

改性胶粉/SBR 共混胶料的结构性能研究

吴友平 周彦豪 赵素合 白国春

(北京化工大学 100029)

摘要 研究了硫黄、促进剂、改性胶粉用量对胶粉/SBR 共混胶料性能的影响。结果表明:改性胶粉用量在 10—35 份的范围内,对共混胶料的静态力学性能影响不大;在 10—22 份的范围内对动态压缩疲劳生热影响不大,适当调整基质胶中硫黄、促进剂的用量,有利于降低胶料的动态压缩疲劳生热;扫描电子能谱微区分析的研究表明:由于硫黄的迁移形成了具有特殊结构的界面过渡层,该过渡层是降低动态压缩疲劳生热的关键。

关键词 废胶粉,丁苯橡胶,共混胶料,硫化剂,改性胶粉

胶粉的直接利用,可以说是废胶回收利用技术史上的一大突破。但是,普通胶粉直接掺用会使胶料的物理性能大幅度下降,原因之一是胶粉的加入使基质胶中的硫黄向胶粉迁移,降低了整个体系的交联密度^[1,2]。而关于硫黄的迁移对胶粉-基质胶体系结构性能影响的系统研究,在国内未见报道。

本文系统研究了硫化剂对胶粉/丁苯橡胶(SBR)共混胶料性能的影响,采用扫描-电子能谱微区分析的方法,探讨了胶粉与基质胶的界面过渡层结构,以便找到结构与性能之间的关系,为胶粉的利用提供新的途径。

1 实验

1.1 主要原材料和配方

主要原材料:SBR1500,吉化产品;NR,国产1号烟片;胶粉,北京橡胶七厂用常温机械法生产的40目胎面胶粉;其它配合剂为正常生产所使用的产品。

胶粉/SBR 炭黑胶配方:SBR 100;硫黄 2.0;高芳烃油 5.0;氧化锌 5.0;高耐磨炭黑(HAF) 50;促进剂 CZ 1.0;促进剂 TT 0.2;防老剂 4010 1.0;胶粉 变量。

胎面胶配方:SBR 70;NR 30;HAF 50;松焦油 3.5;氧化锌 4.0;硬脂酸

2.0;促进剂 CZ 0.9;促进剂 DM 0.3;硫黄 1.7;防老剂 4010 1.0;石蜡 1.0;防老剂 RD 1.5;胶粉 变量。

1.2 改性胶粉的制备

将胶粉和适量的硫黄、促进剂一起加入 GHS-2/6 型高速混合试验机(阜新市东华机电加工厂生产)中,混合 10min 后备用。

1.3 试样的制备

(1)混炼。加料顺序为:生胶→氧化锌、硬脂酸→防老剂、促进剂→炭黑→软化剂→胶粉→硫黄。

(2)硫化。采用平板硫化机硫化。胶粉/SBR 炭黑胶的硫化温度为 150℃,硫化时间为 15min;胎面胶的硫化温度为 143℃,硫化时间为 30min。

1.4 测试仪器及条件

静态力学性能用 XLL-250 型拉力试验机测试。

压缩疲劳生热用 YS-25 型压缩疲劳试验机测试;冲程为 (7.20 ± 0.03) mm,试验承受的负荷为 (1.00 ± 0.06) MPa,恒温室的温度为 (50 ± 1) ℃。

扫描-电子能谱微区分析,用日本的 TSM-35C 扫描电镜与荷兰 Philips 公司的 EDAX-9100 电子能谱联机使用进行分析,试

样测试前喷碳处理,加速电压 20kV。

2 结果与讨论

2.1 胶粉/SBR 炭黑共混胶料的性能

2.1.1 胶粉中促进剂品种对胶料性能的影响

选用 3 种不同活性的促进剂:促进剂 CZ、促进剂 TT 和促进剂 M,分别以等摩尔量加入胶粉中,制得含硫黄、促进剂的改性胶粉。在丁苯炭黑胶中加入 10 份含硫黄、促进剂的改性胶粉,并与加入 10 份未改性胶粉的胶料进行对比试验,其试验结果见表 1。

表 1 促进剂品种对胶料性能的影响

性 能	10 份未改性胶粉	10 份改性胶粉		
		S 0.4	S 0.4	S 0.4
		CZ 0.3	TT 0.3	M 0.21
拉伸强度,MPa	20.0	20.0	20.5	20.0
300%定伸应力				
MPa	13.5	12.6	13.3	12.5
扯断伸长率,%	408	432	402	432
撕裂强度				
kN·m ⁻¹	44.1	45.1	44.1	45.1
压缩疲劳生热				
C	31.5	30.5	29.5	29.0

