

废轮胎胶粉力化学改性研究

吴明生, 周海妮

(青岛科技大学 橡塑材料与工程教育部重点实验室, 山东 青岛 266042)

摘要:利用开炼机和转矩流变仪以及塑解剂对废轮胎胶粉进行力化学改性研究。结果表明:废轮胎胶粉经开炼机或转矩流变仪处理后,塑性变形能力增强,转矩流变仪的改性效果更好;采用开炼机处理废轮胎胶粉时,加入塑解剂 RP66 或 9023/WG 对改性效果影响不大;采用转矩流变仪处理废轮胎胶粉时,处理温度升高,会使改性效果降低,加入塑解剂 RP66 或 9023/WG 对改性效果影响明显,塑解剂 9023/WG 的改性效果更好。

关键词:废轮胎胶粉;力化学;改性;开炼机;转矩流变仪;塑解剂

中图分类号:X783.3 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2014)06-0325-05

废橡胶的数量在废旧高分子材料中居第2位,仅次于废塑料^[1-2],其来源主要是废橡胶产品^[3],如废轮胎、胶管、胶带及橡胶厂生产过程中的边角料和废品。对废橡胶进行回收利用的方法包括轮胎翻新、焚化燃烧以作为燃料、粉碎成胶粉用作填充剂以及脱硫制备再生胶^[4-5]等。由于胶粉是硫化胶,橡胶大分子已经交联成网状结构,表面层分子活动能力较差,化学活性不如未硫化胶,与基质橡胶难以发生渗透、扩散和化学反应,因此胶粉与基质橡胶的粘合效果不好,用量多时会明显削弱其填充胶料的物理性能。对胶粉进行表面改性有利于提高胶粉与基质橡胶间的结合强度。关于胶粉改性的方法很多^[6-10],均取得了一定的成效,但用于工业化生产的成熟方法并不多。

本工作利用开炼机和转矩流变仪以及塑解剂对废轮胎胶粉进行力化学改性研究。

1 实验

1.1 主要原材料

天然橡胶(NR),牌号 SCR5,海南天然橡胶产业集团有限公司产品;废轮胎胶粉,粒径为 180 μm ,中胶资源再生(苏州)有限公司产品;塑解剂 RP-66 和 9203/WG,连云港锐巴化工有限公司

产品。

1.2 基本配方

NR 100,胶粉 50,氧化锌 7.5,硬脂酸 1.5,芳烃油 3,硫黄 3.5,促进剂 NS 0.5,促进剂 M 1.5。

1.3 设备和仪器

XK-160 型开炼机,上海双翼橡塑机械有限公司产品;XSS-300 型转矩流变仪和 XSM-500 型密炼机,上海科创橡塑机械设备有限公司产品;全自动平板硫化机,深圳佳鑫电子设备科技有限公司产品;GT-7080S2 型门尼粘度计和 GT-7012-D 型邵氏磨耗机,中国台湾高铁科技股份有限公司产品;Z30 型电子拉力试验机,德国 Zwick/Roell 公司产品;MZ-4003B 型橡胶疲劳试验机,江都市明珠试验机械厂产品;EKT-2000GF 型压缩生热试验机,中国台湾晔中科技股份有限公司产品;JSM-6700F 型扫描式电子显微镜(SEM),JEOL 日本电子仪器公司产品。

1.4 试样制备

1.4.1 改性胶粉

(1)将废轮胎胶粉在开炼机上薄通 20 遍(辊温为 50 $^{\circ}\text{C}$,辊距为 0.3 mm)制得 1[#] 改性胶粉。

(2)将废轮胎胶粉分别与塑解剂 RP-66 和 9203/WG 按 50:1 的质量比混合,在开炼机上薄通 20 遍(辊筒温度为 50 $^{\circ}\text{C}$,辊距为 0.3 mm)制得 2[#] 和 3[#] 改性胶粉。

作者简介:吴明生(1970—),男,安徽潜山县人,青岛科技大学副教授,博士,主要从事橡胶改性及加工研究。

(3)将废轮胎胶粉加入转子转速为 $60 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的转矩流变仪中分别在 100 和 120 $^{\circ}\text{C}$ 下处理 8 min 制得 4[#] 和 5[#] 改性胶粉。

