

微波处理和溶胶凝胶法共同改性废胶粉及其与天然橡胶复合材料性能的研究^{*}

罗明超 廖小雪^{**} 廖双泉 赵艳芳 范 丹 王丽芝

(海南大学材料与化工学院 海口 570228)

摘 要 采用微波处理打断废胶粉(WRP)的三维网状结构用来提高 WRP 在有机溶剂中的溶胀性,然后采用溶胶凝胶法,将微波改性后的 WRP 浸入正硅酸乙酯中,通过水解反应和缩合反应,在 WRP 表面原位生成 SiO₂ 网络,从而制得改性废胶粉(MWRP). 将制得 MWRP 与天然橡胶(NR)共混,制备了 NR/MWRP 复合材料,研究了 NR/MWRP 复合材料的性能. 通过热重分析仪、差示扫描量热仪和力学分析表明微波处理最佳时间是 20 s. 由于微波处理提高了 NR 与 WRP 的相容性,原位生成的 SiO₂ 粒子起到了补强作用,所以所制备的 NR/MWRP 复合材料拥有较好的力学性能;随着 Si69 的加入,抑制了 SiO₂ 粒子聚集,提高了 SiO₂ 粒子的分散性,从而进一步提高复合材料的力学性能并降低复合材料的 Payne 效应;在进行频率扫描时,硫化胶的储存模量随频率的增大而增大;硫化胶的温度扫描结果表明,随着温度的升高,复合材料中 SiO₂ 粒子聚集程度加剧并且复合材料出现老化的现象. 为了提高复合材料的耐老化性能,*N,N*-间苯撑双马来酰亚胺(BMI)作为一种防老剂加入复合材料中,BMI 利用 Diels-Alder 反应补偿橡胶在老化过程中所损失的交联键并提高 NR 与 WRP 的界面相容性,从而提高复合材料的耐老化性能.

关键词 改性废胶粉, 复合材料, 力学性能, 耐老化性能

随着橡胶制品用量的日益增大,如何回收和利用如此大量的黑色固体废弃物,消除它带来的环境污染,已经成为新世纪人类面临的主要问题之一. 目前在橡胶工业中,世界各国逐渐采用废胶粉(WRP)替代生胶材料使用,不仅有利于环境保护和资源再生,而且还可以降低橡胶产品的生产成本^[1]. 然而 WRP 的三维网状结构使得其与基质胶料相容性较差,将 WRP 直接与基质胶料共混,所得产品的性能都随 WRP 的加入而急剧下降. 为了提高 WRP 与胶料的相容性,人们采用了机械力化学法、微波辐射处理、超声波等等一些物理或化学方法来打断 WRP 的交联键来提高 NR 与 WRP 的相容性^[2~8]. 但是不少研究表明,利用这些物理或化学方法不仅打断了 WRP 的交联键而且同时也破坏了橡胶主链. 例如,机械力化学法是将化学反应原料添加于 WRP 中,在一定条件下借助机械作用使 WRP 产生化学反应而改性

WRP 的一种方法. 其方法简单、实用、效果好、应用范围广. 但是 WRP 在机械力和氧的作用下,不仅交联键链会断裂而且橡胶主链也会降解. 将这样的改性 WRP 添加到基质胶料中仍然会在一定程度上降低产品的性能.

本工作首先采用微波处理打断 WRP 的三维网状结构,一方面提高 NR 与 WRP 的相容性,另一方面提高 WRP 在有机溶剂中的溶胀性. 然后采用溶胶凝胶法,将经微波处理后的 WRP 浸入正硅酸乙酯溶液中,通过水解反应和缩合反应,在 WRP 表面原位生成 SiO₂ 网络,从而制得改性胶粉(MWRP). 再将制得的 MWRP 与天然橡胶(NR)共混制成复合材料. 利用差示扫描量热仪(DSC)和力学性能表征最佳微波处理时间,采用橡胶加工分析仪(RPA)对填料-橡胶界面相互作用以及硫化胶的动态力学性能进行分析. 向复合材料中加入 *N,N*-间苯撑双马来酰亚胺(BMI)作为防老

^{*} 2012-09-25 收稿,2013-01-11 修稿;海南省教育厅高等学校科学研究项目(项目号 Hjkj2011-03)和海南省研究生创新科研课题(项目号 Hys2011-17)资助.

