

铁氧体辅助微波脱硫活化胶粉及其与丁苯橡胶并用胶性能的研究

农丽娟,任茂芳,康佐成,刘易晟,杨敏,吴俊青,刘俊亮*,张明*

(扬州大学 化学化工学院,江苏 扬州 225002)

摘要:以微波吸收能力强的纳米铁氧体与胶粉共混,对胶粉进行微波脱硫活化,研究胶粉/铁氧体共混物和改性胶粉/丁苯橡胶(SBR)并用胶的性能。结果表明:铁氧体可增强微波对胶粉的脱硫活化效果,随着微波辐照时间的延长,胶粉呈现脱硫活化效应增强直至碳化的过程;当微波功率为400 W时,微波辐照时间为3 min左右胶粉脱硫效果较好,胶粉/铁氧体硫化胶的拉伸强度和拉伸伸长率较大;微波辐照胶粉与SBR的相容性改善,随着SBR用量的增大,胶粉/SBR并用胶的拉伸伸长率增大,拉伸强度呈先增大后略减小并很快保持稳定的趋势,铁氧体在胶粉/SBR并用胶中起到一定的补强作用。

关键词:胶粉;铁氧体;微波脱硫;丁苯橡胶;并用胶

中图分类号:TQ333.99;TQ333.1

文献标志码:A

文章编号:1000-890X(2019)05-0349-05

DOI:10.12136/j.issn.1000-890X.2019.05.0349

随着橡胶制品的大量使用,废弃橡胶问题日益严重。实现废弃橡胶资源的循环利用对于橡胶工业可持续性发展意义重大。常用废弃橡胶处理的方法有再生胶制造、裂解碳化、胶粉化等^[1-3],其中胶粉化再生利用可有效避免二次污染而颇受关注^[4-8]。胶粉可用于沥青铺路、建筑材料及与橡胶并用等方面。应该说,胶粉作为橡胶资源使用是实现其价值的首选。然而胶粉作为一种硫化胶类物质,其与橡胶的并用受制于两者的相容性,对胶粉进行活化是提高胶粉/橡胶并用胶性能的有效方法^[9]。胶粉活化的方法主要有化学改性、机械力化学改性^[5]。以微波脱硫活化的方法因存在键合选择性以及脱硫活化效率的问题,并未得到广泛的应用^[10]。

本工作为增强胶粉的脱硫活化效率,以微波吸收能力强的纳米铁氧体与胶粉共混,对胶粉进行微波脱硫活化,探讨胶粉/铁氧体共混物和改性

胶粉/丁苯橡胶(SBR)并用胶性能。

1 实验

1.1 试样制备

胶粉/铁氧体共混物(包括硫化胶):采用粒径为0.18 mm的胶粉(姜堰虹磊橡胶有限公司产品)和六角钡铁氧体(北矿磁材科技有限公司产品)为原料,按照1:1的质量比进行混合,在LWMC-205型可调微波反应器(南京旋光科技有限公司产品)中在功率为400 W的条件下辐照1~5 min,制得胶粉/铁氧体共混物;共混物经开炼机压制成片,在平板硫化机上硫化,硫化条件为150 °C×10 min。

胶粉/SBR并用胶:胶粉/铁氧体共混物与SBR在开炼机上共混(配方如表1所示)、出片,在平板硫化机上硫化,硫化条件为150 °C×10 min。

1.2 测试分析

(1)胶粉/铁氧体共混物的顺磁电子共振谱采用A300-10/12型顺磁电子共振谱仪(德国Bruker公司产品)进行测试:称取约30 mg的胶粉/铁氧体共混物,封闭于顺磁石英管中,扫描磁场强度为0~1 000 mT,频率为9.85 GHz。

(2)胶粉/铁氧体硫化胶的溶胀指数按照HG/T 3870—2008测试。

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51678292);江苏省大学生创新创业训练计划项目(201811117041Z);扬州大学创新培育基金(2017CXJ016)

作者简介:农丽娟(1997—),女,广西贵港人,扬州大学在读本科生,主要从事磁性功能橡胶的制备与性能研究。

*通信联系人(lijunliang@yzu.edu.cn;lxzyhangm@yzu.edu.cn)

表1 胶粉/SBR并用胶配方

组 分	配方编号				
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
胶粉/铁氧体共混物					
胶粉	82	67	54	43	33
铁氧体	82	67	54	43	33
SBR	18	33	46	57	67
氧化锌	1.8	1.7	1.5	1.4	1.3
硬脂酸	3.6	3.3	3.1	2.9	2.6
硫黄	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
促进剂DM	0.36	0.33	0.31	0.28	0.27
促进剂CZ	0.91	0.83	0.77	0.71	0.67

