

文章编号:1673-9981(2010)04-0716-06

微波改性废胶粉-玻璃微珠-粘土复合填充 环氧树脂的研究

颜正义, 游长江, 贾德民

(华南理工大学材料科学与工程学院, 广东 广州 510640)

摘要:用差示扫描量热(DSC)和热重分析(TGA)研究了微波辐射改性废胶粉(WRP)、偶联剂改性空心玻璃微珠(HGM)和有机改性蒙脱土填充环氧树脂。扫描电镜观察复合材料冲击断面形貌。结果表明,废胶粉的粒径大小对复合材料的力学性能影响较大,少量合适粒径的微波改性WRP可以提高环氧树脂复合材料的冲击强度,适量的改性HGM可以提高复合材料的 T_g 和弯曲强度,并改善复合材料的热稳定性。有机改性蒙脱土环氧树脂复合材料呈现韧性断裂,断面精细和高的树脂基体与改性HGM界面粘结。

关键词:环氧树脂;废胶粉;空心玻璃微珠;复合材料
中图分类号: TQ323 **文献标识码:** A

废橡胶的回收利用主要有直接利用和物理化学加工利用两大类,包括橡胶废制品的改制、再生胶利用、制胶粉后利用、热分解回收化工原料以及燃烧回收热能等方面。世界各国都相继制定研究计划,以充分回收利用这一来源充足的可再生资源,废胶粉的利用一直是国内外研究的热门课题。

废胶粉有许多综合利用的方式,与聚合物共混^[1-3]是一种合理而经济的回收利用方式。近年来有人把废胶粉用于填充热固性塑料,增加热固性塑料的韧性,主要用来填充不饱和聚酯与环氧树脂。但由于废胶粉是硫化的交联结构,本身活性基团比较少,聚合物之间的界面结合差,直接与聚合物共混会使产品的性能急剧下降。

采用微波辐射对废胶粉进行微波活化改性,可使废胶粉表面带活性基团,改善废胶粉与环氧树脂的界面结合。本工作制备了废胶粉-空心玻璃微珠-改性蒙脱土-环氧树脂复合材料,研究了废胶粉、空心玻璃微珠、有机改性蒙脱土对环氧树脂复合材料结构与性能的影响,用差示扫描量热仪和热重分析

仪分析复合材料的热稳定性,并采用扫描电镜观察了复合材料冲击断面的形貌。

1 实验部分

1.1 原材料

环氧树脂 E-44(EP),工业品,广州市东风化工实业有限公司产品。稀释剂(TEBP)、空心玻璃微珠(HGM)、偶联剂 KH560、固化剂 DATA,由广州南飞贸易有限公司提供。废胶粉(WRP):粒径 150 μm ,广州增城市发兴橡胶塑料有限公司产品。改性蒙脱土,本实验室自制^[4]。

1.2 制备方法

将废胶粉依次加入定量的 5% 的 HCl 溶液、10% 的 NaOH 溶液和丙酮溶液反应约 1 h,用蒸馏水洗涤后在 60 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥,过筛后获得预处理废胶粉(WRP1)。将它放在微波反应器 LWMC-201 中微波脱硫获得改性废胶粉(WRP2)。空心玻璃微珠加入偶联剂 KH560,于高速搅拌机中搅拌 30~40 min,

收稿日期:2010-10-20

作者简介:颜正义(1982—),男,湖南衡阳人,硕士研究生。

抽滤后干燥获得改性空心玻璃微珠(HGM1)。

将WRP2与EP在60℃条件下在KQ-50E型超声波清洗器中超声振动20min,然后加入HGM1和改性蒙脱土,再用超声波振动20min,冷却至室温后,加入稀释剂及固化剂,搅拌均匀,放入真空干燥箱去除气泡后,倒入模具,室温固化一天,然后在一定温度下固化2h后脱模。

1.3 测试与表征

采用美国NICOLET公司产MAGNA-IR760型红外光谱仪分析样品的红外光谱,差示扫描量热(DSC)采用德国NETZSCH公司产DSC204 F1型差示扫描量热仪。拉伸性能和冲击性能分别在德国ZWICK ROELL公司生产的Z010型材料测试机和KC-5.5型摆锤冲击试验机上进行。弯曲性能在美国英斯特朗公司产INSTRON 1122材料试验机上测试。热重分析(TGA)采用德国耐弛公司NETZSCH-TG 209F1型热失重分析仪。采用日本JSM-6380型环境扫描电镜观察试样形貌。

