

白炭黑对再生顺丁橡胶/聚烯烃弹性体 热塑性硫化胶性能的影响

刘苏苏,刘广永,汲长远,邱桂学*

(青岛科技大学 橡塑材料与工程教育部重点实验室,山东 青岛 266042)

摘要:采用动态硫化技术制备再生顺丁橡胶(RBR)/聚烯烃弹性体(POE)共混型热塑性硫化胶(TPV),研究硫黄硫化体系 RBR/POE TPV 的硫化特性、白炭黑对 TPV 物理性能和动态力学性能的影响。结果表明:RBR/POE TPV 在硫黄硫化体系下能够继续硫化;随着白炭黑用量的增大,RBR/POE TPV 的 300%定伸应力和拉伸强度增大,拉伸伸长率和拉伸永久变形减小;偶联剂 Si69 改性白炭黑补强 RBR/POE TPV 的 300%定伸应力、拉伸强度和储能模量与未改性白炭黑补强体系相比明显增大,拉伸伸长率和拉伸永久变形有所降低。

关键词:再生顺丁橡胶;聚烯烃弹性体;热塑性硫化胶;动态硫化;白炭黑;补强

中图分类号:TQ334.2;TQ335;TQ330.38+3 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2015)03-0154-04

动态硫化共混工艺制备的热塑性硫化胶(TPV)与简单共混物相比,具有较高的使用温度和拉伸强度以及较好的耐溶剂溶胀性能^[1]。再生胶是指废旧橡胶制品转化为塑性橡胶的再生材料,可以单独作为生胶使用,也可以在一定程度上替代天然橡胶或合成橡胶与其他弹性体并用,从而降低原材料成本,广泛用于轮胎、胶鞋、胶带、胶管以及防水卷材等行业^[2-5]。

本工作采用动态硫化技术将再生顺丁橡胶(RBR)与聚烯烃弹性体(POE)共混,制备 RBR/POE 共混型 TPV,研究白炭黑对体系物理性能及动态力学性能的影响,以期寻找兼具成本优势和优异性能的 TPV。

1 实验

1.1 主要原材料

POE,牌号 Engage 8003,美国 DuPont-Dow 公司产品;RBR,市售工业品;沉淀法白炭黑,连云港连吉化学工业有限公司产品;硅藻土,长白川一硅藻土有限公司产品;偶联剂 Si69,德国赛化化工股份有限公司产品。

作者简介:刘苏苏(1990—),女,山东高唐县人,青岛科技大学在读硕士研究生,主要从事高分子材料加工改性研究。

* 通信联系人

1.2 试验配方

RBR/POE 100,氧化锌 3,硬脂酸 2,防老剂 4010 0.9,硫黄 1.5,促进剂 DM 0.9,促进剂 TMTD 0.9,白炭黑 变量。

1.3 主要设备与仪器

SK-160B 型两辊开炼机,上海橡胶机械厂产品;XLB 型平板硫化机,青岛第三橡胶机械厂产品;Zwick/Roell Z005 型电子拉力试验机,德国 Zwick/Roell 公司产品;GT-GS-MB 型邵尔 A 型硬度计和 GT-M2000-A 型无转子硫化仪,中国台湾高铁检测仪器有限公司产品;DMA242 型动态热力学分析仪,德国耐驰公司产品。

1.4 试样制备

高温混炼:将开炼机辊距调至 0.5 mm,升温至前辊 80~90℃、后辊 85~95℃,加入 POE 粒料,塑炼均匀包辊后,加入一定比例的 RBR,混炼均匀后,加入其他小料和硫黄,得 RBR/POE 混炼胶。

高温动态硫化:将开炼机前后辊温升高并保持在 145℃,放入 RBR/POE 混炼胶进行动态硫化,薄通下片,得 RBR/POE 共混型 TPV。

模压成片:将 RBR/POE 共混型 TPV 在平板硫化机上模压成型,压力为 10 MPa,于 145℃下预热 15 min,排气 5 次后保压 5 min,然后迅速移至冷压机(压力为 10 MPa)上冷压至室温成片,

