

废旧橡胶裂解机理的研究

尹凤福,张超,庄虔晓,汪传生,郭磊,徐衍辉

(青岛科技大学机电工程学院,山东青岛 266061)

摘要:通过对天然橡胶(NR)、顺丁橡胶(BR)、丁苯橡胶(SBR)、溴化丁基橡胶(BIIR)及NR/BR/SBR/BIIR并用胶进行热重-微分热重分析和热重-差示扫描量热分析,探讨废旧橡胶的裂解机理。结果表明:NR和BIIR裂解反应过程相似,均只有1个明显的质量损失过程,1个质量损失速率峰值;BR与SBR裂解反应过程相似,均分为2个阶段,第1阶段质量损失较小,第2阶段质量损失比第1阶段明显增大;NR/BR/SBR/BIIR并用胶的裂解反应过程与BR相似,裂解反应特征温度相近。

关键词:废旧橡胶;天然橡胶;顺丁橡胶;丁苯橡胶;溴化丁基橡胶;裂解机理;热分析;质量损失速率

中图分类号:TQ332.1;TQ333.1/.2/.6

文献标志码:A

文章编号:1000-890X(2020)09-0664-06

DOI:10.12136/j.issn.1000-890X.2020.09.0664



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

橡胶裂解过程中发生了大分子链的断裂、异构化和小分子链的缩合等反应,最后生成较小的分子链,在这个过程中有许多平行和连串的反应同时进行,包括碳-氢键、碳-碳单键和碳-碳双键的断裂、主链上自由基的形成、分子重排、热聚合、芳环缩合和侧链断裂等。废旧橡胶组分众多,包括橡胶[天然橡胶(NR)、顺丁橡胶(BR)、丁苯橡胶(SBR)和溴化丁基橡胶(BIIR)等]以及各种有机、无机添加剂等,使得废旧橡胶裂解过程及裂解机理十分复杂^[1]。

本工作通过对NR, BR, SBR, BIIR和NR/BR/SBR/BIIR并用胶进行热分析试验,探讨废旧橡胶的裂解机理,以期废旧橡胶资源化利用提供理论依据。

1 实验

1.1 主要原材料

NR, STR20, 泰国诗董橡胶公司产品;BR, 牌号9000, 中国石化齐鲁石化公司产品;SBR, 牌号RC2557-S, 中国石油独山子石化公司产品;

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51875297);山东省自然科学基金重点项目(ZR2016XJ003)

作者简介:尹凤福(1969—),男,山东淄博人,青岛科技大学教授,博士,主要从事机电产品的绿色设计与制造以及材料的环保和循环再利用技术研究。

E-mail:871143873@qq.com

BIIR, 德国朗盛公司产品。

1.2 基本配方

为尽量减少配合剂对橡胶裂解产生影响,设计橡胶配方时只保留了生胶、活性剂和硫化体系,不添加其他配合剂。

基本配方为:生胶[NR, BR, SBR, BIIR或NR/BR/SBR/BIIR并用胶(质量比为1:1:1:1)] 100, 氧化锌 1.5, 硬脂酸 2, 硫黄 0.5, 促进剂 CBS 2。

1.3 主要设备和仪器

XK-160型开炼机, 青岛科高橡塑机械技术装备有限公司产品;M-2000-AN型无转子硫化仪, 中国台湾高铁科技股份有限公司产品;TG209型同步热重(TG)-差示扫描量热(DSC)分析仪, 德国耐驰公司产品。

1.4 试样制备

胶料均采用开炼机进行混炼。一段混炼工艺为:将开炼机辊距调节为1 mm, 加入生胶塑炼1 min, 薄通5次;将开炼机辊距调节为2 mm, 加入氧化锌和硬脂酸, 混炼5 min, 使其与橡胶混合均匀, 下片。终炼工艺为:将开炼机辊距调节为1 mm, 加入一段混炼胶混炼1 min, 薄通5次;加入硫黄和促进剂, 薄通15次, 下片^[2]。

