

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2024.11.018

废旧轮胎胶粉基热塑性弹性体的制备与性能

王艳秋¹, 柳峰¹, 李杰¹, 卢猛², 臧亚南¹, 张小萍¹, 李晓娟¹

(1. 徐州工业职业技术学院, 江苏徐州 221140; 2. 江苏江昕科技股份有限公司, 江苏徐州 221300)

摘要: 为了响应国家“双碳”战略,以废轮胎为主要原料制备出高拉伸强度、高弹性、耐老化、耐水、环保、性价比高且易加工的胶粉基热塑性弹性体。以轮胎胶粉(GTR)作为橡胶组分,以聚丙烯(PP)作为塑料组分,采用化学接枝共聚的方法制备了轮胎胶粉基热塑性硫化橡胶(GTR基TPV)。研究了与GTR并用的塑料、橡塑比、GTR改性剂、相容剂品种和用量对GTR基TPV性能的影响,并对其力学性能、压缩永久变形、耐老化、耐水、环保、微观形貌、熔融结晶性和热稳定性等性能进行测试。实验结果表明:在常用塑料中,GTR与PP相容性最好;GTR与PP的最佳质量配比为50:50,GTR/PP基TPV的拉伸强度为20.1 MPa,断裂伸长率为688.6%。在120℃,30 min下采用低温复合活化剂二硫化二苯并噻唑/硬脂酸对GTR改性效果最好。采用2,4-二叔丁基过氧化异丙苯和硫磺S₈最佳用量分别为0.9和0.3质量份的复合相容剂制备的GTR/PP基TPV的力学、工艺和环保等综合性能最佳。GTR改性后加入相容剂制备的GTR/PP基TPV微观形貌显示GTR和PP相容性最好,结晶温度最低和熔点最高,热稳定性最佳。GTR/PP基TPV主要用于密封件的制备。

关键词: 废旧轮胎胶粉;聚丙烯;相容剂;胶粉基热塑性弹性体;性能分析

中图分类号: TQ330.56 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2024)11-0122-08

Preparation and property of wasted tire rubber powder based thermoplastic elastomers

WANG Yanqiu¹, LIU Feng¹, LI Jie¹, LU Meng², ZANG Yanan¹, ZHANG Xiaoping¹, LI Xiaojuan¹

(1. Xuzhou College of Industrial Technology, Xuzhou 221140, China; 2. Jiangsu Jiangxin Technology Co., Ltd., Xuzhou 221300, China)

Abstract : In response to the national "double carbon" strategy, the waste tire is used as the main raw material to prepare the thermoplastic elastomer with high strength, high elasticity, aging resistance, water resistance, environmental protection, cost-effective and excellent processability. With tire rubber powder (GTR) as rubber component and polypropylene (PP) as plastic component, GTR/PP thermoplastic vulcanized rubber (TPV) were prepared by chemical grafting copolymerization method. The effects of the plastic used simultaneously with GTR, the ratio of rubber to plastic, GTR modifiers, variety and dosage of compatibilizers on properties of GTR/PP TPV were studied. The mechanical properties, compressive permanent deformation, aging resistance, water resistance, environmental protection, microscopic morphology, melting and crystallinity as well as thermal stability of GTR/PP TPV were tested. The experimental results show that the compatibility of GTR and PP is the best among common plastics. The optimum mass ratio of GTR and PP is 50:50, the tensile strength of GTR50/PP50 TPV is 20.1 MPa, and the elongation at break is 688.6%. At 120℃, 30 min condition, modification effect of GTR is the best by using low temperature composite activator dibenzothiazole disulfide/stearic acid. GTR/PP TPV with the best mechanical, technological and environmental properties was prepared by compatibilizer 2, 4-di-tert-butylperoxide isopropylbenzene/S₈ with the optimum dosage of 0.9 and 0.3 mass parts, respectively. GTR/PP TPV prepared by adding compatibilizer after GTR modification shows that GTR and PP have the best compatibility, the lowest crystallization temperature, the highest melting point and the best thermal stability. GTR/PP TPV can be mainly used for the preparation of seals.

Keywords : wasted tyre rubber powder ; polypropylene ; compatibilizer ; rubber powder based thermoplastic elastomer; green preparation ; property analysis

基金项目: 江苏省“双碳”科技创新专项项目(BE2022019),徐州市“双碳”项目(KC22348),徐州工业职业技术学院高层次人才科研启动专项(XGY2021EG06)

通信作者: 王艳秋,教授,博士,主要从事绿色橡胶循环利用的研究

收稿日期: 2024-09-08

引用格式: 王艳秋,柳峰,李杰,等.废旧轮胎胶粉基热塑性弹性体的制备与性能[J].工程塑料应用,2024,52(11):122-129.

