



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116355137 A

(43) 申请公布日 2023. 06. 30

(21) 申请号 202310364118.1

C08L 15/00 (2006.01)

(22) 申请日 2023.04.06

C08L 51/04 (2006.01)

(71) 申请人 四川大学

C09J 115/00 (2006.01)

地址 610000 四川省成都市武侯区一环路
南一段24号

C09J 151/04 (2006.01)

(72) 发明人 吴锦荣 孔令民 吴睿 谢正田

(74) 专利代理机构 成都高远知识产权代理事务
所(普通合伙) 51222

专利代理师 李高峡 张娟

(51) Int. Cl.

C08F 253/00 (2006.01)

C08F 279/02 (2006.01)

C08F 222/06 (2006.01)

C08F 220/28 (2006.01)

C08F 222/02 (2006.01)

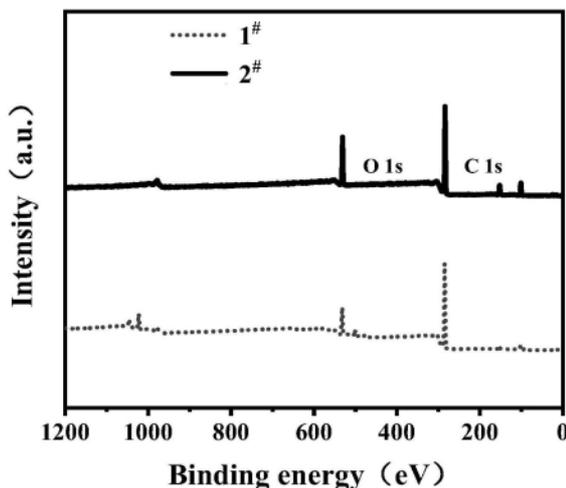
权利要求书2页 说明书8页 附图2页

(54) 发明名称

一种高力学性能、高粘接性能、可回收的橡胶

(57) 摘要

本发明公开了一种羧基化橡胶粉及高力学性能、高粘接性能、可回收的橡胶,其中橡胶是由下述重量份的原料制备而成:羧基化橡胶粉5-100份,环氧化天然橡胶50-200份,填料5-100份,交联剂0.5-10份,催化剂0.5-10份;所述羧基化橡胶粉是橡胶粉加含自由基引发剂的有机溶剂溶胀,再加入到含羧基烯烃单体的水溶液中反应,反应完全后干燥得到的粉末。本发明用经羧基化的废旧橡胶制备得到的橡胶,由于交联网络的拓扑可转变,表现出了可回收特性和强粘接性能,具有多种应用前景,实现了废旧橡胶粉的高值化应用。



1. 一种羧基化橡胶粉,其特征在於:它是橡胶粉加含自由基引发剂的有机溶剂溶胀,再加入到含羧基烯烃单体的水溶液中反应,反应完全后干燥得到的粉末。

2. 根据权利要求1所述的羧基化橡胶粉,其特征在於:所述橡胶粉、自由基引发剂、羧基烯烃单体和水的质量比为20~50:1~5:10~50:300~750;溶胀的条件为温度-20℃-2℃,时间4-24小时;所述反应是惰性气氛中转速100-1000RPM,温度60℃-80℃条件下搅拌反应0.5-12小时。

3. 根据权利要求1所述的羧基化橡胶粉,其特征在於:所述橡胶粉为废旧橡胶粉;所述废旧橡胶粉来源于天然橡胶、丁苯橡胶、丁基橡胶、顺丁橡胶、丁腈橡胶、氯丁橡胶、卤化丁基橡胶、乙丙橡胶、氟橡胶中任意一种或多种;

所述自由基引发剂为偶氮二异丁腈、过氧化苯甲酰、过氧化二异丙苯、2,5-二甲基-2,5-双(叔丁基过氧基)己烷中任意一种或多种;

所述有机溶剂为氯仿、四氢呋喃、环己烷、石油醚、四氯化碳、苯、甲苯中任意一种或多种;

所述羧基烯烃单体为丙烯酸、甲基丙烯酸、2-羧乙基丙烯酸酯、衣康酸、马来酸酐、顺丁烯二羧酸、富马酸中任意一种或多种。

4. 权利要求1~3任一项所述羧基化橡胶粉在制备橡胶中的用途。

5. 一种高力学性能、高粘接性能、可回收的橡胶,其特征在於:它是由下述重量份的原料制备而成:

权利要求1~4任一项所述的羧基化橡胶粉5-100份,环氧化天然橡胶50-200份,填料5-100份,交联剂0.5-10份,催化剂0.5-10份。

6. 根据权利要求5所述的橡胶,其特征在於:所述环氧化天然橡胶是环氧化度为25%、30%和/或50%的环氧化天然橡胶;

所述填料为炭黑、白炭黑、碳酸钙、蒙脱土中任意一种或多种;

所述交联剂为癸二酸、壬二酸、辛二酸,对苯二酸中的任意一种或多种;

所述催化剂为1,2-二甲基咪唑、二甲氨基吡啶、1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一碳-7-烯、醋酸锌、氧化锌中的任意一种或多种。

7. 根据权利要求6所述的橡胶,其特征在於:它是由下述重量份的原料制备而成:

权利要求1~4任一项所述的羧基化橡胶粉20-60份,环氧化天然橡胶50-200份,炭黑10-60份,癸二酸或壬二酸0.5-1.5份,催化剂0.3-1份;

