

ENR 与 PP-MAH 双组分相容剂在胶粉增韧废 PP 材料中的作用研究^{*}

陈福林 冯英晖 胡丽萍 周彦豪

(广东工业大学材料系, 广州 510090)

贾德氏

(华南理工大学材料工程学院, 广州 510641)

摘要 以环氧化天然橡胶(ENR)与马来酸酐接枝聚丙烯(PP-MAH)双组分相容剂改性废 PP/胶粉体系,探讨了相容作用实施的条件及相容剂的最佳用量配比,并考察了胶粉用量和细度对材料力学性能的影响。结果表明,ENR 与胶粉只有先通过机械剪切作用和硫化剂 DCP 交联作用达到物理化学结合,才能使 ENR 和 PP-MAH 双组分相容剂发挥有效的增韧作用;按照最佳工艺和最佳共混条件,PP 用量为 100 份,胶粉为 20 份,ENR 和 PP-MAH 均为 6 份时,制得复合材料的冲击强度为 $14.1 \text{ kJ} \cdot \text{m}^{-2}$,拉伸强度为 18.5 MPa ;冲击断面扫描电镜观察表明,双组分相容剂的加入强化了 PP 与胶粉的界面相容。

关键词 环氧化天然橡胶,马来酸酐接枝聚丙烯,PP,相容剂,胶粉,增韧

为了有效回收利用废橡胶,硫化胶粉与塑料共混并用近年来备受人们关注,胶粉与聚苯乙烯、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、高压聚乙烯和低压聚乙烯制取复合材料已有一些报道^[1~5]。本研究通过加入环氧化天然橡胶(ENR)与马来酸酐接枝聚丙烯(PP-MAH)双组分相容剂制得的 PP 与胶粉共混材料,相容效果较为显著,材料综合力学性能较好。

1 实验

1.1 主要原材料

胶粉,细度为 40~100 目,广州华飞精细胶粉公司产品;ENR,固体质量分数为 0.28,海南省农垦局产品;废 PP,熔融指数为 $9.2 \text{ g} \cdot (\text{10 min})^{-1}$,南海大沥塑料回收公司产品;PP-MAH,接枝率为 6.8%,自制;硫化剂 DCP,化学纯,广州化学试剂批发部产品。

1.2 试验步骤

(1) 胶粉处理

将一定量的 ENR 和胶粉搅拌均匀后在 $80 \text{ }^{\circ}\text{C} \times 24 \text{ h}$ 条件下烘干,再在 $90 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 下用 152.4 mm 开炼机薄通一定次数,辊距为 0.5 mm ,并加入一定量的硫化剂 DCP。

(2) 试样制备

配方 \rightarrow 开炼机混炼[混炼条件为: $175 \text{ }^{\circ}\text{C} \times 5 \text{ min}$;加料顺序为:废 PP、PP-MAH、胶粉(或用 ENR 处理的胶粉)] \rightarrow 破碎 \rightarrow 注塑制成标准试样(注塑条件为:料筒温度 $180 \sim 205 \text{ }^{\circ}\text{C}$,喷嘴温度 $195 \text{ }^{\circ}\text{C}$)。

1.3 分析测试

冲击性能按 GB 1043—88 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;扫描电镜(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。

2 结果与讨论

2.1 机械剪切作用与 DCP 交联作用

本研究通过机械剪切作用与 DCP 交联

^{*}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6篇。

作用,达到 ENR 与胶粉的化学物理结合。为了考察其效果,特别设计了一组实验,如表 1 所示。

表 1 中 S_0 为 100 份废 PP 与 20 份 80 目胶粉简单共混; S_1 为胶粉浸渍涂覆 6 份 ENR 后烘干,再与废 PP 共混; S_2 , S_3 和 S_4 分别为

涂覆 6 份 ENR 并烘干的胶粉在开炼机上薄通 5, 10 和 15 次后与废 PP 共混; S_5 和 S_6 分别为涂覆 6 份 ENR 并烘干的胶粉加入 0.4 和 0.7 份硫化剂 DCP, 薄通 10 次后与废 PP 共混。各试样中均加入 6 份 PP-MAH。

