

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2021.02.025

不同促进剂对 PP/PP-g-MAH/脱硫胶粉共混物性能影响

邹亮,陶国良,苏为力,赵雪

(常州大学材料科学与工程学院,江苏常州 213164)

摘要: 选用促进剂 *N*-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺(CZ)、四甲基秋兰姆(TMTD)和 *N*-叔丁基-2-苯并噻唑次磺酰胺(NZ)作为脱硫再生剂,分别对废旧胶粉进行改性,制备脱硫再生胶粉,然后制备聚丙烯(PP)/马来酸酐接枝PP(PP-g-MAH)/脱硫胶粉共混物,研究共混物力学性能、流动性能、断面形貌、流变性能和热性能的影响。结果表明,添加促进剂 TMTD 的共混物力学性能和流动性能最好,拉伸强度为 12.15 MPa,断裂伸长率为 22.17%,缺口冲击强度为 17.11 kJ/m²,熔体流动速率为 2.867 g/(10 min);随着角频率增加,共混物的复数黏度减小,储能模量增大,当角频率相同时,添加促进剂 TMTD 的共混物的复数黏度最小,储能模量最大;添加促进剂后共混物两相间的相容性较好,提高了界面粘接力,以添加促进剂 TMTD 的效果最好。添加促进剂后共混物的熔点和结晶温度均增大,其中,添加促进剂 TMTD 的共混物的熔点最高,结晶温度最低。

关键词: 废旧胶粉;促进剂;聚丙烯;力学性能;流动性能;流变性能;热性能

中图分类号: TQ325.1+4, TQ333.9

文献标识码: A

文章编号: 1001-3539(2021)02-0147-05

Effects of Different Accelerators on Properties of PP/PP-g-MAH/Desulfurization Rubber Powder Blends

Zou Liang, Tao Guoliang, Su Weili, Zhao Xue

(School of Material Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract : Using accelerators *N*-cyclohexyl-2-benzothiazole sulfenamide (CZ), tetramethylthiuram (TMTD) and *N*-tert-butyl-2-benzothiazole sulfenamide (NZ) as desulfurization regeneration agent, the waste rubber powders were modified respectively to prepare desulfurized reclaimed rubber powder, then prepare polypropylene (PP) / maleic anhydride grafted PP (PP-g-MAH) / desulfurized rubber powder blends, and the mechanical properties, flow performance, section morphologies, rheological properties and thermal properties were studied. The results show that the blends with accelerator TMTD have the best mechanical properties and flow performance, the tensile strength reaches 12.15 MPa, the elongation at break reaches 22.17%, the notched impact strength reaches 17.11 kJ/m², and the melt flow rate reaches 2.867 g/(10 min). With the angular frequency increases, the complex viscosity of the blend decreases, and the storage modulus increases, when the angular frequency is the same, the blend with the accelerator TMTD, the complex viscosity is the smallest and the storage modulus is the largest. The compatibility between the two phases of the blend is better after the accelerator is added, and the interfacial adhesion is improved, the accelerator TMTD has the best effect. The melting point and crystallization temperature of the blend increase after the accelerator is added, among them, the blend with the accelerator TMTD has the highest melting point and the lowest crystallization temperature.

Keywords : waste rubber powder ; accelerator ; polypropylene ; mechanical property ; flow performance ; rheological property ; thermal property

废旧轮胎在行业内被称为“黑色污染”,严重污染环境^[1-3]。将废旧轮胎制成废旧胶粉是常用的回收利用方式之一^[4-6]。聚丙烯(PP)具有良好的力学性能、加工性能和化学稳定性,且价格低廉^[7-9]。

将废旧胶粉和 PP 共混是常用的改性方式^[10-12]。但简单共混物的综合性能较差,需要借助促进剂来改善其性能^[13-14]。

耿浩然等^[15]以促进剂 *N*-环己基-2-苯并噻

基金项目: 国家自然科学基金项目 (21704008)

通信作者: 陶国良,博士,教授,主要从事太阳能光热技术、高分子材料高性能化及废旧橡胶回收利用的研究 E-mail : 1456605924@qq.com

收稿日期: 2020-12-14

引用格式: 邹亮,陶国良,苏为力,等. 不同促进剂对 PP/PP-g-MAH/脱硫胶粉共混物性能影响 [J]. 工程塑料应用, 2021, 49(2) : 147-151.