所述催化剂为质量比0.1:0.2~0.5的1,2-二甲基咪唑或二甲氨基吡啶任意一种,与1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一碳-7-烯、醋酸锌或氧化锌的组合。

8. 一种制备权利要求5~7任意一项所述橡胶的方法,其特征在於:它包括如下步骤:

1) 制备羧基化橡胶粉:取橡胶粉,加含自由基引发剂的有机溶剂溶胀,溶胀的橡胶粉加入到含羧基烯烃单体的水溶液中反应,得羧基化橡胶粉;

2) 制备动态交联橡胶:取步骤1)所得羧基化橡胶粉、环氧化天然橡胶、填料、交联剂和催化剂,按配比混合,热压,即得。

9. 根据权利要求8所述的方法,其特征在於:步骤1)所述橡胶粉、自由基引发剂、羧基烯烃单体和水的质量比为20~50:1~5:10~50:300~750;溶胀的条件为温度-20℃-2℃,时间4-24小时;所述反应是惰性气氛中转速100-1000RPM,温度60℃-80℃条件下搅拌反应

0.5-12小时；

和/或,步骤2)所述热压的温度为150~200℃,优选180℃,时间0.5-1小时。

10. 权利要求5~7任意一项所述的橡胶在制备粘接剂或可重复塑型的橡胶制品中的用途。

一种高力学性能、高粘接性能、可回收的橡胶

技术领域

[0001] 本发明具体涉及一种高力学性能、高粘接性能、可回收的橡胶。

背景技术

[0002] 橡胶工业中,橡胶制品生产过程会产生大量废弃边角料,达到服役寿命的橡胶制品也产生了大量的废旧橡胶。废旧橡胶作为主要的固体废弃物,处理不当时,对环境造成污染的同时也会产生资源浪费,因此,对废旧橡胶的回收利用是一个世界性的课题,更是一个世界性的难题。橡胶的使用必须经由硫化将线性橡胶烃分子链交联为三维共价网络,交联后的橡胶不溶不熔、不可降解,盲目丢弃会对生态环境产生不可逆转的损害。目前广泛引起讨论的海洋微塑料,其中有25%是废旧橡胶微粒。根据中国橡胶工业协会2020年上半年统计,再生胶、胶粉总产量已超过43万吨。当前,我国天然橡胶产量受天气病虫害等制约,合成橡胶又大量依赖于进口,橡胶资源短缺对经济发展的影响日益显现,推进废旧橡胶的绿色循环不仅可以解决“黑色污染”,还能够缓解我国橡胶资源匮乏的问题,对发展循环经济、建立节约型社会意义十分重大。

[0003] 废旧橡胶的利用方式,主要是以废胶粉和再生橡胶为主,经粗加工后粉碎的废旧橡胶称为废胶粉,再经特殊的加工工艺制备成为再生橡胶。根据加工方式、粒径和改性方式不同,废胶粉又有诸多分类。废胶粉的应用领域主要可分为沥青工业、塑料工业和橡胶工业。废胶粉添加到沥青中,通过复杂的物理和化学作用,可改善沥青的低温性能,提高弹性和抗老化性。对于塑料工业,废胶粉的添加可以改善PS、ABS树脂的韧性。而废胶粉添加到橡胶中,首先可以大幅度减少成本,并提高制品的加工性能和抗老化性能,而且废胶粉中所含有的抗老剂填料等也有着极高价值。但废胶粉直接掺用时,由于硫化剂难以扩散进入废胶粉与生胶形成共硫化,从而使得废胶粉与生胶之间存在薄弱界面,会大大降低掺用胶的机械性能,尤其是对于自补强橡胶而言,这种影响更为严重。再生橡胶的生产方法一般分为物理法、化学法和微生物法。物理法是通过高温、高剪切力、超声波等物理手段对共价网络进行破坏,传统的热法和力化学法,往往能耗大、气味大,污染大,而新兴的超声法和微波法对设备要求较高。化学法可以对交联结构实现较好的定向处理,性能较之于物理法普遍优异,且生产耗时短,但受限于加工工艺,污染问题也较大。微生物法天然环保,依靠自然界中嗜硫细菌实现脱硫,但因为橡胶的亲油性,菌株难以附着,目前仍处于实验室阶段。且现存的废胶粉或者再生橡胶利用技术都存在一个最根本的问题,废旧橡胶制品在达到使用年限后又会产生废旧橡胶,因此现存措施都是“暂时性”的或者说是短时效性的,并没有从根本上解决硫化橡胶难以回收的问题。我国对于废旧橡胶的开发利用,发展较晚,产品附加值低,作为原材料的废胶粉开发利用程度却远远低于再生橡胶,面临着体系研究不深入,体系发展不全面,研究体系不完善等问题,深入研究废旧橡胶的循环利用新技术,开发废胶粉应用方法和渠道,发展新的高值化、长效化利用策略是目前亟需解决的问题。

[0004] 近些年来,基于动态共价键的动态自适应网络材料即Vitriimer材料逐渐吸引了大量研究者的目光,展露出从根本上解决交联高分子材料回收难题的希望。区别于传统的热

