

废旧子午线轮胎胶粉的再生研究

陈代梅, 朱 倩, 刘 娟, 吴丽梅, 陈 建

[中国地质大学(北京) 材料科学与工程学院, 北京 100083]

摘要:采用自制再生剂对废旧子午线轮胎胶粉进行再生研究, 分析胶粉粒径、再生剂用量和软化剂用量对再生效果的影响。结果表明: 随着废旧子午线轮胎胶粉粒径的增大, 再生胶的邵尔 A 型硬度变化不大, 拉伸强度和拉断伸长率减小; 随着再生剂用量的增大, 再生胶的门尼粘度减小, 拉伸强度和拉断伸长率先增大后减小的趋势; 随着软化剂用量的增大, 再生胶的拉伸强度和拉断伸长率先增大后减小的趋势。当胶粉粒径为 0.45 mm、胶粉用量为 100 份、再生剂用量为 7 份、软化剂用量为 3 份时再生效果较好。再生胶用量对 NR 混炼胶物理性能影响较大。

关键词:废旧子午线轮胎胶粉; 再生剂; 再生胶; NR 混炼胶

中图分类号:X783.3; TQ332 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2012)07-0415-04

目前, 大量废弃橡胶制品对环境造成了严重污染, 若不能进行有效处理, 会在损害环境的同时浪费橡胶资源。废橡胶的再生利用方法一般是制成胶粉或再生胶^[1]。当前再生胶的生产方法主要分为物理再生法和化学再生法^[2-3]。物理再生法是利用外加能量, 如力、热-力、冷-力、微波和超声波等使交联橡胶的三维网络破碎为低分子碎片的过程。物理再生法无污染, 但对设备要求高、能耗大。化学再生法是利用化学助剂, 借助于机械作用破坏橡胶交联键, 达到再生的目的。化学再生过程中需要使用大量化学品, 这些化学品在高温高压条件下易产生难闻的有毒和有害气体。De-link 再生剂脱硫法是马来西亚科学家和俄罗斯科学家共同研究开发的一种全新的废旧橡胶再生方法, 具有简便、经济、无污染、低能耗的特点, 且能保持原橡胶 50%~85% 的物理性能, 在硫化胶再生方面取得了重大突破。De-link 再生剂已经被应用于二次硫化鞋胶料再生、废旧丁腈橡胶(NBR)再生以及 NBR 密封件胶毛再生, 均取得了较好的效果^[4-6]。

本工作采用自制橡胶再生剂再生废旧子午线轮胎胶粉, 探讨胶粉粒径以及再生剂和软化剂用

量对再生效果的影响, 从而优化再生工艺条件, 并考察再生胶用量对天然橡胶(NR)混炼胶性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

废旧子午线轮胎胶粉(原硫化胶的拉伸强度为 19.0 MPa, 拉断伸长率为 470%), 灰分质量分数为 0.008, 丙酮抽提物质量分数为 0.04, 天津润成橡胶制品有限公司产品; 松焦油, 上海高特化工有限公司产品; 促进剂 ZDMC, M 和 DM, 上海加成化工有限公司产品; 一缩二乙二醇, 北京益利精细化学品有限公司产品。

1.2 基本配方

再生剂配方: 促进剂 M 20, 促进剂 ZDMC 6, 氧化锌 2, 硬脂酸 2, 硫黄 1.5, 一缩二乙二醇 12。

NR 混炼胶配方: NR 100, 轻质碳酸钙 120, 滑石粉 30, 立德粉 10, 氧化锌 5, 硬脂酸 2, 防老剂 AW 2, 白油 5, 水杨酸 0.5, 促进剂 DM 1.5。

1.3 主要设备及仪器

X(S)K-160 型开放式炼胶(塑)机和 QLB-25D/Q 型平板硫化机, 上海双翼橡塑机械有限公司产品; TC550 型万能拉力试验机, 英国 LLOYD LR30K 公司产品。

基金项目:中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(2010ZY37); 国家自然科学基金资助项目(21106138)

作者简介:陈代梅(1975—), 女, 天津人, 中国地质大学(北京)讲师, 博士, 主要从事高分子复合材料的研究。

1.4 试样制备

1.4.1 再生剂的制备

首先将促进剂 ZDMC 和促进剂 M 按摩尔比为 1∶2 加入到一缩二乙二醇中,用高速搅拌机搅拌 30 min,使促进剂均匀分散在一缩二乙二醇中,然后分别加入一定比例的硬脂酸、氧化锌和硫黄等,继续搅拌 1 h 得到糊状混合物即为再生剂。

