

双螺杆挤出改性胶粉/天然橡胶并用胶的性能研究

曾 冬¹, 徐向荣¹, 吴俊青¹, 徐 建¹, 薛 琰¹, 刘俊亮^{1*}, 张 明^{1*}, 陈传忠², 田 尧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:采用双螺杆挤出改性胶粉, 研究挤出转速对挤出改性胶粉/天然橡胶(NR)并用胶性能的影响。结果表明: 采用双螺杆挤出, 在强剪切力作用下, 硫化胶粉的(硫化胶)交联网络结构破坏, 随着挤出转速的增大, 硫化胶粉的交联密度先迅速下降后趋于稳定; 挤出改性胶粉与NR并用形成的“海-岛”结构随着硫化胶粉交联网络结构打开程度的增大逐渐消失, 挤出改性胶粉与NR形成了共交联网络结构; 硫化胶粉交联网络破坏程度适宜时, 挤出改性胶粉易与NR在硫化过程中形成交联网络, 并避免硫化胶粉过度降解, 从而使得并用胶获得较大的拉伸强度和拉伸伸长率。

关键词:双螺杆挤出; 改性; 胶粉; 天然橡胶; 并用胶; 交联网络; 挤出转速

中图分类号: TQ335⁺. 2; TQ332

文献标志码: A

文章编号: 1000-890X(2020)11-0839-04

DOI: 10.12136/j.issn.1000-890X.2020.11.0839



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

在包括再生胶、裂解碳化、燃烧发电以及胶粉化等废弃橡胶再生利用工艺中, 胶粉化再生利用技术显示出很不错的工业应用价值; 但以胶粉作为橡胶原料制得的橡胶制品性能及其稳定性是胶粉化再生利用技术发展的瓶颈^[1-3]。为此, 对胶粉进行有效脱硫活化, 恢复其橡胶加工性能, 并提升胶粉/橡胶并用胶性能成为胶粉化再生利用的关注点^[4-6]。北京化工大学张立群团队开发的“双螺杆动态连续脱硫与螺杆动态连续剪切降低门尼粘度的联动化新技术”推动从胶粉到再生胶通过机械和化学活化方法的工业化应用, 充分显示出机械力化学方法的优势^[7]。作为胶粉改性后的延伸性应用, 本工作关注于改性胶粉与橡胶并用, 采用双螺杆挤出改性胶粉, 探索挤出转速对挤出改性胶粉/天然橡胶(NR)并用胶性能的影响。

1 实验

1.1 试样制备

1.1.1 改性胶粉制备

以粒径0.60 mm的胶粉(姜堰虹磊橡胶有限公司产品)为原料, 其经TSE-35型双螺杆挤出机(广达化工装备有限公司产品)挤出改性, 螺杆挤

出温度为160℃, 转速比为3.5, 转速为150~500 r·min⁻¹, 得到挤出改性胶粉。

1.1.2 挤出改性胶粉/NR并用胶制备

并用胶配方为: NR 60, 挤出改性胶粉 40, 氧化锌 2, 硬脂酸 2, 防老剂4010 1, 硫黄 2, 促进剂DM 0.4, 促进剂CBS 1。

在开炼机上将挤出改性胶粉和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, 经平板硫化机硫化(150℃×*t*₉₀), 制得硫化胶。

1.2 测试分析

(1) 交联密度。将硫化胶试样装入外径为10 mm的石英玻璃管中, 保证试样高度不超过2 cm, 放入MicroMR-CL型低场核磁共振交联密度仪(上海纽迈电子科技有限公司产品)中进行测试。

(2) 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)观察硫化胶试样的拉伸断面形貌。

(3) 拉伸性能。按照GB/T 529—2008制备标准1型哑铃形试样, 在室温下采用Instron 3360型电子万能试验机(美国英斯特朗公司产品)测试硫化胶试样的拉伸性能。

2 结果与讨论

2.1 交联密度

挤出改性胶粉及挤出改性胶粉/NR并用胶的

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51678292; 51273172)

