

特约来稿

轮胎再生胶的无油化改性技术与应用

徐世传

[中策橡胶(建德)有限公司, 浙江 建德 311607]

摘要:探讨轮胎再生胶的无油化生产技术及再生胶的功能化改性,并进行无油改性再生胶在轮胎过渡层胶和胎面胶中的应用研究。结果表明,无油改性轮胎再生胶改善了与天然橡胶等通用橡胶的相容性,可提高胶料的物理性能,特别是动态力学性能,并可降低压缩生热。

关键词:轮胎;无油再生胶;动态力学性能;功能化改性;压缩生热

中图分类号:TQ330.56;TQ336.1⁺1

文献标志码:A

文章编号:1006-8171(2020)02-0067-04

DOI:10.12135/j.issn.1006-8171.2020.02.0067



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

为适应橡胶轮胎工业绿色化发展,轮胎再生利用要求突破现有技术水平,如生产过程无三废排放及产品具有特殊功能性(如低滞后、高强度、无气味、高抗硫化返原性、能替代部分炭黑等)^[1]。但是由于新技术开发与应用研究脱节,再生胶行业始终在高污染、高投入、低产出、低利润的泥潭里挣扎,特别是近年来国家对环保要求提高,更增加了再生胶企业的生存难度。在这样的技术背景下,为满足橡胶制品高性能、低成本、高性价比的要求,本课题组联合部分再生胶生产企业进行无油再生胶的研制,并对试制的功能化无油轮胎再生胶进行应用性能的对比研究,期望借此给广大的材料应用工程师提供借鉴,同时也冀望橡胶和助剂生产企业更关注橡胶应用领域的技术发展和性能提升要求,开展多层次的“生产、研发、应用”三结合的科技合作,为加速我国橡胶工业科技现代化建设做出应有的贡献。



作者简介:徐世传(1962—),男,浙江绍兴人,中策橡胶(建德)有限公司教授级高级工程师,硕士,主要从事高导热橡胶配方、高度结晶橡胶(塑料)在轮胎配方中的应用、“IPN”技术在轮胎配方中的应用、橡胶耐磨机理与抗刺扎机理、功能高分子材料的结构设计及合成及低滚动阻力轮胎配方研究,在金属与橡胶的粘合机理方面有比较深入的研究,发表论文40余篇,获得专利20余项。

E-mail:xscribber@163.com

1 实验

1.1 主要原材料

天然橡胶(NR),SCR5标准胶;炭黑N115,上海卡博特炭黑有限公司产品;炭黑N234,浙江省富春江化工有限公司产品;白炭黑,无锡确成硅化学股份有限公司产品;无油轮胎再生胶,河南艾卡橡胶材料有限公司产品;轮胎无味改性再生胶,浙江力源新型材料有限公司产品;防老剂6PPD和RD,南京化工有限公司产品。

1.2 主要试验设备和仪器

F370型密炼机,大连橡胶塑料机械股份有限公司产品;XK-160型开炼机和50T平板硫化机,湖州橡胶机械厂产品;MDR2000型硫化仪,美国阿尔法科技有限公司产品;WGJ-2500B II型电子拉力机,桂林奥峰电器制造有限公司产品;GT-7017型老化箱,高铁检测仪器有限公司产品;T5525A型定负荷压缩生热试验机,北京橡研院机电技术开发有限公司产品。

1.3 胶料混炼

试验胶料在开炼机上混炼,成品轮胎生产胶料在密炼机中混炼。

开炼机混炼工艺为:生胶薄通→达到一定粘度后加入小料、炭黑→左右割刀3次,薄通并打5次三角包→加硫黄和促进剂→左右割刀3次,薄通3次并打3次三角包→左右割刀3次,下片(胶片厚度为2.5 mm)。

