

原材料·配方

低共熔溶剂改性废旧轮胎胶粉及其在丁苯橡胶中的应用

郭怀庆, 孙文硕, 杜爱华*

(青岛科技大学 橡塑材料与工程教育部重点实验室, 山东 青岛 266042)

摘要:采用低共熔溶剂(DES)分别在90℃×1 h和160℃×5 min加热条件及1 kW×1.5 min微波条件下对废旧轮胎胶粉进行表面脱硫改性,并研究改性胶粉在丁苯橡胶(SBR)中的应用。结果表明:DES可以对胶粉进行选择性脱硫;改性胶粉表面出现氨基,改性胶粉与SBR基体的结合强度增大;与添加未改性胶粉SBR硫化胶相比,添加改性胶粉SBR硫化胶的交联密度增大,拉伸性能提高,改性胶粉的应用效果较好。

关键词:废旧轮胎胶粉;低共熔溶剂;表面脱硫改性;选择性脱硫;丁苯橡胶;交联密度;拉伸性能

中图分类号:TQ330.38⁺7;TQ333.1

文献标志码:A

文章编号:1000-890X(2023)01-0031-05

DOI:10.12136/j.issn.1000-890X.2023.01.0031



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

随着经济的发展,我国机动车数量不断增长,废旧轮胎不断增多,废旧轮胎的堆积不仅占用了大量土地资源,而且对环境造成了极大污染。废旧轮胎的回收再利用对降低资源耗费、减少环境污染具有重大意义^[1]。

废旧轮胎粉碎制成胶粉与橡胶共混再利用是一种环境友好型的废旧轮胎处理方案。胶粉为交联结构胶体,与橡胶基体的结合力很弱,胶粉与橡胶直接混合会影响硫化胶的性能,需要对胶粉进行表面脱硫改性,提高胶粉与橡胶基体的结合强度,改善胶粉的使用性能^[2-3]。

低共熔溶剂(DES)是一种新型溶剂,具有蒸汽压力低、不可燃烧、溶解性好的特点,在汽油脱硫中被广泛应用^[4-5]。DES通常由一定化学计量比的季铵盐和氢键给体(如酰胺、羧酸和多元醇等化合物)组合而成。在氯化胆碱-尿素组成的低共熔溶剂中,氯离子得到电子而含有4个电子对,这4个电子对与2个尿素分子中的4个氢构成氢键而破

坏氯化胆碱分子的长程有序结构,使其熔点降低,形成类似离子液体的溶剂^[6]。DES的氢键供体-受体结构对硫元素(S)具有很强的吸附性^[7],胶粉在DES中脱硫时产生的S和含S自由基被DES迅速吸附,促成改性过程中硫键的选择性破坏;DES与胶粉中的S形成氢键而吸附在硫键附近,促进能量向硫键的传递,有利于脱硫;DES可以吸附硫键断裂生成的硫化物,提高脱硫效率。

本课题采用DES在不同条件下对废旧轮胎胶粉进行改性,对改性胶粉进行表征和研究改性胶粉在丁苯橡胶(SBR)中的应用。

1 实验

1.1 主要原材料

SBR,牌号1502,德国朗盛公司产品;湿法胶粉(粒径为0.15~0.18 mm),中胶伟业科技有限公司产品;炭黑N330,黑猫炭黑科技有限责任公司产品;氯化胆碱、尿素、氧化锌、硬脂酸、防老剂

作者简介:郭怀庆(1996—),男,山东东营人,青岛科技大学在读硕士研究生,主要从事胶粉的应用研究。

*通信联系人(aihuadu@qust.edu.cn)

引用本文:郭怀庆,孙文硕,杜爱华.低共熔溶剂改性废旧轮胎胶粉及其在丁苯橡胶中的应用[J].橡胶工业,2023,70(1):31-35.

Citation: GUO Huaiqing, SUN Wenshuo, DU Aihua. Waste tire rubber powder modified by deep eutectic solvent and its application in SBR[J]. China Rubber Industry, 2023, 70(1): 31-35.

