

不同类型促进剂对废胶粉/乙烯-1-辛烯共聚物弹性体性能的影响

陶国良 徐 蕙 夏艳平 曹 峥 耿浩然

(常州大学材料科学与工程学院,常州 213164)

摘 要 研究了不同类型促进剂 2-硫醇基苯并噻唑(M)、六次甲基四胺(H)、N-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺(CZ)和四甲基秋兰姆二硫化物(TMTD)及其含量对废胶粉/乙烯-1-辛烯共聚物(POE)弹性体交联密度、拉伸强度、断面形貌及动态流变的影响。结果表明:促进剂含量增加,弹性体交联密度不断上升,拉伸强度先增大后减小,CZ 含量为 1.2%(wt,质量分数,下同)时拉伸强度达到最大,为 10.6MPa。随角频率(ω)增大,所有弹性体复数黏度(η^*)、储能模量(G')和损耗模量(G'')都增大,损耗因子($\tan\delta$)先增大后减小;含 1.2% CZ 的弹性体 $\tan\delta$ 最小,内耗小,使用寿命长。

关键词 促进剂,废胶粉,乙烯-1-辛烯共聚物,拉伸强度,动态流变

Influence of different type promoter on property of waste rubber powder/POE elastomer

Tao Guoliang Xu Hui Xia Yanping Cao Zheng Geng Haoran

(Material Science and Engineering Institute,Changzhou University,Changzhou 213164)

Abstract The effect of the different type(CZ, M, TMTD and H) and content of promoters on the crossing density,tensile strength,SEM and dynamic rheology of waste rubber powder/ethylene-1-octene copolymer (POE) elastomer were investigated.The possible mechanism of promoter CZ accelerating crosslinking reaction was analyzed. The result showed that with promoter content increased,the crossing density increased constantly,while the tensile strength increased firstly,then decreased gradually.The maximum of elastomer tensile strength appeared in 1.2% CZ were 10.6MPa.With ω increased, η^* , G' and G'' of all elastomers increased,while $\tan\delta$ increased firstly,then decreased gradually. $\tan\delta$ of elastomer with 1.2% CZ was the minimum,the internal friction was less,service life was longer.

Key words promoter,waste rubber powder,ethylene-1-octene copolymer,tensile strength,dynamic rheology

废胶粉(WRP)制备弹性体^[1-2]既能节约资源,又能保护环境,意义重大。乙烯-1-辛烯共聚物(POE)^[3]加工性能优异,有利于制备胶粉基弹性体。由于废胶粉本身已交联,将其直接加入热塑性树脂中会导致两相界面相容性差,弹性体力学性能差,因此需要添加助剂改善。汪志勇等^[4]研究发现,加入 1.0 份硫磺时聚乙烯/废天然橡胶(60/40,质量比,下同)的拉伸强度达 9.3MPa。李岩等^[5]研究发现,添加 0.5 份过氧化二异丙苯,废胶粉/高密度聚乙烯(HDPE)/POE(50/25/25)弹性体的拉伸强度达 8.0MPa。胶粉含量增大,弹性体力学性能下降明

显,因此制备胶粉含量高、拉伸强度大且寿命好的弹性体就显得尤为重要。

本实验利用双螺杆挤出机制备了废胶粉/POE 弹性体,其中聚丙烯接枝马来酸酐(PP-g-MAH)作为增容剂且废胶粉填充量高达 70%,主要研究了不同类型促进剂(2-硫醇基苯并噻唑 M、六次甲基四胺 H、N-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺 CZ 和四甲基秋兰姆二硫化物 TMTD)及其含量对弹性体交联密度、拉伸强度、断面形貌以及动态流变的影响,研究发现促进剂的共硫化作用使胶粉与树脂之间形成均匀完善的交联网络结构,弹性体性能得到改善。