制成 2 mm 厚的片材,停放 8 h 后裁成标准试样。

1.5 性能测试

(1)硫化特性:采用无转子硫化仪进行测定,测试温度为 145 ℃。

(2)物理性能:按相应国家标准进行测试。

(3)动态力学性能:采用拉伸模式,温度扫描范围 - 100 ~ + 100 ℃,升温速率 3 ℃ · min⁻¹,频率 10 Hz。

2 结果与讨论

2.1 RBR/POE 共混比对 TPV 硫化特性的影响

RBR/POE 共混比对 RBR/POE TPV 硫化特性的影响如表 1 所示。

项 目	RBR/POE 共混比				
	90/10	80/20	70/30	60/40	50/50
M _L /(dN · m)	1.23	0.91	1.05	0.97	0.76
M _H /(dN · m)	7.57	5.49	5.45	4.50	3.35
M _H - M _L / (dN · m)	6.34	4.58	4.40	3.53	2.59
t ₁₀ /s	6.42	6.81	7.49	7.79	7.04
t ₉₀ /s	19.56	20.53	21.59	22.06	23.20

注:未添加白炭黑。

从表 1 可以看出:随着 RBR/POE 共混比的减小,TPV 的 M_H 大致呈减小趋势,t₁₀ 和 t₉₀ 大致呈增大趋势;M_H - M_L 较大,说明在硫黄硫化体系下 RBR/POE 体系仍可继续硫化,增大交联密度。

2.2 白炭黑对 TPV 物理性能的影响

未改性及偶联剂 Si69 改性白炭黑用量对 RBR/POE TPV 物理性能的影响如表 2 所示。

从表 2 可以看出:RBR/POE TPV 的拉伸强度随着白炭黑用量的增大呈逐渐增大趋势,且白炭黑用量相同时,偶联剂 Si69 改性白炭黑补强 TPV 的拉伸强度明显高于未改性白炭黑补强体系;当白炭黑用量为 40 份时,TPV 具有较优的综合性能,此时,偶联剂 Si69 改性 TPV 的拉伸强度为 15.7 MPa,比未改性白炭黑补强体系增大了 1.4 MPa,分析原因可能是白炭黑改性后表面极性减小,与共混物体系有较好的相容性,在一定程度上抑制了白炭黑的团聚。从拉断伸长率来看,偶联剂 Si69 改性白炭黑补强 TPV 明显小于未改性白炭黑补强体系。

从表 2 还可以看出,白炭黑用量相同时,偶联剂 Si69 改性白炭黑补强 TPV 的 300 % 定伸应力

表 2 未改性白炭黑和偶联剂 Si69 改性白炭黑用量对 RBR/POE TPV 物理性能的影响

项 目	未改性白炭黑用量/份					偶联剂 Si69 改性白炭黑用量/份				
	10	20	30	40	50	10	20	30	40	50
邵尔 A 型硬度/度	74	80	82	85	87					
300 % 定伸应力/MPa	5.5	6.1	6.8	8.3	12.7	6.1	6.5	8.4	9.5	13.2
拉伸强度/MPa	12.6	12.3	12.9	14.3	15.8	12.8	13.9	15.4	15.7	16.3
拉断伸长率/%	822	721	681	673	437	500	580	575	420	407
拉断永久变形/%	115	110	100	95	60	72	80	78	50	47
撕裂强度/(kN · m ⁻¹)	40	44	45	54	57					

注:RBR/POE 共混比为 60/40,改性白炭黑中偶联剂 Si69 用量为白炭黑用量的 8 %。

高于未改性白炭黑补强体系,当白炭黑用量为 40 份时,前者 300 % 定伸应力为 9.5 MPa,比后者增大了 1.2 MPa。从拉断永久变形来看,偶联剂 Si69 改性白炭黑补强 TPV 远小于未改性白炭黑补强体系,当白炭黑用量为 40 份时,前者拉断永久变形为 50 %,后者为 95 %。

2.3 白炭黑对 TPV 动态力学性能的影响

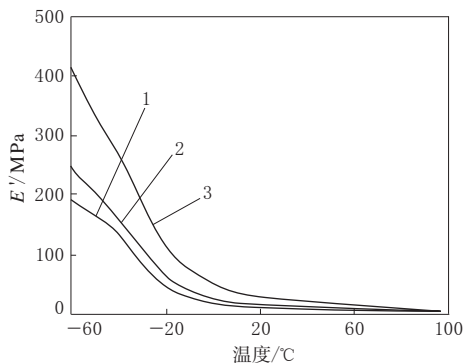
2.3.1 白炭黑(未改性)用量的影响

白炭黑用量对 RBR/POE TPV 储能模量 (E')-温度曲线的影响如图 1 所示。

从图 1 可以看出:当温度低于 - 20 ℃ 时,相同温度下,白炭黑补强 RBR/POE TPV 体系的 E' 随白炭黑用量的增大而增大,此时 E' 的差异主要是由填料用量差异引起的;随着温度的升高,体系的 E' 逐渐下降,说明材料随温度的升高逐渐进入高弹态,链段运动变得容易;当温度达到 80 ℃ 时,胶料的 E' 趋同。

