

湿法水磨胶粉在天然橡胶/顺丁橡胶并用配方体系中的应用

刘会迎, 汪 燕, 徐 旗, 崔雪静, 孙世悦, 李崇兵

[浦林成山(山东)轮胎有限公司, 山东 荣成 264300]

摘要:研究废旧轮胎湿法水磨胶粉在天然橡胶(NR)/顺丁橡胶(BR)并用配方体系中的应用。结果表明:以湿法水磨胶粉部分替代炭黑N330,胶料的硬度、定伸应力和拉伸强度明显降低,拉断伸长率和回弹值明显增大,60℃时的损耗因子减小,动态拉伸储能模量大幅降低;在NR/BR并用胎圈胶配方中以30份湿法水磨胶粉替代5~10份炭黑N330,胶料的物理性能和动态性能在相同水平,同时可降低原材料成本,利于环保。

关键词:湿法水磨胶粉;NR/BR并用;物理性能;废旧轮胎;回收利用

中图分类号:TQ330.38⁺3;X783.3

文献标志码:A

文章编号:1006-8171(2022)07-0411-05

DOI:10.12135/j.issn.1006-8171.2022.07.0411



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

随着我国汽车保有量的逐年增加,废旧轮胎的产生量越来越大^[1]。大量的废旧轮胎堆放不仅占用土地,而且容易引发火灾和滋生蚊虫传播疾病,因此对废旧轮胎进行合理的回收利用势在必行^[2]。

废旧轮胎的回收利用主要包括原形利用、轮胎翻新、裂解重油和炭黑、胶粉利用、再生橡胶等。胶粉具有生产工艺简单、耗能低、回收率高、利用范围广等优势,因此在低碳经济下胶粉的生产、利用和改性成为目前最有前途的轮胎回收再利用方式^[2-3]。国内外废旧轮胎的粉粹技术主要分为干法和湿法两大类,湿法水磨粉粹技术解决了传统干法生产胶粉高污染、低产能、颗粒粗、粒度分布宽、生产时容易起火、产品易焦化等问题。

国内外已有用胶粉替代炭黑在轮胎胎面胶和胎侧胶中应用的研究报道^[4-6]。为研究胶粉在轮胎其他部件中的应用以降低配方成本,本工作将湿法水磨胶粉用于轮胎胎圈胶配方[生胶体系为天然橡胶(NR)/顺丁橡胶(BR)并用]中部分替代炭黑N330,研究湿法水磨胶粉对胶料性能的影响。

作者简介:刘会迎(1991—),男,山东临沂人,浦林成山(山东)轮胎有限公司工程师,学士,主要从事轮胎配方的设计开发工作。

E-mail:1813498421@qq.com

1 实验

1.1 原材料

NR,SMR20,马来西亚进口产品;BR,牌号9000,浩普新材料科技股份有限公司产品;湿法水磨胶粉,粒径分别为0.178,0.125和0.07 mm,广州爱其科技股份有限公司产品;炭黑N330,山西盛达威科技有限公司产品;其他原材料均为普通市售工业品。

1.2 配方

试验配方和生产配方如表1所示。

表1 试验配方和生产配方

组 分	试验配方编号									生产配方
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]	8 [#]	9 [#]	
炭黑N330	60	60	60	60	60	60	60	60	60	80
胶粉										
0.178 mm	25	32	40	0	0	0	0	0	0	0
0.125 mm	0	0	0	25	32	40	0	0	0	0
0.07 mm	0	0	0	0	0	0	25	32	40	0

注:配方其他组分及用量为NR 50,BR 50,氧化锌 4,防老剂 3.5,防护蜡 1,软化剂 6,硫黄 3,促进剂 1.1,其他 5.5。

1.3 主要设备和仪器

X(S)M-1.5型密炼机、XK(S)-160型开炼机和XLB-400-2000型平板硫化机,青岛科高橡塑机械技术装备有限公司产品;MV2000型门尼粘度

仪,美国阿尔法科技有限公司产品;MDR3000型硫化仪、RB3000型回弹测试仪和邵尔A型自动硬度计,德国MonTech公司产品;VR-7130型橡胶动态热机械分析(DMA)仪,日本上岛公司产品;3365型电子拉力机,美国英斯特朗公司产品;GT-7017-ELU型热老化试验机,中国台湾高铁检测仪器有限公司产品。