1 实验部分

1.1 主要原料与仪器

废胶粉(WRP, 60 目), 南通回力橡胶有限公司; 乙烯-1-辛烯共聚物(POE, Engage8402), 美国 DOW 化学公司; 氧化锌(ZnO)、硬脂酸、硫磺, 均为分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; 2-硫醇基苯并噻唑(M), 上海威方化工有限公司; 六次甲基四胺(H, 分析纯)、N-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺(CZ)、四甲基秋兰姆二硫化物(TMTD), 浙江格雷化学有限公司; 聚丙烯接枝马来酸酐(PP-g-MAH, 接枝率为 1.0%), 自制。

双螺杆挤出机(SHJ-30 型), 南京杰恩特机电有限公司; 高速混合机(101-2 型), 辽宁阜新轻工设备有限公司; 平板硫化机(XLB-D 350×350×2 型), 常州市第一橡胶机械厂产品; 电子万能试验机(WDT-5 型), 深圳市凯强机械有限公司产品; 扫描电子显微镜(SEM, JSM-6063LA 型), 日本三洋公司; 旋转式流变仪(MCR301 型), 德国安东帕公司。

1.2 废胶粉/POE 弹性体的制备

首先称取 350g 废胶粉、1.4g 硬脂酸、8.75g ZnO、4.2g 硫磺作为基体, 然后每组分别加入不同类型的促进剂(CZ、M、TMTD 和 H), 含量变化为 0、0.4%、0.8%、1.2%、1.6% 和 2.0% (促进剂质量占废胶粉质量的百分比, 下同), 并在高混机内充分混匀, 然后称取 100g POE 以及 50g PP-g-MAH, 再次混匀。将混匀后的物料通过双螺杆挤出机挤出造粒, 挤出机各段温度分别为 160、170、170、180、180、180 和 180℃, 将挤出的粒料置于 70℃ 下干燥 3h, 在 190℃、10MPa 条件下于平板硫化机中热压成型。

1.3 测试与表征

采用溶胀法测量对试样的交联密度进行测试。首先, 将厚度约为 1~2mm 的弹性体放入带有磨口塞的广口瓶中, 再往广口瓶倒入约为弹性体体积 100 倍的甲苯。塞紧后置于 30℃ 的恒温水箱中膨润 48~72h。精确称量弹性体膨润后和干燥后的质量, 求出橡胶质量膨润率。假设溶剂甲苯密度对再生胶密度影响非常小, 则质量膨润率的倒数即为 V_r 。交联密度采用 Flory-Rehner 公式^[6](式 1) 进行计算:

$$V_e = \frac{-[\ln(1 - V_r) + V_r + \chi V_r^2]}{V(V_r^{1/3} - 2V_r f^{-1})} \quad (1)$$

式中, V_e 为交联密度, mol/cm^3 ; f^{-1} 为硫化胶的密度倒数; χ 为橡胶与溶剂的相互作用系数。由

于胶粉中含有补强填料炭黑, 需用 Kraus 公式^[7] 进行修正, 取 $\chi = 0.43$ 。

按照 GB/T 1040—92 对样品的力学性能进行测试, 哑铃形样条, 厚度为 $(2.0 \pm 0.2)\text{mm}$, 宽度为 $(4.0 \pm 0.2)\text{mm}$, 拉伸速度为 $50\text{mm}/\text{min}$; 采用平板式旋转流变仪对试样进行动态流变性能测试, 在测试过程中对待测试样进行小幅震荡作用, 平板直径为 25mm, 平板间距为 1mm, 温度设为 190°C , 角频率范围设定为 $0.1 \sim 600\text{rad}/\text{s}$, 测试过程在氮气保护下进行; 将弹性体试样用液氮脆断, 经二甲苯蚀刻后做表面喷金处理, 采用 SEM 观察断面形貌。