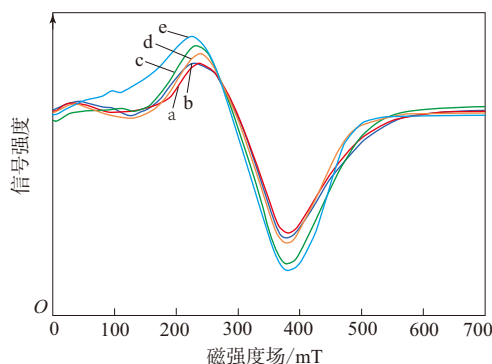
(3) 胶粉/铁氧体硫化胶和胶粉/SBR并用胶的拉伸性能按照GB/T 528—2009测试。

(4) 胶粉/SBR并用胶的拉伸断面形貌采用S-4800型扫描电子显微镜(SEM, 日本日立公司产品)观察。

2 结果与讨论

2.1 胶粉/铁氧体共混物的性能

在微波辐照下铁氧体强烈吸收微波,其颗粒附近温度迅速上升,从而使其颗粒附近胶粉中的橡胶分子链及交联键在热的作用下断裂降解,产生自由基。可采用顺磁电子共振谱分析胶粉/铁氧体共混物的自由基状况^[8,11]。胶粉/铁氧体共混物的电子顺磁共振谱如图1所示。



微波辐照时间/min: a—1; b—2; c—3; d—4; e—5。

图1 胶粉/铁氧体共混物的顺磁电子共振谱

从图1可以看出:微波辐照时间从1 min延长至3 min,胶粉/铁氧体共混物的吸收峰宽度略有增大,这表明随着微波辐照时间的延长,更多胶粉的橡胶交联键断裂,体系中自由基浓度增大;当微波辐照时间继续延长,共混物的吸收峰宽度稍有减小,这可能是由于在长时间的处理下,胶粉出现轻

微的碳化现象;进一步延长微波辐照时间,胶粉出现明显的碳化现象,整个体系温度上升,吸收峰宽度增大,自由基浓度升高。

胶粉/铁氧体硫化胶的溶胀指数采用溶胀平衡法测试,结果如图2所示。

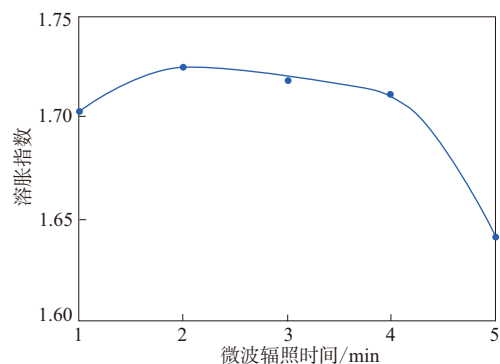


图2 胶粉/铁氧体硫化胶的溶胀指数

从图2可以看出:随着微波辐照时间的延长,胶粉/铁氧体硫化胶的溶胀指数先增大,表明更多胶粉的橡胶交联键断裂;微波辐照时间超过2 min后,硫化胶的溶胀指数稍有减小,胶粉发生碳化;微波辐照超过4 min后,硫化胶的溶胀指数迅速减小,胶粉碳化现象加重。这与胶粉/铁氧体共混物的顺磁电子共振谱分析结果相近。

