

冷冻法废轮胎胶粉在丁苯橡胶中的应用

沈 梅, 李春霞, 矫玉鹏, 辛振祥*

(青岛科技大学 高分子科学与工程学院, 山东 青岛 266042)

摘要: 研究冷冻法废轮胎胶粉的粒径和用量对丁苯橡胶(SBR)性能的影响。结果表明, 随着冷冻法废轮胎胶粉用量的增大, SBR混炼胶的 t_{90} 和 t_{95} 明显缩短, 但在胶粉用量达到10份后变化不大, F_L 呈增大趋势, F_{max} 呈降低趋势, 门尼粘度逐渐增大, 胶粉粒径对门尼粘度影响不大; SBR硫化胶的100%定伸应力和300%定伸应力逐渐提高, 拉伸强度和拉伸伸长率逐渐降低, 撕裂强度变化不大, 阿克隆磨耗量逐渐增大; 加入冷冻法废轮胎胶粉后SBR硫化胶的储能模量明显提高, 损耗因子增大。

关键词: 冷冻法废轮胎胶粉; 丁苯橡胶; 物理性能

中图分类号: TQ333.1; X783.3 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-890X(2018) - 04

冷冻法胶粉是指利用液氮或天然气的冷能将需要粉碎的废轮胎快速冷冻到冷脆温度以下, 随后将其送入粉碎装置中进行粉碎得到的精细胶粉^[1]。采用低温粉碎法制备的胶粉粒径较小, 表面光滑, 边角呈钝角状态, 热氧化程度低, 性能好, 但存在冷能消耗大、成本较高、经济效益较差的问题。近年来, 我国开始大量进口液化天然气(LNG), 常压下LNG为 $-162\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的低温液体, 在供给下游用户使用前需要气化, 每吨LNG气化可以释放 $230\text{ kW}\cdot\text{h}$ 的冷能, 因此可以将LNG冷能利用与废轮胎低温粉碎进行集成, 利用LNG冷能冷冻和粉碎废轮胎, 降低精细胶粉的生产能耗, 为冷冻法胶粉的应用创造有利条件^[3-4]。

废轮胎胶粉的综合应用是解决废橡胶带来的环境污染的主要手段之一, 国内外众多研究者对常温粉碎法制备的废轮胎胶粉的改性和应用做了大量研究^[5-6], 但是对冷冻法废轮胎胶粉应用的研究较少。本工作研究冷冻法废轮胎胶粉的粒径和用量对丁苯橡胶(SBR)性能的影响, 为冷冻法废轮胎胶粉的推广和应用提供较为系统的试验依据, 对废橡胶的充分利用具有重要意义。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51273098/E0302)

作者简介: 沈梅(1977—), 女, 山东青岛人, 青岛科技大学讲师, 博士, 主要从事橡胶的补强与高性能化、废旧橡胶循环利用方面的研究工作。

*通信联系人

1 实验

1.1 主要原材料

SBR, 牌号1502, 中国石油化工集团公司产品; 冷冻法废轮胎胶粉, 粒径分别为120和 $180\text{ }\mu\text{m}$, 中海油福建新能源有限公司产品。

1.2 基本配方

SBR 100, 炭黑N660 40, 冷冻法废轮胎胶粉 变量, 氧化锌 3, 硬脂酸 1, 促进剂NS 2, 硫黄 2。

1.3 主要设备和仪器

XK-160型开炼机, 上海橡胶机械厂产品; HS1007-RTMO型自动硫化机, 佳鑫电子设备科技(深圳)有限公司产品; GT-M2000-A型无转子硫化仪、I-7000S型电子拉力机和GT-7012-A型AKRON耐磨试验机, 中国台湾高铁科技股份有限公司产品; MZ-4016B型门尼粘度仪, 江苏明珠试验机械有限公司产品; RPA2000型橡胶加工分析仪, 美国阿尔法科技有限公司产品。

1.4 试样制备

将生胶置于密炼机内密炼, 并依次加入补强剂、冷冻法废轮胎胶粉以及氧化锌和硬脂酸等小料, 混炼均匀后排料, 冷却备用。将密炼机混炼好的胶料投入开炼机, 完全包辊后加入促进剂和硫黄, 吃料完全后左右割刀3次, 薄通5次, 下片, 停放备用。