密炼机混炼工艺为:投生胶、小料、炭黑→压压砣→提压砣,加软化剂→压压砣→达到规定的时间和温度后排胶。

1.4 性能测试

胶料物理性能测试均按相应的国家标准规定进行。

2 结果与讨论

2.1 轮胎再生胶的无油化改性原理和步骤

轮胎再生胶的生产过程为:将轮胎破碎→除去钢丝帘线等杂质→硫化胶粉→脱硫→粉状再生胶→薄通出片→再生胶。

从再生胶的生产工艺不难发现,初始经机械粉碎的硫化胶粉是表面带有棱角及破裂纹的不规则球状体,如图1所示。

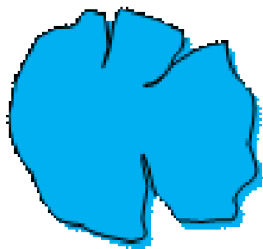


图1 硫化胶粉示意

目前,国内再生胶生产工艺基本是在一定比例水/油/脱硫剂、脱硫罐保持较高温度和压力下连续滚动脱硫的工艺,由此可见,在目前硫化胶粉脱硫过程中,在脱硫剂、机械剪切力、高温降解、水、油等多因素的作用下,胶粉成为一个集合体:脱硫胶粉、裂解油、原料中的软化剂等组成的复杂胶粒子,如图2所示,中间是脱硫胶粉,外层包覆一层油类物质。

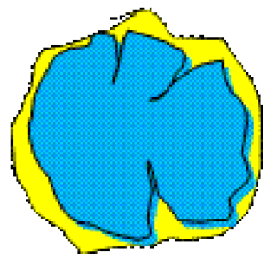


图2 脱硫胶粉示意

脱硫胶粉外部的油状物因为没有任何橡胶特性,加之又渗入到胶粉的裂纹中,无法在后续的加

工过程中脱除,这是再生胶强度低且不稳定,耐磨性能低劣及与NR等通用橡胶相容性差、动态性能不理想的根本原因。

要使再生胶达到与NR接近的性能,或使其与NR完全相容,就要在再生胶的生产过程中,通过化学和工艺手段,将脱硫后的再生胶粒子裂缝内及粒子外的非橡胶油状物转化为橡胶类物质,提高其与NR的相容性,减少胶粉裂缝造成的原始缺陷,同时,消除外层油类物质的隔离作用,从而提高耐磨性能、补强性能及动态力学性能。

在再生胶脱硫过程中,将改性剂加入到再生胶脱硫罐中,使其与包覆脱硫胶粉的油类物质反应并置换,使脱硫胶粉内、外部的油类物成为一种橡胶与油类的过渡类物质[如图3(a)所示],再在一定的压力和温度条件下,利用适宜的自催化反应,使其转化为类橡胶物质[如图3(b)所示],以提高再生胶与NR的相容性,进而改善再生胶的耐磨性能和强度稳定性,提高动态力学性能,降低生热。

