

废旧胶粉/聚丙烯/环氧树脂复合材料的结构和性能研究

周翰林, 陶国良*, 夏艳平, 耿浩然

(常州大学 材料科学与工程学院, 江苏 常州 213164)

摘要: 制备废旧胎面胶粉(WRP)/聚丙烯(PP)/环氧树脂(EP)复合材料, 并研究EP用量对复合材料结构和性能的影响。结果表明, EP的交联网络与WRP分子链形成互穿网络结构, 增大了WRP/PP/EP复合材料的交联程度。随着EP用量的增大, WRP/PP/EP复合材料的拉伸强度和拉伸伸长率先增大后减小, 在EP用量为0.3份时达到最大值; 熔体流动速率降低; 凝胶质量分数增大。添加EP后, WRP相与PP相的玻璃化温度逐渐接近, 两者的相容性提高; WRP相的热质量损失速率减小, PP相的热质量损失速率增大; 复合材料的断面变得平滑, 孔洞减少, 界面相容性提高, EP用量为0.3份时WRP相与PP相的相容性最好。

关键词: 废旧胶粉; 聚丙烯; 环氧树脂; 复合材料; 互穿网络结构; 拉伸性能

中图分类号: TQ334; X783.3

文献标志码: A

文章编号: 1000-890X(2019)07-0499-06

DOI: 10.12136/j.issn.1000-890X.2019.07.0499

工业的迅速发展使能源需求与供应之间的矛盾日益加剧, 综合回收利用引起人们的关注。随着人们环保意识的不断提高, 废旧轮胎的处理越来越受到重视, 将其制成胶粉是一种经济有效的回收利用方法^[1-2], 近年来胶粉的生产 and 应用成为橡胶行业及相关行业重要的研究课题。

将胶粉与聚丙烯(PP)等树脂共混可以制得兼顾两种材料特点的热塑性弹性体, 但是胶粉的表面活性低, 复合材料的物理性能不理想^[3-4]。为了提高胶粉与树脂的相容性, 一般通过对胶粉进行表面改性或加入适量助剂来改善复合材料的物理性能和化学性能^[5-6]。张宁等^[7]采用胶粉脱硫的方法来改善胶粉与PP的相容性, 使胶粉/PP复合材料的物理性能提高。

为提高胶粉的回收利用价值^[8], 本工作将环氧树脂(EP)与废旧胎面胶粉(WRP)和PP共混制备WRP/PP/EP复合材料, 并研究EP用量对复合材料

结构和性能的影响。

1 实验

1.1 原材料

WRP, 粒径为250 μm, 南通回力橡胶有限公司产品; PP, 牌号M1600E, 上海石化有限公司产品; EP, 牌号E44, 常州市润翔化工有限公司产品; 三乙胺四胺(TETA), 江苏强盛功能化学股份有限公司产品; 其余配合剂, 市售品。

1.2 配方

试验配方如表1所示。

表1 试验配方

配方编号	WRP	PP	EP	TETA
配方1	70	30	0	0
配方2	70	30	0.1	0.05
配方3	70	30	0.2	0.1
配方4	70	30	0.3	0.15
配方5	70	30	0.4	0.2

1.3 主要设备和仪器

101-2型高速共混机, 上海实验仪器厂产品; 双螺杆挤出机, 长径比为60/1, 南京杰恩特机电有限公司产品; XLB-D350×350×2型平板硫化机,

作者简介: 周翰林(1994—), 男, 江苏南京人, 常州大学在读硕士研究生, 主要从事胶粉的脱硫以及胶粉与聚丙烯复合材料制备的研究。

*通信联系人(guomingming@rubber.chemchina.com)

常州市第一橡胶机械厂产品;WDT5型电子万能试验机,深圳市凯强机械有限公司产品;MTM 1000-A1型熔体流动速率仪,深圳三思纵横科技股份有限公司产品;DMA8000型动态力学分析(DMA)仪,美国PerkinElmer公司产品;TGA209F1D-0228-L型热重分析(TG)仪,德国Netzsch公司产品;JSM-6063LA型扫描电子显微镜(SEM),日本三洋公司产品。

