

偶联剂对再生橡胶结构与性能的影响

刘娟,沈梅,辛振祥*

(青岛科技大学 高分子科学与工程学院,山东 青岛 266042)

摘要:研究硅烷偶联剂Si69和钛酸酯偶联剂201对废轮胎胎面胶粉再生橡胶结构与性能的影响。结果表明:随着硅烷偶联剂Si69用量的增大,再生橡胶的交联密度增大,门尼粘度呈减小趋势,拉伸强度变化较小,拉伸率先增大后减小;随着钛酸酯偶联剂201用量的增大,再生橡胶的交联密度变化不大,门尼粘度减小,拉伸强度先增大后减小,拉伸率先增大;当再生条件及偶联剂用量相同时,添加硅烷偶联剂Si69的再生橡胶综合物理性能较好,拉伸断面平整,微米级颗粒及孔洞较少。

关键词:再生橡胶;废轮胎胎面胶粉;硅烷偶联剂;钛酸酯偶联剂

中图分类号:TQ330.38⁺7;X783.3 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2016)04-0222-05

随着橡胶工业的发展,天然橡胶(NR)的消耗量快速增加,NR产能不足的问题逐渐显现。再生橡胶问世以来,主要是与其他橡胶并用,可部分替代生胶。对性能要求较低的橡胶制品可以采用再生橡胶为主体材料,辅以其他橡胶进行生产。在当前NR资源短缺的情况下,大力发展再生橡胶行业既可以减少处理废旧橡胶制品的繁琐步骤,也可以减小其他橡胶的使用量,达到降低成本的目的。

再生橡胶生产中存在的主要问题是再生橡胶的综合性能偏低,限制了其在橡胶工业的广泛应用。偶联剂被称为无机和有机物质界面间的桥梁^[1],其中硅烷偶联剂既能与无机填料中的羟基又能与橡胶的长分子链相互作用,使两种不同性质的材料“偶联”起来,从而改善胶料的各种性能;而钛酸酯偶联剂的直链烷烃能够增加与聚烯烃的相容性,降低粘度,从而改善胶料的加工性能^[2]。廖小雪等^[3]研究了不同偶联剂对胶粉性能的影响,但有关偶联剂对再生橡胶性能的影响研究较少。

为了改善再生橡胶的物理性能,本工作以废轮胎胎面胶粉(主要成分是NR、丁苯橡胶和顺丁橡胶)为原料,选择硅烷偶联剂Si69和钛酸酯偶联剂201,研究偶联剂对再生橡胶结构与性能的影响。

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51273098/E0302)

作者简介:刘娟(1988—),女,山东济南人,青岛科技大学硕士研究生,主要从事废旧胶粉再生的研究。

*通信联系人

1 实验

1.1 主要原材料

废轮胎胎面胶粉,高密市信元橡胶有限公司产品;活化剂,自制;硅烷偶联剂Si69和钛酸酯偶联剂201等均为市售工业品。

1.2 基本配方

废轮胎胎面胶粉再生配方:废轮胎胎面胶粉 100,活化剂 3.6,芳烃油 13,偶联剂 变品种、变量。

再生橡胶硫化配方:废轮胎胎面胶粉再生橡胶 100,氧化锌 2.5,硬脂酸 0.3,硫黄 1.2,促进剂NS 0.8。

1.3 主要设备和仪器

X(S)K-160型开炼机,上海双翼橡塑机械有限公司产品;KSS-300型转矩流变仪,上海科创橡塑机械设备有限公司产品;GT-M2000-A型硫化仪和AI-7000S型电子拉力机,中国台湾高铁检测仪器有限公司产品;MZ-4016B型门尼粘度仪,江苏明珠试验机械有限公司产品;HS 1007-RTMO型自动硫化机,佳鑫电子设备科技(深圳)有限公司产品;JSM-7500F型场发射扫描电子显微镜(SEM),日本电子公司产品。