2 结果与讨论

2.1 复合材料的力学性能

2.1.1 废胶粉复合材料的力学性能

2.1.1.1 粒径的影响

废胶粉的粒径对复合材料的力学性能影响列于表1。由表1可见,随着废胶粉粒径的减小,复合材料的拉伸强度、弯曲强度和冲击强度都呈逐渐增大的趋势,并且随粒径的增加,复合材料出现胶粉下沉现象。这是因为在废胶粉含量一定时,颗粒尺寸越小,作为分散相的废胶粉粒子在复合材料中分散越均匀,共混的相区分布越均匀,同时比表面积增加,使橡塑两相界面间应力的传导更为有效;而大颗粒废胶粉的存在使样品相区变得不均匀,局部区域可能出现较大且连续的缝隙,对复合材料的力学性能不利。综合考虑材料的性能和制造成本因素,选用粒径150μm的废胶粉较适宜。

2.1.1.2 废胶粉用量的影响

废胶粉用量对复合材料拉伸强度的影响如图1所示。由图1可见,废胶粉的用量少于1phr时,复合材料的拉伸强度较高,随着废胶粉用量的增加复合材料的拉伸强度逐渐降低,这是因为废胶粉的加

入,废胶粉与环氧树脂形成物理交联点,当受到外力作用,物理交联点能够引起应力松弛,从而能够提高复合材料的拉伸强度,但随着废胶粉用量的增加,废胶粉团聚的几率增大,容易引起应力集中,对复合材料的力学性能不利。

表1 WRP粒径对EP-WRP复合材料力学性能的影响

WRP 粒径 /μm	拉伸强度 /MPa	冲击强度 /(kJ·m ⁻²)	弯曲强度 /MPa	状态
450	44.9	6.9	74.5	下沉
300	49.6	7.6	87.9	微下沉
150	57.8	12.1	90.2	不下沉
125	58.9	13.6	91.3	不下沉
纯 EP	42.3	6.8	65.5	—

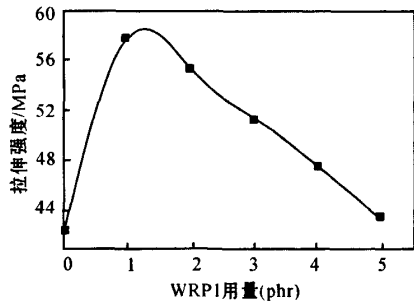


图1 WRP1含量对EP-WRP1复合材料拉伸强度的影响

废胶粉用量与复合材料冲击强度的关系如图2所示。由图2可见,当WRP1用量少于2phr时,冲击强度随用量的增加而提高,当废胶粉用量为2phr时,复合材料的冲击强度达到最大值13.8kJ/m²,比纯EP增加了103%。当WRP1用量超过2phr时,冲击强度随WRP1用量的增加而降低,这是因为当受到外力冲击时,废胶粉粒子能消耗大量能量,因而提高了复合材料的冲击强度。废胶粉的用量继续增加,容易发生团聚,提高冲击强度的效果就会降低。

废胶粉用量对复合材料弯曲强度的影响与冲击强度类似,随着废胶粉量的增加弯曲强度先增加后减少,在废胶粉用量为2phr时达到最大值91.9MPa,比空白样提高了40.3%。

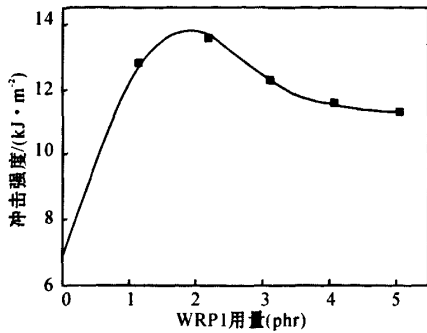


图2 WRP1用量对EP-WRP1复合材料冲击强度的影响

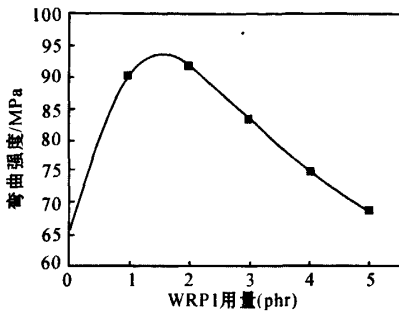


图3 WRP1含量对EP-WRP1复合材料弯曲强度的影响

2.1.2 微波处理废胶粉复合材料的力学性能

加入经不同微波辐射功率和辐射时间处理的废胶粉(WRP-2)后,EP-WRP2复合材料的力学性能列于表2.由表2可见,填充WRP2后复合材料的力学性能有所提高,在微波功率为650 W,辐射时间为150 s时,复合材料的拉伸强度和冲击强度达到最大值,此时弯曲强度也较大.这是因为微波辐射可以破坏废胶粉的交联网状结构,部分C—C和C—S键断裂与空气中的氧气生成C=O、—OH及C=C键,使废胶粉表面活化,这些活化基团能与环氧基团反应,增加了废胶粉与环氧树脂的界面结合,且随着辐射功率与时间的增加,脱硫化程度越大,表面的活化基团越多,从而提高了复合材料的力学性能.但进一步增加辐射功率和延长时间后,由于微波能积累较多,会使已形成的C=O键再次被打断,导致胶粉表面的活化基团减少^[5].

