

废旧轮胎橡胶的常温粉碎及性能研究

隋建波, 向东, 牟 鹏, 段广洪

(清华大学 精密仪器与机械学系制造工程研究所, 北京 100084)

摘要:采用盘式磨设备对废旧轮胎胎面胶颗粒进行常温粉碎, 研究胶粉性能及其对丁苯橡胶(SBR)硫化胶物理性能的影响, 并与胎面胶颗粒进行对比。结果表明: 常温粉碎胶粉的粒径比胎面胶颗粒降低了一个数量级, 形状更加不规则且表面粗糙; 动盘和定盘相对转速对常温粉碎胶粉粒径及其分布影响不大, 但动盘和定盘间隙影响较大; 常温粉碎胶粉的热稳定性比胎面胶颗粒低, 且交联密度减小一半以上; 与胎面胶颗粒相比, 添加常温粉碎胶粉的 SBR 硫化胶的拉伸伸长率有很大提高, 但邵尔 A 型硬度、100% 和 300% 定伸应力以及拉伸强度有所减小。

关键词:废旧轮胎; 常温粉碎; 盘式磨; 胶粉

中图分类号: X783.3; TQ336.1

文献标志码: A

文章编号: 1000-890X(2012)01-0033-05

目前, 回收再利用废旧橡胶已经成为世界上比较具有挑战性的研究课题。硫化反应使橡胶的高分子链通过交联形成三维网络结构, 从而使硫化胶不易熔化、不易溶解, 对有机溶剂有更好的抵抗性^[1-2]。

废旧橡胶再利用一般需要对其进行粉碎。粉碎可以增大橡胶颗粒的比表面积, 使其可以更好地与基质橡胶进行混炼硫化形成更加均一的产品^[2-5]。胶粉可以用在很多方面, 如操场跑道、改性沥青、填料、热能利用以及裂解等^[2, 6-9]。

废旧橡胶粉碎工艺主要有常温粉碎^[10-11]和冷冻粉碎^[12]。常温粉碎胶粉具有不规则的形状, 表面粗糙度相当高, 且胶粉粒径为 0.075~0.5 mm^[1-2, 13]。相对于表面光滑的球形胶粉, 具有不规则形状的粗糙胶粉在模压时可以提高胶粉与基质橡胶的粘附性^[13]。在粒径相近的情况下, 常温粉碎胶粉比冷冻粉碎胶粉具有更大的表面积^[13-14]。基质橡胶中掺入常温粉碎胶粉后物理性能更好^[1]。

本工作采用一种盘式磨设备在常温下对废旧轮胎胎面胶颗粒进行粉碎, 研究胶粉性能及其对丁苯橡胶(SBR)硫化胶物理性能的影响, 并与胎

面胶颗粒进行对比。

1 实验

1.1 主要原材料

废旧全钢载重子午线轮胎胎面胶颗粒, 粒径为 1~4 mm, 自制; SBR, 牌号为 1502, 江苏虹磊橡胶有限公司提供。

1.2 试验配方

SBR 100, 胶粉(或胎面胶颗粒) 100, 炭黑 N330 55, 氧化锌 6, 硬脂酸 3, 硫黄 2.4, 促进剂 CZ 1, 促进剂 DM 1, 总计 268.4。

1.3 粉碎设备

盘式磨设备的粉碎部分由动盘面(主要结构见图 1)和定盘面组成, 动盘面与电动机相连, 并可以由变频器来改变动盘的转动速度, 定盘面固定, 定盘中间部分为圆柱形空腔与螺旋送料机构相连; 动盘面和定盘面之间的间隙可以通过涡轮蜗杆结构进行调节。将待粉碎的胎面胶颗粒通过螺旋进料机构送入动盘和定盘之间, 动盘相对于定盘转动使动盘和定盘之间的胎面胶颗粒经由分料器带入剪切区, 然后在剪切区受到刀片挤压、剪切、摩擦以及拉伸作用, 胎面胶颗粒在这些复杂作用力的综合作用下不断被粉碎。由于受力状况受动盘和定盘的相对转速和间隙的影响, 因此通过改变两者间的相对转速和间隙可以得到不同粒径大小及其分布的常温粉碎胶粉。动盘和定盘内

基金项目:国家自然科学基金资助项目(50875142)