WANG Yanqiu, LIU Feng, LI Jie, et al. Preparation and property of wasted tire rubber powder based thermoplastic elastomers[J]. Engineering Plastics Application, 2024, 52(11): 122-129.

2022年我国废旧轮胎产生量已超过4亿条,列世界第一。大量废轮胎如果能够实现绿色节能减排循环再利用,将助力中国“双碳”战略。目前热塑性弹性体(TPE)的制备存在着品种少、价格昂贵和市场缺口大等问题,采用废轮胎胶粉与塑料制备轮胎胶粉(GTR)基热塑性硫化橡胶(TPV)不仅可弥补TPE产品的不足,而且为解决轮胎等废橡胶的“黑色”污染问题提供了节能减排的环保新途径^[1-3]。在GTR基TPV制备过程中还存在着以下技术瓶颈:所用胶粉和塑料相容性差,高温加工和性能稳定性较差,力学性能不够高,有污染环境的刺激性气味。

为解决以上问题,笔者采用GTR、聚丙烯(PP)作为主要原材料制备GTR基TPV,所需主要原材料轮胎胶粉存量、价格低廉,具有良好的力学性能、高弹性,但存在与PP相容性差、成分复杂、再生污染性大、耐老化性能差等缺陷;另一种主原料PP具有良好的力学性能、耐高温性好且易加工,但在过氧化物的作用下易断链、与GTR相容性差和阻燃性能差。GTR基TPV制备过程中,与块状生胶相比,精细GTR与粉状塑料更易分散均匀,具有加工简单和加工成本较低的优点。为提高GTR与PP的相容性,采用胶粉改性剂对GTR改性,来提高GTR表面的化学活性和橡胶分子链的运动性。采用具有协同效应的复合相容剂2,4-二叔丁基过氧化异丙苯(BIBP)/硫磺(S_8)制备GTR/PP基TPV的力学、工艺和环保等综合性能最佳。GTR基TPV具有橡胶与塑料的双重性能,不仅可取代部分橡胶,还能使塑料得到改性,具有硫化橡胶的物理力学性能和软质塑料的工艺加工性能,节约能耗25%~40%,是一类更具人性化、高品质的环保新型合成材料,主要被用于制备密封件^[4]。

1 实验部分

1.1 主要原材料

GTR:平均粒径60目(0.42 mm),江苏中宏环保科技有限公司;

PP粉:共聚级1647、聚乙烯(PE):80、聚氯乙烯(PVC):SG-5、聚苯乙烯(PS):525,中国石化燕山石化公司;

乙烯-乙酸乙烯共聚物(EVAC):260,颗粒状,日本三井公株式会社;

高温胶粉改性剂2,2'-二硫化双(6-叔丁基对苯酚)(510)、低温胶粉改性剂二硫化二苯并噻唑(DM)/

硬脂酸(SA)、*N*-叔丁基-2-苯并噻唑次磺酰胺(NS)/SA、常温再生活化剂(RV)(主要成分为DM与月桂酸):工业级,上海市国药集团化学试剂有限公司;

BIBP、过氧化二异丙苯(DCP)、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)己烷(AD)、双三羟甲基丙烷丙烯酸酯(TMPTA):上海市国药集团化学试剂有限公司;

S_8 、氧化锌(ZnO)、SA、抗氧剂十六烷基-3,5-二叔丁基-4-羟基苯乙烯(1010):市售。

1.2 主要设备及仪器

同向旋转双螺杆挤出机:螺杆直径为35 mm,压缩比为4:1,长径比为65:1,科倍隆(南京)机械有限公司;

转矩流变仪:XSS-300,扭矩360 N·m,主机功率4 kW,转速10~120 r/min,上海科创橡塑机械设备有限公司;

高速搅拌机:101-2,上海实验仪器厂;

平板硫化机:XLB-D,350 mm×350 mm×2 mm,常州市第一橡胶机械厂;

扫描电子显微镜(SEM):JSM-6063LA,日本三洋公司;

差示扫描量热(DSC)分析仪:Pyris 8500,美国Perkin Elmer公司;

热重(TG)分析仪:Q500,美国TA仪器公司。

1.3 基本配方

PP或EVAC等塑料:80~20份;60目(0.42 mm)GTR 20~80份;相容剂用量:变量; S_8 :0.3份;ZnO:5.0份;SA:0.3份;抗氧剂1010:0.3份。

1.4 试样制备

(1)胶粉改性:在120℃,30 min下采用低温复合活化剂DM/SA对GTR改性。

(2)混炼胶制备:将改性GTR与热塑性树脂在高速搅拌机中分散均匀,在特定温度下塑化为质地均匀的塑胶;在塑胶中加入 S_8 、相容剂、氧化锌、SA和抗氧剂1010等配合剂并混炼均匀,得到混炼胶。

