

# 硫化硅橡胶回收再利用的研究

翁国文 张岩梅

(徐州化工学校 221006)

高海龙

(江苏省煤矿研究所, 徐州 221006)

**摘要** 讨论了硫化硅橡胶的回收再利用问题。分析了机械法、热裂解法和化学法硅橡胶胶粉的使用效果。试验结果表明,机械法和热裂解法硅橡胶胶粉使用效果较好。用机械法制得的 40 目以上的硅橡胶胶粉具有一定的补强性,其最佳用量约为 15 份。在  $(400 \sim 500)^\circ\text{C} \times (1 \sim 2) \text{ h}$  热裂解条件下制得的热裂解法硅橡胶胶粉性能最好,用它生产的硅橡胶再生胶,可以单独作为生胶使用,也可以在橡胶中掺用,其硫化胶拉伸强度可达 1.6 MPa。硅橡胶胶粉的化学改性剂以二苯胍/ $\text{FeCl}_2$  和  $\text{FeCl}_3$  混合物及六次甲基四胺/ $\text{FeCl}_2$  和  $\text{FeCl}_3$  混合物配合效果较好。初步经济效益分析表明,在普通硅橡胶中掺用不同方法制取的硅橡胶胶粉,可使每吨混炼胶成本降低 3 200 ~ 4 300 元,经济效益明显。

**关键词** 硅橡胶胶粉,再生胶,热裂解

硅橡胶由于具有耐高温性能、回弹性好和生理惰性优异等特点而被广泛用作耐高温材料和生物医学材料等。由于硅橡胶价格较高,如将不合格的硅橡胶制品以及生产边角料当作废物抛弃,则会造成较大的浪费。为此本文探讨了硫化硅橡胶的回收再利用问题。

## 1 实验

### 1.1 主要原材料

硅橡胶, 110 型, 相对分子质量 46 万 ~ 52 万, 扬中市塑性材料厂和上海树脂厂产品; 硫化硅橡胶为未进行二段硫化的不合格硅橡胶胶垫; 化学改性剂六亚甲基四胺(H)、 $\text{FeCl}_2$  和  $\text{FeCl}_3$  混合物(F)、二硝基苯胍(N)、二苯胍(D)和间苯二酚(R)均为分析纯试剂; 其它材料均为工业品。

### 1.2 主要仪器和设备

XK-160 型开炼机; XLB-D350 $\times$ 350 $\times$ 2

型平板硫化机; 烘箱; XLL-250 型拉力机。

### 1.3 硅橡胶胶粉的制取方法

#### (1) 机械法

将不合格的硅橡胶制品和生产下角料经挑选、清洗、去除杂物、干燥后,剪成小块,置于开炼机上以小辊距( $\leq 0.2 \text{ mm}$ )反复精炼破碎,最后用试样筛筛选分类得到硅橡胶胶粉。

#### (2) 热裂解法

选用机械法制得的细度为 40 目的硅橡胶胶粉置于热裂解器中在一定热裂解条件下热裂解,然后在开炼机上精炼。

#### (3) 化学法

选用机械法制得的细度为 20 目的硅橡胶胶粉加入化学改性剂于低于  $50^\circ\text{C}$  的温度下搅拌 15 min, 再在开炼机上精炼。

### 1.4 试样制备和性能测试

胶料混炼加料顺序为: 硅橡胶再生胶(或硅橡胶)  $\rightarrow$  白炭黑  $\rightarrow$  硫化剂。混炼胶停放过夜,返炼。为了减小试验误差,胶粉和再生胶的掺用采用母炼胶法。硫化条件为: 一段  $160^\circ\text{C} \times 20 \text{ min}$  (平板硫化机); 二段  $160^\circ\text{C} \times 4 \text{ h}$  (烘箱)。

**作者简介** 翁国文,男,1965 年 3 月出生。讲师。橡胶工艺专业本科毕业。在《橡胶工业》和《合成橡胶工业》刊物上发表论文 3 篇。

胶料物理性能测试按有关国家标准规定进行。

2 结果与讨论

2.1 机械法硅橡胶胶粉细度对硅橡胶胶料物理性能的影响

选用细度为 20 和 40 目机械法硅橡胶胶粉进行变量试验, 结果如表 1 所示。

表 1 机械法硅橡胶胶粉细度对硅橡胶胶料物理性能的影响

| 性 能         | 未掺用胶粉 | 20 目胶粉用量/ 份 |       |       | 40 目胶粉用量/ 份 |       |       |
|-------------|-------|-------------|-------|-------|-------------|-------|-------|
|             |       | 5           | 15    | 30    | 5           | 15    | 30    |
| 邵尔 A 型硬度/ 度 | 62    | 65          | 63    | 64    | 61          | 63    | 62    |
| 拉伸强度/ MPa   | 3. 20 | 3. 01       | 3. 32 | 2. 98 | 3. 96       | 4. 07 | 3. 20 |
| 扯断伸长率/ %    | 240   | 200         | 210   | 190   | 210         | 210   | 200   |