白炭黑用量对 RBR/POE TPV 损耗因子 (tanδ)-温度曲线的影响如图 2 所示。

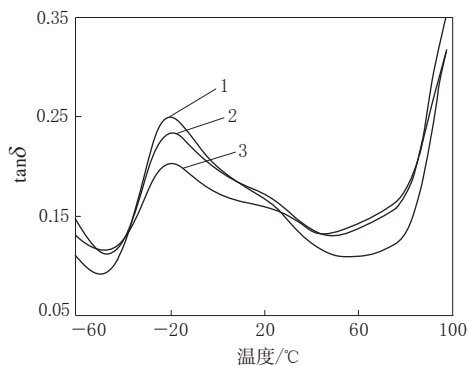
从图 2 可以看出:- 19 ℃ 左右的 tanδ 峰值表



白炭黑用量/份:1—10;2—40;3—50。

RBR/POE 共混比为 60/40。

图1 白炭黑用量对 RBR/POE TPV E' -温度曲线的影响



注同图1。

图2 白炭黑用量对 RBR/POE TPV $\tan\delta$ -温度曲线的影响

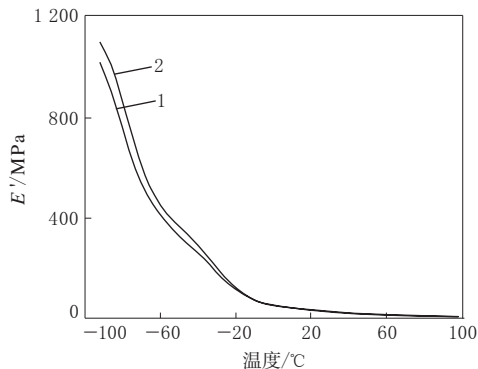
示 POE 的玻璃化温度 (T_g); 白炭黑用量不同的 TPV 的 T_g 差别极小, 说明白炭黑用量对 RBR/POE TPV 的 T_g 影响很小。

2.3.2 白炭黑改性的影响

白炭黑改性对 RBR/POE TPV 的 E' -温度曲线和 $\tan\delta$ -温度曲线的影响分别如图3和4所示。

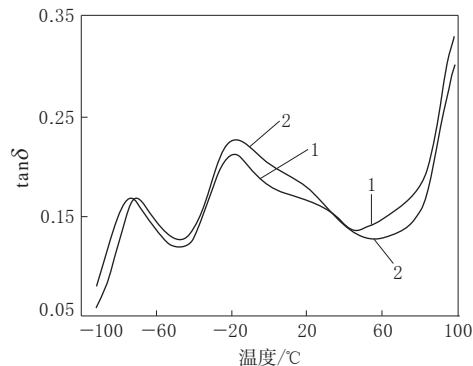
从图3可以看出: 当温度低于 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 偶联剂 Si69 改性白炭黑补强 TPV 的 E' 略大于未改性白炭黑补强体系; 当温度高于 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时两者 E' 相当。

分析图4可以得出: 经偶联剂 Si69 改性后, 白炭黑与大分子链的物理化学连接点增多, 与聚合物基体间的相互作用增强, 当温度逐渐升高时, 体系分子链段运动比未改性白炭黑补强体系分子运动困难些, 表现为在 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时偶联剂 Si69 改性白炭黑补强体系的 $\tan\delta$ 高于未改性白炭黑补



1—未改性, 2—偶联剂 Si69 改性; RBR/POE 共混比为 60/40; 白炭黑用量为 40 份。

图3 白炭黑改性对 RBR/POE TPV E' -温度曲线的影响



注同图3。

图4 白炭黑改性对 RBR/POE TPV $\tan\delta$ -温度曲线的影响

强体系。当温度高于 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 随着温度的升高, POE 分子逐渐进入高弹态, 链段运动加剧, 未改性白炭黑补强体系的摩擦损耗高于偶联剂 Si69 改性白炭黑补强体系, 从而表现前者的 $\tan\delta$ 高于后者。从图4还可以看出, 偶联剂 Si69 改性白炭黑补强体系中, POE 和 RBR 的 T_g 分别为 -17 和 $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$, 比未改性白炭黑补强体系分别提高了 2 和 $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

