

RD-F 体系活化胶粉对胶料加工性能的影响

周 文* 赵素合 白国春 周彦豪** 刘秋华

(北京化工大学 100029)

摘要 研究 RD-F 活化胶粉及其用量对混炼胶硫化性能、流变性能及硫化胶物理机械性能和动态压缩疲劳性能的影响,并与非活化胶粉进行对比。同时从理论上对影响机理作了初步探讨。试验结果表明, RD-F 活化胶粉用量在 15 份以下时对胶料硫化性能基本无影响;与非活化胶粉相比,可进一步减小胶料挤出膨胀率;随着 RD-F 活化胶粉用量增大,硫化胶拉伸强度、扯断伸长率呈下降趋势, 300% 定伸应力、压缩疲劳温升、压缩永久变形呈上升趋势,撕裂强度出现极大值,而且这些性能的变化比未活化胶粉胶料的要小得多。

关键词 胶粉,活化,硫化性能,流变性能,物理机械性能

众所周知,在胶料中添加填料,无论是补强性填料还是惰性填料,均可对混炼胶工艺性能和硫化胶物理机械性能产生很大的影响。胶粉对胶料加工性能的影响较为复杂^[1],特别是对胶料流变性能的影响结论也不一致,可以认为是由于各种胶粉的活化处理方式不同造成的。活化胶粉的用量对硫化胶物理机械性能的影响,结论基本相同。由于胶料具有二次硫化的能力,它的二次硫化使胶粉与胶料间出现过渡层^[2],正是这一独特过渡层的存在,使胶粉能降低硫化胶的拉伸强度,提高动态性能。该过渡层也是胶粉弹性粒子区别于其它填料的根本所在。研究胶粉对混炼胶工艺性能的影响,无论是对胶粉活化改性机理的研究,还是对活化胶粉的生产及应用均具有重大意义。

本文主要研究 RD-F 活化胶粉对混炼胶硫化性能、流变性能的影响,以及活化胶粉用量对硫化胶物理机械性能的影响,并与非活化胶粉进行比较;同时还对其影响机理作了初步探讨。

1 实验

1.1 主要原材料

胎面胶粉,40 目(常温机械粉碎法),北京橡胶七厂产品。1[#] 烟片(NR),国产。SBR1500 和 BR,燕山石化公司产品。高耐磨炭黑(HAF),抚顺炭黑厂产品。处理剂:乙烯焦油,天津橡胶工业研究所提供;420,北京橡胶七厂提供;松香、酚醛树脂(SP-105),市售。

1.2 基质胶配方

NR 体系:NR 100;硬脂酸 1.0;氧化锌 5;促进剂 CZ 0.8;硫黄 3.5。硫化条件:143 C $\times$ t_{90} 。

胎面胶体系:NR 50;BR 40;SBR1500 10;硬脂酸 3;氧化锌 4;防老剂 RD 1.5;防老剂 4010 1.5;HAF 55;石蜡 1;古马隆树脂 3.5;机油 5;促进剂 CZ 1.3;促进剂 DM 0.1;硫黄 1.4。硫化条件:145 C $\times$ t_{90} 。

1.3 胶粉活化处理方法

RD-F 机械化学法是通过高速搅拌器的

* 现在北京大学学习,通讯地址:北京大学 30 楼 237 室(100871);

** 现在广东工业大学材料系工作。

搅拌作用使胶粉表面涂覆上活性剂,然后通过开炼机的机械剪切作用使胶粉活化。处理过程所用的主要设备为 GHS-2/6 高速混合试验机。该混合试验机组由热混合机和冷混合机组成,本实验采用热混合机,选用的转速为 $2000\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$,加热方式为自摩擦生热。实验过程中摩擦生热温度在 $60\text{--}100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内。

1.4 性能测试

硫化曲线用北京化工机械实验厂产 LH-Ⅱ型硫化仪及北京化工大学环峰化工机械厂产 P3555B 型硫化仪测定。混炼胶流变性能采用孟山都加工性能试验机测试:毛细管直径 $D_0=2.365\text{mm}$ (0.091 英寸),毛细管长径比 $L_0/D_0=20/1$,柱塞速率 V 选取 4 个点:0.508(0.02),5.08(0.2),15.24(0.6)和 $50.8(2.0)\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$ (英寸 $\cdot\text{min}^{-1}$),测试温度为 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。硫化胶常规性能按国标测试。

