

改性剂对废胶粉/高密度聚乙烯热塑性弹性体性能的影响

赵艳芳^{1,2}, 刘丹¹, 林升博¹, 廖小雪¹

(1. 海南大学材料与化工学院, 海南 海口 570228; 2. 热带岛屿资源先进材料教育部重点实验室, 海南 海口 570228)

摘要: 研究废胶粉(WRP)改性剂对共混型WRP/高密度聚乙烯(HDPE)热塑性弹性体性能的影响。结果表明: 采用间苯二酚/六亚甲基四胺(质量比1/0.7)、偶联剂Si69和偶联剂KH-550改性WRP, 且质量分数分别为6%, 9%和6%时, 热塑性弹性体综合性能较好; 3种改性剂中间苯二酚/六亚甲基四胺的改性效果最佳。

关键词: 改性剂; 废胶粉; 高密度聚乙烯; 热塑性弹性体; 间苯二酚/六亚甲基四胺; 偶联剂Si69; 偶联剂KH-550

将废旧轮胎通过机械方式粉碎后得到的胶粉(WRP)主要成分为NR, SBR和BR。WRP可以用于道路沥青改性或用作橡胶或树脂填料或其它功能性助剂^[1]。其中, WRP与树脂共混制备热塑性弹性体是一个非常具有前景的课题。

WRP/树脂热塑性弹性体的研究始于20世纪80年代初, 基质树脂主要为聚丙烯和聚乙烯, 其次为聚氯乙烯和乙烯-乙酸乙烯共聚物等。研究^[2-6]表明: WRP/树脂质量比为60/40时, 热塑性弹性体性能较好; 进一步增大WRP/树脂质量比, 热塑性弹性体性能下降幅度较大, 实用价值不高; 树脂为高密度聚乙烯(HDPE)的热塑性弹性体性能较好。另外, 热塑性弹性体的动态硫化技术受到广泛关注, 动态硫化能使得橡胶微粒能更均匀地分散在树脂基质中, 使热塑性弹性体具有更好的橡塑综合性能。不过, 目前国内对改性WRP/HDPE热塑性弹性体性能的影响研究^[7-8]不多。

本工作采用间苯二酚/六亚甲基四胺、偶联剂Si69、偶联剂KH-550三种改性剂对WRP进行机械共混改性, 并用动态硫化方法制备共混型WRP/HDPE热塑性弹性体, 探讨改性剂种类和用量对WRP/HDPE热塑性弹性体性能的影响。

1 实验

1.1 原材料

WRP, 全废轮胎制造, 80目, 广州市花都区河宏橡胶材料厂产品; HDPE, 广东茂名石化乙烯工业公司产品; 过氧化物DCP, 广州化学试剂厂产品; 氯化聚乙烯(CPE), 牌号135, 江西星火化工厂产品; 其它配合剂均为橡胶工业常用配合剂。

1.2 主要设备与仪器

SK-160型开放式炼塑机, 无锡市第一橡胶塑料机械设备厂产品; JTC-752型开炼胶机, 呼和浩特新生联合机械制造有限公司; XLB-D3508型平板硫化机, 上海第一橡胶机械厂产品; XUF型厚度仪, 上海六菱仪器厂产品; J-25型冲片机, 承德试验机有限责任公司产品; LX-A型邵氏硬度计, 江都市明珠试验机厂产品; XL-50A型拉力试验机, 广州试验仪器厂产品。

1.3 配方

WRP, 65; HDPE, 35; 氧化锌, 5; 硬脂酸, 1.5; 过氧化物DCP, 1; 邻苯二甲酸二辛酯(DOP), 2; 硬脂酸锌, 1; 抗氧剂1010, 1; CPE, 5; WRP改性剂, 变品种、变用量。

1.4 试样制备

1.4.1 WRP混炼胶

将开炼机辊距调至最小, 加入WRP, 再加入氧

基金项目: 海南省教育厅高等学校科学研究项目(Hjkj2012-07); 海南省自然科学基金项目(513145)

化锌、硬脂酸和DOP,混炼均匀,5 min后加入过氧化物DCP,薄通10 min后下片。改性混炼时,WRP混合物过辊4 min,加入改性剂进行机械共混改性,再加入其它配合剂制成WRP混炼胶。

1.4.2 WRP/HDPE共混型热塑性弹性体

在炼塑机上熔融HDPE,加入抗氧剂1010、硬脂酸锌以及增容剂CPE,最后加入WRP混炼胶,混炼一定时间,再动态硫化一定时间后下片。共混物在平板硫化机中先预热10 min,热压2 min,然后冷压至室温,脱模,裁片。

