

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2013.01.001

胶粉增韧改性聚丙烯研究

孟 聪, 林瑞珍, 陈 磊

(湖南工业大学 包装与材料工程学院, 湖南 株洲 412007)

摘 要: 针对聚丙烯在生产应用中抗冲击性较差的问题, 以废旧胶粉对聚丙烯进行增韧改性。研究了不同含量、粒径的胶粉对胶粉/聚丙烯共混体系力学性能的影响。结果表明: 随着胶粉含量的增加, 混合体系的弯曲强度和拉伸强度呈下降趋势, 抗冲击强度呈现先逐步上升后逐渐下降的趋势, 且在胶粉的添加质量分数为 15% 时, 体系的抗冲击强度达到峰值; 不同粒径胶粉的添加, 对混合体系的影响趋势相同, 粒径过小或过大, 均不利于混合体系性能的提高; 当所选胶粉粒径为 80 目, 添加质量分数为 15% 时, 共混体系的综合性能最好。

关键词: 聚丙烯; 胶粉; 增韧改性; 弯曲强度; 拉伸强度; 抗冲击强度

中图分类号: TB332

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2013)01-0001-04

The Research of GRT Toughening PP

Meng Cong, Lin Ruizhen, Chen Lei

(School of Packaging and Material Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China)

Abstract: For the problem of the impact resistance in the application of PP (polypropylene), the ground rubber tire (GRT) is used for modification so that the PP could be toughened. The impacts on mechanical property GRT/PP blending with unequal contents and particle sizes of GRT are focused and reserched. The result shows that the flexural strength and tensile strength of the blending decreases, the izod notched impact strength of blending improves and then decreases while the izod notched impact strength reaches the peak when the amount of the added GRT is 15%. In addition, neither the overly large particle size nor the overly tiny particle size makes a good result. The blending is of the best overall performance when the particle size of GRT is 80 mesh and with the amount of the added GRT of 15%.

Key words: PP (polypropylene); GRT; toughening modification; flexural strength; tensile strength; izod notched impact strength

0 引言

随着汽车工业的迅猛发展, 废旧轮胎的数量每年以至少 10 亿条的速度迅速增长, 而废旧橡胶有“黑色污染”之称, 由此带来的环境污染和资源浪费问题日渐凸显^[1-2]。目前, 我国已成为世界上最大的橡胶制

品消费国和进口国, 同时也是世界上最大的废旧橡胶产生国^[3]。与此同时, 全球橡胶资源十分匮乏, 因此, 这些废旧橡胶又有“黑色黄金”之称, 尤其对我国而言更是如此。如何解决这些废旧橡胶引起的环境问题, 并将废旧橡胶资源变废为宝, 以解决目前橡胶资源短缺问题, 已经成为一个世界性的课题。国内外对

收稿日期: 2012-10-20

作者简介: 孟 聪 (1987-), 男, 山东东营人, 湖南工业大学硕士生, 主要研究方向为高分子材料改性,

E-mail: mengcong629@163.com

废旧橡胶的回收再利用都进行了大量研究^[4-11]。

聚丙烯 (polypropylene, PP) 具有密度小, 耐化学腐蚀性能及耐热性能较好, 强度、刚度、硬度较大, 价格低廉, 易于加工等优点, 与聚乙烯 (polyethylene, PE) 和聚氯乙烯 (polyvinylchloride, PVC) 并称世界三大通用塑料。但是, PP 因着色性、耐候性、低温脆性和收缩率较差, 极大地限制了其使用范围。针对 PP 的这些缺陷, 可采取各种方法, 提高其冲击韧性, 以扩大其应用领域。改性后的 PP 塑料, 应用领域得到较大扩展, 如可直接通过注塑的方法用以制作家电及汽车的零部件。本文利用胶粉对 PP 进行增韧改性, 一方面提高了 PP 的抗冲击性能, 另一方面可充分利用废旧橡胶资源, 减少资源浪费, 降低环境污染。

1 试验

1.1 原料

PP, T30S, 中国石油化工股份有限公司茂名分公司; 胶粉 (40, 80, 160 目), 武汉舍得利橡胶有限公司; 高密度聚乙烯 (high density polyethylene, HDPE), 5000S, 南宁索克丝商贸有限责任公司; 碳酸钙 (CaCO_3), 1250 目, 市售; 过氧化二异丙苯 (dicumyl peroxide, DCP), 纯度为 98%, 市售。