作者简介:隋建波(1984—), 男, 河南商丘人, 清华大学在读硕士研究生, 主要从事废旧轮胎橡胶粉碎技术与胶粉改性工艺的研究。

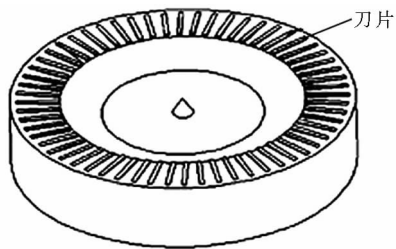


图1 盘式磨动盘面结构示意图

部有水冷却结构,用来吸收粉碎过程中产生的热量。

1.4 试样制备

1.4.1 常温粉碎胶粉

将胎面胶颗粒通过螺旋进料机构送入动盘和定盘之间,通过改变动盘和定盘相对转速和间隙制备不同工艺条件下的常温粉碎胶粉。

1.4.2 SBR 硫化胶

在 $\Phi 160\text{ mm} \times 320\text{ mm}$ 开炼机(江都市开源试验机械厂产品)上将不同配方组分混炼均匀,辊筒速比为 1.2,混炼时间约为 10 min。混炼胶存放 24 h 后,将混炼胶放入平板硫化机中模压硫化成厚度为 2 mm 胶片,硫化条件为 $150\text{ }^{\circ}\text{C}/10\text{ MPa} \times 8\text{ min}$ 。

1.5 测试分析

(1)采用日本电子株式会社生产的 JSM-6460 型扫描电子显微镜(SEM)观察胎面胶颗粒和常温粉碎胶粉的形貌,观察前进行表面真空喷金处理,加速电压为 20 kV。

(2)采用 Malvern Instruments 有限公司生产的 Mastersizer 2000 型马尔文激光粒度仪对常温粉碎胶粉粒径及其分布进行测试,水为分散介质。

(3)采用 TA Instruments 公司生产的 TGA-Q600 型热重(TG)分析仪按 GB/T 14837—1993《橡胶及橡胶制品组分含量的测定 热重分析法》对胎面胶颗粒和常温粉碎胶粉进行 TG 分析。

(4)交联密度。以甲苯作为溶剂,采用溶胀法测定胎面胶颗粒和常温粉碎胶粉的交联密度。交联密度采用 Flory-Rehner 公式^[15]进行计算,由于胎面胶中含有炭黑,需要采用 Kraus 公式^[16]进行修正。

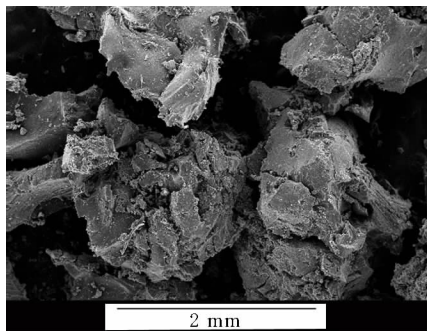
(5)物理性能。邵尔 A 型硬度采用江都市精艺试验机械有限公司生产的邵氏硬度计进行测试。

定。100%和 300%定伸应力、拉伸强度和拉断伸长率采用江都市精艺试验机械有限公司生产的万能材料试验机测试,试样为哑铃状,原始长度为 25 mm,拉伸速率为 $500\text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

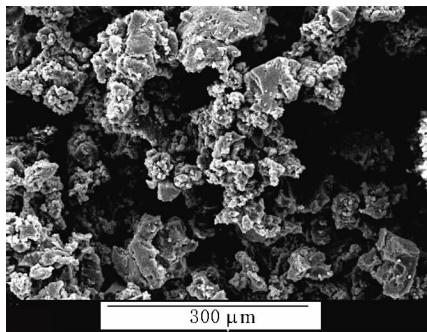
2.1 形貌观察

图 2 和 3 分别示出了胎面胶颗粒和常温粉碎胶粉的 SEM 照片。从图 2 和 3 可以看出,胎面胶颗粒粒径约为 2 mm;而常温粉碎胶粉粒径为 0.1~0.2 mm,降低了一个数量级,且变得更加不规则,从而具有更好的再加工性能。



放大 30 倍。

图2 胎面胶颗粒 SEM 照片

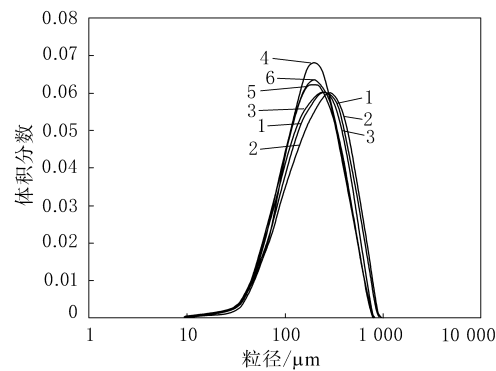


放大 200 倍。粉碎工艺条件:动盘和定盘相对转速为 $1\,440\text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,间隙为 5.7 mm。