作者简介: 曾冬(1988—), 男, 湖北孝感人, 扬州大学在读硕士研究生, 主要从事废弃橡胶回收技术的研究。

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

交联密度-挤出转速关系曲线如图1所示。

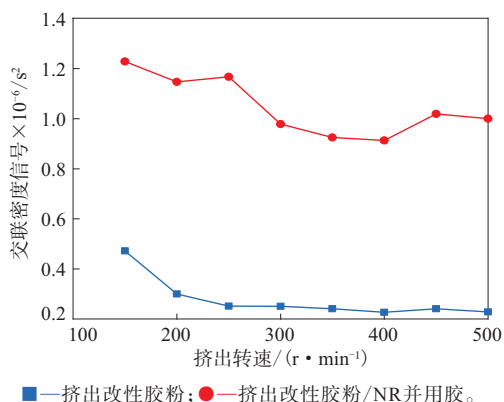


图1 挤出改性胶粉及挤出改性胶粉/NR并用胶的交联密度-挤出转速关系曲线

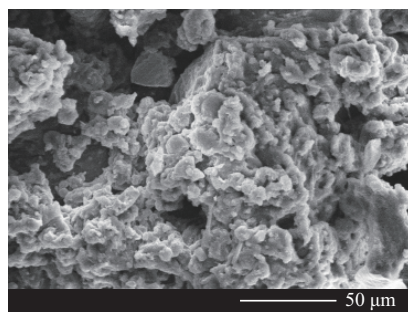
从图1可以看出,随着挤出转速的增大,原料胶粉的(硫化胶)交联密度迅速下降,之后随着挤出转速的增大而趋于平稳。表明在螺杆剪切力的作用下,硫化胶粉的三维交联网络结构遭到一定程度的破坏,并且随着施加剪切作用力的提高,这种网络破坏作用呈现出增强趋势;当交联网络在剪切力作用下被破坏到一定程度时,挤出速度增大对于硫化胶粉的交联网络结构的破坏作用趋弱,挤出改性胶粉的交联密度趋于平稳。

从图1还可以看出,将挤出改性胶粉与NR并用,并用胶的交联密度随着胶粉挤出改性过程中挤出转速的增大呈现出先逐渐减小后稍有增大的趋势。经双螺杆挤出改性的胶粉交联网络不同程度打开,与NR并用后形成交联网络,且局部呈现过硫化的“海-岛”结构;随着挤出转速的增大,胶粉的交联网络打开程度提高,使得并用胶的交联网络结构趋于统一,从而显示出较低的平均交联密度。并用胶交联密度的变化将体现在其拉伸性能上。

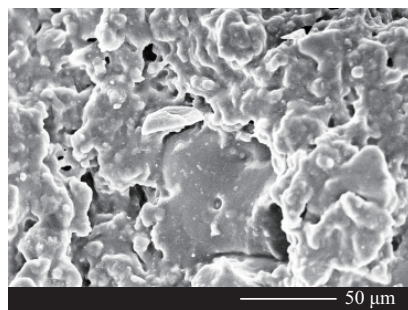
2.2 结构分析

挤出改性前后胶粉以及挤出改性胶粉/NR并用胶的SEM照片如图2所示。

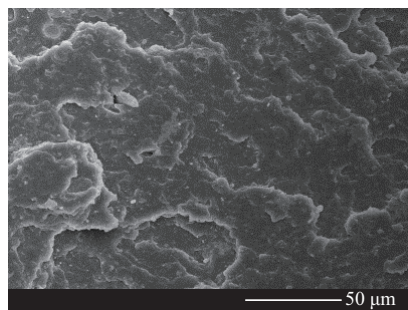
从图2可以看出,挤出改性胶粉从形貌上由颗粒状转变为粘连状,表现出颗粒之间的融合,显示出经过双螺杆剪切作用,硫化胶粉的交联网络结构被打开,其橡胶链与紧邻胶粉颗粒的橡胶链产生了粘结。将挤出改性胶粉与NR并用,得到的硫



(a) 原胶粉



(b) 挤出改性胶粉 (挤出转速300 r · min⁻¹)



(c) 挤出改性胶粉 (挤出转速300 r · min⁻¹)/NR并用胶

图2 挤出改性前后胶粉以及挤出改性胶粉/NR并用胶的SEM照片

化胶未有明显的橡胶颗粒存在,挤出改性胶粉与NR呈现出比较好的相容性,展现出双螺杆挤出改性的有效性,这有望在一定程度上提高挤出改性胶粉/NR并用胶的力学性能。

2.3 拉伸性能

挤出改性胶粉/NR并用胶的拉伸强度和拉断伸长率与挤出转速的关系曲线如图3所示。

从图3可以看出:随着挤出转速的增大,挤出改性胶粉/NR并用胶的拉伸强度呈现出先增大后略有减小的趋势,最大值在挤出转速为400 r · min⁻¹时,约19.8 MPa;拉断伸长率也呈现出类似的变化趋势,在挤出转速为400 r · min⁻¹时的最