1.2 仪器与设备

高速混合机, SHR-10A 型, 常州迈步干燥设备有限公司生产; 同向平行双螺杆挤出造粒机, CTE-35 型, 南京永杰化工机械制造有限公司生产; 同向平行双螺杆注塑机, JPH218W 型, 宁波海天塑机集团有限公司生产; 高温干燥箱, 101-1-4-S 型, 吴江欧博电热设备有限公司生产; 万能拉力机, 4502 型, 美国 Instron 公司生产; 半自动冲击试验机, JB-300S 型, 济南华兴实验设备有限公司生产; 扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, SEM), S-3000N 型, 日本日立集团生产。

1.3 试验配方

本试验的配方见表 1。

表 1 试验配方

Table 1 The formula of the experiment

编号	PP	胶粉	HDPE	CaCO_3	DCP
1	75	5	10	10	0.03
2	70	10	10	10	0.03
3	65	15	10	10	0.03
4	60	20	10	10	0.03
5	55	25	10	10	0.03

1.4 材料制备

将上述试验配方中各组分按质量比称量后, 依

次加入高速混合机内混合 20 min, 使材料各组分在宏观上达到均相; 然后, 放入同向平行双螺杆挤出造粒机内挤出造粒, 加工温度依次为 160, 160, 165, 165, 170, 175, 175, 170, 170, 170, 170 $^{\circ}\text{C}$, 转速为 75 r/min。挤出造粒完成后, 放入高温干燥箱, 于 100 $^{\circ}\text{C}$ 条件下干燥 8 h。干燥完成后, 通过同向平行双螺杆注塑机制备样条, 试验温度依次为 205, 200, 200, 195, 190 $^{\circ}\text{C}$, 注射保压时间为 20~40 s, 注射压力为 100 MPa。将制好的样条在室温下放置 24 h 后, 用万能拉力机和半自动冲击试验机测试其力学性能, 并用扫描电子显微镜观察冲击试样断面。

1.5 性能测试

弯曲性能测试按 GB1042—79《塑料弯曲试验方法》进行, 测试速度为 2 mm/min; 拉伸性能测试按 GB/T1040—92《塑料拉伸性能试验方法》进行, 测试速度为 50 mm/min; 悬臂梁冲击强度测试按 GB1843—80《塑料悬臂梁冲击试验方法》进行, 试样尺寸大小为 12.7 mm × 63.5 mm × 4 mm。

取冲击试样的断面及相应脆断面, 使用扫描电子显微镜, 分别进行断口形貌分析及胶粉粒子内部分布情况观察。

2 结果与讨论

2.1 胶粉含量对体系力学性能的影响

胶粉添加质量分数对体系弯曲强度的影响见图 1, 对体系拉伸强度的影响见图 2。

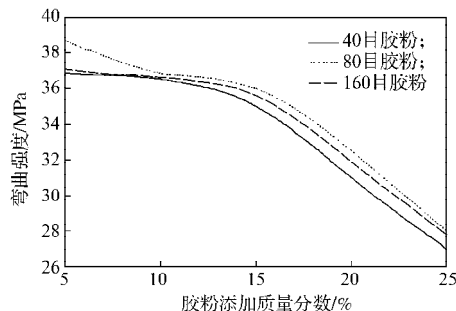


图 1 胶粉添加质量分数对体系弯曲强度的影响

Fig. 1 Impact of amount of GRT on flexural strength

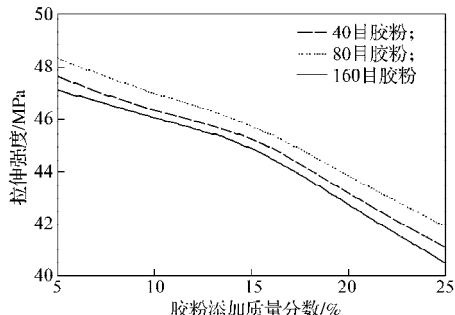


图 2 胶粉添加质量分数对体系拉伸强度的影响

Fig. 2 Impact of amount of GRT on tensile strength

由图 1~2 可以看出,随着胶粉含量的增加,复合材料体系的弯曲强度和拉伸强度逐渐下降,特别是在胶粉的添加质量分数为 15%~25% 时,随着胶粉添加质量分数的增加,体系弯曲强度和拉伸强度的下降趋势更加明显。由于胶粉是已经硫化粉碎过的废橡胶,本身具有因硫化交联而形成的空间网络结构,在对胶粉进行再加工时,胶粉不再熔融,造成胶粉粒子与体系中的树脂相容性差。胶粉粒子在加工过程中并没有与其他树脂融合,而是作为孤立相存在,和树脂的黏结力很小,界面强度不高。在进行拉伸和弯曲试验时,当材料受到外力作用时胶粉粒子不能有效地传递载荷,容易造成应力集中,从而造成树脂与胶粉粒子相结合的相处产生破坏,影响了复合材料的弯曲强度及拉伸强度;另外,胶粉的存在在一定程度上也降低了树脂对外力的分散能力,使树脂在受到载荷冲击时,不能形成有效的应力梯度场,同样导致了材料力学性能的下降。

