

再生温度和薄通次数对再生橡胶性能的影响

张莘,孙鹏*,徐云慧,王艳秋,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:先用自制脱硫罐对废旧胶粉进行脱硫(再生),再在开炼机上对再生胶粉进行薄通而制得再生橡胶,研究再生温度和薄通次数对再生橡胶性能的影响。结果表明:随着再生温度升高,再生橡胶的再生程度提高,门尼粘度减小,拉伸强度和拉断伸长率先增大后减小,再生温度为190~200℃时再生橡胶的综合性能较好;随着薄通次数增加,再生温度低于190℃时的再生橡胶拉伸强度和拉断伸长率先增大后减小,再生温度高于210℃时的再生橡胶拉伸强度和拉断伸长率下降明显。

关键词:废旧胶粉;再生橡胶;脱硫罐;开炼机;再生温度;薄通次数;拉伸强度;拉断伸长率

中图分类号:TQ335⁺.2 **文献标志码:**A **文章编号:**2095-5448(2017)05-19-05

橡胶因其优异的性能,被广泛应用于交通运输、航空航天等诸多领域。随着橡胶消耗量激增,废旧橡胶制品垃圾量随之增大,已占全球固体垃圾总量的10%以上^[1]。而废旧橡胶由于具有交联的三维网络结构,难降解,造成环境污染^[2],需对其进行再生。

废旧橡胶再生的方法和工艺较多,较新的再生方法有微波法^[3]、超声波法^[4]、固相力化学法脱硫法^[5]和生物脱硫法^[6]等。李欢等^[7]研究了密炼工艺对再生橡胶性能的影响,采用密炼工艺制得的再生橡胶性能较差;张梁等^[8]用Haake流变仪对丁基橡胶进行再生,取得较好效果;陶国良等^[9]利用自行组装的双螺杆挤出机对废旧橡胶进行再生,得到再生程度较高的再生橡胶,但未对再生橡胶的物理性能进行测试。新型再生方法和工艺层出不穷,对废旧橡胶再生的发展起到较大推动作用,但这些方法和工艺都存在一定缺陷,如成本高、再生效果不稳定、再生效率低、再生橡胶性能差等。

目前,应用最广泛的再生方法是采用脱硫罐对废旧胶粉进行高温高压脱硫(再生),此方法制得的再生橡胶性能稳定,生产效率高,若未采用具

有污染性的软化剂,且后期对废水废气进行有效处理,会大大减少环境污染。

本工作采用自主设计的脱硫罐(连接计算机),按照设定程序对废旧胶粉进行再生,再在开炼机上对再生胶粉薄通而制得再生橡胶,研究再生温度和精炼次数对用活化剂480和松香替代具有污染性软化剂的再生橡胶性能的影响,以期对实际生产提供参考。

1 实验

1.1 主要原材料

废旧胶粉,粒径为380 μm,徐州盛鑫橡胶制品有限公司产品;活性剂480、松香、氧化锌、硫黄和促进剂NS,市售品。

1.2 废旧胶粉再生配方

废旧胶粉 100,自来水 40 mL,活化剂480 1,松香 5。

1.3 胶料配方

再生橡胶 100,氧化锌 2.5,硬脂酸 0.3,硫黄 1.17,促进剂NS 0.8。

1.4 主要设备与仪器

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,自主研发;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,高

基金项目:江苏省高校自然科学基金面上项目(16KJB610019);江苏省高等学校大学生创新创业训练计划项目(201613107009Y)

作者简介:张莘(1994—),女,江苏宿迁人,徐州工业职业技术学院在读学生,主要进行废旧橡胶循环利用的研究。

*通信联系人

铁检测仪器有限公司产品;EK-2000M型门尼粘度仪和EK-2000P型硫化仪,优肯科技股份有限公司产品。

1.5 试样制备

将废旧胶粉和配合剂加入高速搅拌机中,搅拌机转速为 $800 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,混料20 min后排料(排料温度约为 $60 \text{ }^\circ\text{C}$)。采用自制脱硫罐对废旧胶粉进行再生,脱硫罐容积为2 L,加入500 g混合的胶粉和相应量水后密闭,按照设定的条件进行胶粉再生。模拟实际生产情况,将脱硫罐搅拌桨转速设定为 $90 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 。脱硫罐在设定的试验温度下保温30 min后排料,得到再生胶粉。采用开炼机按设定条件对再生胶粉进行薄通,制得再生橡胶。再生橡胶按照GB/T 13460—2008《再生橡胶》进行混炼,制得混炼胶,混炼胶停放24 h后用平板硫化机进行硫化,硫化条件为 $145 \text{ }^\circ\text{C}/10 \text{ MPa} \times t_{90}$ 。