^{**} 通讯联系人, E-mail: liaox26@163.com

doi:10.3724/SP.J.1105.2013.12303

剂,探讨复合材料的耐老化性能.

1 实验部分

1.1 主要原材料

NR,海胶集团金才加工分公司;WRP,40 目,广州市花都区河宏橡胶材料厂;正硅酸乙酯,分析

纯,一正丁胺,分析纯,阿拉丁化学试剂有限公司;双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)四硫化物(Si69),广州金昌盛科技有限公司;BMI,西北化工研究院.其他配合剂均为橡胶工业常用品.

1.2 试验配方

试验配方如表 1 所示.

Table 1 Mix formulation of experiments

Ingredient	Formulation number											
	1 [#]	S ₀	S ₁	S ₂	S ₃	S ₄	S ₅	S ₅ + 1	S ₅ + 2	S ₅ + 3	S ₅ + 4	S ₅ + 5
NR	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Zinc oxide	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
Stearic acid	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Accelerator D	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
Accelerator DM	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
Antioxidant BMI	0	0	0	0	0	0	0	1	2	3	4	5
Sulfur	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
MWRP	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
Si69	0	0	1	2	3	4	5	5	5	5	5	5

[#]The MWRP in 1[#] was WRP modified by microwave treatment; the MWRP in S₀ ~ S₅ + 5 was WRP modified by both microwave treatment and sol-gel method.

1.3 试样制备

1.3.1 WRP 微波处理及其与 NR 复合材料的制备

将 WRP 在连续式微波炉中分别处理 20 s,40 s,60 s,80 s,按照表 1 所示配方 1[#]制成硫化胶.

1.3.2 微波处理和溶胶凝胶法共同改性 WRP 的制备

将最佳微波时间处理过的 WRP 置于 40 ℃ 的正硅酸乙酯溶液中溶胀 48 h,然后再将 WRP 浸入 40 ℃ 的 10% 正丁胺溶液中处理 24 h,移除正丁胺溶液,将此 WRP 放入 50 ℃ 的真空干燥箱中处理 3 天,得 MWRP^[9~11].

1.3.3 NR/MWRP 复合材料的制备

将 1.3.2 节中制好的 MWRP 和其他配合剂,按表 1 所示配方(S₀ ~ S₅)与 NR 进行混炼.采用无锡市蠡园电子化工设备厂生产的 MDR-2000E 型硫化仪测得 t₉₀.混炼胶在平板硫化机上硫化,硫化条件为 145 ℃ × t₉₀.

1.3.4 NR/MWRP 复合材料老化试样的制备

将 1.3.2 节中制好的 MWRP 和其他配合剂,按表 1 所示配方(S₅ ~ S₅ + 5)与 NR 进行混炼.采用无锡市蠡园电子化工设备厂生产的 MDR-2000E 型硫化仪测得 t₉₀.混炼胶在平板硫化机上硫化,硫化条件为 145 ℃ × t₉₀.再将所制得硫化胶,在 100 ℃ 下,老化 24 h.

1.4 性能测试

1.4.1 DSC 分析

采用 DSC822[°]/400 型 DSC (瑞士 Mettler-Toledo 仪器公司)对不同微波时间处理的 WRP 进行分析.测试条件为:在氮气氛围中,温度 -75 ℃ ~ +25 ℃,升温速率 10 K/min.

1.4.2 热重分析

采用 Q600 型热重分析仪(美国 TA 仪器公司)分别对 40 目 WRP、不同微波时间处理的 WRP、MWRP 进行分析.测试条件为:在氮气氛围中,温度 30 ~ 800 ℃,升温速率 10 K/min.