Zou Liang, Tao Guoliang, Su Weili, et al. Effects of different accelerators on properties of PP/PP-g-MAH/desulfurization rubber powder blends[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(2) : 147-151.

唑次磺酰胺(CZ)为脱硫再生剂,通过热机械脱硫法制备脱硫再生胶,考察CZ用量对脱硫再生胶性能的影响。研究表明,加入CZ可提高脱硫程度。同时他们^[16]利用双螺杆挤出机将脱硫废旧胶粉与PP进行熔融共混,制备PP/脱硫废旧胶粉复合材料。研究表明,脱硫导致胶粉形态的结构变化促进了 β 晶的产生。夏艳平等^[17]以四甲基秋兰姆(TMTD)作为再生剂,对废旧胎面胶粉热机械剪切去交联的过程进行研究。结果表明,去交联后橡胶的门尼黏度、凝胶含量和交联密度都会随着四甲基秋兰姆用量的增加而下降。陶国良等^[18]利用自主研发的双螺杆挤出机,用TMTD作为脱硫剂,在力化学作用下,对废旧胶粉实现了有效脱硫。同时他们^[19]研究了不同类型促进剂及其含量对乙烯-1-辛烯共聚物/废旧胶粉弹性体拉伸强度、交联密度及流变性能的影响。研究表明,增加促进剂含量,交联密度上升,拉伸强度先增大后减小,随角频率增加,弹性体的复数黏度、储能模量和损耗模量都增大。

笔者利用双螺杆挤出机制备得到PP/马来酸酐接枝PP(PP-g-MAH)/脱硫胶粉共混物,研究不同类型促进剂CZ、N-叔丁基-2-苯并噻唑次磺酰胺(NZ)和TMTD作为脱硫再生剂,对PP/PP-g-MAH/脱硫胶粉共混物的性能进行了研究。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PP粉:MF650Y,苏州程鑫喆塑化有限公司;

废旧胶粉:250 μm (60目),南通回力橡胶有限公司;

PP粒料:5076,昆山市鑫勤塑胶原料有限公司;

过氧化二异丙苯(DCP)、马来酸酐(MAH):工业级,国药集团化学试剂有限公司;

TMTD:工业级,中国石油兰州石化公司;

CZ, NZ:工业级,中国石油兰州石化公司。

1.2 主要仪器与设备

双螺杆挤出机:SHJ-36型,南京杰恩特机电有限公司;

注塑机:JETMASTE468T型,台湾震雄注塑机股份有限公司;

电子万能试验机:WDT-5型,深圳市凯强机械有限公司;

冲击试验机:XJU-22型,承德试验机有限责任公司;

熔体流动速率(MFR)仪:MTM 1000-A1型,深

圳三思纵横科技股份有限公司;

旋转流变仪:Physical MCR301型,奥地利Anton Paar有限公司;

扫描电子显微镜(SEM):JSM-6063LA型,日本三洋公司;

差示扫描量热(DSC)仪:Pyriss 8500型,美国Perkin Elmer公司。

1.3 样品制备

(1) 脱硫再生胶粉的制备。

在废旧胶粉中分别加入三种不同类型的促进剂NZ, TMTD和CZ,促进剂用量为废旧胶粉质量的2.5%,共混后加入到双螺杆挤出机中挤出,得到脱硫再生胶粉。双螺杆挤出机主机转速为100 r/min,主喂比为1:1.4,挤出机7段温度均为160℃。

(2) PP-g-MAH的制备。

在PP粒料中分别加入PP粒料质量0.3%的DCP,1.2%的MAH,共混后加入到双螺杆挤出机中挤出、造粒,得到PP-g-MAH粒料。双螺杆挤出机主机转速为100 r/min,主喂比为1:1.4,挤出机7段温度分别为170,190,220,220,220,220,220℃。

(3) 共混物的制备。

将原废旧胶粉和加入促进剂NZ, TMTD和CZ的脱硫再生胶粉分别与PP-g-MAH和PP粉进行共混,其质量分数分别为70%,25%,5%,再将其加入到双螺杆挤出机中挤出、造粒,分别得到PP/PP-g-MAH/废旧胶粉及PP/PP-g-MAH/脱硫胶粉共混物,用注塑机注塑样品,分别编号为1[#],2[#],3[#],4[#]样品。双螺杆挤出机主机转速为100 r/min,主喂比为1:1.4,挤出机7段温度分别为160,165,170,175,180,180,180℃。注塑机工艺条件为:射嘴温度165℃,1段~4段温度分别为180,180,180,160℃,保压时间30 s,冷却时间25 s。

