

原材料·配方

液体再生橡胶作为反应型高分子增塑剂的应用研究

戈风行¹, 田卫东¹, 张珠珠¹, 韩磊¹, 张立群², 史金炜^{1,2*}

(1.南京绿金人橡塑高科有限公司, 江苏 南京 211800; 2.北京化工大学 有机无机复合材料重点实验室, 北京 100029)

摘要:采用同向双螺杆挤出机制备液体再生橡胶(LRR),并将其作为反应型高分子增塑剂用于天然橡胶(NR)胶料,研究其应用效果。结果表明:LRR的溶胶含量高,粘度小,其具有可再交联的特性;LRR具有一定的增塑作用,与NR相容性好,混炼胶的丙酮抽出物含量小,其难喷霜;与环保芳烃油相比,LRR在NR胶料硫化过程中参与交联反应,采用LRR的硫化胶具有更大的硬度、定伸应力和拉伸强度,表明LRR起到了反应型高分子增塑剂的作用。

关键词:液体再生橡胶;反应型高分子增塑剂;天然橡胶;双螺杆挤出机;溶胶;交联密度

中图分类号:TQ330.38⁺4

文献标志码:A

文章编号:1000-890X(2023)01-0041-05

DOI:10.12136/j.issn.1000-890X.2023.01.0041



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

目前传统废橡胶再生技术存在污染大、能耗高、效率低等问题^[1-2],因此为处理废旧橡胶提供绿色、高效、连续化生产的解决方案以及拓宽再生橡胶的下游应用领域具有重要的意义。这不仅可以缓解我国目前橡胶资源对外依存度高的困境,也能够助力橡胶行业提前实现碳中和的目标。

液体橡胶在橡胶加工过程中可以起到增塑作用,在硫化过程中还可以参与交联^[3-6],与传统增塑剂相比,液体橡胶相容性更好,被应用于密封制品、轮胎、胶粘剂、电线电缆、结构胶^[7]以及弹性体和树脂^[8]改性等领域。但液体橡胶多为低相对分子质量聚合物,生产成本较高^[9-11]。

本工作利用同向双螺杆挤出机,通过控制废橡胶的解聚程度制备液体再生橡胶(Liquid Reclaimed Rubber, LRR)^[12-14],将具有二次交联能力的LRR作为反应型高分子增塑剂使用,并与增塑剂环保芳烃油(TDAE)进行对比,考察其在橡胶中的作用和应用效果。

1 实验

1.1 主要原材料

废轮胎全胎胶粉,粒径<760 μm,杭州中策橡

胶循环科技有限公司产品;天然橡胶(NR),SCR1,云南西双版纳东风农场产品;炭黑N330,济南中北精细化工有限公司产品;TDAE,衡水圣康化工有限公司产品。

1.2 试验配方

1.2.1 LRR制备配方

废轮胎全胎胶粉 100, 妥尔油沥青 5, 活化剂B480 2。

1.2.2 LRR与TDAE应用配方

LRR与TDAE应用配方如表1所示。

表1 LRR与TDAE应用配方		份					
Tab. 1 Application formulas of LRR and TDAE		phr					
组 分	NR	配方编号					
		LRR-10	LRR-20	LRR-30	TDAE-10	TDAE-20	TDAE-30
LRR	0	10	20	30	0	0	0
TDAE	0	0	0	0	10	20	30

注:配方其余组分及用量分别为NR 100,炭黑N330 40,氧化锌 5,硬脂酸 2,硫黄 2.5,促进剂TMTD 0.2,促进剂CBS 1.5。

1.3 主要设备和仪器

LJR-36型双螺杆挤出机,南京绿金人橡塑高科有限公司产品;YF-8019型两辊开炼机和YF-

作者简介:戈风行(1990—),男,江苏沭阳人,南京绿金人橡塑高科有限公司工程师,硕士,主要从事废橡胶循环再利用的研究。

*通信联系人(shijin_wei@126.com)

引用本文:戈风行,田卫东,张珠珠,等.液体再生橡胶作为反应型高分子增塑剂的应用研究[J].橡胶工业,2023,70(1):41-45.