1.4.3 物理机械性能分析

硫化胶的拉伸性能采用 WDW-0.5 型电子拉力计(上海华龙测试仪器有限公司)按照 ASTM D 412 测试,拉伸速率为 500 mm/min.硫化胶的撕裂强度采用 WDW-0.5 型电子拉力计(上海华龙测试仪器有限公司)按照 ASTM D 624 测试.

1.4.4 RPA 分析

硫化胶料的动态黏弹性能采用 MFR 型 RPA (英国 Prescott 公司)测试.测试条件:应变扫描,温度 60 ℃,频率 1 Hz,应变范围 0.7% ~ 100%.频率扫描,应变 10.04%,温度 60 ℃,频率范围 0.1 ~ 30 Hz.温度扫描,应变 10.04%,频率 10 Hz,温度范围 60 ~ 160 ℃.

2 结果与讨论

2.1 微波辐射对 WRP 的影响

将不同微波处理时间的 WRP 与 NR 共混,按配方 1[#]制成硫化胶的拉伸强度和拉断伸长率随微波处理时间的变化曲线见图 1. 随着微波处理时间的增加,NR/WRP 复合材料的拉伸强度和拉断伸长率均出现先增大后减小的现象. 当处理时间为 0~20 s 时,微波处理以打断 WRP 的交联键为主,这样提高了 WRP 与 NR 的相容性,从而进一步提高了复合材料的物理性能. 但是当处理时间提高到 20~80 s 时,微波处理不仅打断了 WRP 的交联键,而且还打断了 WRP 中大量的橡胶主链,使得大分子橡胶链变成小分子,这样就降低了 NR/WRP 复合材料的物理性能. 为了进一步说明微波处理时间的重要性,本文采用了 DSC 对微波改性 WRP 进行分析. 表 2 是经不同时间微波处理 WRP 的玻璃化转变温度(T_g). 从表 2 可知 T_g 随微波处理时间的增加呈先降低后升高的趋势. 在未进行微波处理的 WRP 中,由于硫交联键的作用,使得橡胶分子链的柔顺性变差,当处理时间为 0~20 s 时,微波处理打断了 WRP 的三维网状结构,提高了分子链的柔顺性,从而降低了 T_g . 但随着微波处理时间的继续延长,WRP 的 T_g 不断升高. 图 2 是经不同时间微波处理 WRP 的余重百分数随温度的变化曲线. 由图 2 可以知,随着微波处理时间的增加,热重实验中不能分解的炭黑含量越来越多. 这就说明当微波处理时间为 20~80 s 时,大量的橡胶分子链不断降解,WRP 中炭黑的含量不断提高,从而使得橡胶分子链的柔顺性降低^[12,13]. 所以通过以上实验可以得出,本实验的最佳微波处理时间是 20 s.

2.2 NR/MWRP 复合材料的力学性能

图 3 是 WRP 和 MWRP 的余重百分数随温度的变化曲线. 由图 3 可知,100 份经过微波处理和溶胶凝胶法共同改性后的 WRP 可以原位生产 24.5 份的 SiO₂ 粒子. 将此 MWRP 与 NR 共混,按表 1 所示配方(S₀~S₅)制成硫化胶的力学性能

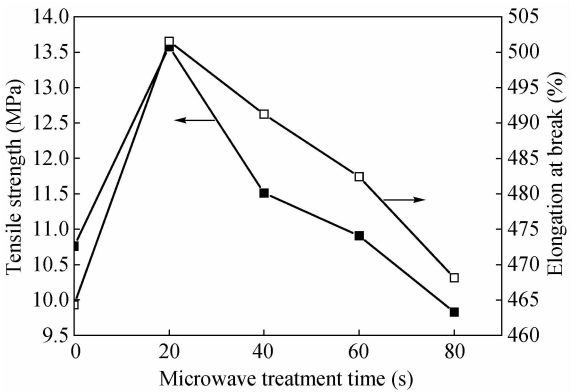


Fig. 1 Effect of different microwave treatment times on tensile strength and elongation at break of NR/WRP composites

