

机械力化学改性胶粉及其与天然橡胶并用胶性能的研究

曾冬¹, 吴俊青¹, 刘俊亮^{1*}, 张明^{1*}, 田尧², 毛秋², 江建梁², 陈璇²

[1.扬州大学 化学化工学院, 江苏 扬州 225002; 2.中德(扬州)输送工程技术有限公司, 江苏 扬州 225009]

摘要:分析胶粉在开炼机上的机械力化学改性, 研究改性胶粉/天然橡胶(NR)并用胶的性能。结果表明: 在开炼机机械力化学作用下, 胶粉胶料的交联网络断裂, 橡胶分子链断键而形成自由基, 实现胶粉改性; 随着胶粉在开炼机上薄通次数的增加, 胶粉胶料的橡胶分子链断键而形成的自由基浓度增大, 改性胶粉与NR的界面相容性和界面结合性逐渐提升, 胶粉在NR中的分散更均匀; 改性胶粉胶料与NR形成共交联网络, 改性胶粉/NR并用胶的拉伸强度和拉伸率显著提高。

关键词: 胶粉; 机械力化学改性; 天然橡胶; 并用胶; 开炼机; 薄通次数

中图分类号: TQ333.99; TQ332

文献标志码: A

文章编号: 1000-890X(2020)03-0196-04

DOI: 10.12136/j.issn.1000-890X.2020.03.0196



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

废旧橡胶的再生利用对于实现橡胶工业的可持续发展意义重大。废旧橡胶的再生利用包括制备再生橡胶和胶粉、裂解碳化、燃烧发电等。废旧橡胶的胶粉化因可有效避免二次污染而备受重视^[1-2]。胶粉广泛用于路面、建筑和橡胶制品等中。但由于与橡胶的界面相容性和结合性较差, 胶粉在高性能橡胶制品中的应用受到限制。

对胶粉活化改性是提高其活性的一种有效手段。研究^[3-6]表明: 采用机械力化学法对胶粉进行改性, 打断胶粉胶料的交联网络, 可恢复其加工性能和物理性能, 大幅提高胶粉与橡胶的界面相容性和结合性。机械力化学改性已成为胶粉活化改性的一种重要方法。然而目前由于胶粉来源复杂和加工工艺不同等造成机械力化学改性胶粉性能稳定性差。

本工作根据机械力化学改性胶粉过程中由机械剪切力打断胶粉胶料交联网络结构, 致使橡胶分子链断键而形成自由基的机理^[7], 分析胶粉的机械力化学改性, 并研究改性胶粉/天然橡胶(NR)并用胶的性能。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51678292, 51273172); 扬州大学科技创新培育基金(2017CXJ016)

作者简介: 曾冬(1988—), 男, 湖北孝感人, 扬州大学硕士研究生, 主要从事废旧橡胶回收技术研究。

*通信联系人(liujunliang@yzu.edu.cn; lxyzhangm@yzu.edu.cn)

1 实验

1.1 试样制备

(1) 改性胶粉: 以粒径为0.6 mm的胶粉(姜堰虹磊橡胶有限公司产品)为原料, 在开炼机上进行机械剪切、薄通, 制得改性胶粉。

(2) 改性胶粉/NR并用胶: 并用胶配方见表1。在开炼机上将改性胶粉与NR共混后依次加入氧化锌、硬脂酸、防老剂、促进剂和硫黄, 混炼均匀后下片, 制得混炼胶。混炼胶在平板硫化机上硫化(150℃× t_{90}), 制得硫化胶。

表1 改性胶粉/NR并用胶配方

组 分	用量	组 分	用量
改性胶粉	40	防老剂4010	1
NR	60	硫黄	2
氧化锌	4	促进剂MBTS	0.4
硬脂酸	2	促进剂CBS	1

1.2 测试分析

(1) 机械力化学改性胶粉胶料的橡胶分子断链自由基分析: 称取0.030 0 g胶粉放入顺磁管中, 充入氮气, 在低温条件下密封保存后采用A300-10/12型顺磁电子共振谱仪(德国布鲁克公司产品)测试胶粉的顺磁电子共振谱, 测试频率为9.85 Hz。

