量对 CGRT/PVC 共混物

拉伸强度和拉断伸长率的影响

量对 CGRT/PVC 共混物拉伸强度和拉断伸长率的影响。从图 1 可以看出,随着 CGRT 用量的增大,CGRT/PVC 共混物的拉伸强度和拉断伸长率基本呈下降趋势,尤其是拉断伸长率下降较为明显,而拉伸强度在 CGRT 用量超过 40 份后变化不大。这是由于 CGRT 具有交联结构,易以细胞状分散于 PVC 连续相中形成“海-岛”结构,PVC 连续相保持材料的力学特性,而分散于 PVC 相中的 CGRT 成为应力集中点^[15];同时,由于 CGRT 本身的拉伸强度较低,拉伸应力主要依靠 PVC 基质材料承载,因此随着 CGRT 用量的增大,CGRT/PVC 共混物的抗拉能力下降,在宏观上表现为 CGRT/PVC 共混物的拉伸强度和拉断伸长率降低^[16]。

图 2 示出了 CGRT 用量对 CGRT/PVC 共混物撕裂强度和冲击强度的影响。从图 2 可以看出:随着 CGRT 用量的增大,CGRT/PVC 共混物的撕裂强度稍有下降,但变化不显著;冲击强度在 CGRT 用量为 30 份时急剧下降,之后降幅趋缓。这可能是由于 GRT 经氯化改性后极性得到提高,与 PVC 的相容性得到改善,两者相界面的结合作用增强,因此撕裂强度下降不大^[10];但由于所选 GRT 粒径较小,与 GRT 相比,CGRT 质地较脆,保留的弹性内核相对较少^[11],使 CGRT 与 PVC 的模量相差较大,CGRT/PVC 共混物受到冲击时不易产生可吸收能量的银纹(或不易发生剪切屈服),而是在相界面处发生破坏,因此冲击强度大幅度降低。CGRT 用量为 20 份时,CGRT/PVC 共混物的撕裂强度和冲击强度均变

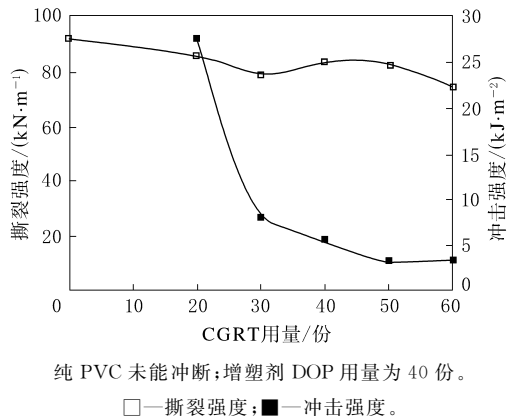


图 2 CGRT 用量对 CGRT/PVC 共混物
撕裂强度和冲击强度的影响

化不大,因此 CGRT 的适宜用量为 20 份。

2.2 CGRT 的氯质量分数对 CGRT/PVC 共混物物理性能的影响

图 3 示出了 CGRT 氯质量分数对 CGRT/PVC 共混物拉伸强度和拉断伸长率的影响。从图 3 可以看出:随着 CGRT 氯质量分数的增大,CGRT/PVC 共混物拉伸强度和拉断伸长率的变化趋势几乎一致,二者均存在一个极大值,即拉伸性能在 CGRT 氯质量分数为 0.08 左右时最佳;CGRT 氯质量分数超过 0.11 后,拉伸性能变化不大。这是由于 CGRT 的极性得到提高,且表层变脆(硬),弹性内核随着其氯质量分数的增大而逐步减少^[10-11]。其中,极性提高可以增强 CGRT 与基质 PVC 相界面的相互作用,对拉伸性能有利,而表层变脆使 CGRT 颗粒在 PVC 中更易成为应力集中点,导致界面被迅速破坏。

