

不同再生温度再生橡胶对天然橡胶性能的影响

孙 鹏*,徐云慧,朱信明,王艳秋,刘希春,丛后罗

(徐州工业职业技术学院 江苏省橡胶循环利用工程技术研究开发中心,江苏 徐州 221140)

摘要:采用自制脱硫罐,在不同温度下对全轮胎胶粉进行再生,将制得的再生橡胶与天然橡胶(NR)并用,研究再生橡胶对NR性能的影响。结果表明:NR与再生橡胶并用,混炼胶的 F_L 减小,硫化程度($F_{max}-F_L$)先增大后减小, t_{10} 和 t_{90} 缩短,硫化胶的硬度和100%定伸应力提高;随着再生橡胶再生温度升高,混炼胶的硫化速率变化不大,门尼粘度略有减小,硫化胶的拉伸强度和拉断伸长率先减小后增大,加入再生温度为230℃的再生橡胶硫化胶拉伸强度和拉断伸长率均较大,再生温度对硫化胶的硬度和100%定伸应力影响不大。

关键词:再生温度;再生橡胶;天然橡胶;并用;轮胎胶粉

中图分类号:TQ335⁺2;TQ332 **文献标志码:**A **文章编号:**2095-5448(2016)01-10-04

硫化橡胶具有三维交联网络结构,难降解,废旧硫化橡胶对环境造成了较大危害^[1],生产再生橡胶是废旧硫化橡胶最有效的循环利用方式^[2]。为进一步拓展再生橡胶的应用范围,研究人员在再生橡胶与天然橡胶(NR)和合成橡胶并用或与塑料共混等方面进行了诸多研究。M. H. Medhat等^[3]研究了再生橡胶与NR并用及并用胶性能。结果表明,再生橡胶对NR具有一定的补强效应。P. Nevatia等^[4]采用再生橡胶与废旧塑料共混,制备了热塑性弹性体。S. H. Zhu等^[5]研究了再生橡胶与聚丙烯(PP)共混,制得了性能较好的热塑性硫化胶(TPV)。

本课题采用自主设计的脱硫罐(电脑控制),模拟实际生产状况,按照设定程序对全轮胎胶粉进行再生,将不同再生温度再生橡胶与NR并用,研究再生橡胶对NR性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

全轮胎胶粉(粒径为0.38 mm),徐州盛鑫橡胶制品有限公司产品;NR,牌号SCR20,海南橡胶有限公司产品;环保芳烃油V500,上海麒祥化工有限公司产品。

基金项目:江苏省高校“青蓝工程”资助项目(QLGC-2013-03);徐州市科技情报项目(XKQ035)。

作者简介:孙鹏(1989—),男,山东日照人,徐州工业职业技术学院在读硕士研究生,主要从事废旧橡胶循环利用方面的研究工作。

* 通信联系人

公司产品;活化剂480,兰州市化学工业公司产品。

1.2 主要仪器与设备

高速搅拌机,上海科创橡塑机械设备有限公司产品;X(S)K-160型开炼机,上海双翼橡塑机械设备有限公司产品;胶粉脱硫罐(容积2 L,最高试验温度300℃,最高试验压力10 MPa),自制;EK-2000M型门尼粘度仪和EK-2000P型无转子硫化仪,台湾优肯科技股份有限公司产品;平板硫化机,无锡市第一橡塑设备厂产品;CYX-A型橡胶硬度计,上海险峰电影机械厂产品;HS-100T-RTMO型平板硫化机,深圳佳鑫电子设备科技有限公司产品;GT-AI-7000M型电子拉力试验机,台湾高铁检测仪器有限公司产品。

1.3 配方

胶粉再生配方为:全轮胎胶粉 100,自来水 50,活化剂480 1,环保芳烃油V500 10。

再生橡胶母炼胶配方为:再生橡胶 100,氧化锌 5,硬脂酸 0.33,促进剂NS 0.8,硫黄 1.17。

NR母炼胶配方为:NR 100,氧化锌 5,硬脂酸 2,防老剂PBN 1,促进剂DM 1,硫黄 2.5。

NR/再生橡胶并用胶:1[#]试样为NR母炼胶;2[#]—6[#]试样的NR/再生橡胶并用比为80/20,所用再生橡胶的再生温度分别为200,210,220,230和240℃。

1.4 NR/再生橡胶试样制备

首先使用自制脱硫罐再生胶粉,得到不同再生温度的脱硫胶粉,在开炼机上将胶粉压合后薄通10次,制得再生橡胶。将NR母炼胶与再生橡胶母炼胶共混,混炼胶停放24 h后测试 t_{90} 。用平板硫化机硫化,硫化条件为145℃/10 MPa× t_{90} 。

