

De-link 在再生废 NBR 硫化胶中的应用

雷劲松

(湖北派克密封件有限公司, 武汉 430070)

摘要 研究了 De-link 在再生废 NBR 硫化胶中的应用。研究表明, 配方需采用分散剂和增塑剂; 混炼时需提高混炼温度, 并将生胶配成母胶再与 De-vulc 混合; 硫化可采用高温硫化工艺; De-vulc 质量分数为 0.40 的混炼胶的物理性能符合国家密封圈有关标准。

关键词 De-link, De-vulc, NBR, 混炼胶

De-link 是一种新型脱硫助剂。加有 De-link 的硫化橡胶借助机械剪切作用即可打开 50%~85% 的 S—S 键制成脱硫胶料 (De-vulc)。De-vulc 可单用, 也可与其它橡胶并用。

我公司是一家专门生产高档密封制品的企业。因为严格的质量检验要求, 仅 NBR 每年就损失 40% 左右。为了节约成本, 我们对采用 De-link 再生利用废 NBR 进行了研究。

1 实验

1.1 主要原材料

NBR, 牌号为 JSR230S, 门尼粘度 [ML(1+4)100 °C] 为 50~59, 丙烯腈质量分数为 0.31~0.35, 日本合成橡胶株式会社产品; De-link, 马来西亚迪连公司产品; 分散剂 FL, 主要成分为金属皂类、高沸点醇类和脂肪酸等, 上海首立公司提供。其它原材料均为一般工业品。

1.2 试验设备

XK-160 型开炼机, 广东湛江机械厂产品; 100 t 平板硫化机, 南通双马橡胶机械公司产品; XLL-250 型拉力试验机, 广州材料试验机厂产品; GLH-90D 型硫化仪, 昆山卫海电器有限公司产品; TG328B 型分析天平, 精确度为 0.1 mg, 上海国营 573 厂产品; 401A 型老化试验箱, 上海实验仪器总厂产品。

1.3 试样制备与测试

试样采用 GB/T 528—92 标准 I 型试样。硫化条件为: 178 °C × 6 min。全部测试按国家

有关标准进行。

2 结果与讨论

2.1 配方设计

(1) 母炼胶配方

使用 De-link 制备的 De-vulc 粘度高, 流动性差, 很难制得满意的产品, 而且机械性能很差。为使产品达到较高的使用要求, 必须并用部分未硫化的母炼胶。母炼胶配方为:

NBR 100; 氧化锌 5; 硬脂酸 0.5; 防老剂 1.5; 分散剂 FL 3; 增塑剂 DOP 6; 硫磺和促进剂 4.6; 硫化剂 DCP 0.8。

(2) De-vulc 胶料

原废 NBR 硫化胶配方为: NBR 100; 氧化锌 5; 硬脂酸 1.0; 防老剂 1.2; 炭黑 60; 硫化剂 (含促进剂) 3.9。

在该废硫化胶 (100 份) 中加入 4.5 份 De-link, 充分塑炼即得 De-vulc。

(3) 硫化体系

采用低硫高促硫化体系。De-vulc 中不需加任何助剂。母炼胶中的硫化剂用量应比废胶配方中的用量适当增加一些。同时在两种胶混炼时加入 0.8 份硫化剂 DCP, 以便在 De-vulc 和母胶界面上生成一些接枝共聚的链段, 增大界面稳定性。

(4) 分散剂

为便于混炼, 采用分散剂 FL。分散剂 FL 中含有表面活性物质, 与大部分弹性体都具有很好的相容性, 同时它又是一种内、外部润滑剂, 并可作为橡胶的塑解剂, 改善弹性体混合的均匀程度。分散剂 FL 还能促进填充剂和小料在胶料中分散, 改善胶料的流动性。

作者简介 雷劲松, 男, 24 岁。助理工程师。1997 年毕业于湖北工学院高分子成型加工专业。主要从事橡胶密封制品的成型加工工艺和配方设计工作。

(5) 增塑剂

在混炼时加入低分子的液体增塑剂, 能够改善胶料的流动性, 在降低胶料粘度的同时也减小了两胶的粘度差, 加强了母胶对 De-vulc 的浸润, 有利于混合均匀。酯类增塑剂与 NBR 相容性较好, 故采用增塑剂 DOP。

2.2 加工工艺

(1) 塑炼

辊距为 2 mm, 投入废胶料压软后薄通, 加入 4.5 份 De-link 后在此辊距下进行机械剪切 5~6 min, 增大辊距下料即制成 De-vulc 胶料。

