

改性废胶粉/天然橡胶的制备及性能

丁国新 程国君 夏明 张智敏

(安徽理工大学材料科学与工程学院, 淮南 232001)

文 摘 以丙烯酰胺(AM)为接枝单体,采用紫外光(UV)接枝的方法对废胶粉进行接枝改性,研究了废胶粉接枝改性的最佳条件。将最佳改性条件下的废胶粉与天然橡胶制成复合材料,研究了复合材料的力学性能、热空气老化性能及微观形貌。结果表明:废胶粉紫外光接枝改性的最佳条件为废胶粉目数为100目,AM用量为8%,BP用量为5%,光照时间为4 min。当改性废胶粉添加量为10%时,复合材料的拉伸强度、邵尔A硬度均有所提高;复合材料的抗热氧老化性能得到改善。微观形貌分析表明:改性废胶粉在NR中的分散性得到了改善,相容性得到了提高。

关键词 废胶粉,接枝改性,复合材料,性能

Preparation and Properties of Modified Waste Rubber Powder/Natural Rubber Composites

Ding Guoxin Cheng Guojun Xia Ming Zhang Zhimin

(Dept. of Material Science and Engineering, Anhui University of Science and Technology, Huainan 232001)

Abstract AM monomer was grafted on waste rubber powder(WRP) surface by using the method of UV-irradiation, and the optimal conditions were investigated. Modified WRP/NR composites were prepared, and the mechanical properties, hot air aging properties and micro morphology were investigated. The results show that the optimal condition can be obtained when content of AM is 8%, content of BP is 5%, illumination time is 4 min and particle size is 100 mesh. The tensile strength, shore A hardness and thermal oxidative aging performance of composites can be improved when modified WRP amount is 10%. The micro morphology analysis show that the dispersibility of WRP is increased and the compatibility is improved after modification.

Key words Waste rubber powder, Graft modification, Composites, Properties

0 引言

随着橡胶工业的发展,大量橡胶制品的生产与积累带来了严重的环境污染,其回收和处理已成为世界性难题^[1]。生产废胶粉是一种节能、经济的资源再利用方法。

废胶粉既可以直接用于一些橡胶制品作为新橡胶配方,也可以用于制造建筑材料、减震材料^[2-4]。将废旧橡胶粉碎后制成的废胶粉表面呈惰性,是一种由橡胶、炭黑、软化剂及硫化促进剂等组成的含交联结构的材料。若将废胶粉直接与聚合物共混,二者的相容性和界面结合能力较差,所得产品的性能将随废胶粉的加入而急剧下降。因此,废胶粉的表面改性对

于共混材料而言有着重要意义。聚合物的表面光接枝,是利用紫外光引发单体在聚合物表面进行的接枝聚合,反应遵循自由基聚合机理^[5-6]。

本文采用紫外光接枝法制备了废胶粉与丙烯酰胺接枝共聚物,借助 $L_{16}(4^5)$ 正交试验,确定了最佳工艺条件^[7-9],并以此为原料制备改性废胶粉/天然橡胶复合材料,进一步研究其力学、热老化性能以及微观形貌。

1 实验

1.1 原材料及仪器

废胶粉:杭州宝力物资再生利用有限公司,为黑色固体粉末;二苯甲酮:分析纯,国药集团化学试剂有

收稿日期:2011-10-31

基金项目:安徽省高校省级优秀青年人才基金项目(2009SQRZ066);安徽理工大学2010年度青年教师科学研究基金项目

作者简介:丁国新,1979年出生,硕士,研究方向为高聚物的改性。E-mail:dgx480@163.com

限公司;丙烯酸胺:分析纯,国药集团化学试剂有限公司;天然橡胶及其助剂:南京美欣交通材料有限公司。微机控制电子万能试验机(WDW-50):深圳市凯强利试验仪器有限公司;橡胶硬度计(LX-A):上海自九量具有限公司;开放式炼胶机(XK-160):江阴市华丰橡机有限公司;平板硫化机(350×350):郑州鑫和机器制造有限公司;老化试验箱(JW-402A):上海基帏试验仪器设备有限公司;紫外灯箱:自制;索氏提取器(SXT-06):上海洪纪仪器设备有限公司;扫描电镜(FEI Sirion200):荷兰飞利浦公司。

