

废轮胎胶粉塑化改性的研究

吴明生,石俊杰,周海妮

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

摘要:采用胶粉塑化装置改性废轮胎精细胶粉,对比研究精细胶粉和塑化改性胶粉的粒子形态及填充天然橡胶(NR)胶料的性能。结果表明:与精细胶粉相比,塑化改性胶粉粒径较均一,表面粗糙度增加;与精细胶粉填充 NR 胶料相比,塑化改性胶粉填充 NR 胶料的门尼粘度、转矩、硬度和 300%定伸应力减小,拉伸强度、拉伸伸长率、撕裂强度和回弹值增大,耐磨性能、耐老化性能和耐屈挠性能提高。

关键词:精细胶粉;塑化改性;天然橡胶;物理性能;耐磨性能;耐屈挠性能

中图分类号:TQ332.6;TQ333.99 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2012)10-0592-05

废轮胎生产胶粉是有效处理废轮胎的方法之一^[1]。但硫化胶粉中橡胶分子链已经交联成网络结构,流动性差,表面活性低,加工性能差,掺加到胶料中与基质胶结合性差,胶料物理性能下降。因此需对胶粉表面进行改性,提高其流动性和反应活性,以增强胶粉与基质胶间的相互作用。

胶粉改性方法较多,如微波脱硫法^[2]、远红外线法^[3]、高能电子束法^[4]、超声波法^[5]、接枝或互穿聚合物网络法^[6]、活性气体法^[7]、核壳改性法^[8]、聚合物涂层改性法^[9]、再生剂法^[4,10-11]、微生物脱硫法^[12]等。这些改性技术中仅有少部分应用于生产实践,大部分还停留在试验阶段,由于过程复杂、污染环境、成本昂贵等因素而没有得到推广应用。

本工作采用胶粉塑化装置对废轮胎精细胶粉进行塑化改性,对比研究精细胶粉和塑化改性胶粉的粒子形态及填充胶料的性能。

1 实验

1.1 主要原材料

精细胶粉(粒径不大于 250 μm),苏州虹磊橡塑科技有限公司产品;天然橡胶(NR),牌号 SCR 5,海南天然橡胶产业集团股份有限公司产品。

作者简介:吴明生(1970—),男,安徽潜山县人,青岛科技大学副教授,硕士,主要从事橡胶配方设计、改性与复合、成型加工理论研究工作。

1.2 试验配方

NR 100,精细或塑化改性胶粉 50,氧化锌 7.5,硬脂酸 1.5,芳烃油 3,硫黄 3.5,促进剂 M 1.5,促进剂 NS 0.5。

1.3 主要设备和仪器

胶粉塑化装置,苏州虹磊橡塑科技有限公司产品;X(S)K-160 型开炼机,上海双翼橡胶机械有限公司产品;EKT-2000M 型门尼粘度计,中国台湾晔中科技有限公司产品;HS100T-FIMO-907 型全自动平板硫化机,佳鑫电子设备科技(深圳)有限公司产品;GT-M2000A 型无转子硫化仪、GT-AI-7000M 型拉力试验机、GT-7011-D 型屈挠试验机、GT-7042-RE 型回弹性试验机和 GT-7012-D 型磨耗试验机,中国台湾高铁科技股份有限公司产品;JSM-6700F 型扫描电子显微镜(SEM),日本电子株式会社产品。

1.4 试样制备

1.4.1 塑化改性胶粉

将精细胶粉和改性剂按比例投入塑化装置中,开动电机带动三级搅刀转动,在规定的转速下处理一定时间,待罐内温度达到规定温度后排料到缓冷槽中加快冷却,得塑化改性胶粉^[13]。

1.4.2 NR 胶料

将开炼机辊距调至 1.5 mm,辊温为(55 $\pm$ 5) $^{\circ}\text{C}$,加料顺序及混炼时间如下:NR 塑炼包辊 $\xrightarrow{3\text{ min}}$ 胶粉 $\xrightarrow{3\text{ min}}$ 小料 $\xrightarrow{2\text{ min}}$ 芳烃油 $\xrightarrow{2\text{ min}}$ 硫黄 $\xrightarrow{2\text{ min}}$ 薄通(辊距 0.5 mm) $\xrightarrow{\text{打三角包 5 次}}$ 均匀下片。