1.6 性能测试

1.6.1 溶胶含量

称取的约0.15 g再生橡胶薄片用滤纸包裹,放入索氏提取器中,先用丙酮抽提约12 h,取出后置于真空干燥箱中,在 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥至恒质量,称得质量 m_1 ,然后再用甲苯抽提12 h,取出后置于真空干燥箱中,在 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥至恒质量,称得质量 m_2 。根据公式(1)求得溶胶含量(c)。

$$c = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100\% \quad (1)$$

1.6.2 交联密度

采用平衡溶胀法测定硫化胶的交联密度。厚度为2 mm、直径约为16 mm的薄片用丙酮抽提12 h后在 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 真空干燥箱中干燥至恒质量,称得质量 m_1 ,然后放在250 mL装有4/5甲苯的广口瓶中,密封好,在 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 下溶胀72 h,取出后用滤纸吸去表面的溶剂,称得质量 m_2 ,最后在 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 真空干燥箱中干燥至恒质量,称得质量 m_3 。根据Flory-Rehner公式求得硫化胶的交联密度。

$$V_e = \frac{\ln(1 - V_r) + V_r + xV_r^2}{V_s(0.5V_r - V_r^{1/3})} \quad (2)$$

$$V_e = \frac{m_3/\rho}{m_3/\rho + (m_2 - m_1)\rho_s} \quad (3)$$

式中, V_e 为交联密度; x 为橡胶与溶剂的相互作用参数,取经验值0.43; V_s 为甲苯物质的量的体积($104.4 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$); V_r 为橡胶相在溶胀硫化胶中的体积分

数; ρ_s 为甲苯密度($0.866 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$); ρ 为橡胶密度。

1.6.3 物理性能

门尼粘度按照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》进行测试,硫化特性按照GB/T 16584—1996《橡胶 用无转子硫化仪测定硫化特性》进行测试,硬度按照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)》进行测试,拉伸性能按照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》进行测试。

2 结果与讨论

2.1 废旧胶粉再生工艺和再生配方

通过前期实验研究,发现再生过程中加入一定量的松香,有利于胶粉再生程度和再生橡胶性能的提高。松香的主要成分为树脂酸,熔点为 $110 \sim 135 \text{ }^\circ\text{C}$,不仅具有软化剂的作用,还起到辅助胶粉再生的作用,松香用量为3~6份时效果较好。

采用自制脱硫罐再生胶粉,脱硫罐保温时间为30 min,再生胶粉薄通时开炼机辊距设定为0.2 mm。

再生温度分别设为180, 190, 200, 210和220 $^\circ\text{C}$,每个再生温度下分别薄通10, 20和30次。

2.2 再生温度和薄通次数对再生橡胶性能的影响

2.2.1 溶胶含量和交联密度

再生温度和薄通次数对再生橡胶溶胶含量和交联密度的影响如表1所示。

从表1可以看出:随着再生温度升高和薄通次数增加,再生橡胶的溶胶含量增大,交联密度减小,再生程度提高;当再生温度较高($\geq 210 \text{ }^\circ\text{C}$)、薄通

表1 再生温度和薄通次数对再生橡胶溶胶含量和交联密度的影响

| 项 目 | 再生温度/ $^\circ\text{C}$ | | | | |
|--|------------------------|-------|-------|-------|-------|
| | 180 | 190 | 200 | 210 | 220 |
| 溶胶质量分数 $\times 10^2$ | | | | | |
| 薄通10次 | 15.32 | 16.03 | 17.49 | 20.03 | 22.96 |
| 薄通20次 | 21.43 | 24.14 | 27.71 | 31.73 | 36.05 |
| 薄通30次 | 25.69 | 32.73 | 41.65 | — | — |
| 交联密度 $\times 10^4/$ ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$) | | | | | |
| 薄通10次 | 1.37 | 1.21 | 1.13 | 0.97 | 0.86 |
| 薄通20次 | 0.95 | 0.82 | 0.73 | 0.67 | 0.58 |
| 薄通30次 | 0.79 | 0.68 | 0.44 | — | — |

