胶粉/低密度聚乙烯复合材料的性能研究

刘　丹，赵艳芳*，廖小雪，廖双泉
（海南大学，海南 海口　570228）

摘要：采用全轮胎废胶粉（WRP）/低密度聚乙烯（LDPE）（并用比65/35）制备橡塑复合材料。研究增容剂和交联体系对WRP/LDPE复合材料物理性能的影响。结果表明：乙烯–乙酸乙烯酯对WRP/LDPE复合材料的增容效果较好；交联体系采用过氧化二异丙苯且用量为1份时WRP/LDPE复合材料物理性能较好。

关键词：胶粉；低密度聚乙烯；复合材料；增容剂；交联体系

废旧橡胶造成的环境污染已成为世界难题，目前的解决方案主要分为两大类，一是废旧橡胶的回收利用；二是用热塑性弹性体代替橡胶制品，减少污染源[1]。随着汽车工业的发展，废旧轮胎产生量迅速增大，用废旧轮胎制备废胶粉（WRP）是将其重新利用的一个主要途径[2]。20世纪80年代以后，再生橡胶生产过程中的二次污染越来越受到重视，出于对环境保护和资源利用的考虑，用WRP取代再生橡胶成为我国废旧橡胶再利用的发展方向[3]。但WRP与塑料并用制备热塑性弹性体的研究在国内外报道并不多，这主要是因为WRP粒径（10～900 μm）较大，增大了制备高性能橡塑复合材料的难度[4]。

橡塑复合材料成本低、易加工，已引起了国内外的广泛关注[5]。橡塑复合材料的开发与应用为橡胶制品的生产开辟了新的原料来源[6]。祁运凤[7]研究了高密度聚乙烯（HDPE）、低密度聚乙烯（LDPE）、聚氯乙烯（PVC）和聚丙烯（PP）4种通用塑料与WRP共混制备的复合材料的性能。结果表明，WRP与HDPE共混制得的复合材料物理性能较好。冯予星等[4]研究了WRP/PP复合材料的界面增容性，翁子良等[8]研究了WRP/HDPE复合材料的界面相容性，李岩[9]研究了非极性乙烯–辛烯共聚物（POE）和极性乙烯–乙酸乙烯酯共聚物（EVA）对HDPE/WRP复合材料结构和性能的影响。动态硫化能使橡胶微粒更均匀地分散在塑料基质中，形成独特的形态，从而将硫化橡胶的常规特性与热塑性塑料良好的化学稳定性结合在一起，赋予复合材料优异的综合性能，还可以减小交联剂用量[10]。赖铭等[11]研究了WRP填充改性HDPE的增容性。结果表明，改性后的胶粉对复合材料界面活化有效，不同相容剂对复合材料性能的影响不同。鄢志兵等[12]研究发现反应增容能改善复合材料界面相容性，提高复合材料的物理性能。

本工作采用全轮胎WRP与LDPE为主要原料，通过动态硫化的方法制备橡塑复合材料，研究增容剂和交联体系对WRP/LDPE橡塑复合材料物理性能的影响。

1　实验

1.1　原材料

WRP，80目，广州市花都区河宏橡胶材料厂产品；LDPE，茂名石化乙烯工业公司产品；EVA，VA（乙酸乙烯）含量为5%，日本产品；环氧化天然橡胶（ENR），环氧化程度50%，华南热带作物产品加工设计研究所产品；氯化聚乙

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）。

* 通讯联系人

烯（CPE），牌号135，江西星火化工厂产品；氢化苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物（SEBS），邵尔A型硬度50度，美国科腾公司产品；其它均为橡胶工业常用原材料。

1.2 主要设备与仪器

SK-160型开炼机，无锡第一橡胶机械设备厂产品；JTC-752型开炼机，呼和浩特新生联合机械公司产品；XLB-D3508型平板硫化机，上海第一橡胶机械厂产品；XL-50A型拉力机，广州试验仪器厂产品。

1.3 配方

WRP，65；LDPE，35；氧化锌，5；硬脂酸锌，1；硬脂酸，1.5；防老剂D，1；邻苯二甲酸二辛酯（DOP），2；增容剂（变品种），7；交联体系（变品种），变量。