4010NA、硫黄、促进剂CBS等为市售品。

1.2 主要设备和仪器

SK-1608型开炼机,上海橡胶机械厂产品; XLB-D500×500型平板硫化机,湖州东方机械有限公司产品;Vertex 70型傅里叶变换红外光谱分析仪,德国布鲁克公司产品;IIC XLDS-15型核磁共振密度谱仪,威讯科技(集团)有限公司产品;GT-M2000型无转子硫化仪和AI-7000M型电子拉力机,中国台湾高铁科技股份有限公司产品;JEOL-JSM-7500F型扫描电子显微镜(SEM),日本电子公司产品。

1.3 试样制备

1.3.1 DES

将氯化胆碱与尿素按照物质的量比1:2加入烧瓶中,搅拌加热至形成无色透明液体,即可得到DES,该合成反应化学方程式见图1。

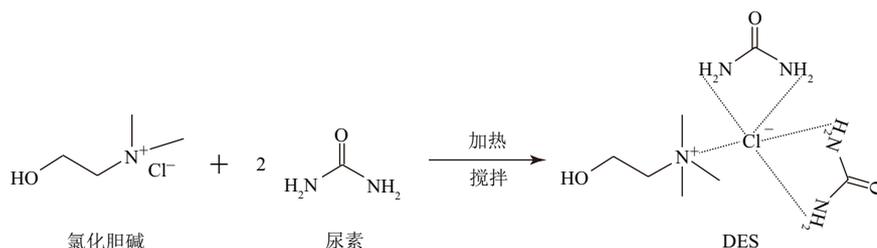


图1 DES的合成反应化学方程式

Fig. 1 Chemical equation of DES synthesis reaction

锌、硬脂酸、防老剂4010NA和促进剂CBS(混炼2 min)→炭黑N330(混炼3 min)→胶粉(混炼2 min)→硫黄(混炼2 min)→下片。胶料在平板硫化机上硫化。

1.4 测试分析

胶粉的组分含量按照GB/T 14837.1—2014进行测试,胶料的硫化特性按照GB/T 16584—1996进行测试,硫化胶的拉伸性能按照GB/T 528—2009进行测试,其余性能按照常规方法进行测试。

2 结果与讨论

2.1 胶粉的表征

2.1.1 组分含量

胶粉中甲苯抽出物质量分数为8.60%,加热(300 °C×10 min)减量2.48%,橡胶质量分数为52.65%,炭黑质量分数为28.44%,灰分质量分数

1.3.2 改性胶粉

将DES与废旧轮胎胶粉按质量比1:1加入烧瓶中搅拌5 min后,将混合物均匀分成3份,分别在90 °C×1 h和160 °C×5 min加热条件及1 kW×1.5 min微波条件下进行胶粉改性,将改性后的胶粉冲洗5次,60 °C烘干至恒质量。

1.3.3 胶料

胶料配方:SBR 100,胶粉(变品种) 40,炭黑N330 40,氧化锌 5,硬脂酸 2,防老剂4010NA 1,硫黄 2,促进剂CBS 1。采用90 °C×1 h加热改性胶粉、160 °C×5 min改性胶粉、1 kW×1.5 min微波改性胶粉和未改性胶粉的胶料配方分别记为1#—4#配方。

胶料混炼过程在开炼机上进行,辊速为30 r·min⁻¹,混炼工艺为:SBR(塑炼1 min)→氧化

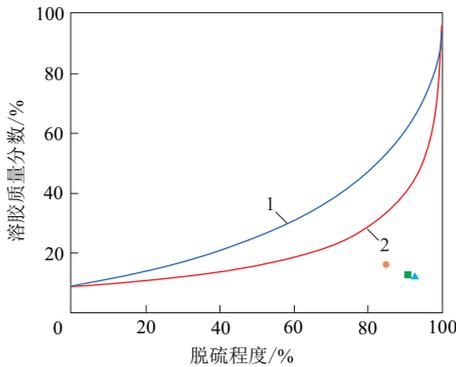
为10.31%。

2.1.2 溶胶-凝胶法脱硫分析

胶粉的表面脱硫改性是指破坏胶粉表面的橡胶交联键,使橡胶交联的三维网络结构还原为线性结构,以提高胶粉与橡胶基体的相容性,改善胶粉的使用性能。脱硫过程主要破坏的化学键是S—S键、C—S键和C—C键^[8],最佳脱硫效果是橡胶交联的S—S键发生断裂而橡胶分子主链保持完整,即选择性脱硫,若脱硫过程中橡胶分子主链破坏,即为随机脱硫。采用溶胶-凝胶法表征胶粉改性前后橡胶交联键的破坏情况,通过Horikx分析法^[9]验证胶粉脱硫的程度以及是否发生选择性脱硫。

在索氏提取器中加入约0.2 g胶粉和300 mL甲苯(溶剂),胶粉在甲苯中抽提72 h,后放入称量瓶中称取质量,再置于70 °C的烘箱中干燥至恒质量。未改性胶粉随机脱硫和选择性脱硫的Horikx