1.5 性能测试

门尼粘度测试按照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》进行,硫化特性测试按照GB/T 16584—1996《橡胶 用无转子硫化仪测定硫化特性》进行,硬度测试按照GB/T 531.1—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶 压入硬度试验方法 第1部分:邵氏硬度计法(邵尔硬度)》进行,拉伸性能测试按照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》进行。

2 结果与讨论

2.1 不同再生温度再生橡胶对混炼胶门尼粘度的影响

不同再生温度再生橡胶对混炼胶门尼粘度的影响如图1所示。

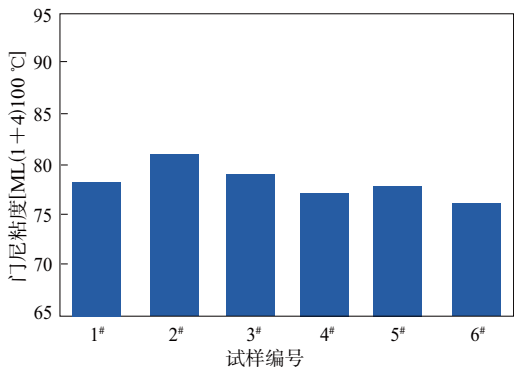


图1 不同再生温度再生橡胶对混炼胶门尼粘度的影响

从图1可以看出,加入再生橡胶后,随着再生橡胶再生温度升高,混炼胶的门尼粘度总体减小,但变化不大。这可能是再生橡胶中相对分子质量较低的橡胶分子起到软化剂的作用,提高了混炼胶流动性,并且随着再生温度的升高,相对分子质量小的橡胶分子比例提高;但是再生橡胶的三维交联网络被破坏后,其含有的炭黑被释放出来,与橡胶大分子结合形成物理交联点,相当于提高了混炼胶的相对分子质量,使混炼胶的门尼粘度增大,两者作用相抵,使得混炼胶门尼粘度变化不大。

2.2 不同再生温度再生橡胶对混炼胶硫化特性的影响

不同再生温度再生橡胶对混炼胶硫化特性的影响如表1所示。

表1 不同再生温度再生橡胶对胶料硫化特性的影响

项 目	试样编号					
	1#	2#	3#	4#	5#	6#
$F_L/(dN \cdot m)$	4.9	4.9	4.7	4.5	4.2	3.8
$F_{max}/(dN \cdot m)$	19.3	21.2	21.1	21.7	20.4	19.7
$F_{max}-F_L/(dN \cdot m)$	14.4	16.3	16.4	17.2	16.2	15.9
t_{10}/min	7.28	5.88	5.70	5.58	5.85	5.81
t_{90}/min	17.23	16.27	14.95	15.07	15.97	15.73
$V_C^{(1)}/min^{-1}$	0.100	0.096	0.108	0.105	0.098	0.100

注:1) $V_C=1/(t_{90}-t_{10})$ 。

从表1可以看出,随着再生温度的升高,混炼胶的 F_L 减小,这可能是由于废旧胶粉再生过程中橡胶大分子主链被打断,形成了较多的相对分子质量较低的橡胶分子,这些橡胶小分子在混炼胶中起到了类似软化剂的作用,并且随着再生温度的升高而增加,从而使混炼胶 F_L 减小,加工性能提高。加入再生橡胶后,随着再生橡胶再生温度提高,胶料的硫化程度($F_{max}-F_L$)先增大;当再生温度超过220℃后,硫化程度减小。这可能是再生橡胶中含有一定量的硫化剂,加入再生橡胶后,相当于增大了硫化剂用量,并且随着再生温度升高,再生橡胶的三维交联网络破坏程度提高,更多的硫化剂释放出来,提高了胶料的硫化程度;当再生温度进一步升高,硫化活性点较少的低相对分子质量橡胶分子比例提高,胶料硫化程度略有减小。加入再生橡胶后,混炼胶的硫化速率变化不大, t_{90} 缩短;再生橡胶再生温度达到210℃后,混炼胶的 t_{90} 变化不大。不同再生温度再生橡胶的加入对混炼胶的硫化特性产生一定的影响。在实际生产中尤其需要注意混炼胶 t_{10} 变缩短,而 t_{90} 适当缩短,可以提高生产效率。

2.3 不同再生温度再生橡胶对硫化胶物理性能的影响

再生橡胶对硫化胶物理性能的影响主要有以下3个方面:①再生橡胶中含有一定量再生程度较低的“颗粒”,这些“颗粒”在拉伸过程中会形成应力集中点,这对硫化胶性能不利,随着再生温度的升高,这些“颗粒”减小;②当再生温度过高时,相