1.4 试样制备

1.4.1 WRP母炼胶制备

将JTC-752型开炼机辊距调至最小，在WRP中加入氧化锌、硬脂酸和DOP，混炼均匀5 min后加入交联体系助剂，薄通10 min后下片，制成WRP母炼胶。用ENR作增容剂时，需在常温下将其先与WRP混炼均匀。

1.4.2 WRP/LDPE复合材料制备

在150 ℃下将LDPE在SK-160型开炼机上熔融，然后加入防老剂D和硬脂酸锌，再加入WRP母炼胶，混炼8 min，动态硫化6 min后下片。在平板硫化机上硫化2 min（预热10 min，温度160 ℃），然后冷却至室温。

1.5 性能测试[13]

胶料物理性能测试按照相应国家标准进行。

2 结果与讨论

2.1 增容剂对WRP/LDPE复合材料物理性能的影响

复合材料中各相间的相互粘附作用取决于其相容性，而相容性是由聚合物和填料的化学结构决定的[14]。废橡胶粉碎后制得的WRP表面已氧化，与聚烯烃相容性不佳，因此WRP与聚烯烃两相之间的作用较弱，导致WRP/聚烯烃复合材料的形变-强度性能差[15]。为改善橡塑复合材料的物理性能，可向其中加入增容剂以增强其相互粘附作用，在两相界面形成化学键，这是提高不相容聚合物两相间相互作用的有效方法[16]。

SEBS，CPE，ENR和EVA 四种增容剂对WRP/LDPE复合材料物理性能的影响见表1（交联剂采用过氧化物DCP，用量为1份）。

从表1可以看出，加入增容剂后WRP/LDPE复合材料的物理性能都有不同程度的提高。在4种增容剂中，添加EVA的WRP/LDPE复合材料的100%定伸应力、拉伸强度、拉断伸长率、拉断永久变形和撕裂强度最大，SEBS和CPE其次，ENR最小。这主要是因为EVA是乙烯和乙酸乙烯的无规共聚物，由于在乙烯分子中引入了具有极性的乙酸基团形成短支链，其分子中既有极性基团又有非极性基团，极性基团可以与胶粉表面的反应性基团发生化学和物理作用，非极性基团可以进入非极性的LDPE的相区，起到类似表面活性剂的作用，通过界面上2种分子的互穿提高橡塑界面的粘合力，改善WRP/LDPE复合材料的物理性能。SEBS仅在过氧化物作用下才能与聚烯烃发生接枝反应[7]；CPE由于本体强度较低，致使整个界面强度不高，且CPE熔融成

表1 增容剂品种对WRP/LDPE复合材料物理性能的影响

项　目	增容剂品种				
	空白	SEBS	CPE	ENR	EVA
邵尔A型硬度/度	85	85	86	84	85
100%定伸应力/MPa	4.2	4.8	4.8	4.4	5.3
拉伸强度/MPa	4.5	6.9	5.9	4.6	7.5
拉断伸长率/%	150	270	220	180	280
拉断永久变形/%	24	68	56	24	86
撕裂强度/（$kN \cdot m^{-1}$）	25	32	30	28	35

型后较为柔软，使得WRP/LDPE复合材料拉伸强度不高。因此，在增容剂用量一定的情况下，EVA对WRP/LDPE复合材料的增容效果明显优于其他几种增容剂。

总的来看，虽然SEBS和CPE能在一定程度上改善WRP/LDPE复合材料的物理性能，但性能都不及EVA。因此选定EVA作为WRP/LDPE复合材料的增容剂。

2.2 交联体系对WRP/LDPE复合材料物理性能的影响

尽管WRP是一种具有交联网络的硫化胶颗粒，但仍存在一定量的不饱和键，因而可以采用硫黄/促进剂、过氧化物和酚醛树脂等交联体系对WRP/LDPE复合材料进行交联，提高复合材料的物理性能[7]。以下采用EVA作为增容剂，研究硫黄/促进剂DM、过氧化二异丙苯（DCP）和酚醛树脂3种交联体系对WRP/LDPE复合材料物理性能的影响。

2.2.1 硫黄/促进剂DM

用硫黄/促进剂DM对WRP/LDPE复合材料进行硫化，不但可以使WRP本身的不饱和键交联，还可以改善WRP表面性质，使其易与塑料共混。硫黄/促进剂DM用量对WRP/LDPE复合材料物理性能的影响见表2。