1.5 性能测试

邵尔A型硬度按GB/T 531—2008测试,拉伸性能按GB/T 528—2009测试,撕裂强度按GB/T 529—2008测试。

2 结果与讨论

2.1 间苯二酚/六亚甲基四胺用量对热塑性弹性体性能的影响

间苯二酚/六亚甲基四胺(质量比1/0.7)用量对WRP/HDPE热塑性弹性体性能的影响如表1所示。

从表1可以看出:间苯二酚/六亚甲基四胺改性WRP后,热塑性弹性体的定伸应力、拉伸强度和撕

裂强度增大;随着间苯二酚/六亚甲基四胺用量增大,热塑性弹性体的定伸应力、拉伸强度、拉断伸长率和撕裂强度先增大后减小;当间苯二酚/六亚甲基四胺质量分数为6%时,热塑性弹性体的综合性能较好,定伸应力、拉伸强度、拉断伸长率和撕裂强度分别提高了23%,32%,107%和54%。

间苯二酚/六亚甲基四胺改性WRP的原理是:间苯二酚与六亚甲基四胺可缩合成酚醛树脂,而酚醛树脂与WRP形成互穿网络结构,在WRP表面形成活性层,提高WRP界面粘合力,增强WRP与其它聚合物的相容性,促使热塑性弹性体连续相与分散相相互扩散,产生共交联,使两相界面较好粘合,形成稳定的多相体系^[9]。

2.2 偶联剂Si69用量对热塑性弹性体性能的影响

偶联剂Si69用量对WRP/HDPE热塑性弹性体性能的影响如表2所示。

从表2可以看出:偶联剂Si69改性WRP后,热塑性弹性体的定伸应力、拉伸强度和撕裂强度增大;随着偶联剂Si69用量增大,热塑性弹性体的定伸应力、拉伸强度和撕裂强度呈先增大后减小趋势;偶联剂Si69质量分数为9%时,热塑性弹性体的综合性

表1 间苯二酚/六亚甲基四胺用量对WRP/HDPE热塑性弹性体性能的影响

项 目	间苯二酚/六亚甲基四胺质量分数/%				
	0	3	6	9	12
邵尔A型硬度/度	96	93	94	93	94
100%定伸应力/MPa	10.62	12.61	13.02	12.87	12.11
拉伸强度/MPa	11.63	14.52	15.39	13.27	12.50
拉断伸长率/%	135	210	280	150	130
拉断永久变形/%	58	72	66	44	50
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	50	60	77	56	54

表2 偶联剂Si69用量对WRP/HDPE热塑性弹性体性能的影响

项 目	偶联剂Si69质量分数/%				
	0	3	6	9	12
邵尔A型硬度/度	96	93	91	90	90
100%定伸应力/MPa	10.62	13.15	13.09	14.07	12.66
拉伸强度/MPa	11.63	13.33	13.42	15.77	13.14
拉断伸长率/%	135	120	140	180	130
拉断永久变形/%	58	36	42	68	40
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	50	60	64	68	59

能较好。

偶联剂改性WRP的原理是：硅烷偶联剂含无机和有机反应基团，具有润湿性和分散性，可有效提高WRP与HDPE的相容性，使混炼组分易分散，改善混炼操作性；偶联剂在WRP表面形成柔软的界面层，减小胶粉与树脂基体之间的应力集中，从而提

高热塑性弹性体韧性^[10-12]。

2.3 偶联剂KH-550用量对热塑性弹性体性能的影响

偶联剂KH-550用量对WRP/HDPE热塑性弹性体性能的影响如表3所示。

从表3可以看出：偶联剂KH-550改性WRP后，

表3 偶联剂KH-550用量对WRP/HDPE热塑性弹性体性能的影响

项 目	偶联剂KH-550质量分数/%				
	0	3	6	9	12
邵尔A型硬度/度	96	93	92	91	89
100%定伸应力/MPa	10.62	14.22	14.54	13.76	12.11
拉伸强度/MPa	11.63	14.55	16.21	15.53	13.27
拉断伸长率/%	135	120	270	210	150
拉断永久变形/%	58	40	72	70	60
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	50	66	69	67	61

热塑性弹性体的定伸应力、拉伸强度和撕裂强度增大；随着偶联剂KH-550用量增大，热塑性弹性体的定伸应力、拉伸强度、拉断伸长率和撕裂强度先增大后减小；偶联剂KH-550质量分数为6%时，热塑性弹性体的综合性能较好。

2.4 3种改性剂改性效果比较

3种改性剂用量最佳时的WRP/HDPE热塑性弹性体拉伸强度、拉断伸长率和撕裂强度对比如图1所示。

从图1可以得出，3种改性剂的热塑性弹性体拉

伸强度相当，3种改性剂的热塑性弹性体拉断伸长率和撕裂强度由小到大的顺序是偶联剂Si69、偶联剂KH550、间苯二酚/六亚甲基四胺。总的说来，改性剂采用间苯二酚/六亚甲基四胺的热塑性弹性体性能最好。