2 结果与讨论

2.1 胶粉对混炼胶硫化特性的影响

为考察非活化胶粉以及不同活化体系活化的胶粉对混炼胶硫化性能的影响,将由非活化胶粉、RD 体系活化胶粉、F 体系活化胶粉、420 体系活化胶粉、NR 机械涂覆法活化胶粉以及广州再生资源研究所研制的活化胶粉 W 所制得的相应胎面混炼胶 M_0 , M_{RD} , M_F , M_{420} , M_{NR} 和 M_W 的硫化曲线进行对比。图 1 示出了胶粉用量为 10 份的 M_0 , M_{RD} , M_F 和 M_{420} 的硫化曲线,图 2 示出了胶粉用量为

15 份的 M_0 , M_{RD} , M_F , M_{NR} , M_{420} 和 M_W 的硫化曲线。 M 为不加胶粉的胎面胶。表 1 和 2 分别示出了与图 1 和 2 相对应的转矩和硫化时间。

从表 1 和 2 可以看出,表 1 中各胎面胶硫化时间标准偏差均小于 10s,表 2 中均小于 25s。而生产该硫化仪的北京化工大学环峰化工机械厂调试该仪器时,取同一块胶的

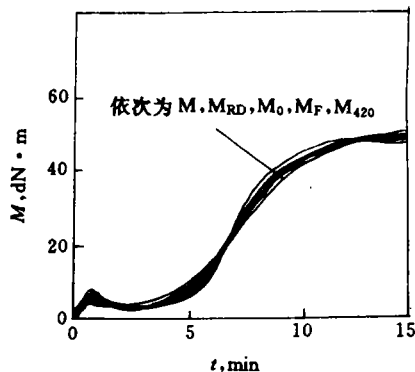


图 1 胎面胶硫化曲线

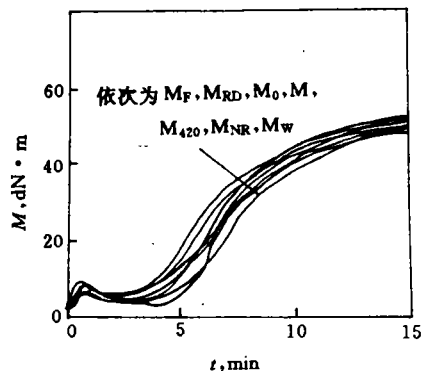


图 2 胎面胶硫化曲线

表 1 胎面胶的转矩与硫化时间

项 目	M	M ₀	M _{RD}	M _F	M ₄₂₀	$\bar{X}^{(1)}$	$S^{(2)}$
$M_L, \text{dN}\cdot\text{m}$	5.28	6.48	6.20	6.08	5.60	5.93	0.43
$M_H, \text{dN}\cdot\text{m}$	58.28	57.72	58.44	59.40	57.10	58.20	0.74
$t_5, \text{min}\cdot\text{s}$	5.32	5.15	5.14	5.09	5.17	5.17	0.08
$t_{10}, \text{min}\cdot\text{s}$	6.04	5.43	5.44	5.38	5.48	5.47	0.09
$t_{50}, \text{min}\cdot\text{s}$	7.13	7.08	7.01	6.52	7.03	7.04	0.07
$t_{90}, \text{min}\cdot\text{s}$	9.56	10.05	10.07	9.51	9.51	9.58	0.07

注:1)平均值;2)标准偏差。表 2 同。

表 2 胎面胶的转矩与硫化时间

项 目	M	M ₀	M _{RD}	M _F	M ₄₂₀	M _{NR}	M _w	$\bar{X}$	S
M _L , dN · m	5.55	6.88	6.32	6.36	6.28	5.92	6.40	6.24	0.39
M _H , dN · m	58.72	56.28	58.44	58.00	57.52	54.44	58.00	57.33	1.40
t ₅ , min · s	5.31	5.04	4.56	5.01	5.03	4.40	5.34	5.07	0.18
t ₁₀ , min · s	6.00	5.31	5.25	5.27	5.32	5.06	6.05	5.35	0.19
t ₅₀ , min · s	7.10	6.57	6.43	6.45	6.51	6.26	7.33	6.55	0.20
t ₉₀ , min · s	9.55	9.59	9.39	9.41	9.44	9.27	10.44	9.53	0.23

