

废橡胶超声波脱硫新技术

Isayev A I *et al.* 著 丁 鹏 彭丽萍编译 曾泽新校

摘要 已开发出一种获得专利的废橡胶脱硫新工艺和几种反应装置。这一技术以使用高能超声波为基础,一定频率的超声波在一定压力和温度条件下迅速地破坏硫化橡胶的三维网络。脱硫胶几乎和新胶一样能够重新加工、定型和硫化。第一个实验脱硫装置已由 National Feedscrew and Machining (NFM)公司扩大至中试水平。

本研究采用 SBR 和废轮胎胶粉(GRT)进行了多种脱硫试验,对不同工艺条件下脱硫橡胶的硫化性能、流变性能、结构特性以及脱硫胶试样的物理性能进行了研究,讨论了一种可能的脱硫机理。完成的测试表明,在超声波作用下,硫化橡胶只是部分脱硫,而且在脱硫过程中伴随一些大分子链的降解,尽管如此,在实验确定的工艺条件下获得的脱硫胶还是能保持良好的机械性能。进一步的工作是寻找最佳脱硫工艺条件和提高该工艺只破坏化学交联网络的针对性。

具有三维化学网络结构的硫化橡胶是不熔化和不溶解的,三维网络的存在是橡胶再利用的一个难题。因此,发展一种逆硫化过程的再生技术以清理成堆的废橡胶和旧轮胎是橡胶工业面临的一个重要课题。目前,美国堆积有 2.5 亿多条废轮胎,每年还有 2 亿条轮胎报废丢弃^[1]。再利用橡胶的方法有两种:(1)将使用过的橡胶粉碎为粒径约 $10\mu\text{m}$ 左右的粉末;(2)废橡胶再生,或叫脱硫,即破坏硫化橡胶分子间的化学键^[2]。

有许多方法用于试图解决轮胎再利用问题。使用化学试剂断裂 C—S 或 S—S 键,化学处理破坏硫化网络是一条可行的途径^[3]。但是,这种脱硫方法非常慢,而且溶剂和产生的浆状废物是一个难以解决的问题。此外,也有人建议采用机械法^[4]和高、低温机械法^[5,6]。但这些方法只是粉碎硫化橡胶,而不能使橡胶脱硫。另外也有人提出采用微波技术^[7],通过间歇操作方法使橡胶脱硫,然而这种方法只适用于极性橡胶。Warner^[8]最

近发表了一篇关于现有文献中不同脱硫方法的精辟的评论。

橡胶脱硫过程需要高能量来打断 C—S 和 S—S 键。这种高能量有选择地破坏橡胶三维网络结构而不使大分子链断裂是最理想的,但这是非常困难的。因此,可以将高能量密度引向特定点是优先考虑的技术。

超声波场可在多种介质中产生高频伸缩应力,高振幅振荡波能引起固体碎裂和液体空穴化^[9],超声波在溶液中引发高聚物降解已得到广泛研究^[10]。溶液的声波空穴作用伴随有微小共振泡的快速移动,它被认为与大分子的断裂有关。声波的空穴作用和大分子的裂解也可以在聚合物熔化时观察到^[11]。

过去 10 年,Isayev 与其合作者对试图借助高能超声波发展聚合物加工技术做了广泛研究。研究表明,高能超声波能通过减小压力和口型膨胀率以及延迟熔融断裂来影响口型特性。有时,超声波由于断裂大分子会永久性降低聚合物的初始粘度。也已发现在泡沫形

龙交织输送带时,通过合理地确定硫化机前后拉伸装置的拉伸参数,不仅能确保产品的性能符合国家标准要求,而且能大大降低带坯下料长度,从而达到降耗目的,收到较好的

经济效益。

本文介绍的方法也适用于其它类型的帆布胶带。

收稿日期 1995-11-15

成阶段,施加高强度超声波可以改善泡沫的均一性,减小微孔结构的尺寸,提高泡沫塑料的机械性能。

最近几年,Suslink 与其合作者^[16,17]在超声波对流体影响的机理方面取得了重大进展,特别是他们发现高能超声波可引起液体空穴化,使液体局部温度高达 5500 C,局部压力达几千巴,而且这一过程的发生只需不到 1 μ s 的时间。

现在的问题是能否在超声波作用下实现连续脱硫。也许利用声波空穴作用机理可将超声波的能量集中于分子键的局部位置。可使较低能量密度的超声波场在破坏空穴处转变为高能量密度。这种局部的能量集中会产生惊人的效果,例如,用这种能量来破坏化学键。超声波这种可以产生局部影响的特性最适合于引发橡胶脱硫过程,因为硫化橡胶硫键的键能比 C—C 键低。

研究^[18,19]中采用了几种橡胶进行超声波脱硫实验,包括由 SBR 和 NR 并用组成的废轮胎胶粉、NBR、氟橡胶和过氧化物硫化的乙烯-醋酸乙烯酯共聚物。实验表明,利用超声波可连续进行橡胶的脱硫或解交联。

本文阐述了利用超声波进行橡胶连续脱硫的过程和一些主要结果。研究采用 SBR 和未分级的废轿车和载重汽车轮胎胎面和胎侧胶粉(GRT)作为实验胶,对脱硫橡胶和再硫化胶的不同结构、流变特性和物理机械性能进行了研究,并且提出了一种可能的超声波脱硫机理。

1 原料和研究方法

1.1 原料

采用费尔斯通公司生产的两个 Duradene 706 SBR 胶料进行研究。用凝胶渗透色谱法(GPC)测出其数均分子量和多分散指数分别为 1.23×10^5 和 2.3,混炼胶配方见表 1。硫化条件为平板模压硫化:171 C \times 30min,所得硫化胶切碎后进行超声波脱硫,