1.4 试样制备

预混:将废轮胎胎面胶粉、活化剂和芳烃油按再生配方加入高速搅拌机(温度为80℃,转速为800 r·min⁻¹)中预混10 min,排料后室温冷却,备用。

再生橡胶制备:将140 g预混好的物料加入容积为200 mL的转矩流变仪(此实验中主要起再生作用),设定温度为200 °C,转速为30 r·min⁻¹,再生时间为15 min。

再生橡胶混炼工艺:将转矩流变仪排出的粉状再生橡胶在开炼机上常温薄通18次,下片,取样(约20 g,停放24 h后测试门尼粘度),剩余胶料分步加入硫化体系,混炼均匀,薄通打三角包,下片。硫化条件为145 °C/10 MPa×*t*₉₀,试样停放24 h后进行性能测试。

1.5 测试分析

(1) 交联密度:采用平衡溶胀法,参照文献[4]进行测试。

(2) 溶胶质量分数:称取一定质量且厚度小于2 mm的试样,用滤纸包裹后放入索氏提取器中,先用丙酮抽提12 h,取出在真空干燥箱中于60 °C下干燥至恒质量(*m*₁),然后再用甲苯抽提14 h,取出在真空干燥箱中于60 °C下干燥至恒质量(*m*₂),则溶胶质量分数为(*m*₁-*m*₂)/*m*₁。

(3) 门尼粘度、硫化特性和物理性能均按相应的国家标准进行测试。

(4) SEM分析:对试样拉伸断口表面喷金处理,采用SEM观察断面形貌。

2 结果与讨论

2.1 交联密度

偶联剂用量对再生橡胶交联密度的影响如图1所示。

由图1可以看出:随着硅烷偶联剂Si69用量的增大,再生橡胶的交联密度逐渐增大,这可能是由

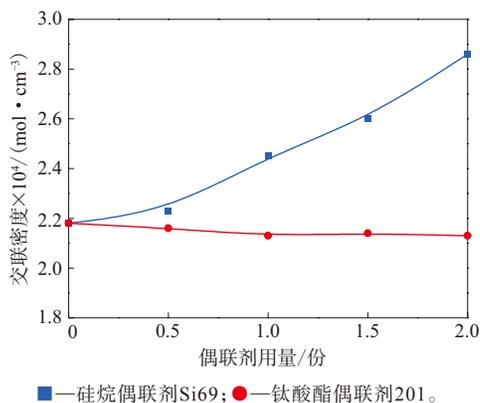


图1 偶联剂用量对再生橡胶交联密度的影响

于硅烷偶联剂Si69在硫化体系中具有硫化剂的作用,因此提高了硫化体系的交联密度^[5];而随着钛酸酯偶联剂201用量的增大,再生橡胶的交联密度变化不大,说明钛酸酯偶联剂201对再生橡胶交联密度的影响不大。