混炼胶置于干燥处停放8 h以上, 采用无转子硫化仪进行硫化特性测试。胶料的硫化条件为

150 °C/10 MPa×30 min,硫化胶置于阴凉通风处存放^[3]。

1.5 测试分析

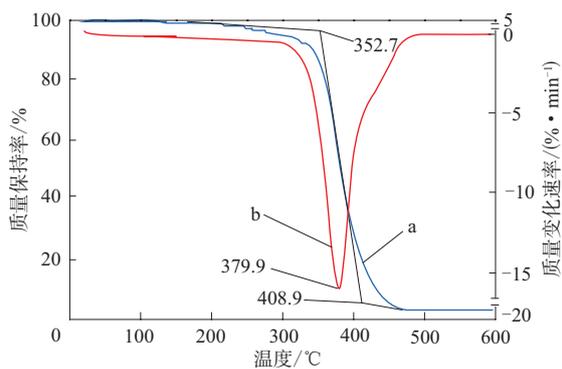
采用TG-DSC分析仪分别对NR, BR, SBR, BIIR和NR/BR/SBR/BIIR并用胶进行TG和DSC分析,试验升温速率为10 °C·min⁻¹,氮气保护,温度扫描范围为室温~600 °C^[4-5]。

2 结果与讨论

2.1 NR热分析

2.1.1 TG-微分热重(DTG)分析

NR的TG-DTG曲线如图1所示。



a—TG曲线; b—DTG曲线。曲线上数据单位为°C。

图1 NR的TG-DTG曲线

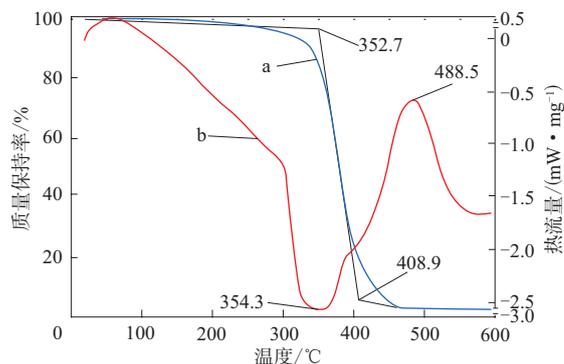
从图1的TG曲线可以看出:从室温加热升温至352.7 °C过程中,NR未发生明显质量损失现象,此时主要是一些水分散失,NR质量没有明显减小,即这阶段NR未发生裂解反应;当温度为352.7 °C时,NR开始发生裂解反应;从352.7 °C升温至408.9 °C过程中,NR持续发生裂解反应,大分子链不断断裂,相对分子质量不断降低;当温度为408.9 °C时,NR裂解反应基本完成。在裂解反应完成后,NR质量损失率为97.27%,部分添加剂和残碳没有裂解。

从图1的DTG曲线可以看出,NR在温度为379.9 °C时出现的质量损失速率峰值为16.07 %·min⁻¹,即NR裂解反应速度最大。

2.1.2 TG-DSC分析

NR的TG-DSC曲线如图2所示。

从图2可以看出:从室温开始加热升温,NR的DSC曲线初始有一阶段上升,NR处在一个吸热阶



a—TG曲线; b—DSC曲线。曲线上数据单位为°C。

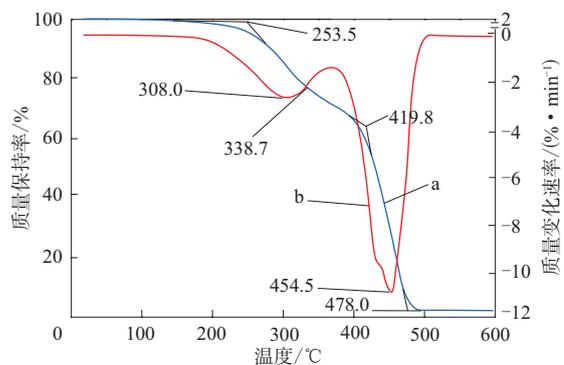
图2 NR的TG-DSC曲线

段,但TG曲线显示此时NR并未发生质量损失,表明此时主要是NR内水分气化吸热;继续升温,NR逐步由高弹态向粘流态转化(相当于固态向液态转化),为放热阶段;达到粘流态温度(约170 °C)时,NR继续受热,液态水逐步转化为气态,NR质量发生不明显减小,主要是水分蒸发散失;当温度为352.7 °C时,TG曲线显示NR开始裂解反应,大分子分解成单体放热;DSC曲线显示温度在354.3 °C时放热流量峰值为2.572 mW·mg⁻¹,对照TG-DTG曲线可知,此时NR质量损失速率较大,NR裂解反应较快;TG曲线显示温度为408.9 °C时NR裂解反应基本完成;继续升温,NR裂解产物逐步气化,吸收热量,DSC曲线显示温度在488.5 °C时吸热流量峰值为0.585 mW·mg⁻¹,之后TG曲线趋于平稳,NR裂解产物质量无损失。