(2) 混炼

辊距为 2 mm, NBR $\xrightarrow{\text{包辊}}$ 氧化锌、防老剂 \rightarrow 1/2 炭黑 \rightarrow 1/2 分散剂 FL \rightarrow 1/2 炭黑、硬脂酸 \rightarrow De-vulc, 1/2 分散剂 FL \rightarrow 增塑剂 DOP $\xrightarrow[\text{保持辊温 } 70\sim 80\text{ }^\circ\text{C}]{\text{不能断辊}}$ 硫化剂 DCP \rightarrow 薄通热炼、打三角包 3 次 \rightarrow 增大辊距下片, 冷却 \rightarrow 硫黄、促进剂 \rightarrow 薄通、打三角包 2 次 \rightarrow 增大辊距下片, 冷却。

(3) 硫化

采用高效率的高温硫化工艺, 硫化条件为: 178 $^\circ\text{C} \times 6$ min。

2.3 De-vulc 质量分数对混炼胶拉伸强度的影响

De-vulc 质量分数对混炼胶力学性能的影响见图 1。从图 1 可见, 当 De-vulc 质量分数在 0.50 以下时, 混炼胶有较好的力学性能, 并在 0.40 时出现峰值。这是因为两种胶料同为 NBR, 其本身就具有很好的热力学及化学相容性, 只是粘度相差大, 且 De-vulc 部分交联, 不利于分子的相互渗透。因此, 随着其质量分数增大, 逐渐成为共混体系的连续相, 有利于母胶对 De-vulc 的浸润。同时, 因为机械、物理以及化学的混合作用, 使得橡胶硫化交联后形成类似于 IPN (聚合物互穿网络) 的空间网状结构, 而且随着两相组分相容性增大, 交联密度增高, 这种 IPN 结构变得更精细^[1], 从而在某一点时, 共混体系表现出最佳的力学性能。

2.4 De-vulc 质量分数为 0.40 的混炼胶与废胶的性能比较

De-vulc 质量分数为 0.40 的混炼胶与废胶的性能比较见表 1。从表 1 可见:

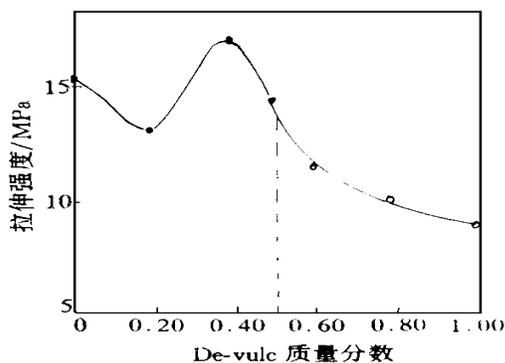


图 1 De-vulc 质量分数对混炼胶拉伸强度的影响

(1) 常规物理性能

混炼胶的拉伸强度略有提高, 由于加入了增塑剂, 100% 定伸应力下降了, 同时由于交联密度和硫化程度增高, 扯断伸长率和扯断永久变形降低。

(2) 耐热空气老化性能

由于废胶再生后, 交联键中的多硫键多数断开, 再硫化后, 基本上都是单硫键, 因而耐热性提高。并且过氧化物 DCP 交联的硫化橡胶, 产生 C—C 键, 耐热性能得到进一步提高。相应的热压缩变形性能也得到提高, 这与交联密度和硫化程度增高有关。

(3) 耐油性能

表 1 De-vulc 质量分数为 0.40 的混炼胶与废胶的性能比较

项 目	废胶	混炼胶	国标
硫化仪数据(178 $^\circ\text{C}$)			
t_{10}/min	1.67	1.47	—
t_{99}/min	3.72	3.20	—
拉伸强度/MPa	15.2	16.8	≥ 11
100% 定伸应力/MPa	4.2	3.0	—
扯断伸长率/%	480	400	≥ 220
扯断永久变形/%	7.0	4.6	—
邵尔 A 型硬度/度	72	69	70 ± 5
压缩永久变形(125 $^\circ\text{C} \times$ 22 h, 压缩 20%) / %			
	34.7	29.5	≤ 50
125 $^\circ\text{C} \times 24$ h 热空气老化后			
拉伸强度变化率/%	-10.3	-5.1	≤ -20
扯断伸长率变化率/%	-18.8	-10	≤ -35
邵尔 A 型硬度变化/度	+3	+1	$\leq +10$
125 $^\circ\text{C} \times 24$ h ASTM 1 #油浸泡后			
邵尔 A 型硬度变化/度	+2	0	-5~+10
体积变化率/%	-2.6	-2.2	-10~+5
125 $^\circ\text{C} \times 24$ h ASTM 3 #油浸泡后			
邵尔 A 型硬度变化/度	-10	-7	-15~0
体积变化率/%	+18.7	+14.6	0~+20

