

废橡胶环境友好型再生技术

马瑞刚, 马亦骁

(河北瑞威科技有限公司, 河北 石家庄 050041)

摘要:采用新型橡胶再生还原剂 RV2 对天然橡胶(NR)硫化胶粉进行再生,并用 RV2 结合双螺杆挤出机对轮胎胶粉进行再生。试验结果表明:在 RV2 用量为 2.5 份、浸润温度为 60 ℃、剪切 5 min 的条件下,可使硫化胶的溶胀度、拉伸强度和拉伸伸长率增大,证明 NR 硫化胶粉获得再生;RV2 与双螺杆挤出机结合使用,通过密集剪切,使硫化胶的交联密度下降,实现了轮胎胶粉的再生。RV2 再生还原后的橡胶(RVR)与 NR 母胶共混试验结果表明,与轮胎胶粉相比,RVR 与基质胶的亲性和佳,硫化胶的物理性能优异。

关键词:废橡胶;胶粉;再生技术;环境友好

中图分类号:TQ330.6⁺3;TQ330.1;TQ335

文献标志码:A

文章编号:1006-8171(2015)01-0012-04

随着橡胶工业的发展,废旧橡胶的回收利用和循环利用已成为各国绿色环保组织和橡胶行业关注的课题之一。我国常用的方法是将废旧橡胶制成胶粉和再生橡胶,欧美国家则主要是将废橡胶直接燃烧获得热能和生产胶粉。然而,将胶粉直接填充到生胶中,其与生胶的界面结合力较弱,导致硫化胶的物理性能下降。目前我国生产再生橡胶应用的是动态脱硫罐再生方法,存在严重的环境污染。因此在环境友好的前提下,回收利用和循环利用废旧橡胶是我们研究的目标^[1]。

新型橡胶再生还原剂 RV2 由几种高活性的化学品和内外润滑剂以及金属皂类混合物(含有稀土元素)组成,无毒,环保。利用再生还原助剂 RV2 可将废橡胶还原为未硫化状态,即 S—S 键、S—C 键重新被打开,而不破坏 C—C 键,有选择性地破坏橡胶三维网状结构而不引起大分子链断裂,以实现橡胶的重复使用,对全硫化废橡胶和焦烧胶料都有效。再生原理是,RV2 中的原子能与有机硫化物中硫原子的孤对电子形成配价键,使硫化橡胶中的 S—S 和 S—C 键能减小,在机械力的作用下,交联键很容易断开,断开形成的游离基(或自由基)与 RV2 中的其他物质结合成稳定的物质,防止橡胶异构化;在再次硫化时再将硫原子

释放,使硫原子再一次起到硫化剂的作用;因为 RV2 对硫化橡胶有很高的断裂选择性,在橡胶再生还原过程中橡胶分子主链 C—C 键断裂较少,因此再生还原橡胶保持有较高的物理性能,再生程度可达到原胶的 75%~90%^[1]。

废橡胶边料或胶粉中加入橡胶再生还原剂 RV2 后,通过常用的开炼机混压 5~8 min 即可将废橡胶(胶粉)压成片,与原混炼胶掺用,达到橡胶加工厂无废料产生。这种技术是目前最环保的方法,简便快捷,投资少,无废水、废气产生。利用双螺杆挤出机(经改进)在低于 100 ℃ 的温度下将废橡胶再生还原,效率比开炼机大大提高。

1 实验

1.1 主要原材料

轮胎胎面胶粉,30 目,东营鑫兴橡塑有限公司产品;天然橡胶(NR)胶粉,自制;橡胶再生还原剂 RV2,河北瑞威科技有限公司产品。

1.2 主要设备和仪器

XK-160 型双辊筒开炼机,新乡市塑料机械厂产品;XLB 型平板硫化机、MZ-4010B 型无转子硫化仪、MZ-4016B 型门尼粘度计,江都市明珠测试仪器厂产品;JPL-2500N 型电子拉力机,江都市精诚测试仪器厂产品;再生还原(RV)工艺橡胶自动翻炼机(双层四辊、速比可调),河北瑞威科技有限公司产品;双阶双螺杆挤出机(改进型)、橡胶高