图 3 为胶粉添加质量分数对体系抗冲击强度的影响。

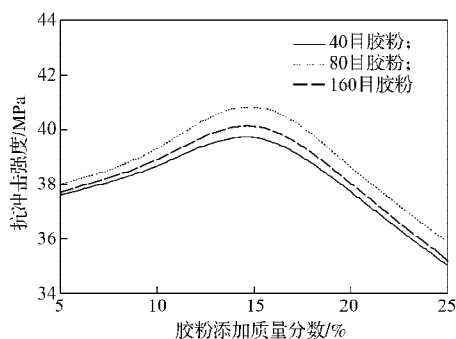


图 3 胶粉添加质量分数对体系抗冲击强度的影响

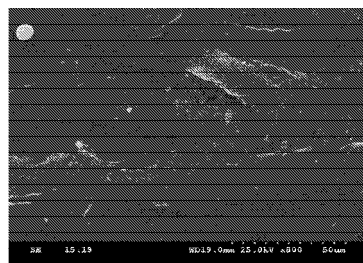
Fig. 3 Impact of amount of GRT on fized notched impact strength

由图 3 可以看出,当胶粉的添加质量分数为 5%~15% 时,随着胶粉含量的增加,复合材料体系的抗冲击强度逐渐增加,当胶粉的添加质量分数为 15% 时,体系的抗冲击强度达最大值;当胶粉的添加质量分数为 15%~25% 时,随着胶粉含量的增加,体系的抗冲击强度逐渐下降。胶粉作为弹性体对 PP 具有增韧作用。当胶粉的添加质量分数低于 15% 时,胶粉与树脂的复合材料在外力作用下,胶粉形成橡胶相,造成应力集中,从而引起剪切带和银纹,消耗了大量的能量,而剪切带能有效地终止银纹,防止其扩展为破坏性的银纹。要达到这些要求,胶粉粒子必须在橡胶混合相中占据一定的比例,在树脂体系中达到一定的体积。而对于此橡胶相,一般认为,胶粉的内层起扩充体积的作用,对复合材料韧性的直接影响不大,在复合材料中起主要作用的是橡胶相的外层。同时由于胶

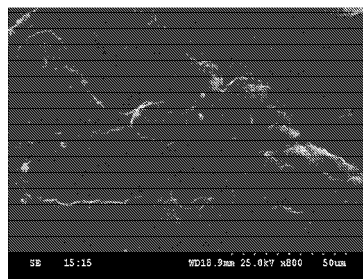
粉粒子刚度极小,不能承担应力,变形又大,造成了整个复合材料刚性和强度的损失,这也在一定程度上解释了混合材料拉伸强度和弯曲强度的下降。当混合材料中的胶粉添加质量分数过大时,胶粉粒子在混合相中的体积会超过树脂的可融合能力,由于胶粉粒子再加工时不能与树脂相熔融,随着胶粉粒子的增加,混合相中的孤立相成分大大增加,树脂对混合材料的黏结能力下降,在受到应力冲击时,混合物无法较好地集中承受应力,造成抗冲击强度下降。

2.2 胶粉粒径对体系的影响

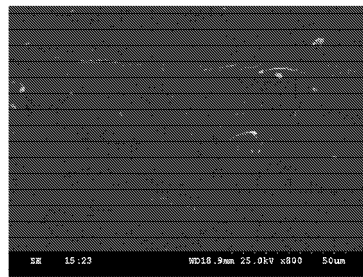
由图 1~3 可以看出,不同粒径的胶粉粒子加入混合体系后,混合体系力学性能改变的趋势相同,由此可知,胶粉粒子粒径对体系力学性能的改变趋势无关,但其对混合体系产生的具体效果各不相同。粒径为 40 目和 160 目的胶粉粒子在混合体系中的效果均低于 80 目胶粉所形成的混合体系。另外,当胶粉质量分数为 15% 时,用扫描电子显微镜对 3 种不同粒径混合材料的冲击试样脆断面进行观察,可以清晰地看到不同粒径的胶粉在混合体系中的分布情况,其分布如图 4 所示。



