

非极性硫化橡胶微波脱硫的研究^{*}

赵树高 张 萍 常永花^{**} 刘晓红^{**} 翟俊学^{**}

(青岛化工学院橡胶工程学院 266042)

摘要 从微波能在非极性硫化橡胶中的转换规律着手,考察了不同的胶种、补强剂和废硫化胶粒径与脱硫时间以及温度的相关性,探讨了这些因素对脱硫胶物理性能和溶胀特性的影响。结果表明,粒径大的硫化胶物料升温速度快;NR 硫化胶的升温速度比 SBR 硫化胶快;炭黑补强硫化胶的升温速度比白炭黑补强硫化胶快。溶胀特性数据表明,NR 的脱硫效果优于 SBR,硫化胶粒(粒径 1~3 mm)的脱硫效果优于硫化胶粉(40 目和 60 目);白炭黑补强硫化胶的脱硫效果优于炭黑补强硫化胶。

关键词 微波,脱硫,非极性硫化橡胶,炭黑

近年来,我国汽车工业与其它相关行业的发展,促进了橡胶工业的飞速发展,但与此同时达到使用寿命而被废弃的轮胎等橡胶制品也越来越多,其再生利用率很低。这些废旧橡胶不但造成资源的巨大浪费,还将严重污染环境,破坏生态平衡。因此,如何处理这些废弃橡胶制品成为橡胶工业界面临的严重问题^[1]。

目前,废旧硫化橡胶的再生利用主要是靠化学解聚脱硫来制造再生胶,这种方法所用的设备复杂,脱硫周期长,热能有效利用率低,且使用的各种化学脱硫剂又造成新的环境污染。80 年代以来,受到极性橡胶微波硫化的启发,有人提出通过微波加热实现硫化橡胶脱硫再生的新思路,引起人们极大兴趣。此方法的优点是再生能耗低、周期短、效率高且无新的环境污染。有的发达国家,首先是美国,已开始研究微波脱硫技术,并根据 Novetny 等人的专利建成了小型微波脱硫生产装置^[2]。然而,这项工作至今并未达到理想的技术效果,因此未能成功地推广应用。究其原因,废旧橡胶制品种类复杂,所含各种助剂的性质、用量以及物料的形态和尺寸等诸因素都强烈影响着微波脱硫反应过程。因此,深入系统地探讨微波脱硫的热力学

和动力学,针对各种特定的反应物料,确定合适的反应条件,以获得理想的反应产物,是成功开发推广这一新技术的根本基础。在这方面迄今国内外尚未见有系统报道。为此,本工作首先着重研究微波能在不同的非极性硫化胶、不同的填料及不同粒径的物料中的转换规律,以探求各种条件下的最佳脱硫效果,为微波脱硫技术的开发应用提供基本参数。

1 实验

1.1 主要原材料

30,40,60 和 80 目冷冻胶粉,浙江平湖橡胶一厂产品;NR 填充白炭黑硫化胶粒(NR 白胶粒),粒径 1~3 mm,自制;NR 填充炭黑硫化胶粒(NR 黑胶粒),粒径 1~3 mm,自制;SBR 填充白炭黑硫化胶粒(SBR 白胶粒),粒径 1~3 mm,自制;SBR 填充炭黑硫化胶粒(SBR 黑胶粒),粒径 1~3 mm,自制;炭黑胎面胶粒,青岛第二橡胶厂 9.00—20 胎面加工而成。