(3)GTR基TPV制备:在(160±5)℃下在双螺杆挤出机中将混炼胶通过强烈的机械剪切发生反应型配混交联反应,得到GTR基TPV,并模压成片。

1.5 性能测试及密封件的相关指标

力学及其他物理性能按照GB/T21874-2008对试样的硬度、拉伸强度、断裂伸长率、耐热氧老化、耐臭氧老化、压缩永久变形、在水中的体积变化等

性能进行测试。

利用 SEM 在 10 kV 的加速电压下观察样品表面的微观形貌,比较不同结构和组成试样的相容性。

利用 DSC 仪测试试样的熔融和结晶峰,以 10 °C/min 的升温速度从 50 °C 到 300 °C,然后再以 10 °C/min 的降温速度从 300 °C 到 50 °C。

利用 TG 仪在氮气环境下进行分析,测试温度从 0 °C 到 800 °C,升温速度为 10 °C/min。

密封圈的性能指标按 GB/T21874-2008 要求测试,见表 1。

表 1 管道密封圈部分性能指标

Tab. 1 Performance indexes of pipeline sealing ring	
Sample	Performance indicators
Tensile strength/MPa	≥3.0
Elongation at break/%	≥300
Compression permanent deformation/% (23 °C, 72 h)	≤25
Volume change in water /%(70 °C, 7 d)	-1 ~ +8
Ozone resistance(50×10 ⁻⁶ , 72 h)	No crack

2 结果与讨论

2.1 塑料树脂的选择

为遴选出与 GTR 相容性最好的塑料^[5],采用常用塑料包括 PP, PE, EVAC, PVC, PS 与 GTR 共混制备 GTR 基 TPV。在查阅大量文献的基础上,采用高温胶粉改性剂 510 对 GTR 进行改性,采用 1.1 质量

份的相容剂 DCP, GTR 与每种塑料的橡塑质量比确定为 50:50 开展实验。

表 2 为不同塑料对 GTR 基 TPV 性能的影响。表 2 结果表明:GTR50/PP50 TPV 的综合性能最好,所检测指标均符合 GB/T21874-2008 对热塑性弹性体的要求。究其原因,全胎胶粉(橡胶成份为 NR, SBR, BR 等),与 PP 溶解度参数 δ 相近($\delta_{NR}=16.16, \delta_{SBR}=17.39, \delta_{BR}=17.19, \delta_{PP}=16.57$),根据溶解度参数相似相容原理, GTR 与 PP 相容性较好。与 GTR/PP 基 TPV 相比, GTR 与塑料 PE、EVAC 并用制备的 GTR 基 TPV 拉伸性能均有大幅度下降, GTR50/EVAC50 TPV 的耐水指标也达不到国标要求; GTR 与 PVC、PS 并用制备的 TPV 拉伸、耐水和耐臭氧老化性能指标均达不到国标要求。所采用的相容剂 DCP 的分解温度为 110~130 °C,在分解过程中产生了甲基苯基酮,有强烈臭味,环境污染严重^[6]。

2.2 GTR/PP 橡塑比的确定

在表 2 实验的基础上,为探索 GTR/PP 橡塑比对 GTR/PP 基 TPV 性能的影响,通过优化橡塑比来获得 GTR/PP 基 TPV 的最佳性能,结果见表 3。实验中将 GTR 和 PP 总量定为 100 质量份, GTR 质量分数从 30% 增加到 40%, 50%, 60%, 70%, 80%, 在转矩流变仪中进行熔融制备实验^[7]。表 3 实验除了橡塑比以外,其他实验条件同表 2。

表 2 不同塑料对 GTR 基 TPV 性能的影响

Tab. 2 Effects of different plastics on properties of GTR-based TPV						
Test items	GB/T21874-2008	GTR50/PP50	GTR50/PE50	GTR50/EVAC50	GTR50/PVC50	GTR50/PS50
Shaw hardness /A	50~70	65	55	53	93	98
Tensile strength/MPa	≥3.0	19.7±0.1	13.4±0.1	11.7±0.1	7.8±0.1	7.2±0.1
Elongation at break/%	≥300	655.6±5.0	428.8±5.0	555.4±5.0	227.6±5.0	176.2±5.0
Compression permanent deformation/%	≤25	22	24	21	29	32
Volume change in water/%	-1~+8	+6	+2	+10	+15	+9
Ozone resistance	No crack	No crack	No crack	No crack	Cracked	Cracked
Environmental protection performance		Stench	Stench	Stench	Stench	Stench