胶料在平板硫化机上硫化,硫化条件为 $143\text{ }^{\circ}\text{C}/20\text{ MPa}\times 11\text{ min}$ 。回弹值、DIN 磨耗量和屈挠性能测试试样硫化条件为 $143\text{ }^{\circ}\text{C}/10\text{ MPa}\times 15\text{ min}$ 。

1.5 测试分析

1.5.1 微观形态

精细胶粉、塑化改性胶粉和硫化胶拉伸断面的微观形态采用 SEM 观察并拍照。

1.5.2 塑化效果

精细胶粉和塑化改性胶粉填充 NR 混炼胶在相同的混炼工艺条件下制备,以混炼胶门尼粘度的差异表征胶粉的塑化效果。混炼胶门尼粘度 $[\text{ML}(1+4)100\text{ }^{\circ}\text{C}]$ 按 GB/T 1232—1992《未硫化橡胶门尼粘度的测定》测定。

1.5.3 硫化特性

胶料硫化特性采用无转子硫化仪按 GB/T 9869—1997《橡胶胶料硫化特性的测定(圆盘振荡硫化仪法)》测定,试验温度为 $145\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

1.5.4 物理性能

硫化胶的邵尔 A 型硬度按 GB/T 531—2008《橡胶袖珍硬度计压入硬度试验方法》测定;拉伸性能和撕裂强度采用电子拉力机分别按 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》和 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)》测定,撕裂强度测定采用直角形试样;回弹值按 GB/T 1681—2009《硫化橡胶回弹性的测定》测定。

1.5.5 耐磨性能

DIN 磨耗量按 GB/T 9867—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶耐磨性能的测定(旋转辊筒式磨耗机法)》测定。

1.5.6 耐老化性能

硫化胶的耐老化性能按 GB/T 3512—2001《硫化橡胶或热塑性橡胶 热空气加速老化和耐热试验》测定。

1.5.7 耐屈挠性能

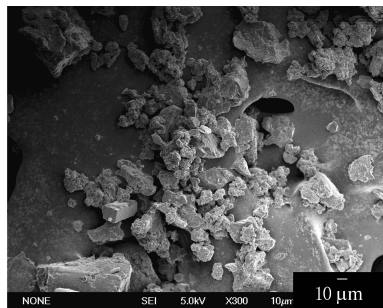
硫化胶的耐屈挠性能按 GB/T 13934—2006《硫化橡胶或热塑性橡胶 屈挠龟裂和裂口增长的测定(德墨西亚型)》测定。

2 结果与讨论

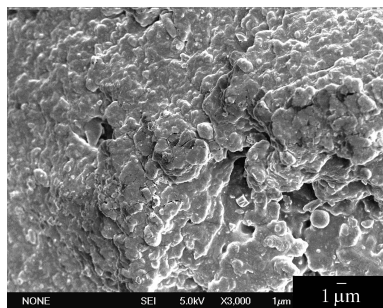
2.1 微观结构

2.1.1 胶粉

精细胶粉和塑化改性胶粉的 SEM 照片分别如图 1 和 2 所示。



(a)放大 300 倍



(b)放大 3 000 倍

图 1 精细胶粉的 SEM 照片

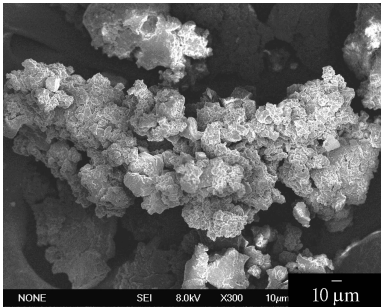
从图 1 可以看出,常温粉碎法制得的精细胶粉粒径大小不一,形状不规则,长条状居多,表面有凸出物和孔洞,比较粗糙,这是由于常温粉碎时胶粉粒子受撕裂引起的。

从图 2 可以看出,精细胶粉经塑化装置改性后,颗粒大小比较均一,表面粗糙度明显增加,颗粒呈蓬松状态粘附在一起,粒子有明显的卷曲现象,表面凸起加长,凹陷和孔洞增多。这表明精细胶粉经塑化改性处理后粒子形态发生了明显的变化。

