

接枝共聚物WPS-g-POE的制备及其在三元乙丙橡胶中的应用

陆文文, 黄昱臻, 沈帆, 徐建平*

(常州大学 材料科学与工程学院, 江苏 常州 213164)

摘要:通过Friedel-Crafts烷基化反应制备接枝共聚物废旧聚苯乙烯(WPS)-g-聚烯烃弹性体(POE),研究WPS-g-POE用量对三元乙丙橡胶(EPDM)性能的影响。结果表明:预处理WPS可以与POE发生Friedel-Crafts烷基化反应,生成WPS-g-POE,WPS接枝率为28.8%,凝胶含量为0;添加WPS-g-POE的硫化胶物理性能和耐热空气老化性能优于添加WPS/POE共混物的硫化胶以及未添加WPS/POE共混物和WPS-g-POE的硫化胶,添加10份WPS-g-POE的硫化胶综合物理性能最佳;与添加WPS/POE共混物的硫化胶相比,添加WPS-g-POE的硫化胶中WPS分散更均匀、粒子更细小。

关键词:废旧聚苯乙烯;聚烯烃弹性体;接枝共聚物;Friedel-Crafts烷基化反应;三元乙丙橡胶;硫化特性;耐热空气老化性能

中图分类号: TQ334.2/3;TQ333.4

文献标志码: A

文章编号: 1000-890X(2019)03-0189-05

DOI: 10.12136/j.issn.1000-890X.2019.03.0189

聚苯乙烯(PS)是世界上应用广泛的塑料之一,其产量仅次于聚氯乙烯(PVC)和聚乙烯(PE)。由于废旧PS(WPS)难降解,因而WPS的回收利用成为现今高分子材料领域的研究热点^[1-3]。B. T. Abraham等^[4]利用过氧化二异丙苯(DCP)将废旧发泡聚苯乙烯(EPS)和天然橡胶(NR)分别与马来酸酐(MA)接枝得到接枝共聚物,改善了EPS与NR的相容性。徐建平^[5]利用回收聚苯乙烯(RPS)制备了接枝共聚物RPS-g-三元乙丙橡胶(EPDM),并将其应用于炭黑补强EPDM中,取得了良好效果。采用WPS部分代替EPDM,不仅能够降低产品成本,还能使WPS得到回收利用,具有较大经济价值。但RPS-g-EPDM中含有较多凝胶^[6-7],不利于分散及产品性能的提高。据文献^[7-8]报道,利用Friedel-Crafts烷基化反应制备接枝共聚物PS-g-聚烯烃弹性体(POE)时,PS接枝率高,且不易产生凝胶。

本工作将WPS预处理后,利用Friedel-Crafts烷基化反应制备接枝共聚物WPS-g-POE,并将其

应用于白炭黑补强EPDM中,研究WPS-g-POE用量对EPDM胶料性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

EPDM,牌号512F,日本住友化学株式会社产品;POE,牌号8130,美国陶氏化学公司产品;预处理WPS,经化学改性、洗涤、粉碎、高温真空脱挥、挤出造粒制得;无水氯化铝(AlCl_3),分析纯,上海润捷化学试剂有限公司产品;白炭黑HF-380,天台鸿昌化工有限公司产品。

1.2 主要设备和仪器

XK160-320型两辊开炼机,常州邦纳实验设备制造科技有限公司产品;SUYUAN-70型密炼机,常州溯源橡胶科技有限公司产品;Nicolet Avatar 370型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR),美国尼高公司产品;XH-200型无转子硫化仪,扬州市鑫鸿实验机厂产品;YF-8017型平板硫化机,扬州市源峰试验机械厂产品;XHS型邵氏A硬度计,营口材料试验机有限公司产品;WDT-30型微机控制电子万能试验机,深圳凯强利试验仪器有限公司产品;A型橡胶压缩变形试验仪和500 mL Soxhlet抽提器,苏州奇乐电子科技有限公司产品;JSM-

基金项目:江苏省前瞻性联合研究项目(BY2016029-11)

作者简介:陆文文(1993—),男,安徽枞阳人,常州大学硕士研究生,主要从事聚合物加工和改性的研究。

*通信联系人(XJP.cczu@163.com)

