

RD-F 机械化学法对胶粉活化改性的研究

周 文* 赵素合 白国春 周彦豪** 张燕晖 刘秋华

(北京化工大学 100029)

摘要 在 RD-F 机械化学法活化胶粉的过程中,高速搅拌器使活化剂在胶粉表面涂覆均匀,开炼机对胶粉产生强烈的剪切细化作用,促进活化剂同胶粉结合。活化剂中,硫化剂提高胶粉-基质胶相界面的交联密度,塑解剂促进胶粉表面塑化,防老剂提高胶料动态性能,酚醛树脂进一步增强胶粉-基质胶相界面“粘合”。确定 RD-F 活化剂体系为:防老剂 RD 1,酚醛树脂 1,420# 油 1.5,促进剂 H 0.4,硫黄 0.5,促进剂 CZ 0.5,乙烯焦油 8。RD-F 活化剂体系活化的胶粉能较大地提高胎面胶料的耐磨性。

关键词 胶粉活化,机械化学法,活化剂,胶粉

胶粉的活化改性方法虽然繁多,但归纳起来可以分为以下 4 种:机械化学法、单体聚合物处理法、气体改性法和辐射法,其中最为主要的是机械化学法。本文对 RD-F 机械化学法处理胶粉进行了研究,讨论了该法对胶粉进行活化改性的两个主要因素:机械剪切作用和活化剂(包括硫化剂、促进剂、塑解剂、防老剂和酚醛树脂)的作用,并将该法的活化改性效果同其它活化方法进行了比较。

1 实验

1.1 原材料

胎面胶胶粉,40 目,常温机械法制备,北京橡胶七厂产品;NR,国产 1# 烟胶片;SBR1500 和 BR,燕山石化公司产品;高耐磨炭黑(HAF),抚顺炭黑厂产品;乙烯焦油,天津橡胶研究所提供;420# 油,北京橡胶七厂提供;松香和酚醛树脂为市售产品。

1.2 胶料配方

(1)SBR 胶料:SBR 100;氧化锌 5.0;硬脂酸 1.0;HAF 50;硫黄 2.0;促进剂 CZ 1.0;促进剂 TMTD 0.2;防老剂 RD 1.0;古马隆树脂 5.0;胶粉 15。

(2)NR 胶料:NR 100;硫黄 3.5;促进剂 CZ 0.8;氧化锌 5;硬脂酸 1.0;胶粉 50。

(3)胎面胶胶料:NR 50;BR 40;SBR 10;氧化锌 4;硬脂酸 3;硫黄 1.4;促进剂 CZ 1.3;促进剂 DM 0.1;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;胶粉 15。

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使胶粉表面涂覆上活化剂,利用开炼机的机械剪切作用使胶粉活化的一种方法。处理过程所用主要设备为 GHS-2/6 高速混合试验机(由冷、热混合机组成)。本试验采用该机的热混合机,转速为 $2000\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$,加热方式为自摩擦生热,生热温度在 $60\sim 100\text{C}$ 范围内。

1.4 硫化胶性能测试

硫化胶性能均按相应的国家标准测试。

2 结果与讨论

RD-F 机械化学法活化胶粉是通过机械剪切作用并辅以活化剂的方法来实现的,因此下面分机械剪切作用和活化剂作用来讨

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

** 已调往广东工业大学材料系。

论。

2.1 机械剪切作用

机械剪切作用主要是高速搅拌机和开炼机的剪切作用。

2.1.1 高速搅拌机的作用

表 1 示出了高速搅拌机在胶粉活化中的作用。 M_0, M_1 (包括 $M_{11}—M_{15}$), M'_1 (包括 $M'_{11}—M'_{15}$) 和 M_2 分别表示非活化胶粉、在高速搅拌机中表面涂覆 0.5 份硫黄(以胶粉 100 份计, 以下活化反应均同)的活化胶粉、手工搅拌下表面涂覆 0.5 份硫黄的活化胶粉和不加任何活化剂但用高速搅拌机处理过的胶粉按 SBR 胶料配方制得的硫化胶, S_1 和 S'_1 分别为 M_1 和 M'_1 5 个试样试验结果的标准差。