1.4 性能测试

(1) 力学性能。

拉伸性能按照GB/T 528-2009测试,拉伸速率为50 mm/min,结果取4次测试的平均值。

冲击性能按照GB/T 1843-2008测试。试样缺口深度为2 mm,结果取4次测试的平均值。

(2) 流动性能。

按照GB/T 3682.1-2018测试,温度230℃,负载2.16 kg,结果取8次测试的平均值。

(3) 流变性能。

在氮气氛围下,设置旋转流变仪的平板直径为

25 mm,平板间距为1 mm,温度为180℃,角频率为0.1~100 rad/s。

(4) 断面形貌。

采用液氮淬断试样,对断面进行喷金处理,用SEM观察断面形貌。

(5) 热性能。

样品质量为10~20 mg,温度范围为35~195℃,升、降温速率为10℃/min,用DSC仪进行分析,记录熔融和结晶曲线。

2 结果与讨论

2.1 力学性能

添加不同促进剂的共混物的力学性能如图1~图3所示。

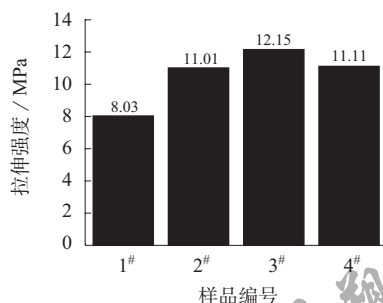


图1 添加不同促进剂的共混物的拉伸强度

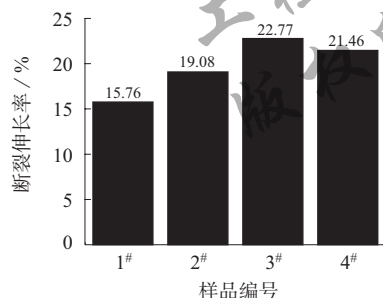


图2 添加不同促进剂的共混物的断裂伸长率

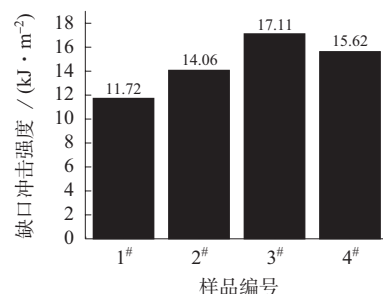


图3 添加不同促进剂的共混物的缺口冲击强度

由图1~图3可以看出,添加促进剂后,共混物的力学性能均大于未添加促进剂共混物的力学性能,其中,以添加促进剂TMTD对共混物的力学性能提升最大。添加促进剂NZ,TMTD和CZ后,共混物的拉伸强度由未添加促进剂时的8.03 MPa

分别增加到11.01,12.15 MPa和11.11 MPa,断裂伸长率由15.76%分别增加到19.08%,22.77%和21.46%,缺口冲击强度由11.72 kJ/m²分别增加到14.06,17.11 kJ/m²和15.62 kJ/m²。这是因为废旧胶粉的成分为非结晶性丁苯橡胶、顺丁橡胶和天然橡胶,而PP具有结晶性能,两者在聚集态上的差异使得两者之间的相容性很差,界面作用力较小,导致未添加促进剂的共混物力学性能下降,而添加促进剂的共混物在体系中发生脱硫反应,促进剂主要破坏了能量较低的单硫键、双硫键及多硫键,这些断裂的化学键又重新交联,提高了共混物的力学性能。

2.2 流动性能

添加不同促进剂的共混物的MFR如图4所示。

由图4可以看出,添加促进剂后,共混物的MFR均大于未添加促进剂共混物的MFR。添加促进剂NZ,TMTD和CZ后,共混物的MFR由1.064 g/(10 min)分别增加到1.846,2.867 g/(10 min)和2.476 g/(10 min)。这是由于废旧胶粉存在较为严重的交联网络结构,其不熔融,与黏度较小的PP混合,所得共混物黏度增大,流动阻力增加,流动性能下降;促进剂能够破坏废旧胶粉的交联网络结构,使交联程度降低,流动性提高。相对于促进剂CZ和NZ,促进剂TMTD具有低温、低含量下硫化速度快的特点,因此其流动性最好。