塑性弹性体如SBS和TPV依靠非橡胶相的熔融来实现回收,Vitrimers材料以动态可逆共价键交联,依靠热激发动态共价键网络拓扑重排,在保持体系内交联密度不变的情况下,仍然能进行网链松弛和宏观流动实现重新塑形。Vitrimers材料的这一独特特性使得其拥有传统交联聚合物所不具备的性能和应用,如形状记忆、焊接、重复塑型和基础压延性能。通过向合成聚合物或者对传统聚合物改性构筑功能单体,就可以实现Vitrimers材料的构筑。华南理工大学郭宝春等人通过向传统填料炭黑上接枝羧基功能基团,并将其混炼入环氧化天然橡胶中,经热压成型制得一种复合界面交联Vitrimers材料。混炼入20份炭黑后,该弹性体可达到15.7MPa的拉伸强度和340%的断裂伸长率。且在180℃下,网络在20分钟以内就可以松弛完全,重复模压实验证明其性能回复率能达到70%。北京化工大学张立群等人通过对与商用三元乙丙橡胶进行环氧化改性,经由皮脂酸交联,制备出一种炭黑复合Vitrimers材料,可以达到20MPa的拉伸强度和400%的断裂伸长率,同时拥有形状记忆功能,与新的混炼胶并用,回收效率可达到100%。四川大学吴锦荣等人开发了一种基于天然材料的Vitrimers材料,通过乳液共混法将天然大分子交联剂海藻酸钠与环氧化天然胶乳共混,经热压制得一种绿色环保的智能Vitrimers材料。该材料在具有高机械性能和可回收性的同时,还可以实现三维塑性,并表现出极为优异的湿度响应功能。Vitrimers材料的研究成果显露出该材料广泛的应用前景,但目前,关于废旧橡胶基的Vitrimers材料却未见报导。

发明内容

[0005] 为解决上述问题,本发明提供了一种羧基化橡胶粉,它是橡胶粉加含自由基引发剂的有机溶剂溶胀,再加入到含羧基烯烃单体的水溶液中反应,反应完全后干燥得到的粉末。

[0006] 进一步地,所述橡胶粉、自由基引发剂、羧基烯烃单体和水的质量比为20~50:1~5:10~50:300~750;溶胀的条件为温度-20℃-2℃,时间4-24小时;所述反应是惰性气氛中转速100-1000RPM,温度60℃-80℃条件下搅拌反应0.5-12小时。

[0007] 进一步地,所述橡胶粉为废旧橡胶粉;所述废旧橡胶粉来源于天然橡胶、丁苯橡胶、丁基橡胶、顺丁橡胶、丁腈橡胶、氯丁橡胶、卤化丁基橡胶、乙丙橡胶、氟橡胶中任意一种或多种;

[0008] 所述自由基引发剂为偶氮二异丁腈、过氧化苯甲酰、过氧化二异丙苯、2,5-二甲基-2,5-双(叔丁基过氧基)己烷中任意一种或多种;

[0009] 所述有机溶剂为氯仿、四氢呋喃、环己烷、石油醚、四氯化碳、苯、甲苯中任意一种或多种;

[0010] 所述羧基烯烃单体为丙烯酸、甲基丙烯酸、2-羧乙基丙烯酸酯、衣康酸、马来酸酐、顺丁烯二羧酸、富马酸中任意一种或多种。

[0011] 本发明还提供了一种前述羧基化橡胶粉在制备橡胶中的用途。

[0012] 本发明提供了一种高力学性能、高粘接性能、可回收的橡胶,它是由下述重量份的原料制备而成:

[0013] 前述的羧基化橡胶粉5-100份,环氧化天然橡胶50-200份,填料5-100份,交联剂0.5-10份,催化剂0.5-10份。

[0014] 进一步地,所述环氧化天然橡胶是环氧度为25%、30%和/或50%的环氧化天然橡

胶；

[0015] 所述填料为炭黑、白炭黑、碳酸钙、蒙脱土中任意一种或多种；

[0016] 所述交联剂为癸二酸、壬二酸、辛二酸，对苯二酸中的任意一种或多种；

[0017] 所述催化剂为1,2-二甲基咪唑、二甲氨基吡啶、1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一碳-7-烯、醋酸锌、氧化锌中的任意一种或多种。

[0018] 进一步地，它是由下述重量份的原料制备而成：

[0019] 前述的羧基化橡胶粉20-60份，环氧化天然橡胶50-200份，炭黑10-60份，癸二酸或壬二酸0.5-1.5份，催化剂0.3-1份；

[0020] 所述催化剂为质量比0.1:0.2~0.5的1,2-二甲基咪唑或二甲氨基吡啶任意一种，与1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一碳-7-烯、醋酸锌或氧化锌的组合。

[0021] 本发明还提供了一种制备前述橡胶的方法，其特征在于：它包括如下步骤：

[0022] 1) 制备羧基化橡胶粉：取橡胶粉，加含自由基引发剂的有机溶剂溶胀，溶胀的橡胶粉加入到含羧基烯烃单体的水溶液中反应，得羧基化橡胶粉；

[0023] 2) 制备动态交联橡胶：取步骤1) 所得羧基化橡胶粉、环氧化天然橡胶、填料、交联剂和催化剂，按配比混合，热压，即得。

[0024] 进一步地，步骤1) 所述橡胶粉、自由基引发剂、羧基烯烃单体和水的质量比为20~50:1~5:10~50:300~750；溶胀的条件为温度-20℃-2℃，时间4-24小时；所述反应是惰性气氛中转速100-1000RPM，温度60℃-80℃条件下搅拌反应0.5-12小时；