1.4.2 再生胶的制备

在常温、常压下,将废旧子午线轮胎胶粉加入到开炼机中机械剪切 5 min,使辊筒表面升温,然后加入一定量的再生剂和/或软化剂进行剪切混炼,使交联键断裂,15 min 左右即得再生胶料,再在平板硫化机中硫化成厚度为 2 mm 再生胶片,硫化条件为 143 ℃/20 MPa×10 min。

1.4.3 再生胶/NR 混炼胶共混物的制备

采用开炼机对 NR 进行塑炼,然后按配方比例将其他配合剂加入生胶中混炼均匀得 NR 混炼胶。在 NR 混炼胶中加入一定量的再生胶混炼均匀,在平板硫化机中硫化得到再生胶/NR 混炼胶共混物,硫化条件为 143 ℃/20 MPa×10 min。

1.5 性能测试

再生胶物理性能按 GB/T 13460—2008《再生橡胶》进行测定。

2 结果与讨论

2.1 胶粉粒径对再生效果的影响

表 1 示出了废旧子午线轮胎胶粉粒径对再生胶物理性能的影响。从表 1 可以看出:胶粉粒径对再生胶邵尔 A 型硬度影响很小;随着胶粉粒径的增大,再生胶的拉伸强度和拉断伸长率减小。这是由于胶粉粒径增大导致再生剂与胶粉的接触面减小,再生剂不能充分浸入胶粉颗粒中,橡胶颗粒内部 S—S 键不能充分断裂,造成脱硫效果较差。当胶粉粒径为 0.18 mm、再生剂用量为 7 份时,再生胶的拉伸强度和拉断伸长率分别为 11.2 MPa 和 269%,为原硫化胶的 59%和 57%;当胶粉粒径为 0.45 mm、再生剂用量为 7 份时,再生胶的拉伸强度和拉断伸长率分别为 9.0 MPa 和 215%,为原硫化胶的 47%和 46%。本试验没有考察粒径更小的胶粉再生效果,这是由于过小的

表 1 胶粉粒径对再生胶物理性能的影响

项 目	胶粉粒径/mm			
	0.18	0.3	0.45	0.85
邵尔 A 型硬度/度				
再生剂用量 5 份	69	68	66	66
再生剂用量 7 份	67	68	65	65
拉伸强度/MPa				
再生剂用量 5 份	9.6	9.1	8.1	7.9
再生剂用量 7 份	11.2	9.8	9.0	8.3
拉断伸长率/%				
再生剂用量 5 份	231	219	204	189
再生剂用量 7 份	269	254	215	195

注:废旧子午线轮胎胶粉用量为 100 份。

胶粉颗粒对橡胶粉碎设备要求较高,一般实际生产中大部分废旧橡胶只粉碎到 0.03~0.85 mm。综合考虑,选择胶粉粒径为 0.45 mm 进行后续试验。

2.2 再生剂用量对再生效果的影响

表 2 示出了再生剂用量对再生胶门尼粘度和物理性能的影响。从表 2 可以看出,随着再生剂用量的增大,再生胶的门尼粘度减小,当再生剂用量超过 9 份时,门尼粘度变化不大。这是由于再生剂用量增大,更多的 S—S 键断裂,再生胶的塑性增大。

表 2 再生剂用量对再生胶门尼粘度和物理性能的影响

项 目	再生剂用量/份					
	1	3	5	7	9	10
门尼粘度[ML(1+4)100 ℃]	65.7	63.2	68.6	55.1	48.3	48.1
邵尔 A 型硬度/度	68	67	66	65	63	62
拉伸强度/MPa	6.8	7.0	8.1	9.0	12.0	11.5
拉断伸长率/%	185	189	204	215	284	277

注:同表 1。

从表 2 还可以看出:随着再生剂用量的增大,再生胶的邵尔 A 型硬度略微减小,拉伸强度和拉断伸长率均呈先增大后减小的趋势,且两者均在再生胶用量为 9 份时达到最大值。这是由于大量再生剂破坏了更多的 S—S 键,体系中形成了较多的含硫游离基,再硫化时体系交联密度增大,且再生剂中含有一定的硫化剂,其用量增大则硫化剂的量增大,有利于硫化反应,因此再生胶的拉伸强度和拉断伸长率同时增大;当再生剂用