对分子质量较低的橡胶分子比例急剧增大,这也对硫化胶性能产生不利影响;③再生橡胶中含有的炭黑在交联网络破坏后被释放出来,起到补强作用,这对硫化胶性能是有利的。

不同再生温度再生橡胶对硫化胶硬度和100%定伸应力的影响分别如图2和图3所示。

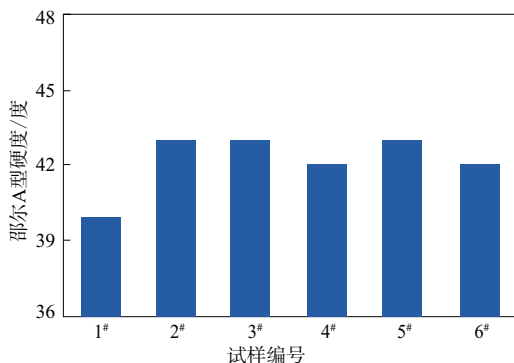


图2 不同再生温度再生橡胶对硫化胶硬度的影响

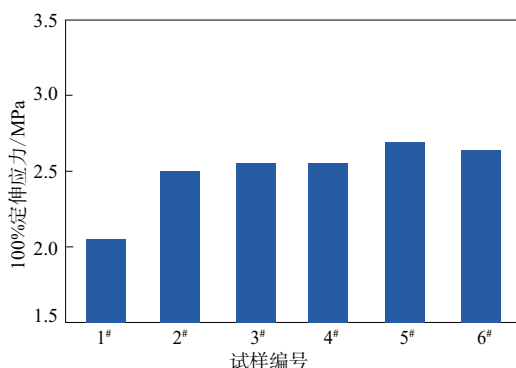


图3 不同再生温度再生橡胶对硫化胶100%定伸应力的影响

从图2和图3可以看出,再生橡胶的加入提高了硫化胶的硬度和100%定伸应力,但再生橡胶再生温度对其影响不大。这主要是由于再生橡胶提供的部分炭黑与橡胶大分子结合形成物理交联点,使并用体系中含有一定量柔顺性较低的结合胶和包容胶,因此硫化胶的硬度和定伸应力得到提高。

不同再生温度再生橡胶对硫化胶拉伸强度和拉断伸长率的影响如图4和图5所示。

从图4和图5可以看出:在加入再生温度为200℃的再生橡胶后,硫化胶的拉伸强度和拉断伸长率略有减小;随着再生温度升高,硫化胶的拉伸强度和拉断伸长率明显增大;当再生橡胶的再生温度超过230℃后,硫化胶的拉伸强度和拉断伸长率明显减小。这可能是因为再生橡胶再生程度较

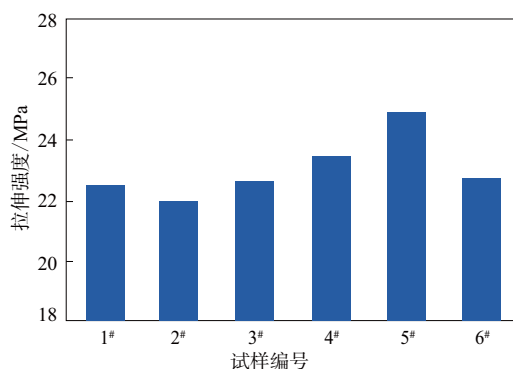


图4 不同再生温度再生橡胶对硫化胶拉伸强度的影响

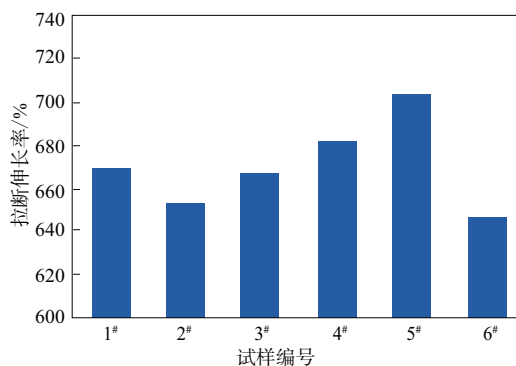


图5 不同再生温度再生橡胶对硫化胶拉断伸长率的影响

低(200℃再生)时,共混体系中应力集中点较多,对性能产生不利影响;随着再生温度升高,这些缺陷减少,并且释放出来的炭黑增多,使硫化胶的性能提高;当再生程度过高(240℃再生)时,再生橡胶主链破坏严重,产生过多相对分子质量较低的橡胶分子,硫化胶的拉伸强度和拉断伸长率明显降低。