Table 2 The glass transition temperature of WRP modified by different microwave treatment times

Time(s)	0	20	40	60	80
T_g ($^{\circ}\text{C}$)	-60	-64	-57	-55	-53

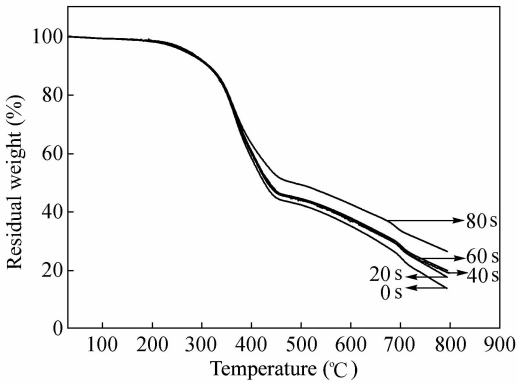


Fig. 2 Thermogravimetry results for WRP modified by different microwave treatment times

见表 3. 由表 3 可知 NR/MWRP 复合材料力学性能较图 1 中 NR/WRP 复合材料力学性能有很大提高,这是因为表 3 中 WRP 不仅利用微波短时间处理打断了交联键,提高了与 NR 的相容性,而且还通过溶胶凝胶法在 WRP 表面原位生成 SiO₂ 粒子,这种粒子在复合材料中起到了很好的补强效果. 由表 3 还可知,随着 Si69 用量的增大复合材料的 300% 定伸应力、拉伸强度和撕裂强度均得到了提高,这是因为 Si69 一方面抑制了 SiO₂ 粒子

Table 3 The mechanical properties of NR/MWRP composites

	S ₀	S ₁	S ₂	S ₃	S ₄	S ₅
300% modulus (MPa)	4.65	4.72	5.21	5.27	5.33	5.77
Tensile strength (MPa)	16.12	17.03	17.45	17.73	18.01	18.83
Tear strength (kN/m)	33.52	33.57	33.64	33.72	34.46	34.61
Elongation at break (%)	527	524	519	516	513	510

的聚集作用,另一方面 Si69 又可以作为硫化剂使用,提高了复合材料的交联密度,降低了分子链的柔顺性,从而使得复合材料的拉断伸长率随之降低^[14].

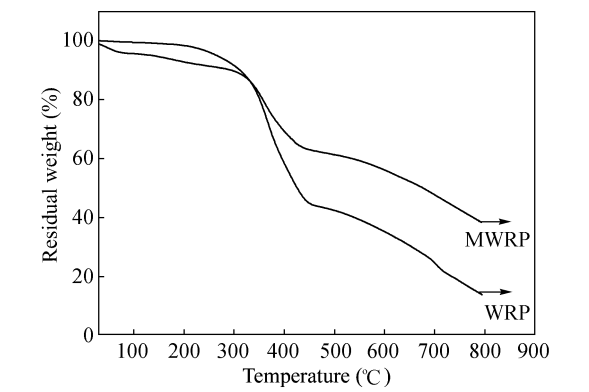


Fig. 3 Thermogravimetry results for WRP and MWRP

2.3 硫化胶的应变扫描

图4是硫化胶的储存模量(G')与应变的关系曲线.由图4可知 G' 随应变的增加而不断降低,这一现象就是我们所熟知的Payne效应.随着Si69用量的增大,Payne效应越来越弱.产生这一现象的原因是在复合材料体系中没有加入Si69时,大量的 SiO_2 粒子发生聚集,胶料内部形成较强的粒子网络结构, SiO_2 粒子聚集体直接接触的刚性结点增加,导致胶料的 G' 呈非线性升高,所以观察到很强的Payne效应.当复合材料体系中Si69用量不断增大时, SiO_2 粒子的分散得以改善,更多的橡胶分子参与了网络的构建,网络结构中的柔性结点增加,相应胶料的 G' 降低,所以Payne效应减弱^[15].由于Si69的加入改善了 SiO_2 粒子在复合材料中的分散,表3中硫化胶的拉伸强度

