

废旧丁腈橡胶粉和空心玻璃微珠改性丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物复合材料的研究

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:采用废旧丁腈橡胶粉(WNBR)和硅烷偶联剂改性的空心玻璃微珠(HGB)对丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS)改性,分别研究 WNBR 和改性 HGB 用量对 WNBR/ABS 和改性 HGB/WNBR/ABS 复合材料结构和性能的影响。结果表明:在 WNBR/ABS 复合材料中,WNBR 用量较小时,WNBR 粒子与 ABS 基体相容性较差,界面结合力较弱;WNBR 用量为 20 份时,WNBR 和 ABS 相容性较好,断面较平整光滑。WNBR 可以降低复合材料的拉伸强度和弯曲强度,提高冲击强度。在改性 HGB/WNBR/ABS 复合材料中,改性 HGB 呈单分散状,没有团聚,分布比较均匀。改性 HGB 在用量低于 5 份时可以同时提高改性 HGB/WNBR/ABS 复合材料的拉伸强度、弯曲强度和冲击强度,用量为 5 份时复合材料的综合物理性能最佳。

关键词:废旧丁腈橡胶粉;空心玻璃微珠;丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物;复合材料;硅烷偶联剂;改性

中图分类号:TQ333.7;TQ325.2 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2012)02-0074-06

目前,废旧橡胶量逐年增加,如何对其进行高效利用是个社会难题。在诸多应用技术中,将废旧橡胶加工成废胶粉加以利用最为广泛,其中废旧丁腈橡胶粉(WNBR)占很大比例,目前研究热点集中在制备塑料/废胶粉热塑性弹性体^[1-3]上。在塑料中加入废胶粉可以大幅降低材料成本,同时起到增韧的作用,但往往会降低共混材料的强度;而在塑料中加入空心玻璃微珠(HGB)可以达到提高复合材料强度的目的。HGB 是一种中空、质轻、高强的中空球形颗粒,可直接填充于绝大部分塑料中,除能够显著降低材料成本之外,还可以改善材料加工流动性能,提高材料的刚度和强度^[4-7]。本工作采用 WNBR 填充改性丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS),研究 WNBR 用量对 WNBR/ABS 复合材料结构和物理性能的影响,同时将 HGB 填充在 WNBR/ABS 复合材料中,以期在降低成本的基础上实现增韧补强的效果。

1 实验

1.1 主要原材料

ABS,牌号为 CH510,辽宁华锦化工(集团)

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。

有限责任公司产品;WNBR,平均粒径为 250 μm ,天津异彩橡胶厂产品;HGB,粒径为 10~125 μm ,密度为 0.3~0.45 $\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$,秦皇岛秦皇玻璃微珠有限公司产品;硅烷偶联剂 KH-550,天津市江天统一科技有限公司产品。

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;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;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

1.3.1 改性 HGB

采用硅烷偶联剂 KH-550 对 HGB 进行表面改性处理。

1.3.2 WNBR/ABS 复合材料

将 WNBR 和 ABS(WNBR/ABS 共混比分别为 5/95,10/90,15/85,20/80,25/75,30/70,40/60,50/50,60/40)混合均匀,在双螺杆挤出机上挤出造粒,将所得粒料干燥后采用塑料注射机注射得到 WNBR/ABS 复合材料。

1.3.3 改性 HGB/WNBR/ABS 复合材料

将改性 HGB 与 WNBR/ABS(WNBR/ABS 共混比为 20/80)复合材料粒料混合均匀,控制改性 HGB 与 WNBR/ABS 复合材料共混比分别为 5/95,10/90,15/85 和 20/80,然后在双螺杆挤出机上挤出、造粒,干燥后采用塑料注射机注射得到改性 HGB/WNBR/ABS 复合材料。

