

低温密炼法制备再生橡胶的影响因素

郭磊,张鲁琦*,王晓睿,汪传生,张磊

(青岛科技大学机电工程学院,山东青岛 266061)

摘要:采用自主研发的新型六棱剪切转子密炼机实现废橡胶在低温条件下的再生,并利用五因子四水平的正交试验考察低温密炼工艺参数对废橡胶再生效果的影响。试验得出的低温密炼法最佳再生工艺参数为:剪切混炼时间 12 min,转子转速 $60 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,填充因数 0.75~0.80,压砣压力 0.8 MPa,冷却水温度 $40 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 。在此工艺条件下制得的再生橡胶综合物理性能最佳,再生效果较好。

关键词:再生橡胶;低温密炼法;剪切混炼;六棱剪切转子;密炼机;物理性能;再生效果

中图分类号:TQ335⁺.2;X783.3

文章编号:1000-890X(2019)07-0542-05

文献标志码:A

DOI:10.12136/j.issn.1000-890X.2019.07.0542

目前我国橡胶的年消耗量居世界第1位,与此同时,我国的橡胶资源严重匮乏,年消耗量的60%需要进口,且这种局面在短时间内难以改变。随着社会的发展,汽车的不断普及,废旧轮胎的产生量日益增大^[1-5]。2016年我国废旧轮胎产生量达到3.5亿条,质量达到1 270万t,另外还有几百万吨的废旧力车轮胎、废旧胶管胶带、废旧胶鞋和废旧橡胶垫圈等产生,废旧橡胶产生总量达到1 500万t以上,其中至少有30%的废旧橡胶制品按照垃圾焚烧或填埋,这不仅污染环境,还占用土地和浪费资源^[6-8]。在当前我国橡胶资源紧缺的状况下,废旧橡胶制品的再生利用具有积极的意义。

目前,废旧橡胶的密炼法机械再生技术研究都是以高温条件为基础开展的,在高温条件下,热氧作用激发废橡胶分子链活性,促使其无选择性断链,成为解联作用的主体,由于这种再生法致使橡胶主链断裂,导致再生橡胶物理性能不佳。只有在低温条件下,机械剪切才能使废橡胶的交联键成为断链解联的主体,剪切效率和效果显著提升^[9]。本工作采用自主研发的新型六棱剪切转子密炼机和解联剂,在低温条件下进行密炼法再生废旧橡胶的研究,考察低温密炼工艺参数对废橡

胶再生效果的影响。

1 实验

1.1 原材料

废胎面胶粉,粒径为1~5 mm,建德市丰华橡塑再生有限公司产品;氧化锌,国药集团化学试剂有限公司产品;断硫剂,河北瑞威科技有限公司产品;植物酯,山东翔昭新型材料有限公司产品;新型解联剂(主要成分为植物酯、断硫剂和胺类促进剂),自制;其余配合剂为市售品。

1.2 配方

全钢子午线轮胎胎面胶粉碎得废胎面胶粉,其配方为:天然橡胶 100,炭黑N234 38.5,白炭黑175 15,硅烷偶联剂Si69(质量分数为0.5) 3,氧化锌 3.5,硬脂酸 2,微晶蜡 1,增塑剂A 2,防焦剂CTP 0.3,防老剂TMQ 1.5,防老剂6PPD 2,促进剂TBBS 1.25,硫黄 1。

废旧橡胶再生配方:废胎面胶粉 100,解联剂 3.83。

再生橡胶胶料配方:再生橡胶 100,氧化锌 2.5,硬脂酸 0.33,促进剂TBBS 0.8,硫黄 0.33。

1.3 主要设备和仪器

X(S)M-1.7 L六棱剪切转子密炼机,青岛科技大学自主研制产品;XKJ-160型精炼机,青岛亚

作者简介:郭磊(1980—),男,山东龙口人,青岛科技大学副教授,博士,主要从事橡塑机械教学、设计及研发工作。

*通信联系人(930437349@qq.com)

东橡胶有限公司产品;XK-160型开炼机,上海橡胶机械厂产品;QLB-DQ(柱)平板硫化机,上海第一橡胶机械厂有限公司产品;MM4130C型无转子硫化仪,北京环峰化工机械实验厂产品;GT-7016-AB型气压式自动切片机,中国台湾高铁科技股份有限公司产品;LX-A型邵氏硬度计,上海六棱仪器厂产品;UM-2050型门尼粘度仪和UT-2060型拉力试验机,中国台湾优肯科技股份有限公司产品。