[0025] 和/或，步骤2) 所述热压的温度为150~200℃，优选180℃，时间0.5-1小时。

[0026] 本发明最后提供了一种前述的橡胶在制备粘接剂或可重复塑型的橡胶制品中的用途。

[0027] 本发明通过简易化学和物理方法低能耗低污染下改性废旧橡胶粉，直接制备成为具有高附加值的vitramer材料，实现废旧橡胶粉的高值化循环利用。

[0028] 本发明的基本思想是：用绿色的水溶液界面接枝法对废旧橡胶粉进行表面羧基化，并与环氧化橡胶复合和反应，制备一种基于界面动态共价键的可回收废旧橡胶基Vitramer材料，通过调控原料种类、化学结构和复合工艺等提高该Vitramer材料的力学性能和粘接性能。

[0029] 与现有技术相比，本发明的有益之处是：

[0030] 本发明通过向废旧橡胶粉内部通过溶胀引入自由基引发剂，在胶粉-水界面处热引发含羧基烯烃单体的聚合，实现了废旧橡胶粉高效羧基化改性，避免了传统改性方法中高浓度无机酸的使用且有着极高的接枝效率，绿色简便，随后将其与环氧化天然橡胶并用，构建β-羟基酯键交联网络，实现应力场的均一传导，避免了传统废胶粉使用由于缺乏共交联和强相互作用导致的应力集中问题。本发明用经羧基化的废旧橡胶制备得到的橡胶，由于交联网络的拓扑可转变，表现出了可回收特性和强粘接性能，具有多种应用前景，实现了废旧橡胶粉的高值化应用。

[0031] 显然，根据本发明的上述内容，按照本领域的普通技术知识和惯用手段，在不脱离本发明上述基本技术思想前提下，还可以做出其它多种形式的修改、替换或变更。

[0032] 以下通过实施例形式的具体实施方式，对本发明的上述内容再作进一步的详细说明。但不应将此理解为本发明上述主题的范围仅限于以下的实例。凡基于本发明上述内容

所实现的技术均属于本发明的范围。

附图说明

[0033] 图1为废旧橡胶粉羧基化改性前后的XPS图谱,1[#]为对比例2中未改性前的废胶粉,2[#]为实施例1的羧基化废胶粉。由图中数据可以看出接枝后,废胶粉的表面氧元素含量大幅度,证明废胶粉成功完成了羧基化。

[0034] 图2为实施例1、对比例1和对比例2的应力-应变曲线图,1[#]代表掺用了羧基化废胶粉的动态交联环氧天然橡胶,2[#]代表未掺杂胶粉的动态交联橡胶,3[#]代表掺用了未改性胶粉的动态交联橡胶。从图中可以看出,未改性废胶粉对材料有着明显的弱化作用,而羧基化废胶粉则对材料有明显的增强作用。

[0035] 图3为实施例13与对比例1的粘接样品的拉力-位移曲线,1[#]为单纯动态交联橡胶的胶带,2[#]为掺用羧基化废胶粉的动态交联橡胶胶带。由图可以看出,羧基化废胶粉的掺用对粘接性能有明显的提升。

具体实施方式

[0036] 实施例1高力学性能、高粘接性能、可回收的橡胶制备

[0037] 羧基化废旧橡胶粉的制备:将溶解有2g偶氮二异丁腈的氯仿溶液在机械搅拌下加入到50g天然橡胶废旧橡胶粉中,2℃保温8h。随后将溶胀废旧橡胶粉加入到含有20g马来酸酐的500g水溶液中,在惰性气氛下,100RPM搅拌下60摄氏度加热反应7h,过滤混合溶液,将滤饼重复洗涤3-5次,与过滤后的固体一并在50℃烘干12h,收集粉末即制得羧基化废旧橡胶粉(其XPS图谱见图1)。

[0038] 羧基化废旧橡胶粉/环氧化天然橡胶并用橡胶制备:采用机械混炼法,将20g羧基化废旧橡胶粉、100g25%环氧化天然橡胶、20g炭黑、1g癸二酸、0.1g二甲氨基吡啶,0.2g醋酸锌在开炼机上混合制得混炼胶,随后在平板硫化机180℃热压50min单独成型或者粘接。其拉伸强度为16.4MPa,断裂伸长率为430%,180℃下重复塑形强度保持率为68%,粘接强度为8.3MPa(图2)。

[0039] 实施例2高力学性能、高粘接性能、可回收的橡胶制备

[0040] 羧基化废旧橡胶粉的制备:将溶解有1g过氧化二苯甲酰(BPO)的甲苯溶液在机械搅拌下加入到20g天然橡胶/丁苯橡胶废旧橡胶粉中,0℃保温12h。随后将溶胀废旧橡胶粉加入到含有10g马来酸酐的300g水溶液中,在惰性气氛下,400RPM搅拌下80摄氏度加热反应6h,过滤混合溶液,将滤饼重复洗涤3-5次,与过滤后的固体一并在40℃烘干48h,收集粉末即制得羧基化废旧橡胶粉。

[0041] 羧基化废旧橡胶粉/环氧化天然橡胶并用橡胶制备:采用机械混炼法,将40g羧基化废旧橡胶粉、80g30%环氧化天然橡胶、40g炭黑、0.8g癸二酸、0.1g二甲基咪唑,0.2g醋酸锌在开炼机上混合制得混炼胶,随后在平板硫化机180℃热压60min单独成型或者粘接。其拉伸强度为18.8MPa,断裂伸长率为340%,180℃下重复塑形强度保持率为49%,粘接强度为8.1MPa。

