

全轮胎胶粉模压弹性体性能的研究

卢娜^{1,2}, 辛振祥^{1,2*}

(1. 青岛科技大学 高分子科学与工程学院, 山东 青岛 266042; 2. 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:采用传统高分子成型设备,改造模压成型模具,制备胶粉弹性体,研究模压弹性体性能的影响因素。结果表明:模压成型压力是影响胶粉模压弹性体性能的重要因素,增大模压成型压力,模压弹性体交联程度增大,物理性能改善;胶粉活化改性使胶粉降解程度增大,不利于胶粉模压成型;以天然橡胶作为粘合剂的胶粉模压弹性体强伸性能明显提高,可以满足部分在静态或低速状态下使用的橡胶制品要求。

关键词:轮胎胶粉;模压成型;弹性体;物理性能

中图分类号:TQ335⁺2 **文献标志码:**A **文章编号:**2095-5448(2016)01-14-04

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、热能利用,其中,生产胶粉是我国废旧橡胶资源化利用的重要方式,但是胶粉应用技术落后严重制约了胶粉工业的发展。目前胶粉在橡胶工业中应用一般只是少量掺用在胶料中,以胶粉为主要原料制备橡胶制品是胶粉应用技术研究的重要方向。已有研究者利用粉末成型技术将胶粉转化为弹性体,这将拓宽胶粉的应用领域。胶粉粉末成型技术是将胶粉与具有反应加工性的粘合材料混合或附着其表面,然后进行模压、挤出或注塑成型。杜明亮等^[1]在胶粉中添加适量双马来酰亚胺(BMI),使BMI在成型时发生原位反应而接枝到胶粉表面,在胶粉之间形成交联结构,从而制备出性能优良的全胶粉弹性体,研究表明成型温度、时间和BMI用量对胶粉弹性体的物理性能有显著影响。E. Bilgili等^[2]利用模压成型技术将废轮胎胶粉直接模压成具有弹性的全胶粉橡胶板,该橡胶板胶料中不需加入生胶,适用于生产中低档橡胶制品。Q. Fabrizio等^[3]利用模压成型技术将不同粒径的废轮胎胶粒和胶粉直接模压成型,研究表明适当提高模压成型压力或温度可改善制品的物理性能。A. R. Tripathy等^[4]和R. J. Farris等^[5]采用高温高压烧结成型(HPHTS)技术,在不添加任何助剂的情况下将单一胶种的胶粉

制成具有弹性和良好使用性能的橡胶制品。刘娟等^[6]研究了全轮胎胶粉模压成型温度和时间对模压胶片性能的影响,并得出当模压成型温度为170℃、时间为20 min时,模压胶片的综合性能最佳。

在相关研究的基础上,本工作采用传统高分子材料成型设备并适当改造模压成型模具,制备全轮胎胶粉弹性体,并研究模压成型压力、胶粉活化改性及天然橡胶(NR)作为粘合剂对模压弹性体性能的影响。

1 实验

1.1 原材料

全轮胎胶粉,粒径为0.38 mm,新东岳再生科技资源有限公司产品;NR,牌号SCR2,云南勐腊剑锋天然橡胶有限公司产品;活化剂450、促进剂NS和硫黄,市售品。

1.2 配方

活化胶粉配方:全轮胎胶粉 100,活化剂450 0.7。

1[#]模压弹性体配方:全轮胎胶粉(或活化胶粉) 100,促进剂NS 0.8,硫黄 1.2。

2[#]模压弹性体配方:全轮胎胶粉 93,NR 7,促进剂NS 0.7,硫黄 1.1。

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,山东科创电气

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应用的研究。

*通信联系人

科技公司产品;XLB-D400型平板硫化机,浙江湖州东方机械有限公司产品;I-7000S型电子拉力机、GT-X8320M型电子天平和密度仪,台湾高铁检测仪器有限公司产品;DZF-6020型真空干燥箱,巩义市予华仪器有限公司产品。