Citation: GE Fengxing, TIAN Weidong, ZHANG Zhuzhu, et al. Application of liquid reclaimed rubber as reactive polymer plasticizer[J]. China Rubber Industry, 2023, 70(1): 41-45.

8017型平板硫化机,扬州市源峰试验机械厂产品;DFZ-6050型真空干燥箱,上海精宏设备有限公司产品;Walters 150-C型凝胶渗透色谱(GPC)仪,美国Walters公司产品;STARe型热重分析(TG)仪,瑞士梅特勒-托利多公司产品;MV-A型门尼粘度仪和MDR-A型无转子硫化仪,北京瑞达宇辰仪器有限公司产品;CMT4204型电子万能材料试验机,美特斯工业系统(中国)有限公司产品。

1.4 试样制备

1.4.1 LRR制备

以废轮胎全胎胶粉为主体材料,采用LJR-36型双螺杆挤出机挤出制备LRR,温度为320℃,转速为30 r·min⁻¹。

1.4.2 LRR与TDAE应用胶料制备

在YF-8019型两辊开炼机上按照表1配方分别制备混炼胶,胶料在YF-8017型平板硫化机上硫化,硫化条件为145℃× t_{90} 。

1.5 测试分析

(1) 溶胶含量。以丙酮为溶剂,LRR样品(约2 g)用索氏抽提器于95℃下抽提12 h后,采用真空干燥箱在50℃下烘至恒质量(质量记为 m_1),并对样品进行热质量损失测试,确定橡胶烃含量;然后将烘干后样品以甲苯为溶剂,在135℃下抽提48 h后,用真空干燥箱在50℃下烘至恒质量(质量记为 m_2),则LRR的溶胶含量根据下式计算得到:

$$\text{溶胶含量}(\%) = (m_1 - m_2) / (m_1 \times a) \times 100\%$$

式中, a 为样品经丙酮抽提并烘干后TG曲线中第1个热质量损失台阶的热质量损失率(%)。

(2) TG分析。采用STARe型TG仪进行TG分析,氮气气氛,温度范围 30~800℃,升温速率 10℃·min⁻¹。

(3) GPC分析。采用GPC仪进行GPC分析,测试条件为流动相 四氢呋喃,温度 30℃,流速 1 mL·min⁻¹。

(4) 门尼粘度。采用MV-A型门尼粘度仪进行测试,测试条件为ML(1+4) 100℃。

(5) 丙酮抽出物质量分数。采用索式抽提器,按照GB/T 3516—2006《橡胶 溶剂抽出物的测定》中8.2规定的方法进行测试。

(6) 硫化特性。采用MDR-A型无转子硫化仪进行测试,测试温度为145℃。

(7) 溶胀度和交联密度。采用溶胀法进行溶胀度和交联密度测定,溶剂为甲苯。

(8) 物理性能。硫化胶的拉伸性能采用CMT4204型电子万能材料试验机按照相应国家标准进行测试;其余物理性能按照相应国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 LRR的性质与表征

LRR的溶胶含量和溶胶相对分子质量及其分布指数如表2所示。

表2 LRR的溶胶含量和溶胶相对分子质量及其分布指数
Tab. 2 Sol contents and relative molecular masses and their distributions indexes of LRR

项 目	LRR	NR
溶胶含量/%	72.3	—
溶胶数均相对分子质量	8 831	392 712
溶胶相对分子质量分布指数	5.46	2.47

从表2可以看出,与NR相比,LRR的溶胶数均相对分子质量极大地降低,仅为NR的2.2%,而相对分子质量分布指数较NR大幅增大。说明再生过程中,热降解和强剪切作用导致橡胶分子主链大量断裂,使其溶胶相对分子质量大幅降低,在通常所述的液体橡胶相对分子质量范围内^[15]。

为了确定本研究制备的LRR中的双键与其相对应的 α -H是否仍有活性参加交联反应,采用哈克密炼机,按照GB/T 13460—2016《再生橡胶》配方将LRR与硫化助剂混合,考察其交联特性。LRR的硫化曲线如图1所示。从图1可以看出,随着硫化时间的延长,LRR的转矩升高,硫化曲线也较正常,说明LRR具有一定的交联能力。