(4)将废轮胎胶粉分别与塑解剂 RP-66 和 9203/WG 按 $50:1$ 的质量比混合,加入转子转速为 $60 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的转矩流变仪中分别在 100 和 120 $^{\circ}\text{C}$ 下处理 8 min ,制得 6[#] (塑解剂 RP-66, 100 $^{\circ}\text{C}$), 7[#] (塑解剂 RP-66, 120 $^{\circ}\text{C}$), 8[#] (塑解剂 9203/WG, 100 $^{\circ}\text{C}$) 和 9[#] (塑解剂 9203/WG, 120 $^{\circ}\text{C}$) 改性胶粉。

1.4.2 混炼胶

将 NR 塑炼 5 遍,加入密炼机(起始温度为 60 $^{\circ}\text{C}$,转子转速为 $77 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$)中混炼 40 s ,再依次加入胶粉混炼 1 min 、小料混炼 1.5 min 、芳烃油混炼 1.5 min ,排胶,在开炼机上加硫黄混炼 3 min 后,薄通打三角包 5 遍,下片停放待用。

1.4.3 硫化胶

试样在平板硫化机中进行硫化,硫化条件为 145 $^{\circ}\text{C}/20 \text{ MPa} \times 10 \text{ min}$ 。

1.5 测试分析

1.5.1 门尼粘度和硫化特性

门尼粘度按照 GB/T 1232—1992《未硫化橡胶 门尼粘度的测定》进行测定,测试温度为 100 $^{\circ}\text{C}$;硫化特性按照 GB/T 16584—1996《橡胶 用无转子硫化仪测定硫化特性》进行测定,测试温度为 145 $^{\circ}\text{C}$ 。

1.5.2 物理性能

邵尔 A 型硬度按照 GB/T 531.1—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶 压入硬度试验方法 第 1 部分:邵氏硬度计法(邵尔硬度)》进行测定。拉伸强度按照 GB/T 528—2009《硫化橡胶或热塑性橡胶 拉伸应力应变性能的测定》进行测定,拉伸速率为 $500 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ 。撕裂强度按照 GB/T 529—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶 撕裂强度的测定(裤形、直角形和新月形试样)》进行测定,直角形试样,拉伸速率为 $500 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ 。DIN 磨耗按 GB/T 9867—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶 耐磨性能的测定》进行测定。

1.5.3 SEM 分析

对硫化胶拉伸断面进行真空喷金处理,然后

用 SEM 对断面进行观察。

2 结果与讨论

2.1 门尼粘度

废轮胎胶粉在改性过程中,在机械剪切力或热氧化、化学塑解的作用下分子链或交联键断裂,流动变形能力增强,加入到基质橡胶中,胶料的流动变形能力亦会增强,导致门尼粘度降低。因此胶粉与基质橡胶混合时如能控制混炼工艺条件稳定,可以用混炼胶的门尼粘度变化来间接反映改性胶粉流动变形能力的变化。添加未改性胶粉和 1[#]~9[#] 改性胶粉的混炼胶的门尼粘度[ML(1+4) 100 $^{\circ}\text{C}$]分别为 $23.4, 20.2, 19.2, 18.8, 12.6, 14.2, 9.5, 12.4, 9.3$ 和 12.2 。由此可知:经过开炼机或转矩流变仪处理的改性胶粉,其混炼胶的门尼粘度比未改性胶粉混炼胶低;开炼机的改性效果明显不如转矩流变仪。不论是开炼机还是转矩流变仪处理胶粉时,加入塑解剂 RP66 或 9023/WG 可以进一步提高胶粉的塑化变形能力,有利于增加胶粉与基质橡胶之间的扩散和渗透,改善胶粉与基质橡胶的界面结合状况。此外,采用转矩流变仪处理胶粉时,温度对改性效果有影响,温度升高会使改性效果降低。这是由于温度升高,胶粉变软,胶粉受到的剪切力减弱,不利于胶粒表面分子链的断裂。

2.2 硫化特性

表 1 示出了添加未改性胶粉和 1[#]~9[#] 改性胶粉的混炼胶的硫化特性。

从表 1 可以看出:与未改性胶粉混炼胶相比,改性胶粉混炼胶的 M_L 明显降低,这与前面门尼粘度测试结果一致; t_{s1} 和 M_H 变化不大, t_{90} 稍有缩短, $M_H - M_L$ 增大。这是由于经机械力和化学改性后,改性胶粉表面层分子链或交联键断裂,流动变形能力增强,表面活性提高,与基质橡胶间有更大的接触面积,两者结合得更好,硫化时可以发生更多的共交联。