脱硫胶按与 SBR 相同配方混炼,硫化条件为平板模压硫化:171 C \times 10min,取尺寸为 200mm \times 200mm \times 2mm 的硫化胶片做性能测试。

此外,还采用了 Rondy 公司生产的 GRT,颗粒大小为 100 μ m 到几毫米。GRT 在超声波脱硫反应装置中脱硫。然后再次硫化,配方见表 1;硫化条件为平板模压硫化:160 C \times 8min,取尺寸为 180mm \times 130mm \times 4mm 的胶片做性能测试。

表 1 胶料配方

组 分	配 方 号					
	A	B	C	D	E	F
SBR	100	100	—	—	—	—
GRT	—	—	100	100	100	100
硫黄	1.5	1.5	1.0	1.0	2.0	2.0
氧化锌	—	2.0	—	—	—	—
硬脂酸	—	1.5	—	—	—	—
促进剂 CZ	1.0	1.0	0.5	1.0	0.5	1.0

1.2 超声波脱硫装置

本研究开发和采用了两种脱硫装置:一种用于 SBR,另一种用于 GRT。

用于 SBR 的脱硫装置由 1 台 25.4mm (1 英寸)Killion 实验塑料挤出机(L/D=24)和 1 个超声波直角机头口型组成(图 1)。1 台 900W 超声波电机,1 台变频器和 1 台调压器

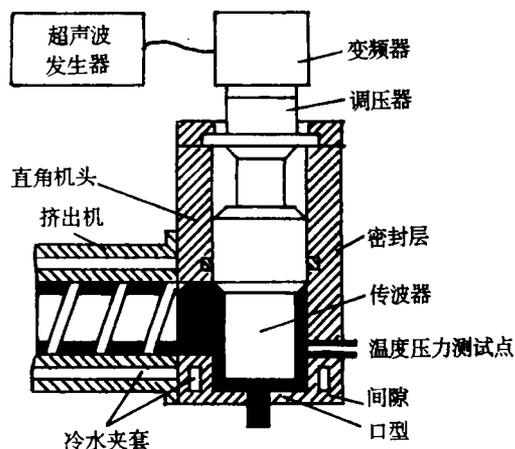


图 1 直角机头口型脱硫装置示意图

用于使扬声器产生 20kHz 的纵向振动。扬声器直径为 12.7mm, 出口口型直径为 6.3mm, 扬声器平面和机身底壁的间距为 0.5mm。挤出机机筒温度固定为 $T_c=120\text{C}$, 扬声器振幅 A 和螺杆旋转速度 N 可以变化(注:本文所说振幅为波峰与波峰间的值)。

脱硫胶是在不同流动速率、口型进口压力和胶料温度的工艺条件下获得的。由于在超声波作用下产生大量的热,所以口型熔化温度很难控制。因此,超声波振幅和胶料在口型中滞留时间等加工条件不同,口型温度也不同。

GRT 试验所用脱硫装置由 1 台 38.1mm (1.5 英寸) 橡胶挤出机 ($L/D=24$) 和两种不同的超声波口型附件组成。由直角机头和同轴口型组成的装置的示意图分别见图 1 和 2, 它们均由 NFM 公司制造。1 台 3kW 超声波电机、1 台变频器和几台不同变压范围的调压器用以使扬声器产生 20kHz 的纵向振动, 振幅范围为 6—50 μm 。

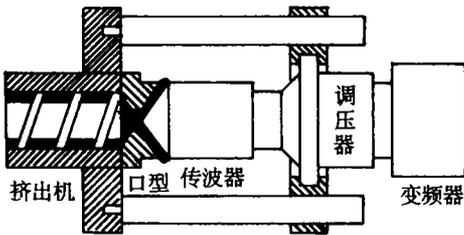


图 2 同轴口型脱硫装置示意图

试验采用了两种超声波口型。第 1 种是带有嵌入口型内壁的直径为 76mm 扬声器的直角机头口型(图 1)。扬声器平面与口型底壁的间距是可以改变的。在直角机头口型上部装有一个与调压器凸缘相连的调节装置,使整个超声波装置相对直角机头口型精确地垂直移动。调节装置可控制扬声器平面与口型底壁的间距在 0—12mm 范围,精度为 0.05mm。间隙长度可通过采用不同的口型出口直径来控制。本实验中间隙径向长度为 8—35mm,间隙为 0.25—5.1mm。实验通

过出口口型四周夹套中的冷水进行冷却,测定流动速率和口型入口压力。

第 2 种设计是与挤出机同轴安装 1 个锥形扬声器(见图 2)。从挤出机出来的胶料直接进入出口口型与扬声器间的间隙。间隙调节装置与直角机头口型的相同,它由 4 根钢条与挤出机凸缘相连。超声波装置和调节装置易于沿钢条移动,并用一特制销固定。不同构型的口型和扬声器可用来控制间隙几何形状。大多数试验采用均一间隙,为 0.3—3.8mm,半径为 13—26mm,且采用冷水冷却口型和扬声器以降低胶料中超声能耗散引起的温升,有时不冷却口型和扬声器。用热电偶插入靠近间隙的橡胶中测量温度,还测量间隙进口的压力。用冷水冷却挤出口型的脱硫胶。

1.3 性能测试

采用孟山都振荡圆盘流变仪测定不同胶料的硫化曲线。用实验开炼机将脱硫胶与硫化剂混炼,脱硫 GRT 再次硫化的胶料配方也见表 1。SBR 和 GRT 混炼胶的转矩-时间硫化曲线分别在 171 和 160 C 下获得。