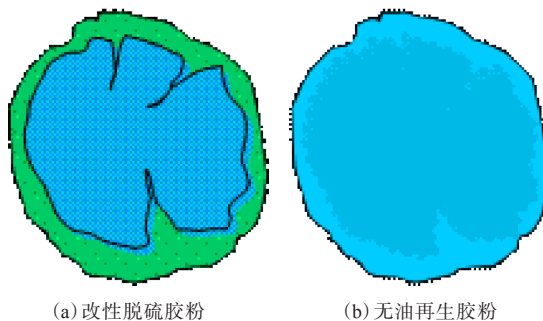


图3 改性脱硫胶粉和无油再生胶粉示意

鉴于目前水油脱硫工艺对再生胶最终性能产生的不利影响,该无油或改性再生工艺应是今后再生胶生产工艺的发展方向。

2.2 无油改性再生胶在轮胎中的应用

将无油改性再生胶用于全钢载重子午线轮胎,探讨其对胶料性能的影响。

(1) 轮胎过渡层胶生产配方为NR 100,炭黑/白炭黑 65,氧化锌 10,硬脂酸 0.5,钴盐 0.7,防老剂 3,硫黄和促进剂 8,其他 15。

试验配方为在生产配方的基础上使用100份无油改性再生胶,其性能变化如表1所示。

从表1可以看到,在轮胎过渡层胶中使用100份无油改性再生胶后,胶料密度下降较大,这对降

表1 无油改性再生胶对轮胎过渡层胶性能的影响

项 目	试验配方		生产配方
	第1次	第2次	
硫化特性 (151 ℃)			
$F_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	1. 19	1. 50	1. 50
$F_{\max}/(\text{dN} \cdot \text{m})$	14. 44	14. 80	14. 80
t_{10}/min	3. 2	3. 4	3. 4
t_{90}/min	12. 0	12. 3	12. 3
硫化胶性能 (151 ℃×30 min)			
密度/ $(\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3})$	1. 128	1. 128	1. 169
邵尔A型硬度/度	73	73	77
300%定伸应力/MPa	11. 2	11. 1	12. 3
拉伸强度/MPa	16. 3	15. 9	17. 3
拉断伸长率/%	427	440	380
拉断永久变形/%	24	24	27
撕裂强度/ $(\text{kN} \cdot \text{m}^{-1})$	75	72	67
粘合强度/ $(\text{kN} \cdot \text{m}^{-1})$	1 187	1 166	1 029

低胶料体积成本比较有利。最重要的是,试验胶料与钢丝帘线的粘合强度不仅没有下降,还有不同程度的提高,这与无油再生胶改性材料的分子结构及无油再生工艺技术有关,也是本研究的核心内容。

另外,在轮胎过渡层胶中增用100份无油改性再生胶后,试验配方胶料的强度性能与生产配方胶料相近,但拉断伸长率增大,硬度和定伸应力略有下降,可以通过优化硫化体系,使试验配方胶料的物理性能与生产配方胶料一致。

(2)胎面胶生产配方1为NR 100,炭黑N234/白炭黑 50,氧化锌 4,硬脂酸 2,防老剂 3,硫黄和促进剂 2.9,其他 6。以30份无油改性再生胶替代15份炭黑N234(试验配方1)对轮胎胎面胶性能的影响如表2所示。

从表2可以看到:试验配方胶料的密度减小3.5%,这对降低胶料的体积成本有利;压缩温升下降6℃,这对降低轮胎滚动阻力、提高耐久性能十分有利;耐磨性能略有下降,但由于压缩生热降低,轮胎在使用过程中的温升会比较低,因此,实际耐磨性能可能不会下降。尽管使用部分改性再生胶后,试验配方胶料的硬度和定伸应力下降,拉断伸长率提高,但通过优化硫化体系可使胶料硬度和定伸应力与生产配方胶料一致。

(3)胎面胶生产配方2为NR 100,炭黑115/白炭黑 53,氧化锌 4,硬脂酸 2,防老剂 3,硫黄和促进剂 2.9,其他 7。使用20份无油改性再生胶及炭黑N234替代炭黑N115(试验配方2)

胶料的性能变化如表3所示。

表2 无油改性再生胶替代部分炭黑对轮胎胎面胶性能的影响

项 目	试验配方1	生产配方1
硫化特性 (143 ℃)		
$F_L/(dN \cdot m)$	1. 19	1. 50
$F_{max}/(dN \cdot m)$	14. 44	14. 80
t_{s2}/min	7. 9	3. 4
t_{90}/min	15. 6	12. 3
R_{97}/min	47. 05	43. 26
硫化胶性能 (151 ℃×20 min)		
密度/(Mg·m ⁻³)	1. 10	1. 14
邵尔A型硬度/度	70	75
300%定伸应力/MPa	15. 0	19. 0
拉伸强度/MPa	25. 5	25. 3
拉断伸长率/%	427	378
回弹值/%	37	32
阿克隆磨耗量/cm ³	0. 37	0. 31
压缩温升 ¹⁾ /℃	31	37
110 ℃×24 h老化后		
邵尔A型硬度/度	70	75
拉伸强度/MPa	10. 1	9. 6
拉断伸长率/%	208	158