1.4 试样制备

胶料采用两段混炼工艺混炼,一段和二段混炼均采用X(S)M-1.5型密炼机。一段混炼加料顺序为:生胶→炭黑、胶粉、软化剂→活化剂、防老剂→清扫→排胶(排胶温度为165 ℃),采用XK(S)-160型开炼机薄通下片。二段混炼加料顺序为:一段混炼胶→硫黄和促进剂→清扫→排胶(排胶温度为100 ℃),采用XK(S)-160型开炼机薄通下片。

二段混炼胶停放一段时间后在平板硫化机上硫化,硫化条件为171 ℃×15 min。

1.5 性能测试

胶料各项性能均按照相应国家标准或企业标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 理化分析

湿法水磨胶粉的理化分析结果如表2所示。

从表2可以看出,湿法水磨胶粉的各项理化性能符合技术指标要求。

表2 湿法水磨胶粉的理化分析结果

项 目	胶粉粒径/mm			技术指标
	0.178	0.125	0.07	
外观	黑色粉末	黑色粉末	黑色粉末	黑色粉末
灰分质量分数/%	6.6	6.3	6.2	≤8
加热减量 ¹⁾ /%	0.95	0.95	0.95	≤1.5
筛余物质量分数/%	6.7	7.7	8.8	≤10
丙酮抽出物质量分数/%	5.5	5.5	5.5	≤8

注:1)(105±2)℃×1.5 h。

2.2 硫化特性

胶料的硫化特性如表3所示。

从表3可以看出,与生产配方胶料相比,添加湿法水磨胶粉的试验配方胶料的焦烧时间、 t_{90} 和 t_{95} 缩短,且随着湿法水磨胶粉用量的增大,胶料的 t_{90} 和 t_{95} 进一步缩短。分析认为有三方面原因:一是可能与炭黑用量减小后硫黄和促进剂占比偏高有关;二是可能与胶粉中存在未反应的促进剂有关^[7-9];三是可能与硫黄和促进剂从橡胶基质相向胶粉相扩散,减小了橡胶基质中硫黄和促进剂占比有关^[9-16]。

2.3 物理性能

胶料的物理性能如表4所示。

从表4可以看出,与生产配方胶料相比,试验配方胶料的硬度、定伸应力和拉伸强度明显降低,且不同粒径和用量的湿法水磨胶粉的胶料之间无明显差别,可能与胶粉与橡胶链段之间结合力微弱,或形成较多不规则的网络,以及胶粉在橡胶基体中的分散不佳有关。

从表4还可以看出:与生产配方胶料相比,试

表3 胶料的硫化特性

项 目	试验配方编号									生产配方
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]	8 [#]	9 [#]	
门尼粘度[ML(1+4)100℃]	64	69	71	62	66	71	61	63	68	70
门尼焦烧时间 t_5 (135℃)/min	11.09	10.95	10.43	11.24	11.23	10.97	11.14	10.41	10.11	11.44
硫化仪数据(171℃)										
$F_L/(dN\cdot m)$	2.51	2.66	2.87	2.38	2.64	2.80	2.43	2.56	2.81	3.04
$F_{max}/(dN\cdot m)$	16.06	15.99	15.87	15.80	15.80	16.01	16.80	16.82	17.08	22.62
t_{s1}/min	1.23	1.22	1.20	1.24	1.25	1.22	1.22	1.18	1.13	1.08
t_{s2}/min	1.54	1.50	1.48	1.55	1.55	1.52	1.52	1.46	1.42	1.46
t_{10}/min	1.32	1.30	1.26	1.33	1.32	1.3	1.33	1.28	1.23	1.39
t_{30}/min	1.77	1.72	1.67	1.77	1.76	1.72	1.75	1.68	1.64	1.85
t_{60}/min	2.21	2.15	2.10	2.21	2.20	2.14	2.17	2.10	2.05	2.30
t_{90}/min	3.17	3.08	3.01	3.16	3.13	3.06	3.13	3.04	2.99	3.31
t_{95}/min	3.59	3.50	3.42	3.58	3.55	3.47	3.57	3.47	3.41	3.76