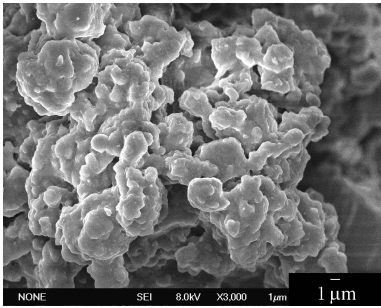
2.1.2 硫化胶拉伸断面

图 3 所示为精细胶粉和塑化改性胶粉填充 NR 硫化胶拉伸断面的 SEM 照片。

从图 3(a)可以看出,精细胶粉颗粒镶嵌在基质胶中,胶粉颗粒与基质胶间有明显的缝隙,胶粉颗粒表面比较光滑,覆胶很少,表明精细胶粉与基

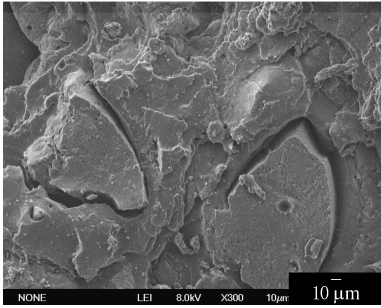


(a)放大 300 倍

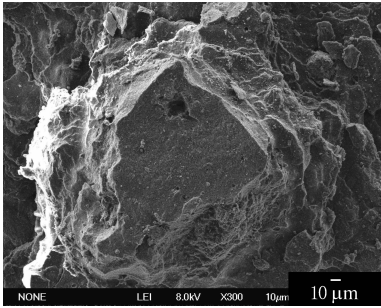


(b)放大 3 000 倍

图 2 塑化改性胶粉的 SEM 照片



(a)精细胶粉



(b)塑化改性胶粉
放大 300 倍。

图 3 胶粉填充 NR 硫化胶拉伸断面的 SEM 照片

质胶结合不好。胶粉与基质胶间缝隙的产生可能是由于胶粉颗粒从周围基质胶中吸收硫化剂进一步交联,交联程度进一步增大,形变减小,而周围基质胶由于硫化剂减少,交联程度降低,形变增

大,且两者之间粘合不好,故拉伸时胶粉颗粒与周围基质胶脱开,断裂后变形大的基质胶回缩导致缝隙产生。缝隙的产生可能是精细胶粉导致硫化胶物理性能下降的主要原因。

从图 3(b)可以看出,塑化改性胶粉与基质胶间的结合较好,没有缝隙,胶粉粒子表面有许多拉伸断裂后留下的“毛刺”,表明 NR 基质胶与塑化改性胶粉粒子表面发生了相互作用,两者间粘合力提高。这与塑化改性后胶粉粒子表面粗糙度增加、凹陷和孔洞增多以及表面反应活性提高有关,这进一步表明胶粉塑化装置对精细胶粉有较好的改性效果。

2.2 门尼粘度

精细胶粉和塑化改性胶粉填充 NR 混炼胶的门尼粘度[ML(1+4)100 ℃]分别为18和 16。可以看出,塑化改性降低了混炼胶的门尼粘度。混炼胶门尼粘度降低有利于提高压延、挤出半成品及成品的外观质量。

2.3 硫化特性

精细胶粉和塑化改性胶粉填充 NR 胶料的硫化特性如表 1 所示。

表 1 胶粉填充 NR 胶料的硫化特性

项 目	精细胶粉	塑化改性胶粉
t_{s1}/min	2.40	2.25
t_{90}/min	10.60	10.50
$M_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	0.56	0.54
$M_H/(\text{dN} \cdot \text{m})$	8.33	7.90

从表 1 可以看出,与精细胶粉填充 NR 胶料相比,塑化改性胶粉填充 NR 胶料的 t_{s1} 和 t_{90} 变化不大,但 M_L 和 M_H 有所减小。分析认为:塑化改性胶粉表面及内部交联网络发生部分破坏,具有一定塑性,流动性较好,因此 M_L 减小;硫化时胶粉粒子需消耗更多硫化剂再交联,导致基质胶的交联程度下降更大一些,因此 M_H 减小。