由于交联密度和硫化程度增高,混炼胶的耐油性能相应得到了提高。

(4)加工性能

由硫化仪数据可知,硫化速度加快,硫化时间缩短。同时产品焦烧等缺陷明显减少。

3 结论

使用 De-link 对废 NBR 硫化胶进行再生利用时,需注意以下几点:

(1)混炼时需提高混炼温度,并将生胶配成母胶再与 De-vulc 混合。

(2)硫化可采用高温硫化工艺。

(3)De-vulc 质量分数为 0.40 的混炼胶的

物理性能符合国家有关标准(密封圈)。

(4)再生胶的弹性、抗屈挠性不是很好^[2],增大硫化胶的交联密度可弥补一些弹性不足,至于在抗屈挠性的场合,应予以注意。

(5)含有 De-vulc 的硫化胶的交联密度和硫化程度均已增大,且有部分 DCP 交联的 C—C 交联结构,不宜于再次回收利用。

参考文献

- 徐定宇. 聚合物加工与形态. 北京: 石油化学工业出版社, 1995. 63
- 《橡胶工业手册》编写小组. 橡胶工业手册第 1 分册. 北京: 化学工业出版社, 1990. 1 062

收稿日期 1998-12-15

低相对分子质量聚异丁烯开发成功

吉化公司研究院开发成功低相对分子质量聚异丁烯。该产品主要用于制造各种粘合剂、密封胶、润滑油粘度指数改性剂、电绝缘材料、塑料及橡胶的增塑剂和软化剂及沥青和微晶石蜡的改性剂等。吉化研究院开发成功的聚合工艺、胶液后处理工艺以及原料精制与回收工艺等均达到或接近国外同类装置的技术水平,并填补了国内空白。其中胶液后处理中的两步脱溶剂法具有独创性,达到世界先进水平。

聚异丁烯技术的开发和推广应用,将对我国的粘合剂、密封胶、润滑油、电绝缘材料及塑料和橡胶的改性等领域起到重要的推动作用。由于低相对分子质量聚异丁烯具有优异的耐热、耐天候、耐紫外线、耐酸碱及电绝缘性能,同时又与聚乙烯、聚丙烯、石蜡和沥青等相容性极佳,因而又赋予产品新的性能。目前,在上述领域的市场年需求量预计可达 1 000 t。

(吉化公司研究院 张晓君供稿)

齐鲁石化橡胶厂充油 BR 投入试生产

近日,齐鲁石油化工公司橡胶厂开发出的充油 BR 正式投入试生产。

齐鲁公司橡胶厂目前是全国较大的合成橡胶厂之一,在及时了解和掌握国外合成橡胶发展趋势的基础上,对充油 BR 生产技术进行科研攻关,先后完成了小试和中试。1997 年 4 月,该厂通过对原有 BR 生产装置的改造,工业

化试生产出了 32 t 充油 BR。

该充油 BR 具有生产成本低、抗湿滑能力强、加工性能好等特点,不仅是 BR 的理想替代品,而且是现代轮胎胎面的优选材料。目前国外这种充油橡胶的使用率已占非充油橡胶的 50% 以上,而国内因无厂家生产,全部依赖进口。为此,中国石化集团公司将充油 BR、合成树脂专用料、差别化纤维列入 1999 年三大开发项目。

该厂根据用户反馈的试验情况,不断对生产工艺进行改进和调整。目前,该产品的优良性能已得到国内近 50 家用户的肯定。

(摘自《中国化工报》,1999-03-25)

国外简讯 2 则

△联合碳化公司在得州的气相法 EPDM 厂于 1998 年投产。该厂是世界上第一家使用联合碳化公司专利 Unipol 气相法聚合工艺生产 EPDM 的工厂,如获成功,将为这种工艺用于更多的 EPDM 厂铺平道路。与采用茂金属催化剂的其它现代 EPDM 生产装置不同,Unipol 工艺使用普通催化剂。

ERJ, 180[12], 2(1998)

△拜耳一家生产 HNBR 的新厂在莱弗库森破土动工,该项目投资 1.2 亿马克,年产量 3 万 t,预计于 2000 年投产。HNBR 在时规带中的应用获得了极大成功。

ERJ, 180[12], 12(1998)