[0042] 实施例3高力学性能、高粘接性能、可回收的橡胶制备

[0043] 羧基化废旧橡胶粉的制备:将溶解有2g过氧化二异丙苯的苯溶液在机械搅拌下加

入到30g三元乙丙橡胶废旧橡胶粉中,2℃保温16h。随后将溶胀废旧橡胶粉加入到含有20g甲基丙烯酸的300g水溶液中,在惰性气氛下,400RPM搅拌下80摄氏度加热反应6h,过滤混合溶液,将滤饼重复洗涤3-5次,与过滤后的固体一并在50℃烘干12h,收集粉末即制得羧基化废旧橡胶粉。

[0044] 羧基化废旧橡胶粉/环氧化天然橡胶并用橡胶制备:采用机械混炼法,将20g羧基化废旧橡胶粉、80g30%环氧化天然橡胶、10g炭黑、1g癸二酸、0.1g二甲氨基吡啶,0.2g醋酸锌在开炼机上混合制得混炼胶,随后在平板硫化机180℃热压50min单独成型或者粘接。其拉伸强度为16.9MPa,断裂伸长率为341%,180℃下重复塑形强度保持率为55%,粘接强度为8.9MPa。

[0045] 实施例4高力学性能、高粘接性能、可回收的橡胶制备

[0046] 羧基化废旧橡胶粉的制备:将溶解有2g过氧化苯甲酰的甲苯溶液在机械搅拌下加入到20g丁腈橡胶废旧橡胶粉中,0℃保温48h。随后将溶胀废旧橡胶粉加入到含有30g丙烯酸的300g水溶液中,在惰性气氛下,500RPM搅拌下80摄氏度加热反应4h,过滤混合溶液,将滤饼重复洗涤3-5次,与过滤后的固体一并在50℃烘干48h,收集粉末即制得羧基化废旧橡胶粉。

[0047] 羧基化废旧橡胶粉/环氧化天然橡胶并用橡胶制备:采用机械混炼法,将60g羧基化废旧橡胶粉、100g50%环氧化天然橡胶、35g炭黑、1.2g癸二酸、0.1g1,2-二甲基咪唑,0.2g醋酸锌在开炼机上混合制得混炼胶,随后在平板硫化机180℃热压50min单独成型或者粘接。其拉伸强度为16.8MPa,断裂伸长率为312%,180℃下重复塑形强度保持率为53%,粘接强度为10.2MPa。

[0048] 实施例5高力学性能、高粘接性能、可回收的橡胶制备

[0049] 羧基化废旧橡胶粉的制备:将溶解有1.5g过氧化苯甲酰的甲苯溶液在机械搅拌下加入到30g天然橡胶废旧橡胶粉中,0℃保温18h。随后将溶胀废旧橡胶粉加入到含有30g2-羧乙基丙烯酸酯的750g水溶液中,在惰性气氛下,250RPM搅拌下70摄氏度加热反应9h,过滤混合溶液,将滤饼重复洗涤3-5次,与过滤后的固体一并在40℃烘干12h,收集粉末即制得羧基化废旧橡胶粉。

[0050] 羧基化废旧橡胶粉/环氧化天然橡胶并用橡胶制备:采用机械混炼法,将40g羧基化废旧橡胶粉、100g50%环氧化天然橡胶、50g炭黑、1.2g癸二酸、0.1g1,2-二甲基咪唑,0.2g醋酸锌在开炼机上混合制得混炼胶,随后在平板硫化机180℃热压50min单独成型或者粘接。其拉伸强度为18.4MPa,断裂伸长率为294%,180℃下重复塑形强度保持率为57%,粘接强度为11.2MPa。

[0051] 实施例6高力学性能、高粘接性能、可回收的橡胶制备

[0052] 羧基化废旧橡胶粉的制备:将溶解有1g偶氮二异丁腈的氯仿溶液在机械搅拌下加入到20g丁苯橡胶废旧橡胶粉中,0℃保温18h。随后将溶胀废旧橡胶粉加入到含有20g丙烯酸的300g水溶液中,在惰性气氛下,400RPM搅拌下60摄氏度加热反应9h,过滤混合溶液,将滤饼重复洗涤3-5次,与过滤后的固体一并在50℃烘干12h,收集粉末即制得羧基化废旧橡胶粉。

[0053] 羧基化废旧橡胶粉/环氧化天然橡胶并用橡胶制备:采用机械混炼法,将60g羧基化废旧橡胶粉、100g50%环氧化天然橡胶、40g炭黑、1g癸二酸、0.1g二甲氨基吡啶,0.2g1,

8-二氮杂双环[5.4.0]十一碳-7-烯在开炼机上混合制得混炼胶,随后在平板硫化机180℃热压50min单独成型或者粘接。其拉伸强度为15.8MPa,断裂伸长率为265%,180℃下重复塑形强度保持率为59%,粘接强度为8.5MPa。

[0054] 实施例7高力学性能、高粘接性能、可回收的橡胶制备

[0055] 羧基化废旧橡胶粉的制备:将溶解有1g过氧化苯甲酰的甲苯溶液在机械搅拌下加入到20g天然橡胶废旧橡胶粉中,0℃保温48h。随后将溶胀废旧橡胶粉加入到含有25g衣康酸的500g水溶液中,在惰性气氛下,500RPM搅拌下90摄氏度加热反应3h,过滤混合溶液,将滤饼重复洗涤3-5次,与过滤后的固体一并在50℃烘干12h,收集粉末即制得羧基化废旧橡胶粉。