从表 1 可见,简单涂覆时由于 ENR 与胶

表 1 机械剪切作用与 DCP 交联作用对复合材料力学性能的影响

性能	配方编号						
	S_0	S_1	S_2	S_3	S_4	S_5	S_6
冲击强度/($\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}$)	5.3	7.2	9.8	11.4	12.0	14.1	14.3
拉伸强度/MPa	14.6	15.3	16.5	17.2	17.4	18.5	18.7

注:废 PP 试样的冲击强度为 $9.8 \text{ kJ}\cdot\text{m}^{-2}$, 拉伸强度为 23.3 MPa 。

粉未能形成良好结合,因此 ENR 与 PP-MAH 反应共混时难以实现相容作用;随着薄通次数的增加,冲击强度明显提高,薄通 10 次后虽仍呈上升趋势,但已不太显著,可以推断,开炼机对胶粉产生极强的剪切力,促使胶粉表面破坏,胶粉交联网络破坏可能产生自由基,促使胶粉与 ENR 的结合与连接。

加入硫化剂 DCP 后,废 PP/胶粉体系的力学性能明显提高。硫化剂 DCP 改善力学性能是由以下 3 种机理综合作用的结果:一是硫化剂 DCP 分解,促使胶粉与 ENR 产生交联;二是剩余的硫化剂 DCP 在共混时使 PP 产生交联及 PP 与胶粉间发生交联;三是硫化剂 DCP 同时对 PP 产生一定的降解作用,导致性能下降。加入过量的硫化剂 DCP 会导致物料加工粘度增加,故其用量以 0.4 份为宜。

2.2 相容剂用量的影响

ENR 和 PP-MAH 对废 PP/胶粉体系的影响较为复杂,既存在相互配合的相容作用,也存在组分对体系的单独作用。而其相互配合的相容作用取决于二者的最佳用量配比和相容实施条件。相容作用的实施工艺已在前面讨论过,这里探讨相容剂最佳用量配比的影响。

按照最佳工艺与最佳共混条件,PP 用量为 100 份,80 目胶粉为 20 份,PP-MAH 分别

加入 6 和 10 份时,改变 ENR 用量,相容剂用量对废 PP/胶粉体系力学性能的影响如图 1 和 2 所示。

从图 1 和 2 可见,当 PP-MAH 用量不变时,废 PP/胶粉体系的冲击强度和拉伸强度随 ENR 用量的增大而提高。在 PP-MAH 用

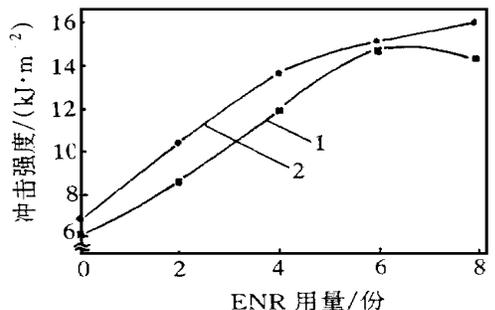


图 1 相容剂用量对冲击强度的影响

1—PP-MAH 用量为 6 份; 2—PP-MAH 用量为 10 份

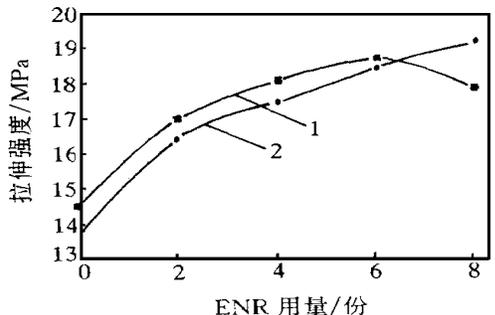


图 2 相容剂用量对拉伸强度的影响

注同图 1

量为 6 份时,出现峰值;PP-MAH 用量为 10

份时, 实验范围内无峰值, 但趋势一致, 预计峰值将出现在 ENR 用量稍大时。当 PP-MAH 和 ENR 的用量均为 6 份时, 废 PP/胶粉体系的冲击强度为 $14.1 \text{ kJ} \cdot \text{m}^{-2}$, 拉伸强度为 18.5 MPa , 相对于简单共混, 冲击强度提高了近两倍, 拉伸强度提高了约 35%。由此可见, 加入相容剂的体系, 复合材料韧性有较大提高, 而拉伸性能的改善则不太明显。

