

环保型水切割胶粉对天然橡胶力学性能和动态性能的影响

卢娜, 王洪振, 辛振祥*

(青岛科技大学 高分子科学与工程学院 橡塑材料与工程教育部重点实验室, 青岛 266042)

摘要: 采用环保型水切割胶粉及力化学改性胶粉(MRP)与天然橡胶(NR)复合制备胶粉-NR 复合胶, 并探讨了胶粉用量对复合胶力学性能和动态性能的影响。通过红外和热失重分析确定了胶粉的主要成分为 NR 和丁苯橡胶(SBR), 且改性后胶粉大分子链结构未发生明显变化。通过橡胶加工分析仪研究了胶粉用量及改性对复合胶加工性能的影响。采用炭黑分散仪研究并观察了胶粉在 NR 中的分散情况。结果表明, 胶粉改性后与 NR 的相容性提高, 二者界面结合力增大, MRP-NR 复合胶加工性能改善。炭黑分散结果表明, 胶粉用量越多, 其分散性越差, 改性后胶粉的分散性提高, MRP-NR 复合胶的力学性能最优, 拉伸强度为 27.9 MPa。

关键词: 环保型水切割胶粉; 天然橡胶; 橡胶加工性能; 分散性; 拉伸强度

中图分类号: TQ332 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2018)03-0706-08

Effect of environmental and water cutting rubber powder on the mechanical and dynamic mechanical properties of rubber powder-natural rubber

LU Na, WANG Hongzhen, XIN Zhenxiang*

(Key Laboratory of Rubber-plastics, Ministry of Education, School of Polymer Science and Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract: Environmental and water cutting rubber powder (RP)-natural rubber (NR) composites and surfaces modification rubber powder (MRP)-NR composites were prepared. Effects of the content of RP and water cutting rubber powder(WRP) on the mechanical and dynamic mechanical properties of the composites were investigated. The infrared and thermogravimetric analysis show that the main rubber of the RP is NR and styrene-butadiene rubber (SBR). The structure of the main chain has no obvious change by modification, which was confirmed by thermogravimetric analysis. The processing property of MRP-NR composites was characterized by rubber process analyzer and the dispersion of rubber powder was characterized by a carbon black dispersing instrument. The results show that the compatibility of the MRP and NR has been improved and the processing property of MRP-NR composites is better than RP-NR composites. The dispersion of RP in NR gets worse with the increase content of RP, compared with the RP, MRP gets more separation and distribution in NR matrix, the tensile strength of MRP-NR composites is 27.9 MPa.

Keywords: environmental and water cutting rubber powder; natural rubber; rubber processing property; dispersion; tensile strength

我国是一个橡胶消耗大国, 据国际橡胶研究组织统计, 从 2002 年起我国生胶消耗量已超过美国, 连续多年位居世界首位。这也就意味着, 我国在成

为世界上最大的橡胶制品生产国及消费国的同时, 也将成为世界上最大的废橡胶产生国, 废旧橡胶的产生量居世界首位^[1-2]。同时, 我国也是一个橡胶

收稿日期: 2017-03-14; 录用日期: 2017-05-12; 网络出版时间: 2017-06-13 11:55

网络出版地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170613.001>

基金项目: 国家自然科学基金 (51273098/E0302)

通讯作者: 辛振祥, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为橡胶配方优化及高分子材料循环利用 E-mail: xzx@qust.edu.cn

引用格式: 卢娜, 王洪振, 辛振祥. 环保型水切割胶粉对天然橡胶力学性能和动态性能的影响[J]. 复合材料学报, 2018, 35(3): 706-713.

LU Na, WANG Hongzhen, XIN Zhenxiang. Effect of environmental and water cutting rubber powder on the mechanical and dynamic mechanical properties of rubber powder-natural rubber[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2018, 35(3): 706-713 (in Chinese).

资源相对缺乏的国家, 因此对废旧橡胶进行回收利用变得日趋重要。

对废旧橡胶进行无害化处置并资源化利用, 即通过将废橡胶粉碎制成胶粉, 然后直接使用或与其他材料掺混使用, 被认为是回收利用的最佳途径。但是废旧橡胶又如同其他填料一样, 表面呈惰性^[3], 它是一种由橡胶、炭黑、软化剂及硫化促进剂等组成的含交联结构的材料^[4]。由于表面性质不同, 它与橡胶或塑料基体之间相容性较差。直接掺用在橡胶或塑料中, 两相间的界面难以形成较好的结合, 并且难以在基质中均匀分散。因此, 废胶粉利用的关键技术是对其进行表面改性, 通过改性可以改善废胶粉表面的物理化学特性, 增强其与聚合物基体的相容性^[5], 提高其在有机基质中的分散性, 从而提高材料的物理机械性能。为了获得高亲和性、高表面活性硫化胶粉的改性技术及装备技术, 国内外学者采用不同的方法对废旧轮胎胶粉的改性做了大量的研究工作, 其中包括接枝改性、气-固反应改性、卤化改性、辐射改性等^[6-15]。胶粉的改性研究进一步拓宽胶粉的应用领域, 增加胶粉利用率, 在一定程度上缓解我国天然橡胶(NR)短缺和石油资源匮乏的难题, 而且不会对环境造成二次污染, 既适应可持续发展的要求, 也可带来客观的经济效益。

