

原材料·配方

# 废旧胶粉/聚丙烯共混物的制备及性能研究

邹亮,陶国良\*,夏艳平

(常州大学材料科学与工程学院,江苏常州 213164)

**摘要:** 熔融接枝法制得的马来酸酐接枝聚丙烯5076(MAH-g-5076)可改善聚丙烯与废旧胶粉的界面相容性,高熔体质量流动速率聚丙烯MF650Y可改善废旧胶粉/聚丙烯共混物的流动性能,利用双螺杆挤出机挤出制得高性能、易加工的废旧胶粉/聚丙烯共混物,研究MF650Y用量对共混物性能的影响。结果表明:随着MF650Y用量(MF650Y和MAH-g-5076用量共30份)的增大,共混物的拉伸强度先增大后减小,在MF650Y用量为5~10份范围内达到最大值,拉伸伸长率呈现震荡减小趋势,熔体质量流动速率增大;随着角频率的增大,共混物的复数粘度( $\eta^*$ )减小,储能模量( $G'$ )和损耗模量趋于增大,当MF650Y用量为5份时,共混物的 $\eta^*$ 和 $G'$ 最大;MF650Y用量为10份时有助于保护C=C键及抑制交联反应,此时聚丙烯与废旧胶粉相容性较好,两相界面结合能力较强,共混物无明显孔洞。

**关键词:** 废旧胶粉;聚丙烯;共混物;相容性;流动性;复数粘度;储能模量

**中图分类号:** TQ333.99;TQ325.1<sup>+</sup>4

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1000-890X(2021)03-0185-06

**DOI:** 10.12136/j.issn.1000-890X.2021.03.0185



OSID开放科学标识码  
(扫码与作者交流)

汽车行业的发展,导致了大量废旧轮胎的产生。废旧轮胎具有强耐热和高强力,作为工业有害废弃物,其严重污染环境,并影响人体健康<sup>[1-5]</sup>。将废旧轮胎制成废旧胶粉是我国废旧轮胎主要利用方式之一<sup>[6-10]</sup>。聚丙烯具有较好的力学性能、化学稳定性和加工性能,将废旧胶粉和聚丙烯通过双螺杆挤出机挤出制备热塑性弹性体,可以实现废旧胶粉的绿色回收和高值化利用<sup>[11-12]</sup>。

张宁等<sup>[13]</sup>研究了不同含量的废旧胶粉/聚丙烯共混物的力学性能,结果表明加入未经处理的胶粉时,共混物的拉伸性能和拉伸伸长率随胶粉用量的增大而减小。李培军等<sup>[14]</sup>研究了原位增容对废旧胶粉/聚丙烯共混物力学性能、流变性能和结晶性能的影响,结果表明原位增容可以明显改善共混物的力学性能,降低聚丙烯的结晶度,对共混物的流变性能没有影响。周翰林等<sup>[15]</sup>研究了环氧树脂用量对废旧胶粉/聚丙烯/环氧树脂复合材料结构与性能的影响,结果表明环氧树脂的交联网络与废

旧胶粉分子链形成了互穿网络结构,增大了复合材料的交联程度。但这些研究难以满足对聚丙烯/废旧胶粉共混物力学性能和流动性能较高的要求。

本工作对聚丙烯进行熔融接枝改性,改善聚丙烯与废旧胶粉的相容性,并以高熔体质量流动速率聚丙烯来改善共混物的流动性能,以期获得高性能、易加工的废旧胶粉/聚丙烯共混物。

## 1 实验

### 1.1 原材料

废旧胶粉,粒径为250  $\mu\text{m}$ ,南通回力橡胶有限公司产品。聚丙烯,牌号5076(简称5076);聚丙烯(粉),牌号MF650Y(简称MF650Y),苏州金满诚塑业科技有限公司产品。过氧化二异丙苯(DCP),工业级;硅烷偶联剂KH-550,化学纯;聚乙烯蜡,分析纯,国药集团化学试剂有限公司产品;马来酸酐(MAH),工业级,山东淄博三瑞工贸有限公司产品。

**作者简介:** 邹亮(1996—),男,江苏南通人,常州大学在读硕士研究生,主要从事聚合物加工及改性的研究。

\*通信联系人(taogl@cczu.edu.cn)

**引用本文:** 邹亮,陶国良,夏艳平. 废旧胶粉/聚丙烯共混物的制备及性能研究[J]. 橡胶工业, 2021, 68(3): 185-190.

**Citation:** ZOU Liang, TAO Guoliang, XIA Yanping. Preparation and properties of waste rubber powder/polypropylene blends[J]. China Rubber Industry, 2021, 68(3): 185-190.

