

活化改性胶粉应用研究

庄学修

(广州市星球轮胎厂 510280)

摘要 活化改性胶粉比较稳定,存放2年,活性基本不变。掺用活化改性胶粉时,胶料硫化体系要进行调整。胎面胶中掺用30—40份活化改性胶粉时,拉伸强度可保持原胶料的85%;可改善胶料动态力学性能,特别是压缩永久变形明显减小,生热有所降低;工艺性能有改善,胎面挤出收缩率减小,粘性好,半成品挺性好,成型方便;混炼时加料顺序对胶料物理性能有一定影响,要根据实际生产需要进行调整。

关键词 活化改性胶粉·胎面胶料

废弃轮胎再利用的方法很多,用于制造橡胶制品则是比较理想的。最早的利用方法是制造再生胶,至今已有100多年的历史。80年代以来,国内开发成功40目活性胶粉是利用技术上的一大进步。广州市再生资源研究所已经试产成功活化改性胶粉I型和II型两个品种,不仅生产工艺简单,生产过程无环境污染,能耗低,且物理性能和工艺性能好。

掺用胶粉的胶料是一种复合材料,整体强度受基质胶与胶粉的界面结合能力的制约。采用冷冻粉碎的方法生产精细胶粉能增大胶粉的比表面积,但能耗大,有污染,胶粉表面活性不稳定,在轮胎部件中难于扩大用量。采用化学方法来提高界面结合能力就是活化改性处理。目前使用的胶粉为全通过40目筛(筛孔边长450 μm)和36目筛(筛孔边长500 μm)的两种轮胎胶粉,采用的活化改性剂是带有活性基团及共轭双键的高聚物,能够有选择地断裂胶粉表面的硫黄交联键,恢复橡胶的部分塑性,并加以接枝,从而增大其表面活性基团的分子量和增强化学稳定性,大幅度提高胶粉的物理机械性能和工艺性能。本文将探讨活化改性胶粉的基本性能、应用研究途径及前景。

1 活化改性胶粉质量标准

活化改性胶粉的化学分析按国家再生胶

标准测试,灰分不大于12.0%,丙酮抽出物不大于23.0%。其硫化胶的物理机械性能指标见表1。

表1 活化改性胶粉硫化胶物性指标

项 目	I 型	II 型
邵尔 A 型硬度·度	45—55	45—55
拉伸强度,MPa	≥ 18.0	≥ 21.0
扯断伸长率,%	≥ 550	≥ 550

鉴定配方:1#烟片胶 100.0;活化改性胶粉 50.0;硫黄 3.5;促进剂 CZ 1.0;氧化锌 5.0;硬脂酸 1.0,合计 160.5。硫化条件 142C \times 5,7,10,15min。

2 产品存放时间对性能的影响

活化改性胶粉存放2年,其硫化胶的物理性能降低甚少,说明其表面活性基团的化学稳定性好,见表2。

表2 产品存放时间对硫化胶物性的影响

项 目	存放时间,月				
	0	4	6	12	24
邵尔 A 型硬度,度	45	50	52	52	53
拉伸强度,MPa	22.9	21.9	22.7	21.5	22.1
扯断伸长率,%	636	608	623	588	585

配方:1#烟片胶 100.0;活化改性胶粉 50.0;硫黄 3.0;促进剂 CZ 0.8;氧化锌 5.0;硬脂酸 1.0,合计 159.8。硫化条件 142C \times 10min。

3 硫化体系试验

活化改性胶粉表面的活性基团含有活化

基和共轭双键,增加了与基质胶共硫化的机会。但是,胶粉本身含有大量橡胶烃,可以再硫化,基质胶中的硫黄要向胶粉中迁移,造成硫黄配合量不足,并导致整体硫化胶物性低劣,见表3。综合一些试验经验,掺用活化改性胶粉后促进剂或硫黄的用量 N ,可按下式调整:

$$N = N_0 \cdot \left(1 + \frac{RR \cdot K}{100}\right)$$

式中 N ——掺用活化改性胶粉后的硫黄或促进剂用量,份;

N_0 ——原配方中硫黄或促进剂用量,份;

RR ——活化改性胶粉的用量,份;