[0056] 羧基化废旧橡胶粉/环氧化天然橡胶并用橡胶制备:采用机械混炼法,将20g羧基化废旧橡胶粉、100g25%环氧化天然橡胶、20g炭黑、1g癸二酸、0.1g二甲氨基吡啶,0.2g醋酸锌在开炼机上混合制得混炼胶,随后在平板硫化机180℃热压50min单独成型或者粘接。其拉伸强度为15.4MPa,断裂伸长率为530%,180℃下重复塑形强度保持率为68%,粘接强度为5.3MPa。

[0057] 实施例8高力学性能、高粘接性能、可回收的橡胶制备

[0058] 羧基化废旧橡胶粉的制备:将溶解有2g过氧化苯甲酰的氯仿溶液在机械搅拌下加入到40g天然橡胶废旧橡胶粉中,0℃保温18h。随后将溶胀废旧橡胶粉加入到含有40g丙烯酸的500g水溶液中,在惰性气氛下,500RPM搅拌下80摄氏度加热反应0.5h,过滤混合溶液,将滤饼重复洗涤3-5次,与过滤后的固体一并在50℃烘干48h,收集粉末即制得羧基化废旧橡胶粉。

[0059] 羧基化废旧橡胶粉/环氧化天然橡胶并用橡胶制备:采用机械混炼法,将40g羧基化废旧橡胶粉、100g25%环氧化天然橡胶、40g炭黑、1g壬二酸、0.1g1,2-二甲基咪唑,0.2g醋酸锌在开炼机上混合制得混炼胶,随后在平板硫化机180℃热压60min单独成型或者粘接。其拉伸强度为16.4MPa,断裂伸长率为337%,180℃下重复塑形强度保持率为47%,粘接强度为8.7MPa。

[0060] 实施例9高力学性能、高粘接性能、可回收的橡胶制备

[0061] 羧基化废旧橡胶粉的制备:将溶解有2g偶氮二异丁腈的氯仿溶液在机械搅拌下加入到40g三元乙丙废旧橡胶粉中,0℃保温12h。随后将溶胀废旧橡胶粉加入到含有40g马来酸酐的500g水溶液中,在惰性气氛下,500RPM搅拌下60摄氏度加热反应9h,过滤混合溶液,将滤饼重复洗涤3-5次,与过滤后的固体一并在50℃烘干48h,收集粉末即制得羧基化废旧橡胶粉。

[0062] 羧基化废旧橡胶粉/环氧化天然橡胶并用橡胶制备:采用机械混炼法,将60g羧基化废旧橡胶粉、100g25%环氧化天然橡胶、50g炭黑、1g癸二酸、0.1g二甲氨基吡啶,0.2g醋酸锌在开炼机上混合制得混炼胶,随后在平板硫化机180℃热压50min单独成型或者粘接。其拉伸强度为19.8MPa,断裂伸长率为274%,180℃下重复塑形强度保持率为39%,粘接强度为9.8MPa。

[0063] 实施例10高力学性能、高粘接性能、可回收的橡胶制备

[0064] 羧基化废旧橡胶粉的制备:将溶解有2g双二五的甲苯溶液在机械搅拌下加入到30g顺丁橡胶废旧橡胶粉中,0℃保温18h。随后将溶胀废旧橡胶粉加入到含有40g马来酸酐

的400g水溶液中,在惰性气氛下,500RPM搅拌下80摄氏度加热反应6h,过滤混合溶液,将滤饼重复洗涤3-5次,与过滤后的固体一并在50℃烘干48h,收集粉末即制得羧基化废旧橡胶粉。

[0065] 羧基化废旧橡胶粉/环氧化天然橡胶并用橡胶制备:采用机械混炼法,将40g羧基化废旧橡胶粉、100g25%环氧化天然橡胶、60g炭黑、1g癸二酸、0.1g二甲氨基吡啶,0.2g醋酸锌在开炼机上混合制得混炼胶,随后在平板硫化机180℃热压50min单独成型或者粘接。其拉伸强度为22.3MPa,断裂伸长率为191%,180℃下重复塑形强度保持率为27%,粘接强度为11.3MPa。

[0066] 实施例11高力学性能、高粘接性能、可回收的橡胶制备

[0067] 羧基化废旧橡胶粉的制备:将溶解有2g过氧化苯甲酰的苯溶液在机械搅拌下加入到40g丁苯橡胶废旧橡胶粉中,0℃保温8h。随后将溶胀废旧橡胶粉加入到含有20g马来酸酐的500g水溶液中,在惰性气氛下,100RPM搅拌下70摄氏度加热反应12h,过滤混合溶液,将滤饼重复洗涤3-5次,与过滤后的固体一并在40℃烘干24h,收集粉末即制得羧基化废旧橡胶粉。

[0068] 羧基化废旧橡胶粉/环氧化天然橡胶并用橡胶制备:采用机械混炼法,将50g羧基化废旧橡胶粉、100g25%环氧化天然橡胶、40g炭黑、1g癸二酸、0.1g1,2-二甲基咪唑,0.5g氧化锌在开炼机上混合制得混炼胶,随后在平板硫化机180℃热压50min单独成型或者粘接。其拉伸强度为15.6MPa,断裂伸长率为341%,180℃下重复塑形强度保持率为55%,粘接强度为7.6MPa。