图3 常温粉碎胶粉 SEM 照片

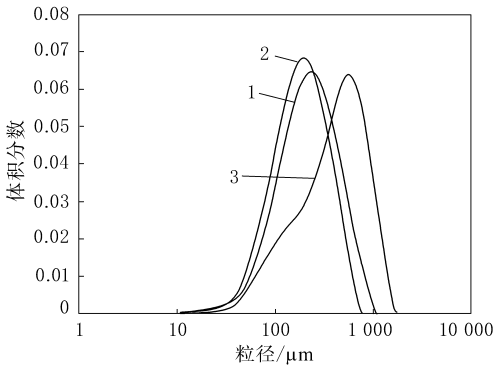
2.2 粒径分析

图 4 和 5 分别示出了动盘和定盘相对转速和间隙对常温粉碎胶粉粒径及其分布的影响。从图 4 可以看出,动盘和定盘相对转速对常温粉碎胶粉粒径及其分布影响不大,当相对转速为 $1\,440\text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 时,胶粉粒径分布稍微集中一些,但差别不大。从图 5 可以看出,动盘和定盘间隙对胶粉



动盘和定盘相对转速/($\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$):1—1 200;2—1 300;
3—1 365;4—1 440;5—1 520;6—1 540。
间隙为 0.57 mm。

图 4 动盘和定盘相对转速对常温粉碎胶粉
粒径及其分布的影响



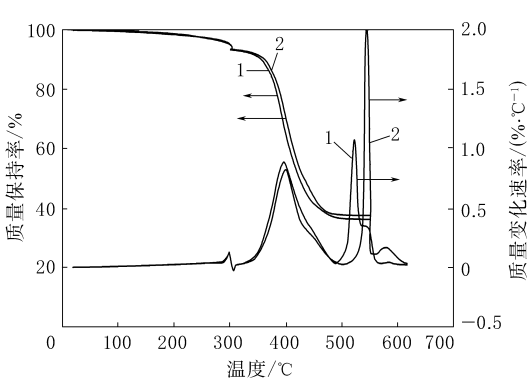
动盘和定盘间隙/mm:1—0.50;2—0.57;3—0.61。
相对转速为 1 440 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

图 5 动盘和定盘间隙对常温粉碎胶粉
粒径及其分布的影响

粒径及其分布影响比较大,当间隙从大到小变化时,胶粉粒径及其分布并不是随之变得更小和更集中,而是存在最佳间隙使胶粉粒径最小、粒径分布最佳。例如,间隙为 0.57 mm 时胶粉的平均粒径比间隙为 0.50 和 0.61 mm 时的小,且分布更加集中。此外,常温粉碎胶粉平均粒径约为 0.2 mm,表明胎面胶颗粒得到了有效粉碎。

2.3 TG 分析

图 6 示出了胎面胶颗粒和常温粉碎胶粉的 TG 和 DTG(质量变化速率)曲线。从图 6 可以看出,虽然胎面胶颗粒和常温粉碎胶粉的 TG 曲线比较一致,但两者的 DTG 曲线有差异,常温粉碎胶粉在温度不断升高时反应更加激烈,说明其热稳定性下降。这可能是由于胎面胶颗粒经过粉



1—胎面胶颗粒;2—常温粉碎胶粉。

图 6 胎面胶颗粒和常温粉碎胶粉的 TG 和 DTG 曲线
碎,部分交联键被切断,从而造成常温粉碎胶粉热
稳定性下降。

2.4 交联密度

交联密度定义为单位体积橡胶中含有交联键的物质的量,是硫化胶的一个重要结构参数,可以直接反映硫化胶的交联程度^[13]。经测定,胎面胶颗粒的交联密度为 172.04 $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$,常温粉碎胶粉的交联密度为 61.113 $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$,比胎面胶颗粒的交联密度减小了一半以上。这与 TG 分析结果类似,说明胎面胶颗粒经过粉碎,部分交联键被切断,从而造成常温粉碎胶粉的交联密度减小。

2.5 物理性能

表 1 示出了胎面胶颗粒和常温粉碎胶粉对 SBR 硫化胶物理性能的影响。从表 1 可以看出,与胎面胶颗粒相比,添加常温粉碎胶粉的 SBR 硫化胶的拉断伸长率有很大提高,但邵尔 A 型硬度、100%和 300%定伸应力以及拉伸强度有所减小。这可能是由常温粉碎胶粉交联键部分断裂引起的。