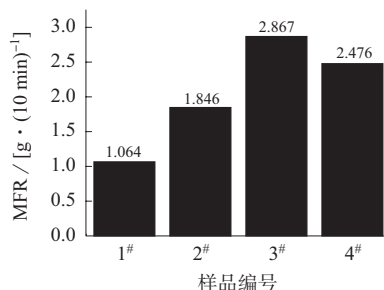


图4 添加不同促进剂的共混物的MFR

2.3 流变性能

添加不同促进剂的共混物复数黏度和储能模量分别如图5、图6所示。

由图5、图6可以看出,随着角频率的增加,共混物的复数黏度减小,储能模量增大。这是由于随着角频率的增加,对共混物施加的剪切力也增大,大分子链的解缠速度大于缠结速度,导致流动阻力减小,复数黏度下降。在低频剪切作用下,大分子链段的松弛时间与外力作用时间相接近,因此形变容易适应于应力变化,表现出储能模量较小;在高频剪切作用下,大分子链段松弛时间远大于外力作用时

间,其形变落后于应力变化,表现出储能模量较大。另外,当角频率相同时,添加促进剂 TMTD 的共混物的复数黏度最小,储能模量最大。

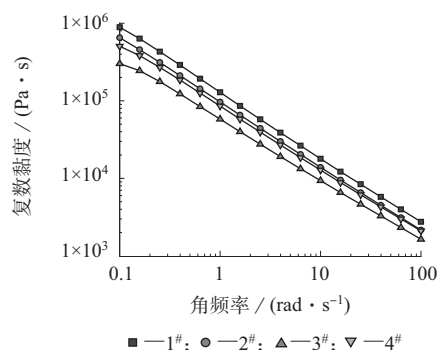


图5 添加不同促进剂的共混物的复数黏度

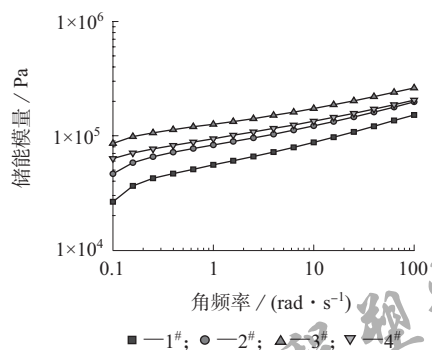


图6 添加不同促进剂的共混物的储能模量

2.4 断面形貌

添加不同促进剂的共混物断面的 SEM 照片如图 7 所示。

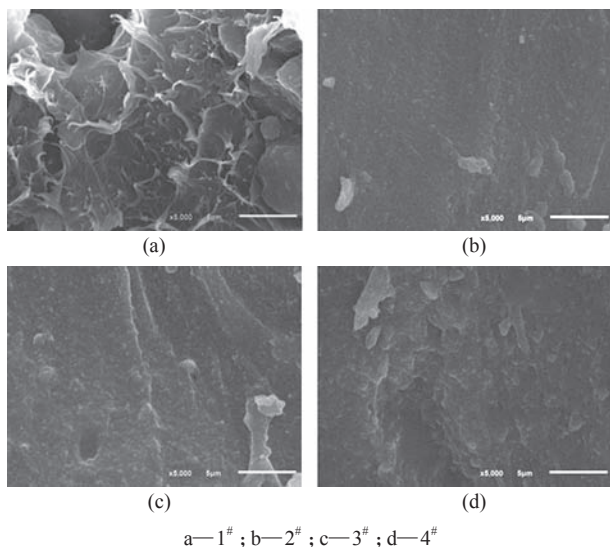


图7 添加不同促进剂的共混物断面的 SEM 照片

由图 7 可以看出,未添加促进剂的共混物断面光滑,呈现脆性断裂特征,并出现大量空洞。说明橡胶相与树脂相相容性较差。添加促进剂的共混物断面基本无空洞出现,断面较粗糙,两相界面模糊,

说明两相间相容性较好,添加促进剂提高了界面粘接力,宏观上表现为共混物的力学性能得到了提高。与促进剂 NZ 和 CZ 相比,促进剂 TMTD 硫化速度更快,可与体系中的活性基团生成交联前驱体,进一步加厚体系的界面层,因此添加促进剂 TMTD 的共混物力学性能最好。