## 1.2 试验配方

试验配方如表1所示。

表1 试验配方  
Tab.1 Experimental formulas

组 分	配方编号				
	1 <sup>#</sup>	2 <sup>#</sup>	3 <sup>#</sup>	4 <sup>#</sup>	5 <sup>#</sup>
MAH接枝5076 (MAH-g-5076)	30	25	20	15	0
MF650Y	0	5	10	15	30

注: 废旧胶粉用量为70份, 硅烷偶联剂KH-550用量为MF650Y用量的5%, 聚乙烯蜡用量为1份。

## 1.3 主要设备和仪器

SHJ-36型双螺杆挤出机, 长径比60/1, 南京杰恩特机电有限公司产品; 101-2型高速混合机, 上海实验仪器厂有限公司产品; XLB-D350×350×2型平板硫化机, 常州第一橡胶机械厂产品; WDT-5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; Physical MCR301型旋转流变仪, 奥地利Anton Paar有限公司产品; Avatar370型傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 仪, 美国Nicolet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

### 1.4.1 MAH-g-5076的制备

将占5076质量分数0.003的引发剂DCP和占5076质量分数0.012的MAH单体加入到5076中, 再将混合物加入高速混合机中混合3 min, 然后将其加入到双螺杆挤出机中挤出造粒, 得到MAH-g-5076。

### 1.4.2 共混物的制备

将硅烷偶联剂KH-550加入到废旧胶粉、MAH-g-5076、MF650Y和润滑剂聚乙烯蜡的混合物中, 置于高速混合机中共混5 min, 取出共混物, 加入到双螺杆挤出机中挤出造粒。

将共混物置于平板硫化机上于170 °C下预热3 min, 再热压5 min, 最后冷压30 s, 制得废旧胶粉/聚丙烯共混物。

## 1.5 测试分析

### 1.5.1 拉伸性能

共混物的拉伸强度和拉断伸长率采用电子万能试验机按照GB/T 528—2009《硫化橡胶或热塑

性橡胶 拉伸应力应变性能的测定》进行测试, 试样为哑铃形, 厚度 (2±0.2) mm, 试验宽度 (4±0.2) mm, 拉伸速率 50 mm·min<sup>-1</sup>。

### 1.5.2 熔体质量流动速率

熔体质量流动速率采用熔体流动速率仪按照GB/T 3682.1—2018《塑料 热塑性塑料熔体质量流动速率(MFR)和熔体体积流动速率(MVR)的测定 第1部分: 标准方法》进行测试, 温度 230 °C, 负荷 2.16 kg, 每个试样测试8次后取平均值。

### 1.5.3 流变性能

流变性能采用旋转流变仪进行测试, 氮气气氛, 平板直径 25 mm, 平板间距 1 mm, 温度 180 °C, 角频率 0.1~100 rad·s<sup>-1</sup>。

### 1.5.4 FTIR分析

共混物放入索氏抽提器中, 以丙酮为溶剂抽提24 h, 烘干后再用二甲苯抽提24 h, 将溶胶涂敷于溴化钾片上, 蒸发溶剂后采用FTIR仪进行FTIR测试。

### 1.5.5 SEM分析

采用液氮脆断处理试样, 断裂试样放入索氏抽提器中, 以二甲苯为溶剂抽提24 h, 烘干后对试样断面进行喷金处理, 采用SEM观察断面形貌。

## 2 结果与讨论

### 2.1 拉伸性能

MF650Y用量对废旧胶粉/聚丙烯共混物拉伸强度和拉断伸长率的影响如图1所示。

从图1可以看出, 废旧胶粉/聚丙烯共混物的拉伸强度随着MF650Y用量的增大先增大后减小, 当MF650Y用量在5~10份范围内拉伸强度达到最大值11.63 MPa。试验结果表明, 高熔体质量流动速率聚丙烯MF650Y通过增容作用提高了共混物的强度, 一方面, 由于MF650Y的相对分子质量和粘度较小的特点, 加入少量的MF650Y可以增大胶粉与聚丙烯间的结合力; 另一方面, 由于硅烷偶联剂KH-550的作用, MF650Y表面具有一定的极性, 与接枝聚丙烯协同作用能够增强与废旧胶粉间的作用力, 进一步增大共混物的拉伸强度。但是MF650Y用量过大会导致共混物的拉伸强度降