用孟山都加工性能测试仪测得新鲜 SBR 和脱硫 SBR 的粘度。测量粘度的条件为:剪切速率 1—1000 s^{-1} ,温度 70 C 。

用孟山都强力试验机(10 型)测定硫化胶的应力-应变特性。测试所用哑铃型试样根据 ASTM D412 使用 C 型裁刀裁切硫化胶片。测试条件:室温,拉伸速率 25 $\text{mm} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

脱硫 GRT 试样的凝胶采用索氏抽提法以 CH_2Cl_2 作溶剂抽提测量。脱硫 SBR 试样的凝胶根据 ASTM D3616,以苯作溶剂用 B. F Goodrich 仪器测量。脱硫橡胶交联密度的测量按参考资料^[20]阐述的溶胀技术进行。含有炭黑填充剂的脱硫 GRT 采用 Kraus 校正因子^[21],要求 Kraus 校正的 GRT 中的固体含量采用热重分析法测量,重量百分率为 33%。分别用 CH_2Cl_2 和苯作 GRT 和 SBR

溶胀试验。

采用 GPC 技术测定脱硫 SBR 中可溶组分的分子量和多分散性指数。以窄分子量分布的聚苯乙烯试样作标准样。

2 结果与讨论

2.1 脱硫机理

在直角机头超声波脱硫装置中胶料围绕扬声器移动,然后进入扬声器与机身底部的间隙中(见图 1)。为确定反应装置的脱硫区进行了两个试验。在一个试验中,移动室的底部使胶料刚好通过振动的扬声器与口型壁之间的环形间隙。试验表明,从环形间隙出来的胶料没有发生脱硫,压缩的粒子与在挤出机料斗中获得的一样。在口型环形间隙中,胶料只受到剪切超声波作用。因此,施加剪切波不是橡胶脱硫的有效方法。

第二个试验中,一块带有出口的口型板放在口型上,使扬声器平面与型板间空出一些间隙,胶料可通过环形间隙进入这一间隙中。试验发现,在这种情况下从出口口型引出的胶料变得柔软而有流动性。试验无疑地说明,脱硫就发生在这一间隙中,胶料在间隙中受到高强度的压缩超声波的作用。

必须肯定的是,压缩波的第一个作用是在扬声器的边缘引发脱硫过程。在这一区域,超声波产生巨大的机械能,致使分子链受到巨大伸缩应力作用,导致化学键断裂。显然,这种高应力首先是由扬声器边缘区域的声波空穴作用引起的,空穴作用发生于由包封粒子和空穴组成的非均匀介质中。此外,胶料密度不一致便于超声波能量消散。当胶料从扬声器边缘移向出口口型时,会进一步脱硫。但是必须指出,如果间距大于 5mm,就不会发生脱硫。

口型几何形状、振动振幅、压力、温度和滞留时间都是影响脱硫程度和速度的主要因素。如果振幅太小或压力太低,则不脱硫。脱硫过程是很快的,胶料在直角机头口型间隙

中滞留时间为 0.1—10s。温度对脱硫过程的影响非常复杂,因为温度影响胶料粘度,从而也影响处理区域的压力。

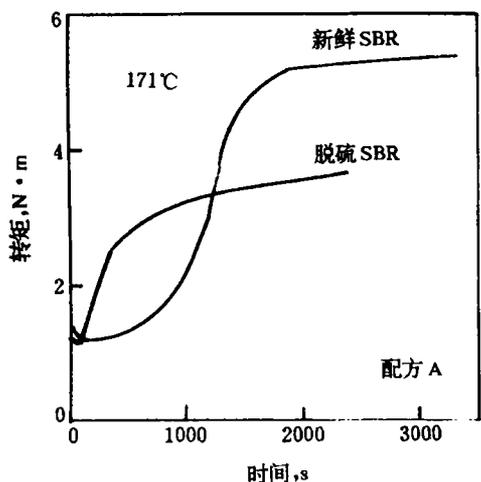
2.2 硫化特性

图 3(a)为配方 A 新鲜 SBR 和脱硫 SBR 在 $N = 20r \cdot \text{min}^{-1}$, $A = 80\mu\text{m}$, $T_c = 120^\circ\text{C}$ 条件下获得的混炼胶的转矩-时间曲线。从图可看出,新鲜 SBR 的混炼胶在 30min 时达到硫化平坦区,但是脱硫 SBR 的混炼胶没有达到硫化平坦区,其转矩初始快速上升,然后逐渐上升,这表明脱硫 SBR 在交联前已含有许多多硫键,这种脱硫胶延长硫化时间的现象表明,多硫交联键的断裂和重新形成导致多硫键的减少。因此,在缓慢硫化阶段,其它类型的交联键逐渐增多。

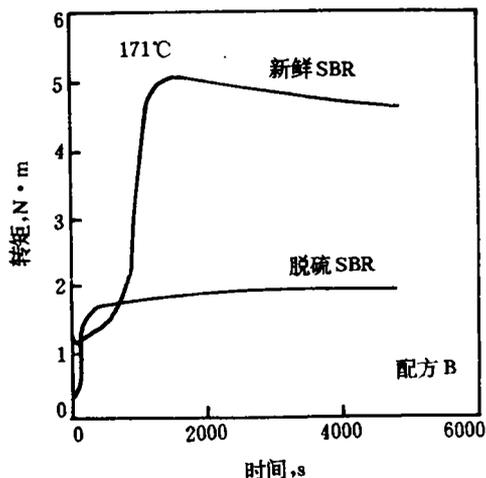
与新鲜 SBR 比较,脱硫 SBR 的硫化曲线的另一个重要特性是起始硫化速度快,焦烧时间短,这一结果与采用低温机械粉碎法所得脱硫胶的硫化特性相同。造成起始硫化速度快和焦烧时间短的原因可能是脱硫胶中存在交联母体和未反应的硫化剂。从图 3(a)中也可看出,与新鲜 SBR 混炼胶硫化曲线比较,脱硫 SBR 混炼胶的转矩或定伸应力都较低。这与在硫化后定伸应力下降有关,可能是由于橡胶大分子链断裂造成的。