表 3 不同橡塑比对 GTR/PP 基 TPV 性能的影响

Tab. 3 Effects of different rubber-plastic ratios on properties of GTR/PP TPV							
Test items	GB/T21874-2008	GTR30/PP70	GTR40/PP60	GTR50/PP50	GTR60/PP40	GTR70/PP30	GTR80/PP20
Shaw hardness A	50~70	78	70	65	59	53	46
Tensile strength/MPa	≥3.0	18.2±0.1	19.2±0.1	19.7±0.1	18.9±0.1	18.0±0.1	14.7±0.1
Elongation at break/%	≥300	623.5±5.0	647.8±5.0	655.6±5.0	633.6±5.0	610.3±5.0	387.5±5.0
Compression permanent deformation/%	≤25	32	29	22	24	22	19
Volume change in water/%	-1~+8	+12	+9	+6	+4	+3	+1
Ozone resistance	No crack	No crack	No crack	No crack	Cracked	Cracked	Cracked
Environmental protection performance		Stench	Stench	Stench	Stench	Stench	Stench

表3实验测试结果显示:GTR与PP的最佳质量配比为50:50,GTR50/PP50 TPV的拉伸强度达19.7 MPa,断裂伸长达655.6%。当胶粉质量分数低于50%时,GTR30/PP70 TPV和GTR40/PP60 TPV的压缩永久变形等指标均达不到GB/T21874-2008对热塑性弹性体的要求;当胶粉质量分数大于50%时,随着胶粉含量的增加,GTR/PP基TPV的拉伸强度从19.7 MPa降低到14.7 MPa,断裂伸长率从655.6%降低到387.5%。随着作为杂质的GTR用量增加,PP的结晶度逐步降低,GTR/PP基TPV的拉伸强度、硬度降低,弹性(采用压缩永久变形表征,数值越小,表示弹性越大)提高。可根据使用性能和成本的要求来确定橡塑比^[8]。

2.3 胶粉改性剂的选择

废胶粉的交联网构导致橡胶大分子链段的运动能力差,不利于胶粉和热塑性树脂间的分子链相

互穿插形成足够的界面层厚度。此外废胶粉表面的反应活性点较少,不利于在加工过程中与塑料树脂相或相容剂形成化学键合。因此在GTR/PP基TPV制备的过程中,为了保证实现足够的界面强度,必须对胶粉进行活化改性处理^[9-10]。

表4为不同胶粉改性剂对GTR/PP基TPV性能的影响。废胶粉改性剂的种类很多:De-link,RV,510、多烷基多酚二硫化缩合物(450)、高温再生活化剂580等,基于所查阅文献,表4中分别选取了环保胶粉改性剂510,RV,DM/SA,NS/SA来改性胶粉,然后将1种未改性胶粉和4种改性胶粉分别与PP制备GTR/PP基TPV,实验中GTR/PP基TPV的最佳质量配比为50:50。表4中胶粉改性剂用量均为2份,复合并用的胶粉改性剂DM/SA中DM和SA的用量分别为1份。

表4 不同胶粉改性剂对GTR/PP基TPV性能的影响

Tab. 4 Effects of different rubber powder modifiers on the properties of GTR/PP TPV

Test items	GB/T21874 -2008	Not added active agent	510	RV	DM/SA	NS/SA
Shaw hardness /A	50~70	83	65	78	69	67
Tensile strength/MPa	≥3.0	8.9±0.1	19.7±0.1	11.4±0.1	19.7±0.1	15.2±0.1
Elongation at break/%	≥300	176.8±5.0	655.6±5.0	229.3±5.0	660.2±5.0	416.4±5.0
Compression permanent deformation/%	≤25	32	22	29	21	24
Volume change in water/%	-1~+8	+3	+6	+10	+6	+9
Ozone resistance	No crack	No crack	No crack	No crack	No crack	No crack
Environmental protection performance		Odorlessness	Stench	Odorlessness	Odorlessness	Odorlessness

对比表4中的5种不同的改性GTR与PP制备的GTR/PP基TPV的综合性能可知,采用低温胶粉改性剂DM/SA改性的胶粉与PP制备的GTR/PP基TPV性能最佳。原因分析如下:未改性胶粉制备的GTR/PP基TPV的力学等性能较差,特别是断裂伸长率仅有177%。胶粉改性剂510为高温胶粉改性剂,胶粉高温改性条件为200℃,30 min,与GTR/PP基TPV配混制备条件相近,510改性胶粉制备的GTR/PP基TPV试样的力学等综合性能较好,但改性过程产生的18种多环芳烃含量高达7 135.80 mg/kg,环境污染严重。胶粉改性剂RV是一种低温环保复合型固体改性剂;复合胶粉改性剂DM/SA和NS/SA,这两种复合胶粉改性剂是笔者团队前期通过大量研究工作获得的具有协同效应的低温胶粉改性剂,具体见发明专利ZL202110948216.0^[11]和发明专利ZL2018101595775^[12],表4中后三种低温胶粉改性条件为120℃,30 min,改性过程无有毒有害气体产生,环保性能好。