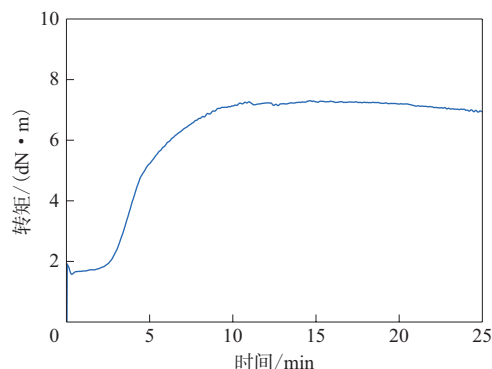


图1 LRR的硫化曲线

Fig. 1 Vulcanization curve of LRR

综上所述,采用双螺杆挤出机制备的LRR的相对分子质量低,粘度小,加工性能好,还具有再交联的能力。

2.2 门尼粘度

增塑剂品种和用量对NR混炼胶门尼粘度的影响如图2所示。

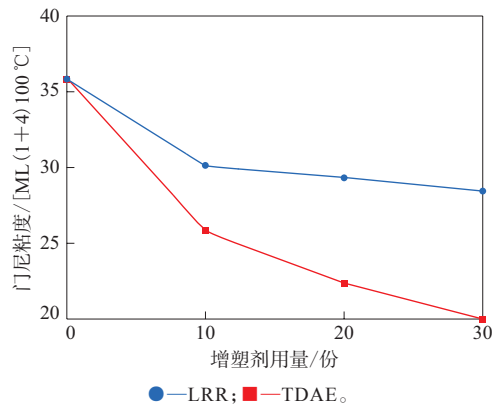


图2 增塑剂品种和用量对NR混炼胶门尼粘度的影响
Fig. 2 Effect of plasticizer varieties and dosages on Mooney viscosities of NR compounds

从图2可见:随着LRR或TDAE用量的增大,NR混炼胶的门尼粘度均逐渐下降,说明LRR起到了增塑剂的作用;当LRR与TDAE用量相同时,LRR/NR混炼胶的门尼粘度降幅较小,增塑剂用量为30份时,TDAE/NR混炼胶的门尼粘度为20,而LRR/NR混炼胶的门尼粘度则是29,差值为9。在实际用于NR胶料时,30份LRR的增塑效果与10份TDAE相当。

2.3 丙酮抽出物

增塑剂品种和用量对NR混炼胶丙酮抽出物质量分数的影响如图3所示。

通常橡胶制品中丙酮抽出物含量越高,使用过程中越容易迁移至制品表面,发生喷霜现象,损害制品的物理性能和长期稳定性。从图3可以看出:使用LRR作为增塑剂的NR混炼胶,丙酮抽出物含量远小于相同用量下使用TDAE作为增塑剂的NR混炼胶;随着增塑剂用量的增大,TDAE/NR混炼胶的丙酮抽出物含量逐渐增大,而LRR/NR混炼胶的丙酮抽出物含量基本不变。这表明LRR与NR结构相似,作为增塑剂与NR的相容性优于TDAE,所以LRR/NR混炼胶的丙酮抽出物含量小于TDAE/NR混炼胶,前者使用过程中不容易发生喷霜。

2.4 硫化特性

增塑剂品种和用量对NR混炼胶硫化曲线和硫

化特性参数的影响分别如图4和表3所示。

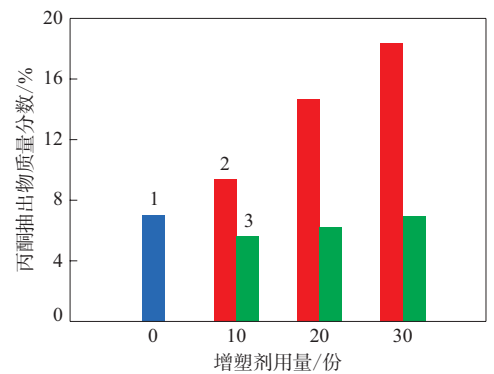
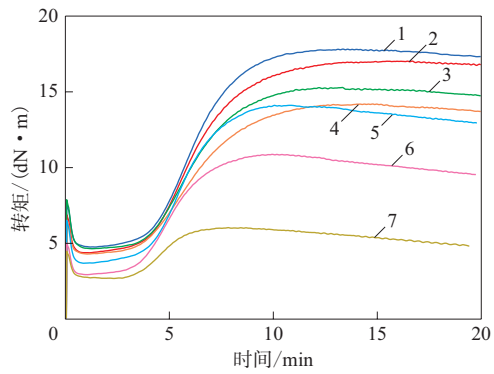