图 3(b)是配方 B 的 SBR 胶料的流变仪硫化曲线。从图可以看出,新鲜 SBR 和脱硫 SBR 的硫化曲线的趋势都与配方 A 的一样。两者比较,配方 B 的新鲜 SBR 混炼胶存在硫化返原现象,而且脱硫 SBR 的混炼胶的最低和最高转矩都比配方 A 的低一些。这表明 C—C 键断裂致使胶料粘度以及硫化状态下定伸应力减小。

图 4 为按表 1 配方脱硫 GRT 的混炼胶再次硫化的硫化曲线。这些曲线示出这些配方的转矩和硫化速率等典型的硫化特性。然而,由于无法知道 GRT 的配方,所以不能与新鲜轮胎胶料作对比。值得注意的是,脱硫 GRT 的再硫化曲线也取决于脱硫过程中的工艺参数。



(a)



(b)

图 3 新鲜 SBR 和脱硫 SBR 在 $N=20r \cdot \min^{-1}$, $T_c=120^\circ\text{C}$, $A=60\mu\text{m}$ 条件下所得的硫化曲线

2.3 流动特性

新鲜 SBR 与脱硫 SBR 胶料(配方 A 和 B)的表观粘度与剪切速率的关系曲线分别见图 5 和 6。脱硫胶的粘度比新鲜胶料的低。这是由于脱硫胶中 C-C 键断裂而造成分子量减小。这一点与图 3(a)和(b)中脱硫 SBR 混炼胶转矩-时间曲线的最小值低于新鲜 SBR 混炼胶的情况一致。所有胶样在实验剪切速率范围内都按幂定律变化。但是脱硫胶比新鲜胶料的幂指数要低。这显然是由于一

些大分子链断裂造成的。这一点在下面关于脱硫胶结构特性一节也将讨论。幂指数随螺杆挤出速率或者是流出速率而增大。流动速率增大又会导致胶料在发生超声波作用的口型中的平均滞留时间缩短,也就是说,粘度下降和分子量大小与胶料在口型中滞留时间有关(见下节)。

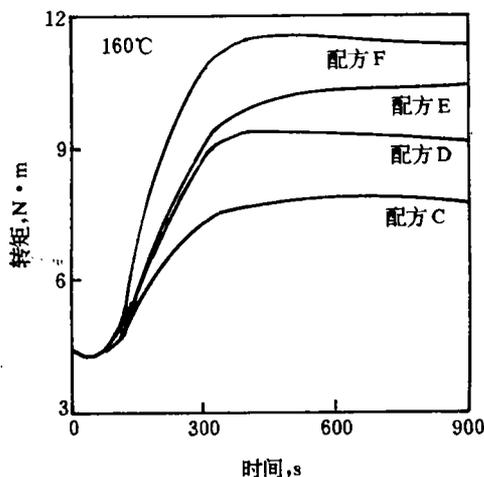


图 4 脱硫 GRT 的硫化曲线

脱硫条件:直角机头口型、间距 1.6mm, 流速 $1.2g \cdot s^{-1}$, $A=10\mu\text{m}$

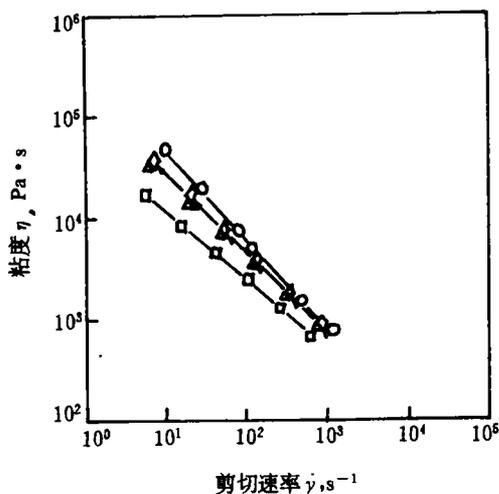


图 5 配方 A 新鲜和脱硫 SBR 在 70°C 不同螺杆转速下的流动曲线

○—新鲜 SBR, □— $10r \cdot \min^{-1}$, △— $20r \cdot \min^{-1}$,
▽— $30r \cdot \min^{-1}$, ◇— $40r \cdot \min^{-1}$;
 $A=63\mu\text{m}$, $T_c=120^\circ\text{C}$

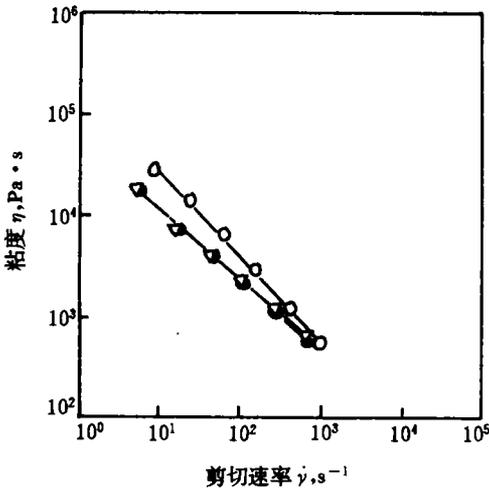


图6 配方B新鲜和脱硫SBR在70°C下的流动曲线
 一新鲜SBR, ●—脱硫SBR(无冷却), △—脱硫SBR(冷却);
 $N=20r \cdot \text{min}^{-1}, T_e=120^\circ\text{C}, A=63\mu\text{m}$