体产生,环保性能好。

2.4 相容剂品种和用量的确定

反应型相容剂带有过氧化基、羟基、羧酸基、酸酐、硝基、胺基或环氧基团等接枝官能团,官能团能与全胎胶粉表面的羟基等活性基团发生接枝反应,相容剂在GTR,PP的界面处形成了化学键,增强了两相的相容性和结合力,废胶粉分散得更均匀,微观相容性明显改善,其力学性能明显改善提高。使GTR/PP基TPV既具有塑料的塑性,又具备橡胶的优良弹性和物理力学性能。表5为不同品种相容剂对GTR/PP基TPV性能的影响。表5中每种相容剂的总质量用量均为1.8份,BIBP和TMPTA单独使用量均为1.8份;复合相容剂BIBP/S8,DCP/S8,AD/S8两种物质的总用量均为1.8份,其中S₈的用量均为0.3份,BIBP,DCP和AD的用量均为1.5份;胶粉改性剂为DM/SA,其中DM和SA的用量分别为1份。

表 5 不同品种相容剂对 GTR/PP 基 TPV 性能的影响
Tab. 5 Effects of different compatibilizers on properties of GTR/PP TPV

Test items	GB/T21874-2008	BIBP	BIBP/S ₈	DCP/S ₈	AD/S ₈	TMPTA
Shaw hardness A	50~70	62	58	69	78	85
Tensile strength/MPa	≥3.0	16.9±0.1	19.1±0.1	15.4±0.1	18.0±0.1	14.1±0.1
Elongation at break/%	≥300	545.8±5.0	657.4±5.0	630.3±5.0	610.0±5.0	289.3±5.0
Compression permanent deformation/%	≤25	32	22	28	27	24
Volume change in water/%	-1~+8	+3	+6	+10	+12	+9
Ozone resistance	No crack	No crack	No crack	No crack	No crack	No crack
Environmental protection performance		Odorlessness	Odorlessness	Stench	Stench	Stench

相容剂品种和用量的选择会影响到 GTR/PP 基 TPV 的综合性能,具体见表 5。在加入的 BIBP, DCP, AD 和 TMPTA 等有机过氧化物相容剂中,除 BIBP 制备的 GTR/PP 基 TPV 没有气味,具有环保性能外^[13-14],其他的 GTR/PP 基 TPV 在制备过程中生成了有恶臭气味的甲基苯基酮,环保性能差。BIBP/S₈ 作为复合相容剂制备 RPTPE 的综合性能最佳,优于 BIBP 单独使用时的性能, BIBP/S₈ 并用具有协同效应,拉伸强度达 19.1 MPa,断裂伸长率达 657.4%;

BIBP 单独使用时制备的 GTR/PP 基 TPV 性能有所降低。DCP/S₈, AD/S₈ 作为相容剂制备的 GTR/PP 基 TPV 均有恶臭气味。TMPTA 作为相容剂制备的 GTR/PP 基 TPV 环保性能差且多数性能均不符合 GB/T21874-2008 的性能要求。

采用具有协同效应的复合相容剂 BIBP/S₈ 具有优异的综合性能,为进一步提高 GTR/PP 基 TPV 的综合性能,降低成本,对复合相容剂 BIBP/S₈ 中 BIBP 的用量进行优化实验,见表 6。

表 6 相容剂 BIBP 的用量对 GTR/PP 基 TPV 性能的影响
Tab. 6 Effect of different dosages of BIBP on the properties of GTR/PP TPV

Test items	GB/T21874-2008	0.7 phr	0.9 phr	1.1 phr	1.3 phr	1.5 phr	1.7 phr
Shaw hardness A	50~70	78	70	65	59	53	46
Tensile strength/MPa	≥3.0	15.8±0.1	20.1±0.1	19.8±0.1	19.3±0.1	19.1±0.1	16.8±0.1
Elongation at break/%	≥300	612.2±5.0	689±5.0	673±5.0	660±5.0	657±5.0	634±5.0
Compression permanent deformation/%	≤25	32	21	21	24	22	19
Volume change in water/%	-1~+8	+12	+6	+6	+4	+3	+1
Ozone resistance	No crack	No crack	No crack	No crack	No crack	No crack	No crack
Environmental protection performance		Odorlessness	Odorlessness	Odorlessness	Odorlessness	Odorlessness	Odorlessness
Precipitation situation		No precipitation	No precipitation	No precipitation	Small amount of precipitation	Small amount of precipitation	Massive precipitation