从表 1 看出, M_2 同 M_0 比较, 各项性能基本相同, 可见高速搅拌器并不能对胶粉起明显的剪切作用; M_1 同 M'_1 比较, 虽然各项性能十分接近, 但 5 个试样的标准差数据均有 $S_1 < S'_1$ 的现象, 说明 M'_1 各试样的离散性比 M_1 大得多, 原因是手工搅拌不可能将硫黄均匀涂覆在胶粉表面。即使高速搅拌对胶粉产生的剪切细化作用较小, 但却由于能

有效地分散活化剂, 使之在胶粉表面涂覆均匀, 因而在胶粉活化中起到十分重要的作用。

2.1.2 开炼机的作用

表 2 示出了开炼机在胶粉活化改性中的作用。 M_0 和 M_1 表示未用开炼机薄通的非活化胶粉和涂覆 0.5 份硫黄的活化胶粉按 SBR 胶料配方制得的硫化胶, M_3 和 M_4 为用开炼机薄通 10 次的非活化胶粉和涂覆 0.5 份硫黄的活化胶粉按 SBR 胶料配方制得的硫化胶。

表 2 胶粉薄通处理对 SBR 胶料性能的影响

胶料	拉伸强度	扯断伸长	300%定伸应	撕裂强度
	MPa	率, %	力, MPa	kN · m ⁻¹
M_0	20.2	488	14.3	42.0
M_1	21.8	524	13.8	44.0
M_3	22.5	524	14.2	47.0
M_4	23.8	542	14.0	48.0

从表 2 看出, M_3 和 M_4 同 M_0 和 M_1 比较, 拉伸强度显著提高, 扯断伸长率有一定提高; M_1 同 M_0 比较, 各项性能提高十分有限; M_4 和 M_0 比较, 拉伸强度有较大提高, 扯断伸长率和撕裂强度有一定提高。可见开炼机对胶粉有显著的剪切细化作用, 可促进胶粉与活化剂和胶粉与基质胶间的结合。

胶粉薄通次数对胶料性能的影响见图 1。从图 1 看出, 胶粉薄通次数越多, 胶料的拉伸强度和扯断伸长率越高, 动态压缩疲劳温升越低, 而 300%定伸应力增长不明显。这是因为薄通次数越多, 对胶粉的细化及表面破坏作用越强, 越能增强胶粉与基质胶间的结合, 而 300%定伸应力只与配方体系及胶粉的用量有关。但是胶粉薄通次数越多, 一方面能耗过大, 另一方面也增加了工人的劳动强度; 而且从图 1 可以看出, 胶粉薄通次数少于 10 次时, 随着薄通次数的增加, 胶料的拉伸强度和扯断伸长率提高幅度较大, 超过 10 次后, 上升趋势逐渐平缓。因此从胶粉性能及经济效益考虑, 胶粉的薄通次数以 10 次为宜。

胶粉薄通时辊筒温度对胶料性能的影响

表 1 胶粉搅拌处理对 SBR 胶料性能的影响

胶料	拉伸强度	扯断伸长	300%定伸应	撕裂强度
	MPa	率, %	力, MPa	kN · m ⁻¹
M_{11}	22.1	464	13.5	44.8
M_{12}	21.9	492	12.3	44.5
M_{13}	21.6	484	13.1	44.9
M_{14}	22.9	480	14.4	46.7
M_{15}	22.1	500	13.8	44.0
M'_{11}	22.2	492	15.0	45.3
M'_{12}	19.6	556	12.0	44.1
M'_{13}	20.3	440	13.5	43.8
M'_{14}	23.4	492	10.5	47.6
M'_{15}	19.8	496	13.8	44.8
M_0	20.6	550	10.6	50.0
M_2	20.4	552	10.9	52.0
S_1	0.4817	13.5647	0.7855	
S'_1	1.6637	41.1242	1.7416	