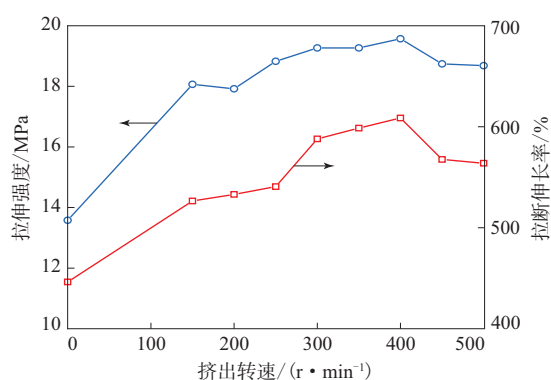


图3 挤出改性胶粉/NR并用胶的拉伸强度和拉断伸长率与挤出转速的关系曲线

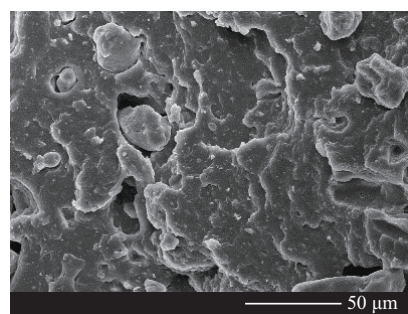
大拉断伸长率约为610%。分析认为,随着螺杆转速的增大,硫化胶粉的交联网络破坏程度逐渐增大,硫化胶粉的交联网络打开部分与NR交联网络形成共网络,未打开部分与交联网络与NR交联网络可能存在交联密度差异,从而分散在共网络中,形成“海-岛”结构。随着硫化胶粉的交联网络破坏程度的增大,硫化胶粉形成的“岛”相含量逐渐减小,并用胶的拉伸强度逐渐增大,拉断伸长率也逐渐增大。随着剪切作用的进一步增强,硫化胶粉的交联网络完全打开,其中的硫化体系活化,部分补充进并用胶硫化体系,使得并用胶的交联密度略有增大,此时并用胶的拉断伸长率略有减小;另外,在强剪切力作用下,硫化胶粉可能存在过度降解,使得并用胶的拉伸强度有小幅下降。

不同挤出转速的挤出改性胶粉/NR并用胶的SEM照片如图4所示。

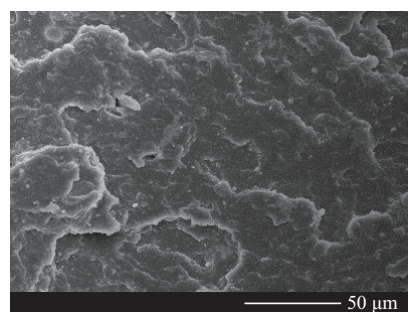
从图4可以看出,低挤出转速(150 r · min⁻¹)的挤出改性胶粉/NR并用胶存在明显的两相结构,且“岛”相与“海”相之间存在不少孔隙,这使得并用胶的拉伸强度和拉断伸长率均较低。稍高挤出转速(300 r · min⁻¹)的挤出改性胶粉/NR并用胶的“岛”相逐渐消失,且并用胶中界面相互融合,并用胶对应表现出不错的拉伸性能。高挤出转速(450 r · min⁻¹)的挤出改性胶粉/NR并用胶中也未见明显的“岛”相,但在界面处呈现出更为明显的堆叠。