量继续增大时,在再生过程中产生了更多的游离基,对聚合物端自由基形成了更多的封端,使聚合物分子含有很多短链分子,造成相对分子质量过低,塑性过大,最终导致再生胶的拉伸强度和拉断伸长率减小。综合考虑,选择再生剂用量为 7 份进行后续试验。

2.3 软化剂用量对再生效果的影响

单纯使用再生剂和胶粉混合制备的再生胶通常是薄片状,不易包辊,且强度较低,门尼粘度较高,在剪切混炼一定时间后,加入一定量的软化剂,有利于提高再生胶的强度和粘附性。本试验采用的软化剂是松焦油。表 3 示出了软化剂用量对再生胶物理性能的影响。

表 3 软化剂用量对再生胶物理性能的影响

项 目	软化剂用量/份					
	0	1	2	3	4	5
邵尔 A 型硬度/度	65	65	64	62	61	61
拉伸强度/MPa	9.0	9.7	10.5	11.3	11.2	10.6
拉断伸长率/%	215	246	289	366	355	326

注:同表 1。

从表 3 可以看出:随着软化剂用量的增大,再生胶的邵尔 A 型硬度略微减小,拉伸强度和拉断伸长率呈先增大后减小的趋势,在软化剂用量为 3 份左右时,拉伸强度和拉断伸长率达到最大值。这是由于软化剂可以减弱橡胶大分子间作用力,使硫化胶网络蓬松,改善再生剂的分布状况,有助于橡胶大分子间 S—S 键的断裂,从而提高了再生胶的性能。这说明软化剂可以提高再生胶的性能,但软化剂用量过大时,由于分子间力过小,塑性过大,可能导致再生胶的拉伸强度和拉断伸长率下降。

通过上述试验,确定的优化再生工艺条件如下:胶粉粒径 0.45 mm,胶粉用量 100 份,再生剂用量 7 份,软化剂用量 3 份。

2.4 再生胶用量对 NR 混炼胶性能的影响

使用再生剂制备的再生胶一般物理性能较差,很难满足实际生产要求。实际生产过程中通常是把再生胶掺入 NR 混炼胶中,达到既节约资源、降低成本又能满足产品性能要求的目的。表 4 示出了采用优化工艺条件制备的再生胶用量对 NR 混炼胶门尼粘度和物理性能的影响。

表 4 再生胶用量对 NR 混炼胶门尼粘度和物理性能的影响

项 目	再生胶/NR 混炼胶质量比					
	0/100	10/90	20/80	30/70	40/60	50/50
门尼粘度[ML(1+4)100 ℃]	36.1	37.5	41.7	44.9	47.1	48.9
邵尔 A 型硬度/度	57	59	62	63	66	67
拉伸强度/MPa	8.0	7.2	5.9	7.5	8.0	8.3
拉断伸长率/%	691	569	407	381	368	321

从表 4 可以看出:随着再生胶用量的增大,再生胶/NR 混炼胶共混物的门尼粘度增大,当再生胶用量为 50 份时,门尼粘度增大到 48.9,说明加入再生胶降低了 NR 混炼胶的塑性。从表 4 还可以看出:随着再生胶用量的增大,再生胶/NR 混炼胶共混物的邵尔 A 型硬度略微增大,拉伸强度呈先降低后升高的趋势,当再生胶用量达到 20 份时,拉伸强度最低;拉断伸长率不断减小。这是由于再生剂不可能使硫化橡胶中所有的 S—S 键断开,再生胶中存在少量凝胶,当再生胶用量较小时凝胶分散不均匀,易发生应力集中现象,使得拉伸强度降低,随着再生胶用量的增大,凝胶数量增多,凝胶均匀分散程度增大,应力集中程度减小,拉伸强度升高。