1.2 试验配方

脱硫胶 100;促进剂 M 1.2;硫黄 1.0;氧化锌 1.5;硬脂酸 0.5;合计 104.2。

1.3 微波脱硫

使用频率为 2 450 MHz 的微波装置,将物料盛入玻璃器皿中按不同条件进行脱硫。

1.4 试样制备与测试

胶料混炼和硫化均按 GB 6038—93 进行,拉伸性能按 GB 530—81 进行测定。

平衡溶胀率的测定:首先将试样在 100 ℃,15 MPa 下模压 8 min,使其成为一定的形状,然

^{*} 山东省自然科学基金资助项目。

^{**} 本院 97,98 届毕业生。

作者简介 赵树高,男,49 岁。工学博士,教授。先后在山东化工学院(现青岛化工学院)、华南理工大学、上海交通大学和德国 Erlangen-Nürnberg 大学学习和工作,现任青岛化工学院橡胶工程学院院长。一直从事橡塑工程方面的教学和科研工作。已发表论文 40 余篇。

后称量。把试样浸泡在甲苯中并置于恒温 30℃水浴中，每隔一定时间测定试样的质量，按下式计算溶胀率 Q ：

$$Q=\frac{m-m_0}{m_0}\times 100\%$$

式中 m_0 ——溶胀前试样的质量；
 m ——溶胀后试样的质量。
将求得的溶胀率对相应的时间作图，即得溶胀曲线，如图 1 所示。由图 1 可见，溶胀后期曲线近似为一条直线，但不能表达真正的平衡，将 BA 外推至 E，则 OE 为最大溶胀率 Q_m ， Q_m 依胶料、溶剂及交联程度而改变。

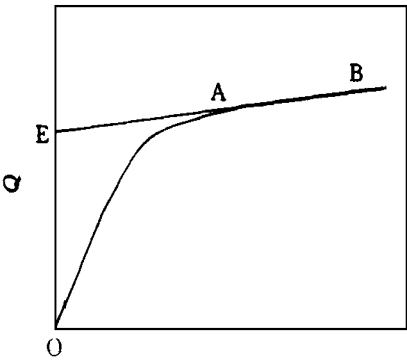


图 1 溶胀曲线示意图

2 结果与讨论

微波场是一个频率变化极高的交变电场，在微波场中一切极性基团都将迅速改变自己的方向而摆动不停。但由于分子本身的热运动和相邻分子的相互作用及分子运动的惯性，使分子随电场变化的摆动受到阻碍和干扰，从而在极性基团与分子之间产生巨大的能量。无论是极性橡胶还是非极性橡胶，其硫化胶都不同程度地具有一定的极性，加之填充的炭黑吸收微波能力很强，这就使各种填充炭黑的硫化胶在微波能的作用下发生硫键断裂，并使硫化胶再生^[3]。本工作分别以填充炭黑和白炭黑的非极性硫化胶为例，考察了加热方式、炭黑品种和物料形态对脱硫条件的要求及相应的脱硫效果。

2.1 不同微波加热方式的加热特性及脱硫效果

本试验所用微波装置采用连续和间歇两种加热方式，不同的加热方式对物料的加热效果不同，脱硫效果也不同。各种试样在不同加热

方式下的温升曲线见图 2。由图 2 可见，采用连续加热方式时，试样的温升速度很快，在达到较好的脱硫效果时所用时间比间歇加热缩短 4/5~5/6。表 1 列出了微波加热方式对硫化胶性能的影响。

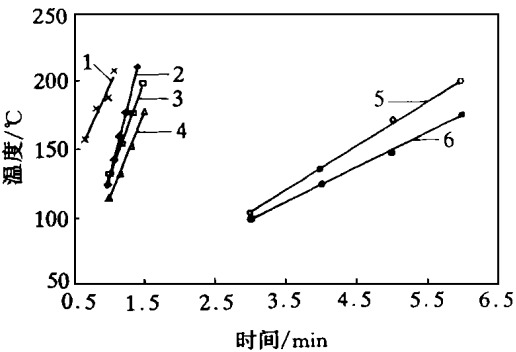


图 2 试样在不同微波加热方式下的温升曲线
1—NR 黑胶粒连续加热；2—30 目胶粉连续加热；3—40 目胶粉连续加热；4—60 目胶粉连续加热；5—40 目胶粉间歇加热；6—60 目胶粉间歇加热

