

胶粉的活化与改性

李志澄

(河南轮胎厂, 焦作 454003)

摘要 介绍了国内外有关胶粉改性、活化的各种技术, 包括胶粉活化改性的方法、原理及工艺。列出了 32 种活化改性剂的功效及用途。简述了活化改性胶粉在共混胶料中的应用效果, 并对若干活化改性原理进行了讨论。

关键词 胶粉, 活化, 改性

80 年代, 我国胶粉开始商品化并在橡胶行业应用, 90 年代初进入活跃期。由于使用胶粉可以改善橡胶的动态性能、降低生产成本, 因此, 人们非常重视对胶粉的应用研究。

直接在胶料中掺用普通胶粉, 尤其是粒径较大的胶粉, 会使硫化胶的强伸性能明显下降^[1~15], 帘线和胶料间的粘合强度降低^[7], 磨耗量加大^[7, 9, 10, 14, 15], 溶胀度增加^{2, 6]}, 分散性下降^[6, 7], 焦烧时间缩短^[7, 11, 15, 16], 因而限制了胶粉掺用量的提高, 不利于生产成本的进一步降低。

从总体看, 由于基质胶与普通胶粉的界面粘合作用力较小, 共交联水平较低, 致使共混体系的物理性能下降且不能有效提高动态性能。为此, 人们试图通过改进胶粉的制造技术来减小胶粉粒度并运用化学与物理手段对普通胶粉进行活化与改性, 旨在提高胶粉与基质胶的界面粘合作用力和相容性, 改善复合体系的动态与静态性能。本文专述胶粉活化与改性技术及应用效果。

1 胶粉的活化改性方法^[1~4, 6~9, 17~19]

表 1 列举了胶粉的不同活化改性体系、原理、功效及用途。

作者简介 李志澄, 男, 51 岁。高级工程师。1968 年毕业于复旦大学化学系。已发表论文近 40 篇。

2 胶粉的活化改性工艺与原理

2.1 接枝反应对胶粉的改性^[19]

(1) 苯乙烯-胶粉本体接枝。接枝用胶粉必须是经异丙醇与苯的混合溶剂抽提过的低温粉碎胶粉。接枝方法: 将 20 份上述胶粉加入含有 1% 过氧化二苯甲酰的苯乙烯(单体)中(苯乙烯应为 100 份), 在冷库中放置 12 h 后, 滤出剩余的苯乙烯, 再在氮气中于 80 °C 下加热 12 h。所得反应物用苯回流 48 h, 除去非接枝聚合的聚苯乙烯, 然后在空气中干燥 24 h。用该法接枝的改性胶粉能显著提高聚苯乙烯材料的拉伸强度和扯断伸长率。

(2) 苯乙烯-胶粉的游离基接枝。将经苯乙烯膨润过的低温粉碎胶粉(已抽提)置于水中, 加硫酸氢钠、硫酸铁和过硫酸铵(苯乙烯、胶粉和助剂用量及配比不详)在快速搅拌下进行氧化还原聚合, 放置 12 h 后过滤并在空气中干燥, 再于 50 °C 下真空干燥 24 h。此接枝改性胶粉可赋予聚苯乙烯材料优良的耐冲击性。

其它接枝改性剂有苯乙烯改性不饱和聚酯^[19]及乙烯基聚合物^[20]等。

2.2 互穿聚合物网络体系对胶粉的改性

(1) 聚丁二烯型聚氨酯/聚(苯乙烯-二乙烯基苯)/硫化胶粉共轭三组分互穿聚合物网络对胶粉的改性^[18]。端羟基聚丁二烯(HTPB)先与甲苯二异氰酸酯(TDI)预聚合,