1.4 试样制备

1.4.1 活化胶粉的制备

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。

1.4.2 模压胶片的制备

(1) 1[#]模压弹性体:胶粉或活化胶粉、促进剂NS、硫黄在高速搅拌机中混合均匀后,在平板硫化机上模压成型,裁片。模压温度为170℃,时间为20 min。

(2) 2[#]模压弹性体:胶粉、NR、促进剂NS、硫黄在密炼机中混合均匀后,在平板硫化机上模压成型,裁片。模压温度为170℃,时间为20 min。

1.5 性能测试

模压弹性体物理性能按相应国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 模具改造

全轮胎胶粉的堆积密度为0.311 Mg·m⁻³,活化胶粉的堆积密度为0.336 Mg·m⁻³,而橡胶制品的密度一般为1.05~1.20 Mg·m⁻³[7]。因此,要利用粉末成型技术制备具有使用价值的胶粉模压制品,在一定温度和压力下增大胶粉堆积密度是关键。

模压成型模具选用经过小幅改进的强力片硫化模具。改造后的模具类似于柱压模具,当4个模腔中只有1个或2个装满胶粉,胶粉上铺垫一个略小于模腔的铁片,以减小胶粉模压时的受力面积,增大模压成型压力。强力片模具的模腔尺寸为113 mm×82 mm×2 mm,下表面积为92.66 cm²,铁片面积为90.07 cm²。

2.2 成型压力对模压胶片性能的影响

模压成型过程中通过改变平板硫化机液压(表压)和装模数量来调节模压成型压力。当1个模腔装满胶粉并在胶粉上铺垫一个铁片时,模具受力面积为90.07 cm²;当2个模腔装满胶粉并在胶粉

上分别铺垫一个铁片时,模具受力面积为180.14 cm²;当4个模腔均装满胶粉,而胶粉上未加铁片时,模具受力面积约为400 cm²。

模具受力面积对全轮胎胶粉模压胶片性能的影响如表1所示。从表1可以看出,在平板硫化机液压一定(10 MPa)时,减小模具受力面积有利于提高模压胶片的物理性能。分析认为,在模压成型过程中,胶粉交联网络部分被破坏^[1],而硫化体系会促进交联反应发生,即降解反应和交联反应同时进行,在温度和时间一定时,胶粉交联键的断裂速度相对稳定,减小模具受力面积使胶粉所受的压力增大,胶粉再交联反应程度和有效交联网络增加,交联密度增大,胶粉粒子结合更紧密,模压胶片的拉伸强度和拉断伸长率都有所提高。

表1 模具受力面积对全轮胎胶粉模压胶片性能的影响

项 目	模具受力面积/cm ²		
	90.07	180.14	400.00
100%定伸应力/MPa	3.4	3.3	4.0
200%定伸应力/MPa	7.8	7.8	—
拉伸强度/MPa	8.0	7.9	5.6
拉断伸长率/%	192	186	144

注:1[#]配方(胶粉未活化);平板硫化机液压为10 MPa。

硫化机液压对全轮胎胶粉模压胶片性能的影响如表2所示。从表2可以看出,固定模具受力面积为90.07 cm²,改变平板硫化机液压对模压胶片的物理性能影响较小,这可能是由于液压变化幅度较小,对胶粉再交联的影响有限,因此模压胶片的物理性能没有明显变化。

表2 硫化机液压对全轮胎胶粉模压胶片性能的影响

项 目	液压/MPa		
	10	15	20
10%定伸应力/MPa	0.6	0.6	0.6
100%定伸应力/MPa	3.9	4.2	4.3
拉伸强度/MPa	7.1	6.9	7.4
拉断伸长率/%	172	156	154

注:1[#]配方(胶粉未活化);模具受力面积为90.07 cm²。

2.3 胶粉活化改性对模压胶片性能的影响

用活化剂450对全轮胎胶粉活化改性得到活化胶粉,考察活化胶粉模压胶片的性能(采用1[#]配方)。结果得出,在平板硫化机液压为10 MPa,模具受力面积为90.07 cm²的条件下,活化胶粉模压胶片的拉伸强度仅为1.4 MPa,拉断伸长率仅为