1.2 改性废胶粉的制备

根据废胶粉的质量确定丙烯酸胺和二苯甲酮的用量,将其与丙酮或其他溶剂混合,以喷雾形式加入到废胶粉中,再将废胶粉放到球磨机中球磨 20 min,转速 500 r/min。将球磨好的废胶粉放入紫外灯箱,不断通入氮气除去氧气,用紫外光源照射废胶粉一定时间。接枝好的废胶粉用去离子水充分洗涤,用丙酮索氏提取 24 h,以去除废胶粉表面吸附的单体和均聚物,于 80℃ 烘至恒重。

1.3 改性废胶粉/NR 复合材料的制备

基本配方:天然橡胶 100wt%,氧化锌 6wt%,炭黑 40wt%,硬脂酸 1wt%,促进剂 CZ 0.7wt%,促进剂 TMTD 0.3wt%,硫磺 2.5wt%,4010NA 1.5wt%,防 D (J)1wt%,防焦剂 0.1wt%,古马龙 6wt%,废胶粉变量。

按照基本配方进行塑炼胶与各种配合剂的混炼。首先将塑炼胶在开炼机上薄通,加入改性废胶粉混炼,然后按照一定的加料顺序将各种助剂依次加入,混炼时间大约 20 min,然后调节辊距 3 mm 下片,并停放 24 h。之后在平板硫化机上按照 145℃×7 min 制备试样,通过冲片机获得哑铃型样条。

1.4 测试分析

(1)接枝率测试:将接枝产物用丙酮抽提洗涤,洗去产物中的均聚物、未反应的单体、引发剂等。抽提完后将产物于 80℃ 烘箱中烘干至质量恒定,用下式计算接枝率(G):

$$G = (W_1 - W_2) / W_2 \times 100\%$$

式中, W_1 为抽提并干燥后的纯接枝物的质量; W_2 为接枝反应中加入的经过预处理的废胶粉的质量。

(2)力学性能测试:拉伸强度按照 GB/T 528—1998 进行测试,拉伸速率为 25 mm/min。邵尔 A 硬度按照 GB/T531—1999 进行测试。

(3)热老化性能:按照 GB/T3512—2001 进行测试,温度为 70℃,老化 72 h,测定热老化后的拉伸强度。

(4)微观形态分析:废胶粉表面及试样拉伸断裂面经喷金后观察。

2 结果与讨论

2.1 接枝反应机理

芳基酮类化合物如二苯甲酮(BP)在吸收紫外光后,跃迁到单线态 S_1 ,然后通过系间转移,释放出—部分能量跃迁到相对稳定的三线态 T_1 。处于三线态的羰基很活泼,可以夺取氢给体的氢,分别形成 2 个自由基。当氢给体为聚合物链时,将得到 1 个大分子自由基,可引发接枝聚合反应。由于生成的半频哪醇自由基的芳环与单电子的共轭作用,使之稳定性很强,一般不会引发均聚反应,所以这种引发方式的接枝效率很高^[10]。另外,由于几乎所有的聚合物都可以提供氢原子产生自由基,所以大部分的高分子材料均可以采用这种引发方法来进行表面接枝反应。紫外光引发的表面接枝聚合具有两个突出的特点:(1)紫外光比高能辐射对材料的穿透力差,故接枝聚合可严格地限定在材料的表面或亚表面进行,不会损坏材料的本体性能;(2)紫外辐射的光源及设备成本低,易于连续化操作。

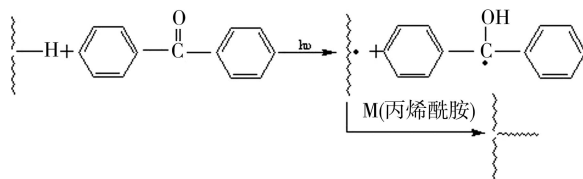


图 1 羰基化合物的光接枝聚合机理

Fig. 1 Photo-grafting mechanism of carbonyl compounds

2.2 正交试验

2.2.1 正交试验方案设定

影响接枝率的因素主要有废胶粉目数、单体用量、光敏剂用量、光照时间。以废胶粉目数(A)、单体用量(B)、光敏剂用量(C)、光照时间(D)为 4 个考察因素,每个因素选取 4 个水平,采用 5 因素 4 水平正交表进行试验,正交试验因素与水平表见表 1。

表 1 正交试验因素水平设计表

Tab. 1 Selected values of orthogonal experiments factors

水平	因素			
	A: 废胶粉 目数/目	B: AM 用量/%	C: BP 用量/%	D: 光照 时间/min
1	80	4	9	4
2	100	6	7	2
3	60	8	5	5
4	40	10	3	3