表 1 微波加热方式对硫化胶性能的影响

试 样	加热方式	拉伸强度/MPa	扯断伸长率/%
40 目胶粉	连续	11.56	260
	间歇	10.79	250
60 目胶粉	连续	11.11	260
	间歇	10.93	250
炭黑胎面胶粒	连续	15.5	378
	间歇	11.31	281

从表 1 可以看出，微波连续加热的硫化胶性能好于微波间歇加热的硫化胶。这是因为连续加热温升快，橡胶大分子产生氧化、环化和裂解等其它副反应的可能性相对要小。因此，以下试验均采用微波连续加热方式。

2.2 微波作用时间与物料温度的关系

凡是有极性的物质，即使其极性很弱，在高频率($3\times 10^8\sim 3\times 10^{11}$ Hz)的微波场中，也会因极化产生摩擦生热，使自身温度升高。各种生胶的极性不同，温升速度也不相同。据文献^[4]介绍，SBR 的温升速度比 NR 快，这可能是由于 SBR 分子链中侧苯基位阻较大，在微波作用下，摩擦生热也就快。但本试验结果表明，炭黑和白炭黑补强 SBR 硫化胶的温升速度却比 NR 硫化胶慢，如图 3 所示。对此，可以认为交联和补强作用掩盖了 SBR 大分子侧苯基的位阻效应。一方面是由于 NR 的双键质量分数较高，在硫化体系相同的情况下，NR 硫化胶的交联

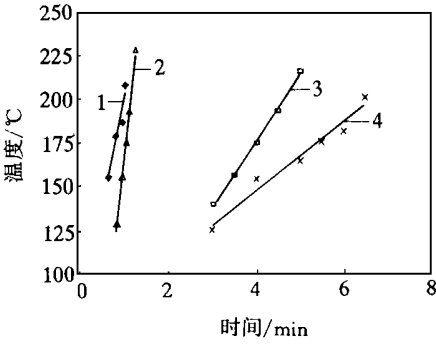


图3 补强剂不同时胶粒的温升特性

1—NR 黑胶粒; 2—SBR 黑胶粒; 3—NR 白胶粒; 4—SBR 白胶粒

密度相对比 SBR 硫化胶高, 交联网络中极性成分增多, 在微波作用下易于极化生热。更重要的原因是炭黑和白炭黑对 SBR 的补强作用较大, SBR 分子链段被炭黑或白炭黑强烈吸附, 因而温升速度慢。由图 3 还可以看出, 无论是 NR 还是 SBR, 填充炭黑的硫化胶温升速度比填充白炭黑的硫化胶快得多, 这显然是由于炭黑和白炭黑的极性不同所致。炭黑的微晶结构属于石墨晶类型, 在一个层面上, 每个碳原子都是以 sp^3 杂化轨道与相邻的碳原子形成 3 个 σ 键, 6 个碳原子在同一个平面上形成一个正六角形。在同一平面的碳原子各剩下一个 P 轨道电子, P 电子互相重叠, 形成一个无限的二维离域 π 体系^[5]。正是由于这个离域 π 体系的作用使炭黑在微波场中易于极化, 生热较快。而白炭黑分子呈无定型的硅氧网络结构, 分子中的硅原子结合 4 个氧原子, 每个氧原子结合 2 个硅原子, 正好达到饱和^[5], 没有多余的自由电子, 也就不存在 P 电子离域体系, 故生热较慢。因此, 炭黑补强的硫化胶温升速度要比白炭黑补强的硫化胶快 5~6 倍。

图 2 和 3 还表明胶粒粒径对脱硫温度的影响也很明显。相同的胶料粒径越大, 温升越快。这是因为粒径越大, 散热速度也越慢, 同时胶粒温度越高, 吸收微波的能力越强, 使得温升更快。微波场中的介质温度越高, 分子热运动的无规性越强, 运动速度越大, 要达到与微波场的有规振荡同步也越困难, 所受阻力就越大, 因而生热高。但粒径不可过大, 否则胶粒内部温度过高, 将造成物料碳化甚至引起物料燃烧, 因此在实际应用中需要严格掌握脱硫温度。温度过