表 1 胶粉的活化改性方法

序号	活化改性剂(体系)	方法、原理	功 效	用 途
1	苯乙烯/过氧化苯甲酰	(本体)接枝反应	生成共聚物	聚苯乙烯补强剂
2	苯乙烯/引发剂 ¹⁾	(游离基)接枝反应	生成共聚物	聚苯乙烯抗冲剂
3	苯乙烯/强氧化性酸处理 ²⁾	接枝反应	生成共聚物	聚苯乙烯填充剂
4	乙烯基聚合物 ³⁾	接枝反应	生成共聚物	用作亲水性胶粉
5	苯乙烯改性不饱和聚酯	接枝反应	生成共聚物并增塑	液体橡胶填充剂 耐冲击塑料补强剂
6	端羟基聚丁二烯-甲苯二异氰酸酯/ 苯乙烯-二乙烯基苯/其它助剂 ⁴⁾	共交联反应	生成共轭三组分互穿网 络——“核-壳”结构	橡胶制品
7	酚醛树脂的单体 ³⁾	共交联反应	生成双组分互穿网络	橡胶制品
8	间苯二酚/六亚甲基四胺	机械混炼	形成活性表层	橡胶制品
9	间苯二酚/甲醛	机械混合或表面处理	形成活性表层	橡胶制品
10	改性酚醛树脂 ³⁾	机械混合或表面处理	形成活性表层	橡胶制品
11	二硫化烷基酚醛低聚树脂	机械混合	提高耐磨性	橡胶制品
12	苯乙烯改性不饱和聚氨酯	机械混合	形成活性表层	反应性填充剂
13	有机胺 ⁵⁾ /催化剂 ⁶⁾	机械混合	表面降解及再生	橡胶制品
14	有机胺/催化剂/活化剂/隔离剂 ⁷⁾	机械混合	表面降解及再生	橡胶制品
15	活化剂/催化剂/增粘剂/防焦剂 ³⁾	高速机械混合	表面降解及再生	橡胶制品
16	再生活活化剂 ³⁾	机械混合	表面降解及再生	橡胶制品
17	脂肪胺/二硫化低聚物/ 卤化有机硅氧烷 ³⁾	机械混合	表面降解及再生	橡胶制品
18	不使用任何活化、改性剂	机械薄通	表面降解及再生	橡胶制品
19	强氧化性混合气体 ³⁾	氧化反应	表面降解及再生引进 含氧官能团	橡胶制品
20	液体 SBR/化学改性剂 ⁸⁾	机械喷涂	形成活性表层	热固性活性胶粉 橡胶制品
21	液体聚烯烃 ⁹⁾ /化学改性剂 ⁸⁾	机械喷涂	形成活性表面	热塑性活性胶粉 塑料制品
22	液体热塑性 EPR/ 化学改性剂 ⁸⁾	机械喷涂	形成活性表面	热塑性活性胶粉 塑料制品
23	液体聚乙烯/矿质橡胶	机械混炼	增加硬度及绝缘性	橡胶制品
24	聚降冰片烯	机械混合或表面	形成活性表层处理	橡胶制品
25	硫黄/促进剂	高速机械混合	调整硫化体系	橡胶制品
26	硫黄/促进剂/防老剂/软化剂 ¹⁰⁾	机械混炼	调整硫化体系	橡胶制品
27	促进剂/增塑剂	机械混炼	调整硫化体系	橡胶制品
28	反应型胺类防老剂 ¹¹⁾	机械混炼	形成活性表层	橡胶制品
29	增塑剂 ¹²⁾	混合浸泡	溶胀增塑	橡胶制品
30	无机填料/粘合增进剂 ¹³⁾	机械混炼	改善分散提高强度	橡胶制品
31	氯化剂 ³⁾	氯化反应	增加极性	NBR 填充剂
32	磺化剂 ³⁾	磺化反应	提高亲水性	阴离子表面活性剂

注: 1)指硫酸氢钠、硫酸铁及过硫酸铵; 2)指铬酸或硫酸; 3)具体物质不详; 4)指扩链剂、引发剂、催化剂, 具体不详; 5)以二亚乙基三胺为好, 也用三乙醇胺、六亚甲基四胺; 6)以氯化亚铜为好, 也可用氯化亚铁及氯化亚锰; 7)指苯胍或二苯胍/氯化亚铁/ 苧尔油或二戊烯/ 陶土或滑石粉; 8)指硫黄、促进剂、甲基酚醛树脂、二硝基苯及过氧化物; 9)可选聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯或聚丙烯的共聚物; 10)防焦剂用邻苯二甲酸酐, 软化剂用高芳烃油或二辛基酞酸酯; 11)可选丙烯酰胺衍生物、C-亚硝基芳胺衍生物; 12)可选ПН-6М 油、Сгабцллойл-18(前苏联)和再生软化油; 13)无机填料用白炭黑或滑石粉, 增粘剂用硅烷或乙烯基增粘剂。