2.1.3 EP-WRP2-HGM1复合材料的力学性能

2.1.3.1 HGM1用量的影响

HGM1用量对EP-WRP2-HGM1复合材料力学性能的影响列于表3.由表3可见,随着HGM1

用量的增加,复合材料的拉伸强度与冲击强度逐渐降低,而弯曲强度先增大后降低,在HGM1用量为3 phr时弯曲强度达到最大值79.6 MPa.可能是由于HGM1为刚性粒子,少量的HGM1在超声波振动下分散比较均匀,其表面与环氧树脂结合较好,相当于形成许多物理交联点,当受到外力弯曲时,HGM1能够阻止银纹的扩展,同时树脂基体也发生塑性形变,从而使弯曲强度提高,在一定程度上弥补了由于加入刚性低的WRP2而引起的弯曲强度下降^[6].当HGM1的用量较大时,由于微珠的团聚容易引起应力集中,材料受到外力时会首先在应力集中点处被破坏.

表2 微波处理的WRP对EP-WRP2复合材料力学性能的影响

样品	辐射功率 /W	辐射时间 /s	拉伸强度 /MPa	冲击强度 /(kJ·m ⁻²)	弯曲强度 /MPa
1	130	150	55.0	14.3	90.1
2	260	150	53.5	11.2	86.5
3	390	150	53.0	13.5	84.6
4	520	150	51.4	12.6	79.8
5	650	150	57.8	14.8	87.8
6	650	30	42.5	12.1	52.4
7	650	60	42.0	11.3	51.5
8	650	90	41.8	13.4	54.3
9	650	120	46.9	13.8	59.8
10	650	180	45.5	14.5	62.1

表3 HGM1用量对EP-WRP2-HGM1复合材料力学性能的影响¹⁾

HGM1用量 (phr)	拉伸强度 /MPa	冲击强度 /(kJ·m ⁻²)	弯曲强度 /MPa
1	48.6	9.6	76.1
3	45.1	8.9	79.6
5	43.0	8.1	76.7
10	37.2	7.6	67.5
15	36.5	5.8	64.8

注:1)WRP2用量为2 phr

2.1.3.2 WRP2用量的影响

WRP2用量对EP-WRP2-HGM1复合材料力

学性能的影响列于表4。由表4可见,随着WRP2用量的增加,复合材料的拉伸强度与弯曲强度逐渐降低,冲击强度是先增大后降低,在WRP2用量为4 phr时达到最大值9.6 kJ/m²。这是因为少量的胶粉加入环氧树脂时,分散比较均匀,当受到外力冲击时,废胶粉粒子吸收了大量的能量,从而提高了复合材料的冲击强度,但当废胶粉超过一定量后,由于胶粉粒子的团聚,会导致材料的性能下降。

表4 WRP2用量对EP-WRP2-HGM1复合材料力学性能的影响¹⁾

WRP2用量 (phr)	拉伸强度 /MPa	冲击强度 /(kJ·m ⁻²)	弯曲强度 /MPa
2	45.1	8.9	79.6
4	44.8	9.6	76.8
6	42.8	9.3	72.5
8	40.7	9.1	69.5
10	37.6	8.5	62.8

注:1)EP:HGM1=100:3

2.1.3.3 OMMT的影响

OMMT对EP-WRP2-HGM1复合材料力学性能的影响列于表5。由表5可见,加入1 phr的OMMT后,复合材料的拉伸强度、冲击强度和弯曲强度均有所提高,这可能是因为OMMT的层间距较大,部分环氧树脂分子链插入OMMT片层中,形成插层结构,经固化后材料会形成部分剥离-插层结构,使复合材料的强度提高,同时材料受到外力作用发生形变时,OMMT粒子能起到铆钉作用,从而使复合材料的力学性能提高。

表5 OMMT对EP-WRP2-HGM1复合材料力学性能的影响¹⁾

样品	拉伸强度 /MPa	冲击强度 /(kJ·m ⁻²)	弯曲强度 /MPa
不含OMMT	42.5	13.5	62.7
1份OMMT	44.2	16.3	65.8