2.3 物理性能

表 2 示出了添加未改性胶粉和 1[#]~9[#] 改性胶粉的硫化胶的物理性能。

从表 2 可以看出:与未改性胶粉相比,改性胶

表 1 胶粉类型对混炼胶硫化特性(145℃)的影响

项 目	未改性胶粉	改性胶粉								
		1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]	8 [#]	9 [#]
t_{s1}/min	2.52	2.22	2.52	2.57	2.37	2.70	2.60	2.20	2.63	2.33
t_{90}/min	10.10	80.5	9.05	9.28	8.07	8.82	8.45	8.00	8.42	8.48
$M_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$	0.67	0.41	0.16	0.17	0.12	0.24	0.14	0.21	0.12	0.22
$M_H/(\text{dN}\cdot\text{m})$	8.68	8.99	8.45	8.52	8.71	8.88	8.63	8.79	8.63	9.12
$M_H-M_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$	8.01	8.58	8.29	8.35	8.59	8.64	8.49	8.58	8.51	8.90

表 2 胶粉类型对硫化胶物理性能的影响

项 目	未改性胶粉	改性胶粉								
		1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]	8 [#]	9 [#]
邵尔 A 型硬度/度	51	52	51	52	54	53	55	54	55	54
100%定伸应力/MPa	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.3	1.3	1.4	1.3
300%定伸应力/MPa	4.2	4.5	4.6	5.7	4.9	4.8	5.7	5.6	5.5	5.8
拉伸强度/MPa	15.4	17.8	17.2	18.0	19.5	20.1	20.2	19.4	21.5	21.4
拉断伸长率/%	552	558	557	617	576	596	620	652	666	633
撕裂强度/($\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$)	31	35	37	38	41	41	40	39	42	40
回弹值/%	66	66	66	66	68	69	68	69	70	68
DIN 磨耗量/ mm^3	170	173	182	183	195	221	233	230	225	231

注:硫化条件为 145℃×10 min。

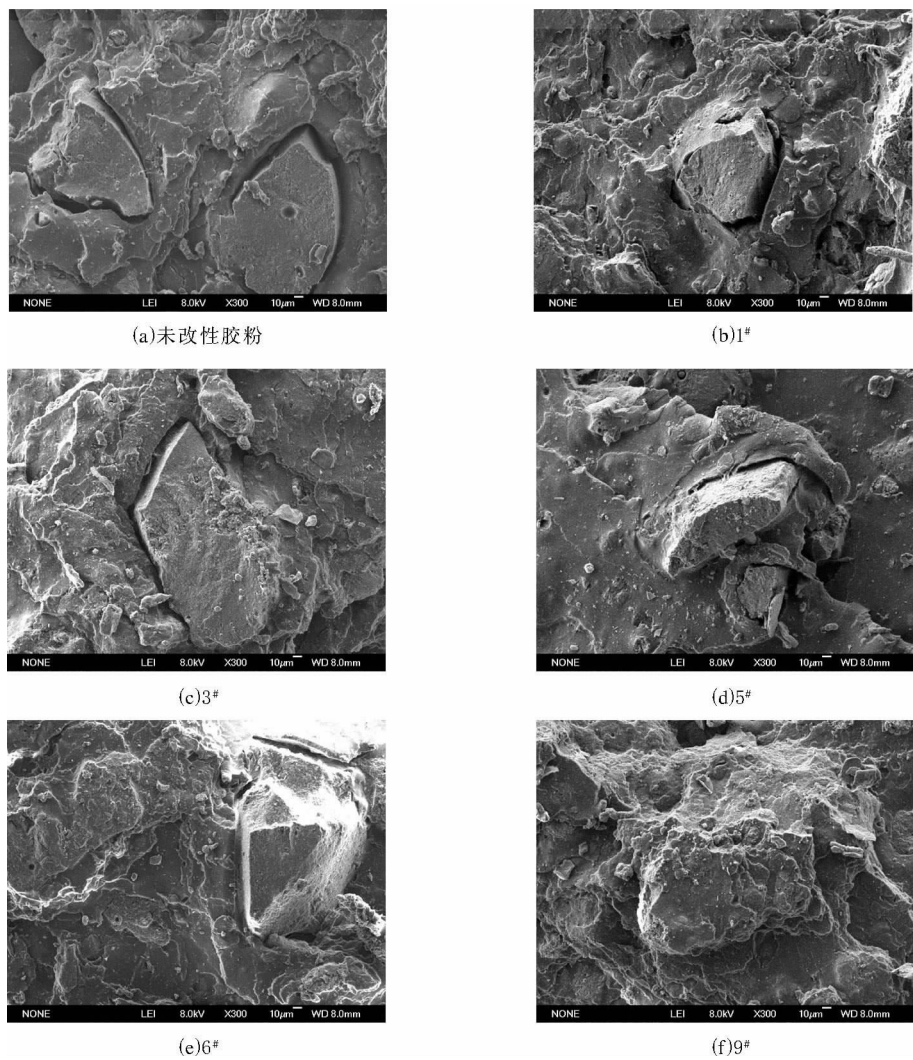
粉硫化胶的 300%定伸应力、拉伸强度、拉断伸长率和撕裂强度均有提高;1[#] 改性胶粉硫化胶的物理性能与 2[#] 和 3[#] 改性胶粉硫化胶相差不大,由此可知用开炼机处理胶粉,添加塑解剂 RP66 或 9023/WG 对改性效果影响不大;4[#] 改性胶粉硫化胶的邵尔 A 型硬度、300%定伸应力、拉伸强度和撕裂强度比 1[#] 改性胶粉硫化胶明显提高,表明转矩流变仪对胶粉的改性效果明显优于开炼机;6[#] 和 8[#] 改性胶粉硫化胶的拉伸强度、拉断伸长率和撕裂强度比 4[#] 改性胶粉硫化胶明显提高,其中 8[#] 改性胶粉硫化胶的物理性能更好,表明转矩流变仪处理胶粉时添加塑解剂 RP66 或 9023/WG 对改性效果影响明显,且塑解剂 9023/WG 的改性效果更好。改性胶粉硫化胶的物理性能提高,也可以说明胶粉与基质橡胶间结合得更好。结合前述混炼胶门尼粘度的变化,可以进一步说明胶粉经开炼机、转矩流变仪的剪切作用和塑解剂的化学作用后,表面活性提高,塑性变形能力增强,胶粉与基质橡胶间发生了相互渗透和扩散,形成了较厚的界面过渡层。根据粘合力学理论,两个表面间形成的界面过渡层越厚,粘介面越牢固^[11-12],因此改性胶粉与基质橡胶间结合强度提高,硫化胶的内部缺陷点减少,拉伸强度、拉断伸