图3 增塑剂品种和用量对NR混炼胶丙酮抽出物质量分数的影响
Fig. 3 Effect of plasticizer varieties and dosages on mass fractions of acetone extracts of NR compounds



配方编号: 1—NR; 2—LRR-10; 3—LRR-20; 4—LRR-30; 5—TDAE-10; 6—TDAE-20; 7—TDAE-30。

图4 增塑剂品种和用量对NR混炼胶硫化曲线参数的影响
Fig. 4 Effect of plasticizer varieties and dosages on vulcanization curves parameters of NR compounds

表3 增塑剂品种和用量对NR混炼胶硫化特性参数的影响
Tab. 3 Effect of plasticizer varieties and dosages on vulcanization characteristics parameters of NR compounds

项 目	配方编号						
	NR	LRR-10	LRR-20	LRR-30	TDAE-10	TDAE-20	TDAE-30
$F_L/(dN \cdot m)$	4.70	4.33	4.60	4.25	3.64	2.87	2.62
$F_{max}/(dN \cdot m)$	17.80	17.00	15.28	14.20	14.10	10.80	5.99
$F_{max}-F_L/(dN \cdot m)$	13.10	12.67	10.68	9.95	10.46	7.93	3.37
t_{10}/min	4.22	4.15	4.13	4.20	3.95	3.55	3.40
t_{90}/min	8.85	9.45	9.40	9.50	7.93	7.38	6.10

从表3可以看出:TDAE/NR混炼胶的 t_{10} 和 t_{90} 随着TDAE用量的增大而缩短,说明TDAE加快了NR的硫化过程;LRR/NR混炼胶的 t_{10} 与未添加增塑剂的NR混炼胶基本一致,但其 t_{90} 比未添加增塑

剂的NR混炼胶长,且LRR/NR混炼胶的 t_{10} 和 t_{90} 均不随LRR用量的变化而变化。分析认为,LRR不仅有增塑作用,其残余C=C键也参与了交联反应,使得LRR/NR混炼胶的 t_{90} 延长。

F_L 可以反映胶料加工性能的好坏,与门尼粘度有较好的相关性,从表3还可以看出,在相同增塑剂用量下,LRR/NR混炼胶的 F_L 大于TDAE/NR混炼胶,但是均小于未添加增塑剂的NR混炼胶,与门尼粘度测试结果一致。

2.5 溶胀度和交联密度

增塑剂品种和用量对NR硫化胶溶胀度和交联密度的影响如表4所示。将NR硫化胶的交联密度与硫化过程中 $F_{\max}-F_L$ 作图,如图5所示。

表4 增塑剂品种和用量对NR硫化胶溶胀度和交联密度的影响

Tab. 4 Effect of plasticizer varieties and dosages on swelling degrees and crosslinking densities of NR vulcanizates

项 目	配方编号						
	NR	LRR-10	LRR-20	LRR-30	TDAE-10	TDAE-20	TDAE-30
溶胀度	2.33	2.35	2.56	2.69	2.67	3.10	3.98
交联密度 $\times 10^5 /$ ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$)	8.07	7.94	6.78	6.22	6.46	4.78	3.03

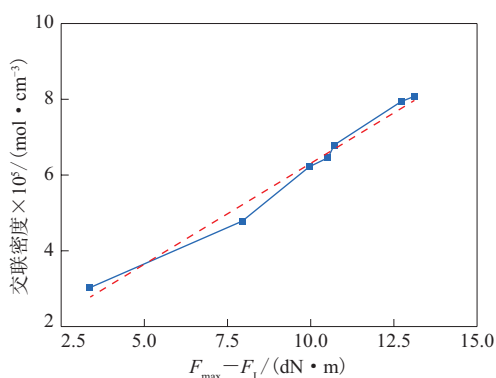


图5 NR硫化胶的交联密度与 $F_{\max}-F_L$ 的关系

Fig. 5 Relationship between crosslinking densities and $F_{\max}-F_L$ of NR vulcanizates