2.2.2 正交试验结果

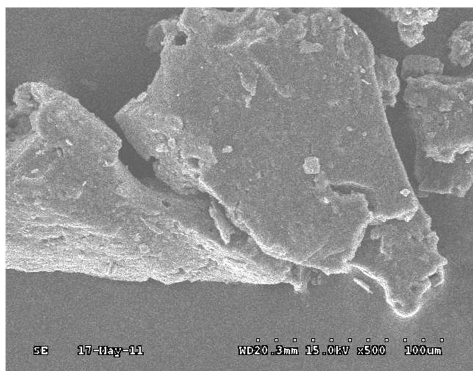
正交试验结果见表 2。

表 2 正交试验结果

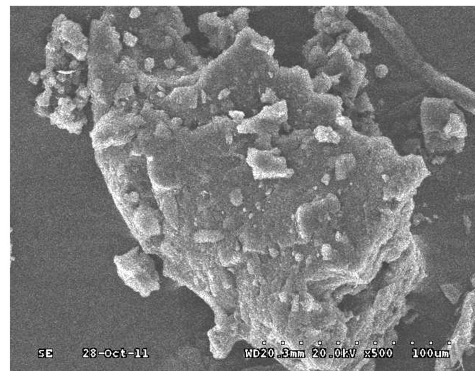
Tab. 2 Results of orthogonal experiments

试验号	A	空白	B	C	D	接枝率/%
1	1	1	1	1	1	2.04
2	1	2	2	2	2	1.82
3	1	3	3	3	3	3.20
4	1	4	4	4	4	1.21
5	2	1	2	3	4	3.45
6	2	2	1	4	3	1.48
7	2	3	4	1	2	3.57
8	2	4	3	2	1	3.60
9	3	1	3	4	2	0.54
10	3	2	4	3	1	1.92
11	3	3	1	2	4	1.16
12	3	4	2	1	3	1.36
13	4	1	4	2	3	1.99
14	4	2	3	1	4	1.83
15	4	3	2	4	1	1.68
16	4	4	1	3	2	1.35
k_1	2.07		1.51	2.20	2.31	
k_2	3.03		2.08	2.14	1.82	
k_3	1.25		2.29	2.48	2.01	
k_4	1.71		2.17	1.23	1.91	
极差 R	1.78		0.78	1.25	0.49	
因素主次			ACBD			
最优方案			$A_2B_3C_3D_1$			

从表 2 看出,几种因素对接枝率的影响力顺序依次为废胶粉目数>BP 用量>AM 用量>光照时间,得到的最佳工艺条件组合为 $A_2B_3C_3D_1$,即废胶粉目数为 100 目,AM 用量为 8%,BP 用量为 5%,光照时间为 4 min。但得到的最佳工艺条件组合并不在正交表中,按此条件重新做试验,得到接枝率为 3.72%,接



(a) 废胶粉



(b) 改性废胶粉

图 2 废胶粉与改性废胶粉的扫描电镜照片

Fig. 2 SEM morphology of WRP and modified WRP 500×

2.4 废胶粉添加量对复合材料力学性能的影响

图 3 为废胶粉添加量对复合材料力学性能的影响。可以看出,随着未改性废胶粉添加量的增加,复合材料的拉伸强度逐渐降低;而随着改性废胶粉添加量的增加,复合材料的拉伸强度先上升后下降;邵尔 A 硬度都先上升后下降。当添加量为 10% 时,复合材料的力学性能最优。这是因为未改性废胶粉具有交联网状结构,表面呈惰性,与天然橡胶的相容性和宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2012 年 第 3 期

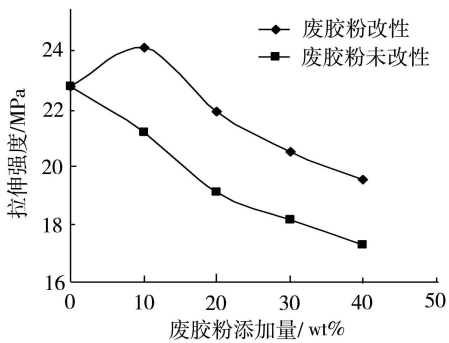
枝率最高,所以此条件就是最优条件。

废胶粉目数:废胶粉粒径越小,比表面积越大,与 AM 接触的几率增加,接枝率增加。AM 用量:随着 AM 用量的增加,AM 在废胶粉表面的吸附效应得到加强,AM 与废胶粉的接触几率增多,因而接枝率增加;但是当 AM 含量达到一定程度后继续增加时,则有可能产生 AM 的自聚。BP 用量:BP 浓度较低时,BP 分子能有效地将能量传递给分子,自由基的浓度增大,AM 与大分子自由基碰撞的几率增加,导致接枝率升高;随 BP 浓度的增加,BP 分子的猝灭几率增加,减少了大分子自由基与 AM 的接触机会,接枝反应不易进行。光照时间:随光照时间增加,自由基的浓度增大,能提高接枝反应的程度;由于与废胶粉大分子自由基碰撞频率较高的 AM 单体已经反应掉,使得大分子自由基缺乏与 AM 的有效碰撞,所以继续延长光照时间,接枝率变化不大。