图7和8分别为脱硫SBR(配方A)在 800s^{-1} 剪切速率下表观粘度和额外压力损失与在不同振幅与流动速率下口型中胶料温度的关系曲线图。由图可以看出,在较长滞留时间、较大振幅和较高温度等条件下获得的脱硫胶的粘度低,压力损失也较小,表明弹性降低是由于脱硫程度较大和脱硫胶中可溶成分

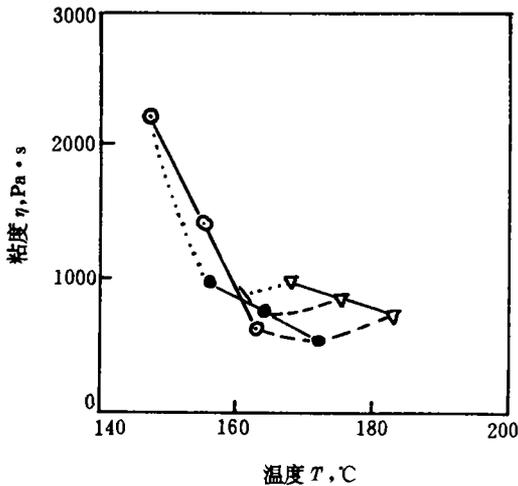


图7 配方A脱硫SBR在不同加工条件下
 粘度与温度的关系

○— $56\mu\text{m}$, ●— $63\mu\text{m}$, ▽— $77\mu\text{m}$; — $0.083\text{g} \cdot \text{s}^{-1}$, ...
 $0.25\text{g} \cdot \text{s}^{-1}$, $0.42\text{g} \cdot \text{s}^{-1}$; $\dot{\gamma}=800\text{s}^{-1}, T_e=120^\circ\text{C}$

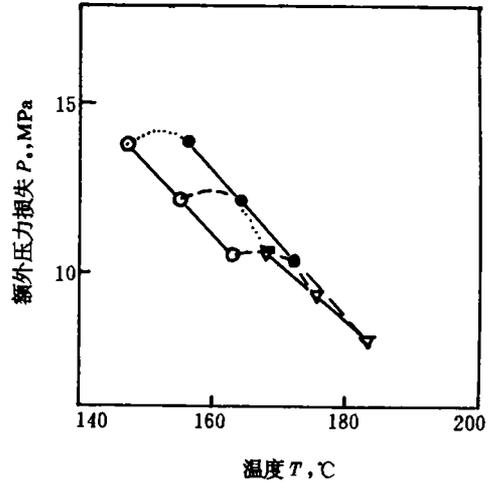


图8 配方A脱硫SBR在不同加工条件下
 额外压力损失 P_e 与温度的关系

○— $56\mu\text{m}$, ●— $63\mu\text{m}$, ▽— $77\mu\text{m}$; — $0.083\text{g} \cdot \text{s}^{-1}$,
 $0.25\text{g} \cdot \text{s}^{-1}$, $0.42\text{g} \cdot \text{s}^{-1}$;
 $\dot{\gamma}=800\text{s}^{-1}, T_e=120^\circ\text{C}$

的分子量降低造成的,这将在下一节进行讨论。

图9示出SBR混炼胶(配方A)在不同振幅下超声波脱硫的口型特性。曲线表明,振幅增大,使脱硫程度提高,口型压力减小。这与图7表明的由于振幅增大而使粘度减小的结果是一致的。流动速率增大导致脱硫胶粘

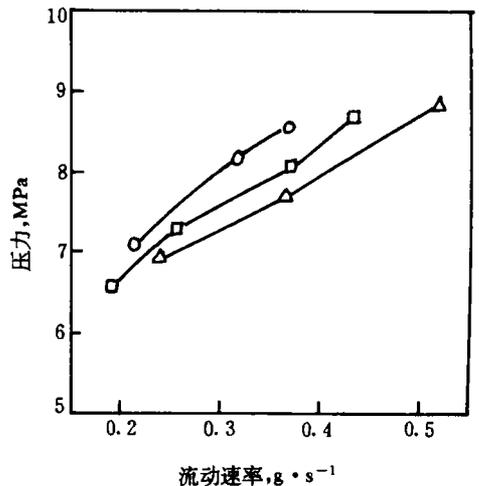


图9 配方A脱硫SBR在不同振幅下的口型特性

○— $56\mu\text{m}$, □— $63\mu\text{m}$, △— $77\mu\text{m}$; $T_e=120^\circ\text{C}$

度较大,如图 5 所示。粘度增大又导致口型中压力升高,如图 9 所示。橡胶脱硫中这种影响与通过超声波口型的高聚合物熔融挤出的情况是一致的^[12-15]。然而在脱硫的情况下,较大的挤出阻力不仅受较高流动速率造成的高剪切速率的影响,而且也受降低脱硫程度的短滞留时间的影响。

2.4 结构特性

脱硫 SBR 由可溶(溶胶)和难溶(凝胶)组分组成,利用抽提法可以测定其溶胶和凝胶含量。可溶组分的分子量使用 GPC 方法测出,图 10 示出在不同振幅下脱硫 SBR(配方 A)中可溶组分数均分子量与脱硫过程中胶料流动速率的关系。由图可见,可溶组分的分子量很低。实际上,它比新鲜橡胶的分子量要低一个数量级。在不同加工条件下获得的脱硫胶中可溶组分多分散性指数在 7—11 范围内,明显高于新鲜橡胶。这表明本试验采用的加工过程很剧烈而导致试样处理过度。当振幅增大时,可溶部分的分子量进一步减小。同时当流动速率增大时,分子量增大(滞留时间缩短)。根据图 10 的数据可以很快得出结论:超声波脱硫导致分子链降解。但是这一解释