注: 试验胶料配方: 硅橡胶(上海产) 100; 硫化剂 0. 6; 白炭黑 40; 氧化铁红 2. 0; 硅橡胶胶粉 变量

2.2 热裂解法硅橡胶胶粉热裂解条件对硅橡胶再生胶和硅橡胶胶料物理性能的影响

将不同热裂解条件下所制硅橡胶胶粉制成硅橡胶再生胶, 然后进行基本性能试验。胶料配方为: 硅橡胶再生胶 100; 白炭黑 12. 5; 硫化剂 1. 0。试验结果如图 1~3 所示。

从图 1~3 可以看出, 在 300℃热裂解温度下, 随着热裂解时间的延长(在试验范围内), 拉伸强度和硬度下降, 扯断伸长率变化不大。在 400 和 500℃热裂解温度下, 随着

从表 1 可以看出, 随着硅橡胶胶粉细度的增大, 拉伸强度提高, 硬度下降。与不掺用硅橡胶胶粉的胶料相比, 掺用 20 目硅橡胶胶粉的胶料硬度提高, 拉伸强度变化不明显, 扯断伸长率下降; 掺用 40 目硅橡胶胶粉的胶料硬度变化不大, 扯断伸长率下降, 但拉伸强度有一定提高, 这说明硅橡胶胶粉有一定的补强性。硅橡胶胶粉的最佳用量约为 15 份。

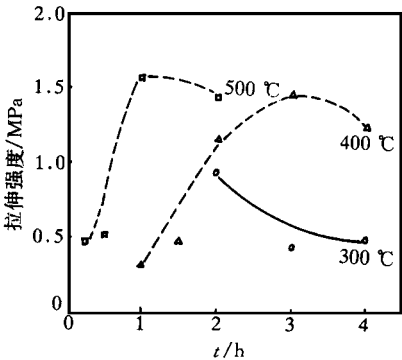


图 1 硅橡胶胶粉热裂解条件对硅橡胶再生胶拉伸强度的影响

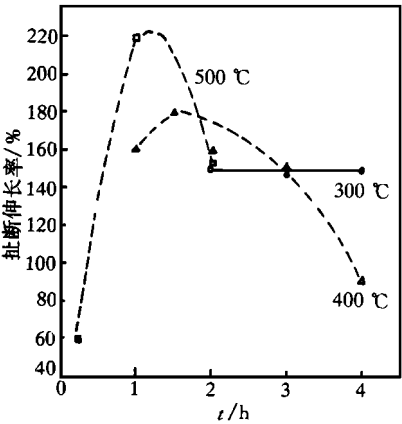


图 2 硅橡胶胶粉热裂解条件对硅橡胶再生胶扯断伸长率的影响

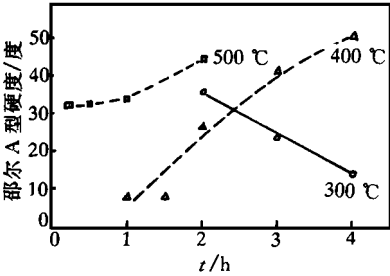


图 3 硅橡胶胶粉热裂解条件对硅橡胶再生胶硬度的影响

热裂解时间的延长, 拉伸强度和扯断伸长率出现最大值后下降, 硬度提高。此外, 随着热裂解时间的延长, 硅橡胶再生胶变为褐色, 在低温和短时间下制得的硅橡胶再生胶硫化时易出现气泡, 这可能是由于有低挥发分存在造成的。所测得的最大拉伸强度可达 1.6 MPa。最佳热裂解条件为 400 ℃× 3 h 或 500 ℃× 1 h。

将不同热裂解条件所制硅橡胶再生胶掺用到普通硅橡胶胶料中进行试验, 结果如表 2 和 3 所示。

从表 2 可以看出, 与不掺用和掺用 20 目机械法硅橡胶胶粉的胶料相比, 掺用热裂解法硅橡胶再生胶的胶料拉伸强度有所提高, 而且随着热裂解时间的延长, 拉伸强度继续提高, 而硬度和扯断伸长率则变化不大。