2.2 溶胶质量分数

偶联剂用量对再生橡胶溶胶质量分数的影响如图2所示。

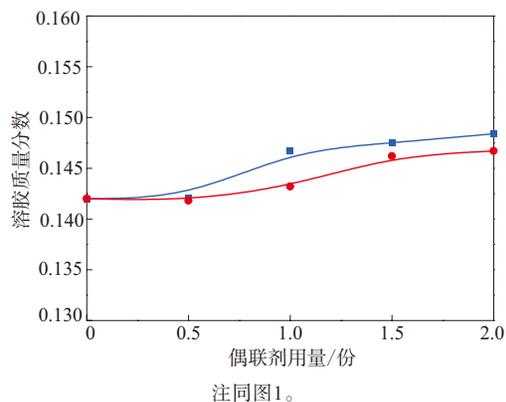


图2 偶联剂用量对再生橡胶溶胶质量分数的影响

从图2可以看出,随着硅烷偶联剂Si69和钛酸酯偶联剂201用量的增大,再生橡胶的溶胶质量分数呈增大趋势,但变化不大,说明偶联剂对再生橡胶的溶胶质量分数影响不大。

2.3 加工性能

偶联剂用量对再生橡胶门尼粘度的影响如图3所示。

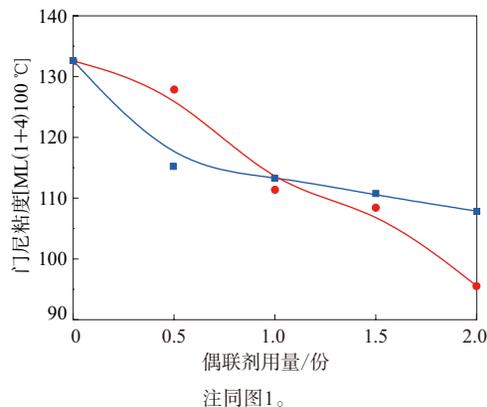


图3 偶联剂用量对再生橡胶门尼粘度的影响

由图3可以看出:随着偶联剂用量的增大,再生橡胶的门尼粘度呈下降趋势;当偶联剂用量为0.5份时,添加钛酸酯偶联剂201的再生橡胶的门

尼粘度相对较高;当偶联剂用量为1~2份时,添加硅烷偶联剂Si69的再生橡胶的门尼粘度相对较高。这可能是由于硅烷偶联剂Si69与橡胶的长链分子相互作用,从而使再生橡胶的门尼粘度下降;而钛酸酯偶联剂201表面的直链烷烃能够增加与聚烯烃的相容性,从而降低体系的门尼粘度^[2]。

2.4 硫化特性

硅烷偶联剂Si69和钛酸酯偶联剂201用量对再生橡胶硫化特性(145 °C)的影响分别如表1和2所示。

表1 硅烷偶联剂Si69用量对再生橡胶硫化特性的影响

项 目	硅烷偶联剂Si69用量/份				
	0	0.5	1	1.5	2
$M_L/(dN \cdot m)$	0.51	0.62	0.60	0.61	0.59
$M_H/(dN \cdot m)$	7.65	7.92	7.73	7.66	7.63
$M_H - M_L/(dN \cdot m)$	7.14	7.30	7.13	7.05	7.04
t_{10}/min	3.32	3.42	3.63	3.73	3.95
t_{90}/min	9.78	10.27	10.50	10.30	11.35
V_c/min^{-1}	0.155	0.146	0.146	0.152	0.135

注: $V_c=1/(t_{90}-t_{10})$ 。

表2 钛酸酯偶联剂201用量对再生橡胶硫化特性的影响

项 目	钛酸酯偶联剂201用量/份				
	0	0.5	1	1.5	2
$M_L/(dN \cdot m)$	0.52	0.61	0.56	0.61	0.51
$M_H/(dN \cdot m)$	7.52	7.46	6.68	6.56	6.03
$M_H - M_L/(dN \cdot m)$	7.00	6.85	6.12	5.95	5.52
t_{10}/min	3.42	3.58	3.68	3.58	3.78
t_{90}/min	10.00	10.35	12.03	11.22	11.63
V_c/min^{-1}	0.152	0.148	0.120	0.131	0.127

注:同表1。

由表1和2可以看出:随着硅烷偶联剂Si69用量的增大,再生橡胶的 M_H 与 M_L 之差、 t_{10} 和硫化速率(V_c)变化不大, t_{90} 总体延长;而随着钛酸酯偶联剂201用量的增大,再生橡胶的 M_H 与 M_L 之差逐渐减小, t_{10} 变化不大, t_{90} 总体延长, V_c 呈减小趋势。

2.5 物理性能

偶联剂用量对再生橡胶拉伸强度的影响如图4所示。

由图4可以看出:随着硅烷偶联剂Si69用量的增大,再生橡胶的拉伸强度变化很小;而随着钛酸酯偶联剂201用量的增大,再生橡胶的拉伸强度先增大后减小。这可能是由于钛酸酯偶联剂在体系中起着偶联和填充的作用,当偶联剂用量较小