表4 胶料的物理性能

项 目	试验配方编号									生产配方
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]	8 [#]	9 [#]	
密度/(Mg·m ⁻³)	1.134	1.135	1.135	1.133	1.131	1.133	1.158	1.147	1.151	1.162
邵尔A型硬度/度	61	62	61	61	62	62	63	64	63	71
100%定伸应力/MPa	1.9	1.7	1.8	1.7	1.9	1.9	2.0	2.0	2.1	3.1
300%定伸应力/MPa	9.5	8.5	8.8	9.0	9.2	9.2	9.4	9.6	9.4	14.8
拉伸强度/MPa	16.9	16.6	15.9	16.3	16.5	16.0	17.5	16.9	16.6	18.1
拉伸伸长率/%	471	488	468	484	473	461	500	472	456	364
回弹值/%	39	39	38	40	40	38	38	39	39	34
100℃×72 h老化后										
邵尔A型硬度/度	75	75	74	74	75	74	75	75	75	82
100%定伸应力/MPa	5.2	5.0	5.1	5.1	5.1	5.2	5.4	5.1	5.6	9.2
拉伸强度/MPa	9.6	9.3	9.3	9.5	10.0	9.6	11.6	11.5	9.7	11.2
拉伸伸长率/%	164	161	163	162	171	162	184	194	162	108
回弹值/%	43	42	41	43	43	41	41	40	42	35

验配方胶料的拉伸伸长率和回弹值明显增大,这与湿法水磨胶粉替代部分炭黑,配方含胶率增大有关;但随着胶粉用量的增大,胶料的拉伸伸长率呈下降趋势,这可能与胶粉体积分数增大使胶料的交联密度下降有关^[4]。

2.4 动态性能

胶料的动态性能如表5所示, T_g 为玻璃化温度, $\tan\delta$ 为损耗因子, E' 为动态拉伸储能模量。

从表5可以看出:与生产配方胶料相比,试验配方胶料的 T_g 基本不变;60℃时的 $\tan\delta$ 减小,这可能与湿法水磨胶粉替代部分炭黑,配方含胶率增大有关; E' 大幅降低。

2.5 配方优选

为保证试验配方胶料的硬度和模量与生产配方胶料一致,考虑到胶粉无补强效果,虽然胶粉粒径对胶料性能影响不大,但胶粉粒径越小,其价格越高,考虑到成本,优选使用30份0.178 mm湿法水磨胶粉分别替代10和5份炭黑N330进行胶料性能

测试,结果如表6所示。

从表6可以看出:与生产配方胶料相比,试验配方胶料的门尼粘度增大,这与湿法水磨胶粉用量高达30份,降低了胶料流动性有关;耐老化性能提高,说明添加湿法水磨胶粉有助于提高胶料的耐热老化性能;以30份湿法水磨胶粉替代10份炭黑N330的试验配方胶料的硬度、定伸应力及60℃下的 $\tan\delta$ 略低于生产配方胶料;以30份湿法水磨胶粉替代5份炭黑N330的试验配方胶料硬度、定伸应力及60℃时的 $\tan\delta$ 略高于生产配方胶料。结果表明,在NR/BR并用配方体系中可以使用的30份胶粉替代5~10份炭黑N330,胶料的物理性能和动态性能可以达到生产配方胶料水平,胶粉在轮胎胎圈胶配方中应用是可行的。

3 结论

(1)在NR/BR并用胎圈胶配方中以湿法水磨胶粉替代部分炭黑N330,胶料的焦烧时间缩短,硫

表5 胶料的动态性能

项 目	试验配方编号									生产配方
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]	8 [#]	9 [#]	
$T_g/^\circ\text{C}$	-48.8	-48.8	-48.8	-48.8	-48.9	-48.7	-48.9	-48.8	-48.8	-49.8
$\tan\delta$										
最大值	0.668	0.651	0.643	0.680	0.689	0.646	0.684	0.659	0.670	0.578
25℃	0.167	0.166	0.165	0.167	0.159	0.162	0.166	0.164	0.163	0.188
60℃	0.159	0.159	0.156	0.160	0.150	0.153	0.159	0.154	0.155	0.191
E'/MPa										
25℃	15.2	15.2	15.1	14.4	13.4	15.3	15.4	15.5	15.3	33.7
60℃	10.4	10.4	10.5	9.8	9.3	10.4	10.4	10.6	10.6	22.6