6360LA型扫描电子显微镜(SEM),日本岛津公司产品。

1.3 试样制备

1.3.1 WPS/POE共混物和WPS-g-POE

将预处理WPS和POE按照用量比50/50或将预处理WPS、POE和无水 AlCl_3 按照用量比为50/50/0.4分别加入密炼机中进行熔融共混(温度

为145℃,转子转速为60 r·min⁻¹,混炼时间为8 min),制得WPS/POE共混物或WPS-g-POE。

1.3.2 混炼胶

胶料配方如表1所示。将生胶和WPS/POE共混物或WPS-g-POE在开炼机上于120℃下混炼均匀,然后在90℃下加入白炭黑、氧化锌、硬脂酸、硫磺和促进剂,混炼均匀,薄通数次后下片。

表1 胶料配方

组 分	配方编号						
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]
EPDM	100	90	80	70	90	80	70
WPS/POE共混物	0	10	20	30	0	0	0
WPS-g-POE	0	0	0	0	10	20	30

注:配方其他组分和用量分别为白炭黑 20,氧化锌 5,硬脂酸 2,硫磺 1.5,促进剂DM 0.5,促进剂TMTD 1.5。

1.3.3 硫化胶

混炼胶常温下放置12 h后,采用无转子硫化仪测定硫化曲线,然后在硫化机上进行硫化,硫化条件为160℃× t_{90} 。

1.4 测试分析

1.4.1 FTIR分析

将WPS/POE共混物和WPS-g-POE经乙酸乙酯抽提48 h,去除未反应WPS,残留物干燥后热压成膜,用于FTIR分析。

1.4.2 WPS接枝率和凝胶含量

取适量WPS-g-POE置于Soxhlet抽提器中,用乙酸乙酯抽提48 h,抽除未发生接枝反应的WPS,抽提残留物放入真空干燥箱中干燥12 h后称其质量。WPS接枝率的计算公式如下:

$$S = \frac{W_2 - 0.5W_1}{0.5W_1} \times 100\% \quad (1)$$

式中, S 为WPS接枝率, W_1 为WPS-g-POE抽提前质量, W_2 为WPS-g-POE抽提并干燥12 h后的质量。

取适量WPS-g-POE置于Soxhlet抽提器中,用二甲苯抽提48 h,抽提残留物取出烘干至恒质量,即凝胶。凝胶含量的计算公式如下:

$$N = \frac{M_2}{M_1} \times 100\% \quad (2)$$

式中, N 为凝胶含量, M_1 为WPS-g-POE抽提前质量, M_2 为WPS-g-POE抽提并干燥至恒质量的质量。

1.4.3 硫化特性

硫化特性按照GB/T 16584—1996进行测试。

硫化速率指数(V_c)计算公式如下:

$$V_c = \frac{100}{t_{90} - t_{10}} \quad (3)$$

1.4.4 物理性能

邵尔A型硬度、拉伸性能、撕裂强度和压缩永久变形分别按照GB/T 531.1—2008,GB/T 528—2009,GB/T 529—2008和GB/T 7759.1—2015进行测试。

1.4.5 耐热空气老化性能

耐热空气老化性能按照GB/T 3512—2014进行测试,老化条件为175℃×24 h。

1.4.6 微观形态

拉伸试样经液氮脆断后用乙酸乙酯刻蚀48 h,去除WPS,经喷金处理后用扫描电子显微镜观察其微观形态。

2 结果与讨论

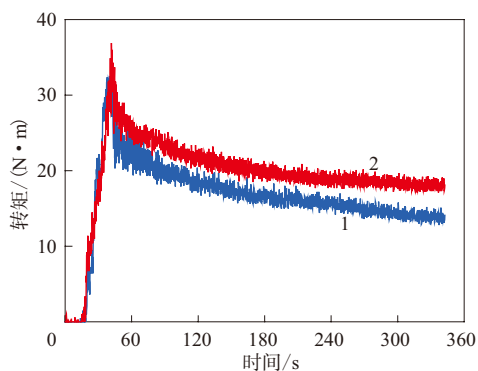
2.1 WPS和POE共混反应分析

为研究预处理WPS与POE发生Friedel-Crafts烷基化反应,在密炼机中分别加入WPS和POE或WPS、POE和无水 AlCl_3 进行熔融共混,观察共混转矩变化,结果如图1所示。

