

再生温度对再生橡胶再生效果的影响

李 苗, 陈春花, 沈 梅, 崔建峰, 辛振祥*

(青岛科技大学 橡胶循环应用研究中心, 山东 青岛 266042)

摘要: 利用哈克转矩流变仪研究再生温度对2种粒径范围的胎面胶粉和全胎胶粉再生橡胶再生效果的影响。结果表明:再生温度为185~190 ℃时,粒径为0.55~0.76和0.38~0.55 mm的胎面胶粉再生橡胶再生效果较好;再生温度为195~200 ℃时,粒径为0.55~0.76 mm的全胎胶粉再生橡胶再生效果较好;再生温度为190~195 ℃时,粒径为0.38~0.55 mm的全胎胶粉再生橡胶再生效果较好。

关键词: 胎面胶粉;全胎胶粉;再生温度;再生橡胶;再生效果

中图分类号: X783.3;TQ336.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-890X(2016)10-0619-04

目前废旧橡胶的回收利用以生产再生橡胶和胶粉等为主^[1]。再生橡胶是指废旧硫化橡胶经过粉碎、加热、机械处理等物理化学过程,使其从弹性状态变成具有塑性和粘性且能够再硫化的橡胶。再生过程的实质是在热氧机械作用和再生剂的化学与物理作用下,使硫化胶三维网络破坏降解^[2]。

不同粒径的胶粉对应的再生温度不同,为了找到不同粒径胎面胶粉和全胎胶粉对应的较优再生温度,本工作利用哈克转矩流变仪研究再生温度对2种粒径范围的胎面胶粉和全胎胶粉再生效果的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

粒径为0.55~0.76和0.38~0.55 mm的胎面胶粉和全胎胶粉,滨州市丰华橡胶粉制品有限公司产品;芳烃油,青岛泰洋化工有限公司提供;再生剂450,安徽金马橡胶助剂有限公司产品;甲苯和丙酮,烟台三和化学试剂有限公司产品。

1.2 基本配方

胎面胶粉和全胎胶粉再生配方:胎面胶粉(全胎胶粉) 100,再生剂450 0.7,芳烃油 15。

再生橡胶硫化配方:胎面胶粉(全胎胶粉)再生橡胶 100,氧化锌 2.5,硬脂酸 0.3,硫黄

1.2,促进剂NS 0.8。

1.3 主要设备和仪器

X(S)K-160型开炼机,上海双翼橡塑机械有限公司产品;KSS-300型哈克转矩流变仪,上海科创橡塑机械设备有限公司产品;HS1007-RTMO型平板硫化机,佳鑫电子设备科技(深圳)有限公司产品;Z005型电子拉力机,德国Zwick/Roell公司产品;MV2000型门尼粘度仪,美国阿尔法科技公司产品;DH-300型电子比重仪,广东宏拓仪器有限公司产品。

1.4 试样制备

预混:将胎面胶粉(全胎胶粉)、再生剂450和芳烃油按再生配方加入高温搅拌机中搅拌均匀得到预混物料,搅拌温度为100 ℃,料温为100 ℃,搅拌时间为10 min。

再生橡胶制备:称取145 g混合好的物料放入200 mL的哈克转矩流变仪中再生,胎面胶粉的再生温度分别为185,190,195和200 ℃,全胎胶粉的再生温度分别为190,195,200和205 ℃,转子转速均为30 r·min⁻¹,再生时间均为15 min。

1.5 性能测试

(1)门尼粘度:称取25 g再生橡胶,将开炼机辊距调至最小,过辊18次,采用门尼粘度仪按照GB/T 1232.1—2000《未硫化橡胶用圆盘剪切粘度计进行测定 第1部分 门尼粘度的测定》测试门尼粘度,测试温度 100 ℃,预热 1 min,测试时间 4 min。

作者简介:李苗(1988—),女,山东聊城人,青岛科技大学硕士研究生,主要从事再生胶结构与性能表征及其应用研究。

*通信联系人

(2) 再生橡胶的物理性能: 100%定伸应力、拉伸强度和拉断伸长率采用电子拉力试验机按照GB/T 528—2009《硫化橡胶或热塑性橡胶 拉伸应力应变性能的测定》测定, 拉伸速率为500 mm·min⁻¹, 测试温度为室温。