从图5可见,NR硫化胶的交联密度与 $F_{\max}-F_L$ 相关性非常好,基本呈现线性关系。从表3和4可见:随着LRR或TDAE用量的增大,硫化胶的 $F_{\max}-F_L$ 和交联密度逐渐减小;在相同增塑剂用量下,LRR/NR硫化胶的 $F_{\max}-F_L$ 和交联密度大于TDAE/NR硫化胶,说明LRR参与了交联反应,是一种反应型高分子增塑剂。

2.6 物理性能

增塑剂品种和用量对NR硫化胶物理性能的影响如表5所示。

响如表5所示。

表5 增塑剂品种和用量对NR硫化胶物理性能的影响
Tab. 5 Effect of plasticizer varieties and dosages on physical properties of NR vulcanizates

项 目	配方编号						
	NR	LRR-10	LRR-20	LRR-30	TDAE-10	TDAE-20	TDAE-30
邵尔A型硬度/度	57	60	59	55	56	51	39
100%定伸应力/ MPa	1.86	1.98	1.60	1.43	1.38	0.92	0.48
300%定伸应力/ MPa	11.3	10.2	7.20	5.75	5.98	3.41	1.41
拉伸强度/MPa	26.5	25.8	22.9	21.9	24.2	20.4	12.7
拉断伸长率/%	534	567	623	640	655	735	829

从表5可以看出,随着LRR或TDAE用量的增大,硫化胶的拉伸强度逐渐减小,拉断伸长率逐渐增大,说明LRR和TDAE加入到橡胶基体内增大了橡胶分子间距离,使橡胶大分子链更容易滑动,起到了增塑的作用。

此外,在相同增塑剂用量下,LRR/NR硫化胶的拉伸强度大于TDAE/NR硫化胶,拉断伸长率小于TDAE/NR硫化胶。这是因为在一定范围内,随着交联密度的增大,硫化胶的拉伸强度逐渐增大,拉断伸长率逐渐减小,结合表4交联密度数据可知,由于交联密度更高以及LRR中残存炭黑的补强作用,LRR/NR硫化胶具有较大的拉伸强度和较小的拉断伸长率。同理,LRR/NR硫化胶具有更大的邵尔A型硬度和定伸应力。

3 结论

(1)采用同向双螺杆挤出机制备的LRR溶胶含量高且可控,LRR用于混炼胶中具有一定的交联能力。

(2)LRR具有一定的增塑作用,相同用量下增塑效果比TDAE差,但与NR相容性较好,混炼胶的丙酮抽出物含量小,其难喷霜。

(3)相比传统的TDAE增塑剂,LRR在NR胶料硫化过程中参与交联反应,且其中残余的炭黑能够起到一定的补强作用,制备的硫化胶具有更大的硬度、定伸应力和拉伸强度。

参考文献:

- [1] BOCKSTAL L, BERCHEM T, SCHMETZ Q, et al. Devulcanisation and reclaiming of tires and rubber by physical and chemical