1.4 试样制备

(1) 预先设定密炼温控,启动密炼机,调整转子转速,加废胎面胶粉预混20~30 s,提压砣,加入解联剂,进行剪切混炼,按预设时间排料并记录排胶温度,制得再生橡胶。

(2) 启动精炼机,设定辊温为50℃,辊距为0.2 mm,将低温密炼法制备的再生橡胶薄通精炼过辊30次。

(3) 启动开炼机,辊温控制为50~80℃,辊距为1.5 mm,加入再生橡胶,塑炼2 min,加入促进剂TBBS,混炼1.5 min,加入氧化锌,混炼2 min,加入硬脂酸,混炼1 min,加入硫黄,混炼1.5 min,调整辊距为0.8 mm,薄通1 min,调整辊距为1.5~2 mm,出片。

(4) 根据无转子硫化仪的硫化曲线确定再生橡胶的硫化时间(t_{90})。再生橡胶采用平板硫化机

硫化,硫化条件为150℃/10 MPa $\times t_{90}$ 。

1.5 性能测试

门尼粘度按照GB/T 1232.1—2016进行测试;邵尔A型硬度按照GB/T 531.1—2008进行测试;拉伸性能按照GB/T 528—2009进行测试,拉伸速率为500 mm \cdot min⁻¹;撕裂强度按照GB/T 529—2008进行测试。

2 结果与讨论

2.1 正交试验

低温密炼法再生废旧橡胶研究采用五因子四水平正交试验设计,其因子与水平如表1所示。表2示出了混炼能耗、排胶温度、门尼粘度、拉伸强度、拉断伸长率和撕裂强度的正交试验结果。

2.2 工艺参数分析

2.2.1 剪切混炼时间

表3示出了低温密炼法剪切混炼时间对再生

表1 因子与水平表

水平	因子				
	A	B	C	D	E
1	8	50	0.70	0.7	30
2	10	60	0.75	0.8	35
3	12	70	0.80	0.9	40
4	14	80	0.85	1.0	45

注:A为剪切混炼时间,min;B为转子转速,r \cdot min⁻¹;C为填充因数;D为压砣压力,MPa;E为冷却水温度,℃。

表2 低温密炼法正交试验结果

试验编号	因子					混炼能耗/ MJ	排胶温度/ ℃	门尼粘度 [ML(1+4)100℃]	拉伸强度/ MPa	拉断伸长率/ %	撕裂强度/ (kN \cdot m ⁻¹)
	A	B	C	D	E						
1	8	50	0.70	0.7	30	2.124	59	115	9.64	280	40
2	8	60	0.75	0.8	35	2.412	67	102	11.43	322	41
3	8	70	0.80	0.9	40	2.556	75	105	10.74	306	42
4	8	80	0.85	1.0	45	2.736	87	112	9.96	280	39
5	10	50	0.75	0.9	45	2.628	66	111	10.89	293	39
6	10	60	0.70	1.0	40	2.592	67	99	10.23	315	41
7	10	70	0.85	0.7	35	3.024	76	127	9.51	258	41
8	10	80	0.80	0.8	30	2.844	77	122	10.11	291	39
9	12	50	0.80	1.0	35	2.916	107	125	12.03	330	45
10	12	60	0.85	0.9	30	3.096	100	128	11.06	294	40
11	12	70	0.70	0.8	45	2.952	70	92	10.19	300	41
12	12	80	0.75	0.7	40	3.168	69	99	10.54	291	40
13	14	50	0.85	0.8	40	3.276	95	117	11.43	289	41
14	14	60	0.80	0.7	45	3.096	105	108	11.01	272	40
15	14	70	0.75	1.0	30	3.312	60	95	10.51	274	40
16	14	80	0.70	0.9	35	3.348	63	96	9.59	287	39

表3 剪切混炼时间对再生橡胶混炼能耗、排胶温度和物理性能的影响

项 目	混炼时间/s			
	8	10	12	14
混炼能耗/MJ	2.448	2.772	3.024	3.279
排胶温度/℃	72	72	87	81
门尼粘度[ML(1+4)100℃]	109	115	111	104
拉伸强度/MPa	10.44	10.19	10.96	10.64
拉断伸长率/%	297	289	304	281
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	40	40	42	40