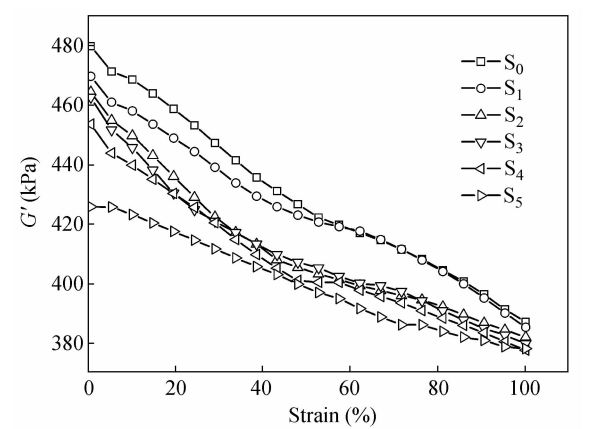


Fig. 4 Effect of the strain amplitude on G' at various Si69 concentrations for vulcanizates

与撕裂强度也相应地得到了提高.

2.4 硫化胶的频率扫描

图5是硫化胶的 G' 与频率的关系曲线.从图5可以看出,在低频率时,硫化胶的 G' 随频率的增加而有所降低,这可能是扫描的应变较大,使部分 SiO_2 粒子网络结构不能恢复的缘故.当频率继续升高,硫化胶的 G' 随频率的增加而提高,这是因为,频率的增加相当于降低了温度,因而橡胶分子模量增加得更快^[16].

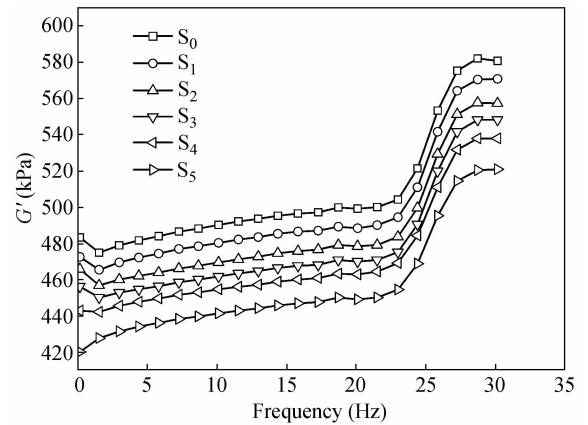


Fig. 5 Effect of the frequency on G' at various Si69 concentrations for vulcanizates

2.5 硫化胶的温度扫描

图6是硫化胶的 G' 与温度的关系曲线.由图6可知,硫化胶的 G' 随温度的增加呈先升高而后有所降低的趋势.这是因为在温度升高的同时,橡胶基质的黏度会逐渐降低,再加上高温本身就有利于 SiO_2 粒子的聚集,所以随着温度的升高,复合材料体系内的 SiO_2 粒子会再次发生聚集,从而引起 G' 的升高.但随着温度的不断升高,在后期 G' 出现下降的趋势.图7是加入不同用量防老剂BMI的硫化胶的 G' 与温度的关系曲线.由图7可知,温度扫描后期, G' 的下降趋势随防老剂BMI用量的增加而减缓.通过对比图6和图7可知,在温度扫描后期复合材料已经开始老化,复合材料的 G' 会出现下降的趋势,防老剂BMI可以提高复合材料的老化性能.