只是部分正确。显然超声波除了破坏化学交联键外,也破坏了大分子链的末端短链。这些断裂的末端短链在抽提过程中又溶于溶剂中,同时大分子链仍然缠结残存在凝胶中不被溶剂抽提出来。这是一种比较合理的解释,因为再次硫化胶具有很好的机械性能,这将在下一节中讨论。

图 11 为不同振幅下脱硫 SBR(配方 A)中凝胶含量与流动速率的关系图。流动速率增大(滞留时间短)和振幅减小导致凝胶含量增大。从图中曲线可看出,在较高流动速率时凝胶含量受流动速率的影响减小。因此,从图 10 和 11 可以得出结论:脱硫过程中流动速率较高是非常有利的。它能降低脱硫胶凝胶含量增大的速率和增大溶胶部分的分子量。也就是说,较高的流动速率可以使脱硫过程中大分子链断裂减少。另一方面,高流动速率可以使脱硫胶的交联密度降低(脱硫程度高),如图 12 所示。图 12 是脱硫 SBR(配方 A)的交联密度与流动速率的关系图。低交联密度表明在高流动速率下达到了较高程度的脱硫。应注意到,新鲜 SBR 硫化胶(配方 A)的交联密度是 $6.7 \times 10^{-2} \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ 。脱硫程度定义为脱硫胶与新鲜硫化胶交联密度之差

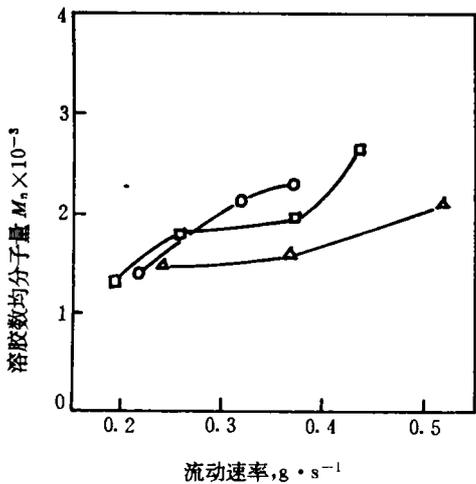


图 10 在不同振幅下配方 A 脱硫 SBR 溶胶数均分子量与流动速率的关系

○—56μm, □—63μm, △—77μm; T_c = 120 °C

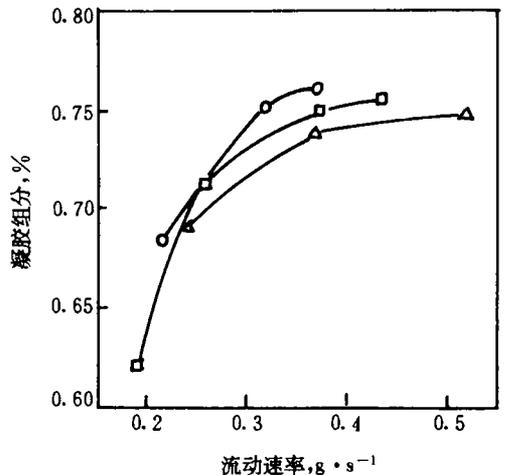


图 11 在不同振幅下配方 A 脱硫 SBR 凝胶组分与流动速率的关系

○—56μm, □—63μm, △—77μm; T_c = 120 °C

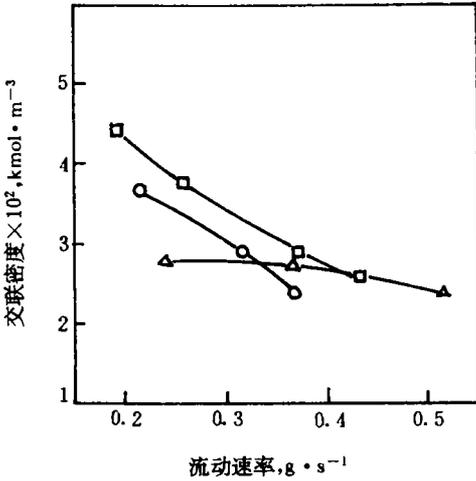


图 12 在不同振幅下配方 A 脱硫 SBR 交联密度与流动速率的关系

○—56 μm , □—63 μm , △—77 μm ; $T_c = 120\text{C}$

与新鲜硫化胶交联密度的比值。按此计算,超声波脱硫可获得的最大脱硫程度为 0.66。

2.5 物理机械性能

脱硫工艺参数强烈地影响再硫化胶的物理机械性能。图 13 和 14 分别是配方 A 和 B 的新鲜 SBR 硫化胶和在不同速率下获得的脱硫 SBR 硫化胶的应力-应变曲线图。由图

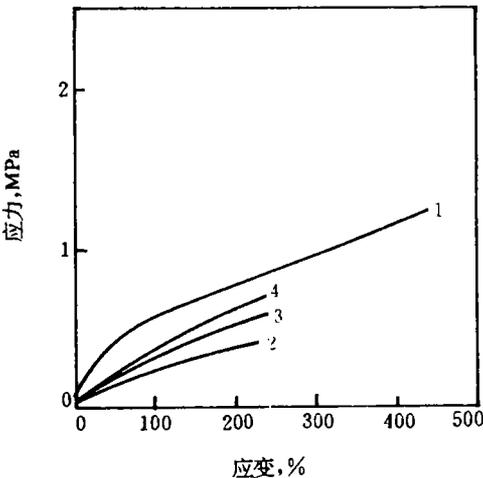


图 13 配方 A 新鲜 SBR 和脱硫 SBR 硫化胶的应力-应变曲线

1—新鲜 SBR, 2—10 $r \cdot \text{min}^{-1}$, 3—20 $r \cdot \text{min}^{-1}$, 4—30 $r \cdot \text{min}^{-1}$; $T_c = 120\text{C}$; A—56 μm