从表 1 的结果可以看出,胶粉中加入硫黄、促进剂后,对胶料的拉伸强度、撕裂强度以及扯断伸长率的影响不大,胶料的压缩疲劳生热有一定程度的降低,其中促进剂 M 的作用最明显。

2.1.2 基质胶中硫黄和促进剂用量对胶料性能的影响

在丁苯炭黑胶中分别加入 10 和 15 份未改性胶粉,然后将基质胶中硫黄和促进剂用量分别比原配方增加 5%和 15%,并与基质胶中硫黄、促进剂用量不变的原配方作对比试验,试验结果见表 2。

从表 2 可以看出,未改性胶粉用量为 10 份,硫黄、促进剂 CZ 的用量比原配方提高 5%时,对胶料的拉伸强度、300%定伸应力、扯断伸长率的影响不大,只使胶料的压缩疲劳生热降低。未改性胶粉用量为 15 份,硫黄、

表 2 基质胶中硫黄和促进剂用量对胶料性能的影响*

性 能	10 份未改性胶粉		15 份未改性胶粉	
	原配方	增 5% S,CZ	原配方	增 15% S,CZ
拉伸强度,MPa	20.2	21.2	22.2	20.8
300%定伸应力				
MPa	13.5	13.7	11.3	14.1
扯断伸长率,%	408	412	480	396
压缩疲劳生热				
C	31.5	29.0	35.5	30.0

注: * 加 10 份和 15 份未改性胶粉的实验是不同时期做的,因而相互间无可比性。

促进剂 CZ 的用量比原配方增加 15%时,胶料的拉伸强度有所下降,300%定伸应力提高,扯断伸长率和压缩疲劳生热明显下降。由此可见,增加基质胶中硫黄、促进剂的用量对降低胶料的压缩疲劳生热有着重要的作用。但是,硫黄、促进剂的用量太大时,会引起胶料的拉伸强度、扯断伸长率下降,其中扯断伸长率下降尤为明显。

2.1.3 改性胶粉和在基质胶中增加硫黄和促进剂用量对胶料性能的影响

在丁苯炭黑胶中加入 10 份用硫黄、促进剂改性的胶粉,同时将基质胶中硫黄、促进剂的用量比原配方增加 5%,并与直接在丁苯炭黑胶中加入 10 份未改性胶粉的胶料作对比试验,试验结果见表 3。

表 3 两因素共同作用对胶料性能的影响

性 能	10 份未改性胶粉	10 份改性胶粉增 5% S 和促进剂	
		M	CZ
拉伸强度,MPa	20.0	21.6	21.6
300%定伸应力			
MPa	13.5	12.7	15.4
扯断伸长率,%	408	428	400
压缩疲劳生热			
C	31.5	27.0	29.5

从表 3 的结果可以看出,胶料中加入改性胶粉,同时增加基质胶中硫黄、促进剂的用量,在这两因素共同作用下,对胶料的拉伸强度、扯断伸长率的影响不大,但胶料的压缩疲

劳生热降低,其中促进剂 CZ 的作用较为明显,这可能是由于胶粉与基质胶中所用的促进剂均为促进剂 CZ 的缘故。

2.1.4 改性胶粉用量对胶料性能的影响

在丁苯炭黑胶中分别加入 0, 10, 22 和 35 份改性胶粉,每增加 10 份改性胶粉,基质胶中硫黄、促进剂的用量比原配方增加 5%,胶料的物理性能见表 4。

表 4 改性胶粉用量对胶料性能的影响

性 能	改性胶粉用量,份			
	0	10	22	35
拉伸强度,MPa	26.9	20.0	19.5	19.3
300%定伸应力,MPa	12.6	13.0	13.1	14.1
扯断伸长率,%	496	396	392	388
撕裂强度,kN·m ⁻¹	47.0	46.1	50.0	47.0
压缩疲劳生热,C	26.5	27.2	27.9	29.5

注:促进剂均为 CZ。

从表 4 的结果可以看出,胶料中加入改性胶粉时,其拉伸强度、扯断伸长率大幅度下降。改性胶粉用量在 10--35 份范围内,胶料的拉伸强度等静态力学性能变化不大;改性胶粉的用量在 10--22 份范围内,胶料的动态压缩疲劳生热变化不大。