2.6 硫化胶的老化性能

不同用量BMI对NR/MWRP复合材料拉伸强度和拉断伸长率的影响见图8.由图8可知,复合材料的拉伸强度随BMI用量的增加而增加,拉断伸长率随BMI的增加呈先增加后减小的趋势.WRP是被使用过的废弃的橡胶产品,将它作为原料再次利用时,所制得的复合材料耐老化性能较

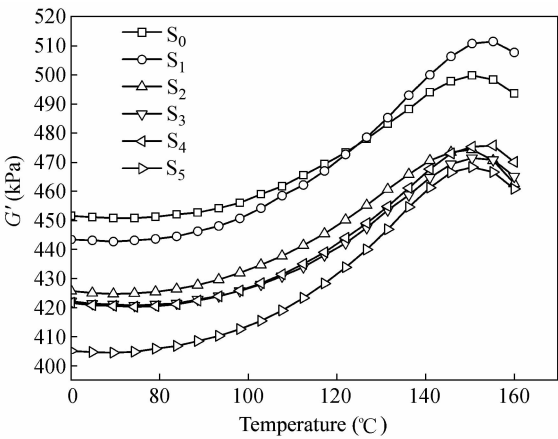


Fig. 6 Effect of the temperature on G' at various Si69 concentrations for vulcanizates

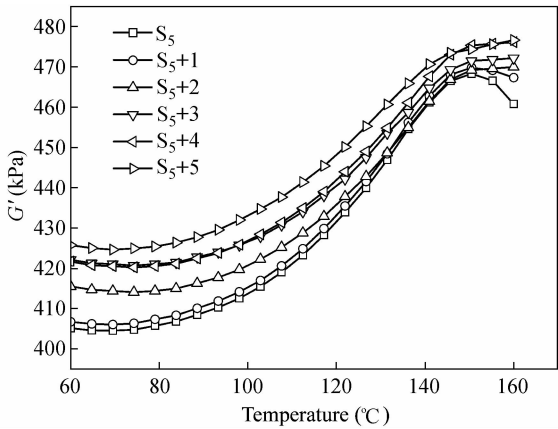


Fig. 7 Effect of the temperature on G' at various BMI concentrations for vulcanizates

差. 相关研究表明橡胶在老化过程中, 如图 9 所示主链和交联键会发生降解或改变, 从而生成碳碳

共轭双键, 这种变化在 WRP 中将会表现得尤为突出. 橡胶链的这种改变将成为复合材料的缺陷, 在拉伸试验中便会成为应力集中点, 大大降低复合材料的力学性能^[17,18]. 所以没加入 BMI 的复合材料拉伸强度只有 6.90 MPa. 随着 BMI 用量的提高, BMI 可与 NR 或 WRP 主链上的碳碳双键进行 Diels-Alder 反应, 如图 10 所示. 这个反应可以补偿橡胶在老化过程中所损失的交联键, 同时又可以提高 NR 与 WRP 的相容性, 所以随着 BMI 用量的提高, 复合材料的拉伸强度得到了提高. 然而过量的 BMI 在提高界面交联密度的同时也会降低材料的柔顺性, 这就使得 BMI 用量超过 4 份时, 复合材料的拉断伸长率降低.