从表2可以看出：硫黄用量小于1份时，随着硫黄用量增大，WRP/LDPE复合材料定伸应力、拉伸强度和撕裂强度提高；当硫黄用量增大到1份后，WRP/LDPE复合材料的定伸应力、拉伸强度和拉断伸长率有所降低。这是由于WRP的交联程度与硫黄用量成正比，硫黄用量较小时，WRP交联程度较小，WRP/LDPE复合材料近似于理想网链，单位面积所承载的网链随着交联程度增大而增大，且在断裂前网链分布较均匀；随着硫黄用量增大，WRP交联程度较高时复合材料网链分布不均匀，形成局部网链，这种承载的不均匀性随着交联程度的提高而加剧，WRP/LDPE复合材料物理性能随之下降[7]。

2.2.2 过氧化物DCP

有机过氧化物结构特征是含有过氧基团，这种过氧基团的离解能很小，受热时容易分解产生游离基，使聚合物交联[16]。过氧化物DCP用量对WRP/LDPE复合材料物理性能的影响见表3。

表2 硫黄/促进剂DM用量对WRP/LDPE复合材料性能的影响

项 目	硫黄/促进剂DM用量/份				
	0.4/4	0.6/3	0.8/2	1/1	1.2/0.7
邵尔A型硬度/度	85	86	86	86	87
100%定伸应力/MPa	4.9	5.6	5.8	6.1	5.9
拉伸强度/MPa	5.3	6.1	6.3	6.4	6.3
拉断伸长率/%	120	150	140	140	130
拉断永久变形/%	28	20	20	20	16
撕裂强度/（$kN \cdot m^{-1}$）	20	28	29	26	26

表3 过氧化物DCP用量对WRP/LDPE复合材料物理性能的影响

项 目	过氧化物DCP用量/份				
	0.5	1	1.5	2	2.5
邵尔A型硬度/度	83	85	86	87	88
100%定伸应力/MPa	4.9	5.3	5.4	5.8	5.9
拉伸强度/MPa	6.2	7.5	7.2	7.3	7.6
拉断伸长率/%	240	280	230	200	190
拉断永久变形/%	68	86	60	52	44
撕裂强度/（$kN \cdot m^{-1}$）	33	35	34	32	33

从表3可以看出，与硫黄/促进剂DM相比，添加过氧化物DCP的WRP/LDPE复合材料拉伸强度、撕裂强度和拉断伸长率大幅提高，这主要是由于2种交联体系作用机理不同，过氧化物不仅能使WRP中的不饱和键交联，还能使WRP和LDPE之间、LDPE分子链之间交联，而硫黄对LDPE没有交联作用。过氧化物DCP使LDPE交联的机理是：过氧化物DCP受热分解后产生苯甲酮游离基和甲基游离基，在其引发下，含有侧链分子的LDPE叔碳原子易失去氢原子，形成游离基，从而进行分子链间的交联[7]。总的来看，过氧化物DCP用量为1份时，WRP/LDPE复合材料物理性能最好。

2.3 酚醛树脂对WRP/LDPE复合材料物理性能的影响

酚醛树脂是对位或间位取代的烷基苯酚与甲醛在碱性介质中的缩聚物，其在分子链端的羧甲基（—CH_2OH）或卤代甲基（—CH_2Br）是与橡胶分子发生硫化的活性基团，可以与橡胶交联。酚醛树脂用量对WRP/LDPE复合材料物理性能的影响见表4。

表4 酚醛树脂用量对WRP/LDPE复合材料物理性能的影响

项　目	酚醛树脂用量/份				
	3	5	7	9	11
邵尔A型硬度/度	86	86	88	88	86
100%定伸应力/MPa	4.8	5.2	5.1	5.0	4.7
拉伸强度/MPa	5.1	5.5	5.6	5.4	5.2
拉断伸长率/%	220	250	260	260	290
拉断永久变形/%	56	72	72	76	88
撕裂强度/（$kN \cdot m^{-1}$）	34	35	36	36	39