3 结论

(1) 在NR中加入再生橡胶后,随着再生橡胶再生温度的升高,混炼胶的门尼粘度总体减小,但变化不大。

(2) 随着再生橡胶再生温度升高,混炼胶的 F_L 减小,硫化程度($F_{max}-F_L$)先增大,再生橡胶的再生温度为220℃后减小;混炼胶的硫化速率变化不大, t_{10} 和 t_{90} 均缩短。

(3) 随着再生橡胶再生温度升高,硫化胶的硬度和100%定伸应力略有提高,再生温度对其影响不大;再生橡胶再生温度升高,硫化胶的拉伸强度和拉断伸长率先增大后减小,加入再生温度为230℃的再生橡胶的硫化胶最高。

参考文献:

- [1] 徐建英. 废橡胶再生工艺的研究[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2012.
- [2] 赵为, 史金炜, 等. 不同再生技术再生胶的结构与性能研究[J]. 特种橡胶制品, 2011, 32(4): 22-26.
- [3] Medhat M H, Ghada A M, Hussien H, et al. Reinforced Material from Reclaimed Rubber/Natural Rubber, Using Electron Beam and Thermal Treatment[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2007, 104(5): 2 569-2 578.
- [4] Nevatia P, Banerjee T S, Dutta B, et al. Thermoplastic Elastomers from Reclaimed Rubber and Waste Plastics[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2002, 83(11): 2 035-2 042.
- [5] Zhu S H, Tzoganakis C. Effect of Interfacial Strengthening in Blends of Reclaimed Rubber and Polypropylene[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 118(7): 1 051-1 059.

收稿日期: 2015-08-20

Effect of Devulcanization Temperature on the Properties of Reclaimed Rubber/NR Blends

SUN Peng, XU Yunhui, ZHU Xinming, WANG Yanqiu, LIU Xichun, CONG Houluo

(Jiangsu Rubber Recycling Technology and Engineering Center, Xuzhou College of Industrial Technology, Xuzhou 221140, China)

Abstract: In this study, the recycled tire rubber powder was devulcanized using a desulfurization tank at different temperatures and the reclaimed rubber was blended with NR. The effect of devulcanization temperature on the properties of reclaimed rubber/NR blends was investigated. The experimental results showed that, when NR was blended with reclaimed rubber, the minimum torque (F_L) of the compound during curing decreased, the vulcanization degree ($F_{\max}-F_L$) firstly increased and then decreased with the increase of the reclaimed rubber amount, the scorch time and cure time were shortened, and the hardness and modulus at 100% elongation of the vulcanizates increased. It was found that when the devulcanization temperature increased, the cure rate of the blended compound changed little, the Mooney viscosity decreased slightly, the tensile strength and elongation at break of the vulcanizates firstly decreased and then increased. When the devulcanization temperature was 230 °C, the tensile strength was high and elongation at break was large. The devulcanization temperature had little effect on the hardness and modulus of the vulcanized blends.

Key words: devulcanization temperature; reclaimed rubber; NR; blend; tire rubber powder

独山子石化轮胎用丁苯橡胶工业化项目启动

中图分类号: TQ333.1 文献标志码: D

由中国石油独山子石化公司承担的中国石油科技部重大工业化试验项目“轮胎用溶聚丁苯橡胶(SSBR)成套技术开发及新产品工业试验”项目正式启动。项目由独山子石化公司牵头, 中国石油石油化工研究院、华东化工销售公司、华北化工销售公司和中国寰球工程公司合作开发。

该项目依托独山子石化公司年产18万t丁苯橡胶(SBR)装置, 计划建设1套产能10 kg·h⁻¹的SSBR连续聚合中试装置, 以提升新产品开发能力; 完成系列SSBR新牌号的研究开发, 并形成具有自主知识产权、具有国际先进水平的年产10万t的SSBR工艺包及成套技术。

钱伯章

台湾环拓科技公司回收炭黑节能减排成效显著

中图分类号: X783.3; TQ127.1⁺1 文献标志码: D

我国台湾省每年废旧轮胎产生量约为900万条, 废轮胎处理不容忽视。台湾环拓科技公司利用废轮胎再生回收炭黑。2015年, 该公司积极加入台湾省经济部的“绿色小巨人辅导计划”, 引入ISO 14001环境管理体系, 强化环境管理能力, 降低废弃物产量和能源消耗量, 提高能源利用率, 有效降低企业营运成本。该公司成为台湾首家获得ISO 14001环境管理体系认证的废弃物处理企业。另外, 该公司为世界炭黑产业唯一通过碳足迹认证的公司。公司每千克回收炭黑的二氧化碳排放量仅为0.518 kg, 与传统炭黑生产每千克炭黑的二氧化碳排放量3.8~4.0 kg相比, 降低了约90%。

国益