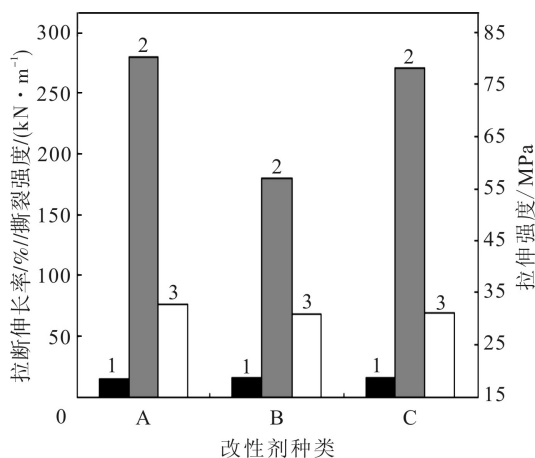
3 结论

(1) 改性剂间苯二酚/六亚甲基四胺（质量比1/0.7）、偶联剂Si69和偶联剂KH-550质量分数分别为6%、9%和6%时，共混型WRP/HDPE热塑性弹性体性能较好。

(2) 3种改性剂中间苯二酚/六亚甲基四胺的改性效果最佳。

参考文献：

- [1] 丘清华，贾德民. 废胶粉利用研究进展[J]. 橡胶工业，1997，44（11）：691-695.
- [2] 冯予星，田明，段先健，等. 聚氯乙烯/废胶粉热塑性弹性体的性能研究[J]. 合成橡胶工业，2002，25（4）：235-238.
- [3] Johnson L D. Thermoplastic Compositions Comaining Ground Vulcanized Rubber and Polyolefin Resin[P]. EP 0649871A2, 1995.
- [4] 金波，周翠微，陈必凤，等. 精细废轮胎胶粉增韧PVC复合材料[J]. 现代塑料加工应用，2004，16（6）：18-20.
- [5] 蒋涛，邹国享，程时远. 动态硫化法制备EPDM/PP/



A—间苯二酚/六亚甲基四胺（质量分数6%）；B—偶联剂Si69（质量分数9%）；C—偶联剂KH-550（质量分数6%）。

1—拉伸强度；2—拉断伸长率；3—撕裂强度。

图1 3种改性剂的WRP/HDPE热塑性弹性体性能比较

- WRP的初步研究[J]. 弹性体, 2003, 13(4): 28-31.
- [6] 冯予星, 王益庆, 童亚明, 等. 废胶粉/聚丙烯热塑性弹性体的界面增容研究[J]. 合成橡胶工业, 2003, 26(1): 32-36.
- [7] 瓮子良, 冯予星, 伍社毛, 等. 胶粉/高密度聚乙烯热塑性弹性体的性能研究. 橡胶工业, 2007, 54(3): 137-140.
- [8] 瓮子良, 冯予星, 伍社毛, 等. 废橡胶粉/高密度聚乙烯共混物的界面相容性. 合成橡胶工业, 2007, 30(1): 39-42.
- [9] 刘玉强, 殷晓玲. 胶粉的表面改性[J]. 弹性体, 2002, 12(3): 56-60.
- [10] 李志澄. 胶粉的活化与改性[J]. 橡胶工业, 1997, 44(10): 8-10.
- [11] 武卫莉. 硅烷偶联剂改性粉煤灰/胶粉的研究[J]. 有机硅材料, 2007, 21(2): 68-72.
- [12] 李宝智. 碳酸钙粉体表面改性应注意的问题及发展方向[J]. 中国粉体工业, 2006, (2): 3-5.

Influence of Modifier on the Properties of WRP/HDPE Thermoplastic Elastomer

Zhao Yanfang^{1,2}, Liu Dan¹, Lin Shengbo¹, Liao Xiaoxue¹

(1. College of Material and Chemical Engineering, Hainan University, Haikou 570228, China; 2. Key Laboratory of Ministry of Education for Advanced Materials in Tropical Island Resources, Haikou 570228, China)

Abstract: The influence of modifier on the properties of waste rubber powder (WRP) /high density polyethylene (HDPE) thermoplastic elastomer was investigated. The results showed that, the optimum addition levels of modifiers, i.e. resorcinol and hexamethylenetetramine complex (with the mass ratio of resorcinol to hexamethylenetetramine at 1/0.7), coupling agent Si69 and KH-550 in WRP, were 6%, 9% and 6%, respectively, and the modification effect of resorcinol and hexamethylenetetramine complex was the best.

Keywords: modifier; WRP; HDPE; thermoplastic elastomer; resorcinol/hexamethylenetetramine; coupling agent Si69; coupling agent KH-550

信息·资讯

我国对部分橡胶工业制成品不再实行出口检验

为贯彻落实国务院关于促进进出口稳增长、调结构的有关要求, 根据《中华人民共和国进出口商品检验法》及其实施条例有关规定, 2013年8月1日, 国家质检总局、海关总署联合发布公告(2013年第109号), 决定对《出入境检验检疫机构实施检验检疫的进出境商品目录》进行调

整, 对1507个海关商品编码项下的一般工业制成品不再实行出口商品检验。不再实行出口检验的橡胶工业制成品包括汽车轮胎、工程机械轮胎、摩托车和自行车轮胎、内胎、安全套等乳胶制品及橡塑鞋靴等。该公告自2013年8月15日起施行。

胡 浩