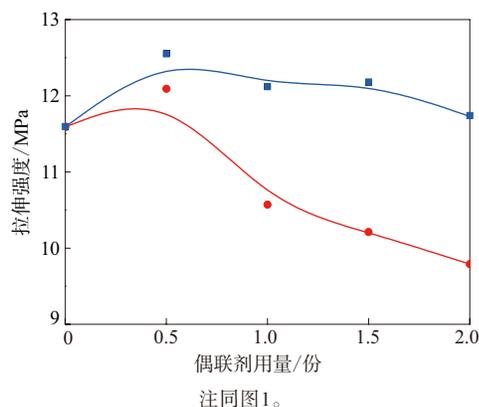


图4 偶联剂用量对再生橡胶拉伸强度的影响

时,再生橡胶大分子束缚小,易滑动取向,应力分布均匀,因而拉伸强度较大;随着偶联剂用量的增大,偶联的大分子数量增多,受束缚大,不易滑动,应力分布不均匀,因此拉伸强度下降^[2]。

偶联剂用量对再生橡胶拉断伸长率的影响如图5所示。

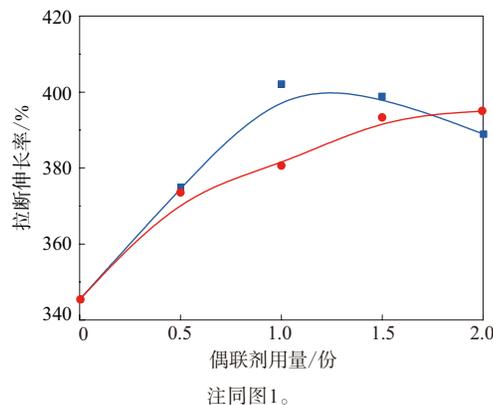


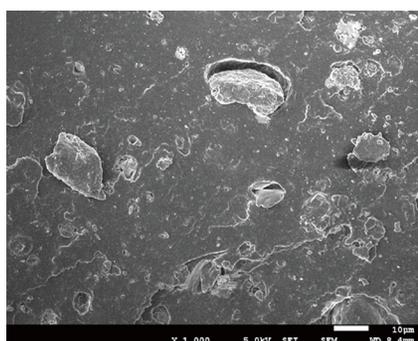
图5 偶联剂用量对再生橡胶拉断伸长率的影响

由图5可以看出:随着硅烷偶联剂Si69用量的增大,再生橡胶的拉断伸长率先增大后减小,这可能是由于硅烷偶联剂Si69用量增大,硫化胶的交联密度增大,使再生橡胶的物理性能得到改善,但随着交联密度的不断增大,分子链的柔顺性降低,使再生橡胶的拉断伸长率下降^[3];随着钛酸酯偶联剂201用量的增大,再生橡胶的拉断伸长率逐渐增大。

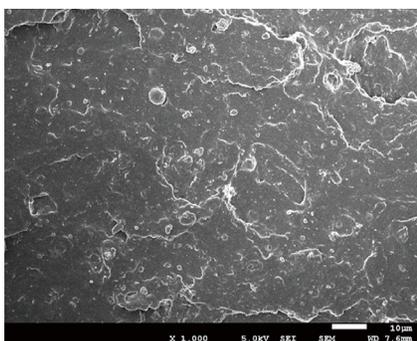
综上所述,当再生条件及偶联剂用量相同时,添加硅烷偶联剂Si69的再生橡胶综合物理性能较好。