1.4 测试分析

(1)SEM 分析。对试样冲击断面进行喷金处理,然后进行 SEM 分析。

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

2 结果与讨论

2.1 WNBR/ABS 复合材料

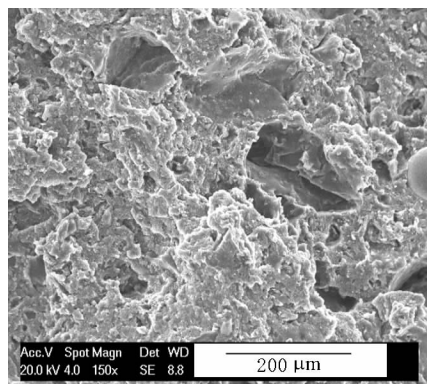
2.1.1 SEM 分析

图 1 示出了 WNBR/ABS 复合材料断面的 SEM 照片。从图 1 可以看出:WNBR 用量为 10 和 15 份时[图 1(a)和(b)],WNBR/ABS 复合材料断面上存在大量的凸起粒子和凹陷的空洞,这应是 WNBR 团聚体在冲击过程中从 ABS 基体中拔出或从 ABS 基体脱离所造成的,且 WNBR 粒子与 ABS 连续相形成的界面较为清楚,说明 WNBR 粒子与 ABS 基体相容性较差,界面结合力较弱,当受到外力作用时,断面处的胶粉颗粒出现脱落,从而导致界面出现空洞等缺陷;当 WNBR 用量达到 20 份时,WNBR 和 ABS 相容性较好,断面较平整光滑,整体连续性较好,没有明显的缺陷;WNBR 用量进一步增大,达到 60 份时,WNBR/ABS 复合材料表现出橡胶的特性,WNBR 成为连续相,ABS 成为分散相,断面处同样可以观察到许多凸起的粒子和凹陷的空洞。

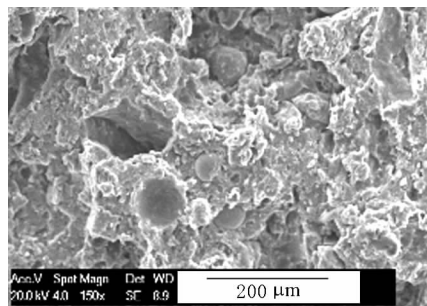
2.1.2 物理性能

图 2 示出了 WNBR 用量对 WNBR/ABS 复合材料拉伸性能的影响。

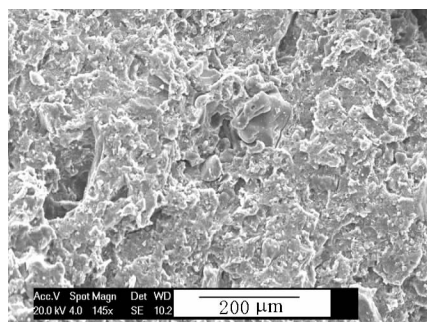
从图 2 可以看出:随着 WNBR 用量的增大,WNBR/ABS 复合材料的拉伸强度总体呈下降趋