次数较大(30次)时,胶料粘辊现象严重,难以进行割胶、打卷和下片等,需采用刮胶刀进行下片,再生程度较高,因此无法准确测算再生橡胶的溶胶含量和交联密度,这是因为橡胶分子主链和交联网络被过度破坏,相对分子质量较小,在抽提过程中不能抽提或被抽提出的均是较小颗粒,薄片经甲苯浸泡后变得松散,难以精确称量。

2.2.2 门尼粘度

再生温度和薄通次数对再生橡胶门尼粘度的影响如图1所示。

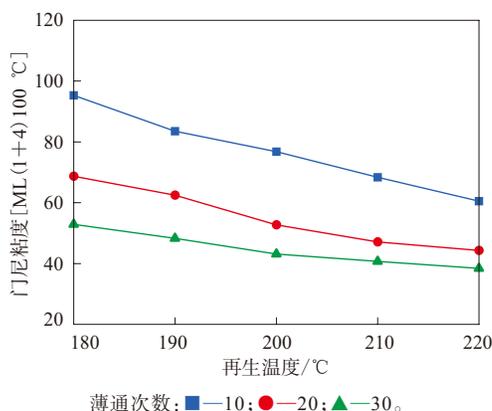
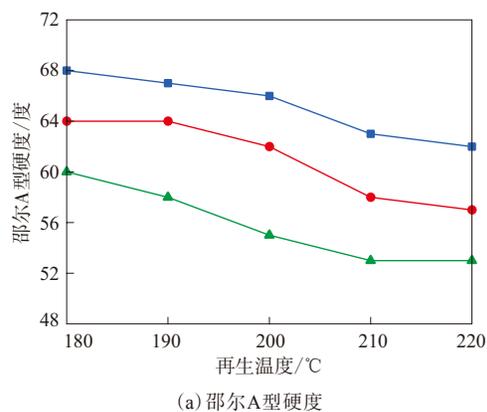


图1 再生温度和薄通次数对再生橡胶门尼粘度的影响

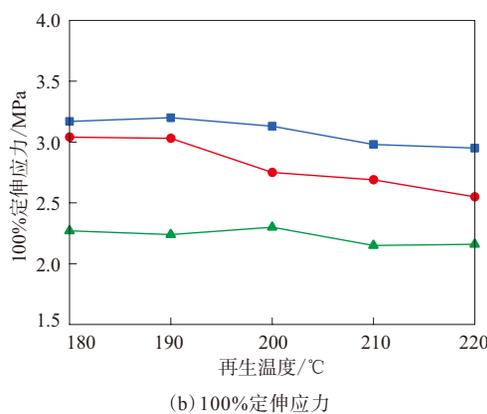
从图1可以看出:随着再生温度升高,再生橡胶的门尼粘度减小,这可能是由于再生过程中给予橡胶交联网络的能量增大,导致交联键活性增大,断裂趋势增强,活化剂中S—S键裂解效率提高,捕捉自由基的能力增强,交联网络降解程度增大,橡胶分子流动性提高;随着薄通次数增大,再生橡胶的门尼粘度减小,这是因为当开炼机辊距调至最小,再生橡胶中再生不完全的“颗粒”以及流动性稍差的准线性结构在通过辊隙时,会受到巨大剪切力,使交联网络进一步被切断,从而提高再生橡胶的流动性;薄通20与10次的再生橡胶门尼粘度差值大于薄通30与20次的再生橡胶,这可能是由于随着薄通次数增加,再生橡胶中流动性较差的“颗粒”比例降低。在薄通过程中,再生温度为210和220 °C时,再生橡胶薄通约20次以上,粘辊现象严重,不利于实际生产。

2.2.3 物理性能

再生温度和薄通次数对再生橡胶邵尔A型硬度和100%定伸应力的影响如图2所示。



(a) 邵尔A型硬度



(b) 100%定伸应力

注同图1。

图2 再生温度和薄通次数对再生橡胶邵尔A型硬度和100%定伸应力的影响

从图2可以看出,随着再生温度升高和薄通次数增加,再生橡胶硬度和100%定伸应力减小,这可能是由于再生橡胶中再生不完全且交联程度较高的“颗粒”数量和体积减小,交联密度降低。