曲线以及3种改性胶粉的脱硫情况如图2所示。



未改性胶粉:1—随机脱硫;2—选择性脱硫。

改性胶粉:■—90 °C × 1 h加热改性;●—160 °C × 5 min加热改性;▲—1 kW × 1.5 min微波改性。

图2 胶粉的Horikx分析图

Fig. 2 Horikx analysis diagram of rubber powder

由图2可以看出,未改性胶粉选择性脱硫的Horikx曲线在随机脱硫的Horikx曲线右下方,这说明改性胶粉的数据点越靠近右下方,脱硫化程度越高,选择性脱硫效果越好。3种改性胶粉的数据点偏向右下方,这表明3种胶料改性方法倾向于选择性破坏交联键,对橡胶分子主链结构破坏小,其中1 kW × 1.5 min微波改性和90 °C × 1 h加热改性对胶粉的选择性脱硫效果更好,脱硫程度更高;90 °C × 1 h加热改性比160 °C × 5 min加热改性脱硫选择性强,脱硫程度高,这反映出在DES脱硫过程中延长反应时间与提高温度具有相近的效果,在较低温度下脱硫成为可能。

2.1.3 红外光谱分析

4种胶粉的红外光谱如图3所示。

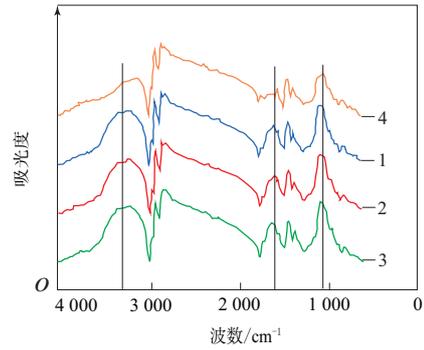
从图3可以看出,与未改性胶粉相比,3种改性胶粉的红外谱图相似,在1 600和3 300 cm^{-1} 处出现N—H的面内弯曲振动和伸缩振动峰,在1 100 cm^{-1} 处C—O键的吸收峰明显增强,即改性后胶粉表面脱硫的同时,出现了活泼的氨基。

2.2 胶料性能

2.2.1 硫化特性

改性方法对混炼胶硫化特性的影响见表1。

从表1可以看出,与添加未改性胶粉混炼胶相比,添加改性胶粉混炼胶的 t_{10} 和 t_{90} 明显缩短, F_L 和



1—90 °C × 1 h加热改性;2—160 °C × 5 min加热改性;
3—1 kW × 1.5 min微波改性;4—未改性。

图3 胶粉的红外光谱

Fig. 3 Infrared spectra of rubber powders

表1 混炼胶的硫化特性

Tab. 1 Vulcanization characteristics of compounds

项 目	配方编号			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
$F_L / (\text{dN} \cdot \text{m})$	3.13	2.45	3.78	2.03
$F_{\text{max}} / (\text{dN} \cdot \text{m})$	23.57	22.65	21.89	18.27
t_{10} / min	2.97	3.48	2.65	4.22
t_{90} / min	10.40	10.72	10.05	12.00

注:硫化温度为160 °C。

F_{max} 增大。这是因为改性胶粉表面部分脱硫并产生氨基,氨基促进了混炼胶的硫化,所以混炼胶的 t_{10} 和 t_{90} 缩短^[10];改性胶粉表面脱硫后与橡胶基体结合更好,从而使硫化胶的 F_L 和 F_{max} 增大^[11]。

2.2.2 交联密度

采用核磁共振法测得1[#]—4[#]配方硫化胶的弛豫时间(T_2)分别为1.26, 1.28, 1.31和1.37 ms。 T_2 反映硫化胶中橡胶分子链自由度的大小,橡胶分子链的自由度越高,硫化胶的 T_2 越长^[12]。与添加未改性胶粉硫化胶相比,添加改性胶粉硫化胶的 T_2 缩短,这说明添加改性胶粉硫化胶的交联密度增大,原因是改性胶粉表面产生的氨基有利于橡胶交联。

2.2.3 拉伸性能

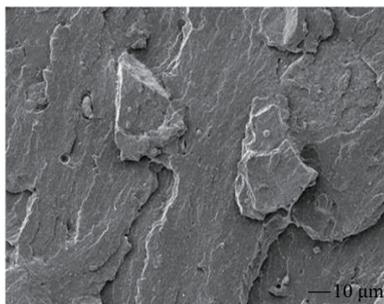
改性方法对硫化胶拉伸性能的影响见表2。

从表2可以看出,与添加未改性胶粉硫化胶相比,添加改性胶粉硫化胶的100%定伸应力、300%定伸应力和拉伸强度增大,拉断伸长率减小。分析认为:未改性胶粉本身呈交联结构,其与橡胶基体的结合强度远低于橡胶基体间的结合强度,故