注:1)EP:WRP2:HGM1=100:4:3

2.2 废胶粉的红外光谱分析

微波辐射处理前后的废胶粉的红外谱图如图4

所示。从图4可以看出,WRP2的吸收峰在3445 cm⁻¹处明显增强,这是羟基(-OH)伸缩振动峰,1725 cm⁻¹处的C=O伸缩振动峰也有所增强,1050 cm⁻¹处的C-O伸缩振动峰也有所增加,800 cm⁻¹处的C=C-H特征峰略有增加。这表明微波辐射可以增加废胶粉表面的含氧基团,使双键再生,提高了废胶粉表面的反应活性。

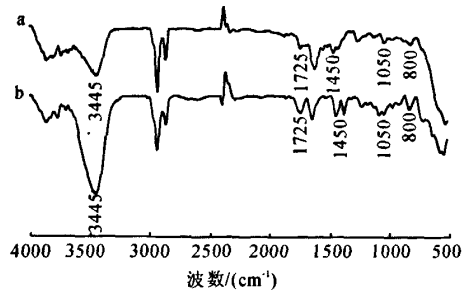


图4 微波辐射处理前后的废胶粉的红外谱图
(a)未处理胶粉;(b)微波辐射处理胶粉

2.3 复合材料的DSC分析

不同复合材料的玻璃化转变温度T_g列于表6,由表6可见,加入WRP2后,EP-WRP2复合材料的T_g下降。这是因为改性废胶粉表面具有的活性基团可以与环氧树脂的环氧官能团及羟基等发生反应,消耗了环氧官能团,降低了固化交联密度,使得环氧树脂三维交联网络中存在着柔性较大的橡胶分子链,自由体积增加,受热时分子链运动变得更容易,从而降低了复合材料的T_g。

表6 不同复合材料的玻璃化转变温度

复合材料组分	T _g /°C
EP	64.5
EP:WRP2=100:2	61.9
EP:WRP2:HGM1=100:2:3	74.6
EP:WRP2:HGM1=100:4:3	74.5
EP:WRP2:HGM1:OMMT=100:4:3:1	80.6
EP:WRP2:HGM1=100:2:15	106.8

在EP-WRP2复合材料中加入HGM1后,复合材料的T_g随着改性空心玻璃微珠用量的增加而提高。当HGM1的用量为15 phr时,T_g达到106.8

℃.这是因为环氧树脂与改性空心玻璃微珠混合后,硅烷偶联剂的桥梁作用使两者的界面结合较好,改性玻璃微珠作为物理交联点分散在环氧树脂中,使交联密度提高,从而使复合材料中的高分子链的分子运动受抑制的程度增加.

从表6还可以看到,在EP-WRP2-HGM1复合材料中加入OMMT后, T_g 有所提高.这是因为在EP-WRP2-HGM1复合材料体系中,蒙脱土片层以纳米尺度均匀地分散于环氧树脂基体中,大分子链插入蒙脱土片层中,处于受限状态,自由体积减少,因而受热时链段运动更加困难.

2.4 复合材料的TGA分析

复合材料固化后失重5%处的温度(T_{onset}),失

重50%处的温度($T_{0.5}$),最大失重速率的温度(T_{dc}),残余质量列于表7.由表7可见,加入废胶粉后,复合材料的 T_{onset} , $T_{0.5}$, T_{dc} 均有所下降,这是因为废胶粉容易分解,导致复合材料热稳定性下降.在EP-WRP2复合材料中加入HGM1后, $T_{0.5}$ 和 T_d 有明显提高,原因是空心玻璃微珠的热稳定性比环氧树脂高得多,改性空心玻璃微珠与环氧树脂之间的界面结合较好,较大地提高了热稳定性, T_{onset} 下降是因为废胶粉粒子在较低的温度下有部分分解.

表7 不同复合材料固化后的TGA结果

复合材料组分	$T_{onset}/^{\circ}\text{C}$	$T_{0.5}/^{\circ}\text{C}$	$T_{dc}/^{\circ}\text{C}$	残余质量/%
EP	176.7	376.3	375.2	9.56
EP:WRP2=100:1	170.3	374.8	369.2	7.35
EP:WRP2:HGM1=100:2:15	168.2	392.1	377.6	22.78

2.5 复合材料的SEM分析

材料的冲击断面的SEM照片如图5所示.由图5(a)可见,纯EP的断裂面很平滑,是典型的脆性断

裂,加入WRP2后,复合材料的冲击断面凹凸不平,出现明显的韧性断裂,由冲击断面可见,废胶粉与环氧树脂的界面结合良好.

