

“重油”与苯乙烯共聚改性胶粉增韧废 PP 复合材料的研究^{*}

陈福林 冯英晖 周彦豪 胡丽萍

(广东工业大学材料系, 广州 510090)

贾德民

(华南理工大学材料工程学院, 广州 510641)

摘要 用“重油”与苯乙烯共聚改性胶粉增韧废 PP。探讨了 2 种共聚单体的摩尔比和单体与胶粉的配比对共聚反应的影响以及单体与胶粉配比和改性胶粉用量对复合材料力学性能的影响。研究表明: 共混可强化未反应的剩余单体的聚合; 当“重油”与苯乙烯摩尔比为 1、改性胶粉与单体用量相同、100 份废 PP 中加入 20 份改性胶粉时, 复合材料的抗冲击强度比废 PP 提高了 1 倍, 拉伸强度为废 PP 的 79.3%。冲击断面 SEM 及 TEM 观察表明, 改性胶粉与废 PP 界面相容性良好。

关键词 “重油”, 改性, 胶粉, 增韧, 废 PP, 复合材料

在胶粉与塑料并用的研究中, 人们一方面对胶粉本身进行化学或物理处理^[1~3], 一方面采用不同的相容剂以提高胶粉和塑料两相间的相容性^[4]。然而从现有报道来看, 胶粉对塑料的增韧效果并不十分理想。

本研究以一种价廉的松节油蒸馏副产物——“重油”(混合物, 主要是萜烯类)与苯乙烯共聚来改性胶粉, 主要是改变胶粉的特性, 从而改善胶粉与废 PP 相界面间的相容性, 使胶粉对废 PP 起到良好的增韧作用。本方法为胶粉与废 PP 综合利用提供了一条新的途径。

1 实验

1.1 主要原材料

胶粉(GRT), 100 目, 广州华飞精细胶粉公司产品; 废 PP, 熔融指数为 $9.2 \text{ g} \cdot (10 \text{ min})^{-1}$, 南海大沥塑料回收公司产

品; “重油”(松节油蒸馏副产物, 混合物, 主要是萜烯类), 广东怀集林产化工厂产品; 偶氮二异丁腈(AIBN)和苯乙烯, 市售试剂。

1.2 “重油”与苯乙烯共聚反应试验

将 AIBN 倒入一定配比的“重油”与苯乙烯溶液中, 振荡均匀, 使 AIBN 完全溶解。封口后置于恒温槽中反应, 反应充分后取出反应器, 经分离得到淡黄色粉末。称量后计算转化率, 并进行分析测试。

1.3 “重油”与苯乙烯共聚改性胶粉和改性胶粉/废 PP 复合材料的制备

将 AIBN 溶于“重油”与苯乙烯单体中, 再加入一定量的胶粉, 搅匀后放入密封的玻璃容器中, 在冰箱中静置溶胀后, 加热聚合。聚合后将反应产物真空干燥, 即在低于 100°C 的真空条件下干燥 12~16 h, 以除去残留的未反应的单体等挥发物。

试样制备: 配料(以废 PP 为 100 份)→开炼机混炼[加料顺序为: 废 PP、抗氧剂、胶粉。混炼温度 180°C , 时间 5 min]→下片冷却→破碎(以便注塑)→注塑制成标准试样[注塑条件为: 压力 (10~15) MPa, 温度 (185~195) $^\circ\text{C}$]。

^{*}广东省自然科学基金资助项目。

作者简介 陈福林, 男, 32 岁。硕士, 讲师。1989 年毕业于华南工学院(现华南理工大学)高分子系。已在《橡胶工业》等刊物上发表论文 5 篇。

1.4 分析测试

冲击性能按 GB 1043—79(89)测试, 试样为缺口大试样; 拉伸性能按 GB 1040—92 测试, 试样为 I 型试样; SEM 分析, 试样冲击断面喷金后用日立 S-430 型扫描电子显微镜拍片; TEM 分析, 试样切成薄片后用 XJC-1 型透射电子显微镜拍片。

2 结果与讨论

2.1 各因素对共聚反应的影响

“重油”与苯乙烯共聚物的分析及表征方法见文献[5]。

“重油”与苯乙烯共聚反应的影响因素颇多。如单体用量比、聚合条件、单体与胶粉的配比等。其中聚合条件又包括引发剂用量、反应温度、反应时间等, 但聚合条件在此不予讨论。

(1) 单体用量比的影响

不同单体用量比(以摩尔比计)对共聚反应的影响如表 1 所示。

表 1 单体用量比对共聚反应的影响	
苯乙烯与“重油”摩尔比	单体转化率/ %
0/ 100	0
30/ 70	34. 6
50/ 50	68. 4
70/ 30	82. 9