然后将预聚物与苯乙烯(St)、二乙烯基苯(DVB)及适量的扩链剂、引发剂、催化剂均

匀混合, 最后与硫化胶粉(VRP)搅拌混合。停放至初步凝胶化后放入模型, 在 100 °C下

加压硫化 4 h,或在松散状态下于 100 °C 烘箱中加热 4 h,使表面固化。

互穿聚合物网络(IPNs)是一种特殊的复合结构,不同聚合物(二组分或三组分)网络的互相穿插、渗透形成了牢固的界面结合。用上述方法改性的胶粉复合物中存在特殊的三组分 IPNs-PU(HTPB)/P(St-co-DVB)/VRP。其中 PU(HTPB)/P(St-co-DVB)两网络形成同步互穿网络(SINs)构成包覆胶粉的“壳”;由 St 和 DVB 单体渗入胶粉粒子聚合成 P(St-co-DVB)/VRP 分步 IPNs 或梯度 IPNs,该梯度 IPNs 构成壳内的“质”;由未形成 IPNs 的 VRP 本体构成“核”。该三组分 IPNs 中 P(St-co-DVB)作为公共网络使 PU(HTPB)与 VRP 间产生特殊的界面结合,使复合材料力学性能产生特殊的协同效应。故把具有一个公共网络的特殊三组分 IPNs 命名为共轭三组分 IPNs。“壳”壁上的 PU(HTPB)中的聚丁二烯软段可与不饱和橡胶共交联,而“壳”与“核”之间由于共轭 IPNs 的存在形成牢固的壳-核结合。总之,这种表面处理形成的“核-壳”结构赋予改性胶粉良好的力学性能。透射电镜照相证实了三组分网络的存在与互穿。

(2) 酚醛树脂/硫化橡胶双组分 IPNs 对胶粉的改性^[4]。在平底烧杯中将硫化胶粉、酚醛预聚树脂的单体与水混合(具体使用物质及配比不详),用磁力搅拌器搅拌(反应)约 10 h,控制温度使单体缩聚成预聚树脂而不发生交联。待溶液由无色变成棕红色停止反应,然后在干燥箱中加热干燥。

按此法处理胶粉表面,可提高胶粉的分散性及界面的粘合性(即与基质胶的共交联性)。透射电镜观察、动态力学温度谱分析及 X-射线电子探针研究表明,酚醛树脂与硫化胶粉形成了双组分 IPNs 结构,提高了复合体系的力学性能。

(3) 间苯二酚/六亚甲基四胺对胶粉的改性^[3]。将胶粉(粒径为 0.6 mm)与间苯二酚

(R)、六亚甲基四胺(H)在开炼机上捏炼 3~4 min,下片待用。R/H 配比以 1.0/0.7 为好(胶粉与改性剂配比不详)。此改性胶粉性能接近天津产粒径为 0.25 mm 的活化胶粉,可部分或全部替代二级胎面再生胶用于橡胶制品。

根据 R 与 H 可缩合成酚醛树脂推测,此改性原理与形成酚醛树脂/硫化胶粉双组分 IPNs 类同,起码可形成活性表层,提高界面粘合作用力。

另有资料^[20]介绍,用苯乙烯改性不饱和聚氨酯、改性酚醛树脂、间苯二酚/甲醛与胶粉机械混合或表面处理可使胶粉成为反应性填充剂,改善界面结合能力,如条件合适,极有可能形成双组分 IPNs。

(4) 二硫化烷基酚醛低聚树脂对胶粉的改性^[7]。为提高胎面的耐磨性,建议在 10~40 °C 条件下将 5~20 份二硫化烷基酚醛低聚树脂粉末与 80~95 份胶粉预混合(估计用混炼方法),室温下停放 3~4 h 后备用。此改性剂是一种多功能助剂^[21],既是硫化剂又是稳定剂、分散剂、增塑剂与增粘剂,因此这种处理方法兼具活化与改性功能,有可能形成双组分 IPNs。

2.3 表面降解再生对胶粉的改性

(1) 有机胺/催化剂改性体系^[6]。首先将 0.5 g 变价金属氯化物和 1 mL 有机胺先后加入 20 mL 甲醇中搅拌溶解并混合均匀,放置 2 h 制成改性剂溶液。然后将 100 g 胶粉、适量软化剂与改性剂溶液于 50 °C 水浴(或油浴)中搅拌混合 2 h。变价金属氯化物(催化剂)可选氯化亚铜、氯化亚铁、氯化亚钴或氯化亚锰,其中氯化亚铜最佳。有机胺可选二亚乙基三胺、三乙醇胺、六亚甲基四胺、吡啶、对苯二胺、苯胍或丙烯酸胺(原文如此,似应为丙烯酰胺),其中前 3 种有机胺较好,而二亚乙基三胺最好。氯化亚铜/二亚乙基三胺改性体系的理想配比为 0.5 g/1.0 mL(胶粉 100 g),条件为 50 °C × (60~90) min。