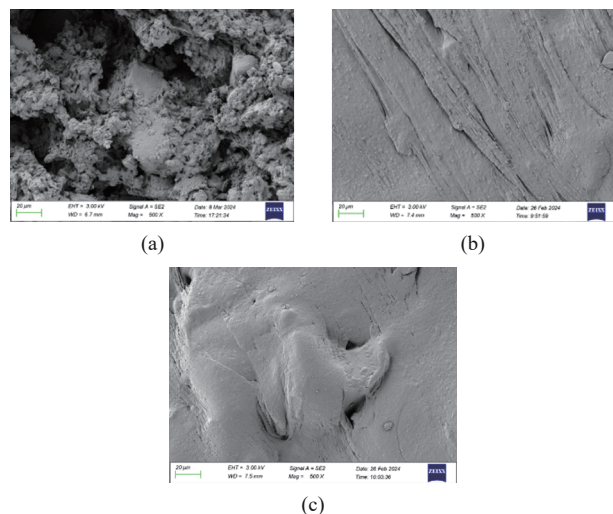
表 6 中每个试样所用的复合相容剂 BIBP/S₈ 中 BIBP 的用量分别为 0.7, 0.9, 1.1, 1.3, 1.5, 1.7 份, S₈ 的用量均为 0.3 份。从表 6 可以看出,加入 0.9 份 BIBP 制备 GTR/PP 基 TPV 的邵氏硬度、拉伸强度、断裂伸长率、压缩永久变形、耐水性和耐臭氧老化性等综合性能最佳。BIBP 用量超过 1.1 份,析出量逐渐增大,性能也逐步下降,成本提高。

2.5 微观形貌测试

采用 GTR/PP 最佳质量配比 50:50,制备 GTR/PP 基 TPV,其断面 SEM 照片如图 1 所示。图 1a 为胶粉未改性、未加入相容剂制备的 GTR/PP 基 TPV,图 1b 为胶粉改性后、未加入相容剂制备的 GTR/PP

基 TPV,图 1c 为加入改性胶粉和相容剂制备的 GTR/PP 基 TPV。由图 1a 可见, GTR/PP 基 TPV 断面出现了大量空洞,质地均匀性差,这是因为未加入相容剂,未改性 GTR 与 PP 橡塑两相间相容性较差造成的。与图 1a 相比,图 1b 中 GTR/PP 基 TPV 所用胶粉改性剂为 DM/SA,其中 DM 和 SA 的用量分别为 1 份;GTR/PP 基 TPV 试样质地的连续性和均匀性好转,没有出现明显相分离,说明胶粉改性也能明显提高 GTR 与 PP 的相容性。与图 1a 和图 1b 相比,图 1c 中 GTR/PP 基 TPV 所用低温胶粉改性剂为 DM/SA,其中 DM 和 SA 的用量分别为 1 份;所用相容剂为加入 0.9 份 BIBP 和 0.3 份 S₈ 的复合相容剂

BIBP/S₈。随着相容剂的加入,GTR/PP基TPV试样的连续性和均匀性、表面光滑度和细腻度明显好转,两相界面模糊,说明两相间相容性提高,弹性体没有出现相分离,为GTR/PP基TPV具备高拉伸性能奠定了基础^[15]。



(a) No compatibilizer and rubber powder unmodified
(b) No compatibilizer and rubber powder modified
(c) Compatibilizer added and rubber powder modified

图1 GTR/PP基TPV断面的SEM照片

Fig. 1 SEM photos of GTR/PP TPV section

2.6 差热分析

图2为GTR/PP基TPV的熔融结晶曲线,表7为GTR/PP基TPV熔融结晶的关键数据。图2和表7中A为胶粉未改性、未加入相容剂制备的GTR/PP基TPV,B为胶粉改性后、未加入相容剂制备的GTR/PP基TPV,C为加入改性胶粉和相容剂制备的GTR/PP基TPV,所用低温胶粉改性剂为DM/SA,其中DM和SA的用量分别为1份,所用相容剂为加入0.9份BIBP和0.3份S₈的复合相容剂BIBP/S₈。

从图2和表7可以看出,A,B,C三种GTR/PP基TPV的熔融温度逐步提高,结晶温度逐步提高,结晶相变焓逐步增加,究其原因GTR/PP基TPV(A)制备过程中所用胶粉未改性未加入相容剂,GTR和PP相容性很差,相界面明显,PP分子排列的规整性较差,结晶度较低;GTR/PP基TPV(B)制备过程中所

表8 GTR/PP基TPV的TG数据

Tab. 8 TG data of GTR/PP TPV

Sample	Thermal weight loss rate of first stage/%	Thermal weight loss rate of second stage/%	Temperature corresponding to highest rate of thermal weight loss/°C	Thermal weight loss rate of third stage/%
A	13.36	70.61	463	16.03
B	11.49	70.28	465	18.23
C	9.21	64.37	467	26.42