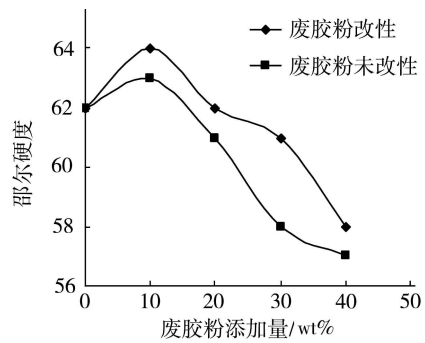
2.3 废胶粉的微观形貌分析

图 2 为改性前后废胶粉的扫描电镜图,可以看到废胶粉的表面状态发生了变化。改性前的废胶粉表面比较整齐、光滑,接枝后的废胶粉表面变得粗糙,附着物明显增多,表面的孔隙和凹槽增多,界面的“投锚效应”和“咬合效应”显著增加,界面结合性能提高;由于接枝后的废胶粉经过了反复的清洗,均聚物已被去除,所以表明在废胶粉表面发生了接枝反应。

界面结合能力较差,导致拉伸强度下降;当废胶粉添加量较低时,邵尔 A 硬度略有增加。当废胶粉经过表面改性后其表面与 NR 基体结合较好,且当改性废胶粉用量较低时,胶粒能均匀地分散在材料中,相当于形成许多物理交联点,力学性能提高;当改性废胶粉用量较多时,废胶粉的聚结以及粒子-粒子相互作用增大,废胶粉粒子与 NR 基体之间的相互作用和结合力变弱,导致力学性能下降^[11-14]。



(a) 拉伸强度



(b) 邵尔 A 硬度

图 3 废胶粉的添加量对复合材料力学性能的影响

Fig. 3 Effect of content of WRP on mechanical properties of composites

2.5 热氧老化对复合材料拉伸强度的影响

图 4 为 70℃ 下老化 72 h 后改性废胶粉添加量对复合材料拉伸强度的热老化性能的影响。

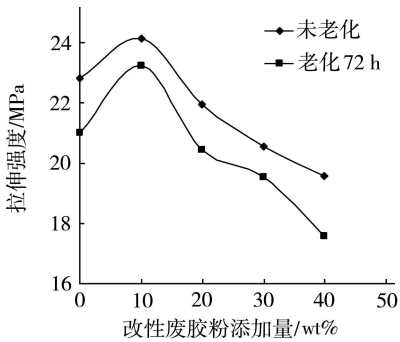


图 4 热老化对复合材料拉伸强度的影响

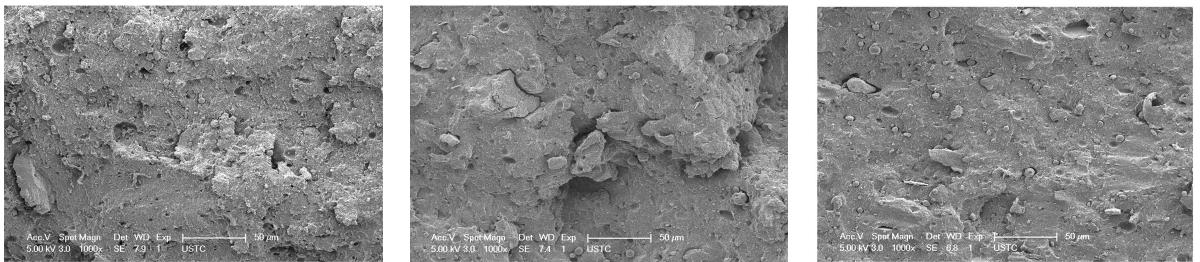
Fig. 4 Effect of thermal oxidative aging on tensile strength of composites