当 ENR 用量较小时, 通过机械剪切作用和 DCP 交联作用, ENR 与胶料之间形成化学结合, ENR“锚接”在胶粉表面, 与 PP-MAH 反应起到增强界面粘合的作用, 但用量过多时作用不明显。当 ENR 用量过多时, ENR 分子分散到基质 PP 相中的比例增大, 分散的 ENR 与 PP-MAH 的结合显然易于胶粉表面与 ENR 的结合, 它的反应竞争阻碍了整体相容效果, 故 ENR 用量出现一个最佳值, 即为 6 份时, PP-MAH 分别为 6 和 10 份对冲击强度和拉伸强度的影响相差不大, 因此认为 6 份 ENR 与 6 份 PP-MAH 为最佳用量配比。

2.3 胶粉用量和细度的影响

按照最佳工艺和最佳共混条件, PP 用量为 100 份, PP-MAH 和 ENR 均为 6 份, 硫化剂 DCP 为 0.4 份时, 改变 80 目胶粉用量, 所制得的试样与简单共混试样的力学性能如图 3 和 4 所示。

由图3可见, 简单共混试样的冲击性能

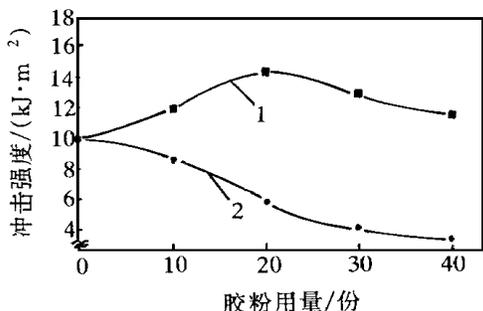


图 3 胶粉用量对冲击强度的影响

1—加入相容剂; 2—简单共混

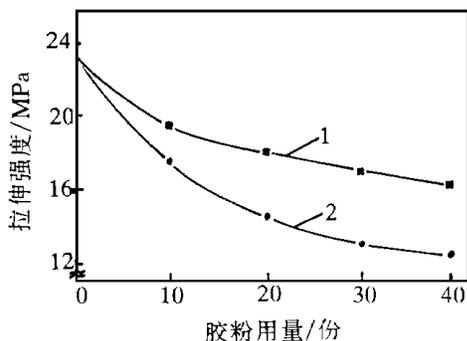


图 4 胶粉用量对拉伸强度的影响

注同图 3

随着胶粉用量的增大而下降。加入相容剂后, 一方面胶粉用量增大, 胶粉粒子间距变小, 相邻胶粉引发的应力场交叠, 使银纹引发区域增大; 另一方面, 胶粉过多, 胶粉在基质中的分散程度降低, 二者作用的结果使冲击强度出现峰值。