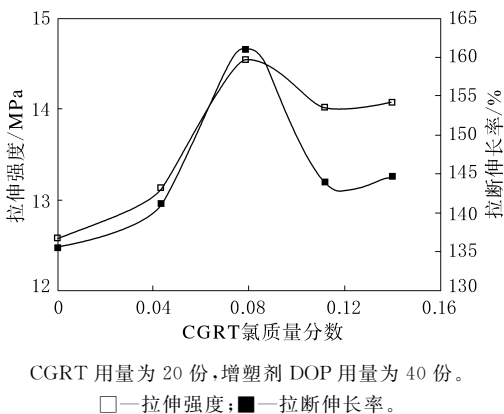


图 3 CGRT 的氯质量分数对 CGRT/PVC 共混物
拉伸强度和拉断伸长率的影响

图 4 示出了 CGRT 的氯质量分数对 CGRT/PVC 共混物撕裂强度和冲击强度的影响。从图 4 可以看出:随着 CGRT 氯质量分数的增大,CGRT/PVC 共混物的撕裂强度逐渐提高,冲击强度无明显变化规律,只是在 CGRT 氯质量分数为 0.08 附近降幅最小。这可能是因为 CGRT 与 PVC 界面相互作用随着 CGRT 氯质量分数的增大而增强,使 CGRT/PVC 共混物的撕裂强度提高;而冲击性能可能受 CGRT 表层变脆的不良影响较大,使 CGRT/PVC 共混物不易发生剪切屈服,CGRT 氯质量分数约为 0.08 时冲击强度降幅最小可能是这两种影响综合作用的结果。因此,采用氯质量分数为 0.079 的 CGRT 进行后续试验。

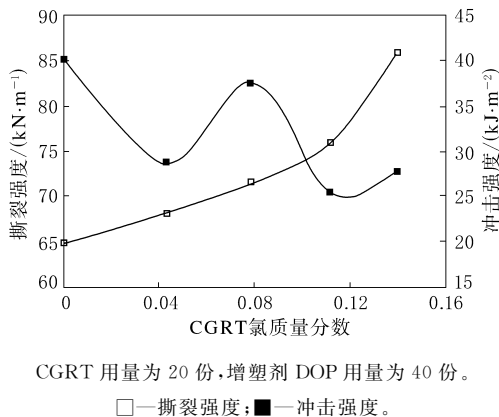
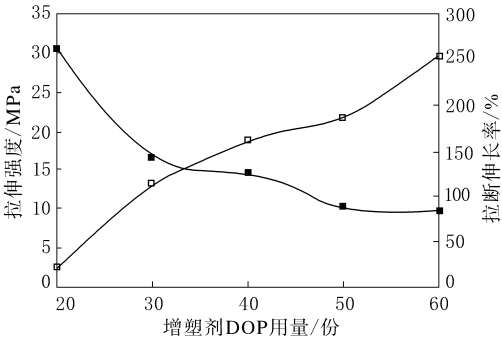


图 4 CGRT 的氯质量分数对 CGRT/PVC 共混物
撕裂强度和冲击强度的影响

2.3 增塑剂 DOP 用量对 CGRT/PVC 共混物物理性能的影响

为了改善 PVC 的加工性能,通常需加入一定量的增塑剂,但增塑剂的加入会对材料的物理性能产生较大影响^[17]。图 5 示出了增塑剂 DOP 用量对 CGRT/PVC 共混物拉伸强度和拉断伸长率的影响。从图 5 可以看出:随着 DOP 用量的增大,CGRT/PVC 共混物的拉伸强度逐渐降低,但在 DOP 用量超过 50 份之后几乎不变;拉断伸长率不断增大,这从一定程度上反映出 CGRT/PVC 共混物的韧性得到提高。分析原因认为,增塑剂 DOP 作为小分子可以进入到 PVC 大分子长链间,增大分子链的间距,减弱分子链之间的作用力,故随着增塑剂 DOP 用量的增大,CGRT/PVC



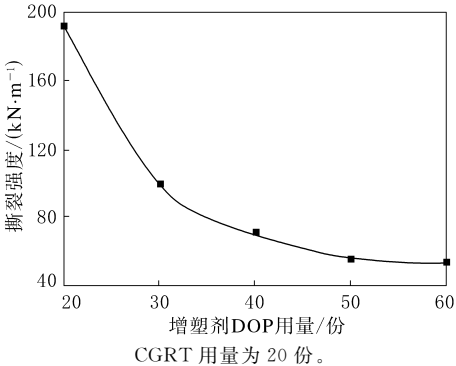
CGRT 用量为 20 份。■—拉伸强度；□—拉断伸长率。

图 5 增塑剂 DOP 用量对 CGRT/PVC 共混物
拉伸强度和拉断伸长率的影响

共混物的拉伸强度逐渐降低^[18-19]。同时,由于 PVC 大分子链间作用力减弱,在外力作用下其链段活动能力增强,导致 CGRT/PVC 共混物形变能力增大,具有了类似橡胶的弹性,因此拉断伸长率不断增大。