胶粉-NR 复合胶的开发是胶粉应用的重要领域。根据国家质检总局、国家标准化管理委员会发布的《复合橡胶通用技术规范》中复合橡胶中生胶含量不超过 88% 的规定, 利用胶粉的多组分特性, 将其作为炭黑等填料的携带体, 通过一定的加工方式, 开发系列复合橡胶, 满足不同制品(轮胎、胶鞋、胶带等)行业对胶料性能的要求。本研究主要探讨了环保型水切割胶粉-NR 复合胶的制备以及胶粉对复合胶力学性能和动态性能的影响, 以期获取最优化的复合胶制备工艺以及胶粉对复合胶性能的影响规律, 为进一步探索高性能填料(白炭黑、

石墨烯等)在复合胶中的应用提供一定的思路, 同时, 考虑到生产成本及企业规模化生产的需求, 本研究中胶粉改性方法选用生产成本低、设备简单、操作方便的力化学改性方法。

1 实验材料及方法

1.1 试剂与仪器

天然橡胶(NR): 5# 标胶, 云南勐腊剑锋天然橡胶有限公司; 380 μm 水切割胶粉(WRP): 东莞市凌志鞋材有限公司; 石蜡油, 河北衡水圣康化工有限公司; ZnO、硬脂酸(SA)、防老剂 4010、促进剂 D、促进剂 DM、硫黄(S), 均为市售。

开炼机, X(S) K-160, 上海双翼橡塑机械有限公司; 密炼机, FN101-1A, 山东科创电气科技; 门尼黏度仪, MZ-4016B, 江苏明珠试验机械有限公司; 硫化仪, 高铁检测仪器有限公司; 平板硫化机, HS-1007-RTMO, 佳鑫电子设备科技有限公司; 电子拉力机, AT-7000S, 台湾高铁科技有限公司; 硬度计, LX-A, 上海六菱仪器厂; 橡胶回弹试验机, MZ-4065, 江苏明珠试验机械有限公司; DIN 磨耗机, GT-7012-D, 高铁检测仪器有限公司; 炭黑分散仪, 美国 Alpha 公司; 橡胶加工分析仪, RPA2000, 美国 Alpha 公司; 热失重分析仪, TG209F1, 德国布鲁克公司; 傅里叶变换红外光谱仪, VERTEX70, 德国布鲁克公司。

1.2 实验过程

1.2.1 基本配方

胶粉活化改性配方如表 1 所示, 复合胶配方如表 2 所示。

表 1 改性胶粉(MRP)基本配方

Table 1 Formula of the modified rubber powder (MRP)		
	5#	6#
WRP/wt%	100	100
Aromatic oil/wt%	0	5.0
Acclerator DM/wt%	0	0.5

Note: WRP—Water cutting rubber powder.

表 2 胶粉-天然橡胶复合胶基本组成

Table 2 Formula of the rubber powder (RP)-NR composites

	0#	1#	2#	3#	4#	5#	6#
NR/wt%	100	100	100	100	100	100	100
RP/wt%	0	3.0	13.0	23.0	33.0	0	0
MRP/wt%	0	0	0	0	0	33.0	33.0
ZnO/wt%	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
SA/wt%	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
Antioxidant 4010NA/wt%	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
Acclerator D/wt%	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
Acclerator DM/wt%	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
S/wt%	2	2	2	2	2	2	2

Note: MRP—Modification rubber powder.

1.2.2 实验方法

胶粉改性采用力化学改性方法, 改性剂、软化剂与胶粉一起加入转矩流变仪中搅拌, 150℃改性 15 min, 空白样为胶粉单独加入转矩流变仪中, 150℃改性 15 min。

复合胶制备采用两段法: 首先, NR、胶粉, 防 4010NA、促进剂 D、促进剂 DM, ZnO、SA 分三次加入密炼机中, 90℃混炼 6~7 min; 其次, 一段混炼胶和 S 一并加入密炼机, 70℃混炼 3 min; 最后, 二段混炼胶在开炼机上出片。

硫化胶制备采用平板硫化机, 150℃×理论正硫化时间(T_{90})。硫化胶片停放 24 h 后可进行测试。

1.2.3 测试方法

门尼黏度测试(ML100℃(1+4)): 按照 GB/T 1232.1—2000^[16], 用门尼黏度仪进行测试, 测试温度为 100℃, 预热 1 min, 测试 4 min。

硫化曲线测试: 采用无转子硫化仪进行测试, 温度设定为 150℃, 下模腔以 $\pm 0.5^\circ$ 的幅度不停摆动, 扭矩平衡之后可得到最大扭矩值(M_H)、最大扭矩值(M_L)和焦烧时间(T_{10} 和 T_{90})。

力学性能测试: 按照 GB/T 528—2009^[17], 用电子拉力机进行测试, 试样形状为哑铃型, 拉升速率为 500 mm/min, 测试温度为室温。

TGA 测试: 按照 GB/T 14837—1993^[18] 设定测试条件(即: 在 N_2 氛围中, 以 10℃/min 的速率将炉温升至 300℃, 并在 300℃恒定 10 min, 以 20℃/min 的速率将炉温升至 550℃, 并恒定 15 min, 以 20℃/min 的速率将炉温降至 300℃左右, 关闭 N_2 , 通入空气, 以 20℃/min 的速率将炉温升至 650℃并恒定 15 min, 关闭加热炉, 把气体换成纯 N_2 流, 关掉记录仪)。