10 个不同部位,做 10 条硫化曲线,所得 t_{10} , t_{50} 和 t_{90} 的各标准偏差最高可达 30s。可见胎面胶中掺入 10—15 份非活化胶粉以及用不同活化方法生产的活化胶粉基本对胎面胶的硫化性能无影响。

由于所采用的胶粉为胎面胶粉,其基本组成与胎面胶相似,硫化时间差别不大,虽然活化胶粉中含有硫黄和促进剂 CZ 各为 0.5 份,但 15 份胶粉中仅含 $15 \times 0.5/100 = 7.5 \times 10^{-2}$ 份硫黄和促进剂 CZ,远远小于称量误差,因此不足以对整个硫化体系产生影响。但活化与非活化胶粉掺用量高达 40—50 份时,对胶料硫化曲线有显著影响。图 3 示出了掺入活化与非活化胶粉的 NR 体系硫化胶的正硫化时间(t_{90})随胶粉用量的变化情况。

由图 3 可以看出,胶粉用量在 15 份以下时,对正硫化时间影响很小,这与上述分析是一致的;当胶粉用量进一步增大时,正硫化时间缩短,胶粉用量增大到 40—50 份时,对胶

粉-NR 共混胶正硫化时间影响显著。从图 3 可以看出,RD 体系活化胶粉在 30 份用量以前,其共混胶正硫化时间缩短缓慢,不像非活化胶粉共混胶正硫化时间缩短得那样显著;当用量达 50 份时,活化胶粉共混胶正硫化时间比非活化胶粉共混胶更短,原因是活化胶粉用量达 50 份时,其中含硫黄和促进剂 CZ 各 0.25 份,为体系硫黄用量 3.5 份的 7%,促进剂 CZ 用量 0.8 份的 30%,RD 体系活化胶粉共混胶与非活化胶粉共混胶比较,相当于配方硫化体系从硫黄/促进剂为 3.5/0.8 变为 3.75/1.05。

2.2 胶粉对胶料流变性能的影响

2.2.1 弹性记忆效应

图 4 示出了胎面胶挤出膨胀率(D/D_0)与剪切速率($\dot{\gamma}_w$)的关系。从图 4 可以看出,胎面胶挤出膨胀率随着剪切速率的提高呈上升趋势,在剪切速率相同时, M_0 和 M_{RD-F} 的挤出膨胀率明显小于 M,而 M_{RD-F} 的最小,这种差别随着剪切速率的提高而趋于显著。

笔者认为,共混胶挤出膨胀率小可以解释如下:

胶料通过口型产生横截面增大而长度缩小的现象,其本质是高聚物流动时所产生的弹性形变的恢复。弹性记忆效应的大小主要取决于流动时产生可恢复的弹性形变量和松弛时间,如果胶料弹性模量小,可恢复的弹性形变量就大,弹性记忆效应也就大。硫化胶粉具有三维网络结构,其弹性模量显然比未硫化胶料要大得多。当共混胶料由直径较大的机腔进入直径较小的口型时,在口型入口处出现沿流动方向的速度梯度,对共混胶料产