2.2 BR热分析

2.2.1 TG-DTG分析

BR的TG-DTG曲线如图3所示。



注同图1。

图3 BR的TG-DTG曲线

从图3的TG曲线可以看出:BR有2个明显的质量损失阶段,即BR的裂解反应分为2个阶段。从室温到253.5℃加热过程中,BR质量没有明显减小,表明BR未发生裂解反应,此时主要是水分散失;当温度为253.5℃时BR质量开始明显减小,表明BR开始发生了第1阶段裂解反应,主要是BR内小分子物质裂解,从253.5℃到338.7℃升温过程中,BR质量损失率为28.65%;继续升温,温度为419.8℃时,BR质量开始第2次明显减小,BR开始发生第2阶段裂解反应,主要是BR大分子裂解;当升温至478.0℃时,BR裂解反应基本完成,第2阶段裂解BR质量损失率为69.51%;继续升温,BR裂解产物气化,BR质量继续减小,最终剩余一些裂解后的残渣。在完成2个阶段裂解反应后,BR质量损失率为98.16%。

从图3的DTG曲线可以看出:BR第1阶段裂解反应时在308.0℃处的质量损失速率峰值为2.68%·min⁻¹,第2阶段裂解反应时在454.5℃处的质量损失速率峰值为10.78%·min⁻¹,此时BR裂解反应速度最大。

2.2.2 TG-DSC分析

BR的TG-DSC曲线如图4所示。

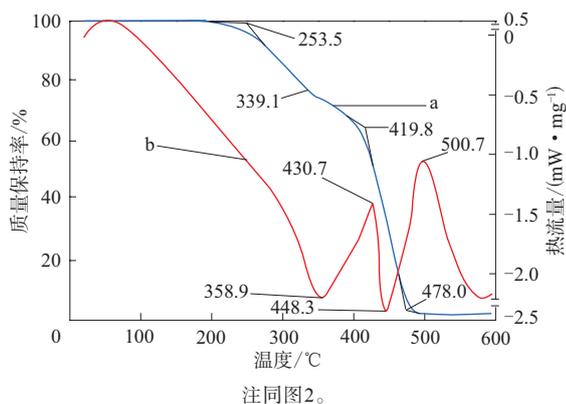


图4 BR的TG-DSC曲线

从图4可以看出:从室温开始加热升温,BR的DSC曲线上升,BR处于吸热阶段,而TG曲线显示此时BR并未发生质量损失,此时主要是BR内水分气化吸热;继续升温,BR逐步由高弹态向粘流态转化,BR开始放热;BR继续受热,液态水逐步转化为气态,水分蒸发散失,BR质量出现不明显减小;当温度为253.5℃时,TG曲线显示BR开始发生裂

解反应;DSC曲线显示温度在358.9℃时BR放热流量峰值为2.215 mW·mg⁻¹;BR第1阶段裂解反应在温度为419.8℃完成,裂解产物部分转化为气态;BR第2阶段裂解反应时,DSC曲线显示温度在430.7℃时吸热流量峰值为1.41 mW·mg⁻¹;继续升温,DSC曲线显示温度在448.3℃时BR放热流量峰值为2.332 mW·mg⁻¹,对照TG-DTG曲线可知,此时BR质量损失速率较大,裂解反应较快,即第2阶段裂解反应符合橡胶裂解反应规律;TG曲线显示温度为478.0℃时,BR裂解反应基本完成;继续升温,BR裂解产物逐步气化,吸收热量,DSC曲线显示温度在500.7℃时吸热流量峰值为1.069 mW·mg⁻¹,之后TG曲线趋于平稳,BR裂解产物不发生质量损失。