从表4可以看出：当酚醛树脂用量小于7份时，随着酚醛树脂用量增大，WRP/LDPE复合材料的定伸应力和拉伸强度基本呈增大趋势；当酚醛树脂用量大于7份时，WRP/LDPE复合材料的定伸应力和拉伸强度开始下降。出现这一现象的主要原因是，酚醛树脂的羧甲基或卤代甲基与橡胶的大分子双键或α–氢原子发生反应。随着反应的进行，WRP交联程度提高，WRP/LDPE复合材料物理性能提高；但酚醛树脂是脆性的热固性树脂，酚醛树脂用量过大，WRP/LDPE复合材料的物理性能有所下降[7]。

3 结论

（1）加入SEBS，CPE，ENR和EVA四种增容剂后，WRP/LDPE复合材料的物理性能都有不同程度的提高；添加EVA的WRP/LDPE复合材料的物理性能最好，SEBS和CPE其次，ENR最差。

（2）在硫黄/促进剂DM、过氧化物DCP和酚醛树脂这3种交联体系中，采用1份过氧化物DCP制得的WRP/LDPE复合材料物理性能最好。

（3）选用适当的增容剂和交联体系，通过动态硫化的方法可制得性能良好的WRP/LDPE（并用比65/35）复合材料，这为胶粉的应用提供了新的途径。

参考文献：

[1] 冯予星，田明，杨强军，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.

[2] 江镇海. 废胶粉在建材中的综合应用[J]. 中国资源综合利用，2002，（9）：42

[3] 蒋涛，程时远. 胶粉的活化改性及其在弹性体中的应用研究进展[J]. 弹性体，2003，13（2）：47–51.

[4] 冯予星，张立勤，王益庆，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.

[5] 蒋涛，程时远. 动态硫化法制备EPDM/PP/WRP的初步研究[J]. 弹性体，2003，13（3）：28–31.

[6] 邓本诚，李俊山. 橡胶塑料共混改性[M]. 北京：中国

石化出版社，1996：2.
[7] 祁运凤. 胶粉/塑料热塑性弹性体研究[D]. 昆明：昆明理工大学，2002.
[8] 翁子良，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[J]. 合成橡胶工业，2007，30（1）：39–42.
[9] 李岩. 废胶粉/高密度聚乙烯（聚氯乙烯）复合材料结构与性能的研究[D]. 上海：上海交通大学，2003.
[10] 朱玉俊. 共混型动态硫化热塑性弹性体的开发与应用[J]. 橡胶工业，1994，41（6）：378.
[11] 赖铭，陶国良，俞卫忠，等. 废胶粉填充改性RHDPE增容研究[J]. 现代塑料加工应用，2008，20（3）：31–34.
[12] 鄢志兵，张宁，张遂发，等. 反应增容聚丙烯/废胶粉共混物的研究[J]. 现代塑料加工应用，2009，22（3）：19–22.
[13] 李志君. 天然橡胶的分析与试验[M]. 北京：中国农业大学出版社，2007：182–192.
[14] 阎家宾. 聚乙烯与胶粉并用胶料的改性[J]. 世界橡胶工业，2000，27（5）：17–19.
[15] 冯予星，刘力，田明，等. 树脂/废胶粉热塑性弹性体[J]. 合成橡胶工业，2001，24（2）：115–118.
[16] 陈占勋，李小宝. 共混型热塑性弹性体的研究[J]. 合成橡胶工业，1989，12（3）：189.

Properties of Wast Rubber Powder/Low Density Polyethylene Composites

Liu Dan, Zhao Yanfang, Liao Xiaoxue, Liao Shuangquan
（Hainan University, Haikou 570228, China）

Abstract: The waste rubber powder (WRP)/low density polyethylene (LDPE) composites were prepared by using the rubber powder from waste tire and the ratio of WRP to LDPE was 65/35. The influence of compatibilizer and crosslinking system on the properties of WRP/LDPE composites was investigated. It was found that ethylene-vinyl acetate copolymer was a good compatibilizer. When 1 phr of dicumyl peroxide was used as a crosslinking agent, the physical properties of the composites were good.

Keywords: waste rubber powder; low density polyethylene; composites; compatibilizer; crosslinking system

Versalis公司和乐天组建弹性体合资公司

意大利埃尼化学公司旗下的Versalis公司和韩国乐天化工公司组建合资公司——Versalis乐天弹性体有限公司，双方各持股50%。合资公司总部设在韩国丽水，目标是亚洲弹性体市场。公司拥有弹性体生产装置，可生产丁二烯和乙烯–丙烯衍生产品，总年生产能力约20万t。

钱伯章