注:1) 试验温度 55℃, 冲程 4.45 mm, 预应力 1.0 MPa。 R_{97} 为转矩恢复至最大转矩的97%的时间。

表3 使用无油改性再生胶及炭黑N234替代炭黑N115对轮胎胎面胶性能的影响

项 目	试验配方2		生产配方2
硫化特性 (151 ℃)			
$F_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	2. 22		2. 16
$F_{\max}/(\text{dN} \cdot \text{m})$	14. 80		16. 66
t_{10}/min	3. 6		4. 3
t_{90}/min	11. 2		14. 9
硫化时间 (151 ℃)/min			
密度/ $(\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3})$	30	40	40
邵尔A型硬度/度	1. 120	1. 110	1. 120
邵尔A型硬度/度	65	65	66
300%定伸应力/MPa	13. 8	14. 0	11. 6
拉伸强度/MPa	27. 6	26. 6	26. 8
拉断伸长率/%	523	496	544
拉断永久变形/%	40	30	32
撕裂强度/ $(\text{kN} \cdot \text{m}^{-1})$	130	136	122
阿克隆磨耗量/ cm^3	0. 27	0. 27	0. 22~0. 29
DIN磨耗量/ mm^3	107	117	157~179
压缩温升 ¹⁾ /℃	26	27	31. 3~31. 8
110 ℃×24 h老化后			
邵尔A型硬度/度	69	69	69
300%定伸应力/MPa	15. 3	15. 3	14. 6
拉伸强度/MPa	22. 6	21. 8	22. 8
拉断伸长率/%	434	418	453
拉断永久变形/%	22	22	30

注:1) 同表2。

试验配方2是一个低成本的轮胎胎面胶配方,也是试验配方1的重现性验证方案。

从表3可以看到,使用部分无油改性再生胶后,试验配方2胶料的物理性能与生产配方2胶料基本一致,但压缩温升下降4~5℃。

经轮胎耐久性室内测试,胎面胶试验配方2轮胎的耐久性试验累计时间比生产配方2轮胎延长10 h以上。采用试验配方2的11.00R20轮胎经7个月的实际里程试验,实际耐磨性能及其他性能与生产配方2轮胎相同。

该配方的另外一个试验目的是验证无油改性再生胶气味的改善程度。

从实际的气味结果看,改性能大大降低再生胶的臭味,无油改性再生胶的气味小于目前市场上的无味再生胶。

3 结论

(1) 无油改性轮胎再生胶改善了与NR等通用橡胶的相容性,从而提高了胶料的物理性能,特别是动态力学性能,使压缩生热下降。

(2) 无油改性再生胶的特殊材料性能和工艺性能不仅可使其用于轮胎胎面胶,还可用于过渡层,在降低成本的同时,还能对提高胶料与钢丝帘线的粘合性能有一定的帮助。

(3) 无油改性再生胶的气味小于目前市场上供应的无味再生胶。

参考文献:

- [1] 程贤甦,陈友明. 可循环再利用橡胶制品的制备研究[J]. 橡胶工业, 2018, 65(8): 952-956.

收稿日期: 2019-09-19

Oil-free Modification Technology and Application of Recycled Tire Rubber

XU Shichuan

[Chongce Rubber (Jiande) Co., Ltd., Jiande 311607, China]

Abstract: The oil-free production technology of recycled tire rubber and the functional modification of recycled rubber were discussed, and the application of oil-free modified recycled rubber in tire transition layer and tread compound was investigated. The results showed that the oil-free modified recycled tire rubber possessed improved compatibility with general rubber such as natural rubber. With the oil-free modification recycled rubber, the physical properties of the compound were improved, especially the dynamic mechanical properties, and the compression heat build-up was reduced.

Key words: tire; oil-free recycled rubber; dynamic mechanical property; functional modification; compression heat build-up

一种胎侧有料检测装置及轮胎成型机

由软控股份有限公司申请的专利(公开号 CN 110228219A, 公开日期 2019-09-13)“一种胎侧有料检测装置及轮胎成型机”,其中胎侧有料检测装置包括:用于与轮胎胎侧相接触的辊筒,且辊筒的长度能够适应不同规格的轮胎胎侧;分别设置于辊筒两端的转臂,且转臂可转动地设置于支撑架上;用于连接转臂和支撑架的弹性件;用于检测转臂位置的光电开关。当辊筒下方无轮胎胎

侧通过时,辊筒和转臂均处于初始状态,转臂挡住光电开关,光电开关发出无料信号;当轮胎胎侧从辊筒下方通过时,胎侧和辊筒接触,在胎侧的厚度作用下辊筒向上抬起,即辊筒带动转臂相对于支撑架进行转动,当转臂偏离光电开关时,光电开关发出有料信号。该装置能够同时解决不同规格的轮胎进行胎侧有料检测的问题,从而有效提升有料检测的工作效率。

(本刊编辑部 储 民)