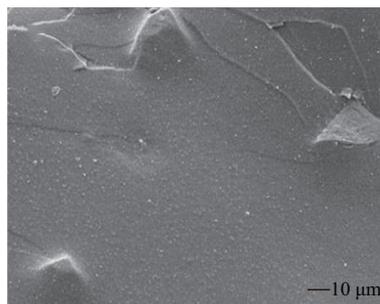
表2 硫化胶的拉伸性能
Tab. 2 Tensile properties of vulcanizates

项 目	配方编号			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
100%定伸应力/MPa	4.9	3.8	4.2	3.3
300%定伸应力/MPa	9.0	7.4	7.9	6.1
拉伸强度/MPa	13.6	12.8	13.0	10.8
拉伸伸长率/%	416	461	459	495

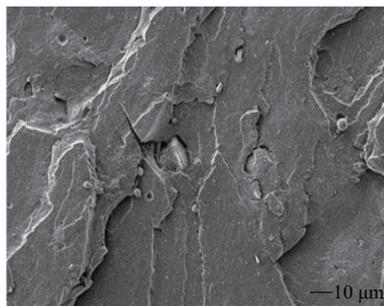
注:硫化条件为160 °C/10 MPa × t_{90} 。



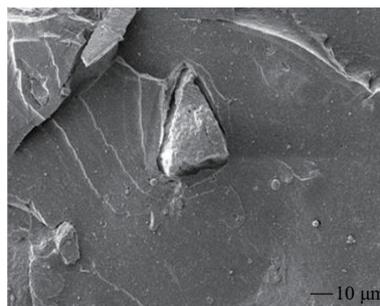
(a) 1[#]配方



(b) 2[#]配方



(c) 3[#]配方



(d) 4[#]配方

图4 硫化胶的拉伸断面SEM照片

Fig. 4 SEM photos of tensile sections of vulcanizates

从图4可以看出,对于硫化胶的拉伸断面,改性后胶粉与橡胶基体两相间界面破坏程度较小,1[#]和2[#]配方硫化胶的胶粉与橡胶基体间界面未出现明显的裂隙,3[#]配方硫化胶的胶粉与橡胶基体间界面出现一定裂隙,4[#]配方硫化胶的胶粉与橡胶基体间界面破坏严重,出现明显裂隙。这也说明改性胶粉与橡胶基体的结合强度增大,两相界面不易破坏,从而提高了硫化胶的拉伸性能。

3 结论

(1) 用DES对胶粉进行改性会发生选择性脱硫,可以实现较低温度下胶粉的脱硫反应。

(2) 胶粉在DES中脱硫改性后表面出现氨基,可以提高混炼胶的硫化速率,增大硫化胶的交联

在橡胶中加入胶粉后,硫化胶的拉伸性能大幅降低^[13-14];改性胶料经过表面脱硫,改善了胶粉与橡胶基体间的相容性,胶粉与橡胶间结合增强,相较于未改性胶粉,两相间界面更难被破坏,硫化胶的拉伸性能显著提升,从而提高了胶粉在橡胶中的应用效果^[15-16]。

硫化胶的拉伸断面SEM照片如图4所示。

密度。

(3) DES改性胶粉与橡胶基体结合强度更高,其硫化胶的拉伸性能提高,改性胶粉在SBR中的应用效果更好。

参考文献

- [1] 杨广巍. 我国废轮胎循环利用现状研究[J]. 中国轮胎资源综合利用, 2018(1): 43-47.
YANG G W. Analysis on the status of waste tire recycling in China[J]. China Tire Resources Utilization, 2018(1): 43-47.
- [2] 董诚春. 活化胶粉的制法及其性能(一)[J]. 中国轮胎资源综合利用, 2017(2): 29-33.
DONG C C. Preparation and properties of activated rubber powder (I)[J]. China Tire Resources Utilization, 2017(2): 29-33.
- [3] 董诚春. 活化胶粉的制法及其性能(二)[J]. 中国轮胎资源综合利用