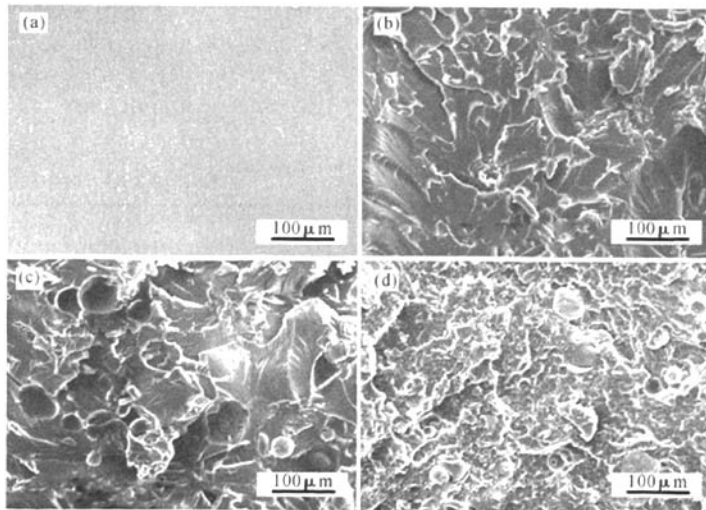


图5 复合材料冲击断面的SEM照片

(a)纯EP; (b)EP:WRP2=100:1; (c)EP:WRP2:HGM1=100:4:3;

(d)EP:WRP2:HGM1:OMMT=100:4:3:1

从图5(d)可见,当加入1 phr的OMMT后,环氧树脂基体与改性空心玻璃微珠的界面结合得更好,断面更为精细,因此复合材料具有更好的韧性,力学性能得到改善^[7].

可以认为,复合材料中的废橡胶具有阻止银纹扩散的作用,而蒙脱土片层则因剪切作用而产生银纹,大量的银纹的细化使得材料能吸收更多的冲击能,力学性能得以提高.

3 结 论

(1)适量微波辐射改性废胶粉可提高环氧树脂复合材料的冲击强度.

(2)适量改性玻璃微珠能提高复合材料的 T_g 、热稳定性和弯曲强度.

(3)有机改性蒙脱土可以进一步提高复合材料的拉伸强度、弯曲强度、冲击强度和热稳定性.

参考文献:

[1] LI Y, ZHANG Y, ZHANG Y X. Morphology and mechanical properties of HDPE/SRP/elastomer composites; effect of elastomer polarity[J]. *Polymer Testing*, 2004, 23: 83-90.

- [2] LI G Q, MANU J. A crumb rubber modified syntactic foam[J]. *Materials Science and Engineering*, 2008, 474: 390-399.
- [3] ZHANG S L, XIN Z X, ZHANG Z X, et al. Characterization of the properties of thermoplastic elastomers containing waste rubber tire powder[J]. *Waste Management*, 2009, 29: 1480-1485.
- [4] YOU C J, XU J G, XI S, et al. Properties and morphology of unsaturated polyester/acrylate-terminated polyurethane/organo-montmorillonite nanocomposites[J]. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2005, 23(5): 471-478.
- [5] 沈家瑞,贾德民. 聚合物共混物与合金[M]. 广州:华南理工大学出版社,1999.
- [6] ASHTON-PATTON M M, HALL M M, SHELBY J E. Formation of low density polyethylene/hollow glass microspheres composites[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2006, 352: 615-619.
- [7] SCHMIDT D, SHAH D, GIANNELIS E P. New advances in polymer/layered silicate nanocomposites[J]. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 2002, 6: 205-212.

Studies of epoxy modified by microwave radiation modified waste rubber powder-hollow glass microspheres-clay

YAN Zheng-yi, YOU Chang-jiang, JIA De-min

(College of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: Epoxy composites filled by microwave radiation modified waste rubber powder (WRP), coupling agent modified hollow glass microspheres (HGM) and organo-modified clay were investigated by differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric analysis (TGA). Scanning electron microscope (SEM) was used to observe the morphology of the impact fractural surface. The results indicated that the sizes of WRP had remarkably effects on the mechanical properties of the composites. The impact strength of the epoxy composites was enhanced by adding small amount of suitable sizes of modified WRP. The T_g , flexural strength and thermal stability were increased by adding small quantity of modified HGM. The fractural surface of the epoxy composites with organo-modified montmorillonite (OMMT) exhibited toughness fracture, finer morphology and higher interfacial adhesion between resin matrix and modified HGM.

Key words: epoxy; waste rubber powder; hollow glass microspheres; composite