

废橡胶微波再生法的实验研究

罗 鹏 连永祥

(沈阳化工学院 110021)

摘要 对不同胶种、不同硫化形态的废硫化橡胶在微波辐射下的再生过程进行实验研究。结果表明,炭黑填充硫黄硫化的极性和非极性废橡胶都可采用微波辐射再生,在频率为915MHz的微波场中,粒径为3—5mm的废胶约辐射5min,即可充分破坏硫黄交联网络,从而获得性能十分接近原胶的再生胶。

关键词 再生胶,微波,交联网络,极性

报废的轮胎等橡胶制品每年都会产生大量的硫化橡胶废弃物。据报道,我国近几年废橡胶年生成量超过50万t,而回收量仅为废胶量的50%左右,还有相当一部分废胶没有加以利用,这不仅造成资源的浪费,还严重地污染环境。

我国目前再生胶生产方法主要有水油法、油法和热机械法。这些方法都不同程度地存在着一些难以克服的缺点。水油法生产过程中会产生大量的有毒废水和废气,而且生产周期长,设备投资大;油法生产的再生胶质量不高;热机械法生产过程不易控制,设备磨损严重。另外,上述几种方法有一个共同的不足之处,就是在再生之前,必须将废胶粉碎成24—30目胶粉,这一过程会耗费大量电能。微波再生法是一种非机械、非化学的一步再生方法,它利用微波能有选择地切断废胶中的S—C和S—S键而使废胶达到再生。因为断键是有选择的,故用这种方法获得的再生胶,性能更接近原胶。微波再生过程中不用任何再生剂,因而基本上无污染。这种方法的另一个优点就是生产设备费用少,生产成本低,根据实验装置推算,处理量为 $500\text{kg} \cdot \text{h}^{-1}$ 的一套生产装置约为8万元,费用远低于水油法,也低于油法。可见,微波再生法是一种高效而又经济的废胶再生方法。

1 实验

1.1 原料

采用不同种类和不同交联程度的废胶进行实验。废胶的原始情况:硫黄硫化IIR废内胎,含胶率53%,拉伸强度和扯断伸长率分别为11MPa和700%;NR软管芯,含胶率55%,使用多次,拉伸强度和扯断伸长率分别为15MPa和422%;EPDM密封件,含胶率52%,拉伸强度和扯断伸长率分别为14.1MPa和350%。

1.2 实验装置及过程

实验装置主要由微波发生系统、控制系统、波导管、再生物料输送及传动装置组成。微波频率为915MHz,功率为0—1kW。实验过程是:将不同种类不同粒度的废胶装入一个圆柱形玻璃管内,送入波导管中心并使之转动。然后,启动微波发生装置,并调整功率及时间,以获得不同微波强度和辐射时间下的再生胶料。

1.3 再生胶的加工处理

再生后胶料用 $\Phi 160\text{mm} \times 320\text{mm}$ 开炼机进行捏炼和精炼。

捏炼: 辊距 0.75mm, 辊温 $(50 \pm 5)^\circ\text{C}$, 时间 10min;

精炼: 辊距 0.3mm, 辊温 $(70 \pm 5)^\circ\text{C}$, 过辊3次。

1.4 微波再生后废胶的平衡溶胀

按常规方法在室温下分别用甲苯和苯进行微波处理后的废胶平衡溶胀试验。

1.5 胶料的物化性能测定

胶料的物化性能按 HG-390—82 规定的检验方法测定。

2 结果与讨论

2.1 微波作用下硫化交联网络的裂解

微波场是一个变化频率极高的交变电场。例如:915MHz 的微波场,其电场方向每秒变化 915×10^6 次。在方向振荡如此之快的电场中,一切极性基团都将迅速改变自己的方向而摆动不停。但因分子本身的热运动和相邻分子的相互作用及分子的惯性,使分子随电场变化的摆动受到阻碍和干扰,从而在极性基团和分子之间产生巨大的能量。对于生胶而言,有些是极性的,如 CR 和 NBR;有些橡胶分子本身不具有极性,或极性很弱,如 NR, BR 和 SBR 等。硫化废胶是橡胶与硫黄交联反应的产物,分子间和分子内都存在硫桥,可将硫桥看成是一种硫醚键 ($\text{H}_3\text{C}-\text{S}-\text{CH}_3$) 的偶极矩,因而硫化胶在电场中都会发生偶极极化。因此,无论是极性橡胶或非极性橡胶,其硫化胶都具有一定的极性。加之,炭黑吸收微波的能力很强,并且硫醚键的偶极矩较大,在微波场中,该处获得的能量也较大,这就有可能使各种炭黑硫化胶在微波能的作用下发生键的断裂,并使硫化胶再生。根据 Flory-Rehner 公式^[1],平衡溶胀指数可用于衡量硫化胶交联密度。显然,对于微波再生后的废胶,其溶胀指数也可以用来表征交联网络的破坏程度。表 1 为不同胶种的废胶经微波再生后的平衡溶胀试验结果。从中可知,随着微波强度的增大,废胶的平衡溶胀指数明显增大,并且出现溶胶。这说明硫化胶的交联网络在微波能的作用下受到破坏,并随着吸收微波剂量的增大,网络的破坏程度亦显著加剧。