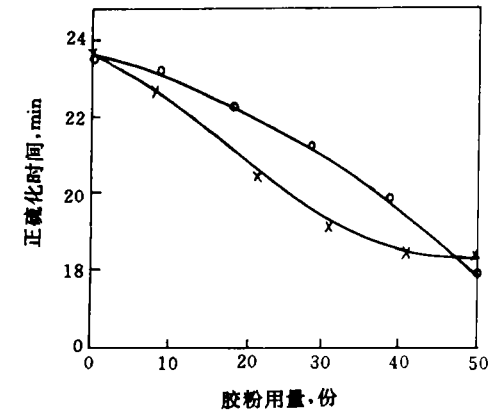


图 3 胶粉用量对 NR 共混胶正硫化时间的影响
○—RD 体系活化胶粉-NR 共混胶;
×—非活化胶粉-NR 共混胶

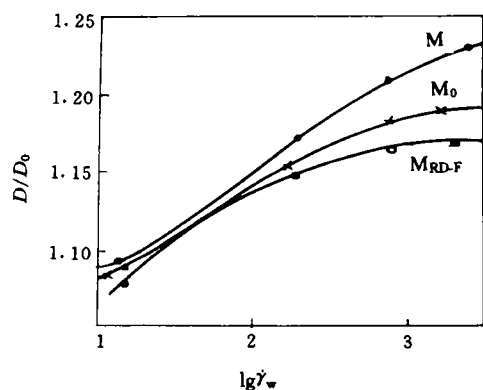


图4 胎面胶挤出膨胀率与剪切速率的关系

M—不加胶粉; M_0 —加 15 份非活化胶粉; M_{RD-F} —加

15 份用 RD-F 体系处理的活化胶粉。图 5 同

生拉伸力,使分子链部分拉直,在体积基本不变的情况下,产生可恢复的弹性形变,其中的胶粉在剪切应力作用下也产生弹性形变,因弹性模量较大,故形变量较小,而且在口型中,胶粉的弹性网络结构可使弹性形变快速恢复,与未掺入胶粉的胎面胶相比,带出口型之外的弹性形变变小,因而共混胶的挤出膨胀率较小。在 RD-F 活化体系中,因活化胶粉中添加了 8 份乙烯焦油,有效地对胶粉产生了膨润松化作用,使胶粉网络的形变与恢复更加自由,在口型中形变的恢复量比非活化胶粉共混胶更大,故挤出膨胀率进一步减小。

胶料中填充炭黑使挤出膨胀率减小,因为炭黑通过填充把橡胶“吸留”,减少“自由橡胶”的体积份数^[3]。笔者认为,硫化胶粉的掺入对挤出膨胀率的影响也有同样的原因。硫化胶粉为弹性体材料,其弹性模量比“自由橡胶”大,模量大的胶粉的掺入,相当于替代了与其等体积而模量小的“自由橡胶”,并且橡胶要向胶粉网络中渗透。胶粉网络中塞入的橡胶可称为“吸附橡胶”。与未掺胶粉的胎面胶相比,“自由橡胶”量减小了,因而减小了流动中产生的弹性形变,使膨胀率减小。胶粉经 RD-F 体系活化后,在开炼机上塑炼使胶粉表面网络进一步破坏,表面积进一步增大,

加上乙烯焦油的膨润使网络进一步疏松,更有利于胶粉对橡胶的“吸附”,故更减小了“自由橡胶”的量,使膨胀率进一步减小。

2.2.2 胶粉对胶料流动曲线的影响

图 5 示出了掺与未掺活化与非活化胶粉的胎面胶的流动曲线。从图 5 可以看出, M 、 M_0 和 M_{RD-F} 三者粘度随着 $\dot{\gamma}_w$ 的增大而大幅度降低,这说明无胶粉胎面胶与共混胎面胶均表现出较好的假塑性行为。在相同的剪切速率下,共混胶的剪切应力与粘度均高于不加胶粉的胎面胶,其中 RD-F 活化胶粉的共混胶剪切应力和粘度比未活化胶粉的共混胶小。这一规律可用体积效应来解释。硫化胶粉为三维网络结构,其粘度大于同体积的线型“自由橡胶”,因此剪切速率相同时,共混胶的粘度总是高于不加胶粉的胎面胶。粘度表示产生单位剪切速率时所需剪切应力的大小。从微观角度来看,粘度又是体系中内摩擦力大小的表征。胎面胶内摩擦源于橡胶烃之间相互滑移的摩擦力 f 。如图 6 所示,非活化胶粉共混胶的内摩擦力除 f_0 之外,还有胶粉粒子网络与橡胶烃之间的摩擦力 f_1 及胶粉粒子彼此之间的摩擦力 f_2 。由 RD-F 胶粉活化机理可知活化胶粉是一个“核-壳”结构,活化胶粉通过其壳中的自由链端与基质胶中橡胶烃结合,这部分结合胶连同“吸留胶”减少了胶粉与基质胶直接摩擦的可能,使体系中存在“胶粉软壳”与基质胶间的摩擦力 f_1 以及“胶粉软壳”彼此之间的摩擦力 f_2 。显然 $f_1 + f_2 < f_1 + f_2$ 。因此,在相同剪切速率下,活化胶粉共混胶料的内摩擦力小于非活化胶粉共混胶料。故活化胶粉共混胶的粘度小于非活化胶粉共混胶,所需剪切应力也小。