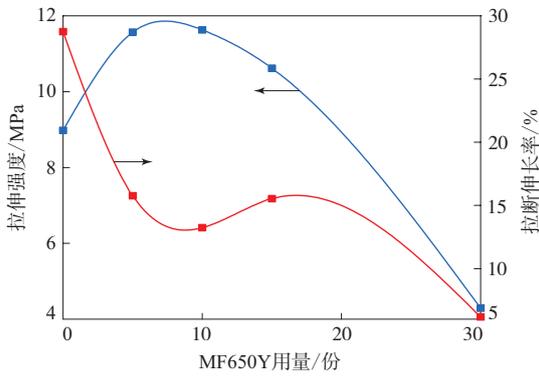


图1 MF650Y用量对废旧胶粉/聚丙烯共混物拉伸强度和拉断伸长率的影响

Fig.1 Effect of MF650Y addition level on tensile strength and elongation at break of waste rubber powder/polypropylene blends

低,这主要是由于MF650Y强度性能较差的缘故。

从图1还可以看出,共混物的拉断伸长率随着MF650Y用量的增大呈现震荡减小趋势,这主要是由于废旧胶粉与低相对分子质量的聚丙烯相互缠结,导致废旧胶粉橡胶分子链运动受到限制,橡胶分子链柔性下降,共混物的拉断伸长率下降。

### 2.2 熔体质量流动速率

MF650Y用量对废旧胶粉/聚丙烯共混物熔体质量流动速率的影响如图2所示。

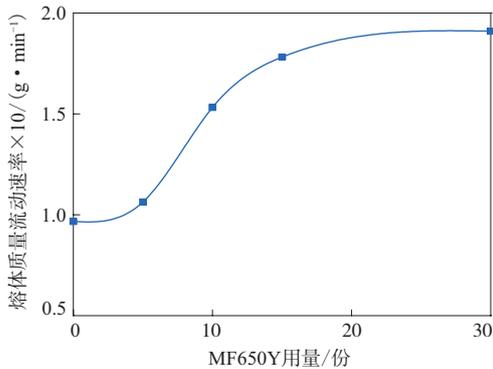


图2 MF650Y用量对废旧胶粉/聚丙烯共混物熔体质量流动速率的影响

Fig.2 Effect of MF650Y addition level on melt mass flow rate of waste rubber powder/polypropylene blends

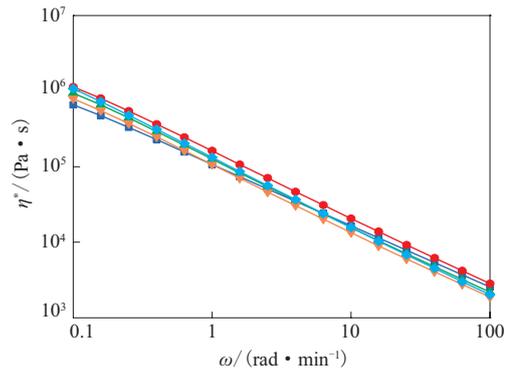
从图2可以看出,废旧胶粉/聚丙烯共混物的熔体质量流动速率随着MF650Y用量的增大而增大。一方面由于高熔体质量流动速率聚丙烯MF650Y本身的材料特性,带动共混物整体流动性能提高;另一方面,高熔体质量流动速率聚丙烯MF650Y与废旧胶粉间的内摩擦力大大减小,从而

提高了共混物两相的相容性。

### 2.3 流变性能

MF650Y用量对废旧胶粉/聚丙烯共混物复合粘度( $\eta^*$ )-角频率( $\omega$ )、储能模量( $G'$ )- $\omega$ 和损耗模量( $G''$ )- $\omega$ 曲线的影响分别如图3,4和5所示。