2.4 物理性能

精细胶粉和塑化改性胶粉填充 NR 硫化胶的物理性能如表 2 所示。

从表2可以看出,与精细胶粉填充NR硫化胶相比,塑化改性胶粉填充 NR 硫化胶的邵尔 A 型硬度和 300%定伸应力略有减小,拉伸强度、拉伸断伸长率和撕裂强度明显增大,回弹值和耐磨性

表 2 胶粉填充 NR 硫化胶的物理性能

项 目	精细胶粉	塑化改性胶粉
邵尔 A 型硬度/度	47	45
100%定伸应力/MPa	1.2	1.2
300%定伸应力/MPa	4.3	4.1
拉伸强度/MPa	15.7	20.7
拉断伸长率/%	559	594
拉断永久变形/%	20	25
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	39	44
回弹值/%	66	67
DIN 磨耗量/mm ³	241	238

能略有提高。这是由于精细胶粉塑化改性后,改善了胶粉粒子与基质胶间的粘合效果。

2.5 耐老化性能

精细胶粉和塑化改性胶粉填充 NR 硫化胶的耐老化性能如表 3 所示。从表 3 可以看出,与精细胶粉填充 NR 硫化胶相比,塑化改性胶粉填充 NR 硫化胶老化后性能变化率的绝对值较小,表明塑化改性胶粉填充 NR 硫化胶的耐老化性能较好。

表 3 胶粉填充 NR 硫化胶的耐老化性能

性能变化率/%	精细胶粉	塑化改性胶粉
100%定伸应力	+38	+11
300%定伸应力	+81	+54
拉伸强度	-25	-24
拉断伸长率	-36	-28

注:老化条件为 100℃×24 h。

2.6 耐屈挠性能

精细胶粉和塑化改性胶粉填充 NR 硫化胶的耐屈挠性能如图 4 所示。

从图4可以看出,在屈挠初期,精细胶粉和塑化改性胶粉填充NR硫化胶的割口增长速度相差

不大,但在屈挠 7 500 次后,塑化改性胶粉填充 NR 硫化胶的割口增长速度明显变慢,表明塑化改性可改善硫化胶的耐屈挠性能。

3 结论

(1)精细胶粉经塑化装置塑化改性后,胶粉颗粒大小比较均一,表面粗糙度明显增加,“毛刺”加长,凹陷和孔洞增多。

(2)精细胶粉塑化改性后,流动性提高,塑性增加,胶粉与基质胶的粘合效果改善,对混炼胶的硫化速率影响不明显,但转矩降低。

(3)与精细胶粉填充 NR 硫化胶相比,塑化改性胶粉填充 NR 硫化胶的硬度和定伸应力略有降低,拉伸强度、拉断伸长率和撕裂强度明显增大,回弹值和耐磨性能略有提高,耐老化性能和耐屈挠性能提高。

参考文献:

[1] 陈冬,罗权焜. 废旧轮胎胶粉的研究进展[J]. 广东橡胶,2008 (9):1-8.

[2] 罗鹏,连永祥. 废橡胶微波再生法的实验研究[J]. 橡胶工业, 1996,43(12):733-736.

[3] 胡涛,李爱平,徐海青,等. 废旧橡胶的再生与利用[J]. 橡胶科技市场,2007(11):15-17.

[4] 赵文瑾,张雪. 电子束辐射再生丁基橡胶[J]. 橡胶技术与装备,2000,26(1):7-12.

[5] 曾海泉,罗跃纲,闻邦椿,等. 超声波在废橡胶再生中应用的最新进展[J]. 应用声学,2002,21(2):35-49.

[6] 贾德民,戴志晟. 共轭三组分互穿聚合物网络在胶粉改性中的应用[J]. 橡胶工业,1990,37(9):516-520.

[7] Bagheri R,Williams M A. Use of Surface Modified Recycled Rubber Particles for Toughening of Epoxy Polymers[J]. Polymer Engineering and Science,1997,20(6):353-356.

[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] 蒋涛,邹国享,程时远. 胶粉的活化改性及其在弹性体中的应用研究进展[J]. 弹性体,2003,13(2):47-51.

[10] 连永祥,董林富,罗鹏. 胎面胶的 De-Link 再生工艺研究[J]. 沈阳化工学院学报,2001,24(1):52-53.

[11] 熊晓红,周彦豪,陈福林,等. RRM 再生废旧橡胶新技术 [J]. 特种橡胶制品,2003,24(4):4.