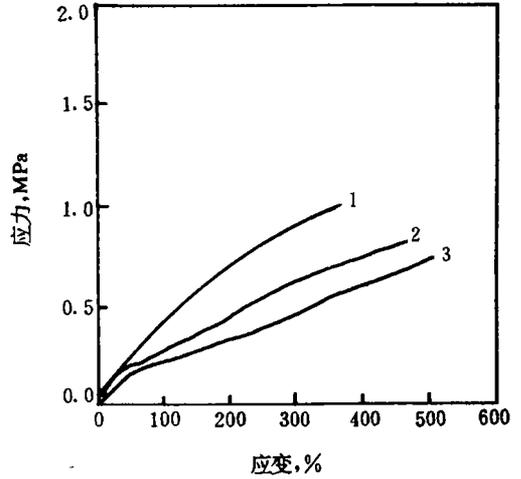


图 14 配方 B 新鲜 SBR 和脱硫 SBR 硫化胶的应力-应变曲线

1—新鲜 SBR, 2—脱硫时冷却, 3—脱硫时不冷却;

$N = 20r \cdot \text{min}^{-1}$; $T_c = 120\text{C}$; A—63 μm

13 可见,配方 A 脱硫 SBR 硫化胶的拉伸强度、定伸应力和扯断伸长率都比新鲜 SBR 硫化胶的低。值得提出的是,在较高流动速率下获得的具有较多凝胶组分的脱硫 SBR 的硫化胶的机械性能比较好(见图 11)。这也与在较高流动速率下获得的脱硫胶料中溶胶部分分子量较大相一致(图 10)。也就是说,脱硫过程中降解程度低的再硫化胶具有较好的机械性能。

比较图 13 和 14 可以看出,脱硫 SBR 的物理机械性能取决于胶料的配方。配方 B 脱硫 SBR 的再硫化胶比新鲜 SBR 硫化胶的定伸应力和拉伸强度低,扯断伸长率高。脱硫过程有口型冷却和未冷却两种情况。口型未冷却的脱硫胶的物理机械性能较差。

还研究了脱硫 GRT 再硫化胶的物理机械性能,所有试验都采用配方 D。图 15(a)和 (b)分别为采用 NFM 公司制造的带直角机头口型和同轴口型的脱硫装置获得的各种脱硫胶样的硫化胶的应力-应变曲线(表 2 列出了图 15 试样的脱硫工艺条件)。总而言之,在大多数试验中,脱硫胶的再硫化胶都具有较

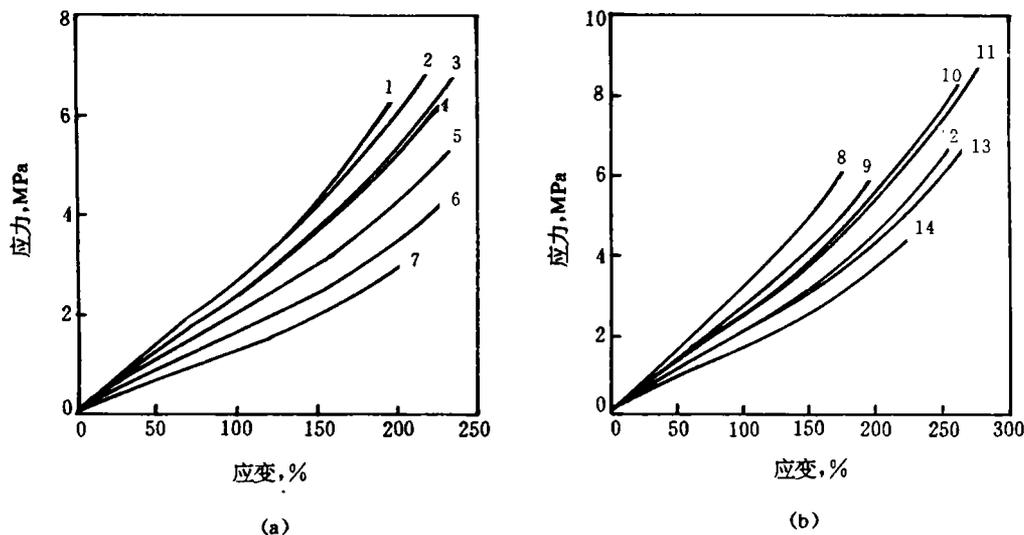


图 15 配方 D 脱硫 GRT 再硫化胶的应力-应变关系

(a)采用直角机头口型,(b)采用同轴口型;图中数字为试样号,工艺条件见表 2

表 2 图 15 中试样的脱硫工艺条件

工艺条件	试 样 号													
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
口型类型	CH ^a	CH	CH	CH	CH	CH	CH	CA ^b	CA	CA	CA	CA	CA	CA
出口口型,mm	6.35	38.1	6.35	6.35	6.35	6.35	6.35	76.2	76.2	76.2	50.8	50.8	50.8	50.8
间距,mm	5.1	0.6	2.5	3.8	2.5	5.1	0.5	2.5	2.5	2.5	0.5	1.0	1.5	1.5
振幅, μm	12	20	12	17	12	12	20	20	20	20	20	20	35	30
产量, $\text{g} \cdot \text{s}^{-1}$	1.7	0.3	0.9	2.6	2.1	0.9	1.1	6.4	3.9	3.0	1.0	2.6	4.2	2.6
口型冷却	是	是	是	是	是	是	是	否	否	是 ^c	否	否	否	否