- 用,2017(3):25-30.
- DONG C C. Preparation and properties of activated rubber powder (II)[J]. *China Tire Resources Utilization*,2017(3):25-30.
- [4] LI Z, CUI Y N, LI C P, et al. Deep desulfurization of fuels based on deep eutectic theory[J]. *Separation and Purification Technology*, 2019,219:9-15.
- [5] WANG J Y, ZHANG L H, SUN Y L, et al. Deep catalytic oxidative desulfurization of fuels by novel Lewis acidic ionic liquids[J]. *Fuel Processing Technology*,2018,177:81-88.
- [6] JEONG K M, LEE M S, NAM M W, et al. Tailoring and recycling of deep eutectic solvents as sustainable and efficient extraction media[J]. *Journal of Chromatography A*,2015,1424:10-17.
- [7] SAPUTRA R, WALVEKAR R, KHALID M, et al. Effective devulcanization of ground tire rubber using choline chloride-based deep eutectic solvents[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*,2019,7(3):103151.
- [8] LUO M S, LIAO X X, LIAO S Q, et al. Mechanical and dynamic mechanical properties of natural rubber blended with waste rubber powder modified by both microwave and sol-gel method[J]. *Journal of Applied Polymer Science*,2013,129(4):2313-2320.
- [9] SEGHAH S, ASARO L, HOCINE N A. Experimental validation of the Horikx theory to be used in the rubber devulcanization analysis[J]. *Journal of Polymers and the Environment*,2019,27(10):2318-2323.
- [10] 李龙飞, 摆音娜, 雷鸣, 等. 橡胶硫化促进剂的研究进展[J]. *化学进展*,2015,27(10):1500-1508.
- LI L F, BAI Y N, LEI M, et al. Research progress of rubber vulcanization accelerator[J]. *Progress in Chemistry*,2015,27(10):1500-1508.
- [11] 刘有山, 毕超, 白欣禹. 工艺条件对废旧轮胎胶粉脱硫效果的影响[J]. *橡胶工业*,2020,67(3):214-218.
- LIU Y S, BI C, BAI X Y. Influence of process condition on desulfuration effect of waste tire rubber powder[J]. *China Rubber Industry*,2020,67(3):214-218.
- [12] 石俊杰. 废轮胎胶粉活化改性的研究[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2011.
- [13] 王少波. 废轮胎胶粉的改性及应用[D]. 绵阳: 西南科技大学, 2014.
- [14] 叶园园, 周晓龙, 李政. 微波改性对废轮胎胶粉表面性能的影响[J]. *现代化工*,2018,38(10):146-149.
- YE Y Y, ZHOU X L, LI Z. Effect of microwave modification on surface properties of waste tire rubber powder[J]. *Modern Chemical Industry*,2018,38(10):146-149.
- [15] 柳荣, 王爽, 尹文华. 热空气老化对丁腈橡胶交联密度的影响[J]. *化工新型材料*,2019,47(7):201-203.
- LIU R, WANG S, YIN W H. Effect of hot air aging on the crosslinking density of NBR[J]. *New Chemical Materials*,2019,47(7):201-203.
- [16] 张庆斌, 王宇轩, 林炼, 等. 煤系高岭土的干法改性及其填充丁苯橡胶的性能[J]. *橡胶工业*,2021,68(1):38-43.
- ZHANG Q B, WANG Y X, LIN L, et al. Dry modification of coal series kaolin and property of modified kaolin filled SBR[J]. *China Rubber Industry*,2021,68(1):38-43.

收稿日期:2022-08-16

Waste Tire Rubber Powder Modified by Deep Eutectic Solvent and Its Application in SBR

GUO Huaiqing, SUN Wenshuo, DU Aihua

(Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract: Deep eutectic solvent (DES) was used for desulfurization modification of the surface of waste tire rubber powder under the heating conditions of $90\text{ }^{\circ}\text{C} \times 1\text{ h}$ and $160\text{ }^{\circ}\text{C} \times 5\text{ min}$ and 1 kW microwave treatment for 1.5 min respectively, and the application of the modified rubber powder in styrene butadiene rubber (SBR) was studied. The results showed that DES could selectively desulfurize rubber powder. Amino groups appeared on the surface of the modified rubber powder, and the bonding strength between the modified rubber powder and SBR matrix increased. Compared with the SBR vulcanizate filled with unmodified rubber powder, the crosslinking density of the SBR vulcanizate filled with modified rubber powder increased and the tensile properties were improved, indicating that the application effect of modified rubber powder was better.

Key words: waste tire rubber powder; DES; surface desulfurization modification; selective desulfurization; SBR; crosslinking density; tensile property