NR 分子链上存在 C=C 双键, 容易在热和氧作

用下生成自由基, 继而迅速进行氧化反应, 导致橡胶分子主链断裂, 老化降解则导致拉伸强度减小。从图 4 可以看出, 与 NR 硫化胶相比, 当改性废胶粉添加量为 10% 时的复合材料老化后的拉伸强度保持率有很大改善。这是由于分散在 NR 基体中的废胶粉减缓了氧在 NR 中的扩散, 降低了 NR 分子链受攻击的几率。废胶粉的表面具有较强的吸附性, 在老化过程中可以吸附部分自由基, 抑制链反应的继续进行^[15]。另外, 在橡胶基质-废胶粉体系中除了化学和微弱的物理作用外, 还有很强的共振作用。各种形式的作用使添加了改性废胶粉的复合材料具有较高的抗热氧老化性能。

2.6 复合材料拉伸断裂微观形貌分析

图 5 是 NR 和复合材料的拉伸断裂面的扫描电镜照片。



(a) NR

(b) 复合材料(未改性废胶粉 10%)

(c) 复合材料(改性废胶粉 10%)

图 5 NR 与复合材料拉伸断裂面的扫描电镜照片

Fig. 5 SEM morphology of fracture surface of nature rubber and composites

从图 5(b) 可看出, 添加未改性废胶粉时, 废胶粉与天然橡胶基体界面较清晰, 粘接性差, 断裂面有大量的废胶粉脱落时留下的空洞, WRP 和基体的分散性和相容性都不理想。当添加改性废胶粉时, 由图 5(c) 可见, 复合材料的断裂面分布着尺寸较小的凹坑, 断口不平伏, 废胶粉颗粒包埋在橡胶基体中, 呈现韧性断裂的形貌特征, 说明废胶粉经丙烯酰胺接枝改性后, 废胶粉在 NR 基体中分散比较均匀, 胶粒与基体结合紧密。说明本实验方法改善了复合材料的界

面结合及废胶粉在基体中的分散能力。

3 结论

(1) 在紫外光照射条件下, 丙烯酰胺单体能够以较高的接枝率接枝到废胶粉上, AM 用量为 8%, BP 用量为 5%, 光照时间 4 min, 废胶粉目数为 100 目时, 接枝率最大。

(2) 当改性废胶粉添加量为 10% 时, 复合材料的力学性能最优, 拉伸强度 24.15 MPa, 邵尔 A 硬度 64。

(3) 废胶粉对热、氧有较强的屏蔽作用, 使复合

材料老化后的拉伸强度保持率有较大改善。

(4) 拉伸断裂的 SEM 照片显示, 改性废胶粉在 NR 基体中分散比较均匀, 改善了胶粉粒子与 NR 的界面结合能力。

参考文献

[1] 邱清华, 贾德民. 废胶粉利用研究进展[J]. 橡胶工业, 1997, 44(1): 691-695

[2] 蒋涛, 邹国享, 程时远. 胶粉的活化改性及其在弹性体中的应用[J]. 弹性体, 2003, 13(2): 47-51

[3] 马斐, 夏峥嵘, 陈昌青, 等. 改性废旧胶粉的表征及在热塑性弹性体中的应用[J]. 高分子材料科学与工程, 2010, 26(6): 96-99

[4] 靳玲, 谢孝建, 李瑞海. 橡胶粉的表面接枝改性及其表征[J]. 合成橡胶工业, 2007, 30(4): 290-293

[5] 李俊, 刘成果, 陈庆民. 天然橡胶接枝改性研究进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2008, 24(3): 24-27

[6] Shanmugharai A M, Kim Jin Kuk, Ryu Sung Hun. Modification of rubber surface by UV surface grafting[J]. Applied Surface Science, 2006, 252: 5714-5722

[7] 于志强, 顾辉, 张志谦, 等. 紫外光辐照聚丙烯粉固相

接枝及其表征[J]. 材料科学与工艺, 2000, 8(1): 16-20

[8] 杨小波, 詹晓力, 陈丰秋. 丙烯酸固相接枝聚丙烯反应规律性研究[J]. 化学反应工程与工艺, 2003, 19(2): 103-107

[9] 张志谦, 王卓, 金政, 等. 聚丙烯粉紫外光接枝马来酸酐工艺参数对接枝率的影响[J]. 材料科学与工艺, 2002, 10(4): 379-381

[10] 邢晓东, 王晓工. 聚合物表面紫外光接枝技术及应用进展[J]. 化工进展, 2008, 27(1): 50-56

[11] 游长江, 李晓勇, 谢妮妮, 等. 丁苯橡胶/废胶粉弹性体合金的结构与性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2006, 22(3): 141-144