2.5 热性能

添加不同促进剂的共混物的熔融曲线和结晶曲线分别如图 8 和图 9 所示。

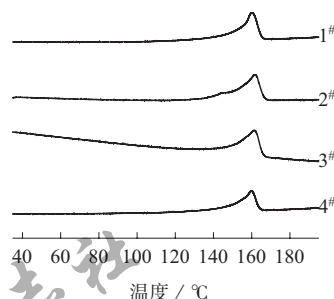


图8 添加不同促进剂的共混物的熔融曲线

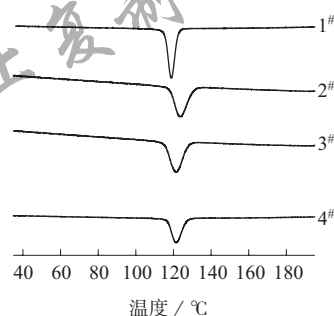


图9 添加不同促进剂的共混物的结晶曲线

由图 8 和图 9 可知,1#,2#,3#,4# 样品的熔点分别为 160,160.4,161.9,161.4℃,结晶温度分别为 118.8,123.8,121.4,121.6℃,添加促进剂后共混物的熔点和结晶温度均增大,其中,添加促进剂 TMTD 的共混物的熔点最高,结晶温度最低。这是由于添加促进剂后,脱硫再生胶粉改变了 PP 的结晶结构,废旧胶粉本身的交联网络结构被破坏,在一定范围内由无序变为有序,使得 PP 的结晶结构变得完整。

3 结论

(1) 利用 CZ,NZ,TMTD 作为脱硫再生剂,制备 PP/PP-g-MAH/脱硫胶粉共混物,提高了共混物的力学性能和 MFR。添加促进剂 TMTD 的共混物的力学性能和 MFR 最优,拉伸强度为 12.15 MPa,断裂伸长率为 22.77%,缺口冲击强度为 17.11 kJ/m², MFR 为 2.867 g/(10 min)。