表 2 示出了不同粉碎工艺条件制备的常温粉碎胶粉对 SBR 硫化胶物理性能的影响。从表

表 1 胎面胶颗粒和常温粉碎胶粉对
SBR 硫化胶物理性能的影响

项 目	胎面胶颗粒填充	常温粉碎胶粉填充
	SBR 硫化胶	SBR 硫化胶
邵尔 A 型硬度/度	72	67
100%定伸应力/MPa	3.6	2.4
300%定伸应力/MPa	17.8	9.8
拉伸强度/MPa	18.3	17.0
拉断伸长率/%	302	448

表 2 不同粉碎工艺条件制备的常温粉碎胶粉对 SBR 硫化胶物理性能的影响

相对转速/ ($\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$)	邵尔 A 型 硬度/度	拉伸强度/ MPa	拉断伸长率/ %
间隙 0.57 mm			
1 200	68	16.9	427
1 440	67	17.0	448
1 540	66	17.0	461
间隙 0.51 mm			
1 200	68	13.6	431
1 440	67	14.6	453
1 540	67	16.8	471
间隙 0.61 mm			
1 440	65	12.4	368

2 可以看出:在动盘和定盘间隙相同的条件下,随着动盘和定盘相对速度的增大,添加常温粉碎胶粉的 SBR 硫化胶的硬度有所减小,拉伸强度和拉断伸长率基本呈增大趋势,因此适当增大相对转速有利于改善常温粉碎胶粉的再利用性能;而改变动盘和定盘间隙对添加常温粉碎胶粉的 SBR 硫化胶的拉伸强度和拉断伸长率影响较大,并且呈非线性变化,因此应选择合适的间隙进行粉碎。

3 结论

(1)采用常温粉碎工艺制备胶粉是可行的,可以制备平均粒径约为 0.2 mm、具有不规则形状以及高表面粗糙度的常温粉碎胶粉。

(2)通过改变粉碎工艺条件可以制得不同粒径及其分布的常温粉碎胶粉,在动盘和定盘相对转速为 $1\,440\text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 、间隙为 0.57 mm 时,制备的常温粉碎胶粉具有平均粒径小、粒径分布更集中的特征。

(3)常温粉碎胶粉的交联键部分被切断,交联密度较小。

(4)与胎面胶颗粒相比,添加常温粉碎胶粉的 SBR 硫化胶的拉断伸长率有很大提高,但邵尔 A 型硬度、100%和 300%定伸应力以及拉伸强度有所减小。

参考文献:

[1] Myhre M, Mackillop D A. Rubber Recycling[J]. Rubber

Chemistry and Technology,2002,75(3):429-474.
[2] Adhikari B, De D, Maiti S. Reclamation and Recycling of Waste Rubber[J]. Progress in Polymer Science,2000,25(7): 909-948.
[3] Klingensmith W, Baranwal K. Recycling of Rubber: An Overview[J]. Rubber World,1998,218(3):41-46.
[4] Stevenson K, Stallwood B, Hart A. Tire Rubber Recycling and Bioremediation: A Review[J]. Bioremediation Journal, 2008,12(1):1-11.
[5] Bandyopadhyay S, Agrawal S L, Ameta R, et al. An Overview of Rubber Recycling[J]. Progress in Rubber,Plastics and Recycling Technology,2008,24(2):73-112.
[6] Gawel I, Slusarski L. Use of Recycled Tyre Rubber for Modification of Asphalt[J]. Progress in Rubber and Plastics Technology,1999,15(4):235-248.
[7] Owen K C. Scrap Tires: A Pricing Strategy for a Recycling Industry[J]. Corporate Environmental Strategy,1998,5(2):43-50.
[8] Jang J W, YOO T S, Oh J H, et al. Discarded Tire Recycling Practices in the United States, Japan and Korea [J]. Resources,Conservation and Recycling,1998(22):1-14.
[9] Kawakami S, Inoue K, Tanaka H, et al. Pyrolysis Process for Scrap Tires. [J]. ACS Symposium Series,1980:557-572.
[10] Zhang X, Lu C, Liang M. Studies on the Stress-induced Mechanochemical Devulcanization of Waste Tire Rubber in Solid State at Ambient Temperature[J]. Polymeric Materials Science and Engineering,2006,22(6):118-121.
[11] Jalilvand A R, Ghasemi I, Karrabi M, et al. A Study of EPDM Devulcanization in a Co-rotating Twin-screw Extruder [J]. Iranian Polymer Journal (English Edition), 2007, 16 (5):327-335.
[12] Liang S B, Hao Y C. Novel Cryogenic Grinding System for Recycling Scrap Tire Peels[J]. Advanced Powder Technology,2000,11(2):187-197.
[13] Bilgili E, Arastoopour H, Bernstein B. Pulverization of Rubber Granulates Using the Solid State Shear Extrusion Process. Part II. Powder Characterization[J]. Powder Technology,2001,115(3):277-289.
[14] Burford R P. Cryogenic Regrinding of Rubber[J]. Conservation & Recycling,1981,4(4):219-233.
[15] Flory P J, John Rehner J. Statistical Mechanics of Cross-linked Polymer Networks. II. Swelling[J]. The Journal of Chemical Physics,1943,11(11):521-526.
[16] Kraus G. Swelling of Filler-reinforced Vulcanizates[J]. Journal of Applied Polymer Science,1963,7(3):861-871.