2.6 SEM分析

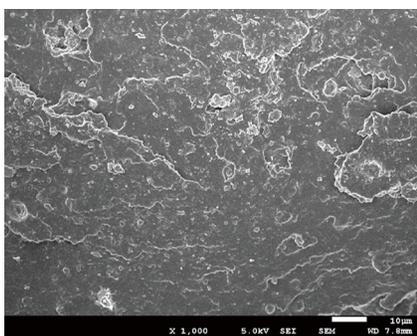
再生橡胶拉伸断面的SEM照片如图6所示。



(a) 空白



(b) 加入1份偶联剂Si69



(c) 加入1份钛酸酯偶联剂201

图6 再生橡胶拉伸断面的SEM照片(放大1 000倍)

由图6(a)可以看出,空白试样的拉伸断面不平整,有微米级的颗粒及孔洞存在,颗粒大小不一。孔洞可能是由于在拉伸过程中胶粒从再生橡胶基体中拔出或从再生橡胶基体脱离所致,而且有些胶粒处于将要拔出而未拔出的状态。由图6

(b)可以看出,添加1份硅烷偶联剂Si69的再生橡胶的拉伸断面相对比较平整,断层分布相对比较均匀,微米级颗粒及孔洞较少。由图6(c)可以看出,加入1份钛酸酯偶联剂201的再生橡胶的拉伸断面不平整,断层分布不均匀,微米级颗粒及孔洞较少。这说明硅烷偶联剂Si69和钛酸酯偶联剂201的加入改善了再生橡胶中填料的分散性及相容性。

3 结论

(1)随着硅烷偶联剂Si69用量的增大,再生橡胶的交联密度逐渐增大,溶胶质量分数变化不大;而随着钛酸酯偶联剂201用量的增大,再生橡胶的交联密度和溶胶质量分数均变化不大。

(2)随着硅烷偶联剂Si69和钛酸酯偶联剂201用量的增大,再生橡胶的门尼粘度逐渐下降, t_{10} 变化不大, t_{90} 总体延长。

(3)随着硅烷偶联剂Si69用量的增大,再生橡胶的拉伸强度变化不大,拉伸伸率先增大后减小;随着钛酸酯偶联剂201用量的增大,再生橡胶的拉伸强度先增大后逐渐减小,拉断伸长率逐渐增大。

(4)SEM分析表明,添加硅烷偶联剂Si69的再生橡胶的拉伸断面相对较平整,微米级粒子及孔洞较少。

参考文献:

- [1] 普鲁特曼 E P. 硅烷和钛酸酯偶联剂[M]. 梁发思,谢世杰,译. 上海:上海科学技术文献出版社,1987.
- [2] 何益艳,张吉才,杜仕国. 偶联剂在橡胶中的应用[J]. 弹性体,2002,12(4):55-59.
- [3] 廖小雪,赵艳芳,廖双泉,等. 不同偶联剂对废胶粉性能的影响[J]. 广东化工,2013,40(12):11-12.
- [4] 徐建英. 废橡胶再生工艺的研究[D]. 青岛:青岛科技大学,2013.
- [5] 姜其斌,贾德民,严志云,等. 偶联剂Si69对NR/BR/NBR共混硫化胶性能的影响[J]. 合成橡胶工业,2003,26(5):292-295.

收稿日期:2015-10-18

Effect of Coupling Agent on Structure and Properties of Reclaimed Rubber

LIU Juan, SHEN Mei, XIN Zhenxiang

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

Abstract: The effect of silane coupling agent Si69 and titanate coupling agent 201 on the structure and properties of reclaimed rubber from waste tire rubber powder was investigated. The results showed that,

as the addition level of silane coupling agent Si69 increased, the crosslinking density of reclaimed rubber increased, the Mooney viscosity tended to decrease, the tensile strength changed little, and the elongation at break increased at first and then decreased. As the addition level of titanate coupling agent 201 increased, the crosslinking density of reclaimed rubber changed little, the Mooney viscosity decreased, the tensile strength increased at first and then decreased, and the elongation at break increased. When the conditions of regeneration and the addition level of coupling agents were the same, the comprehensive physical properties of reclaimed rubber with silane coupling agent Si69 were better, the tensile broken surface was smooth and had less micron particles and holes.