(2) 改性胶粉/NR并用胶微观结构分析: 采用

S-4800型扫描电子显微镜(SEM)(日本日立公司产品)观察试样(硫化胶)的拉伸断面形貌,采用透射电子显微镜(TEM)(荷兰飞利浦公司产品)观察试样(硫化胶超薄冷冻切片,厚度约为200 nm)的相态结构。

(3) 并用胶拉伸应力-应变性能测试:采用Instron 3360型万能试验机按照GB/T 528—2009在室温下测试试样的拉伸强度和拉伸伸长率。

2 结果与讨论

2.1 机械力化学改性胶粉分析

本研究采用的机械力化学改性胶粉的方法为:常温条件下,胶粉在开炼机上薄通,受双辊的强剪切作用,胶粉胶料交联网络断裂,橡胶分子链断键而形成自由基。图1(a)为改性胶粉的顺磁电子共振谱。

从图1(a)可以看出:改性胶粉特征吸收峰对应于C—C和C—S—C等键的断裂键,这表明在开炼机双辊机械剪切作用下,胶粉胶料的交联网络断裂^[7-8];随着胶粉在开炼机上薄通次数的增加,改性胶粉的特征吸收峰宽度与强度呈增大趋势,这可能是机械力化学改性对胶粉胶料的交联网络断裂增强,导致橡胶分子链断键而产生的自由基浓度增大的缘故。

对图1(a)的顺磁电子共振谱进行积分处理,得到图1(b)的共振峰强度曲线。

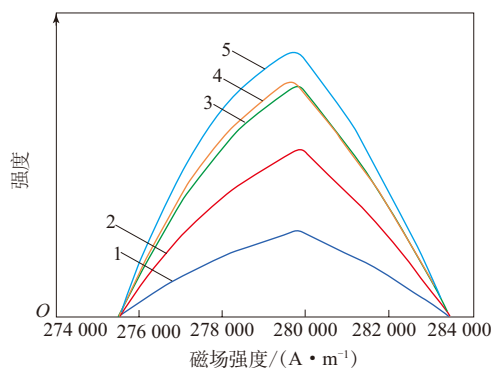
从图1(b)可以看出,随着胶粉在开炼机上薄通次数的增加,胶粉胶料的自由基浓度先迅速上升,后趋于平稳,这可能源自于在累积剪切作用下,胶粉胶料的交联网络断裂与橡胶分子链的交联、缠结等趋于平衡。

2.2 改性胶粉/NR并用胶的性能

2.2.1 微观结构

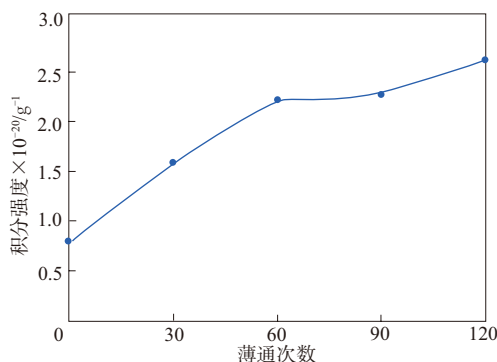
胶粉/橡胶并用胶中胶粉相与橡胶相易形成海-岛结构。这种界面结构形态与胶粉和橡胶的界面相容性和结合性紧密相关。图2为改性胶粉/NR并用胶拉伸断面的SEM照片。

从图2可见,未改性胶粉/NR并用胶的拉伸断面呈现出不均匀的断裂形态,且有较为明显的相分离的特征。随着胶粉在开炼机上薄通次数的增



胶粉薄通次数:1—0;2—30;3—60;4—90;5—120。

(a) 顺磁电子共振谱



(b) 共振峰强度曲线

图1 改性胶粉的顺磁电子共振谱及共振峰强度曲线

加,改性胶粉/NR并用胶中胶粉分散逐渐均匀,胶粉与NR之间的界面逐渐模糊,在拉伸断面上胶粉与NR呈现粘结现象。这表明经机械力化学改性的胶粉与NR的界面相容性和结合性改善,并用胶的橡胶网络结构性提高。

为了进一步探明改性胶粉/NR并用胶的微观形态,用TEM观察并用胶的相态结构。图3为改性胶粉/NR并用胶的TEM照片。图中衬度较浅、衬度较深以及衬度很深的区域分别对应NR、胶粉以及无机填料。