$K=0.5-0.8$ 。

4 活化改性胶粉掺用量试验

活化改性胶粉在基质胶中的掺用量是评

表3 硫化体系试验

活化改性胶粉,份	0			60.0			60.0		
硫黄,份	1.6			1.6			2.1		
促进剂 CZ,份	0.7			0.7			1.0		
硫化时间(142℃),min	10	15	20	10	15	20	10	15	20
邵尔 A 型硬度,度	62	63	65	59	61	62	64	65	65
拉伸强度,MPa	21.3	22.8	21.9	14.6	15.4	16.0	17.4	17.8	17.1
扯断伸长率,%	584	572	548	544	544	532	508	508	500
300%定伸应力,MPa	9.3	10	11	5.7	6.6	6.8	8.3	8.6	8.8
撕裂强度,kN·m ⁻¹	—	110	—	—	90	—	—	97	—
磨耗量(1.61km).cm ³	—	0.145	—	—	0.330	—	—	0.297	—

配方:天然橡胶 70.0;BR 30.0;氧化锌 4.0;硬脂酸 3.0;高耐磨炭黑 55.0;防老剂 RD 1.0;防老剂 4010 0.5;石蜡 1.0;松焦油 10.0。

价其技术水平和经济价值的重要数据。活化改性胶粉鉴定配方规定掺用 50 份,但直至掺用 200 份仍具有良好性能。若 1[#]烟片纯胶配合的拉伸强度按 25MPa 评价,则掺用 50, 100, 150 和 200 份活化改性胶粉后,拉伸强度保持率分别为 88.4%, 82%, 75.2% 和 71.6%,而且工艺性能都良好,胶料表面平

整,富有粘性,有使用价值。

生产活化改性胶粉的原材料主要是胎面胶胶粉,因此掺用在胎面胶中最为适宜。试验表明,随着胶粉掺用量增多,拉伸强度、扯断伸长率、撕裂强度都逐步下降,掺用量达 30—45 份时拉伸强度仍可保持约 85% 的水平(见表 4 和 5)。

表4 翻胎胎面胶中活化胶粉用量试验

活化改性胶粉,份	0	30	45	60	75	90	105	120
硫黄,份	1.7	2.0	2.2	2.3	2.5	2.6	2.8	2.9
促进剂 CZ,份	0.8	0.95	1.0	1.1	1.2	1.25	1.3	1.4
含胶率,%	53.6	46.1	43.1	40.4	38.0	36.0	34.1	32.4
邵尔 A 型硬度,度	65	66	68	66	69	68	67	67
拉伸强度,MPa	21.3	18.8	19.1	18.9	17.2	17.0	16.5	16.3
扯断伸长率,%	596	528	492	512	532	532	512	504
300%定伸应力,MPa	10.3	9.9	10.2	9.3	8.8	8.4	8.2	8.2
磨耗量(1.61km).cm ³	0.15	0.21	0.22	0.15	0.16	0.23	0.31	0.28
撕裂强度,kN·m ⁻¹	106	107	96	95	100	83	87	82

配方:3[#]烟片胶 65.0;BR 35.0;氧化锌 4.5;硬脂酸 3.0;防老剂 RD 1.0;防老剂 4010 0.5;石蜡 1.0;炭黑 N330 60.0;松焦油 14.0。密度 1.13Mg·m⁻³。硫化条件 142℃×15min。

表5 轻载轮胎胎面胶中的试验

活化改性胶粉,份	0	30	45	60	75	90	105	120
硫黄,份	1.8	2.0	2.1	2.2	2.3	2.4	2.5	2.6
促进剂 CZ,份	1.0	1.3	1.4	1.5	1.6	1.7	1.8	1.9
含胶率,%	58.0	49.3	45.9	42.9	40.2	37.9	35.8	34.0
邵尔 A 型硬度,度	64	65	65	66	66	66	66	66
拉伸强度,MPa	23.8	19.3	18.5	18.8	17.1	17.8	17.3	16.4
扯断伸长率,%	536	504	500	500	556	520	524	512
300%定伸应力,MPa	10.5	9.5	8.7	8.7	8.2	8.2	8.2	8.1
撕裂强度,kN·m ⁻¹	92	82	78	80	79	83	74	74
磨耗量(1.61km),cm ³	0.21	0.26	0.33	0.31	0.34	0.33	0.32	0.35