胶粉粒度越小,改性效果越好。

(2)有机胺/催化剂/软化剂/隔离剂改性体系^[4]。改性体系:活性剂为二苯胍或苯胍(0.2~0.4份);催化剂为氯化亚铁(0.2~0.3份);软化剂为妥尔油或二戊烯(8~17份);隔离剂为陶土或滑石粉。优选二苯胍/氯化亚铁/妥尔油体系。在搅拌罐中先加胶粉,依次加二苯胍、妥尔油与氯化亚铁,控制温度 $\leq 80^{\circ}\text{C}$,搅拌10~15 min,改性配方及性能见表2。

表2 胶粉改性配方及性能

项 目	配 方		
	A	B	C
材料用量/份			
胶粉(粒径0.4 mm)	100	100	100
二苯胍	0.3	0.5	0.5
氯化亚铁	0.25	0.30	0.30
妥尔油	10.0	13.9	17.0
甲醇	5	5	5
物理性能			
门尼粘度	36	50	37
邵尔A型硬度/度	71	64	60
拉伸强度/MPa	8.3	10.7	9.1
扯断伸长率/%	230	310	320
密度/($\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$)	1.21	1.17	1.16

(3)活化剂/催化剂/增粘剂/防焦剂改性体系^[17]。原文未披露材料名称,据推测活化剂为有机胺类,催化剂为低价铜或铁的氯化物,增粘剂为酚醛树脂类,防焦剂为邻苯二甲酰亚胺或其它。

该体系最优配比:活化剂/催化剂/增粘剂/防焦剂为1.0/0.7/2.0/2.0。将胶粉(100份)与改性助剂在GHS-2/6型高速混合试验机(阜新市东华机电工厂生产)中反应混合15 min后备用。此改性胶粉可提高半成品胶料的尺寸稳定性,减少应力集中点,提高拉伸强度和界面结合力,降低压缩疲劳生热。

另有资料^[7]介绍用脂肪胺/二硫化低聚物/卤化有机硅烷烷等改性体系,改性剂总量与胶粉1:1混合处理可制备橡胶地板等覆盖

物,改性原理同上。

(4)再生活活化剂改性体系^[1]。原文未介绍改性剂具体名称,估计是废橡胶脱硫常用活化剂(芳烃或烷基酚二硫化物)再加入适量的软化剂。利用再生胶生产设备对粒径为0.6 mm的胶粉高温处理60 min效果较好。改性产品为部分再生胶粉,有利于提高掺用量及保持良好的力学性能,这是一个高温热氧降解过程。

(5)机械薄通法对胶粉的塑化改性^[19]。不使用任何活化、改性剂,胶粉用连续加料式开炼机常温薄通140次可提高胶粉本身的强伸性能及抗变形性,用此法塑化各种胶粉的物理化学性能见表3。

表3可知粒径为297 μm 的轿车轮胎胶粉塑化效果最佳,因其粒度小、含胶率高(粘度高且抽出物质量分数低),故薄通塑化收效最大。薄通塑化实际上也是一种因氧化断链引发的表面降解。

(6)强氧化性混合气体改性体系^[4]。利用强氧化性混合气体(具体物质不详)对胶粉表面进行处理,可能引起胶粉表面降解并引进含氧活性官能团,胶粉粒径由用途确定。由于增强了胶粉表面极性与可交联性,故改性胶粉与橡胶、聚氨酯、环氧化物、不饱和树脂、酚醛树脂、游离基聚合物等材料有较高的粘合力。掺用此胶粉胶料的某些性能优于用原生胶制备的胶料。

2.4 低分子聚合物对胶粉的活化

(1)液体SBR包覆涂层^[4]。将液体SBR与化学改性剂[硫黄、促进剂、甲基酚醛树脂、二硝基苯及过氧化物(其中硫黄与促进剂NS配比为2:1)]混合制成胶浆。在TEC装置中对粒径为0.4 mm的胶粉(压延、挤出制品用0.2 mm胶粉)进行喷涂,每100份胶粉喷涂5份胶浆。