表 1 废胶微波辐射(915MHz, 5min)

后的平衡溶胀指数			
条 件	NR	IIR	EPDM
0			
苯	4.4	2.0	1.7
甲苯	5.0	2.9	1.9
0.5kW · kg ⁻¹			
苯	5.0	2.3	2.1
甲苯	5.8	3.2	2.5
1kW · kg ⁻¹			
苯	5.8	2.8	2.3
甲苯	溶	3.7	3.0

2.2 胶料种类与再生效果的关系

采用 3 种不同粒度的废丁基橡胶进行微波再生试验,发现废胶粒度与再生效果的关系很大。众所周知,微波具有很强的穿透能力,其穿透能力可用穿透深度来表示。穿透深度是指微波从介质表面进入介质内部时,能量不断被吸收,场强和功率不断地衰减,当功率衰减到表面处的一半时,微波所达到的深度^[2]。这个深度也称为半功率穿透深度 ($D_{\frac{1}{2}}$):

$$D_{\frac{1}{2}} = \frac{3\lambda}{8.686\pi \sqrt{\epsilon_r} \cdot \text{tg}\delta}$$

式中 $D_{\frac{1}{2}}$ ——介质常数;

$\text{tg}\delta$ ——介质损耗系数;

λ ——微波波长。

按上式计算,对于一般含硫量的硫化橡胶,915MHz 微波的半功率穿透深度为 10cm。厚度为 10cm 左右的大块胶,微波能够穿透并使其再生。但如此厚度的大胶块,在微波再生时极易出现热散逸效应,所谓热散逸效应,就是介质吸收微波的能力随介质温度的提高而增大。介质温度愈高的部位吸收微波的能力愈强,因而吸收微波的剂量也愈大,温度亦就愈高,最后引起燃烧。物料的粒度愈大,料粒内部的温度比外部的温度高得愈多,出现热散逸的趋势就愈大。为了避免出现热散逸现象,应适当地减小废胶粒度。因此,决定废胶粒度的不是微波的穿透能力,而是热

散逸效应。几种不同粒度的丁基橡胶的再生情况(915MHz, 5min): 30 目胶粒显著发热, 但胶料无显著的塑性; $\Phi 3-5\text{mm}$ 颗粒胶再生效果良好, 胶粉具有明显的塑性; 厚 10—20mm 大胶块局部严重过热, 胶块内部碳化, 放出大量气体。由此可以看出, 废胶颗粒的平均直径在 3—5mm 为宜, 不必像其它再生方法那样将废胶粉碎成 30 目左右的胶粉。但胶块过大, 会出现严重的热散逸现象而使再生过程无法进行。

2.3 极性杂质对再生效果的影响

试验表明, 废胶颗粒表面如沾有炭黑、硫黄等极性杂质, 将会严重地影响再生过程的正常进行。这是因为沾有极性杂质的局部颗粒表面对于微波的吸收能力高于其它表面, 在微波场中, 这部分表面将比其它部分升温更快, 该局部的温度就会高于其它部分。由于热散逸效应, 温度高的部分吸收更大剂量的微波, 而吸收微波能愈多的地方散逸亦愈大, 如此循环往复, 最终, 该处局部的温度愈来愈高, 直至出现燃烧。为了进一步证实这一现象, 试验中将废胶颗粒的一部分沾上炭黑置于微波场中, 结果发现沾有炭黑的部分表面严重过热, 甚至碳化, 而其它清洁表面则保持原状态。

2.4 微波吸收剂量与再生胶性能的关系

对粒径 3—5mm 的废硫化胶在适当的强度下进行微波辐射, 可以获得性能优良的再生橡胶。表 2 所列几种硫化胶微波再生后的主要物性指标。从表 2 可以看出, 微波法获得的再生胶质量好, 综合性能十分接近原