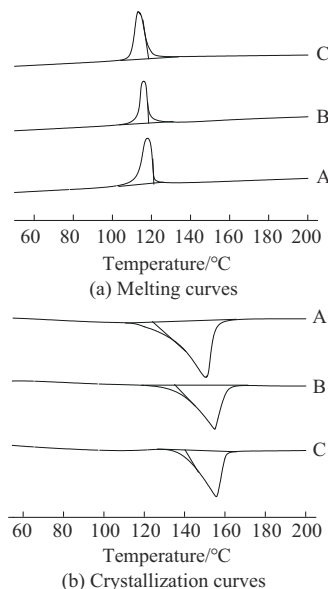


图2 GTR/PP基TPV的熔融结晶曲线

Fig. 2 Melting and crystallization curves of GTR/PP TPV

用胶粉进行改性但未加入相容剂,GTR表面的化学基团大幅度增加,GTR和PP相容性有所提高,PP的结晶度有所提高;GTR/PP基TPV(C)制备过程中所用胶粉进行改性且加入相容剂,GTR表面的化学基团大幅度增加,GTR和PP接枝共聚相容性有所提高,PP的结晶度进一步提高。PP的结晶温度和熔点为130 °C和176 °C,制备的GTR/PP基TPV的结晶温度和熔点均有所降低,这是由于GTR/PP基TPV中GTR改变了PP的规整结晶结构^[15]。

表7 GTR/PP基TPV的熔融结晶的关键数据

Tab. 7 Key data of melting and crystallization of GTR/PP TPV

Sample	Melting temperature/°C	Crystallization temperature/°C	$\Delta H/(J \cdot g^{-1})$
A	150.6	116.9	35.1
B	151.7	118.8	41.3
C	153.6	119.2	44.5

Note: ΔH is enthalpy of phase transition.

2.7 TG分析

表8为GTR/PP基TPV的TG分析的关键数据,图3为GTR/PP基TPV的TG分析曲线。表8和图3中的A,B,C三种GTR/PP基TPV材料同图1、图2。

在氮气气氛下,A,B,C三种GTR/PP基TPV试

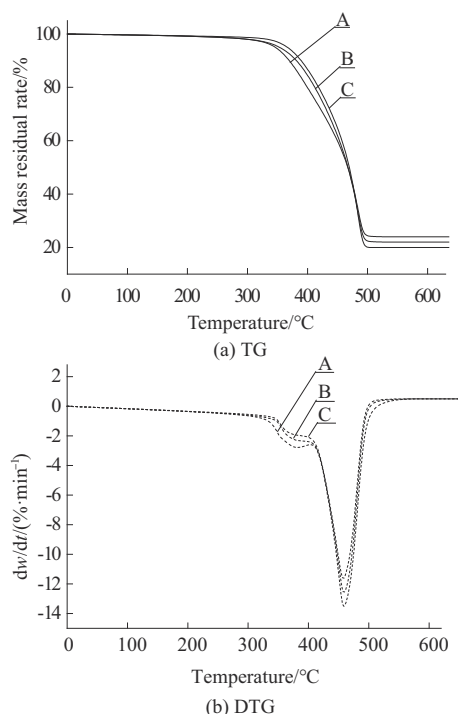


图3 GTR/PP基TPV的TG曲线

Fig. 3 TG curves of GTR/PP TPV

样的热失重曲线趋同,质量损失分为3个阶段^[16]:第1阶段(100~367 °C),此段损失为废橡胶中交联键、配合剂的分解挥发导致;第2阶段(367~490 °C),主要为GTR/PP基TPV的分解;第3阶段(490~600 °C),剩余一些无机填料及炭黑。

从图3和表8可以看出,A,B,C三种GTR/PP基TPV的第1阶段的热失重率依序逐渐降低,从13.36%降至9.21%;第2阶段的热失重率依序逐渐降低,从70.61%降至64.37%,最大热失重率对应的温度逐步提高;第3阶段的剩余无机填料及炭黑含量逐步提高。在A,B,C三种GTR/PP基TPV中c材料的热稳定性最好,究其原因GTR/PP基TPV(A)制备过程中所用胶粉未改性未加入相容剂,GTR和PP相容性很差,GTR热稳定性较差;GTR/PP基TPV(B)制备过程中所用胶粉进行改性但未加入相容剂,GTR表面的化学基团大幅度增加,GTR和PP相容性有所提高,热稳定性有所提高;GTR/PP基TPV(C)制备过程中所用胶粉进行改性且加入相容剂,GTR表面的化学基团大幅度增加,GTR和PP接枝共聚相容性提高更大,热稳定性进一步提高。

3 结论

(1)在与常用塑料配混中,GTR/PP基TPV的拉伸强度为20.1 MPa,断裂伸长率为688.6%。GTR与PP相容性最好;GTR与PP的最佳质量配比为50:

50。

(2)在120 °C,30 min下采用低温复合活化剂DM/SA对GTR改性效果最佳。采用复合相容剂BIBP/S₈,且BIBP,S₈的最佳用量为0.9和0.3份时制备的GTR50/PP50 TPV的力学、工艺和环保等综合性能最佳。