配方:3[#]烟片胶 30.0;SBR 70.0;氧化锌 5.0;硬脂酸 2.0;防老剂 4010NA 1.5;防老剂 RD 1.5;石蜡 1.0;炭黑 N220 50.0;芳烃油 8.0。硫化条件 142℃×20min。

7。

5 动态力学性能

掺用活化改性胶粉之后,硫化胶硬度增加,动态压缩变形和动态压缩永久变形明显减小,压缩疲劳生热有所降低,对于炭黑用量多的配方效果更加显著,见表6。

表6 压缩生热试验(1)

N220/N330/机油,份	35/20/8		35/15/7	
活化改性胶粉,份	0	30	0	30
促进剂 CZ,份	0.8	0.5	0.8	0.5
促进剂 DM,份	0.5	0.4	0.5	0.4
压缩疲劳温升,℃	24.2	20.4	20.9	20.7
静压缩率,%	29.3	23.5	26.9	23.8
初动压缩率,%	22.5	16.3	19.2	17.3
终动压缩率,%	28.6	19.7	23.8	20.6
压缩永久变形,%	15.6	6.9	10.2	7.6

配方:3[#]烟片胶 60.0;SBR 20.0;BR 20.0;硫黄 1.3;氧化锌 4.0;硬脂酸 2.0;石蜡 0.8;防老剂 RD 1.0;防老剂 4010 0.5。硫化条件 143℃×15min。

另一试验在 3[#]烟片胶/SBR/BR/N220=50/30/20/50 的基础上进行,结果表明胶粉掺用量对动态力学性能影响不显著,见表

6 工艺性能

掺用活化改性胶粉之后,胎面挤出收缩率减小;成型时半成品较硬,但粘合性能好,操作方便;外胎硫化疤痕裂口毛病减少,外观合格率提高;掺用大量活化改性胶粉的胶料,密炼排胶时粘结性好,未有压散现象;混炼过程无异味、不影响车间生产环境。但在试验过程中仍有一些工艺问题,如最初碰到的硫化速度太快、焦烧时间太短以及在密炼机母炼温度过高时出现胶料“假焦烧”的现象。经广州市再生资源研究所改进活化改性剂配方之后,硫化速度快、焦烧时间短的问题已得到解决,鉴定配方的焦烧时间由原来的 7—8min 延至 13—14min。至于“假焦烧”现象,实质上是胶粉表面的活性基团,特别是胺基和羟基,与炭黑及生胶在高温下发生氢键结合的结果,可以通过冷却后开炼机薄通而恢复塑性。另外,还涉及工艺方法的影响,如高温混炼及

表7 压缩生热试验(2)

项 目	活化改性胶粉用量,份					
	10	20	30	40	50	60
压缩疲劳温升,℃	22.6	21.2	21.6	23.4	22.8	20.3
静压缩率,%	28.9	25.3	25.8	29.8	28.7	29.2
初动压缩率,%	21.1	18.2	18.7	21.6	20.9	20.0
终动压缩率,%	25.0	21.4	22.3	27.1	25.6	23.2
压缩永久变形,%	8.6	7.8	8.2	10.9	9.7	8.1

胶粉与炭黑直接接触等也是产生“假焦烧”的条件。因此进行了混炼方法的试验,见表8和9。

表8表明,先加胶粉的强伸性能及耐磨性均优于后加胶粉的,且工艺性能良好,胶片平整、柔软。表9表明,加药顺序对拉伸强度

表8 开炼机混炼加料顺序试验¹⁾

项 目	先加胶粉 ²⁾			后加胶粉 ³⁾		
	10	15	20	10	15	20
硫化时间(142℃),min	10	15	20	10	15	20
邵尔A型硬度,度	64	66	66	65	66	66
拉伸强度,MPa	17.2	18.7	18.3	16.2	17.2	16.1
扯断伸长率,%	564	540	516	516	496	480
300%定伸应力,MPa	7.1	9.1	9.3	8.0	9.4	9.5
撕裂强度,kN·m ⁻¹	—	95	—	—	98	—
磨耗量(1.61km),cm ³	—	0.176	—	—	0.241	—

注:1)配方:同表4,其中活化改性胶粉为45份;

2)烟片、BR、活化改性胶粉→小药→炭黑、松焦油→硫黄→下片;