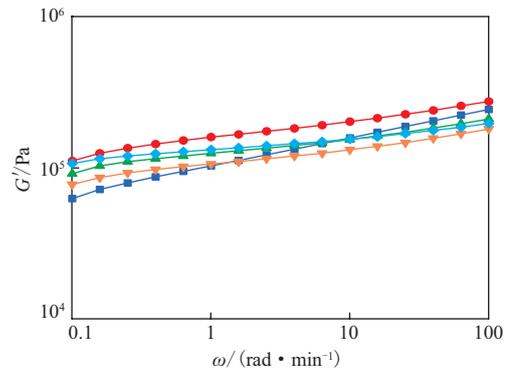
从图3还可以看出: $\omega$ 较小时,与添加MF650Y的废旧胶粉/聚丙烯共混物相比,未添加MF650Y的废旧胶粉/聚丙烯共混物的 $\eta^*$ 较小,这是因为一开始大分子链的缠结速度远远大于解缠速度;随着 $\omega$ 的增大,塑性流动时共混物分子间作用力增大,流动性能下降;当 $\omega$ 较大时,MF650Y用量为30份的共混物的 $\eta^*$ 较小。



MF650Y用量/份: ■—0; ●—5; ▲—10; ▼—15; ◆—30。

图3 MF650Y用量对废旧胶粉/聚丙烯共混物 $\eta^*$ - $\omega$ 曲线的影响

Fig.3 Effect of MF650Y addition level on  $\eta^*$ - $\omega$  curves of waste rubber powder/polypropylene blends



注同图3。

图4 MF650Y用量对废旧胶粉/聚丙烯共混物 $G'$ - $\omega$ 曲线的影响

Fig.4 Effect of MF650Y addition level on  $G'$ - $\omega$  curves of waste rubber powder/polypropylene blends

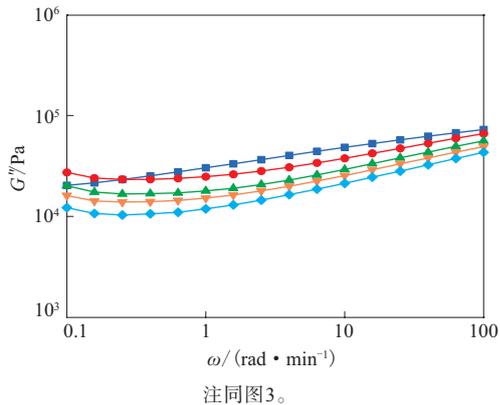


图5 MF650Y用量对废旧胶粉/聚丙烯共混物  $G'$ - $\omega$  曲线的影响

Fig. 5 Effect of MF650Y addition level on  $G'$ - $\omega$  curves of waste rubber powder/polypropylene blends

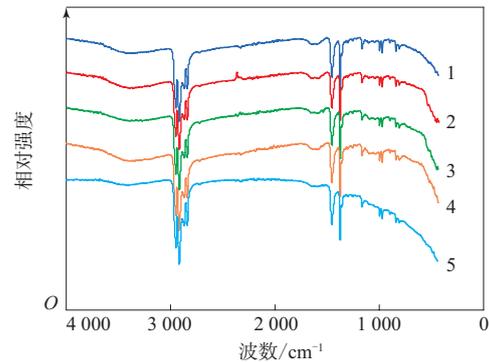
从图4和5可以看出,随着 $\omega$ 的增大,废旧胶粉/聚丙烯共混物的 $G'$ 呈现出先增大后小幅减小然后持续增大的趋势或者持续小幅增大的趋势, $G''$ 则先减小后增大,总体而言, $G'$ 和 $G''$ 趋于增大。这是由于在小 $\omega$ 的剪切作用下,材料的大分子链段松弛时间较短,大分子形变幅度大于剪切应力变化幅度,因而共混物弹性好, $G'$ 和 $G''$ 小;在大 $\omega$ 的剪切作用下,材料的大分子链段松弛时间较长,大分子形变幅度远远小于剪切应力变化幅度,因而共混物弹性变差, $G'$ 和 $G''$ 大;此外 $G'$ 增长趋势明显小于 $G''$ ,说明共混物弹性总体较差。

从图4还可以看出,当 $\omega$ 较小时,添加高熔体质量流动速率聚丙烯MF650Y后共混物的 $G'$ 增大,说明发生形变所需要的力增大,当MF650Y用量为5份时,共混物的 $G'$ 最大,这与拉伸强度基本对应。