由此法制得的胶粉为热固性活性胶粉,因聚合物涂层可提高相容性及分散性,硫化时使胶粉与基质胶之间产生良好的化学结

表 3 各种塑化胶粉与轮胎再生胶的物理化学性能

物理化学性能	载重公共汽车轮胎		轿车轮胎		轮胎再生胶
	297 μm	1 000 μm	590 μm	297 μm	
粘度/(MPa·s)	0.15	0.16	0.07	0.71	0.05
丙酮抽出物质量分数/%	17.7	13.7	18.7	9.0	10.0
氯仿抽出物质量分数/%	3.5	1.8	1.7	3.2	8.9
100%定伸应力/MPa	3.63	4.41	4.12	3.33	2.35
拉伸强度/MPa	11.2	9.21	0.31	6.7	9.12
扯断伸长率/%	228	171	198	315	330
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	3.9	2.6	2.5	7.6	2.8
压缩疲劳温升/℃	12	15	16	21	31
扯断永久变形/%	2.1	1.9	1.9	1.6	10.3

合,可提高掺用量并获得良好的静态与动态性能。胶浆中加入少量的间苯二酚与六亚甲基四胺对保持拉伸强度、提高撕裂强度更有效。

(2)液体聚烯烃或热塑性弹性体包覆涂层^[4]。将液体聚烯烃(可选聚乙烯、聚苯乙烯、聚丙烯及其共聚物)或液体热塑性弹性体(热塑性EPR或热塑性聚氨酯橡胶)与化学改性剂[同2.4之(1)]混合配成胶浆,在TEC装置中对粒径为0.2mm的胶粉喷涂。喷涂分两次进行,第1次采用2~5份与胶粉化学结构相似的液体聚合物,第2次采用2~5份可与第1层聚合物产生反应(可能是共交联反应)的聚合物。

由此法制得的胶粉为热塑性活性胶粉,可高比例掺入聚乙烯、聚丙烯等塑料制品中,预混也可用密炼机。共混材料可注压、挤出或直接装模。掺用此胶粉的塑料既可大幅度降低成本又可改善各种性能,如扯断伸长率、弹性、低温屈挠性和抗冲击性。

(3)低分子聚乙烯/矿质橡胶活化体系^[7]。将100份由汽车胶垫生产废料制得粒径小于10mm的胶粉与1~3份低分子聚乙烯及50~10份矿质橡胶在开炼机上捏炼,可用于半硬质绝缘套管的制造。80份活化胶粉与20份的SBR并用可以替代100份轮胎再生胶。

聚乙烯属非极性热塑性材料,绝缘性能好,分子链规整,结晶度高,常用掺和性好的

低分子聚乙烯与橡胶并用,但常温下使胶料硬度增大,粘性降低,不利于加工。若加入有软化增粘作用的矿质橡胶(软化温度高达120~150℃的石油沥青),则便于共混加工,起到活性填料调节制品性能的作用。

其它聚合物处理剂还有聚降冰片烯^[20]。

2.5 调整硫化体系对胶粉的活化

诸多文献^[2,4,8,22]报道,由于胶粉中存在残余硫黄、促进剂和未交联的橡胶烃,在共混胶的硫化初期,受热交联及基质胶与胶粉两相硫化助剂浓度差的驱动,基质胶中的硫黄与促进剂向胶粉粒子表层迁移,胶粉表层中的硫黄与促进剂向内层迁移,共硫化后出现胶粉相交联密度高、基质胶相交联密度低、两相界面交联密度更低的状况,即在两相界面附近存在交联密度分布的不均衡性,整体交联密度也有所下降。这种薄弱的界面状态是力学性能低劣的主要原因,通过调整硫化体系,增大硫黄与促进剂在胶粉或基质胶中的质量分数可适度减缓共混硫化胶力学性能的下降并改善动态性能。

(1)硫黄/促进剂活化体系。有资料^[8]介绍将40目胶粉与适量硫黄、促进剂(等摩尔)加入GHS-2/6高速混合试验机中混合10min备用。在同一SBR炭黑胶料中加10份未活化与活化胶粉,活化配方及对比试验结果(见表4)表明力学性能基本一致,压缩疲劳温升有一定程度的降低,其中用促进剂M活化效果最好。

