

再生橡胶和活化胶粉在力车轮胎胎侧胶中的应用

卢娜,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:采用活化剂450对废轮胎胶粉进行活化改性,并将再生橡胶与活化胶粉并用替代部分生胶用于力车轮胎胎侧胶。结果表明:随着活化胶粉用量增大,硫化胶的硬度和拉伸强度先大幅提高,后趋于稳定;再生橡胶用量较大时,硫化胶的拉伸伸长率和撕裂强度较大。活化胶粉生产能耗低于再生橡胶生产能耗,应合理利用再生橡胶和活化胶粉。

关键词:再生橡胶;活化胶粉;力车轮胎;胎侧胶

中图分类号:TQ336.1;TQ335+.2 **文献标志码:**B **文章编号:**2095-5448(2016)06-32-04

我国是世界最大的橡胶消费国,废旧橡胶产量居世界首位。合理利用废旧橡胶资源有助于缓解我国天然橡胶短缺、石油资源匮乏的状况。

废旧橡胶回收利用方式主要包括原形利用、生产再生橡胶、生产胶粉及热能利用等。废旧橡胶再生是在外加能量以及特殊化学试剂的作用下,橡胶中的硫-硫键被打断,三维网络结构被破坏,生成具有流动性的再生橡胶。网络结构破坏程度直接影响再生橡胶的性能,破坏程度越大,再生橡胶性能越接近新胶。根据性能差别,再生橡胶可替代部分新胶,也可单独用于轮胎、胶鞋、胶管和胶板等橡胶制品生产。

胶粉是橡胶工业的原材料之一。胶粉改性可改善胶粉与橡胶的界面相容性,拓宽胶粉的应用范围。与再生橡胶相比,胶粉生产避免了再生橡胶生产利润低、劳动强度大、生产流程长、能源消耗大、环境污染严重等一系列问题^[1-2]。因此,胶粉生产、利用、改性是低碳经济下废旧橡胶制品回收与再利用的主要方向。

为了获得高亲和性和高表面活性的胶粉,国内外学者对胶粉活化改性进行了大量的研究。胶粉活化改性方法很多,包括卤化和磺化反应改性^[3-4]、接枝改性^[5-6]、气-固反应改性^[7]、辐射改性^[8-9]和互穿网络改性等。

本工作利用实验室现有设备,使用废旧轮胎胶粉专用活化剂450对胶粉表面活化改性,将活化胶粉用于力车轮胎胎侧胶,对比再生橡胶与活化胶粉对胶料性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

天然橡胶(NR),牌号SCR2,云南勐腊剑锋天然橡胶有限公司产品。丁苯橡胶(SBR),牌号1502;顺丁橡胶(BR),牌号9000,中国石油化工集团公司齐鲁石化分公司产品。全轮胎胶粉,粒径为0.38 mm,新东岳再生资源科技有限公司产品。再生橡胶,山东莱芜福泉橡胶有限公司产品。炭黑N220,N330,N440,太原光大炭黑有限公司产品。共聚树脂,山东齐隆化工(淄博)有限公司产品。促进剂CZ、活化剂450和硫黄,市售品。

1.2 配方

胶粉活化配方:全轮胎胶粉 100,活化剂450 0.7。

力车轮胎胎侧胶配方:NR/SBR/BR 50,再生橡胶/活化胶粉(并用比分别为100/0,70/30,50/50,30/70,0/100) 50,炭黑N220/N330/N440 40,氧化锌 4,硬脂酸 3,防老剂RD 2,防老剂BLE 0.6,防老剂4010NA 2.4,莱茵蜡 2,共聚树脂 1,促进剂CZ 1.5,硫黄 0.9。

1.3 主要设备与仪器

SHR-10型高速搅拌机,青岛德信塑料机械有限公司产品;FN101-1A型密炼机、CJ-6型开炼机

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51273098/E0302)

作者简介:卢娜(1986—),女,山东泰安人,青岛科技大学在读博士,主要从事废旧橡胶循环利用的研究。

*通信联系人

和GT-7000-AR型平板硫化机,山东科创电气科技公司产品;CYX-A型硬度计,上海化工机修四厂产品;I-7000S型电子拉力机、CI-7011-1型屈挠试验机和GT-XB32DM型阿克隆磨耗试验机,台湾高铁检测仪器有限公司产品。