表 2 几种微波法再生胶的性能(915MHz, 5min)

项 目	NR	IIR	EPDM
0.5kW · kg ⁻¹			
拉伸强度, MPa	14.0	9.8	13.5
扯断伸长率, %	380	580	300
1kW · kg ⁻¹			
拉伸强度, MPa	12.0	9.0	12.0
扯断伸长率, %	380	600	300

胶。当微波剂量适当加大时, 再生橡胶的塑性也随之增大。这时, 再生胶的拉伸强度有所降低, IIR 再生胶的扯断伸长率呈增大趋势。

3 结论

通过对几种硫化废胶微波辐射再生的研究表明, 微波法再生是一种再生周期短、无污染、再生胶质量高的废胶再生新方法。极性橡胶及炭黑填充硫黄硫化的非极性橡胶都可采用微波法再生, 并且, 通过控制微波场的强度, 可获得任意塑性值的再生胶。

微波法废胶再生之前, 废胶粒度应控制在 3—5mm 左右, 不必过细。但当胶块厚度大于 10mm 时, 易出现局部严重过热。

废胶再生过程中不需任何再生剂。在进一步改进微波脱硫装置, 以克服场强不均等不足的基础上, 微波法再生技术必将会在再生胶工业中获得广泛的应用。

参考文献

- 1 钱鸿森·微波加热技术及应用·哈尔滨: 黑龙江科学技术出版社, 1985, 55—56
- 2 朱 敏·橡胶化学与物理·北京: 化学工业出版社, 1984, 113

Experimental Study of Microwave Reclaim Technology

Luo Peng and Lian Yongxiang

(Shenyang Institute of Chemical Technology 110021)

Abstract An experimental study was made on the reclaim process of various vulcanizates with the microwave radiation. The results showed that either polar or non-polar carbon-

切边V带设备的研制及其用于生产简介

姜智伦 许凤林

(嘉兴橡胶厂 314000)

摘要 介绍了国产和进口切边V带生产设备的技术特征和生产工艺。采用国产设备生产的切边V带符合标准要求,其精度及生产效率均与用进口设备相同。

关键词 切边V带,成型机,切割机,万能成型切割机

为适应轿车及摩托车等行业用V带的需求,开发切边V带被确定为化工部“八五”重点发展项目。为此,浙江省嘉兴橡胶厂与福建三明虬江机械厂联合研制切边V带的主要生产设备,包括切边V带成型机和切割机。嘉兴橡胶厂负责提供工艺参数和技术要求,福建三明虬江机械厂负责设备制造。现将

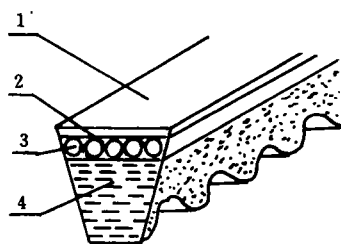
设备及切边V带生产的情况介绍如下。

1 切边V带的结构

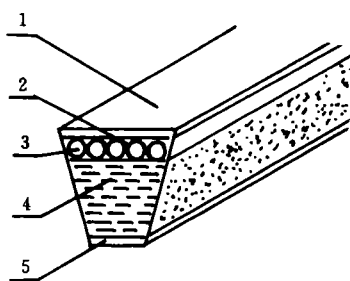
齿底和平底切边V带的结构见图1。

2 国产与进口设备特性比较

国产与进口切边V带生产设备特性比



(a) 齿底切边V带



(b) 平底切边V带

图1 切边V带的结构

1—顶布;2—粘胶;3—聚酯硬绳;4—短纤维胶;5—底布

较见附表。

3 切边V带生产工艺特点及工艺流程

3.1 工艺特点

进口切边V带生产线中,带筒成型与带

筒切割在同一台设备上进行,这种设备被称为万能成型切割机。国产设备与进口设备的生产工艺主要区别为:①国产设备分为带筒成型和带筒切割两部分,可同时进行带筒的成型和切割,提高了设备的利用率。其最佳组

black-filled and sulfur-cured waste rubber could be reclaimed with the microwave radiation; the crosslink network of the rubber crumbs with 3—5mm of particle diameter could be sufficiently degraded after they exposed to the radiation for 5 min in the microwave field at 915 MHz frequency resulting in a reclaim with similar properties to those of the original rubber.

Keywords reclaim, microwave, crosslink network, polarity