橡胶动态性能分析: RPA2000, 温度为 100℃, 转动角度为 0.7%, 频率扫描范围为 0.1~30 Hz; 应变扫描范围为 0.20%~100%。

2 结果与讨论

2.1 水切割胶粉的表征

2.1.1 橡胶烃组分

实验中使用的胶粉为 380 μm 环保型水切割胶粉, 其来源为环保型的废轮胎。图 1 为该环保型胶粉的红外图谱。可知, 在 2 952 cm^{-1} 、2 919 cm^{-1} 、2 846 cm^{-1} 处为饱和碳氢键(C—H 键)的伸缩振动

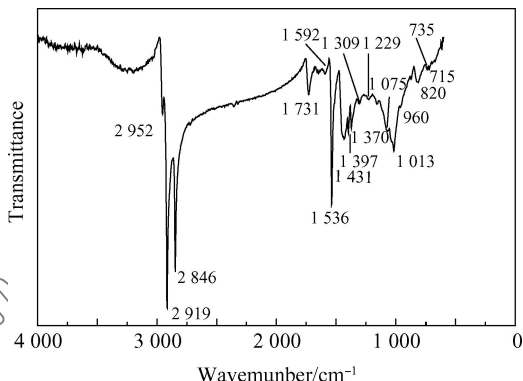


图 1 胶粉的红外图谱

Fig. 1 FT-IR of rubber powder

吸收峰; 1 431 cm^{-1} 和 1 370 cm^{-1} 处为甲基 C—H 键弯曲振动吸收峰; 960 cm^{-1} 处为丁二烯单元反式取代 C—H 键面外弯曲振动吸收峰; 820 cm^{-1} 处为异戊二烯单元顺式取代 C—H 键面外弯曲振动吸收峰; 735 cm^{-1} 和 715 cm^{-1} 处为苯乙烯单元取代苯环 C—H 键弯曲振动吸收峰。因此, 综合上述特征谱带可知, 环保型水切割胶粉中的主要橡胶烃成分为 NR 和丁苯橡胶。

2.1.2 胶粉的热稳定性

胶粉与再生助剂改性胶粉的热失重曲线如图 2 所示。由图 2(b)和图 2(c)可知, 改性前后胶粉的基本组分相同, 其中低温段($\leq 300^\circ C$)为小分子油品等, $>300^\circ C$ 且 $\leq 550^\circ C$ 降解的主要成分为橡胶烃, $>550^\circ C$ 即为炭黑的燃烧, 最后剩余的部分即为灰分。另外, 从图 2(a)中还可以看出, 改性胶粉在低温段的失重值略大于胶粉的失重值, 分析原因可知, 改性胶粉中加入软化剂石蜡油, 可在 300℃以下发生分子链的断裂或降解, 使其失重增加。同时, 由于胶粉主链结构的碳碳键(C—C 键)键能较高, 主链结构的破坏发生在较高的温度区间, 即在 300~550℃; 300℃以下, 主链结构保持完整, 但胶粉表面交联网络中的硫硫键(S—S 键)可能发生部分断裂, 形成小分子碎片, 这些低分子量的链结构在较低温度下继续降解, 失重增加, 另一方面, 实现了胶粉的表面改性, 使其表面塑性增加, 且胶粉改性前后大分子主链的 C—C 键结构未发生较大变化^[3]。