3 结论

(1) RBR/POE TPV 的转矩差较大, 说明在硫黄硫化体系下 RBR/POE TPV 仍可继续硫化, 增大交联密度。

(2) 随着白炭黑用量的增大, RBR/POE TPV 的邵尔 A 型硬度、300%定伸应力、拉伸强度、撕裂强度和 E' 明显提高, 拉断伸长率和拉断永久变

形逐渐减小。当 RBR/POE 共混比为 60/40、白炭黑用量为 40 份时, RBR/POE TPV 的综合性能优异。

(3) 偶联剂 Si69 改性白炭黑补强 RBR/POE TPV 的 300% 定伸应力和拉伸强度明显提高, 拉伸伸长率和拉伸永久变形明显降低, E' 有小幅提高, 且其 $\tan\delta$ 在高弹态时小于未改性白炭黑补强体系。

参考文献:

- [1] 胡友良, 乔金梁, 吕立新. 聚烯烃功能化及改性[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 273.

- [2] Warner W C. Methods of Devulcanization[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1994, 67(3): 559-566.
- [3] Isayev A I, Chen J, Tukachinsky A. Novel Ultrasonic Technology for Devulcanization of Waste Rubbers[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1995, 68(2): 267-280.
- [4] De D, Maiti S, Adhikari B. Reclaiming of Rubber by A Renewable Resource Material (RRM). III. Evaluation of Properties of NR Reclaim[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2000, 75(12): 1493-1502.
- [5] 马瑞刚. 废橡胶再生技术进展和橡胶的环保再生[J]. 橡胶科技市场, 2007, 5(15): 21-24.

收稿日期: 2014-09-19

Effects of Silica on Properties of Reclaimed Butadiene Rubber/ Polyolefin Thermoplastic Vulcanizate

LIU Su-su, LIU Guang-yong, JI Chang-yuan, QIU Gui-xue

(Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract: The reclaimed butadiene rubber (RBR)/polyolefin (POE) thermoplastic vulcanizate (TPV) was prepared by dynamic vulcanization technology, and the curing characteristics of sulfur curing system and the effect of silica on the physical properties and dynamic mechanical properties of RBR/POE TPV were investigated. The results showed that RBR/POE TPV could be further vulcanized with the sulfur curing system. The modulus at 300% elongation and tensile strength of RBR/POE TPV increased as the addition level of silica increased, while the elongation at break and tensile permanent set decreased. Moreover, the modulus at 300% elongation, tensile strength and storage modulus of RBR/POE TPV filled with Si69 modified silica were higher compared with those of RBR/POE TPV filled unmodified silica, respectively, while the elongation at break and tensile permanent set were lower.

Key words: reclaimed butadiene rubber; POE; TPV; dynamic vulcanization; silica; reinforcement

一种橡胶传输带及用于该橡胶传输带 胶液的组合物配方

中图分类号: TQ336.2 文献标志码: D

由张家港市华申工业橡塑制品有限公司申请的专利(公开号 CN 104016063A, 公开日期 2014-09-03)“一种橡胶传输带及用于该橡胶传输带胶液的组合物配方”, 涉及的橡胶输送带包括第一阻燃层、第一铝箔层、芯层、第二铝箔层和第二阻燃层, 芯层和第一铝箔层之间为磁粉层, 输送带侧边设置有“[]”包边结构, 第一阻燃层上表面有

花纹, 花纹表面有抗紫外线涂料层; 涉及的组合物组分包括天然橡胶、氯丁橡胶、丙烯酸酯橡胶、活化剂、防老剂、炭黑、分散剂、硫黄、硫化促进剂和阻燃剂。抗紫外线涂料层可以延长输送带的寿命; 磁粉层可以使输送带具有吸附磁铁的功能; 铝箔层可以阻隔和防止外界热量、氧化物的侵蚀, 达到阻燃效果; 芯层结构和“[]”包边结构可以防止运输带撕裂; 组合物体系能够达到抗拉伸和阻燃效果, 防止输送带的表面烫坏和燃烧。

(本刊编辑部 赵敏)