3 结论

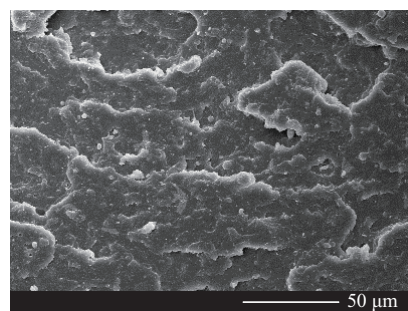
(1) 采用双螺杆挤出改性胶粉,随着挤出转速



(a) 挤出转速为150 r · min⁻¹



(b) 挤出转速为300 r · min⁻¹



(c) 挤出转速为450 r · min⁻¹

图4 不同挤出转速的挤出改性胶粉/NR并用胶的SEM照片

的提高,在逐渐增强的剪切作用下,硫化胶粉的交联密度先迅速下降后趋于稳定,硫化胶粉的交联网络结构被打开。

(2) 对于挤出改性胶粉/NR并用胶,随着挤出转速的提高,挤出改性胶粉的交联网络破坏程度加剧,其与NR所形成的“海-岛”结构逐渐消失,与NR形成共交联网络。

(3) 在适宜的剪切作用下,硫化胶粉的交联网络结构破坏程度既适合其与NR在硫化过程中形成交联网络,又能避免硫化胶粉过度降解,可以使改性胶粉/NR并用胶获得较大的拉伸强度和拉断伸长率。

参考文献:

- [1] 张明,吴俊青,刘俊亮. 废弃橡胶胶粉化工艺及胶粉再生利用研究进展[J]. 橡胶工业,2020,67(1):3-9.
- [2] Adhikari B, De D, Maiti S. Reclamation and Recycling of Waste Rubber[J]. Progress in Materials Science, 2000, 25: 909-948.
- [3] 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.
- [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] 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.
- [6] 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.
- [7] 张立群,史金炜,任冬云,等. 一种双阶双螺杆挤出机连续制备再生胶的方法[P]. 中国:CN 102977404,2013-03-20.

收稿日期:2020-05-01

Properties of Modified Rubber Powder by Twin-screw Extrusion/NR Blends

ZENG Dong¹, XU Xiangrong¹, WU Junqing¹, XU Jian¹, XUE Yan¹, LIU Junliang¹, ZHANG Ming¹,
CHEN Chuanzhong², TIAN Yao², CHEN Xuan²

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

Abstract: Modified rubber powders was prepared by using twin-screw extruder, and the influence of extrusion speed on the properties of extrusion-modified rubber powders/natural rubber (NR) blends was investigated. The results showed that, with twin-screw extrusion, the cross-linked network structure of rubber powders (vulcanizate) was destroyed under the action of strong shearing force. As the extrusion speed increased, the crosslinking density of rubber powders decreased rapidly and then became stable. The typical “sea-island” structure of extrusion-modified rubber powders/NR blends gradually disappeared as the damage degree of the cross-linked network structure increase. A co-crosslinked network structure was formed between the extrusion-modified powders and NR. When the damage degree of the cross-linked network of rubber powders was appropriate, the cross-linked network between extrusion-modified powders and NR formed easily during the curing process, and excessive degradation of rubber powder was avoided, so that the blends could obtain high tensile strength and elongation at break.

Key words: twin-screw extrusion; modification; rubber powder; NR; blend; crosslinking network; extrusion speed

玲珑轮胎与沃尔夫斯堡再携手 加大品牌推广力度 2020年以来,面对新冠肺炎疫情之下复杂的市场形势,山东玲珑轮胎股份有限公司(简称玲珑轮胎)不仅提前开启“新零售”、升级全球化战略,同时加大品牌推广力度,通过体育营销等途径将品牌形象触达到世界各个角落。日前,玲珑轮胎与沃尔夫斯堡足球俱乐部(简称沃尔夫斯堡)再次续签全球协议。接下来的两个赛季,玲珑轮胎的标志将继续呈现在沃尔夫斯堡的德国足球甲级联赛和德国杯参赛球衣的袖标位置。

基于多年来的合作经历,双方此次对合作内

容进行了升级和扩展。玲珑轮胎将享受包括俱乐部主场比赛LED广告、媒体墙、虚拟地毯广告、比赛日VIP接待和数字媒体服务等赞助商权益。

据了解,从2014年12月玲珑轮胎与沃尔夫斯堡牵手以来,玲珑轮胎一路陪伴其斩获德甲亚军、问鼎德国杯冠军、跻身欧冠八强,共同经历了许多高光时刻。玲珑品牌伴随沃尔夫斯堡在欧洲赛场上的优秀表现,获得了良好的展示与宣传。目前,玲珑轮胎已成为沃尔夫斯堡冠军俱乐部合作伙伴及袖标赞助商,同时也是沃尔夫斯堡全球最高级别赞助商。

(摘自《中国化工报》,2020-09-21)