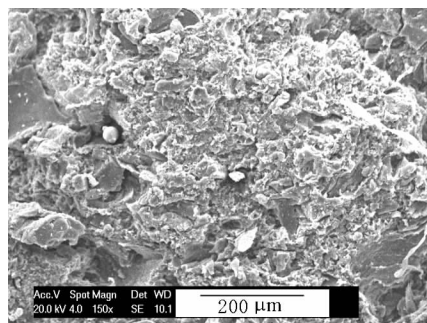
(a)WNBR 用量为 10 份



(b)WNBR 用量为 15 份



(c)WNBR 用量为 20 份



(d)WNBR 用量为 60 份

放大 150 倍。

图 1 WNBR/ABS 复合材料断面的 SEM 照片
势;当 WNBR 用量为 15~20 份时,复合材料的拉

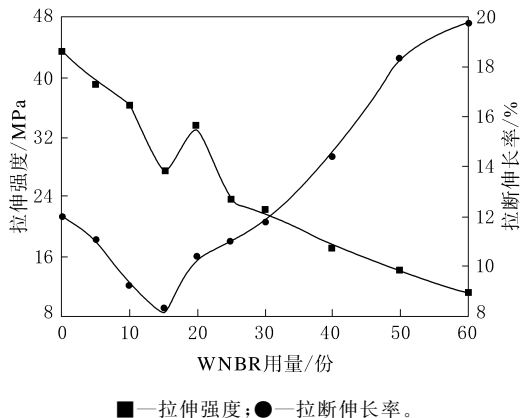


图2 WNBR用量对WNBR/ABS复合材料拉伸性能的影响

伸强度有所回升,但仍低于纯ABS的拉伸强度;随着WNBR用量的进一步增大,复合材料的拉伸强度明显下降。总体来看,加入WNBR后,WNBR/ABS复合材料的拉伸强度低于纯ABS,造成这一现象的原因可能是WNBR本身的拉伸强度较低,导致复合材料的拉伸强度大幅下降。当WNBR用量较小时,WNBR分散于ABS中,破坏了ABS的连续性,受到外力拉伸时,首先在胶粒处发生破坏,致使复合材料的拉伸强度低于纯ABS;当WNBR用量为20份时,WNBR能均匀分散于ABS基体中,WNBR能较好地承受外力作用,拉伸强度有小幅升高,这与SEM观察结果一致;但随着WNBR用量的进一步增大,WNBR/ABS复合材料逐渐呈现橡胶的性能,拉伸强度大幅度下降。

从图2还可以看出:随着WNBR用量的增大,WNBR/ABS复合材料的拉断伸长率呈先减小后增大的趋势;当WNBR用量为15份时,复合材料的拉断伸长率最小;随着WNBR用量的进一步增大,复合材料的拉断伸长率显著增大。这可能是因为WNBR用量小于15份时,WNBR为分散相,ABS为连续相,且两者间的界面作用力弱于ABS树脂分子之间的作用力,导致复合材料的拉断伸长率减小;WNBR用量大于15份后,复合材料体现出橡胶的特性,拉断伸长率大幅增大。

图3示出了WNBR用量对WNBR/ABS复合材料弯曲强度的影响。

从图3可以看出:随着WNBR用量的增大,WNBR/ABS复合材料的弯曲强度表现出先小幅

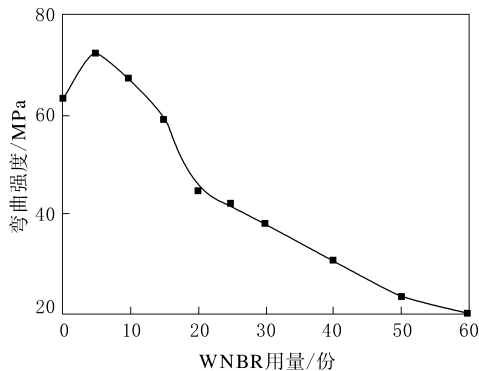


图3 WNBR用量对WNBR/ABS复合材料弯曲强度的影响

升高后大幅下降的规律;WNBR用量为5份时,复合材料的弯曲强度小幅升高;但随着WNBR用量的进一步增大,复合材料的弯曲强度快速下降。这是因为少量WNBR可以均匀分散于ABS基体中,当受到外力作用时可以缓冲一部分外力,使WNBR/ABS复合材料的弯曲强度小幅升高;但WNBR用量增大后,由于WNBR与ABS没有良好的界面粘合,并且大量废胶粉的分散性也逐渐下降,在受到外力作用时容易成为被破坏的薄弱环节,因此WNBR/ABS复合材料的弯曲强度大幅下降。

图4示出了WNBR用量对WNBR/ABS复合材料冲击强度的影响。

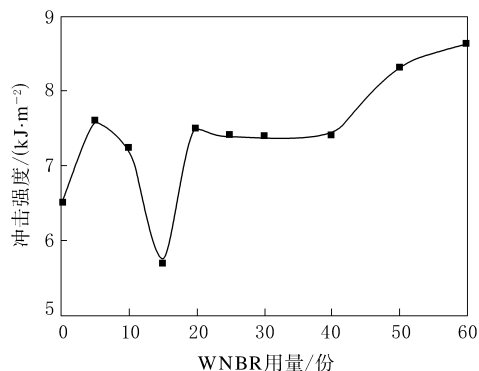


图4 WNBR用量对WNBR/ABS复合材料冲击强度的影响

从图4可以看出:加入WNBR可以提高WNBR/ABS复合材料的冲击强度,除了WNBR用量为15份时WNBR/ABS复合材料的冲击强度低于纯ABS以外,其他情况下WNBR/ABS复合材料的冲击强度均高于纯ABS,当WNBR用