注: 硫化条件为 150℃ × t_{90} 。后表注同。

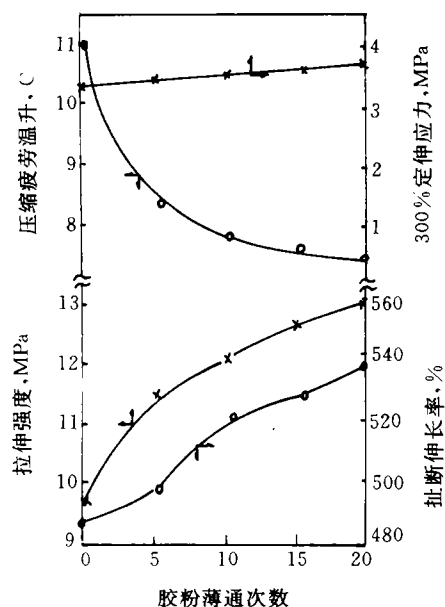


图1 胶粉薄通次数对NR胶料性能的影响

硫化条件为 $143^{\circ}\text{C} \times t_{90}$; 胶粉未加任何活化剂。后图注同见图2。从图2看出, 胶料拉伸强度随胶粉薄通辊温增高呈U型变化, 这与NR塑炼时温度对其塑炼效果的影响极其相似, 即低温时, 温度越低, 胶粉所受剪切作用越大, 橡胶分子链断裂效应越高, 塑炼效果越好; 高温塑炼时, 主要是氧化裂解使分子链断裂, 故温度越高, 氧化裂解反应越强烈, 塑炼效果越好。胶粉塑炼越好, 其表面破坏程度越大, 硫化时与基质胶结合越好, 胶料强度就越高。但由于胶粉是三维网络结构, 故不能像NR生胶一样, 随着薄通次数的增多, 分子量急剧下降。

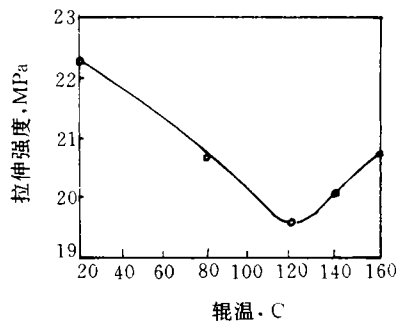


图2 胶粉薄通辊温对SBR胶料性能的影响

2.2 活化剂的作用

胶粉活化剂包括硫化剂、促进剂、塑解剂、防老剂和可以改善活化胶粉-基质胶相界面粘合性能的酚醛树脂交联剂。硫化剂、促进剂活化的胶粉可显著改善胶料的性能, 关于它们对胶料性能的影响, 已有人做了较详尽的研究, 本文对此不再讨论。下面讨论塑解剂、老化剂和酚醛树脂交联剂在胶粉活化改性中的作用。

2.2.1 塑解剂

从薄通胶粉的开炼机辊温对胶料性能的影响可知, 胶粉的薄通实际上是一个塑炼过程, 所以一定量的塑解剂能对胶粉的塑炼起到促进作用。表3示出了塑解剂对胶粉的活化改性作用。 M_0 为非活化胶粉按SBR胶料配方制得的硫化胶; M_M , M_D , M_H 和 M_{420} 分别表示在高速搅拌机中加入1份促进剂M、促进剂DMSO、五氯硫酚和420[#]油, 再薄通10次制备的活化胶粉按SBR胶料配方制得的硫化胶。

从表3看出, M_M , M_D , M_H 和 M_{420} 同 M_0 比较, 拉伸强度和扯断伸长率均有提高, 表明塑解剂能塑化胶粉。其中, 促进剂M和420[#]油对胶料性能的提高作用更为明显。这是因为促进剂M兼有塑解剂和促进剂的双重作用; 而420[#]油含有硫酚化合物(含10%—15%的结合硫), 在高温时会析出硫黄起交联剂作用, 420[#]油体系中还常常加入有促进活化反应的松香。

表3 胶粉中加入塑解剂对SBR胶料性能的影响

胶料	拉伸强度 MPa	扯断伸长 率, %	300%定伸应 力, MPa	撕裂强度 $\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$
M_0	20.3	492	13.5	51.0
M_M	21.4	516	12.4	50.0
M_D	20.8	500	13.8	51.0
M_H	20.4	496	13.0	51.0
M_{420}	21.6	524	13.4	53.0