## 2.4 FTIR分析

MF650Y用量对废旧胶粉/聚丙烯共混物FTIR谱的影响如图6所示。

从图6可以看出,2 838,2 866,2 916和2 949  $\text{cm}^{-1}$ 处为C—H键的伸缩振动峰,1 540,1 590和1 652  $\text{cm}^{-1}$ 处为C=C键的伸缩振动峰,1 166,1 375和1 451  $\text{cm}^{-1}$ 处为C—H键的面内弯曲振动峰,972和997  $\text{cm}^{-1}$ 处为C—H键的面外弯曲振动峰,以上均为聚丙烯的特征吸收峰。曲线1,2,3和4在1 790和1 850  $\text{cm}^{-1}$ 处出现了小的吸收峰,属于MAH两个共轭羰基的红外吸收峰,表明MAH接枝



MF650Y用量/份:1—0;2—5;3—10;4—15;5—30。

图6 MF650Y用量对废旧胶粉/聚丙烯共混物 FTIR谱的影响

Fig. 6 Effect of MF650Y addition level on FTIR of waste rubber powder/polypropylene blends

到聚丙烯上,曲线5与曲线1,2,3,4相比,在1 590和1 652  $\text{cm}^{-1}$ 处C=C键吸收峰强度略有减弱,在1 044~1 100  $\text{cm}^{-1}$ 处S=O键伸缩振动峰强度明显减弱,说明MF650Y用量为30份时,虽然有明显促进热力学脱硫反应,但可能会产生交联。曲线2,3,4,5与曲线1相比,在1 540  $\text{cm}^{-1}$ 处出现了1个新吸收峰,即为MF650Y的C=C键的特征峰。曲线3与曲线2和4相比,在1 540  $\text{cm}^{-1}$ 处C=C键的吸收峰明显增强,说明MF650Y用量为10份时,有助于保护C=C键及抑制交联反应。