采用硫化仪测定混炼胶硫化特性曲线,温度为145℃,混炼胶在硫化机上硫化,条件为145℃ $\times$ t_{90} 。

1.5 性能测试

硫化特性按GB/T 16584—1996测定。拉伸强度按GB/T 528—2009测定。撕裂强度按GB/T 529—2008测定。阿克隆磨耗量按GB/T 1689—1998测定。动态力学性能采用橡胶加工分析仪测定,采取应变扫描模式,测试条件为:扫描温度 60℃,扫描频率 1 Hz,应变(ε)范围 0.26%~100%。

2 结课与讨论

2.1 硫化特性

冷冻法废轮胎胶粉粒径和用量对SBR混炼胶硫化特性的影响如表1所示。

表1 冷冻法废轮胎胶粉粒径和用量对SBR混炼胶硫化特性的影响

项 目	冷冻法废轮胎胶粉用量/份			
	0	10	15	20
180 μm				
$F_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	1.00	1.37	1.48	1.71
$F_{\text{max}}/(\text{dN} \cdot \text{m})$	12.41	11.94	12.01	11.80
t_{s1}/min	2.4	1.7	1.9	1.9
t_{90}/min	14.4	6.9	6.1	5.9
120 μm				
$F_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	1.00	1.41	1.51	1.62
$F_{\text{max}}/(\text{dN} \cdot \text{m})$	12.41	12.49	12.38	12.21
t_{s1}/min	2.4	1.8	1.8	1.7
t_{90}/min	14.4	5.7	5.4	5.2

从表1可以看出:添加冷冻法废轮胎胶粉后,SBR混炼胶的 t_{s1} 和 t_{90} 明显降低,在胶粉用量大于10份后变化不大;胶粉粒径对SBR混炼胶的 t_{s1} 和 t_{90} 影响不大。冷冻法废轮胎胶粉对SBR混炼胶的硫化特性影响明显,原因可能是胶粉中未反应的活化剂等助剂缩短了SBR硫化的起步时间,导致 t_{s1} 和 t_{90} 缩短。

从表1还可以看出:随着冷冻法废轮胎胶粉用量的增大,SBR胶料的 F_L 逐渐增大,这可能是由于冷冻法废轮胎胶粉本身具有较高的交联程度,加入SBR中会使胶料的模量提高;胶粉粒径为120 μm 时, F_{max} 随着胶粉用量的增大略有降低,粒径为

180 μm 时, F_{max} 随着胶粉用量的增大明显降低。分析认为,一方面胶粉的交联网络结构使SBR基体模量提高,另一方面胶粉中残余双键在硫化过程中与硫化体系进一步反应,消耗部分硫化体系导致SBR基体中硫化体系含量相对降低,使胶料的 F_{max} 随着胶粉用量的增大逐渐降低。

2.2 门尼粘度

冷冻法废轮胎胶粉粒径和用量对SBR混炼胶门尼粘度ML[(1+4) 100℃]的影响如图1所示。

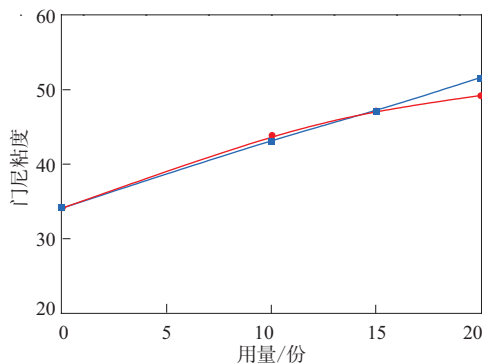


图1 冷冻法废轮胎胶粉粒径和用量对SBR混炼胶门尼粘度的影响

从图1可以看出:随着冷冻法废轮胎胶粉用量的增大,SBR混炼胶的门尼粘度呈线性增大趋势,这主要是由于胶粉是硫化胶经过机械力粉碎制备的交联弹性体,具有较高的模量,加入SBR中会使胶料的模量提高;胶粉粒径对SBR混炼胶的门尼粘度影响不大。