再生温度和薄通次数对再生橡胶拉伸强度和拉断伸长率的影响如图3所示。

从图3可以看出:随着再生温度升高,薄通10和20次的再生橡胶拉伸强度和拉断伸率先增大后减小,再生温度在200 °C以上后的降幅较大,这可能是由于再生温度较高时,橡胶分子主链断裂严重,生成较多低相对分子质量物质,影响再生橡胶性能;再生温度低于190 °C时薄通20次比薄通10次的再生橡胶拉伸强度和拉断伸长率大;再生温度高于210 °C时薄通20次的再生橡胶拉伸强度和拉断伸长率明显减小;薄通30次的再生橡胶拉伸强度和拉断伸长率较薄通10和20次的再生橡胶均显著减小。

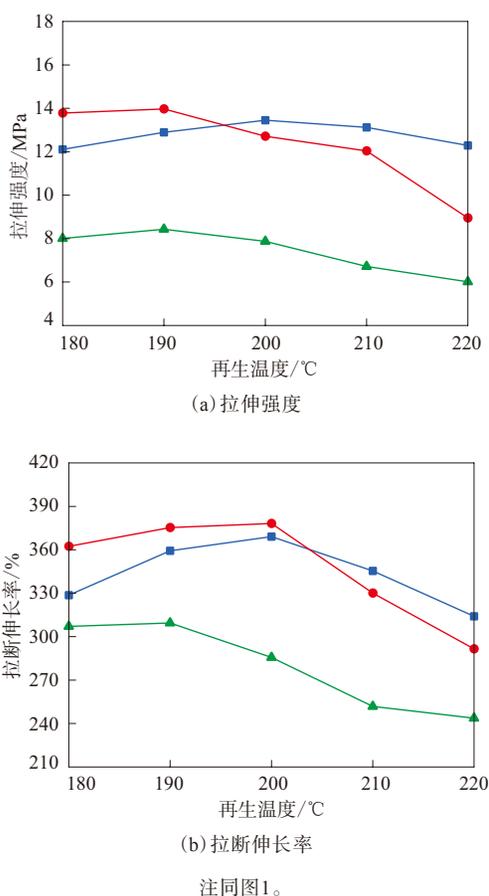


图3 再生温度和薄通次数对再生橡胶拉伸强度和拉断伸长率的影响

分析认为,再生程度较低的再生橡胶中含有较多再生不完全、交联密度仍较高的“小颗粒”,这些“小颗粒”与周围流动性较高的线性橡胶大分子柔顺性相差较大,在拉伸过程中两者交界处容易形成应力集中点,这对再生橡胶的拉伸强度和拉断伸长率不利;增加薄通次数后,胶料经过巨大的剪切和挤压力,交联程度较高的“小颗粒”数量和体积减小,应力集中点减少,再生橡胶的性能提高;当薄通次数过多,脱硫得到的线性和准线性橡胶大分子进一步受到剧烈的剪切作用,相对分子质量减小,导致再生橡胶的拉伸强度和拉断伸长率明显减小。

综上所述,适当提高再生温度和增加薄通次数会使再生橡胶性能提高,这对实际生产具有一定的指导意义。在实际生产中,废旧胶粉再生不应直接高温脱硫到再生程度,而应该让再生胶粉

的再生程度稍低些,然后通过开炼机薄通,直至达到要求的性能,这样不仅可以适当提高再生橡胶的物理性能,同时经过多次薄通后,再生橡胶的质地更加均匀,性能也相对稳定。

3 结论

(1)随着再生温度升高,再生橡胶的再生程度提高,门尼粘度减小,拉伸强度和拉断伸率先增大后减小;再生温度为190~200 °C时,再生橡胶的综合性能较好。

(2)随着薄通次数增加,再生温度低于190 °C时的再生橡胶拉伸强度和拉断伸率先增大后减小,再生温度高于210 °C时的再生橡胶拉伸强度和拉断伸长率下降明显。

(3)在实际生产中,废旧胶粉再生宜采用高温高压脱硫(再生)和开炼机薄通相结合的方式,这样不仅可以提高再生橡胶的物理性能,同时经过多次薄通后,再生橡胶更均匀稳定,加工性能提高。

参考文献:

- [1] 李元虎. 废胶粉的生物法与化学法脱硫再生技术、机理及结构与性能研究[D]. 北京:北京化工大学,2010.
- [2] 王小强. 再生橡胶的制备及结构与性能研究[D]. 青岛:青岛科技大学,2012.
- [3] Bani A, Polacco G, Gallone G. Microwave-induced Devulcanization for Poly (Ethylene-Propylene-Diene) Recycling[J]. Journal of Applied Polymer Science,2011, 120(5): 2904-2911.
- [4] Massey J L, Parr J C, Wagler T A, et al. Ultrasound Devulcanization of Unfilled Natural Rubber Networks, Studied via Component Molecular Mobility[J]. Polymer International,2007, 56(7): 860-869.
- [5] 张新星, 卢灿辉, 梁梅. 废旧轮胎橡胶的常温应力诱导固相力化学的研究[J]. 高分子材料科学与工程,2006, 22(6): 118-121.
- [6] Li Y H, Zhao S H, Zhang L Q, et al. The Effect of Different Fe²⁺ Concentrations in Culture Media on the Recycling of Ground Tyre Rubber by Acidithiobacillus Ferrooxidans YT4[J]. Annals of Microbiology,2013, 63(1): 315-321.
- [7] 李欢, 孙成, 辛振祥. 密炼机工艺对废胶粉脱硫效果的影响[J]. 2015, 41(5): 21-26.
- [8] 张梁, 李秋影. 用Haake流变仪再生和硫化的废旧丁基橡胶的性能[J]. 合成橡胶工业,2010, 33(2): 142-144.
- [9] 陶国良, 王维. 热机械剪切脱硫过程中橡胶结构的变化[J]. 高分子材料科学与工程,2014, 30(6): 115-118.

收稿日期:2016-12-20

Effect of Regeneration Temperature and Thin-pass Number of Two-roll Mill on Properties of Recycled Rubber

ZHANG Xin, SUN Peng, XU Yunhui, WANG Yanqiu, CONG Houluo

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

Abstract: The regeneration of waste rubber powder by using self-made desulfurization tank was carried out, and recycled rubber powder was thin-passed on the two-roll mill, then recycle rubber was made. The effect of regeneration temperature and the thin-pass number of two-roll mill on the properties of recycled rubber was studied. The results showed that with the increase of regeneration temperature, the regeneration degree of regenerated rubber increased, the Mooney viscosity decreased, tensile strength and elongation at break increased first and then decreased, and with the regeneration temperature range of 190~200 °C, the overall properties of regenerated rubber were good. With the increase of the thin-pass number, the tensile strength and elongation at break of regenerated rubber increased first and then decreased when the regeneration temperature was lower than 190 °C. If the regeneration temperature was higher than 210 °C, the tensile strength and elongation at break significantly decreased with the increase of the thin-pass number.

Key words: waste rubber powder; recycled rubber; desulfurization tank; two-roll mill; regeneration temperature; thin-pass number; tensile strength; elongation at break

优科豪马ADVAN Sport V105轮胎

装配新款保时捷轿车

中图分类号:TQ336.1 文献标志码:D

日本优科豪马轮胎公司的旗舰产品ADVAN Sport V105轮胎开始为德国保时捷汽车公司的新款911, 718 Boxster及718 Cayman汽车配套。为911汽车配套的前轮轮胎规格为235/40ZR19(92Y), 后轮轮胎规格为295/35ZR19(100Y); 为718 Boxster汽车配套的前轮轮胎规格为235/40ZR19(92Y), 后轮轮胎规格为265/40ZR19(98Y); 为718 Cayman汽车配套的前轮轮胎规格为235/40ZR19(92Y), 后轮轮胎规格265/40ZR19(98Y)。

ADVAN Sport V105轮胎是优科豪马旗下面向高档车的高性能轮胎, 具备出众的行驶性能, 同时兼顾舒适性和安全性能。本次配套的轮胎由优科豪马与保时捷共同开发, 并在胎侧印刻了代表保时捷认可的“NO”标识。

(鲁迪)

住友扩大其美国轮胎工厂产能

中图分类号:TQ336.1 文献标志码:D

日本住友橡胶工业有限公司计划投资8 700万美元(折合约7 900万欧元), 将其美国纽约托纳旺达(Tonawanda)工厂的乘用车轮胎和轻型载重轮胎生产能力扩大1倍, 到2019年底达到日产轮胎1万条。

此举的目的是扩大住友在北美的轮胎销售额, 提高住友在当地市场生产轮胎, 尤其是运动型多功能汽车(SUV)轮胎的能力, 目前北美对SUV轮胎需求旺盛。

住友已开始将其泰国阿马提城(Amati City)工厂的部分生产能力转移到托纳旺达。住友托纳旺达工厂现生产乘用车轮胎、轻型载重轮胎、中型载重轮胎、重型载重轮胎和摩托车轮胎。

此次投资与2016年住友与固特异结束长期全球联盟有关。与固特异的分手, 使住友在处理北美业务时更加游刃有余。

(谢立)