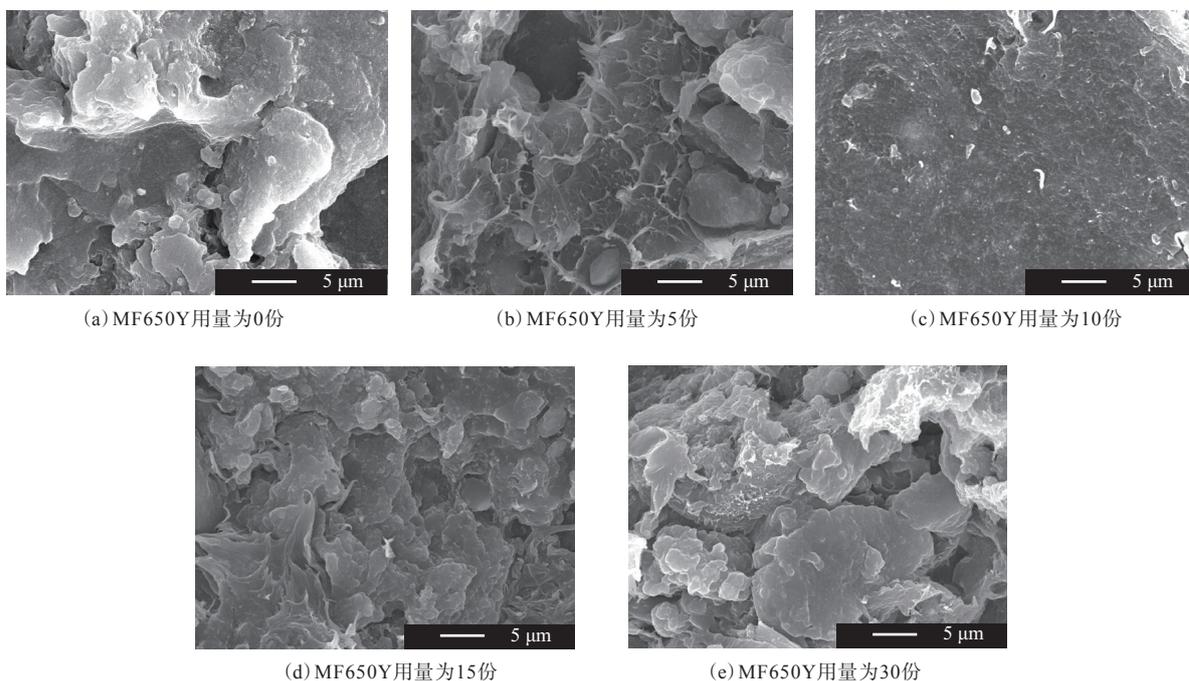
## 2.5 SEM分析

MF650Y用量对废旧胶粉/聚丙烯共混物断面形貌的影响如图7所示。

从图7可以看出:未加入MF650Y的废旧胶粉/聚丙烯共混物断面粗糙,出现孔洞,说明废旧胶粉与MAH-g-5076结合力较弱,相容性较差;当MF650Y用量为10份时,共混物的断面光滑,孔洞较小;当MF650Y用量为30份时,共混物断面出现明显的孔洞,这是由于无接枝聚丙烯MAH-g-5076,废旧胶粉与纯聚丙烯MF650Y两者并无相容性,直接共混效果较差;当MF650Y用量为10份时,废旧胶粉和聚丙烯相容性较好,两相界面结合能力较强,共混物断面无明显孔洞。

## 3 结论

(1) 将熔融接枝法制备的MAH-g-5076与MF650Y和废旧胶粉等混合,通过双螺杆挤出机挤



(a) MF650Y用量为0份

(b) MF650Y用量为5份

(c) MF650Y用量为10份

(d) MF650Y用量为15份

(e) MF650Y用量为30份

图7 MF650Y用量对废旧胶粉/聚丙烯共混物断面形貌的影响

Fig. 7 Effect of MF650Y addition level on section morphologies of waste rubber powder/polypropylene blends

出,制得高性能废旧胶粉/聚丙烯共混物。

(2) 随着MF650Y用量的增大,废旧胶粉/聚丙烯共混物的拉伸强度先增大后减小,拉断伸长率逐渐减小,熔体质量流动速率逐渐增大。当MF650Y用量为5~10份时,共混物的拉伸强度达到最大值11.63 MPa。

(3) 随着 $\omega$ 的增大,废旧胶粉/聚丙烯共混物的 $\eta^*$ 减小, $G'$ 和 $G''$ 总体趋于增大。当MF650Y用量为5份时,共混物的 $\eta^*$ 和 $G'$ 最大。

(4) FTIR分析表明,当MF650Y用量为10份时,有助于保护C=C键和抑制交联反应。

(5) SEM分析表明,当MF650Y用量为10份时,聚丙烯与废旧胶粉相容性较好,两相界面结合能力较强,共混物无明显孔洞。

#### 参考文献:

- [1] 徐阳阳,霍平. 废旧轮胎的回收处理及利用[J]. 广州化工,2020,48(2):27-29,58.  
XU Y Y, HUO P. Recycling and utilization of waste tires[J]. Guangzhou Chemical Industry,2020,48(2):27-29,58.
- [2] 张震,连永祥. 我国废橡胶利用现状和发展趋势浅谈[J]. 科技风,2015(5):101.

ZHANG Z, LIAN Y X. Discussion on the current situation and development trend of waste rubber utilization in my country[J]. Technology Wind,2015(5):101.

- [3] 林景奋,戴熠,黄晓武,等. 废旧轮胎处理及资源化现状研究[J]. 工业安全与环保,2019,45(9):84-87.  
LIN J F, DAI Y, HUANG X W, et al. The status of waste tire treatment and resource utilization[J]. Industrial Safety and Environmental Protection,2019,45(9):84-87.
- [4] 马立成,韩理理,王贝贝,等. 废旧轮胎裂解炭黑在载重轮胎胎侧胶中的应用[J]. 轮胎工业,2020,40(11):666-679.  
MA L C, HAN L L, WANG B B, et al. Application of pyrolysis carbon black from waste tires in sidewall compound of truck and bus tires[J]. Tire Industry,2020,40(11):666-679.
- [5] 程贤甦,宋秋生,姚玉田. 废旧轮胎再生橡胶的氯化改性及其研究进展[J]. 橡胶科技,2020,18(5):245-249.  
CHENG X S, SONG Q S, YAO Y T. Advance in Chlorination of recycled rubber[J]. Rubber Technology,2020,18(5):245-249.
- [6] GODLEWSKA J. Recovery and recycling of waste tires in Poland[J]. Procedia Engineering,2017(182):229-234.
- [7] MOO-YOUNG H, SELASIE K, ZEROKA D, et al. Physical and chemical properties of recycled tire shreds for use in construction[J]. Journal of Environmental Engineer,2003,129(10):921-929.
- [8] CHOU L H, LU C K, CHANG J R, et al. Use of waste rubber as concrete additive[J]. Waste Management and Research,2007,25(1):68-76.