胶粉/铁氧体硫化胶的拉伸性能如图3所示。

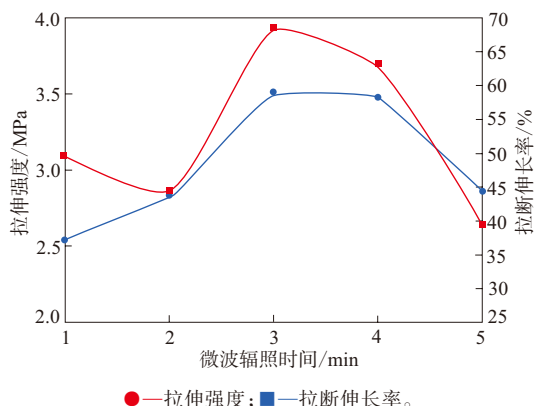


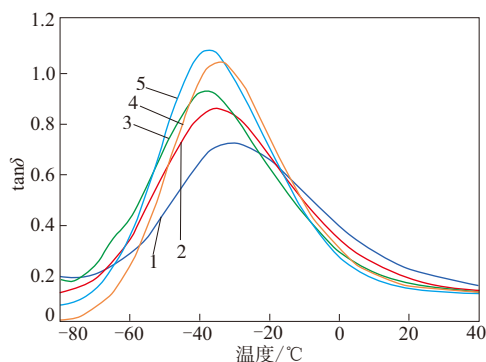
图3 胶粉/铁氧体硫化胶的拉伸性能

从图3可以看出,微波辐照3 min的胶粉/铁氧体硫化胶的拉伸强度和拉断伸长率最大。鉴于拉伸强度主要取决于橡胶的键合强度、交联网络结构和补强体系,而拉断伸长率主要取决于橡胶交联密度及交联密度均匀性等因素,分析得出,在胶粉/铁氧体共混物微波辐照3 min时,胶粉良

好脱硫活化,其橡胶交联键有效断裂,从而在二次硫化中建立更完善、更均匀的交联网络结构,且具有纳米级尺度的铁氧体在硫化胶中起到一定的补强作用。

2.2 胶粉/SBR并用胶的性能

采用微波辐照3 min的胶粉/铁氧体共混物制得的胶粉/SBR并用胶的损耗因子($\tan\delta$)与温度的关系曲线如图4所示(要说明的是,生产本研究所用胶粉的废弃橡胶来源广泛)。



配方编号:1—1[#];2—2[#];3—3[#];4—4[#];5—5[#]。

图4 胶粉/SBR并用胶的 $\tan\delta$ 与温度关系

从图4可以看出,胶粉/SBR并用胶的 $\tan\delta$ 峰比较宽,且仅有一个峰,这表明铁氧体参与下微波脱硫活化的胶粉与SBR有很好的相容性^[10]。当SBR用量较小时,并用胶中铁氧体颗粒分散性较好和胶粉的微波辐照脱硫活化效应较强,使得橡胶分子链段运动能力提高,并用胶的玻璃化温度(T_g)较低;当SBR用量较大时,由于胶粉与SBR界面较好结合,使得橡胶分子链段运动能力下降,并用胶的 T_g 提高。

胶粉/SBR并用胶的拉伸性能也能表征胶粉的微波脱硫活化效果。为了避免填充补强体系使这个效应弱化,在并用胶配方设计时并未加补强剂。胶粉/SBR并用胶的拉伸性能如表2所示。

从表2(与图3数据对比)可以看出,胶粉/SBR

并用胶的拉伸强度较胶粉/铁氧体硫化胶有较大提高,这是因为微波辐照脱硫活化的胶粉与SBR有较好的相容性,这进一步表明微波辐照脱硫活化的胶粉的橡胶交联键有效断裂,在并用胶中胶粉的橡胶交联网络与SBR的交联网络融合,同时与胶粉结合较好的铁氧体起到补强作用及胶粉原有相关助剂体系对交联结构起到增强作用;随着SBR用量增大,并用胶的拉伸强度先提高,在SBR用量为33份时达到最大值,其后并用胶的拉伸强度下降并很快趋于稳定值,这是因为SBR用量较大时铁氧体与胶粉在体系中的占比较小,铁氧体的补强作用和胶粉原有相关助剂体系对交联结构的增强效应不明显。

从表2还可以看出,随着SBR用量的增大,胶粉/SBR并用胶的拉伸伸长率呈现上升趋势,主要原因是高弹性SBR在体系中占比增大。

胶粉/SBR并用胶的拉伸断面SEM照片如图5所示。从图5可以看出:当SBR用量较小时,铁氧体颗粒较好地分散在并用胶中,体现出铁氧体与SBR相容性较好;随着SBR用量的增大,铁氧体颗粒界面逐渐明显,而胶粉与SBR之间无明显的界面,这表明微波辐照使胶粉的橡胶交联结构破坏,胶粉二次硫化时与SBR很好交联。

3 结论

(1) 铁氧体可增强微波辐照对胶粉的脱硫活化效果。随着微波辐照时间的延长,胶粉呈现脱硫活化效应增强直至碳化的过程。当微波功率为400 W时,微波辐照时间为3 min左右胶粉脱硫效果较好,胶粉/铁氧体硫化胶的拉伸强度和拉伸伸长率较大。

(2) 微波辐照胶粉与SBR的相容性改善,胶粉/SBR并用胶的拉伸性能较胶粉/铁氧体硫化胶明显提高。随着SBR用量的增大,胶粉/SBR并用胶的拉伸伸长率增大,拉伸强度呈先增大后略减小,并很快保持稳定的趋势。铁氧体在胶粉/SBR并用胶中起到一定的补强作用。