表6 优选胶料性能

项 目	试验配方		生产 配方
	30份胶粉、 70份炭黑	30份胶粉、 75份炭黑	
门尼粘度[ML(1+4) 100 ℃]	83	84	70
门尼焦烧时间 t_5 (135 ℃)/min	10.12	9.48	11.44
硫化仪数据(171 ℃)			
F_L /(dN·m)	3.59	4.36	3.04
F_{max} /(dN·m)	20.27	26.24	22.62
t_{s1} /min	1.06	1.07	1.08
t_{s2} /min	1.43	1.34	1.46
t_{10} /min	1.41	1.23	1.39
t_{30} /min	1.85	1.60	1.85
t_{60} /min	2.26	2.01	2.30
t_{90} /min	3.26	2.93	3.31
t_{95} /min	3.74	3.35	3.76
硫化胶性能			
密度/(Mg·m ⁻³)	1.167	1.191	1.162
邵尔A型硬度/度	69	76	71
100%定伸应力/MPa	2.6	3.8	3.1
300%定伸应力/MPa	13.0	16.2	14.8
拉伸强度/MPa	16.2	17.4	18.1
拉断伸长率/%	364	316	364
回弹值/%	36	32	34
100 ℃×72 h老化后			
邵尔A型硬度/度	81	86	82
100%定伸应力/MPa	7.4	10.6	9.2
拉伸强度/MPa	10.2	11.9	11.2
拉断伸长率/%	129	110	108
回弹值/%	39	35	35
硫化胶动态性能			
T_g /℃	-48.9	-49.7	-49.8
$\tan\delta$			
最大值	0.588	0.555	0.578
25 ℃	0.180	0.207	0.188
60 ℃	0.174	0.203	0.190
E' /MPa			
25 ℃	22.65	36.68	33.66
60 ℃	15.21	24.52	22.56

化速度加快。

(2) 湿法水磨胶粉的粒径和用量对NR/BR并用胎圈胶料的硬度、300%定伸应力和拉伸强度影响不大;试验配方胶料的拉断伸长率明显大于生产配方胶料,但随着胶粉用量的增大,胶料的拉断伸长率呈降低趋势。

(3) 以湿法水磨胶粉部分替代炭黑N330,胶料的硬度、定伸应力和拉伸强度明显降低,拉断伸长率和回弹值明显增大,60 ℃时的 $\tan\delta$ 减小, E' 大幅降低。

(4) 在NR/BR并用胎圈胶配方中使用30份

0.178 mm湿法水磨胶粉替代5~10份炭黑N330,可以达到生产配方胶料的物理性能和动态性能,胶粉在胎圈胶配方中应用是可行的。

(5) 使用湿法水磨胶粉可以有效减小原材料成本,同时有利于减轻污染、促进轮胎行业循环经济的发展。

参考文献:

[1] 冯涛. 废旧轮胎综合利用 软控股份接连落子[J]. 橡胶工业,2017, 64(9):565.

[2] 巩雨注,王小萍,贾德民. 废旧轮胎粉碎技术及其应用进展[J]. 橡胶工业,2021,68(1):66-72.

[3] 卢娜,辛振祥. 再生橡胶和活化胶粉在力车轮胎胎侧胶中的应用[J]. 橡胶科技,2016,14(6):32-35.

[4] DEKIC P S, TEMELJKOVSKI D I, RANCIC B, et al. Application of recycled rubber powder (RRP) in NR/SBR compounds[J]. Journal of Scientific & Industrial Research,2012,71(4):295-298.

[5] 朱之锋,刘瑞强,崔淑芳. 胶粉在轿车子午线轮胎胎侧胶中的应用[J]. 轮胎工业,2007,27(10):610-613.

[6] 程安仁,张艳霞,汪文昭,等. 120目精细轮胎胶粉在轮胎胎冠胶中应用研究[J]. 合成材料老化与应用,2015,44(6):46-52.

[7] ISMAIL H, NORDIN R, NOOR A M. Cure characteristics, tensile properties and swelling behaviour of recycled rubber powder-filled natural rubber compounds[J]. Polymer Testing, 2002, 21(5):565-569.

[8] SREEJA T D, KUTTY S K N. Cure characteristics and mechanical properties of natural rubber/reclaimed rubber blends[J]. Polymer-Plastics Technology and Engineering,2000,39(3):501-512.

[9] MATHEW G, SINGH R P, LAKSHMINARAYANAN R, et al. Use of natural rubber prophylactics waste as a potential filler in styrene-butadiene rubber compounds[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1996,61(11):2035-2050.

[10] PHADKE A A, BHOWMICK A K, DE S K. Effect of cryoground rubber on properties of NR[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1986,32(3):4063-4074.

[11] HILYARD N C, TONG S G, HARRISON K. Influence of the cure system on the properties of vulcanizates incorporating whole tyre scrap rubber crumb[J]. Plastics and Rubber Processing and Applications,1983,3(4):315-322.