另有资料^[23]提出用饱和量硫化助剂(2份硫黄, 0.7份促进剂 CZ 及适量催化剂 869)对 100份胶粉进行处理, 此活化胶粉在全再生胶配方中填充 10份, 与对比胶料(无填料)性能相当且优于等量无机填料(陶土、碳酸钙)共混胶。

表 4 胶粉活化配方及性能

性 能	未活化 胶 粉	活化胶粉		
		A	B	C
拉伸强度/MPa	20	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
压缩疲劳温升/°C	31.5	30.5	29.5	29

注: 胶料基本配方: SBR 100; 硫黄 2.0; 高芳烃油 5.0; 氧化锌 5.0; 炭黑 N330 50; 促进剂 CZ 1.0; 促进剂 TMTD 0.2; 防老剂 4010 1.0; 胶粉 变量。活化胶粉 A 中, 硫黄/促进剂 CZ 配比为 0.4/0.3; 活化胶粉 B 中, 硫黄/促进剂 TMTD 配比为 0.4/0.3; 活化胶粉 C 中, 硫黄/促进剂 M 配比为 0.4/0.21。胶料硫化条件为 143 °C × 30 min。压缩疲劳试验采用 YS-25 型压缩疲劳试验机, 冲程为 (7.20 ± 0.03) mm, 试验承受负荷为 (1.00 ± 0.06) MPa, 恒温温度为 (50 ± 1) °C。

(2) 硫黄/促进剂/防焦剂/软化剂活化体系^[4]。活化配方: 硫黄 2; 促进剂 M 1.2 (或促进剂 CZ 0.7); 邻苯二甲酸酐 5 (溶于乙醇); 二辛基酞酸酯 (或高芳烃油) 8~10。处理方法: 将 100份胶粉(粒径 0.3~0.4 mm)与上述活化剂在开炼机上捏炼 15 遍(辊距为 0.15 mm, 速比为 1:1.17, 辊温为 55 °C 或 85 °C)。延长捏炼时间可加大活化剂结合量, 提高表面降解程度; 提高辊温可缩短捏炼时间并加大活化剂结合量, 但辊温不能高于 85 °C, 否则降低扯断伸长率; 若提高高速比和剪切强度, 则效果最好。在 SBR/IR/BR 并用胶料中掺用 20份活化胶粉与对比胶料相比, 300%定伸应力保持不变, 耐疲劳性能则更好。

文献^[7]介绍用含有次磺酰胺类促进剂的增塑剂溶液对胶粉活化, 可改善胶粉的分散性, 提高胶料的抗焦烧性。同时可消除界

面的过硫化效应和胶料与胶料的总粘合效应, 胶料的强度及抗裂口增长性能都有显著提高。据称^[4]用饱和量的促进剂和适量软化剂处理胶粉表面再混入胶料, 硫化过程不会出现明显的硫黄迁移, 各区域的交联密度较高且趋于一致, 界面粘合状况良好。

2.6 其它活化改性方法

(1) 反应性胺类防老剂活化体系^[4]。此类防老剂包括丙烯酰胺衍生物与 C-亚硝基芳胺衍生物等。前苏联一项发明用 5~10份 N-(2-甲基-2-硝基丙基)-4-亚硝基苯胺对 100份胶粉(粒径 0.25 mm)在带涡流层的 ABC-150 型反应器中处理 180 s。表面处理前将 100份胶粉先用 0.5~5份由叔胺、芳烃氧化物和醇类(物质的量的比为 1:1:1)配制的混合溶液预处理。

此类防老剂又称网络键合型防老剂^[21], 可在硫化时与橡胶分子交联, 成为橡胶网络结构的一部分。此活化胶粉由于键合型防老剂的存在使胶粉与基质胶产生良好的界面结合, 提高了两相的粘合强度, 保护应力集中区域, 在可交联性及防护性双重作用下改善胶料的静态和动态性能。

(2) 增塑剂活化体系^[7]。用 ПН-6М 油 Стабллойл-18 (未查到这两种增塑剂的化学名称)及再生软化剂对胶粉溶胀(浸泡)可改善胶粉在基质胶中的分散及相容性, 使弹性与强度得到提高。以胶粉在 ПН-6М 油中 (1:1)溶胀增塑的胶粉强度最高。若在混入基质胶前将活化胶粉预捏炼, 更有效地提高强度。ПН-6М 油能促使高交联区从胶粉表面移向内部, 降低界面硫化程度, 其它阴离子表面活性剂也有同样作用。含 10份增塑胶粉(粒径为 0.5 mm)与普通胶粉的胎面胶相比, 强度、硬度及耐磨性均高于后者。