橡胶混炼能耗、排胶温度和物理性能的影响。

从表3可以看出:再生橡胶的混炼能耗随着剪切混炼时间的延长而升高;剪切混炼时间对再生橡胶的门尼粘度影响较大,剪切混炼时间延长使剪切作用和氧化作用总量不断积累,导致门尼粘度逐渐降低。当剪切混炼时间达到12 min左右,再生橡胶的物理性能最佳;剪切混炼时间进一步延长,则拉伸强度、拉断伸长率和撕裂强度反而降低。分析认为:随着剪切混炼时间的延长,解联剂对废橡胶的浸润膨胀和融合包裹作用提升,强化了剪切作用,提升了解聚反应效率,使再生效果得到提升;随着剪切混炼时间的进一步延长,氧化作用累积,剪切作用下降(排胶温度的变化证明了这一点),导致排胶温度下降,使再生橡胶性能降低。综合考虑,低温密炼法最佳剪切混炼时间为12 min。

2.2.2 转子转速

低温密炼法转子转速对再生橡胶混炼能耗、排胶温度和物理性能的影响如表4所示。转子转速过大将减弱对胶料的拉伸流动作用^[10-11],不利于分散混合,影响解联剂化学解聚作用的发挥,对再生效果产生不利影响。

从表4可以看出,转子转速增大,机械剪切效果提升,再生橡胶的混炼能耗升高,门尼粘度降

表4 转子转速对再生橡胶混炼能耗、排胶温度和物理性能的影响

项 目	转子转速/(r·min ⁻¹)			
	50	60	70	80
混炼能耗/MJ	2.736	2.808	2.952	3.024
排胶温度/℃	82	85	70	74
门尼粘度[ML(1+4)100℃]	117	109	105	107
拉伸强度/MPa	11.00	10.93	10.24	10.05
拉断伸长率/%	298	301	285	287
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	41	41	41	39

低。剪切混炼时间延长,使转子转速取值范围略微增大,这是因为剪切混炼时间延长可增加拉伸流动的积累,强化废橡胶和解联剂的分散混合效果。综合考虑,低温密炼法最佳转子转速为60 r·min⁻¹。

2.2.3 填充因数

低温密炼法填充因数对再生橡胶混炼能耗、排胶温度和物理性能的影响如表5所示。

表5 填充因数对再生橡胶混炼能耗、排胶温度和物理性能的影响

项 目	填充因数			
	0.70	0.75	0.80	0.85
混炼能耗/MJ	2.772	2.880	2.844	3.024
排胶温度/℃	65	66	91	90
门尼粘度[ML(1+4)100℃]	101	102	115	121
拉伸强度/MPa	9.91	10.84	10.97	10.49
拉断伸长率/%	295	295	299	280
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	40	40	42	40

从表5可以看出,当填充因数从0.75增大到0.80时,排胶温度迅速升高,但填充因数继续增大到0.85时排胶温度略微降低,这是因为填充因数增大,剪切作用加强,但是解联剂起到的作用也越来越明显。随着填充因数的增大,门尼粘度快速提高,这主要是因为填充因数增大导致机械剪切作用对物料的机械解联不充分,使再生后的塑性降低。当填充因数为0.80左右时,再生橡胶的综合物理性能较好;当填充因数进一步增大,再生橡胶的综合物理性能下降,这是因为填充因数过大不利于解联剂的分散混合。综合考虑,低温密炼法填充因数适宜取0.75~0.80。

2.2.4 压砷压力

低温密炼法压砷压力对再生橡胶混炼能耗、排胶温度和物理性能的影响如表6所示。

表6 压砷压力对再生橡胶混炼能耗、排胶温度和物理性能的影响

项 目	压砷压力/MPa			
	0.7	0.8	0.9	1.0
混炼能耗/MJ	2.844	2.880	2.916	2.880
排胶温度/℃	77	77	76	80
门尼粘度[ML(1+4)100℃]	112	108	110	108
拉伸强度/MPa	10.18	10.79	10.57	10.68
拉断伸长率/%	275	301	295	300
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	40	41	40	41