2.2.2 防老剂

表 4 示出了防老剂对胶粉的作用。 M_0 表示活化胶粉按 SBR 胶料配方制得的硫化胶, M_{4010} , M_{NA} , M_{RD} 和 M_H 分别表示在高速搅拌机中加入 1 份防老剂 4010, 4010NA, RD 和 H、薄通 10 次制备的活化胶粉按 SBR 胶料配方制得的硫化胶, M' 为不加胶粉的胎面胶, M'_0 和 M'_{RD} 分别表示非活化胶粉和在高速搅拌机中加入 1 份防老剂 RD、薄通 10 次制备的活化胶粉按胎面胶胶料配方制得的硫化

胶。

从表 4 看出, M_{4010} , M_{RD} , M_{NA} 和 M_H 与 M_0 比较, 压缩疲劳温升降低, 拉伸强度也有一定提高, 这是由于塑炼过程中防老剂对胶粉产生了封端, 起到了一定的塑解作用所致。

从表 4 还可知, M'_{RD} 的拉伸强度较 M'_0 提高较大, 压缩疲劳温升与 M' 基本相同, 而磨耗量较低。可见用防老剂 RD 活化的胶粉能明显降低胎面胶胶料磨耗, 这对胎面胶而言十分重要, 甚至比提高胶料强度意义更大。

表 4 胶粉中加入防老剂对胶料性能的影响

项 目	胶 料							
	M_0	M_{4010}	M_{RD}	M_{NA}	M_H	M'	M'_0	M'_{RD}
拉伸强度, MPa	20.8	22.4	23.2	22.5	23.0	22.5	16.4	19.5
扯断伸长率, %	444	468	444	464	424	506	388	472
300%定伸应力, MPa	12.7	13.5	15.5	14.1	15.6	11.6	12.1	12.1
撕裂强度, $\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$	51.0	48.0	42.0	48.0	45.0	56.0	72.0	80.0
疲劳温升, $^{\circ}\text{C}$	28.2	27.0	26.0	27.2	27.0	25.0	28.0	26.0
磨耗量(1.61km), cm^3	—	—	—	—	—	0.1869	0.1908	0.1498

注: 硫化条件: M_0 , M_{4010} , M_{RD} , M_{NA} , M_H 和 M' 为 $150^{\circ}\text{C} \times t_{90}$; M'_0 和 M'_{RD} 为 $143^{\circ}\text{C} \times t_{90}$ 。

2.2.3 酚醛树脂交联剂

为保证胶料的使用价值, 要求加入胶粉后的胶料强度下降不得超过 10%。胶粉表面涂覆硫黄和促进剂可有效地促进胶粉与基质胶交联, 即提高相界面交联密度, 从而提高胶料强度。但硫黄/促进剂用量过高, 易使胶料硫化时焦烧, 为此可加入一定量的酚醛树脂交联剂(配用促进剂 H)。表 5 示出了酚醛树脂交联剂对胶料的作用。 M_5 和 M_6 分别表示表面涂覆 2 份防老剂 RD 及其它活化剂的活化胶粉和表面涂覆 1 份防老剂 RD、1 份酚醛树脂、0.4 份促进剂 H 及其它活化剂(同 M_5)的活化胶粉按 NR 胶料配方制得的硫化胶, M_7 表示非活化胶粉按 NR 胶料配方制得的硫化胶。

从表 5 可知, M_6 同 M_5 比较, 拉伸强度、300%定伸应力有一定提高, 但扯断伸长率降低, 压缩疲劳温升提高; M_6 同 M_7 比较, 各项性能均显著提高。可见, 胶粉表面涂覆酚醛树脂后可进一步提高胶料的强度。初步认为, 这

表 5 胶粉中加入酚醛树脂对 NR 胶料性能的影响

项 目	胶 料		
	M_5	M_6	M_7
拉伸强度, MPa	15.9	16.9	11.3
扯断伸长率, %	560	542	536
300%定伸应力, MPa	2.6	3.4	2.8
撕裂强度, $\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$	28.0	30.0	27.0
疲劳温升, $^{\circ}\text{C}$	9	10	12

是酚醛树脂对胶粉与胶料中的橡胶烃起到“偶联”的作用。但由于酚醛树脂的交联键刚性比碳-硫键和硫-硫键大, 使胶粉-基质胶相界面硬化, 因而对动态性能产生不良影响, 所以酚醛树脂用量也存在一个适当值。