1.4 试样制备

WRP和PP在80℃的烘箱中干燥4h后,将WRP,PP和EP依次加入高速共混机中共混2min,加入TETA共混1min(EP和TETA质量比为2:1),取出共混物,再将其加入双螺杆挤出机挤出造粒;粒料采用平板硫化机于180℃先预热2min,再热压2min,最后冷压1min,制得WRP/PP/EP复合材料。

1.5 性能测试

1.5.1 拉伸性能

拉伸性能按GB/T 528—2009进行测试,试样为哑铃形,厚度为(2±0.2)mm,宽度为(4±0.2)mm,拉伸速率为50mm·min⁻¹。

1.5.2 熔体流动速率

熔体流动速率采用熔体流动速率仪测试,试验条件为:温度230℃,负荷5kg,预热4min。

1.5.3 凝胶质量分数

称取质量(m_1)为1~3g的样品,用滤纸包裹后,以二甲苯为溶剂浸泡24h后烘干,称量质量(m_2),则凝胶质量分数为 m_2/m_1 。

1.5.4 动态力学性能

动态力学性能采用DMA仪测试,试验条件为:频率1Hz,测试温度-80~60℃,升温速率5℃·min⁻¹,拉伸模式。

1.5.5 TG分析

质量损失率采用TG仪测试,试验条件为:样品质量3~6mg,气氛氮气,升温范围30~600℃,升温速率20℃·min⁻¹。

1.5.6 断面形貌

试样用液氮脆断处理,以二甲苯为溶剂,用索氏抽提法抽提24h后烘干,对断面进行喷金处理后采用SEM观察断面形貌。

2 结果与讨论

2.1 拉伸性能

图1示出了EP用量对WRP/PP/EP复合材料拉伸强度和拉断伸长率的影响。

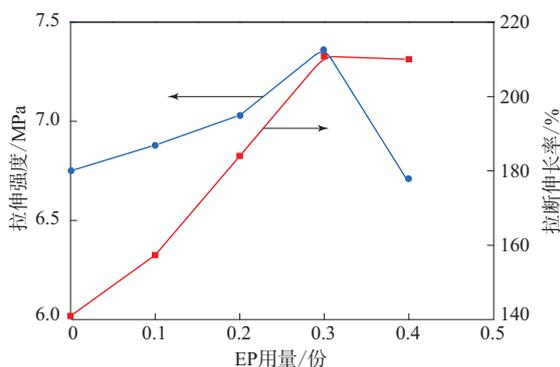


图1 EP用量对WRP/PP/EP复合材料拉伸强度和拉断伸长率的影响

从图1可以看出,随着EP用量的增大,WRP/PP/EP复合材料的拉伸强度先增大后减小,当EP用量为0.3份时,复合材料的拉伸强度最大。分析认为:加入固化剂TETA后EP形成三维交联网络,并与WRP分子链形成互穿网络结构,使体系的交联程度和分子间的作用力增大,复合材料的稳定性提高,拉伸强度增大;EP固化后收缩性减小,产生的内应力小,有助于增大复合材料的拉伸强度;EP固化后起到刚性粒子的作用,复合材料的刚性增大,因而拉伸强度增大。但EP用量过大会加快PP的降解,而复合材料的强度取决于PP,PP降解会导致复合材料整体强度降低,且使WRP所受的剪切作用变小,WRP无法均匀分散在PP中,导致复合材料的拉伸强度减小。

从图1还可以看出,随着EP用量的增大,WRP/PP/EP复合材料的拉断伸长率呈先增大后略有减小的趋势,EP用量为0.3份时复合材料的拉断伸长率最大,比未加入EP的复合材料增大了50%。分析认为:加入EP后体系的交联程度增大,使WRP与PP的界面相容性提高,复合材料的拉断伸长率增大;EP用量过大后,EP形成刚而密的交联网络,并与WRP分子链相互缠结,WRP的分子链运动受到阻碍,分子链柔性降低,导致复合材料的拉断伸长率减小。