从表 3 可以看出, 加入 20 份热裂解温度为 300 ℃的硅橡胶再生胶时, 拉伸强度最大; 采用相同用量的热裂解温度更高的硅橡胶再生胶时, 拉伸强度继续提高。掺用热裂解温度为 300 ℃的硅橡胶再生胶时, 硅橡胶再生胶用量对扯断伸长率影响不大, 而对热裂解

表 2 掺用不同热裂解条件所制硅橡胶再生胶的硅橡胶胶料的物理性能

| 项 目                      | 拉伸强度/  | 邵尔 A 型 | 扯断伸长 |
|--------------------------|--------|--------|------|
|                          | M Pa   | 硬度/ 度  | 率/ % |
| 不加胶粉 A <sup>1)</sup>     | 1. 583 | 34     | 250  |
| 加 20 目胶粉 B <sup>2)</sup> | 1. 328 | 32     | 220  |
| 加再生胶 <sup>3)</sup>       |        |        |      |
| 300 ℃× 2 h               | 1. 667 | 30     | 250  |
| 300 ℃× 3 h               | 1. 672 | 31     | 250  |
| 300 ℃× 4 h               | 1. 734 | 32     | 250  |
| 400 ℃× 1 h               | 1. 260 | 32     | 220  |
| 400 ℃× 1. 5 h            | 1. 567 | 32     | 240  |
| 400 ℃× 3 h               | 1. 760 | 32     | 250  |
| 400 ℃× 4 h               | 2. 021 | 34     | 260  |
| 500 ℃× 0. 5 h            | 1. 796 | 33     | 250  |
| 500 ℃× 1 h               | 1. 943 | 32     | 240  |
| 500 ℃× 2 h               | 2. 161 | 32     | 240  |

注: 1) 硅橡胶胶粉; 2) 机械法硅橡胶胶粉; 3) 不同裂解条件制得的硅橡胶再生胶。试验胶料配方为: 硅橡胶( 扬中产) 100; 硫化剂 0. 6; 白炭黑 30; 硅橡胶再生胶 20。

表 3 硅橡胶再生胶用量对硅橡胶胶料物理性能的影响

| 热裂解<br>条件  | 硅橡胶再<br>生胶用<br>量/ 份 | 拉伸强度/<br>M Pa | 邵尔 A 型<br>硬度/ 度 | 扯断伸长<br>率/ % |
|------------|---------------------|---------------|-----------------|--------------|
| 300 ℃× 2 h | 10                  | 1. 575        | 31              | 250          |
|            | 20                  | 1. 667        | 30              | 250          |
|            | 40                  | 1. 489        | 29              | 250          |
| 400 ℃× 3 h | 10                  | 1. 732        | 34              | 240          |
|            | 20                  | 1. 760        | 32              | 250          |
|            | 40                  | 1. 822        | 30              | 260          |
| 500 ℃× 1 h | 10                  | 1. 807        | 34              | 240          |
|            | 20                  | 1. 943        | 32              | 250          |
|            | 40                  | 2. 042        | 31              | 260          |

注: 试验胶料配方为: 硅橡胶( 扬中产) 100; 硫化剂 0. 6; 白炭黑 30; 硅橡胶再生胶 变量。

温度较高的硅橡胶再生胶而言, 随着硅橡胶再生胶用量的增大, 扯断伸长率有所提高, 而硬度则呈下降趋势。

2. 3 不同化学改性剂改性的硅橡胶胶粉对硅橡胶胶料物理性能的影响

对采用与普通胶粉改性方法相似的化学方法<sup>[1~3]</sup>改性的硅橡胶胶粉进行试验, 结果如表 4 所示。

从表 4 可以看出, 二苯胍/ FeCl<sub>2</sub> 和 FeCl<sub>3</sub> 混合物及六亚甲基四胺/ FeCl<sub>2</sub> 和 FeCl<sub>3</sub> 混合物配合对硅橡胶胶粉的改性效果较好。其它两种配合的作用不明显, 与掺用 20 目机械法硅橡胶胶粉的胶料相比, 加入用这两种配合改性剂改性的硅橡胶胶粉的胶料虽然拉伸强度有所提高, 但这在很大程度上是由于精炼而减小了粒径的结果。

2. 4 经济效益分析

按工业化生产对从硫化硅橡胶制取硅橡胶胶粉的 3 种方法进行了初步经济效益分析, 结果如表 5 所示。

从表 5 可以看出, 在普通硅橡胶中掺用不同方法制取的硅橡胶胶粉, 可使每吨混炼胶成本降低 3 200~4 300 元, 经济效益较为明显。特别是用热裂解法硅橡胶胶粉制得的硅橡胶再生胶, 可单独使用, 这对资源回收再利用有一定社会效益, 且设备投资不大。