量为 60 份时,复合材料的冲击强度提高幅度近 33%,WNBR 起到了增韧的作用。根据多银纹化理论和剪切屈服理论,由于 WNBR 分散相具有较低的玻璃化温度和模量,导致 ABS 的断裂机理改变,由塑性形变转变为弹性形变,当受到外力作用时,作为应力集中点的橡胶粒子引发大量的银纹和剪切带,吸收了大量的冲击能量,使复合材料的冲击强度提高,韧性提高。WNBR 用量为 15 份时,复合材料的冲击强度大幅降低,其具体原因尚不明确。

综上所述,加入 WNBR,可使 ABS 的拉伸强度和弯曲强度降低,冲击强度提高,达到了增韧的目的,但是以牺牲 ABS 的刚性为代价的。因此,WNBR 的用量不宜过大,否则将降低 ABS 的使用价值。

2.2 改性 HGB 对 WNBR/ABS 复合材料的影响

为了提高 WNBR/ABS 复合材料的综合物理性能,在复合材料中加入改性 HGB。选用 WNBR/ABS 共混比为 20/80 的 WNBR/ABS 复合材料为基料,加入改性 HGB,研究改性 HGB 对复合材料结构和性能的影响。

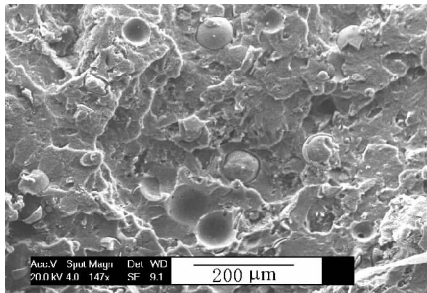
2.2.1 SEM 分析

图 5 示出了改性 HGB/WNBR/ABS 复合材料断面的 SEM 照片。从图 5 可以看出:在改性 HGB/WNBR/ABS 复合材料中改性 HGB 呈单分散状,没有团聚,分布比较均匀,能观察到少量粒子脱离基体后留下的空穴,并且改性 HGB 用量较大时有少量破碎的微珠粒子;改性 HGB 用量为 5~10 份时,连续相为 WNBR/ABS 复合材料,改性 HGB 零落地分散于基体中;改性 HGB 用量增大后,能观察到大量微珠脱落后留下的空洞以及微珠破碎的碎片,说明加入大量改性 HGB 降低了其与复合材料的结合力,使复合材料的缺陷增多,综合物理性能下降。

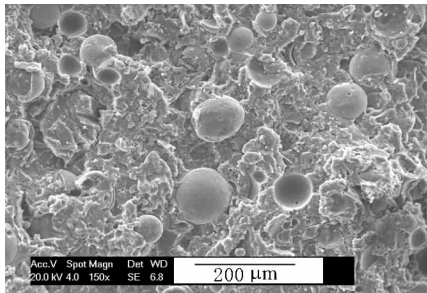
2.2.2 物理性能

图 6~8 分别示出了改性 HGB 用量对 WNBR/ABS 复合材料拉伸强度、弯曲强度和冲击强度的影响。

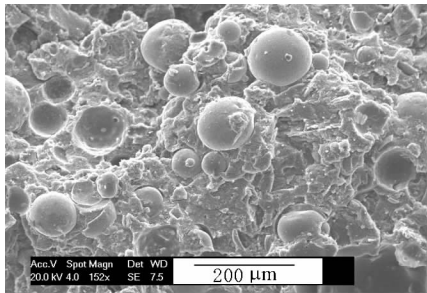
从图 6~8 可以看出:随着改性 HGB 用量的增大,改性 HGB/WNBR/ABS 复合材料的拉伸强度、弯曲强度和冲击强度均呈现出先上升后下



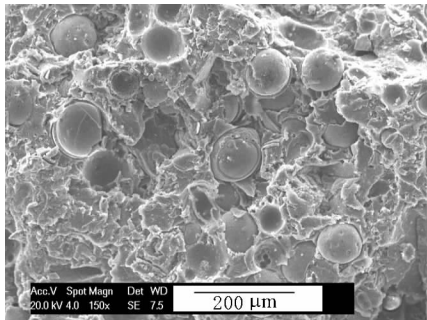
(a)改性 HGB 用量为 5 份



(b)改性 HGB 用量为 10 份



(c)改性 HGB 用量为 15 份



(d)改性 HGB 用量为 20 份

放大 150 倍。

图 5 改性 HGB/WNBR/ABS 复合材料断面的 SEM 照片降的趋势;当改性 HGB 用量为 5 份时,三者同时达到最高,分别为 39.8 MPa,47.2 MPa 和 7.94 $\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$,均高于 WNBR/ABS 复合材料,但与纯 ABS 相比,其拉伸强度和弯曲强度仍然较低,冲击强度得到提高,表明改性 HGB 起到较好的增