低, 能量小于 C—S 或 S—S 键各自的键能, 则不会发生脱硫作用; 温度过高, 能量大于 C—C 键能, C—C 键就会断裂, 宏观上使脱硫胶变软发粘或硬化, 对于炭黑填充量较大的硫化胶, 还可能产生燃烧, 影响操作的安全性。因此掌握不同的胶种、粒径及补强剂的脱硫时间与脱硫温度之间的关系, 是选择合适的脱硫条件的关键。

2.3 脱硫胶物理性能与脱硫时间的关系

在确定了固定频率和功率的微波装置后, 脱硫温度是影响脱硫胶物理性能的首要因素, 只有在合适的温度下脱硫, 才能获得最好的性能。由于时间与温度的对应关系, 试验中将脱硫时间作为考察的控制因素。图 4~9 分别给出了 40 目胶粉、60 目胶粉、NR 黑胶粒、NR 白胶粒、SBR 黑胶粒和 SBR 白胶粒的强伸性能与脱硫时间的关系。

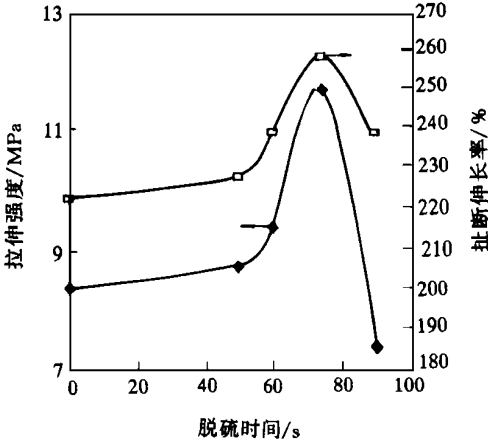


图4 40 目胶粉的强伸性能与脱硫时间的关系

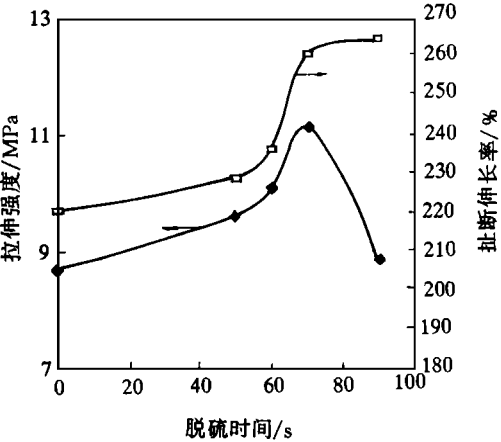


图5 60 目胶粉的强伸性能与脱硫时间的关系

从图中可以看出, 随着脱硫时间的延长, 强伸性能曲线出现峰值, 即存在一个最佳脱硫时

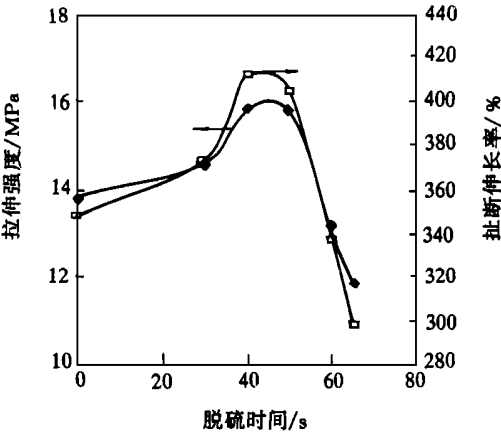


图 6 NR 黑胶粒的强伸性能与脱硫时间的关系

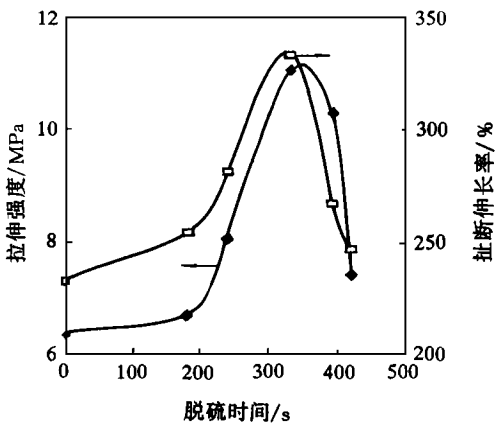


图 9 SBR 白胶粒的强伸性能与脱硫时间的关系