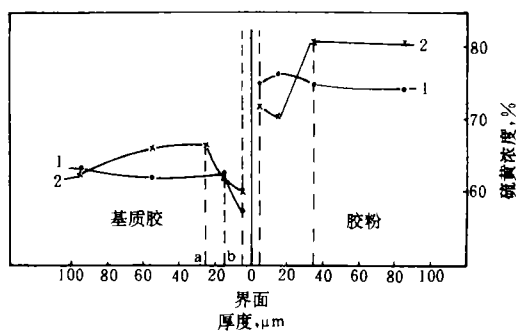
2.2 硫化剂对胶粉-基质胶界面过渡层的影响

用于测试的试样,采用下述方法制备:首先,将未改性胶粉和改性胶粉分别在开炼机上过辊 25 次,辊距为 0.5mm 左右,压成 1mm 厚的薄片,放入模具,在硫化机上预热 5min。然后分别与未硫化基质胶胶片(约 1mm 厚)贴合加压,共硫化。硫化时间依基质胶的正硫化时间而定。这样,便制成了胶粉-基质胶的叠层结构试样。

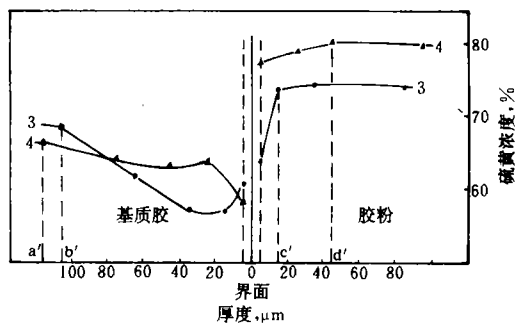
测试结果如图 1 所示。

从图 1(a)和(b)中都可以看出,基质胶在靠近界面附近的硫黄浓度较低,说明其交联密度较低。这是文献上所指的“欠硫层”^[4](欠硫层只是比较而言,并不意味着真的欠硫)。基质胶中硫黄、促进剂的用量不变时,曲线 1

和 2 的欠硫层厚度分别为 15 和 25 μm 。基质胶中硫黄、促进剂的用量比原配方增加 15% 时,曲线 3 和 4 的欠硫层厚度分别约为 105 和 115 μm 。可见,胶粉中加入适量的硫黄、促进剂,同时增加基质胶中的硫黄、促进剂的用量,可使欠硫层的厚度增大。



(a)



(b)

图 1 硫黄在胶粉-基质胶界面附近的分布

1,3—未改性胶粉;2,4—改性胶粉;图 1(b)中,基质胶中的硫黄和促进剂用量均比原配方增加 15%

从图中还可以看出,界面过渡层的厚度较大,从 50 μm 到 200 μm 左右变化。这说明,界面过渡层的形成主要是由于共硫化时硫黄的迁移所致。因为链段以及分子链整体扩散而形成的界面过渡层,其厚度较小,只在 10^{-4} —0.1 μm 之间变化^[4-5]。另外,界面过渡层中硫黄的浓度不是恒定的,而是变化的。

造成界面过渡层中欠硫层厚度增大的原因,可能是硫黄等配合剂从基质胶向胶粉中

迁移的速度加快。因为硫黄等配合剂的迁移速度受硫黄等配合剂在胶粉、基质胶中的浓度以及胶粉、基质胶的硫化速度两因素的影响。基质胶中硫黄、促进剂的浓度增大,一方面使基质胶中游离硫的浓度增大,使胶粉和基质胶之间的游离硫的浓度差增大,有利于硫黄的迁移;另一方面提高了基质胶的硫化速度,不利于硫黄的迁移,综合作用的结果,硫黄从基质胶向胶粉的迁移速度加快。胶粉中加入适量的硫黄、促进剂,胶粉的硫化速度加快,从而游离硫的消耗加快,因而也使硫黄向胶粉的迁移加快。

与表 2 的结果对应起来看,欠硫层较厚时,动态压缩疲劳生热较小,可以用图 2 中的模型来解释。

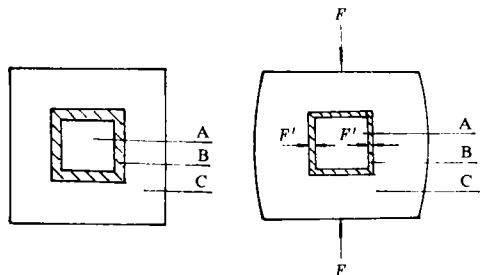


图 2 模型

A—胶粉相;B—界面过渡层;C—基质胶相

图中,A 相的交联密度较高,B 相中靠近 C 相部分的交联密度较 C 相低,这部分在 B 相中占的比例较大,因而可近似认为 B 相的交联密度低于 C 相,体系中交联密度的大小顺序为:A 相>C 相>B 相。当试样受到一定的压力 F 时,试样将被压缩,并伴随横向变形,B 相的厚度较大时,对由于 A 相变形而产生的横向力 F' 松弛速度较快,不利于将力传递给 C 相,从而使 C 相所受的横向力减小,因此,界面过渡层越厚,动态压缩疲劳生热越小。