从图1可以看出,WPS-g-POE的转矩明显大于WPS/POE共混物,这表明无水 AlCl_3 可催化WPS与POE发生接枝反应,使体系相对分子质量增大,粘度升高。

2.2 FTIR分析

WPS/POE共混物和WPS-g-POE经乙酸乙酯



1—WPS/POE共混物; 2—WPS-g-POE。

图1 WPS/POE共混物和WPS-g-POE的
转矩-时间曲线

抽提后残留物的FTIR谱如图2所示。

从图2可以看出, WPS-g-POE抽提后残留物在 $1\ 600\ \text{cm}^{-1}$ 处出现芳环吸收峰, WPS/POE共混物抽提后残留物在 $1\ 600\ \text{cm}^{-1}$ 处未出现芳环吸收峰, 这说明无水 AlCl_3 可以引发POE与WPS发生Friedel-Crafts烷基化反应, 生成WPS-g-POE。

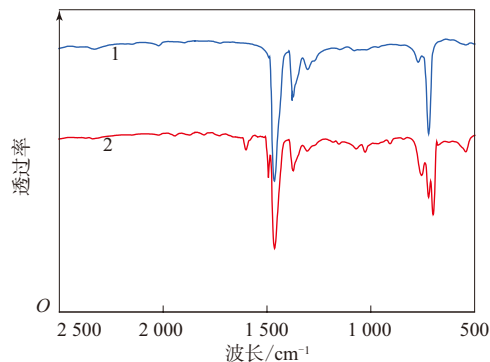
2.3 接枝率和凝胶含量

根据公式(1)和(2)计算, WPS-g-POE的WPS接枝率为28.8%, 凝胶含量为零。

2.4 硫化特性

混炼胶的硫化特性如表2所示。

从表2可以看出: 混炼胶的 t_{10} 均为2 min左右, 说明焦烧安全性良好; 未添加WPS/POE共混物和WPS-g-POE的混炼胶 $F_{\max}$ 较大, 随着WPS/POE共混物或WPS-g-POE用量增大, $F_{\max}$ 呈减小趋



注同图1。

图2 WPS/POE共混物和WPS-g-POE经乙酸乙酯
抽提后残留物(POE)的FTIR谱

势, 这是由于WPS和POE的相对分子质量远小于EPDM, 导致体系粘度减小, 且WPS和POE不参与交联反应; t_{90} 延长, 硫化速率减小, 这可能是因为EPDM主链含有双键, 活性较高, 反应速率较快, 而PS和POE主链为饱和碳链结构, 反应活性较低, 且WPS和POE不参与交联反应; 当WPS/POE共混物和WPS-g-POE用量相同时, 添加WPS-g-POE的混炼胶 t_{90} 较添加WPS/POE共混物的混炼胶略有缩短, 硫化速率指数略有增大, 这是由于WPS-g-POE的加入使体系粘度增大。

2.5 物理性能

硫化胶的物理性能如表3所示。

从表3可看出: 随着WPS/POE共混物或WPS-g-POE用量增大, 硫化胶邵尔A型硬度、撕裂强度和压缩永久形变增大, 这是因为WPS为刚性链结

表2 混炼胶的硫化特性(160 °C)

项 目	配方编号						
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]
$F_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	0.22	0.19	0.14	0.12	0.13	0.11	0.12
$F_{\max}/(\text{dN} \cdot \text{m})$	0.70	0.50	0.45	0.42	0.51	0.42	0.40
t_{10}/min	2.21	2.10	2.00	1.59	2.03	1.58	2.01
t_{90}/min	8.41	8.48	8.52	8.57	8.38	8.47	8.49
V_c/min^{-1}	16.12	15.67	15.33	15.19	15.74	15.41	15.43

表3 硫化胶的物理性能

项 目	配方编号						
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]
邵尔A型硬度/度	55	56	58	64	58	61	63
拉伸强度/MPa	17.4	16.4	11.1	7.4	24.2	22.5	18.6
拉伸伸长率/%	350	383	361	325	397	369	308
撕裂强度/($\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)	32	37	39	41	40	43	47
压缩永久变形/%	22	28	37	48	25	32	42