2.2 熔体流动速率

图2示出了EP用量对WRP/PP/EP复合材料熔体流动速率的影响。

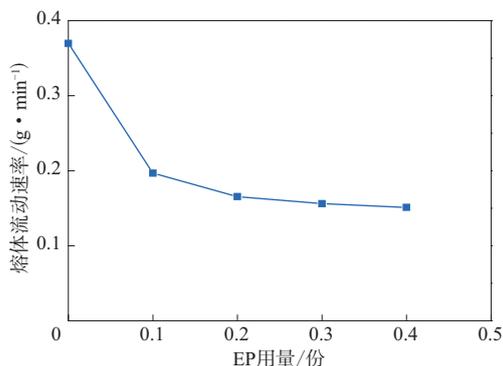


图2 EP用量对WRP/PP/EP复合材料熔体流动速率的影响

从图2可以看出,随着EP用量的增大,WRP/PP/EP复合材料的熔体流动速率逐渐降低,当EP用量为0.4份时,熔体流动速率降低了69%。分析认为:EP本身粘性很大,对WRP的粘附性很强,EP用量增大使EP和WRP间紧密粘结;EP形成交联网络及与WRP分子链相互缠结,WRP分子链运动受到阻碍,体系粘度上升,同时固化EP成为刚性粒子,阻碍熔体流动。

2.3 凝胶质量分数

EP用量对WRP/PP/EP复合材料凝胶质量分数的影响如表2所示。

表2 EP用量对WRP/PP/EP复合材料的凝胶质量分数的影响

项 目	EP用量/份				
	0	0.1	0.2	0.3	0.4
m_1/g	1.02	1.10	1.03	1.03	1.02
m_2/g	0.46	0.50	0.48	0.51	0.52
凝胶质量分数	0.451 0	0.454 5	0.466 0	0.495 1	0.509 8

从表2可以看出,随着EP用量的增大,WRP/PP/EP复合材料的凝胶质量分数逐渐增大。分析认为,EP的交联网络及与WRP分子链形成的互穿网络结构使体系的交联程度增大,导致复合材料的凝胶质量分数增大。

2.4 动态力学性能

EP用量对WRP/PP/EP复合材料损耗因子($\tan\delta$)-温度曲线的影响如图3所示,对复合材料玻璃化温度(T_g)的影响如表3所示。

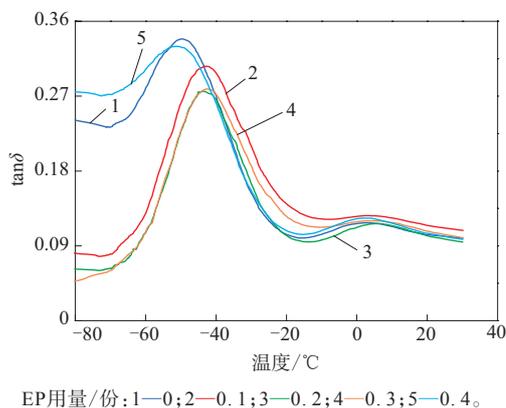


图3 EP用量对WRP/PP/EP复合材料 $\tan\delta$ -温度曲线的影响

表3 EP用量对WRP/PP/EP复合材料 T_g 的影响 $^{\circ}C$

项 目	EP用量/份				
	0	0.1	0.2	0.3	0.4
WRP相 T_g	-50.2	-44.0	-44.0	-43.2	-50.9
PP相 T_g	5.2	4.1	3.3	3.6	0.3
ΔT_g	55.4	48.1	47.3	46.8	51.2