a) 40 目胶粉



b) 80 目胶粉



c) 160 目胶粉

图 4 不同粒径的胶粉在混合体系中的分布情况

Fig. 4 The distribution of GRT with different particle sizes in blending

胶粉粒子本身不具备流动性,当胶粉粒子粒径过大时,胶粉粒子与树脂接触的面积小,共混体系会产生较大的流动阻力,而胶粉作为孤立相在混合体系中所占比例较大。由图4可以看出,在3种粒径中,40目胶粉的断面相结构最为松散,见图4a,在试样的脆断面可以容易地发现存在较多孤立的胶粉粒子,因其体积较大且与树脂的相容性差,造成了混合体系中有较多的孤立相,从而造成胶粉分散不均匀;160目胶粉的断面相结构最为紧密,见图4c,当胶粉粒径较小时,其流动阻力大大减小,粒子可以更好地分散到混合体系中,同时由于胶粉粒子的粒径较小,使胶粉粒子作为弹性粒子的作用得不到较好地体现,混合体系体现出来的更多的是树脂本身的性能,因此,在受到应力作用时,无法充分体现出胶粉粒子对树脂的增韧作用;当胶粉粒子的粒径为80目时,其混合体系中胶粉粒子与树脂之间形成了均匀的混合相,没有明显的孤立相存在,见图4b,同时由于树脂在加工时熔融,将胶粉粒子较好地连接在一起,形成了均匀的层状结构,在受到外力冲击时,胶粉的增韧作用得到了较好地体现,使混合体系强度得以增强。

3 结论

1)随着胶粉含量的增加,混合体系的拉伸强度和弯曲强度呈下降趋势,且当胶粉的添加质量分数超过15%时,下降趋势加快。

2)随着胶粉含量的增加,混合体系的抗冲击强度呈现先逐步上升后逐渐下降的趋势,在胶粉的添加质量分数为15%时,体系抗冲击强度达到峰值。

3)不同粒径胶粉的添加,对混合体系的影响趋势相同,粒径过小或过大,均不利于混合体系性能的提高。

4)胶粉增韧改性PP混合体系中,当所选胶粉粒径为80目,添加质量分数为15%时,共混体系的综合性能最好。

参考文献:

[1] 涂芳,薛娜.胶粉的生产应用现状及发展[J].中国资源综合利用,2006,24(4): 22-24.

- Tu Fang, Xue Na. Status and Development on Production and Application of Ground Rubber[J]. China Resources Comprehensive Utilization, 2006, 24(4): 22-24.
- [2] 陆王琳,金余其,池涌,等.废轮胎热解制油技术及油品应用前景[J].化工进展,2007,26(1): 13-17.
Lu Wanglin, Jin Yuqi, Chi Yong, et al. Waste Tire Pyrolysis and Application Prospect of Pyrolysis Oil[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2007, 26(1): 13-17.
- [3] 韩秀山,从慰然,张卫华.我国废旧橡胶利用[J].化工新型材料,2001,29(10): 17-19.
Han Xiushan, Cong Weiran, Zhang Weihua. Utilization of Scrap Rubber in China[J]. New Chemical Materials, 2001, 29(10): 17-19.
- [4] Adhikari B, De D, Maiti S. Reclamation and Recycling of Waste Rubber[J]. Progress in Polymer Science, 2000, 25: 909-948.
- [5] Williams K R. Rubber Reclamation[J]. Chemical Education Today, 2007, 84(2): 217-218.
- [6] Fang Y, Zhan M S, Wang Y. The Status of Recycling of Waste Rubber[J]. Materials and Design, 2001, 22: 123-127.
- [7] Hayashi K, Sumida A, Murayama T, et al. Method for Reclamation of Vulcanized Rubber: US, 4469817[P]. 1984-09-04.
- [8] Anderson E. Reclaiming of Vulcanized Rubber: US, 4544675[P]. 1985-10-01.
- [9] 李岩,张勇,张隐西.废橡胶的国内外利用研究现状[J].合成橡胶工业,2003,26(1): 59-61.
Li Yan, Zhang Yong, Zhang Yinxi. Status on Utilization of Waste Rubber[J]. China Synthetic Rubber Industry, 2003, 26(1): 59-61.
- [10] 卢珣,王学良,姜宏伟.一种废胶粉与聚苯乙烯共混材料的制备方法:中国,2009100407074[P]. 2011-04-27.
Lu Xun, Wang Xueliang, Jiang Hongwei. The Preparation Method of WRP Blending with Polystyrene: China, 2009100407074[P]. 2011-04-27.
- [11] 余琳,卢珣,王学良,等.胶粉/聚烯烃类热塑性硫化胶共混材料的研究[J].弹性体,2010,20(3): 34-40.
Yu Lin, Lu Xun, Wang Xueliang, et al. Study on Blending Materials Based on Ground Rubber Tire and Thermoplastic Vulcanizate[J]. China Elastomerics, 2010, 20(3): 34-40.

(责任编辑:徐海燕)