根据热失重结果分析得到胶粉与改性胶粉的基本组成及各组分含量, 如表 3 所示。可知, 由于表面交联网络断裂, 胶粉改性后橡胶烃含量减少, 炭黑组分含量增加。

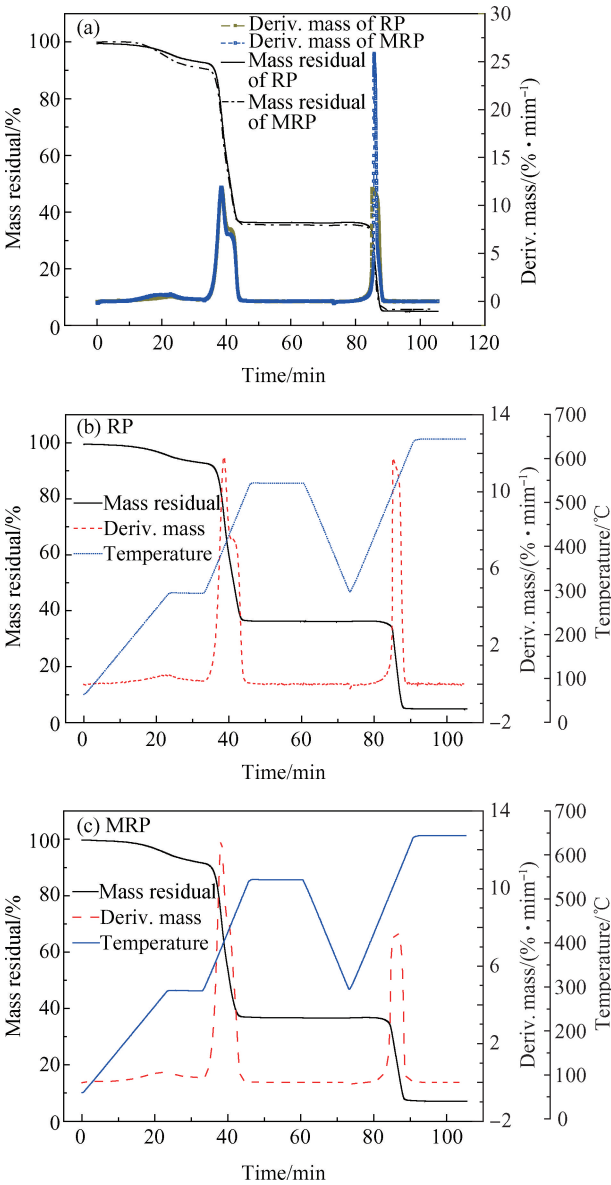


图2 胶粉与改性胶粉的热失重曲线

Fig. 2 TGA curves of rubber powder(RP) and modified rubber powder(MRP)

2.2 混炼胶门尼黏度及硫化特性

胶粉是一种交联结构的弹性材料,可作为一种弹性填料应用于橡胶中,而且,胶粉本身还有炭黑

表3 硫化橡胶粉各组分含量
Table 3 Composition of GTR

	RP	MRP
Volatile, oil content/wt%	9.50	10.51
Rubber content/wt%	53.43	51.02
Carbon black content/wt%	29.12	32.42
Ash content/wt%	7.94	6.05

等填料,可起到补强的作用。因此,胶粉加入后,复合胶的门尼黏度增大,如表4所示,随胶粉用量增加,门尼黏度增加。

表4中,不同于1[#]~4[#]使用的胶粉,5[#]使用的是在不加入再生助剂的情况下由转矩流变仪中150℃作用15 min后制得的改性胶粉,6[#]使用的是在加入再生助剂的同时150℃改性得到的表面改性胶粉。胶粉的改性使其表面三维网络结构被破坏,形成与生胶结构类似的黏性分子结构,弹性粒子尺寸减小,因此相同用量的改性胶粉也使复合胶门尼黏度下降。胶粉改性前后表面结构变化如图3所示。

促进剂DM化学结构如图4所示。在高温和外力作用下,促进剂DM中的S—S键断裂,产生含硫自由基,该自由基与胶粉表面交联网络断键产生的大分子自由基结合,阻止大分子自由基之间的重新结合,并能有效抑制大分子自由基与空气中的氧结合发生氧化反应,从而提高胶粉表面改性效率。另外,由于石蜡油的物理彭润作用,交联网络中分子链间的相互作用力减弱,断键所需能量降低,因此,相同改性条件下,添加石蜡油和促进剂DM,可以有效提高胶粉表面改性程度。由表4可知,由于6[#]复合胶中使用的改性胶粉的改性程度大于5[#]使用的改性胶粉,因此其表面产生更多的黏性结构,复合胶的门尼黏度也进一步下降。

复合胶中加入的硫化体系是以NR为基准配制的,因此,未改性胶粉的用量对复合胶的交联密度(M_H-M_L)、 T_{10} 及 T_{90} 基本没有影响。而改性胶粉由于表面交联结构破坏,S—S键断裂,形成含硫的自由基,可与橡胶大分子链产生的自由基结合,使

表4 RP-NR和MRP-NR复合胶的门尼黏度及硫化特性

Table 4 Money viscosity and vulcanization of RP-NR and MRP-NR composites

	0 [#]	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]
Moony viscosity ML100℃(1+4)	40.1	43.6	45.0	49.0	50.2	47.3	45.1
Highest torque M_H /(dN·m)	18.65	18.98	19.03	19.68	18.21	17.91	17.12
Lowest torque M_L /(dN·m)	2.73	2.87	3.35	3.54	2.68	2.85	3.07
Crosslinked density (M_H-M_L)/(dN·m)	16.12	16.10	15.67	16.13	15.53	15.05	14.05
Scorch time T_{10} /s	108	111	111	109	136	97	93
Optimum cure time T_{90} /s	392	382	389	400	412	378	371

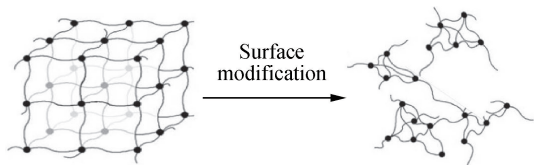


图 3 改性胶粉表面网络结构变化示意图

Fig. 3 Structure change on the surface of the rubber powder

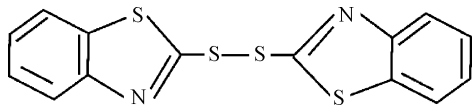


图 4 促进剂 DM 的结构简式

Fig. 4 Structural formula of accelerator DM

复合胶体系中总的硫黄浓度增加,因此 T_{10} 和 T_{90} 缩短,复合胶的 T_{10} 和 T_{90} 数值如表4所示。

2.3 混炼胶加工性能

2.3.1 胶粉-NR 复合胶的频率扫描

胶粉作为一种弹性填料应用于橡胶基体中,制得的复合胶的储能模量(G')、损耗模量(G'')和损耗因子($\tan\delta$)随频率的变化分别如图5所示。

由图5(a)和图5(b)可知, G' 和 G'' 随频率的增加而增加, G' 在频率扫描范围内一直呈现上升的趋势,而 G'' 在频率约7 Hz左右时呈现平坦区;同一频率下,胶粉用量增加, G' 和 G'' 增大,而频率及胶粉用量相同时,改性胶粉的 G' 和 G'' 相对较小,这主要是由于改性胶粉表面交联结构破坏,表现出与生胶类似的黏弹性,且改性胶粉仅限于表面交联键断裂,内部仍为弹性的结构,因此其 G' 和 G'' 介于23wt%与33wt%未改性胶粉填充量之间。