[0069] 实施例12高力学性能、高粘接性能、可回收的橡胶制备

[0070] 羧基化废旧橡胶粉的制备:将溶解有2g过氧化苯甲酰的四氢呋喃溶液在机械搅拌下加入到30g天然橡胶废旧橡胶粉中,2℃保温8h。随后将溶胀废旧橡胶粉加入到含有40g丙烯酸酐的400g水溶液中,在惰性气氛下,500RPM搅拌下80摄氏度加热反应6h,过滤混合溶液,将滤饼重复洗涤3-5次,与过滤后的固体一并在50℃烘干36h,收集粉末即制得羧基化废旧橡胶粉。

[0071] 羧基化废旧橡胶粉/环氧化天然橡胶并用橡胶制备:采用机械混炼法,将20g羧基化废旧橡胶粉、100g25%环氧化天然橡胶、40g炭黑、1g癸二酸、0.1g1,2-二甲基咪唑,0.2g醋酸锌在开炼机上混合制得混炼胶,随后在平板硫化机180℃热压50min单独成型或者粘接。其拉伸强度为17.4MPa,断裂伸长率为530%,180℃下重复塑形强度保持率为68%,粘接强度为5.3MPa。

[0072] 实施例13高力学性能、高粘接性能、可回收的橡胶制备

[0073] 羧基化废旧橡胶粉的制备:将溶解有5g过氧化苯甲酰的甲苯溶液在机械搅拌下加入到50g天然橡胶废旧橡胶粉中,2℃保温8h。随后将溶胀废旧橡胶粉加入到含有50g马来酸酐的500g水溶液中,在惰性气氛下,600RPM搅拌下80摄氏度加热反应4h,过滤混合溶液,将滤饼重复洗涤3-5次,与过滤后的固体一并在50℃烘干12h,收集粉末即制得羧基化废旧橡胶粉。

[0074] 羧基化废旧橡胶粉/环氧化天然橡胶并用橡胶制备:采用机械混炼法,将30g羧基化废旧橡胶粉、50g50%环氧化天然橡胶、20g炭黑、0.5g癸二酸、0.1g二甲氨基吡啶,0.2g醋酸锌在开炼机上混合制得混炼胶,随后在平板硫化机180℃热压50min单独成型或者粘接。

其拉伸强度为18.5MPa,断裂伸长率为240%,180℃下重复塑形强度保持率为57%,粘接强度为11.2MPa(图3)。

[0075] 对比例1

[0076] 单一动态交联橡胶制备:采用机械混炼法,将100g50%环氧化天然橡胶、30g炭黑、0.5g癸二酸、0.1g二甲氨基吡啶,0.2g醋酸锌在开炼机上混合制得混炼胶,随后在平板硫化机180℃热压50min单独成型或者粘接。其拉伸强度为15.8MPa,断裂伸长率为740%,180℃下重复塑形强度保持率为57%,粘接强度为1.6MPa(图2~图3)。

[0077] 对比例2

[0078] 未改性废旧橡胶粉掺用动态交联橡胶制备:采用机械混炼法,将40g未改性天然橡胶废胶粉(其XPS图谱见图1),100g50%环氧化天然橡胶、30g炭黑、0.5g癸二酸、0.1g二甲氨基吡啶,0.2g醋酸锌在开炼机上混合制得混炼胶,随后在平板硫化机180℃热压50min单独成型或者粘接。其拉伸强度为10.5MPa,断裂伸长率为7900%,180℃下重复塑形强度保持率为44%,粘接强度为0.7MPa(图2)。

[0079] 对比例3

[0080] 单相羧基化废旧橡胶粉的制备:直接将50g废旧天然橡胶粉加入到含有50g丙烯酸的500g水溶液中,在惰性气氛下,600RPM搅拌下80摄氏度加热反应4h,过滤混合溶液,将滤饼重复洗涤3-5次,与过滤后的固体一并在50℃烘干12h,收集粉末即制得羧基化废旧橡胶粉。

[0081] 单相羧基化废旧橡胶粉/环氧化天然橡胶并用橡胶制备:采用机械混炼法,将60g单相羧基化天然橡胶废胶粉,100g50%环氧化天然橡胶、50g炭黑、0.5g癸二酸、0.1g二甲氨基吡啶,0.2g醋酸锌在开炼机上混合制得混炼胶,随后在平板硫化机180℃热压50min单独成型或者粘接。其拉伸强度为9.7MPa,断裂伸长率为713%,180℃下重复塑形强度保持率为37%,粘接强度为0.3MPa。