[12] 鲁萍, 孟彩云, 唐小强, 等. 冷冻-力化学改性胶粉制备 WRP/SBR 共混硫化胶研究[J]. 弹性体, 2010, 20(1): 57-60

[13] 林路, 古菊, 谢东, 等. 改性淀粉/丁苯橡胶复合材料的制备及性能研究[J]. 复合材料学报, 2010, 27(2): 16-23

[14] 张宁, 戴伟民, 许昆鹏, 等. 废旧轮胎胶粉/PP 共混材料的研究[J]. 中国塑料, 2008, 22(12): 88-91

[15] 杨瑞成, 马建忠, 陈奎, 等. 聚丙烯/蒙脱土复合材料的热氧老化性能[J]. 兰州理工大学学报, 2007, 33(3): 8-11

(编辑 李洪泉)



(上接第 62 页)

由正交试验结果回归得到表面粗糙度数学模型为

$$R_a = 2.959v_s^{-0.22365} v_x^{0.623163} n_w^{-0.52602} \quad (1)$$

由表 2 和公式(1)可知, 工件进给速率 v_x 对 R_a 是正效应, 而线锯速率 v_s 和工件转速 n_w 对其则是负效应, 这与单因素试验结果是一致的。从影响程度来看, 对 R_a 影响的主次是 $v_x > n_w > v_s$ 。

4 结论

(1) 切割 SiC 单晶时, 附加工件旋转运动, 切片表面质量改善明显, 划痕较少, 划痕深度较浅。

(2) 切片表面粗糙度随线锯速率增大、工件旋转速率的增大、工件进给速率减小而减小。随切片半径的减小而增大。相对线锯速率和切片半径, 工件转速和工件进给速率对粗糙度的影响更大。应在综合考虑效率和线锯损耗的基础上合理确定锯切参数, 尤其是工件进给速率。

(3) 随着线锯磨损, 工件与线锯组成的容屑空间减小, 磨粒失去原有良好切割性能, 线锯对工件表面的挤压和滑擦作用增加、摩擦力增大、切片表面粗糙度增大。

(4) 长弧区排屑困难引起切屑摩擦效应不容忽视。动态容屑空间不足会加剧介于线锯与工件之间的摩擦阻力, 使切片表面质量变差。

参考文献

[1] 李言, 王肖焯, 李淑娟. 大尺寸 SiC 单晶片的超硬磨料切割技术研究进展[J]. 工具技术, 2010, 44(7): 7-11

宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2012 年 第 3 期

[2] Hardin C W, Shih A J, Lemaster R L. Diamond wire machining of wood [J]. Forest Products Journal, 2004, 54(11): 50-55

[3] 高玉飞, 葛培琪, 李绍杰. 往复式电镀金刚石线锯切割单晶硅片特性研究[J]. 人工晶体学报, 2009, 38(2): 372-377

[4] 侯志坚, 葛培琪, 张进生, 等. 利用金刚石线锯切割硅晶体的实验研究[J]. 金刚石与磨料磨具工程, 2007(5): 14-16

[5] Clark W I, et al. Fixed abrasive diamond wire machining-part I: process monitoring and wire tension force [J]. International Journal of Machine Tools & Manufacture, 2003(43): 523-532

[6] 陈秀芳, 李娟, 马德营, 等. 金刚石线锯切割大直径 SiC 单晶[J]. 功能材料, 2005, 36(10): 1575-1577

[7] 高伟, 刘迎, 刘镇昌. 环形电镀金刚石线锯锯切工艺参数的正交试验研究[J]. 机械设计与制造, 2006(4): 91-92

[8] 孟剑峰, 韩云鹏, 葛培琪. 硬脆材料的环形电镀金刚石线锯加工实验研究[J]. 金刚石与磨料磨具工程, 2007(3): 56-59

[9] Hardin C W, Jun Qu, Shih A J. Fixed abrasive diamond wire saw slicing of single-crystal silicon carbide wafers [J]. Materials and Manufacturing Processes, 2004, 19(2): 355-367

[10] 肖强, 李言, 朱育权. SiC 单晶片 ELID 超精密磨削氧化膜特性研究[J]. 人工晶体学报, 2010, 39(4): 1055-1059

[11] Zhu Liqun, Kao Imin. Galerkin-based modal analysis on the vibration of wire-slurry system in wafer slicing using a wire saw [J]. Journal of Sound and Vibration, 2005, 283: 589-620

(编辑 任涛)