2 结果与讨论

2.1 促进剂类型及其含量对废胶粉/POE 弹性体交联密度的影响

图 1 显示了促进剂类型及其含量对废胶粉/POE 弹性体交联密度的影响。由图可知, 随着促进剂含量的增大, 弹性体交联密度不断上升。这是因为促进剂可以与助硫化剂(ZnO、硬脂酸)反应生成具有活性的不稳定富硫化合物, 其与胶粉中的活性基团发生反应生成交联前驱体, 然后与其他不饱和碳链发生反应形成交联键使交联密度上升。加入 2% CZ 的弹性体交联密度最大, 达 $11.6 \times 10^{-5} \text{mol}/\text{cm}^3$, 其次是 M、TMTD 和 H。CZ 的有效含硫量高^[8], 从而能诱发更多的硫原子加速胶粉、POE 及 PP-g-MAH 之间发生交联, 提高交联密度; 而 M 的有效硫含量低^[9], 且参与反应的基团空间位阻大, 反应活性降低, 因此交联效果没有 CZ 好; TMTD 在高温下会缓慢分解出游离的硫原子进行交联^[10], 效率低; H 中没有硫原子, 只依靠氨基产生活性基团, 因此交联效果不及 CZ、M 和 TMTD。

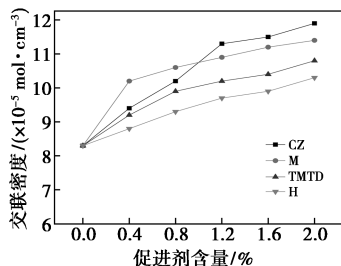


图 1 促进剂类型及其含量对废胶粉/POE 弹性体交联密度的影响

2.2 促进剂类型及其含量对废胶粉/POE 弹性体拉伸强度的影响

图 2 显示了促进剂类型及其含量对废胶粉/POE 弹性体拉伸强度的影响。由图可知, 随促进剂

含量增大,所有弹性体拉伸强度先增加后下降,并在含量为1.2%时出现峰值。结合2.1分析结果,一开始交联密度增大有利于分子链段定向排列,且POE分子链中的聚乙烯链结晶区也起到了物理交联点作用,弹性体形成了一定的交联网络结构,拉伸强度显著改善。但当交联密度继续增大,过密的交联键会阻碍分子链段的定向排列,且交联键分布不均匀,过高的交联密度容易导致应力局部集中,分子网中的有效链段数降低,从而导致拉伸强度降低。加入1.2% CZ的弹性体拉伸强度最大,为10.6MPa,比无促进剂的弹性体提高了41.3%。这是由于促进剂CZ较TMTD、M、H的有效含硫量更高,能够诱发出更多的交联键,故拉伸强度高。

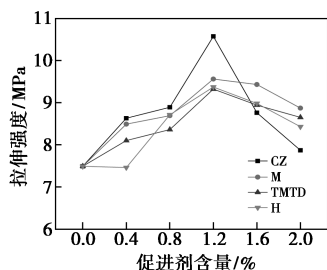


图2 促进剂类型及其含量对废胶粉/POE弹性体拉伸强度的影响

2.3 促进剂类型对废胶粉/POE弹性体动态流变性能的影响

加入1.2%不同类型促进剂后所制废胶粉/POE弹性体的动态流变曲线见图3,图中分别显示了弹性体的复数黏度(η^*)、储能模量(G')、损耗模量(G'')和损耗因子($\tan\delta = G''/G'$)随角频率 ω 的变化情况。

由图3(a)可知,随 ω 增加,所有弹性体的 η^* 均下降,高频区呈现剪切变稀的假塑性流体特征。还发现,加入促进剂后弹性体的 η^* 均大于无促进剂的弹性体,且含CZ时 η^* 最大。由于促进剂能够诱发出胶粉、POE及PP-g-MAH之间形成交联键,弹性体交联密度上升,流动性变差,故 η^* 变大;此外,CZ与TMTD、H和M相比,有效含硫量高、硫化活性大,因此弹性体交联程度大,故 η^* 最大。

由图3(b)可知,低频区所有弹性体的 G' 对 ω 依赖性减弱,偏离了经典线性黏弹理论,这与体系内形成了一定的交联网络结构有关。随 ω 增大,加入不同促进剂的弹性体的 G' 增大,此时弹性体弹性变好。加入CZ的弹性体 G' 最大,因为CZ会使胶粉、POE及PP-g-MAH之间的缠结点增加,适度交联让弹性变好,故 G' 增大。