- [9] 李蓝轩,夏艳平,邹亮,等. 废旧胶粉/聚氨酯共混材料的制备及其性能研究[J]. 橡胶工业,2020,67(8):584-588.  
LI L X, XIA Y P, ZOU L, et al. Preparation and properties of WRP/TPU blend[J]. China Rubber Industry, 2020, 67(8):584-588.
- [10] 马斐,夏峥嵘,陈昌青,等. 改性废旧胶粉的表征及在热塑性弹性体中的应用[J]. 高分子材料科学与工程,2010,36(6):96-99.  
MA F, XIA Z R, CHEN C Q, et al. Characterization and application to thermoplastic of elastomer waste rubber powder modified[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2010, 36(6):96-99.
- [11] 李培军,赵鑫,毕薇娜,等. 共混参数对废旧胶粉/聚丙烯热塑性弹性体性能的影响[J]. 塑料工业,2016,46(2):104-107,140.  
LI P J, ZHAO X, BI W N, et al. Effect of blending parameters on properties of ground rubber powder/polypropylene thermoplastic elastomer[J]. China Plastic Industry, 2016, 46(2):104-107, 140.
- [12] 刘俊红,黄勇,陈善勇. 废橡胶粉改性及其在橡塑复合材料中的应用进展[J]. 云南化工,2012,39(3):29-34.  
LIU J H, HUANG Y, CHEN S Y. Progress of waste rubber powder modification and application in rubber and plastic composites[J]. Yunnan Chemical Industry, 2012, 39(3):29-34.
- [13] 张宁,戴伟民,许昆鹏,等. 废旧轮胎胶粉/PP复合材料的研究[J]. 中国塑料,2008,22(12):88-91.  
ZHANG N, DAI W M, XU K P, et al. Research on waste tire rubber powder/PP composite[J]. China Plastics, 2008, 22(12):88-91.
- [14] 李培军,赵鑫,赵树高,等. 原位增容对废旧胶粉/聚丙烯混合物性能的影响[J]. 现代塑料加工应用,2016,28(3):5-7.  
LI P J, ZHAO X, ZHAO S G, et al. Effect of in-situ compatibilization on properties of scrap rubber powder/polypropylene blends[J]. Modern Plastic Processing and Applications, 2016, 28(3):5-7.
- [15] 周翰林,陶国良,夏艳平,等. 废旧胶粉/聚丙烯/环氧树脂复合材料的结构和性能研究[J]. 橡胶工业,2019,66(7):499-504.  
ZHOU H L, TAO G L, XIA Y P, et al. Study on structure and properties of waste rubber powder/polypropylene/epoxy resin composites[J]. China Rubber Industry, 2019, 66(7):499-504.

收稿日期:2020-12-18

## Preparation and Properties of Waste Rubber Powder/Polypropylene Blends

ZOU Liang, TAO Guoliang, XIA Yanping

(Changzhou University, Changzhou 213164, China)

**Abstract:** The maleic anhydride grafted polypropylene 5076 (MAH-g-5076) which was prepared by melt grafting method could improve the interface compatibility between polypropylene and waste rubber powder, and polypropylene MF650Y which had a high melt mass flow rate could improve the flow properties of waste rubber powder/polypropylene blends. In this study, waste rubber powder/polypropylene blends with high-performance and good processing properties were prepared by twin-screw extruder extrusion, and the effect of the addition level of MF650Y on the properties of the blends was studied. The result showed that with the increase of the addition level of MF650Y (total addition level of MF650Y and MAH-g-5076 was 30 phr), the tensile strength of the blends increased first and then decreased, it reached the maximum value when the addition level of MF650Y was 5 ~ 10 phr, the elongation at break presented an oscillating decreasing trend, and the melt mass flow rate increased. As the angular frequency increased, the complex viscosity ( $\eta^*$ ) of the blends decreased, and the storage modulus ( $G'$ ) and loss modulus tended to increase. When the addition level of MF650Y was 5 phr, the  $\eta^*$  and  $G'$  of the blends were the largest. When the addition level of MF650Y was 10 phr, it effectively helped to protect the carbon-carbon double bond and inhibited the cross-linking reaction. At this time, the compatibility of polypropylene and waste rubber powder was better, the bonding ability of the two-phase interface was stronger, and there was no obvious hole in the blends.

**Key words:** waste rubber powder; polypropylene; blend; compatibility; flow property; complex viscosity; storage modulus