长率和撕裂强度等物理性能均提高。不足的是,改性胶粉硫化胶的耐磨性能降低,原因在于其硬度升高。

2.4 SEM 分析

图 1 示出了未改性胶粉硫化胶和部分改性胶粉硫化胶拉伸断面的 SEM 照片。

从图 1(a)可以看出,未改性胶粉颗粒表面比较平滑,与基质橡胶间有较大的缝隙,这是由于未改性胶粉与基质橡胶间结合不好,在拉伸时基质橡胶从胶粉表面脱开收缩造成的。这也可能是未改性胶粉硫化胶物理性能差的主因之一。从图 1(b)可以看出,开炼机处理的 1[#] 改性胶粉与基质橡胶间的结合优于未改性胶粉,与基质橡胶间的缝隙减小。从图 1(c)可以看出,开炼机处理且加入塑解剂 9023/WG 的 3[#] 改性胶粉表面粗糙,有部分被撕破的现象,但与基质橡胶间仍然有缝隙。从图 1(d)可以看出,转矩流变仪处理的 5[#] 改性胶粉表面非常粗糙,有明显的撕裂现象,胶粉与基质橡胶间的缝隙很小。从图 1(e)和(f)可以看出,转矩流变仪处理时加入塑解剂 RP66 和 9023/WG 的 6[#] 和 9[#] 改性胶粉表面有明显的塑性断裂现象,与基质橡胶间没有缝隙,这是改性胶粉与基质橡胶间结合良好的表现。SEM 照片显示的硫



放大 300 倍。

图 1 硫化胶拉伸断面 SEM 照片

化胶的拉伸断面状态与其物理性能非常吻合。

3 结论

- (1)废轮胎胶粉经开炼机或转矩流变仪处理后,塑性变形能力增强,转矩流变仪的改性效果更好。
- (2)采用开炼机处理废轮胎胶粉时,加入塑解剂 RP66 或 9023/WG 对改性效果影响不大。
- (3)采用转矩流变仪处理废轮胎胶粉时,加入塑解剂 RP66 或 9023/WG 对改性效果影响明显,塑解剂 9023/WG 的改性效果更好;处理温度升高,则改性效果下降。

参考文献:

[1] 涂芳,薛娜. 胶粉的生产应用现状及发展[J]. 中国资源综合利用, 2006, 24(4): 22-24.

[2] 曹凌云,朱瑞,胡春星. 废旧橡胶和塑料再生利用的研究现状[J]. 橡塑资源利用, 2001(1): 7-12.