从图3可见:对于未改性胶粉/NR并用胶,胶粉和无机填料不均匀地分布在NR中;对于改性胶粉/NR并用胶,胶粉和无机填料均较均匀地分布在NR中,同时在开炼机上薄通次数越多的胶粉与NR的界面越模糊,与NR的界面相容性和结合性越好。

2.2.2 拉伸性能

机械力化学改性打断了胶粉胶料的交联网络

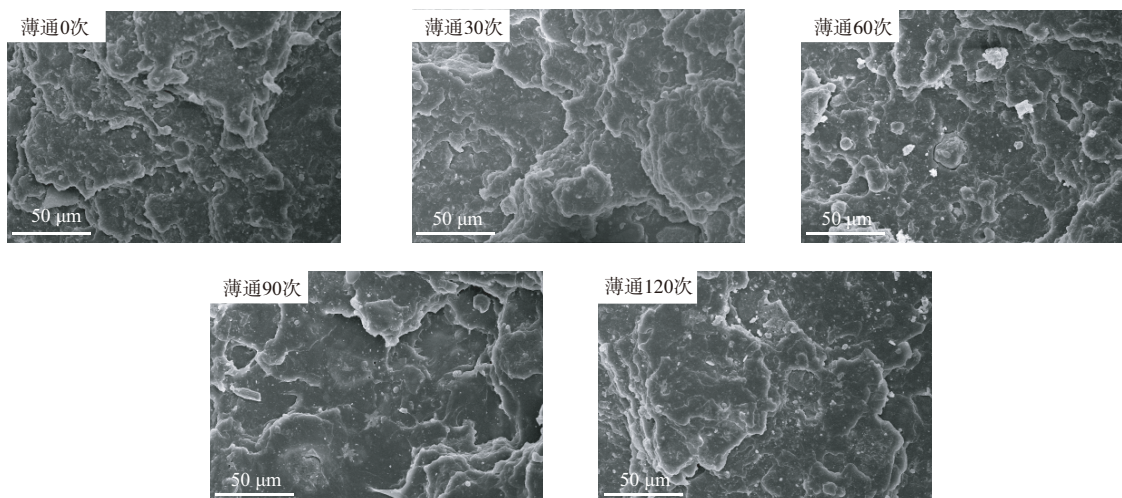


图2 改性胶粉/NR并用胶的SEM照片

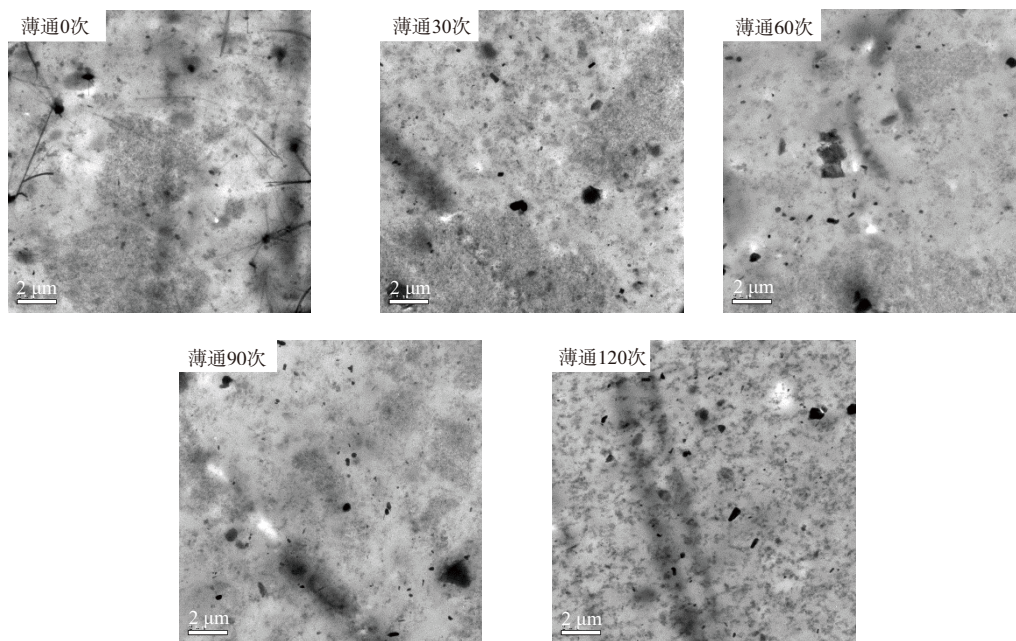


图3 改性胶粉/NR并用胶的TEM照片

结构,从而改善了胶粉与NR的界面相容性和结合性,同时提高了无机填料在NR中的分散性。改性胶粉/NR并用胶的拉伸强度和拉断伸长率测试结果如图4所示。

从图4可以看出:未改性胶粉/NR并用胶的拉伸强度为14.4 MPa;随着胶粉在开炼机上薄通次数的增加,改性胶粉/NR并用胶的拉伸强度明显增大;当胶粉在开炼机上薄通60次时,并用胶的拉伸强度增大至21.9 MPa;胶粉在开炼机上薄通次数进一步增加,并用胶的拉伸强度增大趋缓;当胶

粉在开炼机上薄通120次时,并用胶的拉伸强度达到22.3 MPa。另外,随着胶粉在开炼机上薄通次数的增加,改性胶粉/NR并用胶的拉断伸长率从513%逐步增大至608%。分析认为,随着胶粉在开炼机上薄通次数的增加,胶粉胶料的交联网络逐步断裂,橡胶分子链断键而致使自由基浓度增大,即胶粉胶料与NR之间反应的活性点增多,胶粉胶料与NR的交联网络融合性提高,且橡胶分子链在界面结合处不易被拉断,从而较大幅度地增大了并用胶的拉伸强度和拉断伸长率。

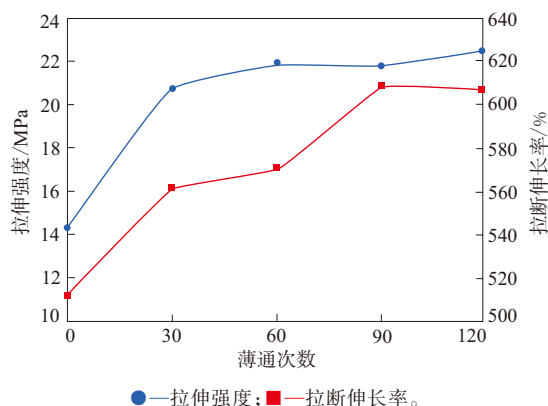


图4 改性胶粉/NR并用胶的拉伸强度和拉断伸长率

3 结论

(1) 在开炼机机械力化学作用下,胶粉胶料的交联网络断裂,导致橡胶分子断键而形成自由基,实现胶粉改性。随着胶粉在开炼机上薄通次数的增加,胶粉胶料的橡胶分子链断键而产生的自由基浓度增大。

(2) 随着胶粉在开炼机上薄通次数的增加,改性胶粉与NR的界面相容性和界面结合性逐渐提升,胶粉在NR中分散更均匀。

(3) 随着胶粉在开炼机上薄通次数的增加,胶粉胶料与NR易形成共交联网络,改性胶粉/NR并

用胶的拉伸强度和拉断伸长率显著提高。

参考文献:

- [1] Adhikari B, Maiti D De 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] 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.
- [4] 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.
- [5] 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.
- [6] 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.
- [7] 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.