(3) 交联密度: 采用平衡溶胀法测定, 即选取厚度为2 mm、质量(m_a)约为0.5 g的试样放入盛有40 mL甲苯的带塞磨口广口瓶中, 在室温下溶胀72 h, 达到溶胀平衡后取出, 迅速用滤纸吸去表面的溶剂, 立即称其质量(m_b), 然后在60 °C真空干燥箱中干燥至恒质量(m_c), 根据Flory-Rehner公式计算交联密度。

$$M_c = \frac{\ln(1 - \varphi_r) + \varphi_r + x\varphi_r^2}{V_s(0.5\varphi_r - \varphi_r^{1/3})}$$

$$\varphi_r = \frac{m_c/\rho}{m_c/\rho + (m_b - m_a)/\rho_s}$$

式中 M_c ——交联密度;

x ——橡胶与溶剂的相互作用参数, 天然橡胶与甲苯的作用参数为0.393, 而胶粉由于炭黑的影响难以消除, 因此与甲苯作用参数选用经验值0.43;

V_s ——溶剂的摩尔体积, 甲苯为104.4 cm³·mol⁻¹;

φ_r ——橡胶相在溶胀硫化胶中的体积分数;

ρ_s ——溶剂密度, 甲苯取0.866 g·cm⁻³;

ρ ——橡胶密度。

(4) 溶胶质量分数: 称取一定质量(m)且厚度小于2 mm的试样, 用滤纸包裹后放入索氏提取器中, 以甲苯为溶剂抽提12 h, 结束后分离出溶胶和凝胶, 凝胶部分取出置于真空干燥箱中, 60 °C下干燥至恒质量(m_1), 则溶胶质量分数(w)为

$$w = \frac{m - m_1}{m} - w_n$$

式中 w_n 为再生橡胶配方中活化剂和软化剂的质量分数。

2 结果与讨论

2.1 胎面胶粉再生橡胶

2.1.1 交联密度和溶胶质量分数

表1示出了再生温度对粒径为0.55~0.76 mm

表1 粒径为0.55~0.76 mm的胎面胶粉再生橡胶的交联密度和溶胶质量分数

项 目	再生温度/°C			
	185	190	195	200
交联密度×10 ⁴ / (mol·cm ⁻³)	1.185	1.239	0.600	0.696
溶胶质量分数×10 ²	0.217	0.238	0.248	0.268

的胎面胶粉再生橡胶交联密度和溶胶质量分数的影响。

从表1可以看出, 随着再生温度的升高, 胎面胶粉再生橡胶的交联密度基本呈先上升后下降再上升趋势, 溶胶质量分数呈上升趋势。分析认为, 再生温度较低时, 废旧橡胶的网络破坏以S—S键断裂为主, 再生温度升高后, S—S键断裂的同时更多主链的C—C键也断裂, S—S键和C—C键断裂都会使线形分子链增加, 导致溶胶质量分数随着再生温度的升高而呈上升趋势^[3]。

2.1.2 门尼粘度

表2示出了再生温度对粒径为0.55~0.76和0.38~0.55 mm的胎面胶粉再生橡胶门尼粘度的影响。

表2 胎面胶粉再生橡胶的门尼粘度

再生温度/°C	胎面胶粉粒径/mm	
	0.55~0.76	0.38~0.55
185	— ¹⁾	— ¹⁾
190	— ¹⁾	129
195	85	62
200	71	30

注: 1) 门尼粘度太高, 超出仪器量程, 无法测得。

门尼粘度在一定程度上可以反映再生橡胶的再生效果^[4]。从表2可以看出, 随着再生温度的升高, 2种粒径胎面胶粉再生橡胶的门尼粘度均不断降低。这是由于再生温度升高, 废旧橡胶中的S—S键和C—C键断裂, 线形分子链的数量增大, 这些相对分子质量较小的线形分子链增加了再生橡胶的塑性, 使门尼粘度降低。