(2) 随着角频率的增加,共混物的复数黏度减小,储能模量增大。当角频率相同时,添加促进剂

TMTD 的共混物的复数黏度最小,储能模量最大。

(3) 添加促进剂后共混物两相间的相容性较好,提高了界面粘接力。以添加促进剂 TMTD 的效果最好。

(4) 添加促进剂后共混物的熔点和结晶温度均增大,其中,添加促进剂 TMTD 的共混物的熔点最高,结晶温度最低。

参考文献

- [1] Czajczyńska D, Czajka K, Krzyżyńska R, et al. Waste tyre pyrolysis—Impact of the process and its products on the environment[J]. Thermal Science and Engineering Progress, 2020, 20. doi:10.1016/j.tsep.2020.100690.
- [2] Suchocki T, Witanowski L, Lampart P, et al. Experimental investigation of performance and emission characteristics of a miniature gas turbine supplied by blends of kerosene and waste tyre pyrolysis oil[J]. Energy, 2021, 215. doi:10.1016/j.energy.2020.119125.
- [3] Dwivedi C, Manjare S, Rajan S K. Recycling of waste tire by pyrolysis to recover carbon black: Alternative & environment-friendly reinforcing filler for natural rubber compounds[J]. Composites Part B: Engineering, 2020, 200. doi:10.1016/j.compositesb. 2020.108346.
- [4] 王玉伟, 潘劲松, 苏俊杰, 等. 废旧轮胎高值化利用进展及建议[J]. 山东工业技术, 2020(4): 25–31.
Wang Yuwei, Pan Jinsong, Su Junjie, et al. Progress and suggestions on high-value utilization of waste tires[J]. Shandong Industrial Technology, 2020(4): 25–31.
- [5] 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 Yangyang, Huo Ping. Recycling and utilization of waste tire[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2020, 48(2): 27–29, 58.
- [6] Aliakbari M, Jazani O M, Sohrabian M. Epoxy adhesives toughened with waste tire powder, nanoclay, and phenolic resin for metal-polymer lap-joint applications[J]. Progress in Organic Coatings, 2019, 136. doi:10.1016/j.porgcoat.2019.105291.
- [7] 赵建光, 高杰. 聚丙烯产品的性能及其应用进展[J]. 化工设计通讯, 2020, 46(7): 58, 64.
Zhao Jianguang, Gao Jie. Performance and application progress of polypropylene products[J]. Chemical Engineering Design Communications, 2020, 46(7): 58, 64.
- [8] 韩琛, 陈月芬. 高熔体强度 PP 开发及应用研究进展[J]. 化工管理, 2020(13): 83–84.
Han Chen, Chen Yuefen. Development and application of high melt strength PP[J]. Chemical Enterprise Management, 2020(13): 83–84.
- [9] 周新军. 聚丙烯的应用研究进展[J]. 乙醛醋酸化工, 2018(6): 23–31, 22, 19.
Zhou Xinjun. Advances in application of polypropylene[J]. Acetaldehyde Acetic Acid Chemical Industry, 2018(6): 23–31, 22, 19.
- [10] Pan Xiaolong, Wang Zhaozhao, Chen Long, et al. Dependence of microstructure and properties of polypropylene / bromo-isobutylene-isoprene rubber thermoplastic vulcanizates on the molding process[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2021, 138(2). doi:10.1002/app.49659.
- [11] Mo Jinxu, Zeng Lei, Liu Yanhua, et al. Mechanical properties and damping capacity of polypropylene fiber reinforced concrete modified by rubber powder[J]. Construction and Building Materials, 2020, 242. doi:10.1016/j.conbuildmat.2020.118111.
- [12] de Alencar Padua Gabino A, Soares B G, Silva A A. Attaining low percolation threshold in conductive polypropylene / nitrile rubber thermoplastic vulcanizates using carbon nanotube[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2020, 138(7). doi:10.1002/app.49857.
- [13] Seghar S, Asaro L, Rolland-Monnet M, et al. Thermo-mechanical devulcanization and recycling of rubber industry waste[J]. Resources, Conservation & Recycling, 2019, 144. doi:10.1016/j.resconrec.2019.01.047.
- [14] Asaro L, Gratton M, Seghar S, et al. Recycling of rubber wastes by devulcanization[J]. Resources, Conservation & Recycling, 2018, 133. doi:10.1016/j.resconrec.2018.02.016.
- [15] 耿浩然, 夏艳平, 周翰林, 等. *N*-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺对废旧胶粉脱硫程度的影响[J]. 合成橡胶工业, 2018, 41(6): 437–440.
Geng Haoran, Xia Yanping, Zhou Hanlin, et al. Effect of *N*-cyclohexyl-2-benzothiazolesulfenamide on desulfurization degree of waste rubber powder[J]. China Synthetic Rubber Industry, 2018, 41(6): 437–440.
- [16] 耿浩然, 章诚, 夏艳平, 等. 力化学脱硫胶粉增韧聚丙烯的性能研究[J]. 中国塑料, 2017, 31(11): 41–47.
Geng Haoran, Zhang Cheng, Xia Yanping, et al. Performance of polypropylene modified by ground tire rubber through mechanochemical shearing devulcanization[J]. China Plastics, 2017, 31(11): 41–47.
- [17] 夏艳平, 陶国良, 纪波印, 等. 四甲基秋兰姆对废旧胎面胶粉热机械剪切去交联的影响[J]. 合成橡胶工业, 2016, 39(1): 73–77.
Xia Yanping, Tao Guoliang, Ji Boyin, et al. Effect of tetra methyl thiuram disulfide on crosslinking degradation of waste tire rubber by thermal mechanical shearing[J]. China Synthetic Rubber Industry, 2016, 39(1): 73–77.
- [18] 陶国良, 杨健, 夏艳平, 等. 废旧橡胶双螺杆力化学脱硫过程及机理[J]. 高分子材料科学与工程, 2015, 31(12): 108–114.
Tao Guoliang, Yang Jian, Xia Yanping, et al. Process and mechanism of mechanochemical devulcanization of waste rubber by twin-screw[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2015, 31(12): 108–114.
- [19] 陶国良, 徐蕙, 夏艳平, 等. 不同类型促进剂对废胶粉 / 乙烯-1-辛烯共聚物弹性体性能的影响[J]. 化工新型材料, 2018, 46(4): 185–188.
Tao Guoliang, Xu Hui, Xia Yanping, et al. Influence of different type promoter on property of waste rubber powder / POE elastomer[J]. New Chemical Materials, 2018, 46(4): 185–188.