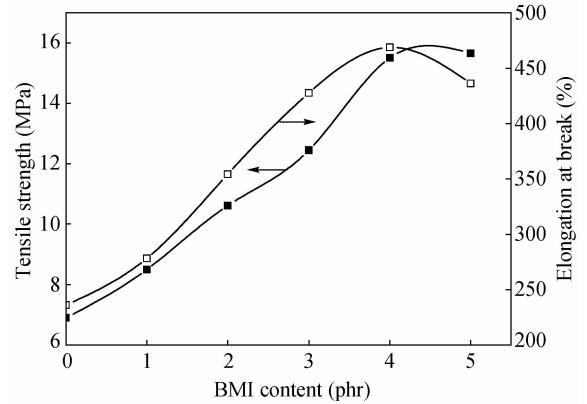
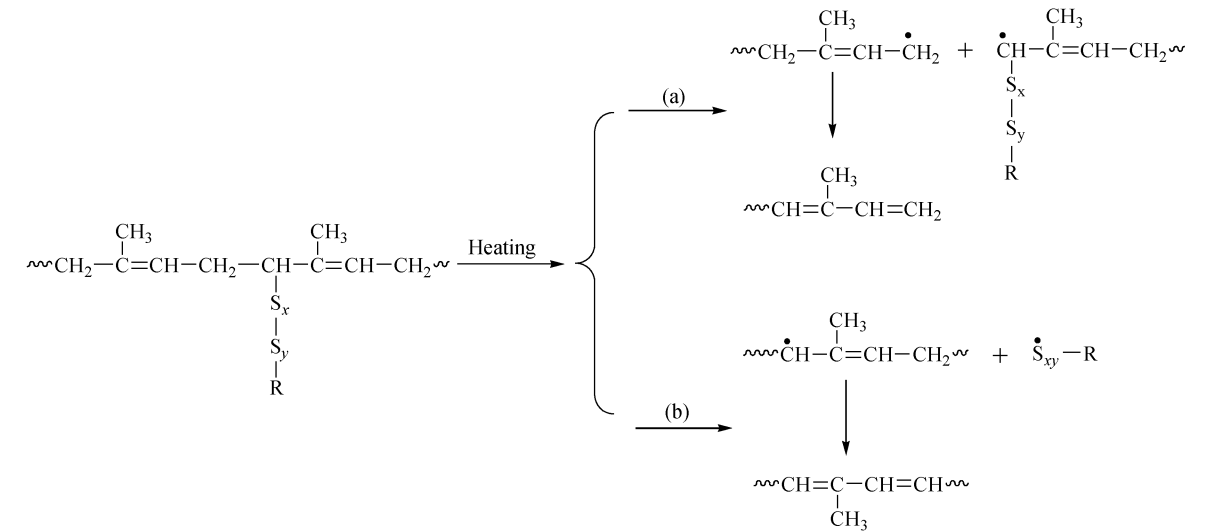


Fig. 8 Effect of BMI content on tensile strength and elongation at break of NR/MWRP composites

3 结论

采用 20 s 最佳微波处理时间和溶胶凝胶法



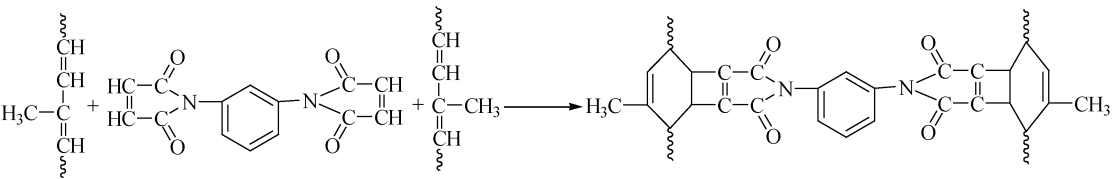


Fig. 10 Diels-Alder reaction between BMI and conjugated double bonds

原位生成 SiO₂ 粒子共同改性 WRP,可制得力学性能优异的 NR/MWRP 复合材料. 在复合材料中加入 Si69 可以防止 SiO₂ 粒子的聚集,使得复合材料的力学性能得到提高而 Payne 效应得到降低. 硫化胶的 G'随频率的增加增加. 硫化胶的 G'随温度

的增加呈先升高而后有所降低的趋势. 为了提高复合材料的耐老化性能,将老化剂 BMI 加入材料中. BMI 利用 Diels-Alder 反应补偿橡胶在老化过程中所损失的交联键并提高 NR 与 WRP 的界面相容性,进而提高复合材料的耐老化性能.