由表 1 可见, 随单体总用量中苯乙烯所占的比例增大, 单体转化率逐渐提高, 而且在本试验条件下, “重油”组分难以均聚。

(2) 胶粉与单体配比的影响

“重油”与苯乙烯摩尔比为 1 时, 用不同总量的单体共聚改性胶粉, 测得单体转化率与表观接枝率如表 2 所示。

由表 2 可见, 随改性胶粉所用单体总用量的增大, 单体转化率逐渐增大, 而表观接枝率逐渐下降。与表 1 中数据(68. 4%)对比发现, 单体在共聚反应中的转化率有所下降。这可能是因为硫化胶粉的成分非常复杂, 除橡胶外, 还含有许多杂质, 如硫化剂、促进剂、

表 2 单体与胶粉配比的影响

单体与胶粉质量比	单体转化率/ %	表观接枝率/ %
40/ 100	55. 7	74. 5
70/ 100	61. 2	71. 7
100/ 100	65. 1	66. 4
120/ 100	65. 7	63. 4

防老剂等橡胶配合剂, 以及大量的炭黑, 而这些物质都有不同程度的阻聚作用。胶粉用量越大, 阻聚作用越大, 越不利于聚合反应的进行, 因而单体转化率降低。

表观接枝率的测定表明, 用溶剂苯抽提后, 大部分聚合物不能被抽提出来。估计除一部分是接枝物外, 另一部分以微小的球状物形式被物理夹持在交联橡胶结构中, 故难以被抽提出来, 而且胶粉比例越大, 接枝与夹持几率越高, 表观接枝率也越高。

(3) 共混对单体共聚反应的强化

表 2 中数据表明, 在“重油”与苯乙烯摩尔比为 1、单体总用量与胶粉用量相同时, 转化率仅为 65. 1%, 说明有近 35% 的单体未参加聚合反应。为充分利用反应单体, 将共聚改性胶粉不经真空干燥, 直接与废 PP 共混, 称量共混前后质量变化并由此计算新的单体转化率, 结果如表 3 所示。

表 3 直接共混对单体转化率的影响

单体与胶粉质量比	单体转化率/ %	
	共混前	共混后
40/ 100	55. 7	83. 2
70/ 100	61. 2	87. 3
100/ 100	65. 1	84. 9
120/ 100	65. 7	86. 6

注: 共混条件为(170~175)℃×10 min。

由表 3 可见, 用“重油”与苯乙烯共聚改性胶粉后, 未反应的单体能在改性胶粉与废 PP 共混过程中进一步聚合, 从而提高了单体转化率。

2.2 改性胶粉/废 PP 复合材料力学性能的影响因素

(1) 单体与胶粉的配比

为探讨单体用量对改性胶粉/废 PP 复

合材料力学性能的影响,在废 PP 为 100 份、胶粉为 20 份、“重油”与苯乙烯摩尔比为 1 的情况下,改变单体总用量进行试验。试验分别采用两种工艺进行,A 工艺为共聚改性胶粉经真空干燥后再与废 PP 共混;B 工艺为共聚改性胶粉不经真空干燥直接与废 PP 共混。共混条件均为 $(170 \sim 175)^\circ\text{C} \times 10 \text{ min}$ 。试样的力学性能与单体总用量(100 份胶粉中的用量)的关系如图 1 和 2 所示。

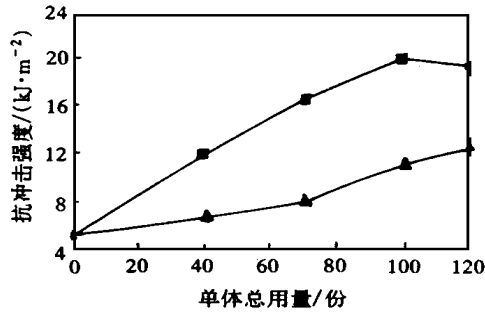


图 1 单体总用量对复合材料抗冲击性能的影响
▲—A 工艺; ■—B 工艺

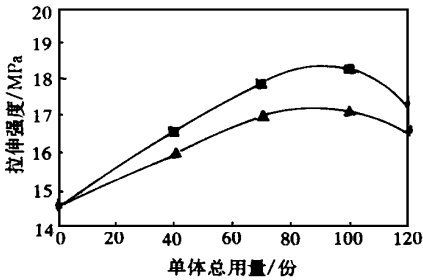


图 2 单体总用量对复合材料拉伸强度的影响
注同图 1

由图 1 和 2 可见,不论是采用 A 工艺还是 B 工艺,复合材料的力学性能都在一定范围内随着单体总用量的增大而提高。当单体总用量较小时,共聚物不足以在胶粉表面形成“涂覆层”以改善胶粉与基质的界面间的相容性,故增韧效果改善不明显;而当单体总用量过大时,胶粉包容的共聚物和均聚物太多,使胶粉本身的模量增大、弹性变小,引发和终止银纹的能力减弱,增韧效果也受到了限制。