2.3 SBR热分析

2.3.1 TG-DTG分析

SBR的TG-DTG曲线如图5所示。

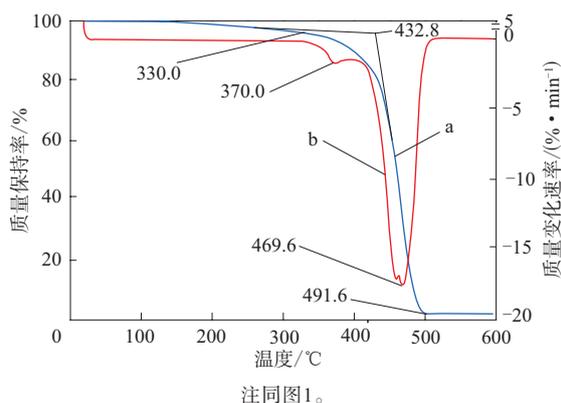


图5 SBR的TG-DTG曲线

从图5的TG曲线可以看出:SBR有2个阶段的裂解反应,从室温到330.0℃加热过程中,SBR未发生明显质量损失,此时主要是一些水分散失,SBR质量没有明显减小,即SBR未发生裂解反应;当温度为330℃时SBR质量开始明显减小,SBR开始发生第1阶段裂解反应;当温度为432.8℃时,SBR的质量减小更加明显,SBR开始发生第2阶段裂解反应;从330.0℃到491.6℃升温过程中,SBR持续发生裂解反应,大分子不断断裂,质量不断减小;当温度为491.6℃时,SBR裂解反应基本完成;继续升温,SBR裂解产物气化,质量继续减小,510℃后TG曲线平缓。在完成2个阶段裂解反

应后,SBR质量损失率为98.11%。

从图5的DTG曲线可以看出:SBR的DTG曲线有2个峰值,在370.0℃时出现的质量损失速率峰值为 $1.80\% \cdot \text{min}^{-1}$;在469.6℃时出现的质量损失速率峰值为 $17.69\% \cdot \text{min}^{-1}$,此时SBR裂解反应速度最大。

2.3.2 TG-DSC分析

SBR的TG-DSC曲线如图6所示。

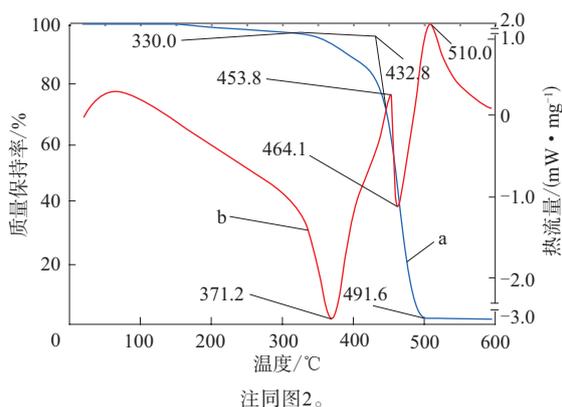


图6 SBR的TG-DSC曲线

从图6可以看出:从室温开始加热升温,SBR的DSC曲线有1个吸热阶段,TG曲线显示此时SBR并未发生质量损失,主要是SBR内水分吸热气化;继续升温,SBR逐步由高弹态向粘流态转化,开始放热;继续升温,液态水逐步转化为气态,水分蒸发,SBR质量出现不明显减小;当温度为330℃时,TG曲线显示SBR开始发生第1阶段裂解反应,大分子分解成单体而放热;DSC曲线显示温度在371.2℃时SBR放热流量峰值为 $2.513\text{ mW} \cdot \text{mg}^{-1}$;SBR在第2阶段裂解反应中,DSC曲线显示温度在453.8℃时有1个吸热流量峰,峰值为 $0.2559\text{ mW} \cdot \text{mg}^{-1}$,温度在464.1℃时有1个放热流量峰,峰值为 $1.126\text{ mW} \cdot \text{mg}^{-1}$,对照TG-DTG曲线可知此时质量损失速率较大,SBR裂解反应较快;TG曲线显示升温至491.6℃时,SBR裂解反应基本完成;继续升温,SBR裂解产物逐步气化,吸收热量,DSC曲线显示温度在510℃时吸热流量达到峰值 $1.069\text{ mW} \cdot \text{mg}^{-1}$,之后TG曲线趋于平稳,SBR裂解产物不发生质量损失。