- [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.

收稿日期: 2019-09-03

Study on Mechanochemical Modification of Rubber Powder and Properties of Its Blend with NR

ZENG Dong¹, WU Junqing¹, LIU Junliang¹, ZHANG Ming¹, TIAN Yao², MAO Qiu²,
JIANG Jianliang², CHEN Xuan²

[1. Yangzhou University, Yangzhou 225002, China; 2. China (Yangzhou) Material Handling Tech-Engineering Ltd, Yangzhou 225009, China]

Abstract: The mechanochemical modification of the rubber powder on open mill was analyzed, and the properties of the modified rubber powder/natural rubber(NR) blends were studied. The results showed that, under the mechanochemistry action using an open mill, the crosslinking network of the rubber powder compound was broken apart, the bonds of the rubber molecular chain was broken to form free radicals, and the modification of the rubber powder was achieved. With increase of the run number of the rubber powder on open mill, the free radical concentration of the rubber power compound increased, the interface compatibility and interaction between the modified rubber powder and NR gradually increased, the dispersion of the rubber powder in NR was more uniform, the modified rubber powder compound and NR formed a co-construction network, and the tensile strength and elongation at break of the modified rubber powder/NR blend increased significantly.

Key words: rubber powder; mechanochemical modification; NR; blend; open mill; run number