由图5(c)可知, $\tan\delta$ 随频率的增加而减小,且胶粉用量及改性与否对 $\tan\delta$ 的影响不大。

2.3.2 胶粉-NR 复合胶的应变扫描

胶粉是一种弹性填料,其补强机制类似于炭黑补强橡胶体系,是一种非线性黏弹性材料,因此胶粉-NR 复合胶的动态性能对动态应变振幅具有很强的依赖性。图6为复合胶 G' 、 G'' 及 $\tan\delta$ 随应变的变化规律。由图6(a)可以看出,在低应变下,胶粉加入使复合胶的 G' 略有增加,而后 G' 随着应变的增加明显降低。分析原因可知,胶粉本身的性质有利于模量的增加,且胶粉加入后形成聚集体网络,使 G' 增加,随着应变增大,胶粉形成的聚集体网络逐渐被打破,从而导致 G' 减小。另外,由于改性胶粉表面S—S键断裂,弹性颗粒的有效体积减小,且表面交联结构的破坏产生的分子链之间的

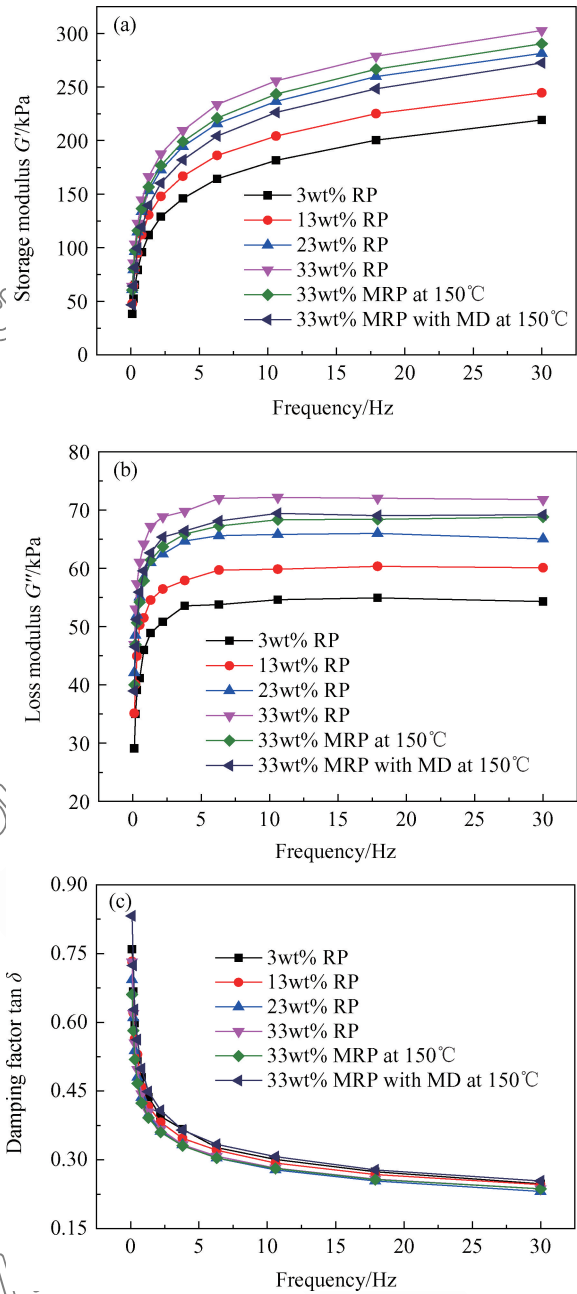


图 5 胶粉-NR 复合胶动态性能对频率的依赖性

Fig. 5 Dependence of dynamic properties on the frequency of RP-NR

缠结与解缠结导致了复合胶 G' 进一步降低,因此,相同用量的胶粉及改性胶粉填充的复合胶在同一应变下,后者 G' 小于前者。

由图6(b)可知, G'' 是复合胶产生不可逆形变消耗的能量,主要用于胶粉填料网络的打破与重建。复合胶 G'' 随应变的增大而减小,但变化幅度较小,且下降斜率为非线性,这是由于胶粉所形成的网络化程度较小,且不同应变作用下,胶粉填料网络打破与重建的速率不同。