构,在体系中起到增强作用,同时WPS和POE为热塑性塑料,弹性较低;拉断伸长率呈现增大后减小趋势;当WPS/POE共混物和WPS-g-POE用量相同时,添加WPS-g-POE的硫化胶物理性能明显好于添加WPS/POE共混物的硫化胶,这可能因为WPS-g-POE改善了POE与EPDM相容性,强化了WPS与EPDM之间的结合,降低两相间界面能,起到良好的增容作用;添加10份WPS-g-POE的硫化胶综合物理性能最佳,与未添加WPS/POE共混物和WPS-

g-POE的硫化胶相比,拉伸强度、拉断伸长率和撕裂强度分别增大了6.8 MPa,47%和8 kN·m⁻¹,邵尔A型硬度和压缩永久变形变化不大。

2.6 耐热空气老化性能

硫化胶的热空气老化后的性能如表4所示。

从表4可以看出:老化后,硫化胶邵尔A型硬度整体略有增大,这是由于热空气老化使EPDM进一步交联;未添加WPS/POE共混物和WPS-g-POE的硫化胶拉伸强度和拉断伸长率降幅最大,拉伸强度

表4 硫化胶175℃×24 h热空气老化后性能

项 目	配方编号						
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]
邵尔A型硬度/度	56	56	59	63	60	64	62
拉伸强度/MPa	13.5	13.6	9.5	6.2	20.7	19.8	16.0
拉断伸长率/%	260	301	292	271	325	290	255

和拉断伸长率分别降低22%和26%;添加WPS/POE共混物和WPS-g-POE的硫化胶拉伸强度和拉断伸长率降幅较小,这可能是因为WPS能够较好地提高EPDM的耐热空气老化性能;添加WPS-g-POE的硫化胶拉伸强度和拉断伸长率降幅最小,这是由于WPS-g-POE提高了两相间粘结力。

2.7 微观形态

硫化胶的SEM照片如图3所示。

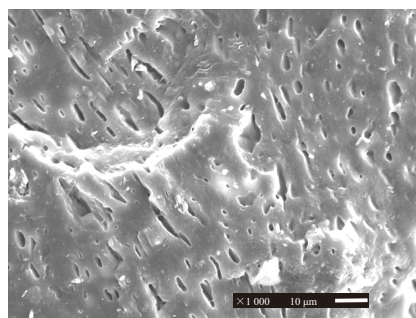
从图3可以看出,添加WPS/POE共混物的硫化胶中存在较多大小不一的孔洞,添加WPS-g-POE的硫化胶中WPS分散更均匀、粒子更细小,这说明WPS-g-POE降低了两相界面张力,提高了两相间粘结力,具有较好的增容作用。

3 结论

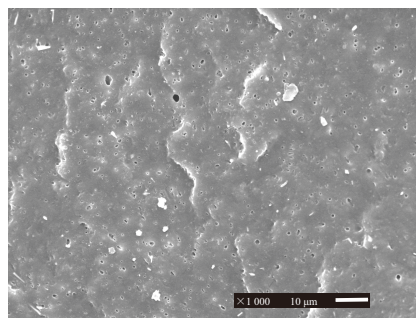
(1) 在无水AlCl₃催化下,预处理WPS可以与POE发生Friedel-Crafts烷基化反应,生成WPS-g-POE,且WPS接枝率达28.8%,凝胶含量为0。

(2) 添加WPS-g-POE的硫化胶物理性能和耐热空气老化性能优于添加WPS/POE共混物的硫化胶以及未添加WPS/POE共混物和WPS-g-POE的硫化胶,且添加10份WPS-g-POE的硫化胶综合物理性能最佳。

(3) 与添加WPS/POE共混物的硫化胶相比,添加WPS-g-POE的硫化胶中WPS分散更均匀、粒子更细小。



(a) 4[#]配方



(b) 7[#]配方

图3 硫化胶的SEM照片

参考文献:

- [1] Yao M, Ning T M, Peng T K, et al. Recycling of Waste Expanded Polystyrene (EPS) by Graft Polymerization[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology, 2017, 44 (1): 28-32.
- [2] 何辉,王守伏,张继尹. 聚苯乙烯泡沫塑料的回收与利用[J]. 高分子材料科学与工程, 2009, 25 (12): 162-165.
- [3] 张燕,翟松涛,唐龙祥,等. 纳米复合粒子GO-g-PS改性SBS复合材料