1.4 活化胶粉制备

将全轮胎胶粉和活化剂450加入密炼机,在150℃下混合10 min,得到活化胶粉。密炼机转子转速为30 r·min⁻¹。

1.5 胶料制备

胶料混炼分两段进行。一段混炼在密炼机中进行,转子转速为60 r·min⁻¹,加料顺序为:生胶→再生橡胶和活化胶粉→炭黑和防老剂等→排胶;二段混炼在开炼机上进行,加料顺序为:一段混炼胶→促进剂和硫黄→下片。胶料停放一段时间后在平板硫化机上硫化,硫化条件为150℃×20 min。

1.6 性能测试

胶料性能按相应国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 再生橡胶/活化胶粉并用比对硫化胶硬度的影响

再生橡胶和活化胶粉替代部分生胶用于车轮胎胎侧胶中,再生橡胶/活化胶粉并用比对硫化胶硬度的影响如图1所示。从图1可以看出:随着活化胶粉用量增大,硫化胶的硬度先大幅增大;当再生橡胶/活化胶粉并用比为70/30~50/50时,硫化胶的硬度变化不大;当再生橡胶/活化胶粉并用比小于50/50后,硫化胶的硬度略微减小,直至平稳。分析认为,活化胶粉在胶料中主要起补强性填料的作用。

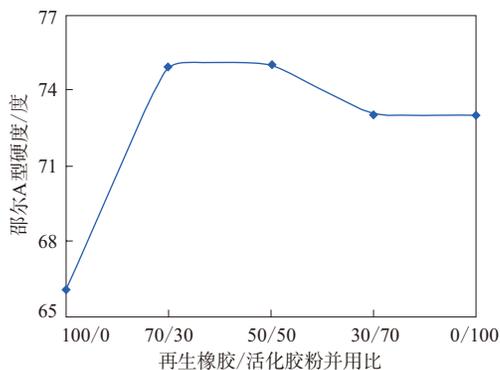


图1 再生橡胶/活化胶粉并用比对硫化胶硬度的影响

2.2 再生橡胶/活化胶粉并用比对硫化胶拉伸强度的影响

再生橡胶/活化胶粉并用比对硫化胶拉伸强度的影响如图2所示。从图2可以看出:随着活化胶粉用量增大,硫化胶的拉伸强度先大幅增大;当再生橡胶/活化胶粉并用比小于50/50后,硫化胶的拉伸强度变化趋于平稳。加入活化胶粉提高了硫化胶拉伸强度,这可能是因为活化胶粉仅表层交联键被破坏,内部仍然存在完好的交联网络结构,在再硫化时,硫黄不易扩散到具有完整交联网络结构的内部,因此活化胶粉的表面硫黄含量较高,内部硫黄含量较低,由外到里形成硫黄含量梯度分布,同时胶粉与胶粉之间的界面也形成硫黄含量梯度分布,即交联密度的梯度分布。由于胶粉内外和胶粉之间的交联密度分布变化过渡平缓,界面的模量变化过渡也平缓,应力传递效果较好,大幅度减少了材料的应力集中现象。

与活化胶粉相比,再生橡胶的脱硫程度较高,不存在硫黄梯度分布,再生橡胶界面的模量变化过渡较明显,不利于应力传递。因此,再生橡胶与活化胶粉并用替代部分生胶,随着再生橡胶用量增大,硫化胶的拉伸强度减小。

2.3 再生橡胶/活化胶粉并用比对硫化胶拉断伸长率的影响

再生橡胶/活化胶粉并用比对硫化胶拉断伸长率的影响如图3所示。从图3可以看出:随着活化胶粉用量增大,硫化胶的拉断伸长率先大幅减小;当再生橡胶/活化胶粉并用比小于70/30后,硫化胶的拉断伸长率变化趋于平稳。分析原因,再生橡胶脱硫程度较高,与生胶的相容性较好,并且