此外, 再生温度为从190 °C升至195 °C时, 粒径为0.38~0.55 mm的胎面胶粉再生橡胶的门尼粘度发生骤降, 这可能是由于温度升高时废旧橡胶交联网络的破坏开始向以C—C键断裂为主倾斜, 相对分子质量小的线形分子链和三维网络结构数量突增, 导致再生橡胶门尼粘度骤降。

2.1.3 物理性能

表3示出了再生温度对粒径为0.55~0.76和0.38~0.55 mm的胎面胶粉再生橡胶物理性能的影响。

表3 胎面胶粉再生橡胶的物理性能

项 目	再生温度/℃			
	185	190	195	200
100%定伸应力/MPa				
0.55~0.76 mm	2.2	2.1	1.8	1.8
0.38~0.55 mm	1.9	1.9	1.7	1.5
拉伸强度/MPa				
0.55~0.76 mm	14.8	15.1	13.7	13.4
0.38~0.55 mm	14.0	13.7	11.6	7.7
拉伸伸长率/%				
0.55~0.76 mm	395	414	426	419
0.38~0.55 mm	425	425	401	345

从表3可以看出:随着再生温度的升高,2种粒径胎面胶粉再生橡胶的100%定伸应力呈下降趋势;当再生温度为185~190℃时,2种粒径胎面胶粉再生橡胶的100%定伸应力、拉伸强度和拉伸伸长率均较高,综合物理性能较优。

结合再生温度对胎面胶粉再生橡胶交联密度、溶胶质量分数和门尼粘度的影响可知,当再生温度为185~190℃时,粒径为0.55~0.76和0.38~0.55 mm的胎面胶粉再生橡胶再生效果较好。

2.2 全胎胶粉再生橡胶

2.2.1 交联密度和溶胶质量分数

表4示出了再生温度对粒径为0.55~0.76 mm的全胎胶粉再生橡胶交联密度和溶胶质量分数的影响。

从表4可以看出,再生温度从190℃升至205℃的过程中,粒径为0.55~0.76 mm的全胎胶粉再生橡胶的交联密度呈下降趋势,溶胶质量分数呈增大趋势。分析认为,再生温度从190℃开始逐渐升高时,胶粉脱硫程度增大,溶胶质量分数逐渐

表4 粒径为0.55~0.76 mm的全胎胶粉再生橡胶的交联密度和溶胶质量分数

项 目	再生温度/℃			
	190	195	200	205
交联密度×10 ⁴ / (mol·cm ⁻³)	1.185	1.252	0.857	0.548
溶胶质量分数×10 ²	0.208	0.218	0.258	0.328

增大。理论上,反应过程中的热能增大,除了使更多的交联键打开,更主要的是造成C—C键破坏,从而导致降解;随着大分子断链的加剧,溶胶质量分数增大。而随着再生温度的升高,交联密度呈下降趋势与溶胶质量分数呈增大趋势相匹配。

2.2.2 门尼粘度

表5示出了再生温度对粒径为0.55~0.76和0.38~0.55 mm的全胎胶粉再生橡胶门尼粘度的影响。

表5 全胎胶粉再生橡胶的门尼粘度

再生温度/℃	全胎胶粉粒径/mm	
	0.55~0.76	0.38~0.55
190	— ¹⁾	91
195	118	85
200	91	62
205	57	44

注:同表2。

从表5可以看出,随着再生温度的升高,2种粒径全胎胶粉再生橡胶的门尼粘度呈下降趋势。对于粒径为0.55~0.76 mm的全胎胶粉,当再生温度为190℃时,网络结构破坏程度小,脱硫程度低,原胶结构占主体,故再生橡胶可塑性小,门尼粘度非常大,但随着再生温度的升高,网络结构破坏程度增大,短链和线形分子链增多,再生橡胶可塑性增大,门尼粘度降低,且再生温度越高,再生橡胶门尼粘度越低。

2.2.3 物理性能

表6示出了再生温度对粒径为0.55~0.76和0.38~0.55 mm的全胎胶粉再生橡胶物理性能的影响。

从表6可以看出:对于两种粒径全胎胶粉,当

表6 全胎胶粉再生橡胶的物理性能

项 目	再生温度/℃			
	190	195	200	205
100%定伸应力/MPa				
0.55~0.76 mm	2.3	2.0	2.0	1.7
0.38~0.55 mm	2.2	2.0	1.9	1.7
拉伸强度/MPa				
0.55~0.76 mm	8.8	9.1	9.0	5.7
0.38~0.55 mm	9.1	9.4	7.4	5.5
拉伸伸长率/%				
0.55~0.76 mm	267	310	308	250
0.38~0.55 mm	295	321	286	252