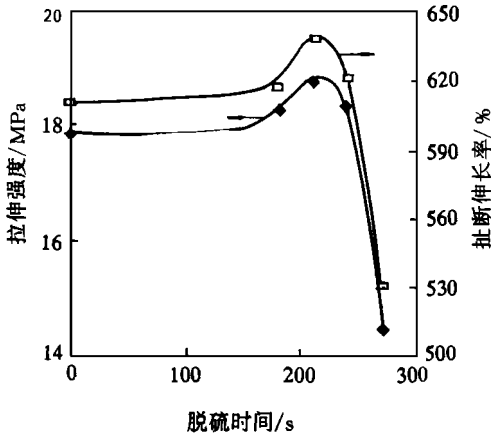


图 7 NR 白胶粒的强伸性能与脱硫时间的关系

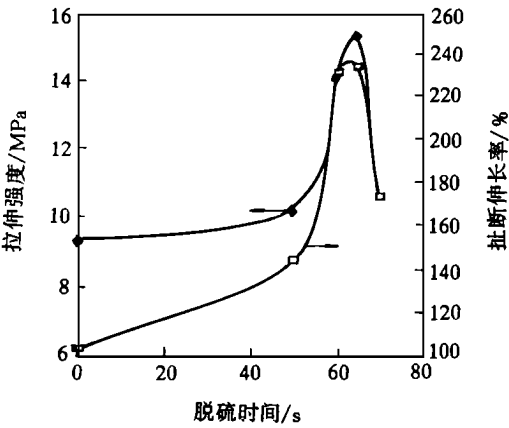


图 8 SBR 黑胶粒的强伸性能与脱硫时间的关系

间, 达到这个时间, 强伸性能最高, 脱硫效果最好。根据图 4~9 的结果, 综合考虑拉伸强度和扯断伸长率, 选定各胶粒的最佳脱硫时间与对应温度分别为: 40 目胶粉: 75 s, 166℃; 60 目胶粉: 70 s, 162℃; NR 黑胶粒: 40 s, 156℃; NR 白胶粒: 210 s, 155℃; SBR 黑胶粒: 65 s, 176℃; SBR 白胶粒: 330 s, 175℃。

由图 4~9 可以看出, 在最佳脱硫时间附近的一定范围内, 强伸性能变化不大。但这个时间范围比较小, 而且微波作用结束后, 随即降温, 并不能达到最佳脱硫效果。于是采取了微波脱硫后随即红外保温的措施, 使物料在最佳脱硫温度下保温一段时间, 以加大 S—S 或 C—S 键的破坏程度, 提高脱硫效果。图 10 和 11 分别给出了 60 目胶粉和 NR 黑胶粒的强伸性能与红外保温时间的关系。

由图可以看出, 红外保温有利于脱硫胶性能的提高。60 目胶粉的红外保温时间最好为 2 min, NR 黑胶粒为 1 min。重复试验证明, 如果微波加热时间长, 则保温时间应相应缩短; 而微波加热时间短, 则应延长保温时间, 但超过 4 min 后强伸性能急剧下降。