注:a—直角机头口型(图 1);b—同轴口型(图 2);c—冷却传波器和口型。

好的物理机械性能。但是,采用同轴口型的胶料的性能要更好些。获得的最好机械性能为:拉伸强度约 9MPa、扯断伸长率 270%。这些性能完全满足轮胎再生胶的技术条件^[22],而且实验也表明,采用合理脱硫工艺参数可获得良好的物理机械性能。

脱硫处理过度和不足都会降低物理机械性能。处理不足就说明脱硫程度低;处理过度又意味着脱硫程度过高,从而导致大分子链断裂。两种情况的拉伸强度和扯断伸长率都较低。处理过度的胶料一般比较软而粘,而处理不足的则硬而不粘。

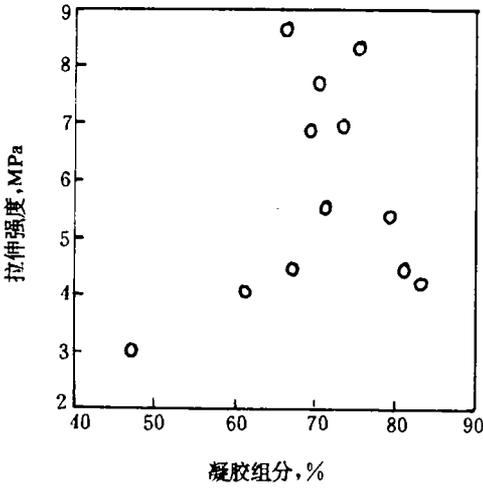
也研究了不同的再硫化胶的拉伸强度和扯断伸长率与其凝胶含量的关系,结果分别见图 16(a)和(b)。具有较高物理机械性能的

胶料的凝胶组分为 70%左右。但是严格地说,机械性能与凝胶组分数据并不是完全一致的,因为有不少数据非常散乱。显然,除凝胶组分以外,脱硫胶有其它结构特性影响再硫化胶的强伸性能。这些特性包括分子量、键类型和交联密度等,这有待于进一步研究。

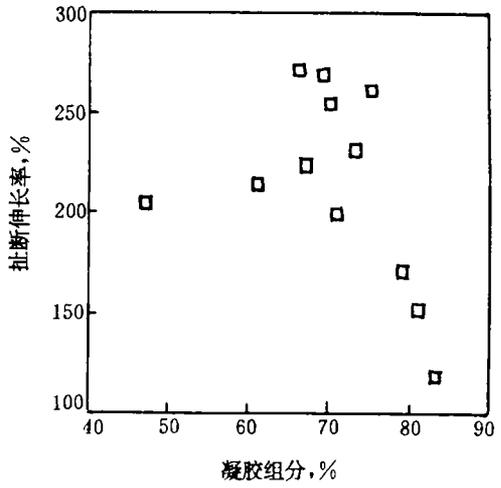
最后,值得一提的是,脱硫 GRT 的交联度与其再硫化胶的扯断伸长率之间也有一定的相关性,如图 17 所示。显然,这种相关性只是定性的,因为所得数据也相当散乱。

3 结论

本文首次描述超声波橡胶脱硫的反应装置和连续脱硫工艺。这种脱硫或解交联的方法适用于各种橡胶和塑料。脱硫是在一定的



(a)



(b)

图 16 配方 D 脱硫 GRT 再硫化胶物理性能与凝胶组分的关系

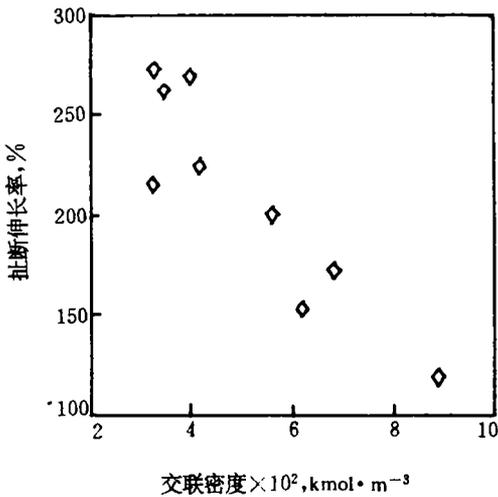


图 17 配方 D 脱硫 GRT 再硫化胶扯断伸长率与交联密度的关系

超声波振幅、压力和温度条件下进行的。脱硫过程无溶剂、简单、快速且效率高,可以在几秒或更短的时间内破坏橡胶的三维网状结构。脱硫后的再生胶变软,因而跟未硫化胶一

样,易于再加工、成型和硫化。再硫化胶具有较好的物理机械性能,能满足各种应用的需要。

硫化橡胶脱硫过程除了破坏三维网状结构外,也导致了大分子链 C—C 键的断裂,因此还有必要进一步研究,以提高超声波脱硫的选择性,使之有选择地破坏化学键,这样可降低橡胶降解。

许多工艺条件会影响橡胶脱硫。脱硫方法还不完善,还应寻找最佳脱硫条件,使脱硫胶的硫化胶具有最好的机械性能。超声波脱硫技术适用于各种橡胶的再利用,包括旧轮胎,能较好地解决废胶利用这一重大环境和社会问题。

参考文献(略)

译自美国“Rubber Chemistry and Technology”,68(2),267—280(1995)

启 事

为了便于稿件的编辑加工,过去要求投寄的稿件一律用稿纸书写。随着微机的普及,越来越多的作者投寄稿件是用微机打印的。这些稿件字迹清晰,便于辨认,给编辑加工带来了便利;但是大多数打印稿件不留行距,给稿件修改带来了不便。因此,要求用微机打印的稿件以稿纸形式输出;如微机无此项功能,则要求加大行距,以便于修改。