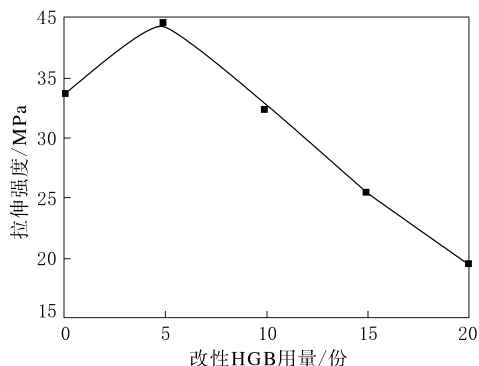


图6 改性HGB用量对WNBR/ABS复合材料拉伸强度的影响

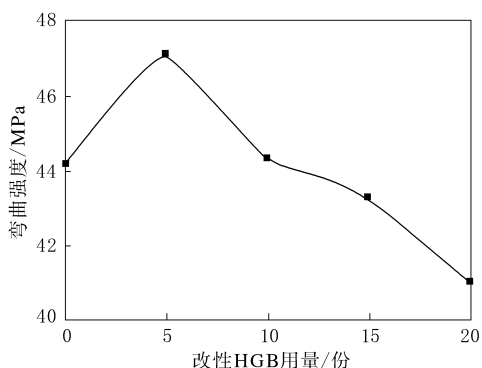


图7 改性HGB用量对WNBR/ABS复合材料弯曲强度的影响

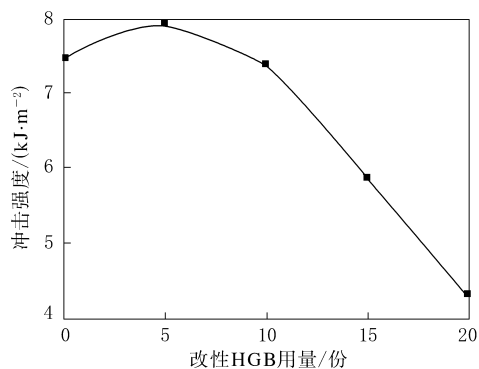


图8 改性HGB用量对WNBR/ABS复合材料冲击强度的影响

韧作用;改性HGB用量进一步增大,则复合材料的拉伸强度、弯曲强度和冲击强度大幅降低。究其原因可能是少量HGB经过表面处理后可以在基体树脂中达到较均匀的分散,并且与基体树脂间具有较好的界面结合力,可以提高材料的物理性能;但改性HGB用量过大则降低了基体树脂

比例,且大量改性HGB易产生聚集状态,缺陷增多,导致改性HGB/WNBR/ABS复合材料的物理性能大幅下降。

3 结论

(1)在WNBR/ABS复合材料中,WNBR用量较小时,WNBR粒子与ABS基体相容性较差,界面结合力较弱;WNBR用量为20份时,WNBR和ABS相容性较好,断面较平整光滑;WNBR用量进一步增大,WNBR成为连续相,ABS成为分散相,复合材料表现出橡胶的特性。WNBR可以降低复合材料的拉伸强度和弯曲强度,提高冲击强度,WNBR可以起到增韧ABS的作用。

(2)在改性HGB/WNBR/ABS复合材料中,改性HGB呈单分散状,没有团聚,分布比较均匀;改性HGB在用量小于5份时可以同时提高改性HGB/WNBR/ABS复合材料的拉伸强度、弯曲强度和冲击强度,用量为5份时复合材料的综合物理性能最佳。

参考文献:

- [1] Awang M, Ismail H. Preparation and Characterization of Polypropylene/Waste Tyre Dust Blends with Addition of DCP and HVA22 (PP/WTDP2HVA2) [J]. Polymer Testing, 2008, 27(3): 321-329.
- [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] 张军,董冠华.聚氯乙烯/丁腈胶粉共混型热塑性弹性体[J].合成橡胶工业, 2002, 25(4): 231-234.
- [4] Hu X, Xu H S, Li Z M. Morphology and Properties of Poly (L-lactide) (PLLA) Filled with Hollow Glass Beads [J]. Macromol. Mater. Eng., 2007, 292(5): 646-654.
- [5] Patankar S N, Kranov Y A. Hollow Glass Microsphere HDPE Composites for Low Energy Sustainability [J]. Mater. Sci. Eng. A, 2010, 527(6): 1361-1366.
- [6] Yang W, Liu Z Y, Shan G F. Study on the Melt Flow Behavior of Glass Bead Filled Polypropylene [J]. Polymer Testing, 2005, 24(4): 490-497.
- [7] Yung K C, Zhu B L, Yue T M. Preparation and Properties of Hollow Glass Microsphere-filled Epoxy-matrix Composites [J]. Composites Science and Technology, 2009, 69(2): 260-264.

Study on Hollow Glass Beads/Waste NBR Powder/ABS Composites

LI Jun-wei, LIU Zhi-feng

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

Abstract: The acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer (ABS) was modified with waste NBR powder (WNBR) and silane coupling agent modified hollow glass beads (HGB), and the effects of addition level of WNBR and modified HGB on the structure and physical properties of composites were investigated. The results showed that, for WNBR/ABS composite, when the addition level of WNBR was low, the compatibility between WNBR and ABS was poor, and interaction between WNBR and ABS was weak. When the addition level of WNBR was 20 phr, the compatibility between WNBR and ABS was better, and the cross section was flat and smooth. WNBR could be used to increase the impact strength of WNBR/ABS composite, but the tensile strength and flexural strength were decreased. For modified HGB/WNBR/ABS composite, modified HGB was finely dispersed with no agglomeration, and uniformly distributed. Modified HGB could be used to increase the tensile strength, flexural strength and impact strength of modified HGB/WNBR/ABS composite when the addition level was less than 5 phr. The comprehensive physical properties of the composite were optimized when the addition level of modified HGB was 5 phr.

Key words: waste NBR powder; hollow glass beads; acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer; composite; silane coupling agent; modification

福橡 15 万 t 合成橡胶项目全面建成

中图分类号: TQ333 文献标志码: D

福建省福橡化工有限责任公司(简称福橡化工)年产 10 万 t 的丁苯橡胶(SBR)装置已于 2011 年 12 月成功产出白色长方形 SBR。这意味福建省首个合成橡胶(SR)项目顺利进入全面投产阶段,从而终结了福建省不产 SR 的历史。

福橡化工由福建石油化工集团有限责任公司(简称福建石化集团)与中国石化福建炼油化工有限公司(简称福建炼化)分别出资 51% 和 49% 建设。该公司 SR 项目总投资 12.44 亿元,投产后年产值将超过 30 亿元。项目包括年产量为 10 万 t 的 SBR 和年产量为 5 万 t 的顺丁橡胶(BR)等主体装置及配套公用工程,生产原料主要为福建炼化的合资企业福建联合石油化工有限公司(简称福建联合石化)提供的年产 12 万 t 的丁二烯等。2011 年 7 月 31 日,年产 5 万 t 的 BR 装置一次性投料试车成功。

福建省内长期以来没有企业能够生产作为三

大合成材料之一的 SR。下游企业主要从外省购买或通过进口渠道解决 SR 来源问题。福橡化工 SR 项目的成功建设,填补了福建省轮胎、制鞋、塑胶制品等相关产业的原料空白。该项目可为福建省及华南地区的下游产业提供原料,大大节约相关企业的运营成本。

福建石化集团为省属国企,福建炼化则为中国石化和福建石化集团各出资 50% 组建的合资公司。因此,在项目建设过程中,福橡化工充分发挥中央企业和地方企业强强联合的优势,利用了中国石化人才、资源和地方公用工程配套上的优势,通过福建省泉州市泉港区的公用管廊引进福建联合石化的丁二烯,公用工程则利用湄洲湾氯碱工业有限公司现有设备,实现了建设的低成本、生产的低碳和安全。为促成项目早日投产,泉港区仅用 60 天就全面完成福建联合石化至福橡化工的管廊化工安全隔离带征迁工作,为投产准备必要条件。

(摘自《中国化工报》,2011-12-15)