- processes: A review[J]. Journal of Cleaner Production, 2019, 236: 117574.
- [2] 钱伯章. 我国废旧橡胶综合利用现状及发展[J]. 橡塑资源利用, 2014(1): 19-35.
- QIAN B Z. Present situation and development of comprehensive utilization of waste rubber in China[J]. Rubber & Plastics Resources Utilization, 2014(1): 19-35.
- [3] 郑自建, 赵素合, 吴友平, 等. 液体异戊橡胶作为顺丁橡胶反应型增塑剂的研究[J]. 橡胶工业, 2015, 62(6): 343-348.
- ZHENG Z J, ZHAO S H, WU Y P, et al. Study on using liquid isoprene rubber as reactive plasticizer of butadiene rubber[J]. China Rubber Industry, 2015, 62(6): 343-348.
- [4] 李倩倩, 赵素合, 张兴英, 等. 反应性液体异戊二烯橡胶增塑丁苯橡胶的性能[J]. 橡胶工业, 2014, 61(1): 5-11.
- LI Q Q, ZHAO S H, ZHANG X Y, et al. Study on properties of SBR compound plasticized by reactive liquid isoprene rubber[J]. China Rubber Industry, 2014, 61(1): 5-11.
- [5] 谭锋. 液体天然橡胶作天然橡胶反应性增塑剂的研究[D]. 广州: 华南理工大学, 1996.
- [6] 任月庆, 赵素合, 张兴英. 反应型增塑剂液体异戊二烯分子量对合成异戊橡胶的结构与性能影响[J]. 橡塑技术与装备, 2015, 41(18): 50-56.
- REN Y Q, ZHAO S H, ZHANG X Y. Effect of reactive plasticizer liquid isoprene molecular weight on structure and properties of synthetic isoprene rubber[J]. China Rubber/Plastics Technology and Equipment, 2015, 41(18): 50-56.
- [7] CARRIÓN B, SUBHY A, RODRIGUEZ I, et al. Optimization of liquid rubber modified bitumen for road pavements and roofing applications[J]. Construction and Building Materials, 2020, 249: 118630.
- [8] JAAFAR C N A, ZAINOL I, ISHAK N S, et al. Effects of the liquid natural rubber (LNR) on mechanical properties and microstructure of epoxy/silica/kenaf hybrid composite for potential automotive applications[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2021, 12: 1026-1038.
- [9] NOR H M, EBDON J R. Telechelic liquid natural rubber: A review[J]. Progress in Polymer Science, 1998, 23(2): 143-77.
- [10] 任文坛, 张勇, 彭宗林, 等. 液体橡胶的特性及其在橡胶工业中的应用[J]. 橡胶科技市场, 2006, 4(6): 16-20.
- REN W T, ZHANG Y, PENG Z L, et al. Characteristics of liquid rubber and its application in rubber industry[J]. China Rubber Science and Technology Market, 2006, 4(6): 16-20.
- [11] SHI J, ZOU H, DING L, et al. Continuous production of liquid reclaimed rubber from ground tire rubber and its application as reactive polymeric plasticizer[J]. Polymer Degradation and Stability, 2014, 99: 166-75.
- [12] 史金炜, 张立群. 双螺杆挤出机连续脱硫制备液体再生胶及其应用[C]. 2013年全国高分子学术论文报告会论文摘要集——主题O: 高分子与工业. 上海: 中国化工学会高分子科学委员会, 2013.
- [13] 李子安, 郑健红, 韩玉. 液体再生橡胶的开发及制备功能性材料的研制[J]. 橡塑资源利用, 2015(4): 4-9.
- LI Z A, ZHENG J H, HAN Y. Development of liquid reclaimed rubber and preparation of its functional materials[J]. Rubber & Plastics Resources Utilization, 2015(4): 4-9.
- [14] 张立群, 史金炜, 任冬云, 等. 一种采用螺杆挤出机连续制备液体再生胶的方法[P]. 中国: CN 102601975B, 2014-12-10.
- [15] 王艳秋. 橡胶材料基础[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.
- 收稿日期: 2022-08-16

Application of Liquid Reclaimed Rubber as Reactive Polymer Plasticizer

GE Fenxing¹, TIAN Weidong¹, ZHANG Zhuzhu¹, HAN Lei¹, ZHANG Ligu², SHI Jinwei^{1,2}

(1. Nanjing Green Gold Giant Rubber & Plastic High-tech Co., Ltd, Nanjing 211800, China; 2. Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Liquid reclaimed rubber (LRR) was prepared by co-rotating twin screw extruder, and used as reactive polymer plasticizer in natural rubber (NR) compounds to study its application effect. The results showed that the LRR had relatively high sol content, small viscosity and re-vulcanized ability. The LRR had certain plasticizing effect and good compatibility with NR. The content of acetone extract of the compound was low and there was basically no blooming problem. Compared with the vulcanizate environment-friendly aromatic oil, the vulcanizates with LRR had higher hardness, modulus and tensile strength because LRR participated in the crosslinking reaction in the vulcanization process, indicating that LRR played the role of reactive polymer plasticizer.

Key words: liquid reclaimed rubber; reactive polymer plasticizer; NR; twin screw extruder; sol; crosslinking density