REFERENCES

1 Fang Y,Zhan M S,Wang Y. Mater Des,2001,22(2):123~127

2 Jana G K, Das C K. Polym Plast Technol Eng,2005,44(8):1399~1412

3 Zhang X X,Lu C H,Liang M. J Polym Res,2009,16(4):411~419

4 De D,De D,Singharoy G M. Polym Eng Sci,2007,47(7):1091~1100

5 De D, Das A, De D,Dey B,Debnath S C,Roy B C. Eur Polym J,2006,42(4):917~927

6 Magini M,Cavalieri F,Padella F. Mater Sci Forum,2002,386(13):263~269

7 Zanchet A,Carli L N,Giovanela M,Crespo J S. J Elastomers Plast,2009,41(6):497~507

8 Sun X M,Isayev A I. Rubber Chem Technol,2007,81(1):19~46

9 Ikeda Y,Tanaka A,Kohjiya S. J Mater Chem,1997,7(8):1497~1503

10 Ikeda Y. Polymer,1997,38(17):4417~4423

11 De D, Das A, De D,Panda P K,Dey B,Roy B C. J Appl Polym Sci,2006,99(3):957~968

12 Zhao Shugao(赵树高),Zhang Ping(张萍),Chang Yonghua(常永花),Liu Xiaohong(刘晓红),Zhai Junxue(翟俊学). China Rubber Industry(橡胶工业),1999,46(5):292~297

13 Scuracchio C H,Wakil D A,Silva M L C P. J Therm Anal Calorim,2007,87(3):893~897

14 Brinke J W,Debnath S C,Reuvekamp L A E M,Noordermeer J W M. Compos Sci Technol,2003,63(8):1165~1174

15 Wu Yongping(吴友平),Zhao Qingsong(赵青松),Zhao Suhe(赵素合). China Rubber Industry(橡胶工业),2008,55(2):75~79

16 Zhao Qingsong(赵青松),Wu Yongping(吴友平),Zhao Suhe(赵素合). China Synthetic Rubber Industry(合成橡胶工业),2008,30(1):26~30

17 Tripathy A R,Morin J E,Williams D E,Eyles S J,Farris R J. Macromolecules,2002,35(12):4616~4627

18 Du M L,Guo B C,Jia D M. J Polym Res,2005,12(6):473~482

WASTE RUBBER POWDER MODIFIED BY BOTH MICROWAVE TREATMENT AND SOL-GEL METHOD AND THE PROPERTIES OF NATURAL RUBBER/MODIFIED WASTE RUBBER POWDER COMPOSITES

Ming-chao Luo, Xiao-xue Liao, Shuang-quan Liao, Yan-fang Zhao, Dan Fan, Li-zhi Wang

(College of Materials and Chemical Engineering, Hainan University, Haikou 570228)

Abstract Microwave treatment was used to cut off the three-dimensional structure of waste rubber powder (WRP), which increased the swelling degree of WRP in organic solvent. Then WRP modified by microwave treatment was immersed in tetraethoxysilane. During hydrolysis and condensation reaction process, SiO_2 network was *in situ* generated on the surface of WRP by sol-gel method, which prepared modified waste rubber powder (MWRP). Natural rubber (NR)/MWRP composites were prepared by NR blended with MWRP. The properties of NR/MWRP composites were investigated. Thermogravimetry, differential scanning calorimetry and mechanical properties analysis showed that the best microwave treatment time was 20 s. The NR/MWRP composite owned the good mechanical properties, due to the improvement of compatibility between NR and WRP after microwave treatment and the reinforcement effect of *in situ* generated SiO_2 particles. Si69 which prevented SiO_2 particles aggregation and improved the dispersion of SiO_2 particles was added to the rubber matrix. With Si69 content increased, the mechanical properties of NR/MWRP composites further improved and the Payne effect decreased. The storage modulus increased with increasing frequency during frequency sweep. The result of temperature sweep showed that with temperature increased, the aggregation of SiO_2 particles increased and NR/MWRP composites exhibited the aging phenomenon. To improve the aging resistance properties of NR/MWRP composites, *N,N*-m-phenylene bismaleimide (BMI) as an antioxidant was added. BMI compensated for the lost crosslinking bonds during rubber aging process and improved the interfacial compatibility between NR and WRP by Diels-Alder reaction, which increased the aging resistance properties of NR/MWRP composites.

Keywords Modified waste rubber powder, Composite, Mechanical properties, Aging resistance properties