采用 B 工艺时的单体转化率较高,故出现了峰值,采用 A 工艺时单体转化率要低一些,在试验范围内,冲击性能随单体总用量增大而提高。

前面的讨论已证实了 B 工艺使单体聚合反应强化,单体转化率有大幅度的提高。从图 1 和 2 中可以看出,采用 B 工艺制造的复合材料力学性能明显优于 A 工艺。可以推断,采用 B 工艺共混时残留的单体从胶粉中迁移出来,在胶粉与基质界面发生共聚反应,形成接枝的可能性更大,对两相界面粘合作用也更强。

(2) 改性胶粉用量对复合材料力学性能的影响

在“重油”与苯乙烯摩尔比为 1、单体总用量与胶粉用量相同时,制得共聚改性胶粉,然后与废 PP 共混,共混条件为 $(170 \sim 175)^\circ\text{C} \times 10 \text{ min}$ 。考察胶粉用量(为便于与简单共混相比较,这里的胶粉用量是指共聚改性胶粉质量扣除已反应的单体质量,即胶粉改性前质量)与复合材料力学性能的关系,结果如图 3 和 4 所示。

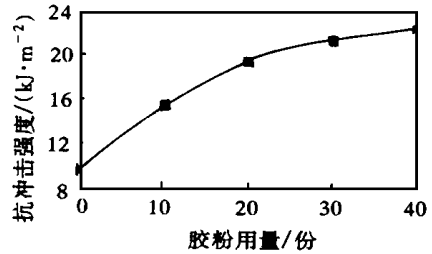


图 3 胶粉用量对复合材料抗冲击性能的影响

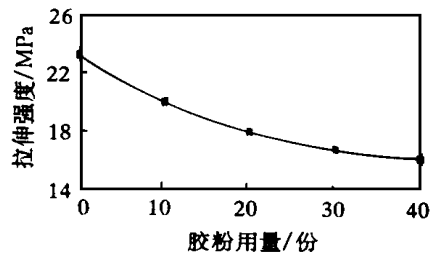


图 4 胶粉用量对复合材料拉伸强度的影响

由图 3 可见,随着改性胶粉用量的增大,复合材料的抗冲击强度增大,但增大趋势随用量增大而逐渐平缓。这是由于在共混体系中,随胶粉用量的增大,粒子间距变小,有利于银纹的引发和终止,但用量过大时,胶粉分散性下降,这种上升受到抑制。胶粉用量为 20 份时,复合材料抗冲击强度比废 PP 提高 1 倍,比简单的废 PP/胶粉共混物提高 3 倍,而拉伸强度为废 PP 的 79.3%。

由图 4 可见,随胶粉用量增大,材料刚性下降。当胶粉用量大于 20 份时,试样成型收缩基本可忽略。

2.3 电镜观察

(1)TEM 分析

图 5 是“重油”与苯乙烯摩尔比为 1、两种单体用量相同、胶粉 20 份时,胶粉/废 PP 复合材料的透射电子显微镜照片。



图 5 单体改性胶粉/废 PP 复合材料 TEM 照片

由图 5 可见,明暗区相间,说明材料的微观结构中明显存在两相结构,暗区为橡胶相,明区为废 PP 相或本研究中改性用的共聚物相,明区与暗区交织存在。照片所显示范围在几个微米左右,而胶粉粒子具有宏观粒度,粒径达上百微米。图 5 右边为大面积的明区,它与暗区之间的界面是较模糊的,图 5 中部为被暗区所环绕的明区,它与暗区之间的界面也是较模糊的。正是由于明区与暗区交织存在、相界面较模糊这一特点,说明了胶粉与基质之间的相容性有所改善。另外,简单共混物在制做 TEM 切片时胶粉便会脱落导