2.4 BIIR热分析

2.4.1 TG-DTG分析

BIIR的TG-DTG曲线如图7所示。

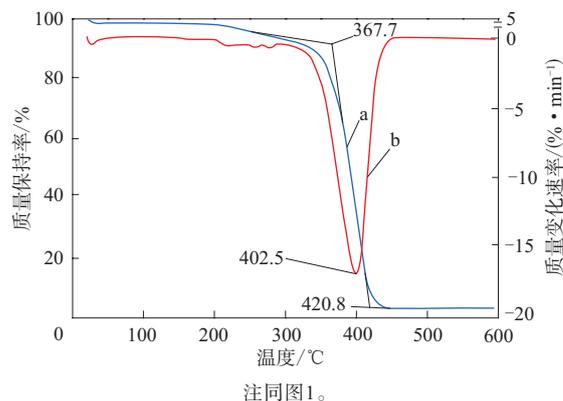


图7 BIIR的TG-DTG曲线

从图7的TG曲线可以看出:由室温到367.7℃的加热过程中,BIIR未发生明显质量损失,此时主要是一些水分散失,BIIR未发生裂解反应;当温度为367.7℃时,BIIR质量明显减小,BIIR开始发生裂解反应;在367.7℃到420.8℃升温过程中,BIIR持续发生裂解反应,大分子不断断裂,质量不断减小;当温度为420.8℃时,BIIR裂解反应基本完成;继续升温,BIIR裂解产物气化,BIIR质量继续减小,500℃后TG曲线平缓。在裂解反应完成后,BIIR质量损失率为96.28%。

从图7的DTG曲线可以看出,BIIR在402.5℃时出现的质量损失速率峰值为 $16.99\% \cdot \text{min}^{-1}$,此时BIIR裂解反应速度最大。

2.4.2 TG-DSC分析

BIIR的TG-DSC曲线如图8所示。

从图8可以看出,从室温开始加热升温,BIIR的DSC曲线有1个吸热阶段,TG曲线显示此时BIIR并未发生质量损失,主要是BIIR内水分气化吸热;继续升温,BIIR逐步由高弹态向粘流态转化,BIIR

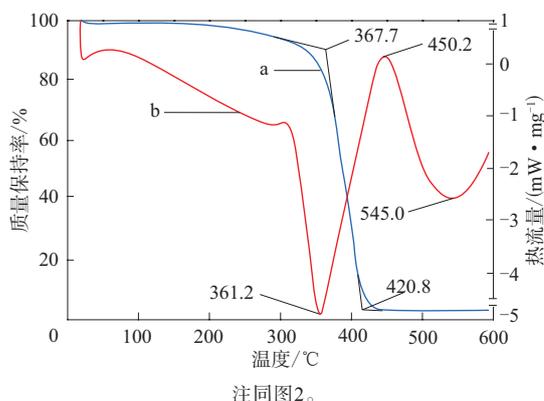


图8 BIIR的TG-DSC曲线

放热;继续升温,水分蒸发导致BIIR质量出现不明显减小;当温度为367.7℃时,TG曲线显示BIIR开始发生裂解反应,大分子分解成单体而放热,DSC曲线显示温度在361.2℃时BIIR放热流量峰值为 $4.814 \text{ mW} \cdot \text{mg}^{-1}$;TG曲线显示温度为420.8℃时BIIR裂解反应基本完成;继续升温,BIIR裂解产物逐步气化,吸收热量,DSC曲线显示温度在450.2℃时BIIR吸热流量峰值为 $0.148 \text{ mW} \cdot \text{mg}^{-1}$,之后TG曲线趋于平稳,不发生质量损失;DSC曲线显示温度在545.0℃时出现1个放热流量峰值,此时BIIR裂解反应完成,BIIR裂解产物不发生质量损失。