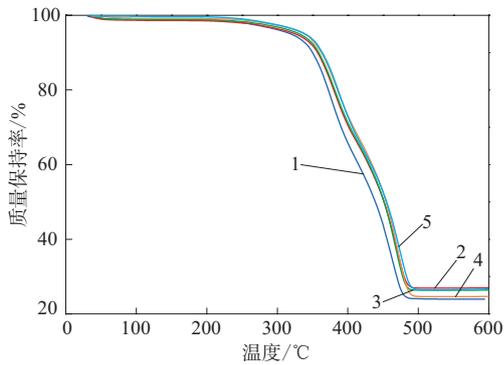
注: ΔT_g 为PP相与WRP相的 T_g 差值。

从图3和表3可以看出,未加入EP的WRP/PP复合材料中WRP相的 T_g 为 $-50.2^{\circ}C$ 。加入EP(用量不超过0.3份)后,WRP/PP/EP复合材料中WRP相的 T_g 向高温方向移动,EP用量为0.3份时WRP相的 T_g 为 $-43.2^{\circ}C$;PP相的 T_g 略有降低,即WRP相与PP相的 T_g 逐渐接近,说明两者间的相容性有所提高。主要原因是EP形成交联网络及与WRP分子链形成互穿网络结构,且EP含有刚性基团,两分子链间的内摩擦增大,对WRP分子链运动具有制约的作用,这种制约不是化学反应导致的,而是分子尺度互穿而体现出的互传协同效应,导致WRP分子链柔性下降, T_g 升高。

2.5 TG分析

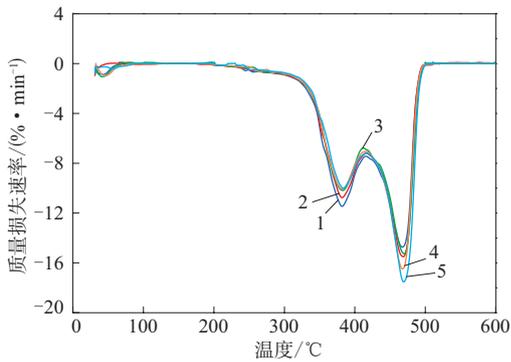
EP用量对WRP/PP/EP复合材料TG曲线和微分热重(DTG)曲线的影响如图4和5所示。

从图4可以看出,在氮气环境下,WRP/PP/EP复合材料的质量损失主要分为3个阶段:第1阶段是 $30\sim 338^{\circ}C$,质量损失率仅为5%,主要由水分挥发以及WRP中添加剂分解导致;第2阶段是 $338\sim 500^{\circ}C$,这个阶段又分为2个部分,第1部分是 $338\sim 416^{\circ}C$,WRP相逐渐分解,第2部分是 $416\sim 500^{\circ}C$,PP相逐渐分解;第3阶段是 $500\sim 600^{\circ}C$ 。