由于向共混物中加入增塑剂是增强共混物塑性和冲击性能的常用手段,且试验过程中发现,随着增塑剂 DOP 用量的增大,CGRT/PVC 共混物由硬质变成了软质,弹性也逐渐增大,冲击性能得到提高,因此没有考察增塑剂 DOP 用量对 CGRT/PVC 共混物冲击强度的影响。

图 6 示出了增塑剂 DOP 用量对 CGRT/PVC 共混物撕裂强度的影响。从图 6 可以看出:随着 DOP 用量的增大,CGRT/PVC 共混物的撕裂强度不断降低,但下降趋势趋于平缓。这主要是因为随着增塑剂 DOP 的不断加入,塑化 PVC 大分子链间的作用力减小,CGRT/PVC 共混物抵抗撕裂破坏的能力不断下降;与此同时,塑化 PVC 分子链间存在缠结而形成一定量的物理交联点,



CGRT 用量为 20 份。

图 6 增塑剂 DOP 用量对 CGRT/PVC 共混物
撕裂强度的影响

使其保持着一定的三维网状结构^[20],且塑化 PVC 与 CGRT 的混合效果相对较好,使撕裂强度下降趋势变缓。综合考虑 CGRT/PVC 共混物物理性能和加工性能,增塑剂 DOP 用量以 30~40 份为宜。

2.4 CGRT/PVC 和改性 CGRT/PVC 共混物物理性能对比

表 1 示出了 GRT/PVC,CGRT/PVC 和改性 CGRT/PVC 共混物物理性能对比结果。

表 1 GRT/PVC,CGRT/PVC 和改性 CGRT/PVC 共混物
物理性能对比结果

项 目	GRT/ PVC	CGRT/ PVC	改性 CGRT/ PVC
拉伸强度/MPa	12.57	14.55	15.35
拉断伸长率/%	135	161	162
撕裂强度(kN·m ⁻¹)	65	72	85
冲击强度/(kJ·m ⁻²)	40.2	37.5	39.6

注:CGRT(GRT 或改性 CGRT)用量为 20 份,增塑剂 DOP 用量为 40 份。

从表 1 可以看出,与 CGRT/PVC 共混物相比,改性 CGRT/PVC 共混物的拉伸强度、拉断伸长率、撕裂强度和冲击强度均有一定程度的提高,尤其撕裂强度提高最为明显。此外,改性 CGRT/PVC 共混物的综合物理性能优于 GRT/PVC 共混物,且两者的冲击强度相差不大。由此可见,CGRT 经 CPP 改性后表面包裹一层 CPP 膜,与 PVC 的相容性进一步得到改善,即 CPP 在两相间起到一定的相容作用,这可能是由于 CPP 与 PVC 和 CGRT 均具有良好的相容性,因此使两相界面结合力增强,使 GRT/PVC 共混物的综合物理性能提高。

3 结论

(1)CGRT 用量为 20 份且其氯质量分数为 0.08 左右、增塑剂 DOP 用量为 30~40 份时,CGRT/PVC 共混物的物理性能较佳。

(2)与 CGRT/PVC 共混物相比,CPP 改性 CGRT/PVC 共混物的拉伸强度、拉断伸长率、撕裂强度和冲击强度均有提高。

参考文献:

[1] 董减春.废轮胎的回收加工利用[M].1 版.北京:化学工业出

- 版社,2008:16-25.
- [2] 陈占勋. 废旧高分子材料资源及综合利用[M]. 2版. 北京:化学工业出版社,2006:304.
- [3] 所同川,李忠明. 废旧橡胶回收利用新技术[J]. 江苏化工,2004,32(6):1-6.
- [4] Fang Y, Sheng M, Wang Y. The Status of Recycling of Waste Rubber[J]. Materials and Design, 2001, 22(2):123-127.
- [5] 洪燕. 废旧轮胎的回收利用[A]. 中国环境科学学会学术年会优秀论文集[C]. 北京:中国环境科学出版社,2006:2874-2877.
- [6] 冯予星,刘力,田明,等. 树脂/废胶粉热塑性弹性体[J]. 合成橡胶工业,2001,24(2):115-118.
- [7] Sonnie R, Leroy E, Clerc L, et al. Compatibilizing Thermoplastic/Ground Tyre Rubber Powder Blends: Efficiency and Limits[J]. Polymer Testing, 2008, 27(7):901-907.
- [8] Shanmugaraj A M, Jin Kook Kim, Sung Hun Ryu. Modification of Rubber Powder with Peroxide and Properties of Polypropylene/Rubber Composites[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2007, 104(4):2237-2243.
- [9] Wu D Y, Stuart Bateman, Matthew Partlett. Ground Rubber/Acrylonitrile-Butadiene-Styrene Composites[J]. Composites Science and Technology, 2007, 67(9):1909-1919.
- [10] Naskar Amit K, Bhowmick Anil K, De S K, et al. Melt-processable Rubber: Chlorinated Waste Tire Rubber-filled Polyvinyl Chloride[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2002, 34(3):622-631.
- [11] Naskar Amit K, Khastgir D, Bhowmick Anil K, et al. Effect of Chlorination of Ground Rubber Tire on Its Compatibility with Poly(vinyl chloride): Dielectric Studies[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2002, 84(5):993-1000.
- [12] Tan K L, Li C X, Meng H, et al. Preparation and Characterization of Thermoplastic Elastomer of Poly(vinyl chloride) and Chlorinated Waste Rubber[J]. Polymer Testing, 2009, 28(1):2-7.
- [13] 吴保华,谭魁龙,孟洪,等. 氯化改性胶粉/PVC共混物性能研究[J]. 橡胶工业,2009,56(4):202-206.
- [14] 赵永仙,王吉辉,姚薇,等. 胶粉氯化及改性PVC[J]. 弹性体,2009,19(1):53-56.
- [15] 李军伟. 影响PVC/PNBR热塑性弹性体力学性能的因素[J]. 上海塑料,2007,21(3):21-23.
- [16] 韩文俊. 树脂废胶粉热塑性弹性体的制备与性能的研究[D]. 北京:北京化工大学,2004.
- [17] 冯予星,田明,段先健,等. 聚氯乙烯/废胶粉热塑性弹性体的性能研究[J]. 合成橡胶工业,2002,25(4):235-238.
- [18] 梁兵,武淑要,季洁梅. 动态硫化EPDM/高聚合度PVC热塑性弹性体性能[J]. 辽宁工程技术大学学报,2009,28(4):672-675.
- [19] 陈盛明. 增塑剂对PVC脆性温度的影响[J]. 重庆工商大学学报,2004,21(6):552-554.
- [20] 王庆海,唐颂超,陆超. 共混型PVC热塑性弹性体的开发与应用[J]. 上海塑料,2001,15(3):6-10.

收稿日期:2011-12-09

Study on Properties of Chlorinated Ground Rubber Tire/ Polyvinyl Chloride Blend

YAN Bao-shi, LU Ying-zhou, SHEN Chong, LI Chun-xi

(Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The chlorinated ground rubber tire (CGRT)/polyvinyl chloride (PVC) blend was prepared, and the effect of some factors on the physical properties of CGRT/PVC blend was investigated experimentally, such as the addition level of CGRT and the mass fraction of chlorine, addition level of plasticizer DOP and modification of CGRT by chlorinated polypropylene. The results showed that, when the addition level of CGRT was 20 phr, the mass fraction of chlorine was around 0.08, and the addition level of plasticizer DOP was 40 phr, the physical properties of CGRT/PVC blend was better. With modification on CGRT, the tensile strength, elongation at break, tear strength and impact strength of blend could be increased.

Key words: ground rubber tire; chlorinated ground rubber tire; polyvinyl chloride; blend; physical property