压砣压力对于采用密炼法实现废橡胶低温再生有着重要的影响,合理的压砣压力可以强化对废橡胶的机械剪切强度和效率^[12],提高机械解联的充分性。从表6可以看出:再生橡胶的混炼能耗和排胶温度随着压砣压力的增大变化不大;随着压砣压力的增大,再生橡胶的门尼粘度先降低,在压砣压力达到0.8 MPa后逐渐趋于平稳;压砣压力为0.8~1.0 MPa时,再生橡胶的综合物理性能较好。综合考虑,低温密炼法最佳压砣压力为0.8 MPa。

2.2.5 冷却水温度

低温密炼法冷却水温度对再生橡胶混炼能耗、排胶温度和物理性能的影响如表7所示。试验发现,在对废橡胶进行混炼时间为14 min、转子转速为 $80 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 、填充因数为0.85的机械剪切混炼时,排胶温度最高升至 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 左右,这表明通过优化密炼机的温控系统,强化密炼室和转子的冷却效率,采用密炼法再生技术可以使废橡胶在低温条件下高效高质解联再生。在低温密炼法再生橡胶制备工艺中,混炼温度是整个低温密炼工艺最重要的控制条件,混炼温度过低,解联剂活性低不能充分发挥作用,混炼温度过高又会导致再生橡胶的氧化裂解作用加剧,造成部分橡胶大分子链断裂,对再生橡胶的性能产生不利影响。同时,排胶温度过高,氧化裂解作用提升,机械剪切作用下降,影响再生效果。

表7 冷却水温度对再生橡胶混炼能耗、排胶温度和物理性能的影响

项 目	冷却水温度/ $^\circ\text{C}$			
	30	35	40	45
混炼能耗/MJ	2.844	2.916	2.916	2.844
排胶温度/ $^\circ\text{C}$	74	78	77	82
门尼粘度[ML(1+4)100 $^\circ\text{C}$]	115	113	105	106
拉伸强度/MPa	10.33	10.64	10.74	10.51
拉断伸长率/%	285	299	301	286
撕裂强度/($\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)	40	42	41	40

从表7可以看出,冷却水温度升高,冷却效率下降,排胶温度明显提高,机械剪切作用下降,能耗略微降低。冷却水温度为 $35 \sim 40 \text{ }^\circ\text{C}$ 时再生橡胶的拉伸强度、拉断伸长率和撕裂强度较高;冷却水温度较高时,氧化裂解作用提升,再生橡胶的门尼

粘度略微提高,综合物理性能下降。综合考虑,低温密炼法最佳冷却水温度为 $40 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

3 结论

(1)采用低温密炼法再生废橡胶,温度控制和填充因数是核心工艺条件。在优化设计高效冷却系统的试验平台上,采用密炼法可实现废橡胶在低温条件下再生,在低温条件下机械剪切是废橡胶断链解联的主要因素,且剪切效率和效果显著提升。

(2)添加自主研发的解联剂,采用新型六棱剪切转子密炼机再生废旧橡胶的最佳工艺参数:剪切混炼时间 12 min,转子转速 $60 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,填充因数 0.75~0.80,压砣压力 0.8 MPa,冷却水温度 $40 \text{ }^\circ\text{C}$ 。在此工艺条件下制得的再生橡胶综合物理性能最佳,再生效果较好。

参考文献:

- [1] 中国橡胶工业协会轮胎分会秘书处. 中国及世界轮胎市场走势[J]. 轮胎工业, 2018, 38(5): 259-262.
- [2] 佚名. 废旧轮胎综合利用或成循环经济典型应用[J]. 橡塑技术与装备, 2017, 43(5): 64.
- [3] 佚名. 再生橡胶行业大而不强 再生橡胶行业如何破局[J]. 当代化工, 2017, 46(6): 1259.
- [4] 王建功, 黄义钢, 王静, 等. 石墨烯/废旧轮胎裂解炭黑在半钢子午线轮胎胎面胶中的应用[J]. 轮胎工业, 2019, 39(3): 153-156.
- [5] 徐菁菁, 余晓磊, 彭少贤, 等. 超临界流体再生废橡胶的研究进展[J]. 橡胶工业, 2018, 65(12): 1419-1424.
- [6] 曹庆鑫. 中国废橡胶综合利用行业的发展现状和需要完善的政策[J]. 中国橡胶, 2017, 33(11): 21-25.
- [7] 史金炜, 张立群, 江宽, 等. 废橡胶脱硫再生技术及新型再生剂研究进展[J]. 中国材料进展, 2012, 31(4): 47-54.
- [8] 于清溪. 世界废旧轮胎的回收与再利用[J]. 世界橡胶工业, 2010, 37(4): 51-55.
- [9] 张小杰, 周睿, 董月, 等. 再生橡胶制备中氧化程度控制对再生橡胶性能的影响[J]. 橡胶工业, 2018, 65(4): 451-455.
- [10] 王晓营, 赵树高. 密炼机转子转速对白炭黑补强溶聚丁苯橡胶性能的影响[J]. 橡胶工业, 2014, 61(12): 720-725.
- [11] 郭磊, 杨洪于, 汪传生. 废橡胶低温力化学再生技术的影响因素[J]. 合成橡胶工业, 2017, 40(3): 179-186.
- [12] 陈珍颖, 罗春雷, 刘健. 密炼机液压力压砣压力人工神经网络控制系统算法研究[J]. 橡塑技术与装备, 2014, 40(9): 1-6.