注同图3。

图4 WRP/PP/EP复合材料的TG曲线



注同图3。

图5 WRP/PP/EP复合材料的DTG曲线

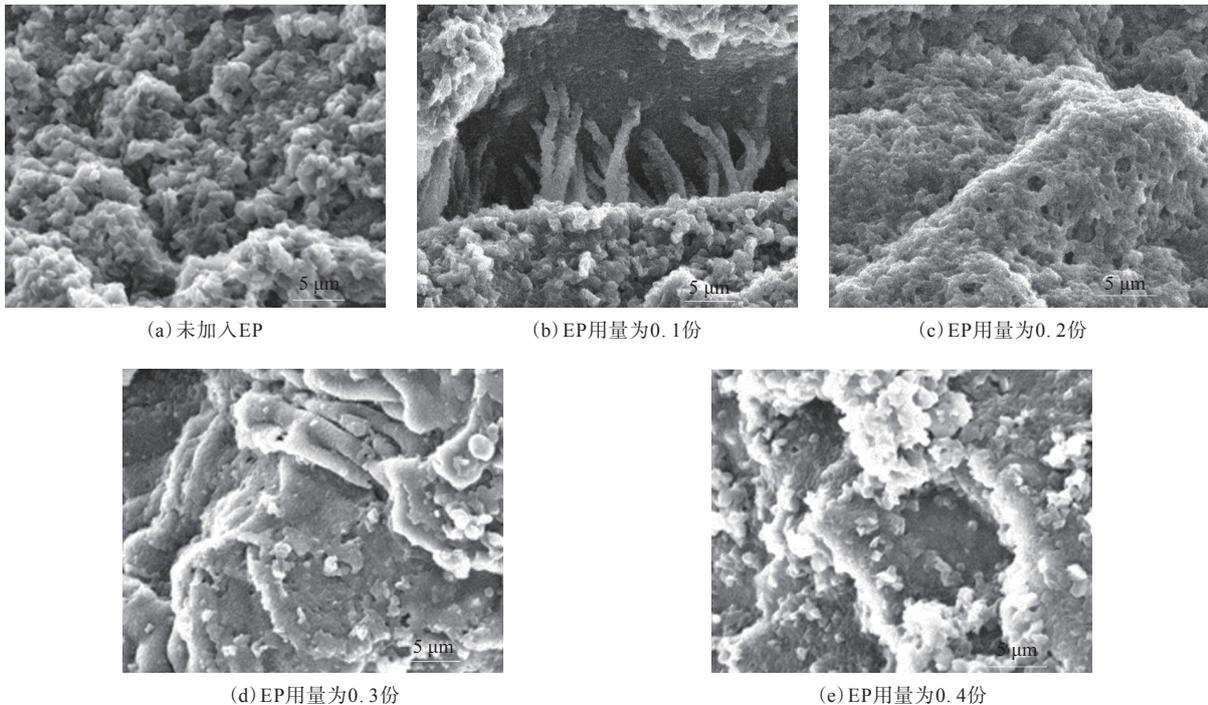
℃,质量保持率几乎没有变化,即复合材料热分解后剩下的是炭黑和无机填料。

从图5可以看出:未加入EP的WRP/PP复合材料在382℃时WRP质量损失速率最大,达到 $11.5\% \cdot \text{min}^{-1}$;添加EP后,WRP/PP/EP复合材料在338~416℃之间的质量损失速率减小,EP用量为0.4份时WRP相质量损失速率最小,在383℃为 $10.0\% \cdot \text{min}^{-1}$,且最大质量损失速率出现的位置略微偏向高温,说明EP交联网络与WRP分子链缠结后提高了WRP的热稳定性,使得复合材料的质量损失速率减小;在416~500℃间,未加入EP的复合材料的质量损失速率最大为 $14.7\% \cdot \text{min}^{-1}$,加入EP后质量损失速率最大为 $17.5\% \cdot \text{min}^{-1}$,PP相的质量损失速率增大,并且最大质量损失速率出现的位置略微偏向低温,说明EP的加入使PP相的质量损失速率增大。

2.6 微观结构

EP用量对WRP/PP/EP复合材料微观结构的影响如图6所示。

从图6可以看出:未加入EP的复合材料断面孔洞明显,说明WRP和PP的相容性较差,界面结合力弱;随着EP用量的增大,断面的孔洞逐渐减少,断



放大3 000倍。

图6 EP用量对WRP/PP/EP复合材料微观结构的影响

面变得平滑,相界面变得较为模糊,可以明显看到WRP中穿插着EP,说明WRP分子链与EP交联网络形成互穿网络结构,复合材料的界面相容性有所提高;加入0.3份EP的复合材料断面孔洞最少,断面最为平整,界面的相容性最好。

2.7 反应机理

EP形成交联网络的反应机理如图7所示。TETA含有伯胺和仲胺,含有活泼氢原子的伯胺和仲胺与EP中的环氧基作用,使环氧基开环生成羟基,生成的羟基再和环氧基起醚化反应,最后生成