由图 4 可见, 不论是相容体系还是简单共混体系, 拉伸强度都随胶粉用量的增大而下降, 加入相容剂后, 拉伸强度的下降趋势有所减缓。

改变胶粉细度, 其它条件不变, 按照最佳工艺和最佳共混条件制得的试样与简单共混试样的力学性能如图 5 和 6 所示。

由图 5 和 6 可见, 不论是简单共混还是加入相容剂, 复合材料力学性能随胶粉细度的改变而相差不大。

2.4 SEM 分析

前面力学性能的测试分析证明了 PP-MAH 与 ENR 双组分相容剂可以提高 PP 与

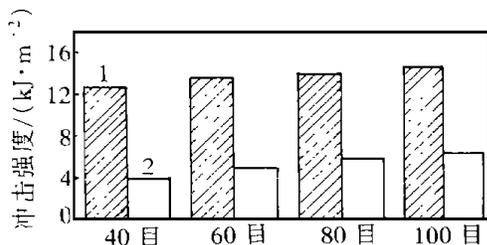


图 5 胶粉细度对冲击强度的影响

1—加入相容剂; 2—简单共混

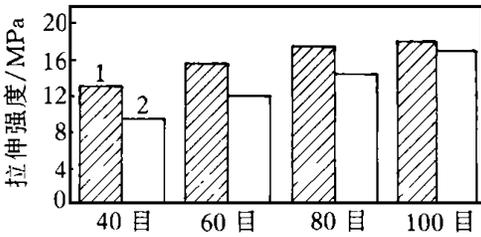


图6 胶粉细度对拉伸强度的影响

注同图5

胶粉的相容性, 增强界面粘合, 从而使胶粉起到增韧 PP 的作用。为进一步了解复合材料的冲击断裂机理和增韧机理, 对冲击断面进行了 SEM 观察, 结果如图 7 和 8 所示(胶粉细度为 80 目, 用量为 20 份)。

从图 7 可以明显观察到, 纯 PP 冲击断面基本开裂成碎块状, 呈明显的脆性断裂形貌。

图 8 为废 PP/ 胶粉简单共混试样的冲击断面图, 从中可以看到明显的孔洞, 孔洞周围



图7 废 PP 试样冲击断面图

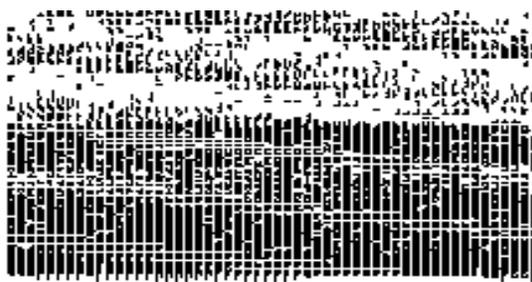


图8 废 PP/ 胶粉(共混比 100/20)

简单共混试样冲击断面图

没有应力受力痕迹, 表明胶粉粒子与废 PP 粘合很差, 当受冲击作用时, 橡胶粒子不能起

到稳定裂纹的作用, 相反却易成为破坏的薄弱环节, 使裂纹从界面逐步增长, 最终发展成大的裂纹, 导致材料脆性断裂。因此简单共混的废 PP/ 胶粉复合材料的抗冲击性能较差。

图 9 为相容剂改性废 PP/ 胶粉(共混比 100/20)复合材料冲击断面 SEM 图。从图 9 可以看到大量的拉伸带及层叠状结构, 断裂表面毛糙, 出现织带状形貌, 这可能是断裂表面剖开胶粉粒子所致。胶粉粒子在应力作用下, 产生大量银纹, 在银纹发展过程中, 银纹有穿过胶粉粒子的趋向, 橡胶的杨氏模量比基质小得多。当裂纹出现时, 促进龟裂增长穿过胶粉部分, 导致胶粉不均匀破裂。

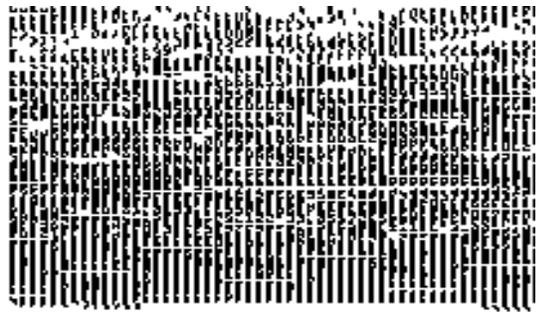


图9 相容剂改性废 PP/ 胶粉(共混比 100/20) 复合材料冲击断面 SEM 图

由于交联胶粉粒子的弹性形变, 在助长银纹的同时, 能控制银纹的发展, 对破坏性龟裂有牵制、支化和减弱作用, 因而提高了复合材料的韧性, 而这一切都基于胶粉与基质良好的界面粘合。