再生温度从190℃升至205℃时,拉伸强度和拉伸伸长率都呈先提高后下降的趋势,当再生温度升至195℃时,再生橡胶的拉伸强度和拉伸伸长率出现最大值;但再生温度继续升高,拉伸强度和拉伸伸长率均呈下降迅速;100%定伸应力随着再生温度的升高而降低。分析认为,可能是由于再生温度较低时键能较小的S—S键最先被打开,因此温度较低时以橡胶的硫化交联网络破坏为主。随着温度升高,硫化交联点被大量破坏,同时橡胶大分子主链也会发生断裂,橡胶相对分子质量减小,成为导致再生橡胶性能急剧下降的主要原因。再生橡胶的100%定伸应力随再生温度上升而呈现下降趋势,说明再生过程中大分子主链也发生了大量断裂,此时橡胶内部结构发生较大的变化,因此橡胶抵抗变形的能力迅速减弱,表现为定伸应力的迅速减小。

结合再生温度对再生橡胶交联密度、溶胶质量分数和门尼粘度的影响,当再生温度为190~195℃时,粒径为0.38~0.55 mm的全胎胶粉再生橡胶再生效果较好;再生温度为195~200℃时,粒

径为0.55~0.76 mm的全胎胶粉再生橡胶再生效果较好。

3 结论

(1) 再生温度为185~190℃时,0.55~0.76和0.38~0.55 mm的胎面胶粉再生橡胶再生效果较好。

(2) 再生温度为195~200℃时,粒径为0.55~0.76 mm的全胎胶粉再生橡胶的再生效果较好;再生温度为190~195℃时,粒径为0.38~0.55 mm的全胎胶粉再生橡胶再生效果较好。

参考文献:

- [1] 戴洪雁. 废旧橡胶粉的再生及其应用研究[D]. 广州: 广东工业大学, 2011.
- [2] 徐建英. 废橡胶再生工艺的研究[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2013.
- [3] 陈代梅, 朱倩, 刘娟, 等. 废旧子午线轮胎胶粉的再生研究[J]. 橡胶工业, 2012, 59(7): 415-418.
- [4] 陈永刚. 硫化胶粉的基本性能表征及其改性胶粉的并用研究[D]. 扬州: 扬州大学, 2011.

收稿日期: 2016-04-13

Influence of Temperature on Rubber Regeneration

LI Miao, CHEN Chunhua, SHEN Mei, CUI Jianfeng, XIN Zhenxiang

(Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract: The influence of temperature on the regeneration effect of reclaimed rubber regenerated from two particle size ranges of tread rubber powder and ground whole tire rubber powder was investigated through Haake torque rheometer. The results showed that good regeneration results of tread rubber powder with the particle size of 0.55~0.76 and 0.38~0.55 mm was achieved at the temperature range of 185~190℃, while the preferable regeneration temperature ranges for the whole tire powder with particle size of 0.55~0.76 and 0.38~0.55 mm were 195~200℃ and 190~195℃, respectively.

Key words: tread rubber powder; tire rubber powder; regeneration temperature; reclaimed rubber; regeneration effect

耐磨橡胶减震垫

中图分类号: TQ336.4⁺2 文献标志码: D

由柳州市乾阳机电设备有限公司申请的专利(公开号 CN 104788745A, 公开日期 2015-07-22)“耐磨橡胶减震垫”, 涉及的橡胶减震垫配方为: 脱蛋白天然橡胶 50~80, 聚氨酯橡胶

30~60, 顺丁橡胶 40~50, 炭黑 10~40, 氧化锌 4~8, 硬脂酸 3~5, 石蜡油 5~6, 防老剂 3~5, 硫黄 3~4, 促进剂 1.5~2.5。该发明解决了现有橡胶减震垫耐磨性能和耐蠕变性能差的问题。

(本刊编辑部 赵敏)