Pulverization of Waste Tire Rubber at Ambient Temperature and Its Characterization

SUI Jian-bo, XIANG Dong, MOU Peng, DUAN Guang-hong

(Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: A pan mill was introduced to pulverize waste tire tread rubber particles at ambient temperature, and the characteristics of rubber powder and its effect on the mechanical properties of SBR vulcanizate were investigated and compared with those of waste tire tread rubber particle. The results showed that, the size of rubber powder after pulverization process was reduced by one order of magnitude, and the shape was more irregular and the surface roughness was higher compared with original particles. The diameter and its distribution of rubber powder were not strongly affected by relative rotate speed between kinetic mill plane and static mill plane of the pan mill, but greatly affected by clearance between them. Thermal stability of rubber powder was decreased and the crosslink density was reduced by more than half. Compared with tire tread rubber particle, the elongation at break of SBR vulcanizate filled by rubber powder was enhanced evidently, but the Shore A hardness, 100% and 300% modulus and tensile strength were reduced to some extent.

Key words: waste tire; pulverization at ambient temperature; pan mill; rubber powder

2011 THERMAX® 热裂解法炭黑橡胶应用技术研讨会在上海举行

中图分类号: TQ330.38⁺1 文献标志码: D

2011 年 11 月 21 日, 中联橡胶有限责任公司主办的 THERMAX® 热裂解法炭黑橡胶应用技术研讨会在上海成功举行。来自全国各地的近 60 位代表参加会议。

中联橡胶有限责任公司总经理马军华致开幕词, 加拿大 CANCARB 公司亚太市场经理 Brad Thompson 对公司的全线产品进行了详细介绍。THERMAX® 热裂解法炭黑业务中国大陆市场负责人于海元作了“THERMAX® 中粒子热裂解法炭黑在高性能聚合物中的应用”的主题报告。他介绍了热裂解法炭黑的相关知识以及其在高性能聚合物氟橡胶、丙烯酸酯橡胶、丁腈橡胶/氢化丁腈橡胶/羧基丁腈及丁腈/聚氯乙烯共混物、氯醚橡胶、氯丁橡胶、氯磺化聚乙烯橡胶、天然橡胶、三元乙丙橡胶和丁基橡胶/卤化丁基橡胶/溴化异丁烯-对甲基苯乙烯共聚物等中的应用及优势。THERMAX® 热裂解法炭黑在氟橡胶等高端应用中已广为市场认可, 因此重点介绍了通用胶种通

过使用 THERMAX® 热裂解法炭黑在提高性能、降低成本方面的优势, 并列举了大量国内外应用研究成果及参考配方。行业技术专家还分别就密封、工业胶管、汽车胶管等行业现状及发展趋势进行了评述, 包括国内外橡塑密封制品最新行业动态和发展趋势、橡胶软管技术发展趋势以及胶管在汽车产业中的应用现状及发展趋势。

THERMAX® 热裂解法炭黑由加拿大 CANCARB 公司生产并在全世界销售。THERMAX® 中粒子热裂解法炭黑具有粒径大、低结构、高纯度的特性, 是高性能聚合物不可或缺的功能型填充剂, 不仅可通过大量填充降低胶料成本, 而且可以在不牺牲胶料性能的前提下, 改善胶料的加工性能以及产品的压缩永久变形性能和动态性能。

中联橡胶有限责任公司是 CANCARB 公司 THERMAX® 中粒子热裂解法炭黑在中国大陆的独家代理商, 从 1995 年开始, 致力于热裂解法炭黑及其他先进材料的工业推广应用, 获得了市场和用户的广泛认可。

(本刊编辑部 黄丽萍)