由图3(c)可知, G'' 随 ω 增加而增大,同 G' 变化趋势大体一致;但与 G' 相比, G'' 在高频区(大于100rad/s)增加幅度较大,这是因为促进剂使弹性体内部产生了交联,使体系中自由体积减少,两相间作用面积及缠结程度加大,界面作用增强,因此 G'' 增大趋势加大。当 ω 接近1000rad/s时,所有弹性体的 G'' 均达到最大且互相接近,此时弹性体表现出黏性。此外,加入CZ的弹性体 G'' 最大。 $\tan\delta$ 与高聚物黏弹性相关,其值大于1,表征聚合物黏性大于弹性;其值小于1,表征聚合物弹性大于黏性^[11]。

由图3(d)可知,随 ω 增大,所有弹性体的 $\tan\delta$ 都先增大后减小。无促进剂的弹性体在 $\omega = 0.4$ rad/s时, $\tan\delta$ 达最大1.10,此时弹性体为黏性;而加入H、CZ、M和TMTD的弹性体的 $\tan\delta$ 都在 $\omega = 0.6$ rad/s时达最大,分别为1.11、0.79、0.89和0.92。可知,在低频下除了加入H的弹性体表现出黏性外,其他弹性体都表现出弹性。加入CZ的弹性体 $\tan\delta$ 最小,较高交联密度会使弹性体内部摩擦和滞后作用减小^[12],内耗小,材料寿命变好。

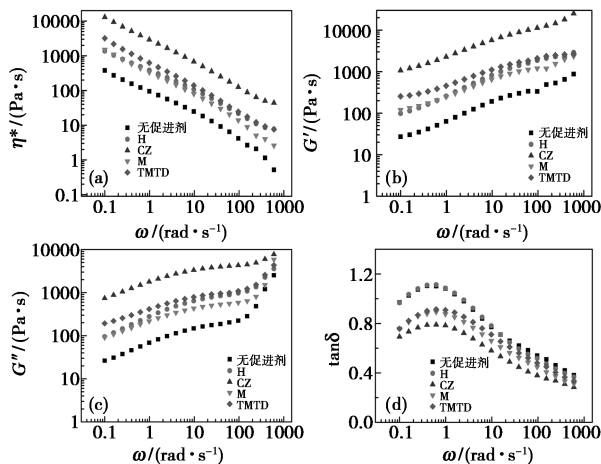


图3 促进剂类型对弹性体动态流变性能的影响

[(a) η^* ; (b) G' ; (c) G'' ; (d) $\tan\delta$]

2.4 促进剂类型对弹性体断面形貌的影响

图4(a)为无促进剂的废胶粉/POE弹性体断面的SEM图。由图可知,断面较粗糙且有明显的界面分离,这是因为胶粉与POE两相间非极性力较弱,相容性较差,不能形成稳定的连续相。

图4(b)~图4(e)为加入1.2% CZ、H、M和TMTD后弹性体断面的SEM图。由图可知,弹性体已经形成了一定连续相,没有明显的相界面分离。加入CZ的弹性体断面可以看到较为明显的相互贯穿的网络结构。

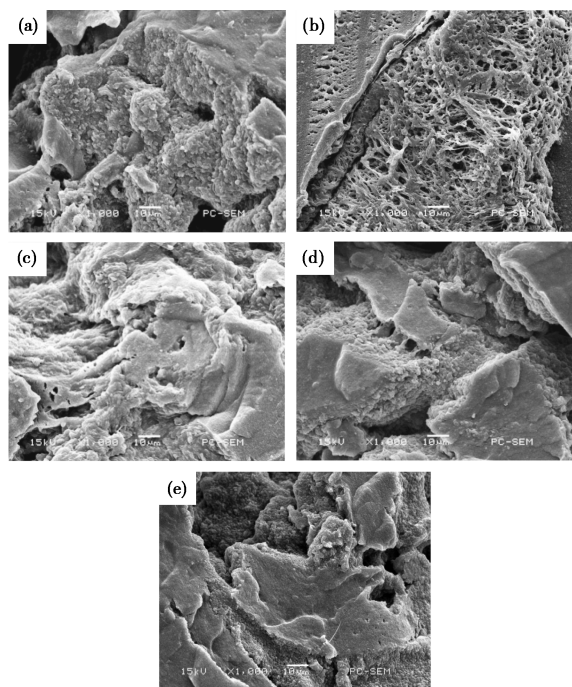


图 4 添加不同类型促进剂的弹性体的断面 SEM 图

[(a)无促进剂;(b)促进剂 CZ;(c)促进剂 H;