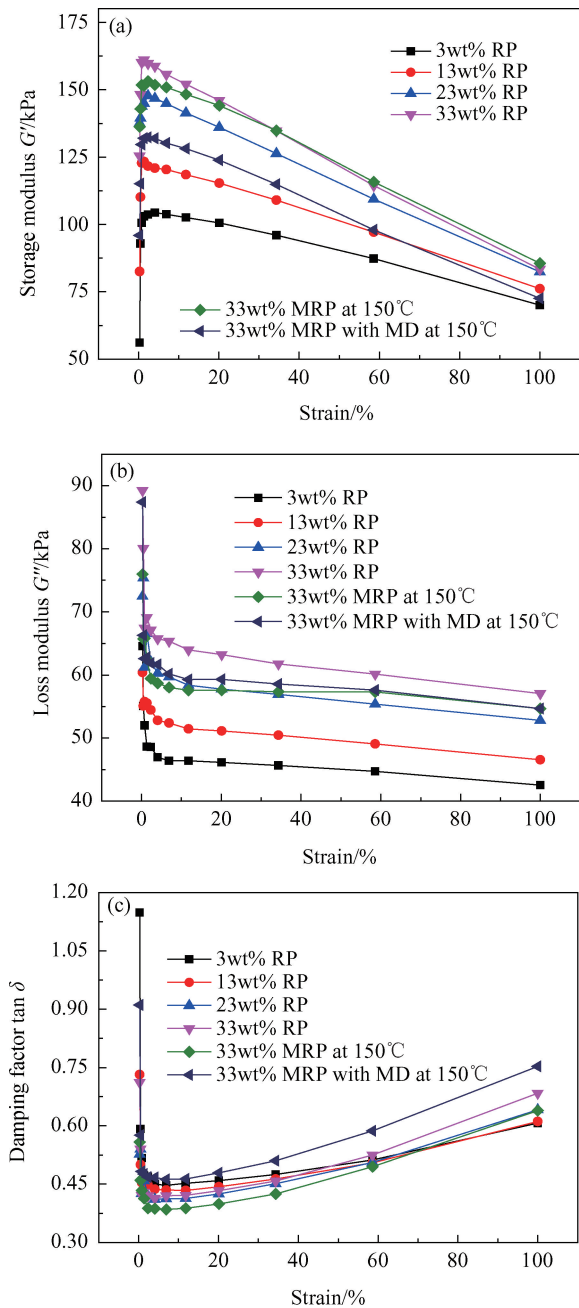


图6 胶粉-NR复合胶动态性能对应变的依赖性

Fig.6 Dependence of dynamic properties on the strain of RP-NR

表5 胶粉-NR复合胶的力学性能

Table 5 Mechanical properties of the RP-NR composites

	0 [#]	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]
Tensile strength/MPa	29.7±0.06	28.4±0.09	28.0±0.11	25.1±0.15	21.7±0.13	24.4±0.07	27.9±0.12
Elongation at break/%	765±2.53	647±1.07	748±1.13	733±2.78	672±1.65	651±2.09	711±3.01
Modulus at 100% elongation/MPa	1.0±0.07	0.8±0.02	0.9±0.01	0.9±0.05	0.9±0.01	0.8±0.02	1.0±0.03
Modulus at 300% elongation/MPa	2.3±0.04	1.9±0.02	2.3±0.09	2.0±0.07	3.1±0.11	2.6±0.10	3.0±0.05
Tear strength/(kN·m ⁻¹)	43.6±0.06	39.4±0.01	40.0±0.05	42.7±0.03	41.8±0.07	41.9±0.05	45.5±0.09
Hardness (shore A)/(°)	40±0.07	41±0.05	43±0.09	44±0.06	45±0.10	41±0.08	43±0.08
Resilience/%	66±0.14	65±0.10	61±0.09	58±0.07	50±0.11	64±0.13	65±0.06
DIN abrasion resistance/cm ³	0.202±0.007	0.192±0.009	0.207±0.001	0.205±0.003	0.224±0.007	0.326±0.011	0.352±0.009

图6(c)中 $\tan \delta$ 是 G'' 与 G' 的比值, 在低应变下, 胶粉加入使复合胶 $\tan \delta$ 略有降低, 而后随着应变增加, $\tan \delta$ 明显增加。在低应变下, 能量损失减小, $\tan \delta$ 下降。当应力增大到一定程度时, 填料网络被破坏, 同时链段之间的弹性形变不能满足较大应变的要求, 发生橡胶分子链之间的滑移, 橡胶与橡胶、橡胶与填料及填料与填料之间的摩擦迅速增大, 能量损耗增大, 因此, 损耗因子较大, 且随着应变的增加而迅速增大。

2.4 胶粉-NR 复合胶的力学性能

复合胶的物理性能如表5所示。作为一种弹性颗粒, 胶粉同其他填料一样, 表面呈惰性。由于表面性质不同, 它与橡胶基体之间相容性较差。直接掺在橡胶中, 两相间的界面难以形成较好的结合, 并且难以在基质中均匀分散。因此, 随胶粉用量增加, 复合胶的拉伸强度下降。但同时, 这种弹性填料也使复合胶的硬度增加, 弹性变差。

废胶粉回收利用的关键技术是对其进行表面改性, 通过改性可以改善废胶粉表面的物理化学特性, 增强其与聚合物基体的相容性, 提高其在有机基质中的分散性, 从而提高材料的力学性能。改性胶粉表面交联结构被破坏, 在胶粉表面增加了活性基团提高其与橡胶基体的结合紧密性。同时, 改性胶粉内部含有弹性的橡胶颗粒, 而表面交联网络打断, 形成具有一定黏性的分子链段, 内外结构相结合, 类似于“核-壳结构”。改性胶粉粒子的这种特殊结构使复合胶的综合性能更优异。此外改性胶粉表面具有较多的孔洞, 呈比较疏松的状态, 比表面积较大, 有利于与其他橡胶材料的结合, 同时, 橡胶基体或其他填料也会进入活化胶粉的孔洞, 进一步增强改性胶粉与橡胶基体之间的结合力。复合胶拉伸强度等性能改善, 拉伸强度达到 27.9 MPa。