本工作不仅为胶粉微波脱硫活化工艺设计提供了思路,也为以废弃橡胶为原料制备填充磁性填料的磁性橡胶、实现废弃橡胶功能化应用技术的开发提供了借鉴经验。

表2 胶粉/SBR并用胶的拉伸性能

配方编号	拉伸强度/MPa	拉伸伸长率/%
1 [#]	5.9	170
2 [#]	6.8	270
3 [#]	6.0	350
4 [#]	6.0	430
5 [#]	5.9	480

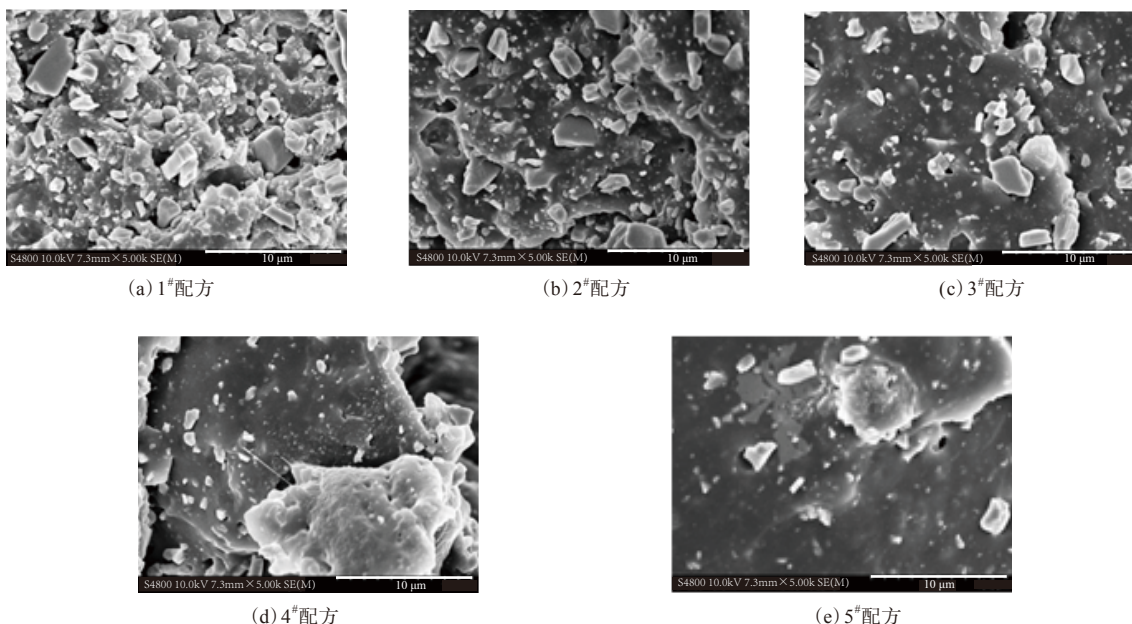


图5 胶粉/SBR并用胶的拉伸断面SEM照片

参考文献:

- [1] Adhikari B, De D, Maiti S. Reclamation and Recycling of Waste Rubber[J]. Progress in Materials Science, 2000, 25: 909-948.
- [2] 曹庆鑫. 我国废橡胶综合利用行业政策深入解读[J]. 化工管理, 2015(31): 31-33.
- [3] Juan Daniel Martinez, Neus Puy, Ramon Murillo, et al. Waste Tyre Pyrolysis—A review[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2013, 23: 179-213.
- [4] 龚兆红, 余若冰, 郭卫红, 等. 新型改性废胶粉/天然橡胶共混体系的结构与性能研究[J]. 橡胶工业, 2017, 64(8): 471-475.
- [5] Wang X P, Du J H, Zhang X, et al. Mechano-Chemical Modification of Waste Rubber Powder with 2-Mercatobenzothiozole and 3-Aminopropyltriethoxysilane[J]. Macromolecular Research, 2018, 26(5): 403-409.
- [6] Yu R B, Gong Z H, Guo W H, et al. A Novel Grafting-modified Waste Rubber Powder as Filler in Natural Rubber Vulcanizates[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2016, 133(6): 42993.
- [7] 徐应广, 赵艳芳, 何双, 等. 硅烷偶联剂改性废胶粉及其在胎面胶中的应用研究[J]. 热带农业科学, 2017, 37(6): 68-71.
- [8] Liu J L, Liu P, Zhang X K, et al. Fabrication of Magnetic Rubber Composites by Recycling Waste Rubber Powders via a Microwave-assisted in Situ Surface Modification and Semi-devulcanization Process[J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 295: 73-79.
- [9] Ramarad S, Khalid M, Ratnam C T, et al. Waste Tire Rubber in Polymer Blends: A Review on the Evolution, Properties and Future[J]. Progress in Materials Science, 2015, 72: 100-140.
- [10] Luo M C, Liao X X, Liao S Q, et al. Mechanical and Dynamic Mechanical Properties of Natural Rubber Blended with Waste Rubber Powder Modified by Both Microwave and Sol-Gel Method[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2013, 129(4): 2313-2320.
- [11] Kawakuo M, Tsunoda K, Yajima H, et al. Reactions of Radicals in Filled Rubber Compounds: I. Detection of Free Radicals in Rubbers by ESR[J]. Rubber Chemistry and Technology, 2005, 78: 644-658.