2.3 胶粉用量对硫化胶物理性能的影响

2.3.1 对拉伸强度和扯断伸长率的影响

从图 7 可以看出,胶粉用量对硫化胶的拉伸强度和扯断伸长率的影响极为显著。随着胶粉用量的增大,拉伸强度和扯断伸长率均下降,但程度不同:掺入非活化胶粉的硫化

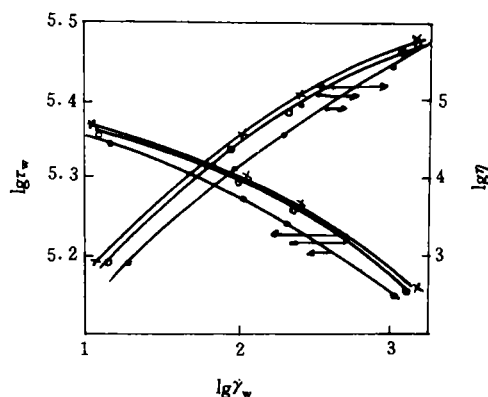


图5 胎面胶流动曲线

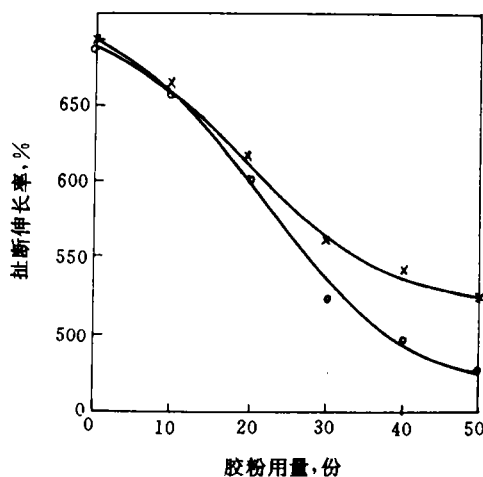
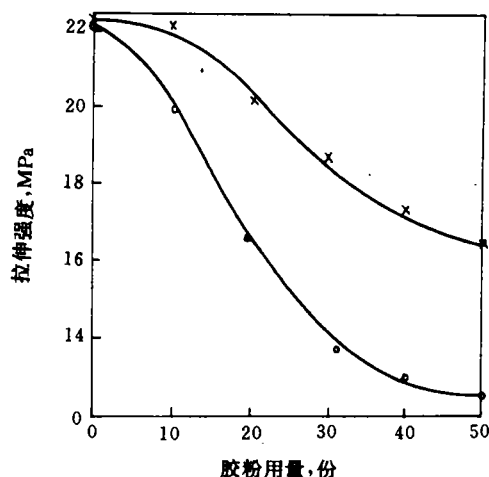
●—M; ×—M₀; ○—M_{RD-F}

图7 胶粉用量对硫化胶拉伸强度和扯断伸长率的影响

○—非活化胶粉-基质胶硫化胶; ×—RD-F
活化胶粉-基质胶硫化胶。图8—10同

掺用相同份数胶粉时,活化胶粉-基质胶硫化胶的300%定伸应力更大。

2.3.3 对撕裂强度的影响

从图9可以看出,随着胶粉用量的增大,撕裂强度呈峰值变化:用量为10份时,撕裂强度达到最大值;用量继续增大时,撕裂强度逐渐减小。原因是,胶粉同其它填料一样,对硫化胶撕裂强度的影响存在着作用截然相反的两因素:一方面胶粉-基质胶低交联密度区可以引发裂纹,使撕裂强度降低,另一方面胶

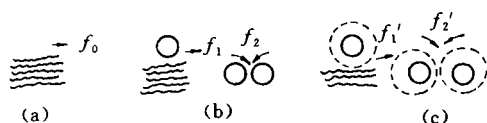


图6 胶粉与胶料间摩擦示意图

胶拉伸强度急剧下降,而掺入活化胶粉的硫化胶下降趋势则相对缓慢得多。从图7还可以看出,两种共混胶的拉伸强度之差随着胶粉用量增大呈峰值变化:用量从零逐渐增大时,强度差逐渐增大;当用量达到30份时,强度差出现极大值,为5.6MPa;用量超过30份后,强度差又减小,即活化胶粉与非活化胶粉对硫化胶拉伸强度的影响差别变小。而胶粉用量很小($\leq 5\%$)时,活化胶粉与非活化胶粉对硫化胶拉伸强度的影响差别也不大,可见活化胶粉掺用量不宜少于10份。