2.5 胶粉分散性

表6是胶粉在NR橡胶基体中的分散情况。其

中 X 值代表分散等级，分散等级越大，分散性越好。White area 为白区面积，其数值越大，分散性越差。Dispersion 为分散度，分散度越高，表明胶粉在 NR 基体中的分散性越好。由表中数据可知，未改性胶粉用量越大，胶粉的分散性越差，而相同用量下改性胶粉的分散性提高(5[#]和 6[#]的分散性优于 4[#])。

图 7 为胶粉及改性胶粉在 NR 中的分散图。其结果与复合胶的力学性能相对应。这也进一步说明改性胶粉表面结构的变化增加了其与基体橡胶之间的相容性，如图 8 所示，改性胶粉与 NR 基体两相间的界面结合力增加，提高了胶粉在 NR 中的分散性。

表 6 胶粉在胶粉-NR 复合胶中的分散性
Table 6 Dispersion of rubber powder in the rubber powder-NR composites

	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]
X value	4.83	1.19	1.19	1.00	1.17	1.23
White area/%	2.32	8.70	12.13	19.99	10.67	9.55
Dispersion/%	93.03	80.46	75.13	52.08	65.33	76.16

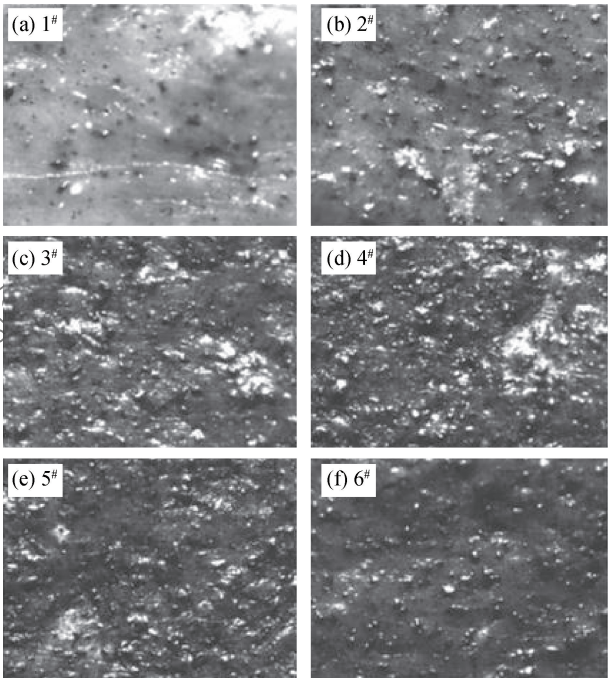


图 7 胶粉及改性胶粉在胶粉-NR 复合胶中分散的形貌
Fig.7 Dispersion of rubber powder in the RP-NR composites

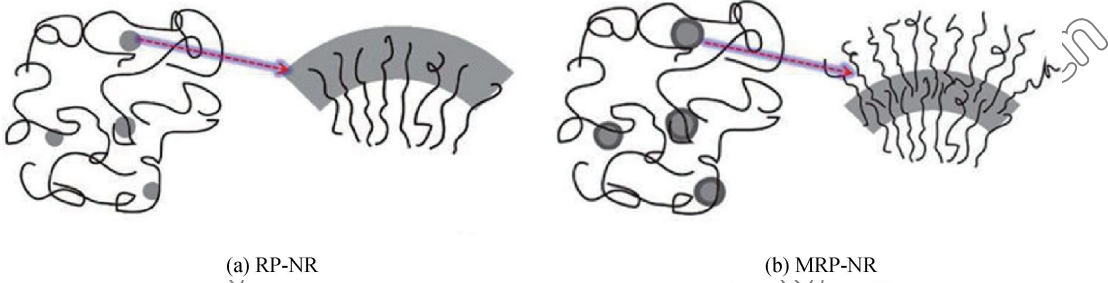


图 8 胶粉及改性胶粉与橡胶基体的界面结合示意图
Fig.8 Interface of the rubber powder and the natural rubber

3 结 论

胶粉作为橡胶、炭黑等填料的复合材料，是一种宝贵的橡胶资源，胶粉-天然橡胶(NR)复合胶开发，不仅有效解决了废橡胶回收利用的问题，且其工艺简单，具有可操作性，产品成本较低，可带来一定的经济效益。胶粉、改性胶粉的应用可制备不同性能等级的胶粉-NR 复合胶，以满足不同产品需求。

(1) 复合胶门尼黏度增大；胶粉用量相同时，改性胶粉-NR 复合胶的门尼黏度较低。

(2) 未改性胶粉对复合胶交联密度 ($M_H - M_L$)、焦烧时间 T_{10} 及正硫化时间 T_{90} 的影响较小。而改性胶粉使复合胶 T_{10} 、 T_{90} 缩短，复合胶的焦烧