表 4 掺用不同化学改性剂改性的硅橡胶胶粉的硅橡胶胶料物理性能

| 项 目                      | 拉伸强度/MPa | 邵尔 A 型硬度/度 | 扯断伸长率/% | 40 目筛通过率/% |
|--------------------------|----------|------------|---------|------------|
| 不加胶粉 A <sup>1)</sup>     | 3.20     | 62         | 240     | —          |
| 加 20 目胶粉 B <sup>2)</sup> | 3.32     | 63         | 210     | —          |
| 加 40 目胶粉 B <sup>2)</sup> | 4.07     | 63         | 210     | —          |
| 加胶粉 C <sup>3)</sup>      |          |            |         |            |
| H/F(用量比为 0.7/0.6)改性      | 3.90     | 61         | 230     | 46         |
| N/F(用量比为 0.8/0.6)改性      | 3.56     | 60         | 250     | 91         |
| D/F(用量比为 0.5/0.3)改性      | 4.12     | 63         | 220     | 78         |
| R/H(用量比为 3.00/2.25)改性    | 3.95     | 61         | 230     | 89         |

注: 1)和 2)同表 2 注 1)和 2); 3)用化学改性剂改性的硅橡胶胶粉。试验胶料配方为: 硅橡胶(上海产) 100; 白炭黑 40; 硫化剂 0.6; 氧化铁红 2.0; 改性硅橡胶胶粉 15。

表 5 硅橡胶胶粉 3 种制取方法的初步经济效益分析

| 项 目                | 机械法   | 热裂解法  | 化学法   |
|--------------------|-------|-------|-------|
| 年产 2 kt 硅橡胶胶粉      |       |       |       |
| 设备投资费用/万元          | 17    | 26    | 26    |
| 每吨硫化硅橡胶处理费用/元      | 273   | 711   | 799   |
| 掺用胶粉后每吨混炼胶成本节省费用/元 | 3 340 | 4 270 | 3 290 |

3 结论

(1)细度在 40 目以上的机械法硅橡胶胶粉具有较好的补强性, 最佳用量约为 15 份。掺用同种颜色的硅橡胶胶粉, 基本上不影响胶料或制品的颜色, 工艺操作也较为简单。

(2)采用热裂解法硅橡胶胶粉制得的硅橡胶再生胶, 可作为生胶使用, 也可在橡胶中掺用。将这种硅橡胶再生胶掺用到普通硅橡胶混炼胶中比直接掺用硅橡胶胶粉效果好。

(3)硅橡胶胶粉的化学改性剂以二苯胍/ $\text{FeCl}_2$  和  $\text{FeCl}_3$  混合物及六亚甲基四胺/ $\text{Fe-Cl}_2$  和  $\text{FeCl}_3$  混合物配合效果较好。

参考文献

1 朱信明. 低温化学法生产再生胶研究. 橡胶工业, 1993, 40(9): 520~523  
2 李春田. 活性胶粉的表面处理方法及其应用. 橡胶工业, 1992, 39(12): 753~756, 739  
3 姜 智. 硫化胶粉的改性与应用. 橡胶工业, 1992, 39(11): 660~661

收稿日期 1997-04-17

1998 年《塑料工业》征订启事

《塑料工业》是国内外公开发行的中央级塑料专业技术刊物。由化工部主管, 化工部晨光化工研究院、化工部合成树脂及塑料工业信息总站主办。

本刊以技术性与信息性、合成工艺与加工应用相结合为其特色, 内容涉及塑料工业的各个领域, 主要栏目有合成工艺与工程; 成型加工与设备; 材料性能与应用; 物化分析与测试; 助剂与配混; 新技术与产品开发及塑料市场等, 每年还有国内外塑料工业进展各一篇。

本刊多次受到部、省奖励。读者对象是从事树脂生产、塑料加工、制品设计、分析测试及塑料应用部门的科技人员、科技管理人员及高等院校师生。

《塑料工业》为双月刊, 大 16 开 116 页, 逢单月 20 日出版, 单价 8.00 元/本, 全年 6 期订价 48.00 元。刊号 62-71。全国各地邮局均可订阅, 漏订读者可到编辑部补订。

地址: 四川省成都市人民南路四段 30 号  
邮编: 610041  
电话: (028)5570801

《塑料工业》编辑部