其它方法^[7]也有用无机填料(滑石粉或白炭黑)及增粘剂(硅烷或乙烯基浆料)对胶粉活化, 以利于胶粉分散, 提高强度, 在多次变形时相界面的填料可使空穴的数量与尺寸

减小。

也可用氯化反应增加胶粉极性用作 NBR 填充剂,用磺化反应提高亲水性用作阴离子表面活性剂^[20]。

3 活化改性原理的讨论

3.1 胶粉的表面降解再生与塑化

胶粉的表面降解可导致胶粉粒子与弹性母体胶间粘合作用的增强,并可改善含胶粉胶料的弹性与强度性能^[7]。因此胶粉表面降解是一种常用的改性方法。

对硫化橡胶(包括胶粉)而言“降解”与“再生”是同一个概念,同一种过程。无论是高分子断链还是交联键切断,或两者兼而有之,均能达到“塑化”(或再生)的目的。市售塑解剂多数可直接用作再生活化剂的事实已证明了硫化胶的再生与塑炼相似。再生活化剂与塑解剂的作用机理相似^[24]。

胶粉的表面降解(或再生)要注意适度。根据“相似相容”的原理,适度的表面降解可提高胶粉与基质胶的相容性及共交联性,但必须保留已交联的弹性内核,若深度降解则与再生胶没有差异,失去了应用胶粉改善胶料动态性能的意义。原则上常用的再生活化剂与塑解剂可选用作胶粉改性剂。但作为胶粉改性剂必须满足活性温和、毒性小、所需反应温度较低等条件。因此有机胺类化合物、主要是脂肪胺与变价金属盐类催化剂体系是合适的,此类改性工艺^[4,6]与用低温塑化法^[20]生产再生胶类似。在优化的改性体系配方及工艺条件下达到适度降解的目的,并在实际应用中验证。

不使用改性剂,利用多次薄通方法处理胶粉也能达到部分塑化的目的,此过程与生胶塑炼相同,只是加大了剪切强度。其塑化效果应不及使用改性剂的处理方法。强氧化性气体处理胶粉也能达到降解的目的并引进表面含氧官能团,增强与橡胶(尤其是极性橡胶)的相容性与内聚能。

3.2 含胶粉胶料硫化体系的调整

由于掺用胶粉后基质胶中的硫化助剂向胶粉定向迁移,造成界面共交联薄弱,整体交联密度降低,直接影响共混硫化胶的力学性能,一般通过调整硫化体系来减少力学性能下降并提高动态性能。

任何一种填料的存在总是胶料“缺陷”形成与扩展的隐患,尤其是界面结合薄弱的非补强性填料(包括胶粉)。存在任何一种使应力相对集中而不能有效松弛的结构也是造成强伸性能低劣的主要原因。加强胶粉与基质胶的有效粘合(主要依靠共交联)及形成具有良好的应力松弛能力的结构微区,即硬段与软段、强键与弱键的合理配置,均能提高共混硫化胶的强伸性能。

研究^[8]表明,无论是在胶粉中或在基质胶中增加硫黄与促进剂的用量并不能阻止与改变硫化助剂的定向迁移,相反会激化与加速这种迁移,结果是加宽了界面附近基质胶一侧低定伸区域的厚度,这种较宽的低定伸区域的存在却创造了有效的应力松弛的条件,掩盖了两相界面共交联薄弱的负效应后使总体强伸性能得到改善,同时也提高了动态疲劳性能,如压缩疲劳生热。

陈善祥^[14]的经验值得一提,40目普通胶粉用甲号配方及丙号配方(比甲号配方增加1份硫化助剂,其中硫黄与促进剂 NOBS 各半)进行试验,试验结果与同粒径活性胶粉(经两次活化的胶粉)相当,见表5。10份40目普通胶粉和活性胶粉在胎面胶中掺用后的性能也相当,见表6。