安全性提高且硫化时间缩短、硫化效率提高。
(3) 复合胶储能模量 G' 和损耗模量 G'' 随频率的增加而增加，损耗因子 $\tan\delta$ 随频率的增加而减小，33wt%改性胶粉-NR 复合胶的 G' 和 G'' 介于 23wt%与 33wt%未改性胶粉填充量之间。
(4) 低应变下，复合胶的 G' 增加， $\tan\delta$ 降低；高应变下， G' 随应变增加而降低， $\tan\delta$ 增大；复合胶 G'' 随应变的增大而减小，但变化幅度较小。
(5) 胶粉用量增加，复合胶的拉伸强度下降，硬度增加，弹性变差，改性胶粉-NR 复合胶的力学性能改善，拉伸强度达到 27.9 MPa。
(6) 未改性胶粉用量越大，胶粉的分散性越差，胶粉改性后在 NR 基体中的分散性得到明显改善。

参考文献:

- [1] 李岩,张勇,张隐西.废橡胶的国内外利用研究现状[J].合成橡胶工业,2003,26(1):59-61.
LI Y, ZHANG Y, ZHANG Y X. Status on utilization of waste rubber[J]. China Synthetic Rubber Industry, 2003, 26(1): 59-61 (in Chinese).
- [2] DEBAPRIYA D, DEBASISH D, SINGHARROY G M. Reclaiming of ground rubber tire by a novel reclaiming agent I: Virgin natural rubber/reclaimed GRT vulcanizates [J]. Polymer Engineering & Science, 2007, 47(7): 1099-1100.
- [3] 卢娜,辛振祥.废轮胎胶粉的应用研究[J].世界橡胶工业,2015,42(11):9-13.
LU N, XIN Z X. The application research of waste tire rubber powder[J]. World Rubber Industry, 2015, 42(11): 9-13 (in Chinese).
- [4] 岳现杰,许冠英.废旧轮胎回收利用现状及污染防治对策研究[J].工业安全与环保,2010,36(1):37-39.
YUE X J, XU G Y. Research on the recovery and utilization status of scrap and used tyres and its pollution control countermeasures[J]. Industrial Safety and Environmental Protection, 2010, 36(1): 37-39 (in Chinese).
- [5] MCINNIS E L, BAUMAN B D, SCHARFF R P, et al. Higher modulus compositions incorporating particulate rubber: US, Patent5506283[P]. 1998-04-15.
- [6] COLOM X, CANAVATE X, CASAS P, et al. Nanocomposites with unique properties and applications in medicine and industry: Carrillo new routes to recycle scrap tyres[M]. Croatia Rijeka: Published by In Tech, 2011.
- [7] LEE S H, HWANG S H, KONTOPOULOU M, et al. The effect of physical treatments of waste rubber powder on the mechanical properties of the revulcanizate[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2009, 112(5): 3048-3056.
- [8] 陈玉坤,贾德民,郭宝春,等. CTC-IPN 型原位改性废橡胶粉技术应用研究[J].弹性体,2008,18(2):5-11.
CHEN Y K, JIA D M, GUO B C, et al. Technology of CTC-IPN modified scrap rubber powder[J]. Elastomers, 2008, 18(2): 5-11 (in Chinese).
- [9] YEHIA A A, MULL M A, ISMAIL M N, et al. Effect of chemically modified waste rubber powder as a filler in natural rubber vulcanizates[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2004, 93(1): 30-36.
- [10] ZHANG X X, LU C H, LIANG M, et al. Preparation of rubber composites from ground tire rubber reinforced with waste-tire fiber through mechanical milling[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2007, 103(6): 4087-4094.
- [11] HU M H, ZHAO S H, LI C H, et al. The influence of different Tween surfactants on biodesulfurization of ground tire rubber by *Sphingomonas* sp. [J]. Polymer Degradation and Stability, 2014, 107: 91-97.
- [12] KIM J K. Utilization of recycled crumb rubber as a compounding tool[J]. International Polymer Processing, 1998, 13(4): 358-364.
- [13] SMITH F G, DANIELS E J. Testing and evaluating commercial applications of new surface-treated rubber technology utilizing waste tires[J]. Resources, Conservation and Recycling, 1995, 15(2): 133-144.
- [14] YAGNESWARAN S, STORER W J, TOMAR N, et al. Surface-grafting of ground rubber tire by poly acrylic acid via self-initiated free radical polymerization and composites with epoxy thereof [J]. Polymer Composites, 2013, 34(5): 769-777.
- [15] FAN P, LU C H. Grafting of hyperbranched poly(amidoamine) onto waste tire rubber powder and its potential application as the curing agent for epoxy resin[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2012, 23(1): 48-56.
- [16] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. 未硫化橡胶用圆盘剪切粘度计进行测定 第1部分: 门尼粘度的测定: GB/T 1232.1—2000[S]. 北京: 中国标准出版社, 2000.
General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China. Rubber, unvulcanized: Determinations using a Shearing-disc viscometer-Part 1: Determination of mooney viscosity: GB/T 1232.1—2000[S]. Beijing: China Standards Press, 2000 (in Chinese).
- [17] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. 硫化橡胶或热塑性橡胶拉伸应力应变性能测定 门尼粘度的测定: GB/T 528—2009[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.
General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China. Rubber, vulcanized or thermoplastic determination of tensile stress-strain properties: GB/T 528—2009 [S]. Beijing: China Standards Press, 2009 (in Chinese).
- [18] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. 橡胶及橡胶制品组分含量的测定 热重分析法: GB/T 14837—1993[S]. 北京: 中国标准出版社, 1993.
General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China. Rubber and rubber products: Determination of composition by thermogravimetry: GB/T 14837—1993 [S]. Beijing: China Standards Press, 1993 (in Chinese).