3 结论

(1)随着废旧轮胎胶粉粒径的增大,再生胶的邵尔 A 型硬度变化不大,拉伸强度和拉断伸长率减小;随着再生剂的用量增大,再生胶的邵尔 A 型硬度逐渐增大,门尼粘度减小,拉伸强度和拉断伸长率呈先增大后减小的趋势;随着软化剂用量的增大,再生胶的拉伸强度和拉断伸长率呈先增大后减小的趋势。当胶粉粒径为 0.45 mm、胶粉用量为 100 份、再生剂用量为 7 份、软化剂用量为 3 份时,再生效果较好。

(2)再生胶用量对 NR 混炼胶物理性能影响较大。随着再生胶用量的增大,再生胶/NR 混炼胶共混物的门尼粘度增大,拉伸强度呈先减小后增大的趋势,拉断伸长率逐渐减小。再生胶会降低 NR 混炼胶的塑性。

参考文献:

[1] 庾晋,白杉. 废旧轮胎回收利用现状和利用途径[J]. 橡塑技

术与装备,2003,29(9):11-181.

[2] White W C. Methods of Devulcanization[J]. Rubber Chem. and Technol.,1994,67(2):559-566.

[3] Adhikari B, De D, Maiti S. Reclamation and Recycling of Waste Rubber[J]. Prog. Polym. Sci.,2000,25(3):909-948.

[4] 张新辉,祝勇,杨凤霞. De-link 工艺在二次硫化鞋胶料中的应

用研究[J]. 河南科技学院学报,2003,31(4):74-76.

[5] 雷劲松. De-link 在再生废 NBR 硫化胶中的应用[J]. 橡胶工业,1999,46(6):348-350.

[6] 刘印文,刘振华. 采用 De-link 断硫剂再生丁腈橡胶密封件硫化胶毛[J]. 特种橡胶制品,1998,19(3):27-29.

收稿日期:2012-01-05

Study on Reclaiming of Ground Radial Tire Rubber

CHEN Dai-mei, ZHU Qian, LIU Juan, WU Li-mei, CHEN Jian

[China University of Geosciences(Beijing), Beijing 100083, China]

Abstract: The ground radial tire rubber was reclaimed by self-prepared reclaiming agent, and the effects of the particle size of ground radial tire rubber, additon level of reclaiming agent and softener on the physical properties of reclaimed rubber were investigated. The results showed that, with increase of the particle size of ground radial tire rubber, the tensile strength and elongation at break of reclaimed rubber decreased, while the Shore A hardness changed a little. With the addition level of reclaimed agent increasing, the Mooney viscosity of reclaimed rubber decreased, and the tensile strength and elongation at break firstly increased and then decreased. With the addition level of softener increasing, the tensile strength and elongation at break of reclaimed rubber firstly increased and then decreased. The optimized reclaiming effect could be obtained when the particle size of ground radial tire rubber was 0.45 mm, and addition levels of reclaimed rubber, reclaiming agent and softener were 100, 7 and 3 phr respectively. The addition level of reclaimed rubber had significant effect on the physical properties of NR compound.

Key words: ground radial tire rubber; reclaiming agent; reclaimed rubber; NR compound

世界最大三元乙丙橡胶项目落户上海

中图分类号:TQ333.4 文献标志码:D

2012年5月28日,上海中石化三井弹性体有限公司正式设立。中国石油化工股份有限公司(以下简称中国石化)称,该公司将在上海化学工业区投资约20亿元新建1套采用茂金属催化剂、工艺最先进、全球规模最大的年产7.5万t三元乙丙橡胶(EPDM)生产装置,预计2014年一季度开始商业运行。

据介绍,该公司由中国石化与日本三井化学株式会社(以下简称三井化学)按50:50的股比出资设立,注册资本约6.3亿元,主要业务为生产及销售EPDM产品。

中国石化称,三井化学的茂金属催化剂溶液

法聚合技术是目前世界上最先进的EPDM生产技术,在产品质量和成本竞争力上皆具优势。上海中石化三井弹性体有限公司将力争早日建立生产供应体系,尽快满足中国EPDM市场快速增长的需求。

据了解,双方于2009年12月签订了合资项目意向书,共同开展项目可行性研究工作,近期通过了中国政府相关部门的审批,正式成立合资公司。

据悉,2011年中国EPDM表观消费量为23.74万t,进口量为22.3万t,进口依存度居高不下。中国石化预计,随着中国汽车市场的快速发展以及在铁路等社会公共设施领域投入的增加,EPDM产品的市场需求将大幅增加。

(摘自《中国化工报》,2012-05-30)