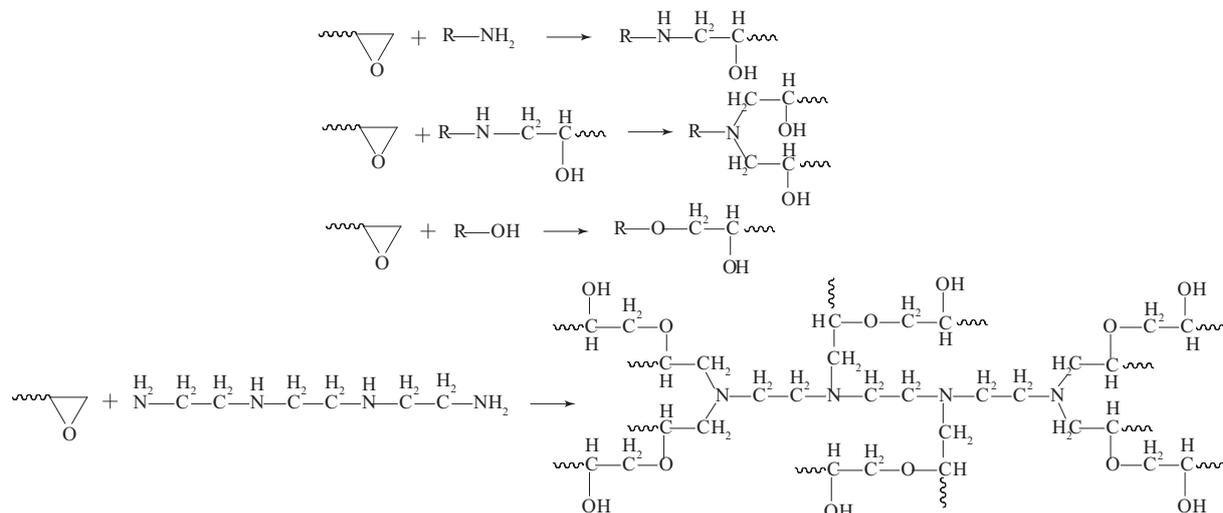


图7 EP形成交联网络的反应机理

三维网状结构。同时,EP在交联过程中与WRP分子链互相缠结,形成了互穿网络结构。

3 结论

(1) EP的交联网络与WRP分子链形成互穿网络结构,增大了WRP/PP/EP复合材料的交联程度。

(2) 随着EP用量的增大,WRP/PP/EP复合材料的拉伸强度和拉断伸率先增大后减小,在EP用量为0.3份时拉伸强度和拉断裂伸长率最佳;熔体流动速率降低。

(3) 随着EP用量的增大,WRP/PP/EP复合材料的凝胶质量分数增大。

(4) 添加EP使WRP相的 T_g 逐渐向高温方向移动,WRP相与PP相的 T_g 相互接近,EP用量为0.3份时两相的 ΔT_g 最小,相容性提高。

(5) 添加EP使WRP/PP/EP复合材料中WRP相的热质量损失速率减小,PP相的热质量损失速率增大。

(6) 添加EP后,WRP/PP/EP复合材料的孔洞数量减少,断面变得平滑,EP用量为0.3份时WRP相与PP相的相容性最好。

参考文献:

- [1] 孟彩云,鲁萍,毛利民,等.微波脱硫废胶粉/天然橡胶共混弹性体的制备与性能[J].合成橡胶工业,2010,33(5):366-369.
- [2] Motoyuki Sugano, Taku Tamaru, Katsumi Hirano, et al. Additive Effect of Tyre Constituents on the Hydrogenolyses of Coal Liquefaction Residue[J]. Fuel, 2005, 84(17): 2248-2255.
- [3] Ismail H, Nordin R, Noor A M. Cure Characteristics, Tensile Properties and Swelling Behaviour of Recycled Rubber Powder Filled Natural Rubber Compounds[J]. Polymer Testing, 2002, 21(5): 565-569.
- [4] Kim J I, Ryu S H, Chang Y W. Mechanical and Dynamic Mechanical Properties of Waste Rubber Powder/HDPE Composite[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2000, 77(12): 2595-2602.
- [5] Colom X, Cañavate J, Carrillo F, et al. Effect of the Particle Size and Acid Pretreatments on Compatibility and Properties of Recycled HDPE Plastic Bottles Filled with Ground Tyre Powder[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2009, 112(4): 1882-1890.
- [6] 王彦,董月,夏琳,等.胶粉的制备和改性方法及应用研究进展[J].橡胶科技,2017,15(7):12-16.
- [7] 张宁,戴伟民,许昆鹏,等.废旧轮胎胶粉/PP共混材料的研究[J].中国塑料,2008,22(12):88-91.
- [8] 龚兆红,余若冰,郭卫红,等.改性胶粉/天然橡胶共混体系结构与性能的研究[J].橡胶工业,2017,64(8):471-475.