3)烟片、BR→小药→炭黑、松焦油→硫黄→活化改性胶粉→下片。

表9 密炼机混炼加药顺序试验

项 目	试 验 方 案			
	1	2	3	4
混合塑炼	生胶与胶粉塑炼			
一段混炼加药顺序	①塑炼胶、BR 2min ②小料、炭黑、油料 4min ③排胶 1min	①SMR、BR、胶粉 3min ②小料、炭黑、油料 3.5min ③炭黑、油料 3.5min ④排胶 1min	①SMR、BR 2.5min ②小料、炭黑、油料 3min ③胶粉 2.5min ④排胶 1min	①SMR、BR 3min ②小料 1.5min ③炭黑、油料 3.5min ④排胶 1min
合计,min	7	9	9	9
二段混炼加药顺序	①混炼室回冷 5min ②母胶、防焦剂 4min ③排胶 1min	①混炼室回冷 5min ②母胶、防焦剂 4min ③排胶 1min	①混炼室回冷 5min ②母胶、防焦剂 4min ③排胶 1min	①混炼室回冷 4.5min ②母胶、防焦剂、胶粉 4min ③排胶 1min
合计 10min				
压片机加硫黄	正常	正常	正常	正常
硫化仪数据(143℃)				
t ₁₀ ,min	1.62	2.63	2.50	3.27
t ₉₀ ,min	12.77	14.27	15.07	16.65
硫化胶性能(硫化条件 143℃×15 min)				
邵尔A型硬度,度	64	64	63	63
拉伸强度,MPa	20.8	20.7	20.2	20.4
扯断伸长率,%	556	584	620	600
300%定伸应力,MPa	7.8	7.6	8.4	7.1
扯断永久变形,%	26	24	30	27
磨耗量(1.61km),cm ³	0.39	0.40	0.42	0.41
100℃×24h 老化后性能降低率,%				
拉伸强度	13.5	10.6	4.5	5.9
扯断伸长率	24.4	21.2	24.5	26.7

配方:SMR20 60.0;BR 20.0;SBR1500 20.0;活化改性胶粉 30.0;硫黄 1.7;促进剂CZ 0.7;促进剂DM 0.2;氧化锌 4.0;硬脂酸 3.0;防老剂RD 1.0;防老剂4010 0.5;炭黑N220 35.0;炭黑N330 18.0;石蜡 0.8;机油 8.0;防焦剂CTP 0.12,合计 203.02,含胶率 49.26%。

影响不大,而随着胶粉在密炼机中受热时间延长,焦烧时间缩短,硫化速度加快,耐热老化性能稍差。开炼机和密炼机的混炼加药顺序试验结果不同,说明胶粉与生胶结合需要有适度的热作用过程和力化学过程,过程过长和不足都有不利影响。因此,加药顺序要根据实际生产需要来确定。

采用表9第3方案的工艺投产后,出现大量胎面含有硫黄颗粒的现象,造成许多外胎因表面起泡而不合格。硫黄分散不均现象在掺用大量活化改性胶粉的胶料中比较突出,这与掺用胶粉之后改变了胶料的流变性能有关,加硫黄时机械切力减弱使硫黄粒包含在胶料之中。因此,采用硫黄母胶的方法以改善硫黄分散。硫黄母胶配方为:烟片胶 100.0;硫黄 30.0;机油 3.0。硫黄母胶在二段混炼时加入,加药顺序为:①密炼室回冷 3min,②一段母胶 3min,③加入硫黄母胶即排胶 1min,合计 7min,压片机直落 3 次,走导辊 5 次出片。这种措施的效果很好,消灭了硫黄粒,密炼时间缩短 3min,工人劳动强度减轻,提高了胶料塑性,使胎面挤出更加顺畅,无断边毛病。

7 活化改性胶粉的粒径问题

胶粉粒径是一个颇受关注的问题,胶粉细可以提高胶料强度,但提高幅度不如活化改性胶粉。因此,对于活化改性胶粉的粒径应另作评价。原来制造活化改性胶粉选用全通过 40 目标准筛的胶粉,按我国现有常温粉碎设备的生产情况来看,从 28 目的再生胶胶粉中只能筛选出 20%—25%的 40 目胶粉,若改用 36 目胶粉,则产率可达 50%—60%,无疑有很大的经济价值。由于活化改性技术的改进,36 目活化改性胶粉的物理机械性能仍能满足使用要求。在胎面胶生产工艺中 36 目胶粉显得更加粗糙,但工艺问题不大,成品硫化也很好,未见异常。