收稿日期: 2019-03-17

Influential Factors of Waste Rubber Regeneration by Low-temperature Mixing Method

GUO Lei, ZHANG Luqi, WANG Xiaorui, WANG Chuansheng, ZHANG Lei

(Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266061, China)

Abstract: The waste rubber was regenerated at low temperature by using an internal mixer with new hexagonal shear rotor developed independently, and the effect of low temperature mixing process parameters on the regeneration of waste rubber was investigated by using the orthogonal test of five factors and four levels. The results showed that, the optimum regeneration process parameters were as follows: shear mixing time 12 min, rotor speed $60 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, filling factor 0.75~0.80, pressure 0.8 MPa, and cooling water temperature $40 \text{ }^\circ\text{C}$. Under these conditions, the regenerated rubber has the best physical properties.

Key words: reclaimed rubber; low-temperature mixing method; shear mixing; hexagonal shear rotor; internal mixer; physical properties; regeneration effect

米其林4月1日推出Agilis CrossClimate轮胎 美国《现代轮胎经销商》(www.moderntiredealer.com)2019年3月18日报道:

2019年4月1日,米其林北美公司专为3/4和1 t皮卡和厢式货车设计的重载轻型载重轮胎Agilis CrossClimate(见图1)在美国和加拿大面市。



图1 Agilis CrossClimate轮胎

不仅利用商用皮卡和厢式货车的发展优势,而且利用在北美已经日益流行的欧洲厢式货车的发展平台,米其林推出轻载(LT)和公制两种规格Agilis CrossClimate轮胎。

Agilis CrossClimate轮胎适用车辆包括本地和包裹运输车队车辆、食品饮料和温控车辆、电信和公用事业车队车辆(包括景观美化、管道、电气、暖通空调和害虫控制车辆)以及贸易车队车辆。

针对这些车辆长距离行驶和在城市或郊区商业用途方面的需求,Agilis CrossClimate轮胎的设计具有以下优点:

- 耐久性能好,行驶里程长;
- 重载牵引性能好;
- 抗冲击、抗刺扎和抗其他破坏性能好;
- 恶劣工作条件下的全天候性能以及高应力应用中的湿制动性能好,具有三峰山雪花标志。

该轮胎采用优化轮胎接地印痕的MaxPressure Profile技术,从而在高压、重载、高扭矩和启/停驾驶条件下延长磨损寿命。此外,独特的StabiliBlok设计加宽和延长了花纹块,“可抗极大扭矩,同时在满载和高速下保持较低的工作温度。”

米其林的SipeLock技术可为胎面提供数以百计的啮合边缘,在不牺牲胎面花纹块稳定性的情况下改善轮胎的抗湿滑和雪地牵引性能。curbGard胎侧保护装置可抵抗城市环境中的路缘石刮擦。

为福特F系列等乘用车推出的16个LT规格Agilis CrossClimate轮胎为:LT215/85R16, LT225/75R16, LT235/85R16, LT245/75R16, LT265/75R16, LT235/80R17, LT245/70R17, LT245/75R17, LT265/70R17, LT285/70R17, LT265/70R18, LT275/65R18, LT275/70R18, LT265/60R20, LT275/65R20和LT285/60R20。为福特全顺等轻载商业车辆提供的5个公制规格Agilis CrossClimate轮胎为:185/60R15C, 195/75R16C, 205/65R15C, 225/75R16C和235/65R16C。

(吴秀兰摘译 赵敏校)