因此只需在胶料配方中每50份胶粉加1份硫化助剂,可直接使用普通胶粉。这样胶粉生产厂可免去活化改性工艺,胶粉使用厂可降低胶粉成本,一举两得。

吴友平等的研究结果^[8]与陈善祥的研究结果吻合,在基质胶中增加硫化助剂的效果比在胶粉中的效果好,若在两相中同时增加硫化助剂效果更好,见表7。

- 业, 1993(1): 58~59
- 12 彭震, 冯耀岭, 曹桂娥, 等. 活化胶粉在载重汽车和工程机械轮胎配方中的应用. 轮胎工业, 1994(2): 28~34
- 13 龚文华, 陈善祥. 活化胶粉的性能及在胎面胶中的应用. 轮胎工业, 1994(3): 11~15
- 14 陈善祥. 非活性胶粉在胎面胶中的应用. 轮胎工业, 1994(8): 3~6
- 15 赵素合, 白国春. 废胶粉-丁苯橡胶炭黑胶料形态及性能的研究. 橡胶工业, 1993, 40(8): 487~492
- 16 冯耀岭, 曹桂娥, 冯国强, 等. 电缆胶粉在轮胎配方中的应用. 橡胶工业, 1994, 41(1): 15~17
- 17 吴友平, 周彦豪, 赵素合, 等. 改性胶粉/丁苯共混胶料的流变形态性能研究. 橡胶工业, 1996, 43(1): 3~8
- 18 贾德民, 戴志晟. 共轭三组分互穿聚合物网络在胶粉改性中的应用. 橡胶工业, 1990, 37(9): 516~520
- 19 马淑敏. 胶粉的制备及其应用. 橡胶工业, 1990, 37(6): 360~364
- 20 《橡胶工业手册》编写小组. 橡胶工业手册第一分册. 修订版, 北京: 化学工业出版社, 1989. 998, 1047, 1051
- 21 《橡胶工业手册》编写小组. 橡胶工业手册第二分册. 修订版, 北京: 化学工业出版社, 1989. 33, 202, 249
- 22 庄学修. 活化改性胶粉应用研究. 橡胶工业, 1995, 42(7): 403~408
- 23 彭意冰. 直接利用硫化胶粉的初步研究. 橡胶工业, 1989, 36(10): 587~589
- 24 山西省化工研究所. 塑料橡胶加工助剂. 北京: 化学工业出版社, 1987. 635

第九届全国轮胎技术研讨会论文

1998 年《聚氨酯工业》征订启事

《聚氨酯工业》系中国聚氨酯工业协会主办的公开发行的专业性科技刊物, 全国统一刊号 CN32-1275/TQ。主要报导聚氨酯泡沫塑料、弹性体、涂料、胶粘剂、合成革等方面的新成果、新工艺、新产品、新设备和先进经验以及发展方向、动态、市场信息等。聚氨酯制品广泛用于石油化工、轻工、纺织、交通运输、汽车制造、建材、电子、国防军工、卫生、农业等行业。

本刊为季刊, 国内外公开发行。本刊系自办发行, 需订购者请来信至本部索取订单, 以便订阅。全年定价 30 元(含邮装费)。

联系人: 刘抗美

地址: 南京市北京西路 72 号

邮编: 210024

《聚氨酯工业》编辑部

欢迎订阅 1998 年《陕西化工》

《陕西化工》旨在传递和交流化工领域的先进经验和科研成果、适用技术, 及时报道国内外化工科技动态和市场信息, 注重为科研生产、成果转让、产品销售服务。

本刊设有“专论与综述”、“科学实验”、

“分析测试”、“技术交流”、“企业风采”、“技术市场”、“缓蚀剂文摘”、“国外化工技术”等栏目。

刊号: ISSN 1007-4325 CN 61-1135/TQ

本刊经办各类广告业务, 欢迎来人来函来电联系。本刊为季刊, 大 16 开本, 期订价 7 元, 年订价 28 元。邮发代号 52-225, 全国各地邮局均可订阅。

编辑部地址: 西安市西影路 45 号

邮编: 710054

《陕西化工》编辑部

欢迎订阅 1998 年《特种橡胶制品》

《特种橡胶制品》为双月刊、国内外发行; 16 开本, 56 页, 单价 6.00 元/本, 全国各地邮局均可订阅。邮发代号 52-42。

本刊现已开始 1998 年度征订工作。少量漏订、补缺可与陕西咸阳 12 号信箱《特种橡胶制品》编辑部联系, 邮编 712023。本单位开户行: 工行咸阳市人民西路办事处, 帐号: 02490148991, 并注明“订阅《特橡》期刊费”。

《特种橡胶制品》编辑部