70%,肉眼观察到模压胶片不密实且易碎。这说明在本研究的配方体系下,胶粉活化改性不利于模压成型。分析认为,在胶粉活化改性时,在活化剂的作用下活化胶粉表面发生降解。而在胶粉模压成型过程中,模压成型压力和温度还会使活化胶粉发生一定程度的降解,交联键由外向内进一步断裂,交联密度降低。胶粉交联网络的降解和新交联键的生成同时进行。本研究中的硫化体系不足以使活化胶粉在活化改性及模压过程中形成致密的交联网络,交联程度较低,导致模压胶片物理性能下降。另外,胶粉活化改性后粘度增大,流动性变差,促进剂NS和硫黄在活化胶粉中分散不均匀,也会导致模压胶片性能下降。活化胶粉的应用技术有待进一步研究。

2.4 NR作为粘合剂对模压胶片性能的影响

选择NR作为胶粉表面润湿改性的粘合剂^[7]。NR充分润湿胶粉,使胶粉由松散的颗粒状变成表面具有粘性的团状(如图1所示)。在一定压力下,胶粉可以被迅速压缩成片状或块状(撤掉压力后,体积略有增大),实现堆积密度增大的目的。使用NR作为粘合剂的胶粉密度为 $0.792 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$,有利于胶粉模压成型。同时,加入NR使硫化剂分散更均匀,模压胶片的交联程度增大。



图1 NR作为粘合剂的胶粉

NR作为粘合剂对模压胶片性能的影响如表3所示。从表3可以看出,加入NR的胶粉模压胶片的物理性能明显改善,在模具受力面积为 90.07 cm^2 的条件下,拉伸强度提高 3.3 MPa ,拉断伸长率提高111%,增幅分别为42.2%和64.5%,这与体系交联程度增大密不可分;胶片性能可以满足部分在静态或低速状态下使用的橡胶制品的要求。

表3 NR作为粘合剂对模压胶片性能的影响

项 目	NR用量/份		
	0	7	7
模具受力面积/ cm^2	90.07	90.07	180.14
10%定伸应力/ MPa	—	0.43	0.44
100%定伸应力/ MPa	—	2.56	2.40
200%定伸应力/ MPa	—	6.63	5.92
拉伸强度/ MPa	7.1	10.4	10.0
拉断伸长率/%	172	283	286

注:硫化机液压为 10 MPa 。

3 结论

(1) 模压成型压力是影响胶粉模压弹性体性能的重要因素,减小模具受力面积有助于增大模压成型压力,使体系交联程度增大,模压弹性体物理性能改善。

(2) 胶粉活化改性使胶粉降解程度增大,不利于胶粉模压成型,模压弹性体性能较差。

(3) 以NR作为粘合剂的胶粉模压弹性体的强伸性能明显提高,可以满足部分在静态或低速状态下使用的橡胶制品的要求。

参考文献:

- [1] 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.
- [2] Bilgili E, Dybek A, Arastoopour H, et al. A New Recycling Technology: Compression Molding of Pulverized Rubber Waste in the Absence of Virgin Rubber[J]. Journal of Elastomers and Plastics, 2003,35(3):235-256.
- [3] Fabrizio Q, Denise B, Loredana S, et al. Direct Moulding of Rubber Granules and Powders from Tyre Recycling[J]. Journal of Applied Mechanics and Materials,2013,371:315-319.
- [4] Tripathy A R, Morin J E, Williams D E, et al. A Novel Approach to Improving the Mechanical Properties in Recycled Vulcanized Natural Rubber and Its Mechanism[J]. Macromolecules,2002,35(12):616-627.
- [5] Farris R J. Powder Processing Techniques to Recycle Rubber Tires into New Parts from 100% Reclaimed Rubber Powder/Crumb[A]. Technical Report 40[#] of Chelsea Center for Recycling and Economic Development Technical Research Program. Chelsea London: 2001.
- [6] 刘娟,侯占峰,沈梅,等. 成型温度及时间对全轮胎胶粉粉末成型胶片性能的影响[J]. 青岛科技大学学报,2014,36(2):190-193.
- [7] 肖凤亮. 胶粉改性及模压成型和硫化工艺[J]. 轮胎工业,2008,28(1):56-58.