2.3 胶粉活化方案的确定

综上所述, 硫化剂可提高胶粉-基质胶相界面的交联密度, 塑解剂可对胶粉表面塑化起促进作用, 防老剂可提高胶料动态性能, 而酚醛树脂可进一步增强胶粉-基质胶相界面“粘合”。因此, 综合上述各活化剂功能, 通过

正交配方设计试验结果和经济效益考虑,得出活化胶粉的最佳活化体系,即 RD-F 活化剂体系为:防老剂 RD 1,酚醛树脂 1,420[#]油 1.5,促进剂 H 0.4,硫黄 0.5,促进剂 CZ 0.5,乙烯焦油 8。

2.4 RD-F 活化剂体系活化的胶粉同其它胶粉的比较

掺用 RD-F 活化剂体系活化的胶粉和其它胶粉的胎面胶胶料性能对比见表 6。 M_8 、 M_{10} 和 M_{11} 分别为 RD-F 活化剂体系活化的胶粉、非活化胶粉和广州再生资源利用研究所开发的活化胶粉按胎面胶胶粉配方制得的硫化胶, M_9 为不掺胶粉的胎面胶硫化胶。

表 6 掺用 RD-F 活化剂体系活化胶粉和其它胶粉的胎面胶胶料性能对比

项 目	胶 料			
	M_8	M_9	M_{10}	M_{11}
拉伸强度,MPa	19.8	21.5	17.9	18.5
扯断伸长率,%	568	600	540	464
300%定伸应力,MPa	7.8	7.4	8.2	10.3
撕裂强度,kN·m ⁻¹	70.0	66.0	71.0	66.0
邵尔 A 型硬度,度	59	59	58	58
疲劳温升,℃	26.0	25.0	28.0	27.5
磨耗量(1.61km),cm ³	0.1370	0.1652	0.1483	0.1413

从表 6 可知, M_{10} 和 M_9 比较,拉伸强度和扯断伸长率大幅度下降,压缩疲劳温升提高,300%定伸应力变化不大; M_8 同 M_9 相比,拉伸强度保持 92%,扯断伸长率略有下降,压缩疲劳温升和撕裂强度略有提高,最为显著的是磨耗量降低较多; M_8 同 M_{11} 相比,无论是磨耗量还是压缩疲劳温升都有所降低。因此,在胎面胶中掺用 15 份经 RD-F 活化剂体系活化的胶粉,可在保持胎面绝大部分静态性能的情况下,提高动态性能,特别是耐磨性能。

3 结论

(1)在机械化学法活化胶粉的过程中,高速搅拌器可促进活化剂在胶粉表面的均匀涂覆,而开炼机可对胶粉产生强烈的剪切细化作用,并极为有效地促进活化剂同胶粉间的有机结合。

(2)胎面胶中掺入 15 份经 RD-F 活化剂体系活化的胶粉,可在保持胎面胶胶料绝大部分静态性能的情况下,提高胎面胶动态性能,特别是耐磨性。

收稿日期 1996-03-12

Activation of Crumb Rubber with RD-F Mechanical-Chemical Method

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

(Beijing University of Chemical Technology 100029)

Abstract The activator is uniformly applied to the surface of crumb rubber with a high speed agitator, the strong shearing and fine grinding effect is applied to the crumb rubber by an open mill to facilitate the bonding between activator and crumb rubber. The activator is composed of curing agent, peptizer, antioxidant and phenolic resin. The curing agent is used to increase the crosslink density at the interface between crumb rubber and rubber matrix; the antioxidant is used to increase the dynamic properties of the compound; the phenolic resin is used to increase the "adhesion" at the interface between crumb rubber and rubber matrix. RD-F activator system include antioxidant RD 1, phenolic resin 1, 420[#] oil 1.5, accelerator H 0.4, sulfur 0.5, accelerator CZ 0.5, vinyl tar 8. The wear resistance of tire tread can be significantly improved by using the crumb rubber activated with RD-F activator system.

Keywords crumb rubber activation, mechanical-chemical method, activator, crumb rubber