[12] White W C. Methods of Devulcanization [J]. Rubber Chemistry and Technology,1994,67(2):559.

[13] 鲍国平,黄济美. “塑化橡胶粉”的原理、性能综述[J]. 中国轮胎资源综合利用,2008(4):30-32.

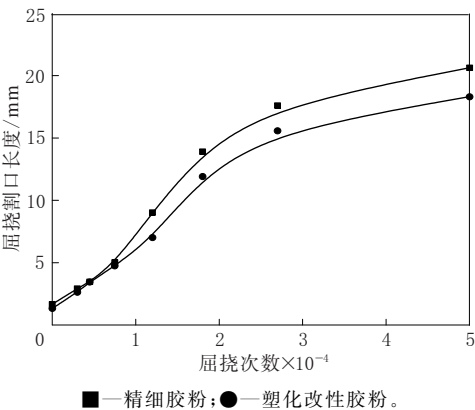


图 4 胶粉填充 NR 硫化胶的耐屈挠性能

Modification of Ground Tire Rubber Powder by Plasticization

WU Ming-sheng, SHI Jun-jie, ZHOU Hai-ni

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

Abstract: The fine tire rubber powder was modified via plasticization and the particle structure of rubber powder was studied. The properties of NR compound filled with the original and modified rubber powder were comparatively investigated. The results showed that, compared with fine rubber powder, the particle size of modified rubber powder was more uniform, and surface roughness increased. Compared with original rubber powder filled NR compound, the Mooney viscosity, torque, hardness and 300% modulus of modified rubber powder filled NR vulcanizate were decreased, the tensile strength, elongation at break, tear strength and resilience were increased, and the wear resistance, anti-aging properties and flexing resistance were improved.

Key words: fine rubber powder; plasticizing modification; NR; physical property; wear resistance; flexing resistance

朗盛中国机动化日在沪举行

中图分类号:F276.7

文献标志码:D

2012年9月6日,朗盛在上海举行“中国机动化日”,分享绿色机动化领域的最新进展。此次活动的主题是“可持续科技引领中国未来”。约400名来自业界、学术界的代表讨论了如何应对中国的绿色机动化趋势,并就绿色轮胎、高性能材料、可持续皮革管理、工业橡胶制品和电池技术探讨了可持续解决方案。

中国目前的汽车保有量为1亿辆,机动车保有量为2.25亿辆。在未来几年,保有量还会大幅增长。与此同时,大约25%的二氧化碳排放来自于交通运输。随着机动化水平的不断提高,中国越来越重视汽车业发展的可持续性。人们希望汽车更经济、更环保,同时兼顾安全性和舒适性。中国政府在“十二五”规划中就二氧化碳减排设定了宏伟的目标,计划到2020年,实现单位GDP减排40%~45%。作为领先的特殊化学品生产商,朗盛可以帮助客户实现“十二五”规划的环保目标。

朗盛集团董事会主席贺德满博士说:“绿色机动化趋势的不断发展带来了挑战,同时也创造了

商机。朗盛致力于利用专业知识和创新为实现可持续机动化作出贡献。”

朗盛有许多绿色机动化的应用,包括用于生产绿色轮胎和汽车零部件的合成橡胶、用于打造轻型汽车结构的高性能塑料和创新的皮革技术以及用于电动汽车的动力电池技术。

机动化大趋势已经成为朗盛取得商业成功的最重要因素之一。2011年,朗盛绿色机动化产品销售达到15亿欧元,占销售总额的17%。朗盛的目标是:到2015年,将这个数字提高到27亿欧元。

为了满足不断发展的机动化需求,朗盛持续进行研发投入并扩大其产能。9月5日,朗盛全球最大三元乙丙橡胶工厂在常州破土动工。该工厂总投资2.35亿欧元,初期设计年产能高达16万t,预计2015年中期投产。该工厂满负荷运行每年将带来约3亿欧元的销售额。朗盛全球最大钕系顺丁橡胶工厂也于9月在新加坡破土动工。2012年为朗盛“绿色机动化年”。朗盛利用其在化学方面的专业知识和先进技术为实现可持续机动化作出贡献。作为主题年的一部分,2012年朗盛在各大洲举办一系列“机动化日”活动。

(本刊编辑部 黄丽萍)