致无法观察,也从另一方面证实了这种改性的有效性。

(2)SEM 分析

图 6 和 7 分别是废 PP 及与上述 TEM 分析中所用相同的改性胶粉/废 PP 复合材料的 SEM 照片。



图 6 废 PP 冲击断面的 SEM 照片

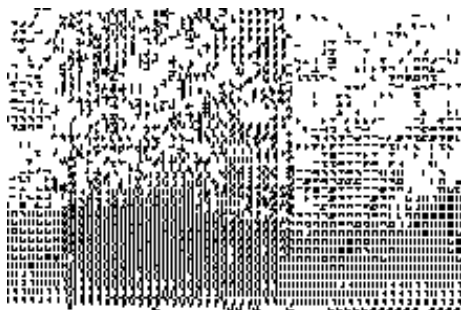


图 7 胶粉/废 PP 复合材料冲击断面 SEM 照片

前面所述接枝率的测定结果表明,硫化胶粉粒子中可能接枝了相当数量的“重油”与苯乙烯共聚物,这些接枝的高分子链有效地提高了两相间的粘合性能。

联系上述电镜照片,可以认为共聚改性胶粉之所以能对塑料增韧,大体有如下几个原因:由于胶粉与周围塑料基质粘合良好,而胶粉粒子的韧性比塑料基质高得多,受冲击而断裂时可能会使胶粉粒子不均匀剖裂,从而吸收大量冲击能;当强大的应力传递给胶粉粒子时,胶粉粒子发生形变,在基质中引发大量银纹,从而吸收大量的冲击能;由于该复合材料内部有多种界面,使裂纹沿界面扩展

的通道变得曲折,从而减缓了裂纹的扩展速度;此外,胶粉尤其是单体共聚改性的胶粉,其本体模量与塑料基质相当,因此胶粉粒子与基质粘合良好时也能承受较大的应力。

3 结语

“重油”与苯乙烯以摩尔比为 1 进行反应,单体转化率较高;单体总用量与胶粉用量相等,并在共混时强化未反应单体的共聚反应,胶粉/废 PP 复合材料力学性能显著提高,拉伸强度随改性胶粉用量增大而提高。在胶粉用量为 20 份时,抗冲击强度为 $19.7 \text{ kJ} \cdot \text{m}^{-2}$,拉伸强度为 18.3 MPa ,抗冲击强度比废 PP 提高 1 倍,拉伸强度为废 PP 的 79.3%。

通过“重油”与苯乙烯共聚反应处理胶粉,改善了废 PP 与胶粉相界面间的粘合,并改变了普通胶粉本身的特性,增强了两相间

的相容性,从而提高了复合材料的抗冲击强度,达到了良好的增韧效果。

参考文献

- 1 Pittolo M, Burford R P. Rubber-crum b modified polystyrene Part 1. Tensile properties. J. of Materials Sci., 1986, 21(5): 1 769 ~ 1 774
- 2 Pittolo M, Burford R P. Recycled rubber crumb as a toughener of polystyrene, Rubber Chem. Technol., 1985, 58(1): 97 ~ 106
- 3 Chidambaram A, Mim K. Reactive blending of chemically and physically treated waste rubber with polymethyl methacrylate In: Annu. Technol. Conf. — Soc. Plast. Eng., 1994, 52nd(Vol. 3): 2 927 ~ 2 934
- 4 Pramanik P K, Baker W E. LLDPE composites filled with corona discharge treated ground rubber tire crumb J. Elastomers Plast., 1995, 27(5): 253 ~ 267
- 5 冯英晖. 废旧(胶粉-聚丙烯-尼龙短纤维)复合材料的制备、结构、性能的研究: [学位论文]. 广州: 华南理工大学、广东工业大学, 1997

收稿日期 1998-01-21

Study on Toughening Waste Polypropylene with Rubber Crumb Modified by Heavy Oil and Styrene Copolymer

Chen Fulin, Feng Yinghui, Zhou Yanhao and Hu Liping

(Guangdong Industrial University 510090)

Jia Demin

(South China University of Technology 510641)

Abstract The rubber crumb modified by heavy oil and styrene copolymer was used to toughen waste PP. The influence of the two monomers mole ratio and their proportion to rubber crumb on the copolymerization and the influence of the proportion of monomers to rubber crumb and the level of modified rubber crumb on the physical properties of PP composite were investigated. The results showed that the polymerization of the residual unreacted monomers was promoted by blending; the impact strength and tensile strength of the composite were respectively 100% and 79.3% higher than those of the waste PP when the mole ratio of heavy oil and styrene was 1, the level of modified rubber crumb was the same as that of monomers, and 20 parts of modified rubber crumb were used in 100 parts of waste PP. The SEM and TEM view on the impact section showed a compatible interface between the modified rubber crumb and the waste PP.

Keywords heavy oil, modification, rubber crumb, toughen, waste PP, composite