- 料性能的研究[J]. 橡胶工业, 2016, 63(12): 715-719.
- [4] Abraham B T, Sekharan R V, Thachil E T. Utilization of Waste Expanded Polystyrene: Blends with Silica-filled Natural Rubber[J]. Materials & Design, 2012, 40: 221-228.
- [5] 徐建平, 邵志刚, 董银春. 三元乙丙橡胶/回收聚苯乙烯增容母料对硫黄硫化三元乙丙橡胶性能的影响[J]. 合成橡胶工业, 2017, 40(1): 43-47.
- [6] 丁永红, 张敏华, 龚方红, 等. 原位增容工艺对PS/EPDM力学性能及动态流变行为的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2013, 29(2): 78-81.
- [7] Xu J P, Chen M L, Gong F H, et al. The effects of Lewis Acid Amount on Friedel-Crafts Alkylation Reaction and Mechanical Properties of POE/PS Blends[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2006, 22(6): 145-148.
- [8] Guo Z H, Tong L F, Fang Z P. In Situ Compatibilization of Polystyrene/Polyolefin Elastomer Blends by the Friedel-Crafts Alkylation Reaction[J]. Polymer International, 2005, 54(12): 1647-1652.
- 收稿日期: 2018-09-16

Preparation of Graft Copolymer WPS-g-POE and Its Application in EPDM

LU Wenwen, HUANG Yuzhen, SHEN Fan, XU Jianping

(Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: The graft copolymer, waste polystyrene (WPS)-g-polyolefin elastomer (POE), was prepared by Friedel-Crafts alkylation reaction, and the effect of WPS-g-POE amount on the properties of ethylene-propylene-diene rubber (EPDM) was investigated. The results showed that, the pretreated WPS generated Friedel-Crafts alkylation reaction with POE to form WPS-g-POE, the grafting ratio of WPS was 28.8%, and the gel content was 0. The physical properties and hot air aging resistance of the vulcanizates with WPS-g-POE were superior to those of the vulcanizates without WPS-g-POE, or with WPS/POE blend. The comprehensive physical properties of the vulcanizates with 10 phr WPS-g-POE were the best. Compared with the vulcanizate with WPS/POE blend, the vulcanizate with WPS-g-POE had more uniform dispersion and finer particles.

Key words: wasted polystyrene; polyolefin elastomer; graft copolymer; Friedel-Crafts alkylation reaction; EPDM; curing characteristics; hot air aging resistance

• 国内外动态 •

一种橡胶炼胶尾气净化系统 由张旭申请的专利(公开号 CN 107551693A, 公开日期 2018-01-09)“一种橡胶炼胶尾气净化系统”, 涉及的橡胶炼胶尾气净化系统包括箱体、除油单元、除尘单元和压力表。箱体为矩形, 箱体右侧上方设有进气口, 箱体左侧设有出气口, 箱体上设有压力表, 压力表用于检测箱体内的压力; 箱体内靠近右侧的位置设有除油单元, 除油单元将箱体分隔成左右两个独立的腔室, 除油单元用于过滤尾气中的乳化油; 除尘单元位于左腔室内, 用于过滤尾气中的粉尘。该系统结构简单, 便于清洗和检修, 通过除油单元与除尘单元的相互配合, 能够有效地过滤掉炼胶尾气中的乳化油和粉尘。

(本刊编辑部 赵 敏)

一种橡胶降噪路面砖及其制备方法 由合肥慧林建材有限公司申请的专利(公开号 CN 107235694A, 公开日期 2017-10-10)“一种橡胶降噪路面砖及其制备方法”, 涉及的路面砖由面层和底层组成。面层配方为: 水泥 10~15, 粉煤灰 5~10, 矿石碎粉 3~5, 碎石 60~65, 胶粉 0.5~0.7, 凹凸棒土 1~1.4, 减水剂 0.2~0.5, 颜料 0.3~0.5, 水 1~3; 底层配方为: 水泥 3~5, 石英砂 7~12, 碎石 16~24, 胶粉 0.1~0.5, 颜料 0.1~0.3, 水 1~2。其制备步骤为: (1) 面层配料的制备; (2) 底层配料的制备; (3) 成型。该发明解决了目前路面砖降噪效果差、抗压强度低及耐磨性能和抗冲击性能差的问题, 且采用胶粉, 实现了废物循环利用。

(本刊编辑部 赵 敏)