2.3 物理性能

冷冻法废轮胎胶粉粒径和用量对SBR硫化胶物理性能的影响如表2所示。

从表2可以看出:随着冷冻法废轮胎胶粉用量的增大,SBR硫化胶的100%定伸应力和300%定伸应力略有提高,胶粉粒径对100%定伸应力和300%定伸应力影响不大;加入冷冻法废轮胎胶粉后,SBR硫化胶的拉伸强度明显下降,并且在胶粉用量相同的情况下,加入180 μm 胶粉的硫化胶拉伸强度下降幅度较大;胶粉粒径和用量对撕裂强度影响不大;随着冷冻法废轮胎胶粉用量的增大,拉伸伸长率明显下降,在胶粉用量达到10份后变化不大,且在胶粉用量相同的情况下,加入180 μm 胶粉的硫化胶拉伸伸长率下降幅度更大;随着冷冻法

表2 冷冻法废轮胎胶粉粒径和用量对SBR硫化胶物理性能的影响

项 目	冷冻法废轮胎胶粉用量/份			
	0	10	15	20
180 μm				
100%定伸应力/MPa	0.90	0.96	0.96	0.98
300%定伸应力/MPa	2.50	2.90	2.80	2.90
拉伸强度/MPa	15.9	9.2	8.9	8.5
拉断伸长率/%	693	526	556	524
撕裂强度/($\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)	34	33	34	32
阿克隆磨耗量/ cm^3	0.72	1.00	0.95	0.99
120 μm				
100%定伸应力/MPa	0.9	1.04	1.00	0.98
300%定伸应力/MPa	2.50	3.10	2.80	3.00
拉伸强度/MPa	15.9	11.2	11.1	10.4
拉断伸长率/%	593	532	567	561
撕裂强度/($\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)	34	32	35	34
阿克隆磨耗量/ cm^3	0.72	0.89	0.98	1.32

废轮胎胶粉用量的增大,阿克隆磨耗量逐渐增大,胶粉用量低于15份时胶粉粒径对阿克隆磨耗量影响不大,胶粉用量大于15份后,加入粒径为120 μm 的冷冻法废轮胎胶粉的硫化胶阿克隆磨耗量明显增大。

综上所述,加入冷冻法废轮胎胶粉后,SBR硫化胶的物理性能降低,这主要是由于冷冻法废轮胎胶粉表面光滑,热氧化程度低,表面活性基团较少,加入到橡胶基体中与橡胶间的界面结合较弱,在外力作用下产生应力集中点,导致硫化胶物理性能降低,且胶粉粒径越大,SBR硫化胶物理性能的降低幅度越大。

2.4 动态力学性能

图2和3分别示出了冷冻法废轮胎胶粉(用量为15份)对SBR硫化胶储能模量(G')- ε 和损耗因子($\tan\delta$)- ε 关系曲线的影响。

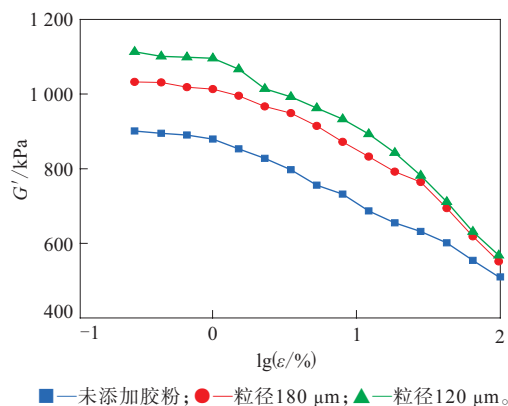
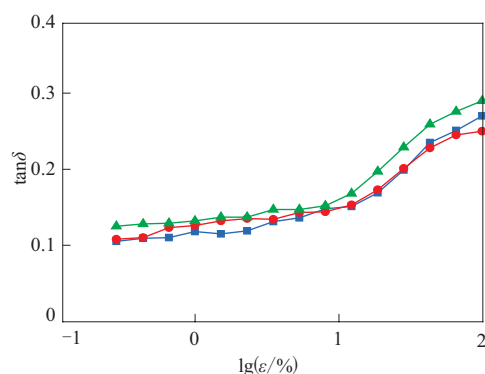