(3)GTR改性且加入相容剂制备的GTR/PP基TPV微观形貌显示GTR和PP相容性最好、结晶温度最低且熔点最高、热稳定性最好。

参考文献

- [1] 刘爽,彭宗林,张勇,等.胶粉基热塑性弹性体的研究与应用进展[J].高分子材料科学与工程,2021,37(11):164-172.
LIU Shuang, PENG Zonglin, ZHANG Yong, et al. Research and application progress of rubber powder based thermoplastic elastomers[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2021, 37 (11):164-172.
- [2] 臧亚南,范昊展,王艳秋,等PVC/胶粉热塑性弹性体的制备与性能研究[J].工程塑料应用,2016,44(6):41-45.
ZANG Yanan, FAN Haozhan, WANG Yanqiu, et al. Preparation and properties of PVC/rubber powder thermoplastic elastomers[J]. Engineering Plastics Application, 2016, 44(6):41-45.
- [3] 骆明,王小萍,贾德民.胶粉的改性及其在热塑性弹性体中的应用[J].高分子通报,2022(2):10-15.
LUO Ming, WANG Xiaoping, JIA Demin. Modification of rubber powder and its application in thermoplastic elastomers[J]. Polymer Bulletin, 2022(2):10-15.
- [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] 蒋灿,罗子娟,何慧,等.废旧聚烯烃热塑性弹性体/胶粉复合材料的制备及性能[J].合成橡胶工业,2018,41(4):256-260.
JIANG Can, LUO Zijuan, HE Hui, et al. Preparation and properties of waste polyolefin thermoplastic elastomer/rubber powder composites[J]. Synthetic Rubber Industry, 2018, 41(4):256-260.
- [6] 王艳秋,祝木伟,刘太闯,等.一种轮胎胶粉/聚丙烯热塑性弹性体的绿色制备方法:CN113150418 A[P].2021-07-23.
WANG Yanqiu, ZHU Muwei, LIU Taichuang, et al. Green preparation method of tire rubber powder/polypropylene thermoplastic elastomer: CN113150418A[P].2021-07-23.
- [7] 李培军,赵鑫,毕薇娜,等.原位增容剂和助交联剂对胶粉/聚丙烯热塑性弹性体性的影响[J].特种橡胶制品,2017(2):13-16.
LI Peijun, ZHAO Xin, BI Weina, et al. Effect of in situ compatibilizers and crosslinkers on properties of rubber powder/polypropylene thermoplastic elastomers[J]. Special Rubber Products, 2017(2): 13-16.
- [8] 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].高分子科学与工程,2015,31(12):108-114.
TAO Guoliang, YANG Jian, XIA Yanping, et al. Mechanical

- chemical desulfurization of waste rubber twinscrew[J]. Polymer Science and Engineering, 2015, 31(12):108–114.
- [9] 陈春花,秦颖,陆荣荣,等.再生胶粉与PP共混材料的研究[J].弹性体,2016(5):40–44.
- CHEN Chunhua, QIN Ying, LU Rongrong, et al. Study on blending materials of recycled rubber powder and PP[J]. Elastomers, 2016(5):40–44.
- [10] 段友顺,王彦,于洋,等.再生橡胶基热塑性弹性体的制备[J].橡胶工业,2017,64(9):527–531.
- DUAN Youshun, WANG Yan, YU Yang, et al. Preparation of recycled rubber-based thermoplastic elastomers[J]. Rubber Industry, 2017, 64(9):527–531.
- [11] 王艳秋,祝木伟,翁国文,等.一种废轮胎胶粉室温再生的复合再生活化剂及其制备方法和应用:CN113527763A[P].2021-10-22.
- WANG Yanqiu, ZHU Muwei, WENG Guowen, et al. A composite regeneration activator for waste tire rubber powder regeneration at room temperature and its preparation method and application :CN113527763A[P].2021-10-22.
- [12] 王艳秋,祝木伟,张小萍,等.一种废橡胶低温高效复合再生活化剂:CN108341991B[P].2021-03-26.
- WANG Yanqiu, ZHU Muwei, ZHANG Xiaoping, et al. A kind of low temperature and high efficiency composite regeneration activator for waste rubber:CN108341991B[P].2021-03-26.
- [13] 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-benzothiazolisulfonamide on desulfurization degree of waste rubber powder[J]. Synthetic Rubber Industry, 2018, 41(6):437–440.
- [14] 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. Study on performance of polypropylene modified by desulfurized rubber powder through mechanochemical shearing devulcanization[J]. China Plastics, 2017, 31(11):41–47.
- [15] 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. Effect of different accelerators on properties of PP/ PP-G-MAH/desulfurization rubber powder blends[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 49(2):147–151.
- [16] 邹亮,陶国良.废胶粉/聚丙烯接枝物共混材料的制备与性能[J].合成橡胶工业,2022,45(1):35–39.
- ZOU Liang, TAO Guoliang. Preparation and properties of waste rubber powder/polypropylene graft blends[J]. Synthetic Rubber Industry, 2022, 45(1):35–39.