收稿日期:2019-01-17

Study on Structure and Properties of Waste Rubber Powder/ Epoxy Polypropylene/Composites

ZHOU Hanlin, TAO Guoliang, XIA Yanping, GENG Haoran

(Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: The waste tread rubber powder (WRP)/polypropylene (PP)/epoxy resin (EP) composite was prepared, and the effect of EP content on the structure and properties of the composites was studied. The results showed that, the crosslinking network of EP and WRP molecular chains formed an interpenetrating network structure, which enhanced the crosslinking degree of WRP/PP/EP composites. The tensile strength and elongation at break of WRP/PP/EP composites first increased and then decreased with the increase of EP content, and the optimum EP content was 0.3 phr. The melt flow rate decreased and the gel mass fraction of the composites increased with the increase of EP content. After adding EP, the glass transition temperatures of WRP and PP gradually approached close to each other, and the compatibility between them was improved. The thermal mass loss rate of WRP phase decreased while that of PP phase increased after adding EP, the cross section of the composites became smooth, the number of voids was reduced, the interfacial compatibility was improved. When EP content was 0.3 phr, the compatibility of WRP phase and PP phase was the best.

Key words: waste rubber powder; polypropylene; epoxy resin; composite; interpenetrating network structure; tensile property

瓦克扩大在中国的有机硅弹性体产能 2019年6月10日,瓦克化学集团(以下简称瓦克)在中国张家港生产基地新建的有机硅弹性体生产线正式启动。该生产线扩建项目斥资数千万欧元,年产能将达数千吨,可生产高质量的高温硫化硅橡胶(HCR)产品系列,彰显了瓦克对中国市场的重视以及在硅橡胶行业的技术领先地位。

瓦克大中华区总裁林博(Paul Lindblad)在扩建工厂的开业典礼上表示,“有机硅弹性体扩建工厂的落成不仅是瓦克在拓展中国业务道路上的又一重要里程碑,同时也展现了我们进一步开拓并服务于中国及亚洲市场的坚定决心。我们将凭借新的生产线大幅提高硅橡胶产能,从而为客户以及合作伙伴提供更强有力的支持,帮助他们在当今这个瞬息万变且日益复杂的市场环境中应对挑战、把握机遇。”此次有机硅弹性体工厂的扩建是瓦克持续投资中国生产设施的又一个有力例证。

瓦克工程有机硅业务单元副总裁Christian Gimber则特别强调了市场对于特种有机硅产品和高质量硅橡胶日益增长的需求。他表示,目前HCR的应用非常广泛,预计仍将保持增长态势。在过去的数十年中,市场尤其是中国市场对于固

体有机硅弹性体的需求增长非常迅猛。如今中国已成为全球最大的有机硅弹性体单体市场。

新生产线位于一栋新建成的占地约2 000 m²的综合楼中,配备了目前世界上同行业中最大的混炼设备,其混合与筛选设备以及先进的废物处理工艺在生产效率和可持续发展方面也位居行业领先地位。瓦克凭借新生产线将大幅提高HCR的全球产能,并显著缩短针对本地区客户的交货期,提升市场响应速度,并从整体上优化客户体验。

瓦克早在1993年就在大中华区设立分公司,即便在大中华区积极开展业务活动,目前在中国的主要经济区设立了7个销售代表处、2个技术中心和3个生产基地。瓦克在张家港和南京的两个生产基地主要生产有机硅和聚合物产品,是国内同行业规模最大的生产厂。2018年,瓦克大中华区(包括台湾地区)实现了超过10亿欧元的销售额。

瓦克在有机硅弹性体领域拥有将近67年的丰富经验,生产的硅橡胶产品约有1 000种。HCR在超过100 °C的温度下完成交联,由此得到的有机硅弹性体拥有出色的耐高温性和极高的弹性。HCR产品系列被广泛用于汽车、医疗、电子和电气等行业。

(本刊编辑部 冯涛)