8 活化改性胶粉实际应用情况

广州市星球轮胎厂最早将活化改性胶粉应用于摩托车胎胎面胶中,掺用量达 30 份,自 1993 年 1 月试产至今已生产 30 多万条,用户无不良反映。

广州珠江轮胎有限公司在载重轮胎及轻载轮胎的胎冠胶、胎侧胶和内层帘布胶中各掺用 5 份活化改性胶粉,生产正常。

贵州轮胎厂在工程轮胎内层帘布胶中掺用 6 份活化改性胶粉,在工程轮胎胎侧胶中掺用 10 份活化改性胶粉,反映也较好。

9 结论

(1)胶粉活化改性之后,具有与橡胶共硫化的能力。基质胶掺用活化改性胶粉与橡胶并用一样,在形态上都是互相以胶团或胶粉存在,属复合材料,要解决相互间界面结合问题才能提高整体强度。配方技术要涉及共硫化和性能互补问题,如何掺用和掺用量多少,要通过产品实际使用试验才能确定。

(2)活化改性胶粉的化学稳定性较好,不易变质,试产以来质量比较稳定。掺用活化改性胶粉时要注意调整硫化、促进剂体系,满足基质胶和活化改性胶粉两方面的需要。

(3)在胎面胶中掺用活化改性胶粉会使硫化胶的物理机械性能逐步下降,但掺用 30—45 份活化改性胶粉仍可保持 85%左右的拉伸强度。掺用活化改性胶粉能改善动态力学性能,特别是在压缩永久变形方面,将有利于提高轮胎耐久性。掺用量增多时动态力学性能变化不大。掺用量对室内磨损和实际使用的胎面耐磨性都未见有大的影响,基本可以保持未掺用胶粉的胎面胶原有水平。

(4)工艺性能受基质胶和活化改性胶粉两方面的影响,掺用量增多对工艺性能的影响不显著。但活化改性胶粉表面含有大量的活性基团,在混炼时可能与炭黑、橡胶等发生氢键结合,影响胶料的工艺性能,如发生“假焦烧”和胶料表面不平整。因此活化改性胶粉

的工艺有其本身的特点。

(5)和橡胶、炭黑相比,活化改性胶粉的价格较低,且密度小,体积成本更低,掺用活化改性胶粉将有好的经济效益。活化改性胶

粉在配方中的掺用量范围相当大,预期轮胎行业及其它橡胶行业将会大量使用,市场前景乐观。

收稿日期 1994-12-12

Study on Application of Modified Active Crumb

Zhuang Xuexiu

(Guang Zhou Xingqiu Tire Factory 510280)

Abstract The modified active crumb is more stable and will change little in activity after two-year storage. When compounded with modified active crumb, the curing system needs to be adjusted. When 30—40phr level of modified active crumb is incorporated into a tread compound, 85% of the tensile strength will remain; the dynamic properties, particularly the compression set will improve; the heat build-up will decrease; the processing technology will improve, including the smaller die swell during tread extrusion, good tackness, stiff semi-product and easy assembly. The properties of the compound will be influenced by the incorporating order of the compounding ingredients.

Keywords modified active crumb, tread compound

1995年4月橡胶行业

主要产品产量

1995年4月份主要橡胶制品累计产量除胶管和炭黑外,其它均比去年同期产量有所增长(见附表),其中增幅较大的是摩托车外胎、输送带和子午线轮胎,分别增长81.48%,32.73%和28.70%。炭黑和胶管产量仍低于去年同期产量,炭黑本月产量较上月有所增长,但仍比去年同期有较大降低,降幅为11.60%。

附表 4月主要产品产量

产品名称	本月产量	4个月	
		累计	累计为去年同期%
轮胎外胎,万条	532.10	1781.08	118.61
子午线轮胎	68.76	205.73	128.70
手推车外胎,万条	173.64	515.99	111.09
自行车外胎,万条	1272.48	4227.78	108.74
摩托车外胎,万条	180.72	534.71	181.48
输送带,万m ²	631.00	2186.00	132.73
胶管,万标米	1030.00	3261.00	98.37
胶鞋,万双	4730.00	16723.00	102.76
炭黑,万t	3.63	12.41	88.40

(华 乡供稿)