2.5 NR/BR/SBR/BIIR并用胶热分析

2.5.1 TG-DTG分析

NR/BR/SBR/BIIR并用胶的的TG-DTG曲线如图9所示。

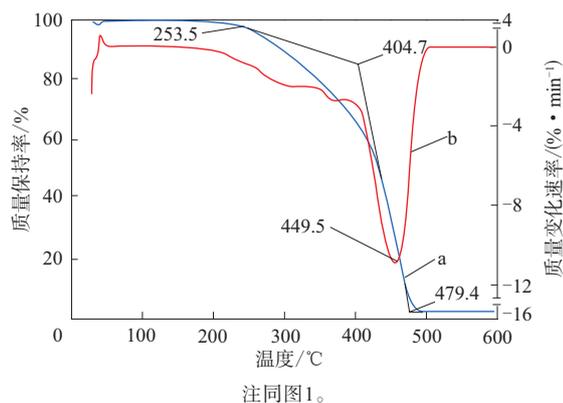


图9 NR/BR/SBR/BIIR并用胶的TG-DTG曲线

从图9的TG曲线可以看出:NR/BR/SBR/BIIR并用胶的TG曲线有2个明显的质量损失阶段,即发生了2个阶段的裂解反应;从室温到253.5℃加热过程中,NR/BR/SBR/BIIR并用胶的质量没有明显减小,这阶段主要是水分散失;当温度为253.5℃时,NR/BR/SBR/BIIR并用胶质量开始明显减小,表明开始发生了第1阶段裂解反应,主要是BR内小分子物质裂解;TG曲线显示从253.5℃到404.7℃的升温过程中,NR/BR/SBR/BIIR并用胶质量不断减小;当温度为404.7℃时,NR/BR/SBR/BIIR并用胶质量损失速率增大,NR/BR/SBR/BIIR并用胶开始发生第2阶段裂解反应;当温度为479.4℃时,NR/BR/SBR/BIIR并用胶裂解反应完成,质量无明显减小;继续升温,NR/

BR/SBR/BIIR并用胶裂解产物气化,质量继续减小。NR/BR/SBR/BIIR并用胶裂解反应完成后质量损失率为97.44%。

从图9的DTG曲线可以看出,NR/BR/SBR/BIIR并用胶在裂解反应第1阶段无明显的峰,在裂解反应第2阶段的449.5℃时出现的质量损失速率峰值为 $11.00 \text{ \%} \cdot \text{min}^{-1}$,此时NR/BR/SBR/BIIR并用胶裂解反应速度最大。

2.5.2 TG-DSC分析

NR/BR/SBR/BIIR并用胶的TG-DSC曲线如图10所示。

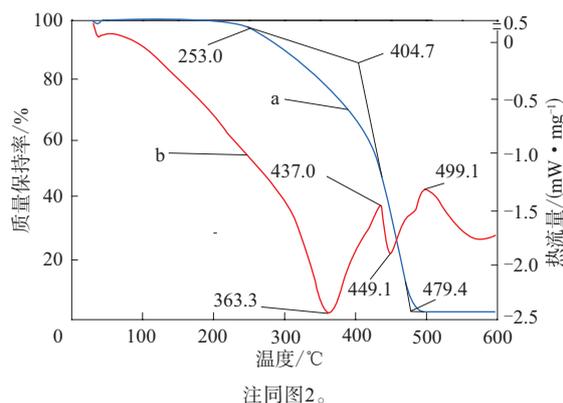


图10 NR/BR/SBR/BIIR并用胶的TG-DSC曲线

从图10可以看出:NR/BR/SBR/BIIR并用胶在第1阶段裂解反应时,DSC曲线显示质量损失速率不断增大,在温度为363.3℃时有1个放热流量峰,峰值为 $2.436 \text{ mW} \cdot \text{mg}^{-1}$,此时处于第1阶段裂解反应质量损失速率较大处;当第1阶段裂解反应完成后,NR/BR/SBR/BIIR并用胶裂解产物部分转化为气态,气化吸热,DSC曲线显示温度为437.0℃时吸热流量峰值为 $1.461 \text{ mW} \cdot \text{mg}^{-1}$;当温度为404.7℃时NR/BR/SBR/BIIR并用胶开始第2阶段裂解反应,DSC曲线显示温度在449.1℃时放热流量峰值为 $1.909 \text{ mW} \cdot \text{mg}^{-1}$,此时为第2阶段裂解反应质量损失速率最大处,表明在此温度下NR/BR/SBR/BIIR并用胶的裂解反应最快;继续升温,NR/BR/SBR/BIIR并用胶裂解产物逐步气化,吸收热量,DSC曲线显示温度在499.1℃时有1个吸热流量峰,此时NR/BR/SBR/BIIR并用胶裂解反应完成,其裂解产物不发生质量损失。