作者简介:马瑞刚(1966—),男,河北石家庄人,河北瑞威科技有限公司高级工程师,学士,主要从事橡胶循环利用工艺研究与橡胶助剂和橡胶设备的生产管理工作。

速搅拌塑化机,石家庄卓度橡塑设备有限公司产品。

1.3 试验配方

(1)自制胶粉的胶料配方(1[#])为:NR 100,炭黑等填料 60,氧化锌 4,硬脂酸 2,促进剂 1.8,硫黄 2。

(2)橡胶再生还原剂 RV2 再生还原 NR 硫化胶粉的基本配方为:NR 胶粉 100,再生还原剂 RV2 变量,橡胶加工助剂(粉料,含松香树脂和均匀剂等) 2,塑炼胶 5。

1.4 工艺路线

(1)按 1[#] 配方制备混炼胶,硫化后测试指标,然后在开炼机上将硫化胶破碎至 30 目。

(2)将自制胶粉与助剂在橡胶高速搅拌机上混合,混合浸润温度分别为 50,60,70 和 80 ℃,冷却后停放 4 h。然后在 RV 工艺橡胶自动翻炼机上以辊距 0.2~0.3 mm 分别混炼 3,5,8 和 10 min,出片。

(3)硫化条件:150 ℃×10 min,直接硫化,不需要加促进剂和硫化剂。

1.5 性能测试

(1)溶胀度测定。将 30~50 mg 硫化胶片称取准确质量后置于含甲苯的称量瓶中,在 30 ℃下溶胀 3 d,达到质量平衡后称其质量为 *b*,将溶胀试样于常温下干燥成恒质量的干胶,质量为 *a*。则胶片的溶胀度(*Q*)为

$$Q = (b - a) / a$$

(2)物理性能测定。利用邵尔 A 型硬度计测试再生还原橡胶(RVR)的硬度,用拉力试验机测试 RVR 试样的拉伸强度和拉断伸长率。

2 结果与讨论

2.1 橡胶再生还原剂 RV2 用量

开炼机直接混炼薄通 5 min,不同用量橡胶再生还原剂 RV2 对 NR 硫化胶粉的再生效果如表 1 所示。

从表 1 可以看出:随着 RV2 用量(*A*₀~*A*₃)的增大,再生 NR 硫化胶粉硫化胶的溶胀度、拉伸强度和拉断伸长率显著增大,证明橡胶再生还原剂 RV2 可以断裂 NR 硫化胶粉中的交联网络,在剪切力的协助下与—S·结合,降低了NR硫化胶

表 1 不同用量橡胶再生还原剂 RV2 对 NR 硫化胶粉的再生效果

项 目	配方编号					
	1 [#]	<i>A</i> ₀	<i>A</i> ₁	<i>A</i> ₂	<i>A</i> ₃	<i>A</i> ₄
RV2 用量/份	—	0	1	2	2.5	3
溶胀度	1.51	1.73	2.90	3.11	3.44	3.21
邵尔 A 型硬度/度	53	70	58	56	55	55
拉伸强度/MPa	21.2	3.7	7.2	12.7	16.6	15.3
拉断伸长率/%	626	162	211	451	513	490

粉中的交联密度;橡胶再生还原剂 RV2 用量为 2.5 份硫化胶的拉伸强度和拉断伸长率最大,用量增大为 3 份时,有所降低,因此确定橡胶再生还原剂 RV2 的最佳用量为 2.5 份。

2.2 浸润温度

在高速搅拌机中搅拌剪切时间为 5 min,不同混合浸润温度下橡胶再生还原剂 RV2 再生还原 NR 硫化胶粉(*A*₃ 配方)的再生效果如表 2 所示。

表 2 不同浸润温度下橡胶再生还原剂 RV2 对 NR 硫化胶粉的再生效果

项 目	胶料编号			
	<i>B</i> ₁	<i>B</i> ₂	<i>B</i> ₃	<i>B</i> ₄
浸润温度/℃	50	60	70	80
溶胀度	3.31	3.45	3.72	3.51
邵尔 A 型硬度/度	54	54	54	54
拉伸强度/MPa	16.7	17.1	16.5	15.7
拉断伸长率/%	540	556	553	526