收稿日期: 2018-12-12

Ferrite-assisted Microwave Desulfurization and Activation of Rubber Powder and Properties of Modified Rubber Powder/SBR Blends

NONG Lijuan, REN Maofang, KANG Zuocheng, LIU Yisheng, YANG Min, WU Junqing, LIU Junliang, ZHANG Ming

(Yangzhou University, Yangzhou 225002, China)

Abstract: Microwave desulfurization and activation of rubber powder was carried out with nano-

ferrite which had strong microwave absorption ability, and the properties of rubber powder/ferrite blends and modified rubber powder/styrene-butadiene rubber (SBR) blends were studied. The results showed that ferrite enhanced the microwave desulfurization and activation effect of rubber powder. With the increase of microwave irradiation time, the desulfurization and the activation effect of rubber powder increased until carbonization. When microwave power was 400 W and microwave irradiation time was about 3 min, the desulfurization effect of rubber powder was better, and the tensile strength and elongation at break of rubber powder/ferrite vulcanizate were higher. The compatibility of microwave irradiated rubber powder with SBR was improved. With the increase of SBR content, the elongation at break of rubber powder/SBR blend increased, and the tensile strength increased at first, then decreased slightly and quickly reached a stable value. Ferrite played a certain reinforcing role in rubber powder/SBR blend.

Key words: rubber powder; ferrite; microwave desulfurization; SBR; blend

• 国内外动态 •

韩泰的新DynaPro AT2轮胎现有80个规格美国《现代轮胎经销商》(www.moderntiredealer.com)2019年3月4日报道:

韩泰美国公司设计的新DynaPro AT2(RF11)轮胎(见图1)的各方面性能均比上代产品AT-m提高,且将推出80多个规格,比上代产品多15个规格。



图1 Dynapro AT2(RF11)轮胎

韩泰将在其美国田纳西州克拉克斯维尔的旗舰工厂和全球其他工厂生产DynaPro AT2轮胎。

该公司称,相对上代产品,DynaPro AT2轮胎的创新多向胎面设计可提高湿地、冬季和越野条件下的牵引性能,降低噪声,改善行驶舒适性;更宽且优化的接地印痕可提高接地压力分布均匀性,有利于均匀磨损,延长胎面寿命。

相对上代产品,新轮胎在胎肩设计中引入新的空气动力学结构和加强筋技术,改善了花纹块

的整体性,并可降低道路噪声。对于越野爱好者,AT2轮胎的2-1胎肩花纹块设计优化了牵引和越野性能。

韩泰称,DynaPro AT2轮胎在越野牵引模式和公路行驶模式之间达到了完美的平衡。新轮胎还提供优化的96 540 km(60 000英里)担保,包括道路灾难险、30天免费试用和660/A/B的UTQG评级。

部分规格DynaPro AT2轮胎已通过韩泰认证经销商推出,稍后将全线推出。

(吴秀兰摘译 赵敏校)

一种汽车悬架衬套用橡胶组合物 由上海众力汽车部件有限公司申请的专利(公开号 CN 107540888A, 公开日期 2018-01-05)“一种汽车悬架衬套用橡胶组合物”,涉及的橡胶组合物配方为:天然橡胶 80~90,顺丁橡胶 10~20,补强剂 50~70,硬脂酸 1~2,增塑剂 10~22,树脂 2~3,增粘剂 2~3,活性剂 6~8,对苯二胺类防老剂 1.5~2.5,亚磷酸酯类防老剂 1.5~3.5,酮胺类防老剂 1.5~2.5,物理防老剂 2~3,抗硫化返原剂 1~2,促进剂 1~2,硫化剂 2~3。该橡胶组合物具有良好的力学性能、耐疲劳性能、耐热性能,且粘合性能好,用其制备的汽车悬架衬套能在长时间使用过程中保持良好的粘合性能及较低的刚度损失。

(本刊编辑部 赵敏)