(d)促进剂 M;(e)促进剂 TMTD]

3 结论

(1)随 CZ、M、TMTD 和 H 含量增加,废胶粉/POE 弹性体的交联密度不断上升,拉伸强度先增加后降低;CZ 含量为 1.2% 时弹性体拉伸强度达到最大,为 10.6 MPa,且交联密度适中,弹性体具有一定弹性。

(2)随 ω 增大,所有弹性体 η^* 、 G' 和 G'' 都增大, $\tan\delta$ 先增大后减小。加入 CZ 的弹性体 η^* 、 G' 和 G'' 最大, $\tan\delta$ 最小,内耗小且弹性特征明显。

(3)促进剂可以促进弹性体内部生成交联网络结构,而 CZ 促进交联主要是 CZ 裂解成硫醇后氧化偶合,与硫磺生成富硫化合物,然后与胶粉和 PP-g-MAH 中的活性基团进行交联反应,同时 POE 作为物理交联点使弹性体最终生成完善的交联网络结构。

参考文献

- [1] Zhang S L, Zhang Z X, Kim J K. Study on thermoplastic elastomers (TPEs) of waste polypropylene/waste ground rubber tire powder[J]. Journal of Macromolecular Science, 2011, 50 (4): 762-768.
- [2] Yazdani H, Karrabi M, Ghasmi I, et al. Devulcanization of waste tires using a twin-screw extruder; the effects of processing conditions[J]. Journal of Vinyl and Additive Technology, 2011, 17(1): 64-69.
- [3] Tai H J. Molecular structure evolution in peroxide-initiated crosslinking of an ethylene vinyl acetate copolymer[J]. Polymer Engineering and Science, 1999, 39(9): 1577-1579.
- [4] 汪志勇,刁建志,李龙,等.聚乙烯/废天然橡胶的力学性能和相容性研究[J].化工新型材料,2014,42(12):187-190.
- [5] 李岩,张勇,张隐西.废橡胶胶粉/HDPE/POE 热塑性弹性体的动态硫化[J].高分子材料科学与工程,2004,20(6):187-190.
- [6] Flory P J, Rehner Jr J. Statistical mechanics of cross-linked polymer networks II. swelling[J]. The Journal of Chemical Physics, 1943, 24(11): 521-526.
- [7] Kraus G. Swelling of filler-reinforced vulcanizates[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1964, 37(1): 6-13.
- [8] Sicheneder M, Adolf P, Schlesmann F, et al. Process for the production of bis-benzthiazolyl alkylsulfenimides; EP, 0529449[P]. 1992-12-17.
- [9] Jian Fangfang, Zhao Pusu, Bai Zhengshua, et al. What is its real existing form theoretical and experimental studies on 2-mercapto-benzothiazole[J]. Chinese Journal of Structural Chemistry, 2006, 25(3): 271-278.
- [10] 陈昭琼.秋兰姆类橡胶促进剂技术进展[J].现代化工,1991,25(2):25-32.
- [11] Liu H M, Wang X D, Zhou H F, et al. The preparation and characterization of branching poly(ethylene terephthalate) and its foaming behavior[J]. Cellular Polymers, 2015, 34(2): 63-94.
- [12] 朱闰平,邹波,杨军.交联密度对天然橡胶动态性能的影响[J].特种橡胶制品,2009,30(1):43-45.

收稿日期:2016-12-05

欢迎订阅《化工新型材料》,邮发代号 82—816。

2018 年全年定价 360 元/年,台港澳 240 美元/年,国外 240 美元/年