2.3.2 对300%定伸应力的影响

由图8可知,随着胶粉用量的增大,300%定伸应力呈上升趋势,胶粉用量为0—20份时,300%定伸应力急剧上升,超过20份时则上升平缓。橡胶的定伸应力实际上反映了硫化胶网络在力作用下的变形能力,一般来说,能使交联密度增大、体系粘度增高的因素均能使定伸应力提高。掺用活化胶粉可使300%定伸应力更高,原因是活化胶粉同基质胶的界面过渡层的交联密度大,使过渡层达到一定伸长时所需的力显然要大。因此

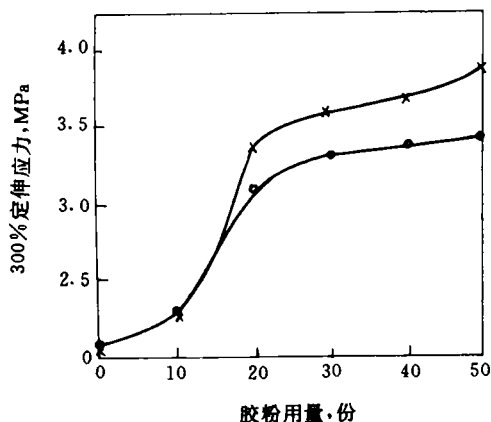


图8 胶粉用量对硫化胶300%定伸应力的影响

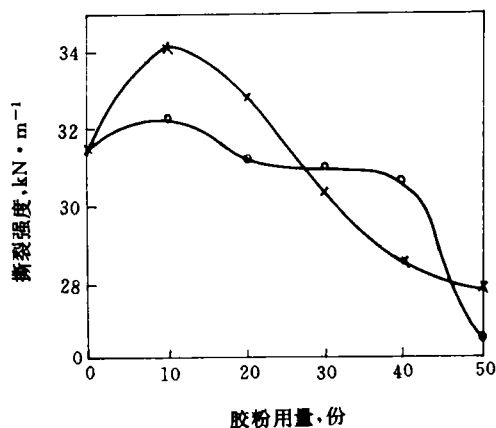


图9 胶粉用量对硫化胶撕裂强度的影响

粉的存在又可以终止裂纹的进一步增长,使撕裂强度提高,因此综合来看,撕裂强度的高低取决于哪个因素起主导作用。胶粉掺用量较小时,体系中胶粉浓度较低,胶粉主要起终止裂纹的作用,因此随着胶粉用量增大,撕裂强度增大。当胶粉用量达到一定水平时,由于胶粉浓度较大,胶粉粒子比较靠近,在撕裂过程中,胶粉主要起引发裂纹的作用,因此随着胶粉用量的进一步增大,撕裂强度反而减小。

从图9还可以看出,在胶粉用量小于20份时,掺入活化胶粉的硫化胶撕裂强度明显比掺入非活化胶粉的硫化胶要高,这可能是由于胶粉经过活化处理后,由于表面涂覆的硫黄和促进剂CZ使过渡层间形成较多的多硫键,提高了过渡层的抗撕裂性能;胶粉用量

超过20份后,活化与非活化胶粉对硫化胶的影响变得颇为复杂,这可能与活化胶用量增大后,由于所涂覆的硫黄和促进剂以及其它再生剂的存在改变了胶料的硫化体系(见图3)有关。

2.3.4 对动态压缩性能的影响

图10可以看出,随着胶粉用量增大,压缩疲劳温升呈上升趋势,但掺入活化胶粉的硫化胶压缩疲劳温升明显比掺入非活化胶粉的硫化胶低,因为活化胶粉-基质胶中过渡层的适宜交联度可提高胶粉松弛应力的能力,有利于减少温升,而非活化胶粉-基质胶的过渡层由于交联度较低,起不到松弛应力的作用,反而因硬度的不同与基质胶发生摩擦,提高了压缩疲劳温升。从图10还看出,压缩永久变形随着胶粉用量的增大而增大,而胶粉用量相同时,掺入非活化胶粉的硫化胶压缩永久变形大。这是因为在周期性压力的作用下,基质胶、胶粉本身存在着压缩永久变形。当掺用胶粉时,由于相间交联密度较小的过渡层压缩永久变形较大,使整个体系压缩永久变形变大;当胶粉用量增大时,相当于体系中交联密度小的区域增大,因而体系压缩永久变形增大,但胶粉经活化后,相间过渡层交联密度比非活化胶粉-基质胶过渡层要大,故压缩永久变形较小。