[3] 所同川,李忠明. 废旧橡胶回收利用新技术[J]. 江苏化工, 2004, 32(6): 1-6.

[4] 刘军. 废旧橡胶的回收和循环利用现状[J]. 合成材料老化与应用, 2008, 37(1): 52-53.

[5] 杜明亮,贾智欣,郭宝春,等. 胶粉弹性体的粉末成型及改性[J]. 特种橡胶制品, 2005, 26(1): 1-4.

[6] 唐伟强,卢俊杰,谢民. 废旧橡胶微波脱硫再生工艺的研究[J]. 材料导报, 2007, 21(11A): 280-282.

- [7] 牟东兰,杨冰,韩迎春,等. 次氯酸钠对硫化橡胶粉表面的氧化改性研究[J]. 化学研究与应用,2010,22(2):244-247.
- [8] 赵素合,白国春,刘秋华. 胶粉“核-壳”活化改性:核改性[J]. 合成橡胶工业,1997,20(6):353-356.
- [9] 赵素合,白国春,周彦豪. 胶粉“核-壳”活化改性:壳改性[J]. 合成橡胶工业,1998,21(3):153-157.
- [10] 靳玲,谢孝建,李瑞海. 橡胶粉的表面接枝改性及其表征

[J]. 合成橡胶工业,2007,30(4):290-293.

- [11] 吴增青,杜中杰,朱延成. 浓乳液种子接枝法制备 PS/PBA 自相容高分子合金的微观相态结构[J]. 北京服装学院学报(自然科学版),2002,22(1):22-26.
- [12] 尹蓝. Ti 过渡层厚度对 Ti-TiN 薄膜结合强度的影响[J]. 军民两用技术与产品,2009(6):47-48.

收稿日期:2013-12-06

Study on Mechanochemistry Modification of Ground Tire Rubber

WU Ming-sheng, ZHOU Hai-ni

(Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract: The ground tire rubber was modified by mechanochemistry method with peptizer by using mill or torque rheometer. The results showed that, in mill or torque-rheometer, the plastic deformation performance of modified ground tire rubber was enhanced, and the modifying effect of torque rheometer was better. In the mill, addition of peptizer RP66 or 9023/WG had little influence on the modification. In torque-rheometer, the modifying effect decreased with the increase of temperature, but it was obviously improved by adding peptizer RP66 or 9023/WG, and the modifying effect of peptizer 9023/WG was better.

Key words: ground tire rubber; mechanochemistry; modification; mill; torque rheometer; peptizer

《橡胶工业强国发展战略研究》年内完成

中图分类号:TQ330 文献标志码:D

2014年3月25—28日在山东青岛召开的2014中国橡胶年会上传出消息,由中国橡胶工业协会组织编写的《橡胶工业强国发展战略研究》已经进入具体编写阶段,计划于2014年10月完成并发行。

中国橡胶工业协会名誉会长范仁德指出,编写《橡胶工业强国发展战略研究》意义重大,既承载着中国橡胶工业的强国梦想,也可以为国家、地方、行业、企业制定“十三五”、“十四五”发展规划提供方向导引,起到有益的借鉴作用。

当前我国橡胶工业发展大而不强,表现为劳动生产率低、产品价格低、利润率低、产业集中度低、信息化与自动化融合程度低、环境保护水平低。因此,中国橡胶工业强国总战略目标为:“十三五”末(2020年)基本进入橡胶工业强国行列;“十四五”末(2025年)实现局部国际领先。

橡胶工业强国梦主要由8个技术经济指标

来表征:一是质量,即到2025年产品标准与橡胶工业强国同步、产品质量国家监督抽查合格率稳定在98%以上、检验检测技术保障体系完善与国际接轨并互相认证;二是工业现代化水平由现在的58%提高到2025年的90%;三是信息化水平由现在的30%提高到2025年的90%;四是环境保护,实现工厂无烟气、无粉尘、无废水、无噪声、无固体废弃物;五是产量到2025年年均增长5%;六是经济效益,2025年达到人均年销售额比2013年增长50%,实现税前利润率15%,每吨生胶产出销售额比2013年增长50%;七是销售额,2025年达到3万亿元;八是生胶消费量,2025年达到1500万t。

范仁德表示,这些指标仅是预测和方向,主要还是要实现高效率 and 运行质量,才能成为真正的强国。他还进一步论述了实现橡胶工业强国的10项战略措施和基本路径,即新材料发展、智能制造、低碳经济、循环经济、名牌、现代企业管理、现代营销、多元化市场、资本运营、人才战略措施的内涵。

(摘自《中国化工报》,2014-04-04)