2.3 含适量硫黄和促进剂 CZ 的胶粉在胎面胶中的应用试验

在胎面胶中加入 10 份改性胶粉,并与未

加胶粉的胶料进行对比试验,其试验结果见表 5。

从表 5 结果可以看出,胶料中加入胶粉,拉伸强度、扯断伸长率明显下降,撕裂强度、耐磨性能基本不变,压缩疲劳生热明显减小。可见,胶粉的加入改善了胶料的动态性能。

表 5 改性胶粉在胎面胶中的性能

性 能	原配方	10 份改性胶粉的配方
拉伸强度,MPa	28.8	22.1
300%定伸应力,MPa	10.5	11.7
扯断伸长率,%	604	460
撕裂强度,kN·m ⁻¹	42.14	42.14
压缩疲劳生热,℃	35.3	31.5
磨耗量(1.61km),cm ³	0.122	0.124
邵尔 A 型硬度,度	67	68

注:加入胶粉时,基质胶中硫黄、促进剂用量比原配方增加 15%。

3 结论

(1)在胶料中加入适量的硫黄、促进剂以及增加基质胶中硫黄、促进剂的用量均能改善胶粉/丁苯橡胶共混胶料的动态性能,降低动态压缩疲劳生热;两因素共同作用,胶粉和基质胶中促进剂的品种相同时,更能降低胶料的动态压缩疲劳生热。胶粉用量在 10—35 份的范围内,对胶料的静态物理性能影响不大,用量在 10—22 份的范围内对动态压缩疲劳生热影响不大。

(2)扫描-电子能谱微区分析结果表明,由于硫黄的迁移形成了具有特殊结构的界面过渡层。在胶粉中加入适量的硫黄、促进剂,以及提高基质胶中硫黄、促进剂的浓度均能使界面过渡层加厚,该过渡层是降低动态压缩疲劳生热的关键。

(3)在胎面胶中加入改性胶粉,可明显降低胶料的动态压缩疲劳生热。

参考文献

- 1 藤本邦彦,西敏夫,網本剛.ゴム粉〜コトリックスゴ

- ム界面近傍この硫黄移行現象と自由体積の不連続性 (その1). 日本ゴム協会誌, 1980; 53(8): 90—98
- 2 藤本邦彦, 西敏夫, 0 次元モデルによるゴム粉複合物の硫黄移行と反応に関する研究(その1). 日本ゴム協会誌, 1980; 53(10): 88—92
- 3 李延林. 胶粉在轮胎配方中应用的技术(上). 再生胶工业, 1993; (2): 1—13
- 4 Helfand E, Tagami Y. Theory of the interface between immiscible polymers Ⅱ. J. Polym. Sci., 1972; 56: 3592—3601
- 5 Helfand E, Tagami Y. Theory of the interface between immiscible polymers. J. Polym. Sci. Part B. Polymer Letters, 1971; 9: 741—746
- 6 Letz J. Thickness of the interphase layer determined from volume changes produced by mutual diffusion in binary microheterogeneous polymer mixtures. J. Polym. Sci. Part A-2, 1970; 8: 1415—1424
- 收稿日期 1994-11-04

Study on Structure and Properties of Modified Ground Rubber/SBR Blend

Wu Youping, Zhou Yanhao, Zhao Suhe and Bai Guochun

(Beijing University of Chemical Technology 100029)

Abstract The influence of the levels of sulfur, accelerator and modified ground rubber/SBR blend was investigated. The results showed that the static properties of the blend was not influenced significantly when 10—35 phr modified ground rubber was used; the dynamic compression fatigue heat build-up was not influenced significantly when 10—22 phr ground rubber was used; and it was beneficial to the dynamic compression fatigue heat build-up to adjust the levels of sulfur and accelerator in the rubber matrix appropriately. The domain analysis with SEES showed that the migration of sulfur resulted in a transition layer with a special structure at the boundary, which was the key factor to decrease the dynamic compression fatigue heat build-up.

Keywords ground rubber, SBR, blend, curative, modified ground rubber

耐超高温耐辐射硅橡胶混炼胶

通用型硅橡胶能在 200—250℃ 条件下长期使用, 而本公司提供的耐超高温、耐辐射的硅橡胶能在 300—350℃ 条件下长期使用, 在 350—400℃ 的条件下间歇使用, 现已在塑料烫金胶辊上获得应用。欢迎咨询试用。

同时本公司优惠供应通用型硅橡胶混炼胶, 每吨价格为 36500.00 元人民币。

宁波昌泰橡胶技贸有限公司

地址 浙江省宁波市四横街 17 号 电话 0574-7675711 传真 0574-7309054
 邮政编码 315020 联系人 欧世渊