Key words: reclaimed rubber; waste tire rubber powder; silane coupling agent; titanate coupling agent

“一次法混炼新技术与应用”通过 科技成果鉴定

中图分类号: TQ330.6⁺3 文献标志码: D

我国橡胶轮胎行业多年的高速发展,在创造了橡胶消耗、轮胎产销量世界第一业绩的同时,招致国际贸易保护主义频发,技术壁垒不断升级。轮胎结构性产能过剩、能源和资源消耗过大使行业遭遇了前所未有的困境。转型升级、结构调整势在必行,而创新是必由之路。2016年3月5日在山东枣庄通过科技成果鉴定的山东丰源轮胎制造股份有限公司“一次法混炼新技术与应用”项目,将带来炼胶技术的一次革命,推动橡胶工业向高品质方向发展。

据了解,该项目自2013年11月启动,至2016年1月开发成功。在项目开发和实施过程中,由5家单位密切合作,其中,山东丰源轮胎制造股份有限公司作为项目牵头、落地和实施单位;特拓(青岛)轮胎技术有限公司发挥技术引领作用;北京万向新元科技股份有限公司发挥在自动化、环保等方面的优势;大连橡胶塑料机械股份有限公司发挥大型橡胶机械制造的特长;青岛中海嘉新材料有限公司提供研发的新型材料。经过山东丰源轮胎公司实际生产运行验证,该生产线运转平稳,性能可靠,各项技术性能指标均达到设计要求。

该项目主要创新点有:开发了高压大功率变频驱动高速密炼机、全自动开炼机、打卷式混炼胶在线称重校核系统和低温升滤胶系统,生产线优化整合、无缝连接,形成了新一代一次法混炼新技术系统,技术成熟、稳定;创新应用了全水冷大功率电机和隔离房式除尘系统,生产环境更加安静、清洁;通过核心设备的专门研发和控制系统的智

能化,实现了工艺过程的实时监控以及胶料生产全线自动化;率先应用了符合相关环保标准的环保固体操作油,称量更加简便、准确,胶料性能良好,同时减少了油料输送和称量系统等辅助设备的投入。

鉴定会由中国化工学会主持召开。与会专家一致认为,该项目具有炼胶质量好、自动化程度和生产效率高、能耗低、环境友好的特点,形成了配方、工艺与装备及产品应用的成套技术,创新性显著,达到了国际先进水平,建议扩大在橡胶行业中的推广应用。

据悉,我国轮胎行业“十三五”发展规划纲要已将“一次法炼胶”列为科技成果产业化项目第一位。此次“一次法混炼新技术与应用”科技成果的鉴定也引起了业界各方面的广泛关注,鉴定会后接着召开了成果推介会。推介会由中国化工学会新材料专业委员会、中国橡胶工业协会轮胎分会、山东省橡胶行业协会主办,山东丰源轮胎、特拓(青岛),北京万向新元、大连橡塑机械、青岛中海嘉等公司协办。出席会议的有主要轮胎、橡胶机械、原材料生产企业,以中橡科技为首的防扎漏气安全轮胎营销商,与橡胶专业密切相关的青岛科技大学、北京化工大学、华南理工大学以及相关的轮胎工程设计单位、中国国际广播电台、《轮胎工业》、《中国橡胶》、《中国化工报》等媒体单位共67家单位100多人。

推介会上,参与项目研制的5家单位详细介绍了相关研发内容,同时山东丰源轮胎发起创立《中国炼胶新技术创新联盟》倡议书,呼吁全国橡胶轮胎生产企业打破技术壁垒,共享共赢,加速炼胶技术升级换代,为橡胶轮胎“强国梦”添柴加薪。

(本刊编辑部 黄丽萍)