图2 冷冻法废轮胎胶粉对 G' - ε 关系曲线的影响



注同图1。

图3 冷冻法废轮胎胶粉对 $\tan\delta$ - ε 关系曲线的影响

从图2可以看出,随着 ε 的增大,SBR硫化胶的 G' 呈单调递减趋势;在相同 ε 下,加入冷冻法废轮胎胶粉的硫化胶 G' 明显提高,且加入粒径为120 μm 胶粉的硫化胶 G' 提高幅度更大,这主要是由于胶粉的交联结构导致硫化胶模量增大,同时随着 ε 的增大胶料中的炭黑填料网络逐渐被破坏,导致 G' 随着 ε 的增大而降低,当 ε 达到最大值时, G' 主要由硫化胶的模量、胶粉交联结构产生的模量及填料的流体动力学效应产生的,因而在大应变时添加冷冻法废轮胎胶粉的 G' 略高一些。

从图3可以看出:随着 ε 的增大,SBR硫化胶的 $\tan\delta$ 呈先变化不大后线性增大的趋势;在相同 ε 下,添加粒径为120 μm 胶粉的硫化胶 $\tan\delta$ 较大,这可能是由于胶粉表面含有大量分子链自由末端,在应变作用下,胶粉分子链末端与橡胶大分子链间摩擦生热,因而添加冷冻法废轮胎胶粉后硫化胶的 $\tan\delta$ 增大,且添加粒径较小的胶粉的硫化胶 $\tan\delta$ 增大程度略大。

3 结论

(1)随着冷冻法废轮胎胶粉用量的增大,SBR混炼胶的 t_{s1} 和 t_{90} 明显缩短,在胶粉用量达到10份后变化不大; F_L 呈增大趋势, F_{max} 呈降低趋势,冷冻法废轮胎胶粉粒径越大, F_{max} 降低越明显。

(2)随着冷冻法废轮胎胶粉用量的增大,SBR混炼胶的门尼粘度逐渐增大,胶粉粒径对门尼粘度影响不大。

(3)随着冷冻法废轮胎胶粉用量的增大,SBR

硫化胶的100%定伸应力和300%定伸应力逐渐提高;拉伸强度和拉伸伸长率逐渐降低;撕裂强度变化不大;阿克隆磨耗量逐渐增大。冷冻法废轮胎胶粉粒径越大,SBR硫化胶物理性能的降低幅度越大。

(4)加入冷冻法废轮胎胶粉后,SBR硫化胶的 G' 明显提高, $\tan\delta$ 增大。

参考文献:

- [1] 熊永强,华贲,李亚军,等.废旧橡胶低温粉碎中LNG冷能利用的集成分析[J].华南理工大学学报(自然科学版),2009,37(12):58-63.
- [2] 董诚春.废橡胶资源综合利用[M].北京:化学工业出版社,2003:45-51.
- [3] 张继,周勇敏.低温粉碎法制备胶粉及应用进展研究[J].现代商贸工业,2008,20(5):346-347.
- [4] 张小杰,周睿,孙鹏,等.新型复配活化剂在废轮胎胶粉再生中的应用[J].橡胶工业,2017,64(6):344-348.
- [5] 王小萍,张欣,杜江华,等.胶粉的改性及工业应用[J].橡胶工业,2017,64(7):441-445.
- [6] 吴明生,石俊杰,周海妮.废轮胎胶粉塑化改性的研究[J].橡胶工业,2012,59(10):592-596.
- [7] 龚兆红,余若冰,郭卫红,等.改性胶粉/天然橡胶共混体系结构与性能的研究[J].橡胶工业,2017,64(8):471-475.

收稿日期:2017-?-?-?

Application of Cryogenic Ground Rubber Tire in SBR

SHEN Mei, LI Chunxia, JIAO Yupeng, XIN Zhenxiang

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

Abstract: The effect of particle size and addition level of cryogenic ground rubber tire on the properties of SBR was investigated. The results showed that, with the addition level of the cryogenic ground rubber tire increasing, the t_{s1} and t_{90} of SBR compound shortened significantly, but after reaching 10 phr, the t_{s1} and t_{90} changed little, F_L increased, F_{max} decreased, the Mooney viscosity increased, and the particle size of cryogenic ground rubber tire had little effect on Mooney viscosity. As the same time, modulus at 100% stress and modulus at 300% stress of SBR vulcanizate increased gradually, tensile strength and elongation at break decreased gradually, the tear strength changed little, Akron abrasion loss increased. After adding cryogenic ground rubber tire, SBR vulcanizate storage modulus increased and loss factor increased.

Key words: cryogenic ground rubber tire; SBR; physical property