表1示出了NR, BR, SBR和BIIR及NR/BR/SBR/BIIR并用胶的热分析曲线特征温度^[4]。

表1 NR, BR, SBR和BIIR及NR/BR/SBR/BIIR并用胶的热分析曲线特征温度

项 目	NR	BR	SBR	BIIR	NR/BR/SBR/BIIR并用胶
裂解温度区间/℃	352.7~408.9	253.5~338.7, 419.8~478.0	330.0~432.8, 432.8~491.6	367.7~420.8	253.5~404.7, 404.7~479.0
质量损失速率峰值温度/℃	379.9	308.0, 454.5	370.0, 469.6	402.5	459.5
放热流量峰值温度/℃	354.3	358.9, 448.3	371.2, 464.1	361.2	363.3, 449.1
吸热流量峰值温度/℃	488.5	430.7, 500.7	453.8, 510.0	450.2	437.0, 499.1

从表1可以看出:NR与BIIR裂解过程相似,均只有1个明显的质量损失过程,1个质量损失速率峰值;BR与SBR裂解过程相似,裂解分为2个阶段,第1阶段质量损失较小,第2阶段质量损失现象比第1阶段明显,主要原因是BR和SBR都是丁二烯聚合物,BR由丁二烯聚合制得,SBR则是由苯乙烯和丁二烯聚合制得。

从表1还可以看出:BR开始发生裂解反应时的温度较低;NR/BR/SBR/BIIR并用胶的裂解规律与BR相类似,第1阶段裂解反应初始温度相同,分析认为,这是BR小分子裂解初始温度,此外裂解反应温度区间差别不大,质量损失速率峰值温度相近,裂解反应放热和吸热流量峰温度相差不大。

3 结论

通过对NR, BR, SBR, BIIR及NR/BR/SBR/BIIR并用胶进行热分析试验,探讨废旧橡胶的裂解机理。NR和BIIR裂解过程相似,均只有1个明显的质量损失过程,1个质量损失速率峰值。BR和SBR裂解过程相似,分为2个阶段,第1阶段质量损

失较小,第2阶段质量损失现象比第1阶段明显;在裂解温度区间内出现2个放热流量峰,第2阶段的放热流量峰对应着DTG曲线质量损失速率最值。NR/BR/SBR/BIIR并用胶的裂解过程相似,裂解特征温度相近。NR, BR, SBR, BIIR及NR/BR/SBR/BIIR并用胶均经历初期水分蒸发吸热阶段,之后的裂解主要是放热反应;裂解反应完成后,DSC曲线均有吸热流量峰值,是由裂解产物气化吸热导致。

参考文献:

- [1] 朴玉玲. 热分析技术应用综述[J]. 广东化工, 2012, 39(6): 45-46.
- [2] 林广义, 孔令伟, 井源, 等. 不同产地天然橡胶标准胶的微观结构和性能[J]. 橡胶工业, 2018, 65(6): 605-609.
- [3] 陈丰, 李倩. 橡胶制品硫化条件的优化[J]. 特种橡胶制品, 1999, 20(3): 32-34.
- [4] 李中选, 彭莹, 王忠, 等. 热重分析法研究橡胶耐热性能[J]. 橡胶工业, 2014, 61(5): 312-315.
- [5] 李志华, 李勇, 宋应帅, 等. 废旧橡胶微波连续裂解的仿真与试验研究[J]. 橡胶工业, 2018, 65(5): 495-498.

收稿日期: 2020-04-08

Study on Cracking Mechanism of Waste Rubber

YIN Fengfu, ZHANG Chao, ZHUANG Qianxiao, WANG Chuansheng, GUO Lei, XU Yanhui

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

Abstract: The cracking mechanism of waste rubber was studied by thermogravimetric-derivative thermogravimetric analysis and thermogravimetric-differential scanning analysis of NR, BR, SBR, BIIR and NR/BR/SBR/BIIR blends. The results showed that the cracking reaction process of NR and BIIR was similar, which had only one obvious mass loss process and one peak mass loss rate. The cracking reaction process of BR and SBR was similar, which was divided into two stages. The first stage had a small mass loss, and the second stage had a larger mass loss. The cracking reaction process of NR/BR/SBR/BIIR blends was similar to that of BR, and the characteristic temperature of the cracking reaction was close.

Key words: waste rubber; NR; BR; SBR; BIIR; cracking mechanism; thermal analysis; mass loss rate