从表 2 可以看出:橡胶再生还原剂 RV2 在较高温度下更易浸润进胶粉内部,在剪切力作用下,可催化橡胶交联点断开或起封端作用;温度达到 70 ℃后因橡胶再生还原剂 RV2 挥发会有所损失,NR 硫化胶粉再生效果降低,因此选择 60 ℃为浸润温度。

2.3 剪切时间

高速搅拌机搅拌温度为 60 ℃,在不同混炼剪切时间下橡胶再生还原剂 RV2 再生还原 NR 硫化胶粉(*A*₃ 配方)的再生效果如表 3 所示。

从表 3 可以看出,随着剪切时间的延长,RVR 硫化胶的硬度和拉伸强度降低,而溶胀度逐渐增大,这是因为在剪切力作用下,会产生交联网络及大分子主链均被切断的双重作用。在初始剪切过程中,RV2的断链和催化大分子交联键断键

表3 不同剪切时间下橡胶再生还原剂 RV2 对 NR 硫化胶粉的再生效果

项 目	胶料编号			
	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄
剪切时间/min	3	5	8	10
溶胀度	3.31	3.45	3.86	3.94
邵尔 A 型硬度/度	57	54	54	53
拉伸强度/MPa	17.5	17.1	16.5	15.5
拉断伸长率/%	423	560	543	526

的作用起主导地位。随着剪切时间的延长,RV2 的有效作用递减,会出现显著的 NR 分子主链断裂的结果。比较而言,剪切 5 min 得到的 RVR 的物理性能较佳。

3 橡胶再生还原剂 RV2 的工业化生产应用

3.1 工业化生产基本配方

工业化生产配方为:废轮胎胎面胶粉 100,橡胶再生还原剂 RV2 2.5,加工助剂 2,芳烃油 3。

3.2 生产工艺

(1)按工业化生产基本配方依次将原材料加入高速搅拌机里搅拌,使橡胶再生还原剂 RV2 均匀包裹在废胶粉颗粒表面,慢慢浸润渗入到胶粉颗粒中。搅拌温度设定为 60℃,搅拌频率为 50 Hz,当温度升至 55℃左右时开始减速,60℃时排料、冷却、停放。

(2)将上述停放过的胶料倒入双螺杆挤出机中,通过机械剪切作用使胶粉内部继续反应,打开 S—S 和 S—C 交联键,从而使废胶粉恢复活性,转变为塑性状态。然后从双螺杆挤出机直接排料进单螺杆挤出机进行混炼冷却,排料。双螺杆挤出机的主机转速设为 220 r·min⁻¹,加料转速设为 15 r·min⁻¹,双螺杆机腔中的 7 个加热和冷却区段的温度设定均低于 100℃,实际温度分别为 56,69,75,75,77,75 和 40℃。单螺杆挤出机的主机转速设为 40 r·min⁻¹。

(3)将单螺杆挤出机排出的胶料在开炼机上薄通 2 遍出片,辊温控制在 55℃,辊距调至 0.5 mm^[2-3]。

3.3 物理性能

工业化生产基本配方 RVR 硫化胶的物理性能如表 4 所示。

表4 工业化生产基本配方 RVR 硫化胶的物理性能

项 目	硫化时间/min		
	10	15	20
加热减量(80℃×2 h)/%	0.7	0.6	0.9
灰分质量分数	0.08	0.08	0.09
丙酮抽出物质量分数	0.11	0.13	0.14
密度/(Mg·m ⁻³)	1.15	1.17	1.18
邵尔 A 型硬度/度	58	53	57
拉伸强度/MPa	16.53	17.20	16.06
拉断伸长率/%	546	576	538

注:硫化温度为 150℃。

从表 4 可以看出,不同硫化时间下的加热减量、灰分质量分数和丙酮抽出物等都符合 GB/T 13460—2008《再生橡胶》标准。硫化时间为 15 min 的胶料的各项性能都较好,特别是拉伸强度和拉断伸长率显著增大,说明再生程度即破坏网络结构程度高,凝胶含量小,使再硫化时结合的交联键增多。

3.4 RVR 实用对比

NR 母胶/RVR 混炼胶配方及性能测试结果如表 5 所示。

表5 NR 母胶/RVR 混炼胶配方及性能测试结果

项 目	配方编号			
	D ₁	D ₂	D ₃	D ₄
原材料用量/份				
NR 混炼胶	100	80	70	90
RVR	0	20	30	0
60 目胶粉	0	0	0	10
物理性能				
邵尔 A 型硬度/度	53	54	54	55
拉伸强度/MPa	21.2	20.9	19.8	16.9
拉断伸长率/%	626	616	582	539