[12] PHADKE A A, BHATTACHARYA A K, CHAKRABORTY S K, et al. Studies of vulcanization of reclaimed rubber[J]. Rubber Chemistry and Technology,1983,56(4):726-736.

[13] 杨学智. 硫黄硫化CPE复合硫化体系建立、机理及应用[D]. 青岛: 青岛科技大学,2016.

[14] 汪霄. 顺丁橡胶硫黄硫化过程中结构演变的研究[D]. 青岛: 中国海洋大学,2014.

[15] 姚翔. 天然橡胶硫黄硫化网络结构的Monte Carlo模拟[D]. 青岛:

青岛科技大学, 2003.

为[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2010.

[16] 李华斌. 橡胶硫化交联网络演变过程中的逾渗现象及其临界行

收稿日期: 2022-01-20

Application of Wet Milled Rubber Powder in Natural Rubber/Butadiene Rubber Blended Formula System

LIU Huiying, WANG Yan, XU Qi, CUI Xuejing, SUN Shiyue, LI Chongbing

[Prinx Chengshan (Shandong) Tire Co., Ltd., Rongcheng 264300, China]

Abstract: The application of wet milled rubber powder of waste tire in the natural rubber (NR) / butadiene rubber (BR) blended formula system was studied. The results showed that when the carbon black N330 was partially replaced by wet milled rubber powder, the hardness, modulus and tensile strength of the compound decreased significantly, the elongation at break and resilience increased significantly, the loss factor at 60 °C decreased, and the dynamic tensile storage modulus decreased significantly. In the formula of NR/BR blend bead compound, using 30 phr wet milled rubber powder to replace 5~10 phr carbon black N330, the physical properties and dynamic properties of the compound were at the same level, and at the same time, it could reduce the cost of raw materials and was good for environmental protection.

Key words: wet milled rubber powder; NR/BR blend; physical property; waste tire; recycling

炭黑市场延续上行

日前,在原料上涨、供应紧张、下游提涨等因素支撑下,国内炭黑市场连续上行。截至2022年5月10日,华东地区炭黑N220主流价格为10 800元(吨价,下同),较4月底上涨800元,涨幅为8%。

(1) 原料震荡上行。在煤焦油企业(简称焦企)限产常态化、原料煤焦油供应紧缺难以缓解下,成本支撑炭黑市场从4月份以来一直延续高位震荡上行走势。目前山东高温煤焦油主流成交价为5 350元,山西部分拍卖价上涨至5 660元,处于近5年历史最高位。“近期,高温煤焦油下游深加工产品市场均呈现上行态势,尤其主力产品煤沥青价格持续拉涨,工业萘及蒽油等产品市场也呈现不同幅度上调。下游整体开工相对稳定,煤焦油需求量难减,预计价格仍将在高位运行,有望给炭黑市场继续带来成本支撑。”隆众资讯煤焦油分析师刘明佳分析。

(2) 市场供应减少。据隆众资讯炭黑分析师王双介绍,受疫情影响,国内多数地区运输不畅,原料到货时间延长、物流运费上涨,使得炭黑企业生产压力不断增大,多数炭黑企业开工受限。

除了国内产量下降,炭黑进口量也在减少。据中宇资讯数据统计,3月份,我国炭黑进口总量为9 180.6 t,同比下降3.7%。出口方面,我国是全球炭黑主要出口国之一,3月份我国炭黑出口量为5.57万t,环比增长46.3%。

(3) 下游提价支撑。轮胎是炭黑的第一大应用领域,约占炭黑总消费量的2/3。近期轮胎样本企业成品库存环比呈现走低态势,开工率有提升预期,或带动炭黑需求增加。“样本企业中,全钢轮胎生产企业因有涨价预期,周期内代理商补货情绪稍有增强,带动样本企业整体库存水平环比前一周走低。”隆众资讯轮胎分析师朱志炜说。山东永盛橡胶集团有限公司宣布自5月5日起,全钢各系列轮胎销售价格上调3%;自5月15日起,各乘用车轮胎价格上调2%~3%。东营市方兴橡胶有限公司宣布自5月10日起,全钢各系列轮胎销售价格上调3%。山东盛海橡胶有限公司决定自5月10日起对部分品牌全钢子午线轮胎价格上调2%~3%。另有十几家轮胎企业宣布在5月份涨价。下游轮胎企业涨价潮也将对炭黑市场形成支撑。

(摘自《中国化工报》,2022-05-13)