3 结论

(1) ENR 与胶粉之间只有首先通过机械剪切作用和 DCP 交联作用达到物理化学结合, 才能使 ENR 与 PP-MAH 双组分相容剂在废 PP/ 胶粉体系中发挥有效的增韧作用。

(2) ENR 的最佳用量为 6 份, 而胶粉细度在 40 ~ 100 目之间, 对复合材料的拉伸强度和冲击强度影响不大。

(3) ENR 与 PP-MAH 双组分相容剂的加入强化了 PP 与胶粉的界面相容, 胶粉粒

子在应力作用下, 引发并控制银纹的发展, 从而提高复合材料的抗冲击性能。

(4) 按照最佳工艺和最佳共混条件, PP 为 100 份, 胶粉为 20 份, ENR 和 PP-MAH 均为 6 份时, 制得复合材料的冲击强度为 $14.1 \text{ kJ} \cdot \text{m}^{-2}$, 拉伸强度为 18.5 MPa , 相对于简单共混, 冲击强度提高了近两倍, 拉伸强度提高了约 35%。

参考文献

- 1 年善松. 运用增强法制备硫化胶粉增韧苯乙烯复合材料的研 究.[学位论文]. 广州: 华南理工大学, 1988
- 2 Tuchman D, Roses S L. The mechanical properties of

- plastics containing cryogenically ground tire Journal of Elastics and Plastics, 1978, 10(2): 115 ~ 128
- 3 Pramanik P K, Baker W E. Toughening of ground rubber tire filled thermoplastic compounds using different compatibilizer systems. Plastics Rubber and Composites Processing and Applications, 1995, 24(4): 229 ~ 237
- 4 Michel D J R, Baker W E. Reactive blending of polyethylene and scrap rubber Plastics Rubber and Composites Processing and Applications, 1991, 15(2): 87 ~ 93
- 5 Rajalibegan P, Sharpe J, Baker W E. Ground rubber tire/thermoplastic composite: Effect of different ground rubber tires. Rubber Chemistry and Technology, 1993, 66(4): 664 ~ 668

收稿日期 1998-02-07

Effect of ENR/PP-MAH Two-component Compatibilizer on Waste PP Toughened with Ground Tire

Chen Fulin, Feng Yinghui, Hu Liping and Zhou Yanhao

(Guangdong University of Technology 510090)

Jia Demin

(South China University of Technology 510641)

Abstract The effect of the blending procedure, the amount of compatibilizer, and the amount and particle size of ground tire on the physical properties of the waste PP/ground tire composite compatibilized with ENR/PP-MAH (maleic anhydride grafted polypropylene) two-component compatibilizer was investigated. The results showed that the chemico-physical bonding between ENR and ground tire formed through the shearing action and the crosslinking with DCP to make ENR/PP-MAH compatibilizer more effective; the impact strength of the resultant composite was $14.1 \text{ kJ} \cdot \text{m}^{-2}$ and its tensile strength was 18.5 MPa when the optimal blending procedure, 100 parts of PP, 20 parts of ground tire, 6 parts of ENR and 6 parts of PP-MAH were used; the compatibility on the boundary between PP and ground tire improved by the addition of two-component compatibilizer from the view of SEM on the impact cross-section.

Keywords ENR, PP-MAH, PP, compatibilizer, ground tire, toughening

超低温粉碎机开发成功

浙江绍兴丰利粉碎设备有限公司嵊州市特种粉碎设备厂和浙江大学联合开发成功 DFJ 超低温粉碎机。

该设备主要由物料冷却、输送、粉碎、产品分离和收集系统组成, 并采用液氮致冷剂,

可以对热敏性塑料、橡胶等高分子材料进行超低温粉碎。

该设备能提高物料粉碎细度, 改善其流动性。此外, 该设备在封闭系统中进行操作, 噪声低, 无粉尘污染, 同时操作安全。

(摘自《中国化工报》, 1998-05-02)