注:硫化条件为 150℃×20 min。

从表 5 可以看出:采用 20~30 份 RVR,胶料的物理性能变化不大;与轮胎胶粉相比,RVR 与基质胶的亲水性较佳,硫化胶的物理性能优异。

4 结论

(1)采用新型橡胶再生还原剂 RV2 对 NR 硫化胶粉再生,试验结果表明,在 RV2 用量为 2.5 份、浸润温度为 60℃、剪切 5 min 的条件下,可使硫化胶的溶胀度、拉伸强度和拉断伸长率增大,证明 NR 胶粉获得再生效果。

(2)通过 RV2 结合双螺杆挤出机对轮胎胶粉进行工业化应用再生试验,结果表明,通过密集剪切,使硫化橡胶的交联密度下降,实现了轮胎胶粉的再生。

(3)RVR 与 NR 母胶共混试验结果表明,与轮胎胶粉相比,RVR 与基质胶的亲 and 性较佳,硫化胶的物理性能优异。

参考文献:

[1] 刘玉强,马瑞刚,殷晓玲. 废旧橡胶材料及其再资源化利用[M]. 北京:中国石化出版社,2010:8-9,132-133.

[2] 河北瑞威科技有限公司. 废橡胶连续还原再生系统[P]. 中国:CN 202293100U,2012-07-04.

[3] 河北瑞威科技有限公司. 废橡胶连续还原再生新工艺[P]. 中国:CN 102501335A,2012-06-20.

收稿日期:2014-09-01

Environmental-friendly Recycling Technology for Waste Rubber

MA Rui-gang,MA YI-xiao
(Hebei Rvtech Co., Ltd,Shijiazhuang 050041,China)

Abstract:In this paper,the reclaim of vulcanized natural rubber (NR) powder by a new rubber reclaiming agent RV2 was investigated. Meanwhile,the waste tire rubber powder was tested with RV2 in a twin screw extruder. The results showed that,when 2.5 phr of RV2 was used to treat the vulcanized rubber powder at the temperature of 60 ℃ and then the mixture was sheared for 5 min,the swelling degree,tensile strength and elongation at break of the resulted compounds increased,which indicated that good devulcanizing effect was obtained. Further increase of shearing was then applied by using a twin screw extruder,and it was found that the tire rubber powder could be effectively reclaimed by intensive shearing to reduce the crosslinking degree in combination with RV2. The reclaimed rubber (RVR) was tested by blending with regular NR and showed better compatibility compared with the blend of tire rubber powder/NR. In addition,the RVR/NR vulcanizates possessed excellent physical properties.

Key words:waste rubber;rubber powder;recycling technology;environmental-friendly

Hercules 推出 H-704 驱动轮胎

中图分类号:TQ336.1;U463.341 文献标志码:D

美国《现代轮胎经销商》(www.moderntire-dealer.com)2014 年 11 月 12 日报道:

Hercules 轮胎在 2014 拉斯维加斯专业设备市场联盟(SEMA)展上推出 Hercules H-704 高端闭合胎肩深花纹驱动轮胎(见图 1)。

- * 高负荷全钢胎体;
- * 23.8 mm 高的胎面花纹;
- * 坚硬的胎肩设计可抵抗不规则磨损;
- * 高抓着性花纹块;
- * 宽花纹沟有助于阻止石子镶嵌。

公司营销副总裁 Joshua Simpson 说:“我们提供的 H-系列中型载重轮胎压倒性地得到了客户接受,自然我们也希望 Hercules H-704 轮胎进入客户接受的行列,因此,我们正采取措施使 H-



图 1 Hercules H-704 轮胎

系列产品线更加强大而实用。”

Hercules H-704 轮胎为长途运输设计。特征如下:

Hercules H-704 轮胎采用 EcoFT 胶料生产,具有低滚动阻力,正在等待通过 SmartWay 验证。该产品线推出了 6 个 14 和 16 层级规格。

(肖大玲摘译 吴淑华校)