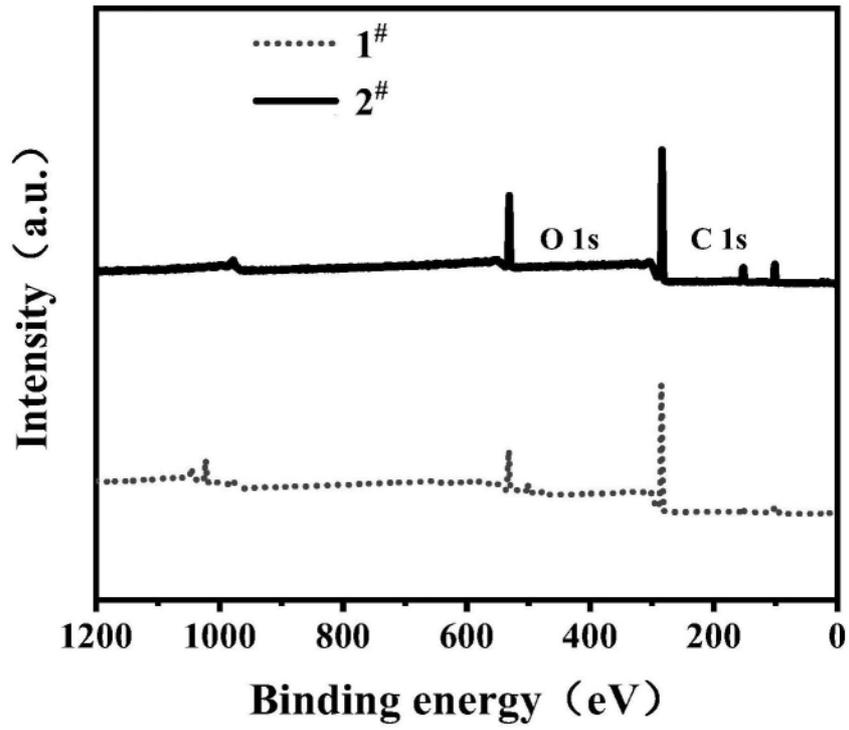


图1

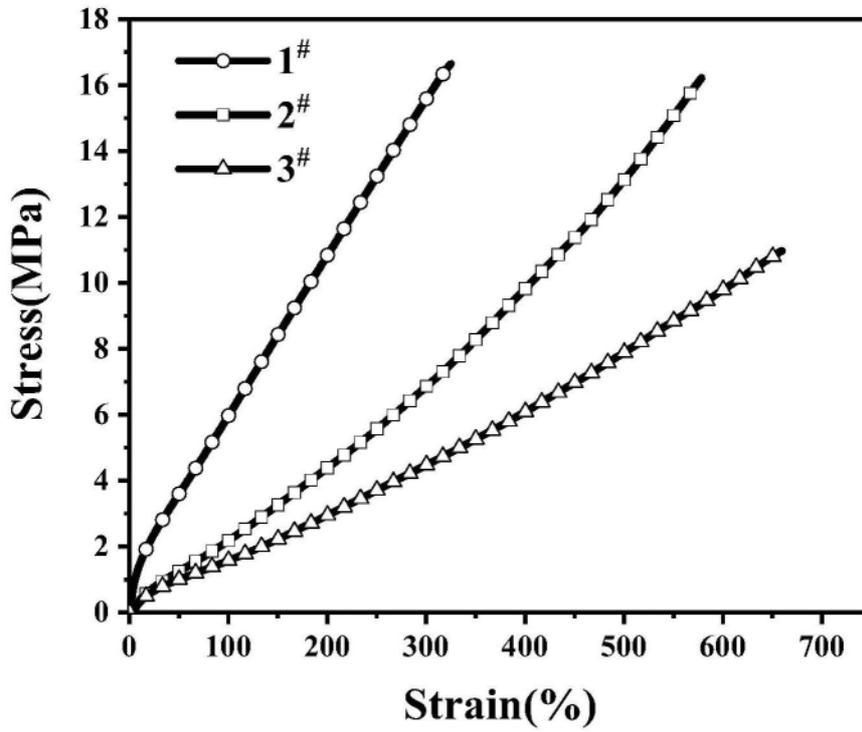


图2

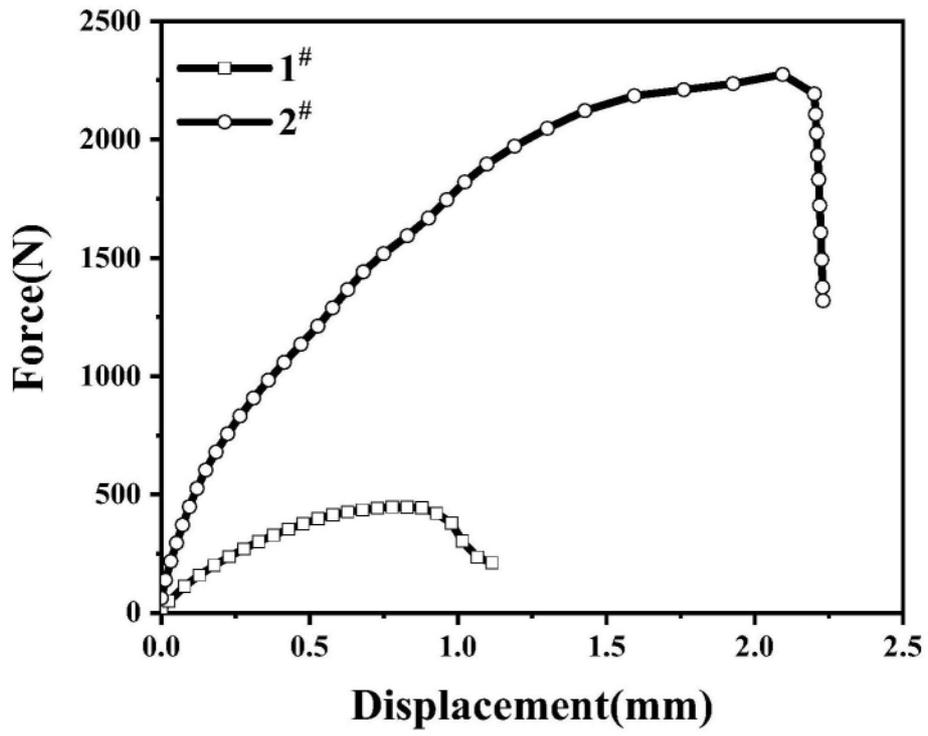


图3