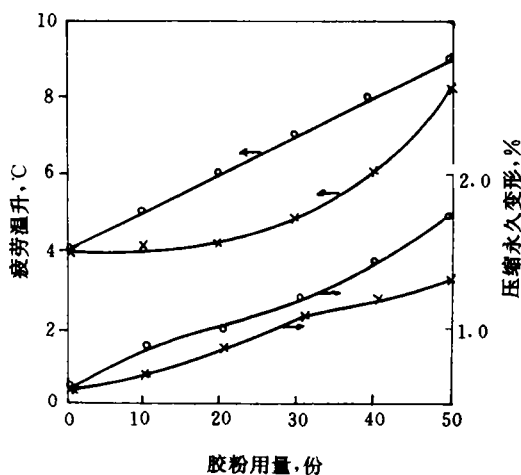


图10 胶粉用量对硫化胶动态压缩性能的影响

综合图 7—10 可以看出活化与非活化胶粉对硫化胶物理机械性能的影响:在用量较低时,差别较小;用量较高时,除 300%定伸应力和压缩永久变形之外,差别也较小。因此活化胶粉的用量要适宜。当用量为 15 份时,活化胶粉的共混硫化胶拉伸强度损失小于 10%,非活化胶粉的共混硫化胶拉伸强度损失达 20%,动态压缩疲劳温升两者相当。权衡应用胶粉节省生胶的经济效益及硫化胶物理机械性能损失,活化胶粉的实际用量以 10—15 份为宜。

3 结论

(1) RD-F 活化胶粉用量在 15 份以下时,基本不影响胶料的硫化性能。

(2) 与非活化胶粉相比, RD-F 活化胶粉可进一步减小其共混胶料的挤出膨胀率;在

剪切速率相同时,其共混胶料的剪切应力大于无胶粉胶料而小于非活化胶粉共混胶料。

(3) 随着 RD-F 活化胶粉用量的增大,硫化胶拉伸强度、扯断伸长率呈下降趋势, 300%定伸应力、压缩疲劳温升、压缩永久变形呈上升趋势,撕裂强度呈现复杂的峰值变化;存在一个最大值。与非活化胶粉相比,其共混硫化胶的物理机械性能随用量的变化要小得多。

参考文献

- 1 赵素合,周彦豪等. 废胶粉/SBR 共混胶料的流变形态力学性能研究. 合成橡胶工业,1993;16(3):152—156
- 2 周 文,赵素合等. 应用前景广阔的活性硫化胶粉. 合成橡胶工业,1995;18(6):374—378
- 3 周彦豪. 聚合物加工流变学基础. 西安:西安交通大学出版社,1988:398—402

收稿日期 1996-02-12

Influence of RD-F Activated Rubber Crumb on Processibility of Compound

Zhou Wen, Zhao Suhe, Bai Guochun, Zhou Yanhao and Liu Qiuhua

(Beijing University of Chemical Technology 100029)

Abstract The influences of RD-F activated rubber crumb and its loading level on the curing characteristics and rheological properties of the compound, as well as the physical properties and dynamic compression fatigue property of its vulcanizate were investigated by using the non-activated rubber crumb as the control. The affection mechanism was preliminary discussed in theory. The test results showed that the curing characteristics of the compound with rubber crumb up to 15 phr was by and large not influenced; the die swell decreased further when compared with the non-activated rubber crumb compound; the tensile strength and elongation at break of the vulcanizate decreased, the modulus at 300%, the temperature rise of compression fatigue and the compression set increased, and the tear strength reached maximum, as the loading level of RD-F activated rubber crumb increased; and the changes of the properties were much smaller than those of the vulcanizate with non-activated rubber crumb.

Keywords rubber crumb, activation, curing characteristics, rheological properties, physical properties