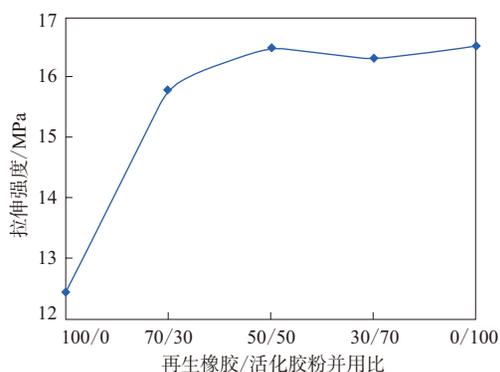


图2 再生橡胶/活化胶粉并用比对硫化胶拉伸强度的影响

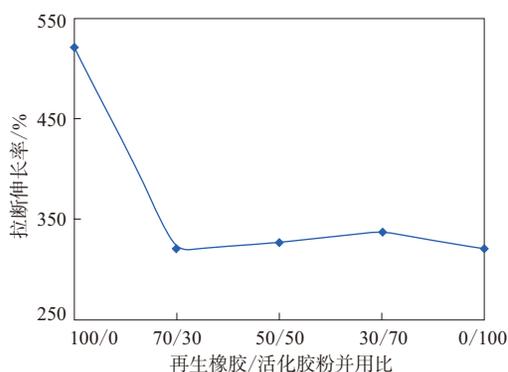


图3 再生橡胶/活化胶粉并用比对硫化胶拉断伸长率的影响
再生橡胶在基体材料中可引发基体材料或自身产生塑性变形,因此再生橡胶用量较大时,硫化胶拉断伸长率较高,活化胶粉虽然与生胶之间有良好的界面相容性,但活化胶粉内部的大量交联键在某种程度上限制了分子链变形,导致硫化胶的拉断伸长率降低。

2.4 再生橡胶/活化胶粉并用比对硫化胶撕裂强度的影响

再生橡胶/活化胶粉并用比对硫化胶撕裂强度的影响如图4所示。从图4可以看出:加入再生橡胶和活化胶粉后,硫化胶的撕裂强度变化趋势与拉断伸长率变化趋势相似,随着活化胶粉用量增大,硫化胶的撕裂强度先大幅减小;当再生橡胶/活化胶粉并用比小于70/30后,硫化胶的撕裂强度变化趋于平稳。

分析认为,硫化胶撕裂强度下降受多方面因素的影响,其中再生橡胶和活化胶粉是主要因素。废轮胎胶粉经过再生后,大部分硫-硫键断裂,交联网络被打开,成为可以自由移动的分子链。再生橡胶由于脱硫程度不同,内部依然存在

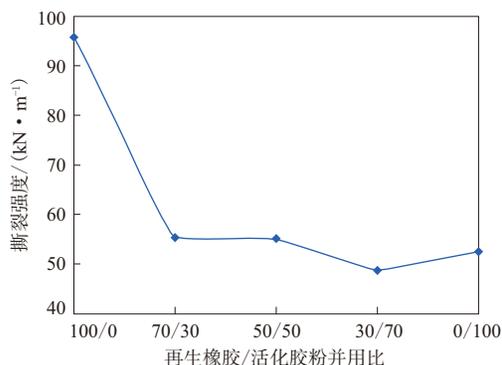


图4 再生橡胶/活化胶粉并用比对硫化胶撕裂强度的影响

一定量的交联网络。而活化胶粉仅表面降解,胶粉内部存在完好的交联网络结构。在硫化体系不变的情况下,活化胶粉用量增大,意味着胶料中硫磺用量过大,过度的交联使胶料不能均匀承受外力,虽然硫化胶拉伸强度和硬度增大,但是撕裂强度降低。

与活化胶粉相比,再生橡胶脱硫程度较高,与生胶之间相容性良好,相互作用较强,在撕裂试验时能够阻止甚至终止裂纹增长,因此再生橡胶用量较大时,硫化胶的撕裂强度相对较高。

3 结论

(1) 在力车轮胎胎侧胶中用再生橡胶和活化胶粉替代部分生胶,随着活化胶粉用量增大,硫化胶的拉伸强度和硬度先呈上升趋势,而拉断伸长率和撕裂强度先呈下降趋势,当再生橡胶/活化胶粉并用比小于70/30后,硫化胶的硬度、拉伸强度、拉断伸长率和撕裂强度变化幅度较小,直至平稳。

(2) 活化胶粉生产能耗低于再生橡胶生产能耗,且活化胶粉生产能够减少二次污染。因此,在实际应用中,可综合考虑各方面因素,合理利用活化胶粉及再生橡胶。

参考文献:

- [1] 李岩,张勇,张隐西. 废橡胶的国内外利用研究现状[J]. 合成橡胶工业,2003,26(1):59-61.
- [2] 岳现杰,许冠英. 废旧轮胎回收利用现状及污染防治对策研究[J]. 工业安全与环保,2010,36(1):37-39.
- [3] Smith F G, Daniels E J. Testing and Evaluating Commercial Applications of New Surface-Treated Rubber Technology Utilizing Waste Tires[J]. Resources Conservation and Recycling, 1995, 15(2): 133-144.
- [4] Kim J K. Utilization of Recycled Crumb Rubber as a Compounding Tool[J]. International Polymer Processing, 1998, 13(4):358-364.
- [5] Yagneswaran S, Storer W J, Tomar N, et al. Surface-grafting of Ground Rubber Tire by Polyacrylic acid via Self-initiated Free Radical Polymerization and Composites with Epoxy Thereof[J]. Polymers & Polymer Composites, 2013, 34(5):769-777.
- [6] Fan P, Lu C H. Grafting of Hyperbranched Poly(amidoamine) onto Waste Tire Rubber Powder and Its Potential Application as the Curing Agent for Epoxy Resin[J]. Advances in Polymer Technology, 2012, 23(1):48-56.
- [7] McInnis E L, Bauman B D, Williams M A. Higher Modulus

- Compositions Incorporating Particulate Rubber[P]. US: USP 5 506 283 A. 1996-04-09.
- [8] El-Nemr K F, Khalil A M. Gamma Irradiation of Treated Waste Rubber Powder and Its Composites with Waste Polyethylene[J]. Journal of Vinyl & Additive Technology, 2011, 17(1): 58-63.
- [9] Shanmugaraj A M, Kim J K, Ryu S H. UV Surface Modification of Waste Tire Powder: Characterization and Its Influence on the Properties of Polypropylene/Waste Powder Composites[J]. Polymer Testing, 2005, 24(6): 739-745.

收稿日期: 2015-08-16

Application of Reclaimed Rubber and Activated Rubber Powder in the Sidewall Compound of Cycle Tire

LU Na, XIN Zhenxiang

(School of Polymer Science and Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract: In this study, waste tire rubber powder was modified and activated by activator 450, and the application of reclaimed rubber and activated rubber powder in the sidewall compound of cycle tire was investigated. The experimental testing results showed that, with the increase of the addition amount of activated rubber powder, the hardness and tensile strength of the vulcanized rubber increased firstly and tended toward stable values. With more reclaimed rubber in the compound, the elongation at break and tear strength were higher. However, the energy consumption of the production for activated rubber powder was lower than that of reclaimed rubber. The use of reclaimed rubber and activated rubber powder should be rationally utilized.

Key words: reclaimed rubber; activated rubber powder; cycle tire; sidewall compound

玲珑轮胎推出全球首创雨季专用轮胎

中图分类号: TQ336.1 文献标志码: D

山东玲珑轮胎股份有限公司采用最新技术自主研发的玲珑、利奥、山玲、邦驰四大品牌CROSS-RAINY系列雨季专用轮胎KTD101产品于2016年5月上市。

CROSS-RAINY系列雨季专用轮胎是玲珑轮胎专门针对长江以南地区梅雨季节客货车的需求开发的。产品的最大亮点是采用3D立体技术,用全新三维立体字标示,打造出专属外观;人字形变角度花纹沟结构赋予轮胎优异的排水、排泥、排石性能以及驱动性能、干湿路面抓着性能、耐磨性能,避免雨天外在不利因素对轮胎行驶的干扰,使车辆驾驶更安全、更省油。

(余 雯)

双星开发新型公交汽车轮胎

中图分类号: TQ336.1 文献标志码: D

双星集团中央研究院针对公交汽车时速较低、频繁起停的特点,大胆突破,积极创新,以“高端、高差异化、高附加值”为标准,开发设计了8R22.5公交汽车轮胎新产品。

双星8R22.5公交汽车轮胎胎侧采用加厚设计,能够有效保护胎侧,防撞防擦,适应公交运输环境;采用加强带束层,确保轮胎负荷能力和安全性;使用专用耐磨胶料配方和花纹设计,提高轮胎的耐磨性能;成品轮胎各项性能满足公交汽车专用轮胎要求。经过3个月道路试验,客户反馈产品性能优越。目前该产品已顺利上市,并开始批量订货。

(余 雯)

欢迎向《橡胶科技》《橡胶工业》《轮胎工业》投稿