收稿日期:2015-08-31

Properties of Molded Elastomer Using Reclaimed Rubber Powder from Waste Tire

LU Na^{1,2}, XIN Zhenxiang^{1,2}

(1. School of Polymer Science and Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China; 2. Key Laboratory of Rubber-plastics, Ministry of Education, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract: In this study, the molded elastomer was prepared with reclaimed rubber powder from waste tire using modified press molding molds and conventional press molding equipment. The factors influencing the properties of the molded elastomer were investigated. The experimental results showed that molding pressure was an important factor affecting the performance of molded elastomer. It was found that increase of compression molding pressure would increase the degree of crosslinking and improve the physical properties. Powder activation modification increased the degree of degradation and made it difficult for press molding. The addition of NR as a binder could improve the tensile properties significantly and the molded elastomer met requirements of some rubber products used in the static and low speed applications.

Keywords: reclaimed rubber powder from tire; press molding; elastomer; physical properties

世界高压橡胶软管市场稳步增长

中图分类号:TQ336.3 文献标志码:D

据透明度市场研究(Transparency Market Research)公司发布的市场报告预测,2014—2022年世界高压橡胶软管市场将以4.2%的复合年增长率增长,到2022年市场价值将达到10.02亿美元。

该报告指出,建筑业、农业和部分工业领域需求高涨是推动世界高压橡胶软管市场发展的关键因素。由于使用寿命有限、更新需求量大,高压橡胶软管市场不断扩大。亚太地区是世界最大的高压橡胶软管市场,这是因为亚太地区基建项目投入较大,建筑业等相关行业高速发展。

高压橡胶软管市场高度分散,没有任何企业能主导世界高压橡胶软管市场。各大高压橡胶软管企业在不断努力推出创新产品以满足各行各业不同需求的同时,致力于加强分销网络建设,扩大市场影响力。世界主要的高压胶管企业包括印度Polyhose公司、HIC国际公司、澳大利亚RYCO液压软管公司、美国盖茨公司、派克汉尼芬公司、库尔特制造公司、伊顿(Synflex)公司、意大利玛努利橡胶工业公司、Transfer Oil S. p. A油公司、比利时Piranha软管产品公司和韩国液压胶管公司等。

安琪

燕山石化稀土异戊橡胶工业成套技术通过鉴定

中图分类号:TQ333.3 文献标志码:D

日前,中国石化北京燕山石化分公司、北京化工研究院等单位共同开发的具有自主知识产权的“3万t·a⁻¹稀土异戊橡胶工业成套技术”通过中国石油化工集团公司组织的技术鉴定。该项目是中国石化十条龙攻关项目之一。

据介绍,该项目完成了万吨级稀土异戊橡胶成套技术工艺包的开发,建成了年产3万t稀土异戊橡胶工业装置并实现一次开车成功,生产轮胎用和医用稀土异戊橡胶Nd-IR01和Nd-IR02两个牌号产品;开发了高效、均相、稳定的稀土催化剂制备技术、独有的三釜串联绝热聚合工艺及灵活有效的门尼粘度调控技术等。其中,稀土催化剂稳定性好、催化效率高、定向能力强,赋予产品优异的综合性能;三釜串联绝热聚合工艺的单体转化率高、设备少,大幅降低了装置的能耗和物耗以及投资和运行维护费用;通过改变相对分子质量调节剂和催化剂用量等措施,可在短时间内调控物料体系的门尼粘度,且生产运行稳定,有效提高了产品合格率。

崔小明