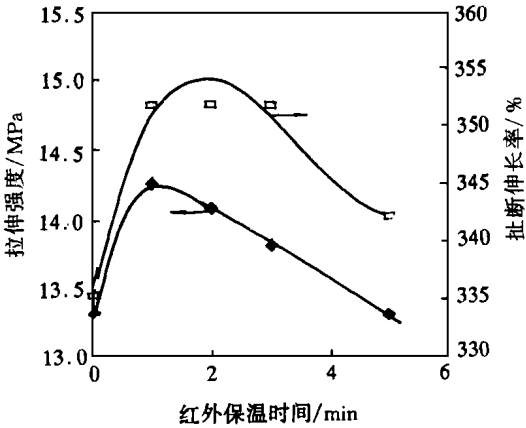


图 10 60 目胶粉的强伸性能与保温时间的关系

2.4 脱硫胶平衡溶胀率的测定

脱硫胶溶胀特性可以直观地反映其交联网络的破坏程度, 因而以溶胀曲线和平衡溶胀率来评价脱硫效果是目前较为实用的方法。由于

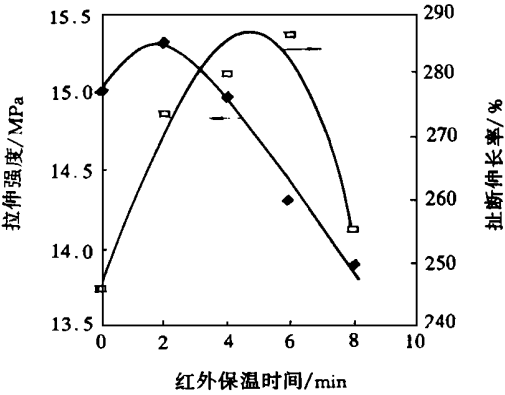


图 11 NR 黑胶粒的强伸性能与保温时间的关系

微波脱硫不可能有效地把交联网络结构全部破坏,加之炭黑和白炭黑补强作用的保留,使胶料很难溶解,而只能进行有限溶胀。脱硫对交联网络的破坏越严重,平衡溶胀率越大。各种胶粉和胶粒的溶胀曲线及平衡溶胀率如图 12 ~ 14 和表 2 所示。

从图 12 ~ 14 和表 2 可以看出,脱硫胶的溶胀程度较大,最大溶胀率也大,这就进一步说明了脱硫的效果。而且,脱硫胶与未脱硫胶平衡溶胀率的差值也可以表明脱硫效果的好坏,即粒径大的物料优于粒径小的物料, NR 优于 SBR, 白炭黑补强胶优于炭黑补强胶。

至于白炭黑补强胶的脱硫效果优于炭黑补强胶,可能是因为白炭黑补强胶的脱硫时间长,温升速度慢,脱硫均匀;同时试验中多次发现炭黑补强胶在脱硫后,器皿底部有许多炭黑粉末,据此推测炭黑补强胶的脱硫过程如图 15 所示。

炭黑吸收微波的能力特别强,温升很快,而

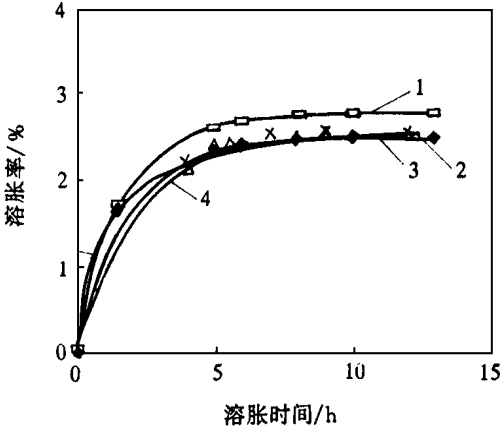


图 12 不同胶粉的溶胀曲线

1—60 目胶粉脱硫; 2—60 目胶粉未脱硫; 3—80 目胶粉未脱硫; 4—80 目胶粉脱硫

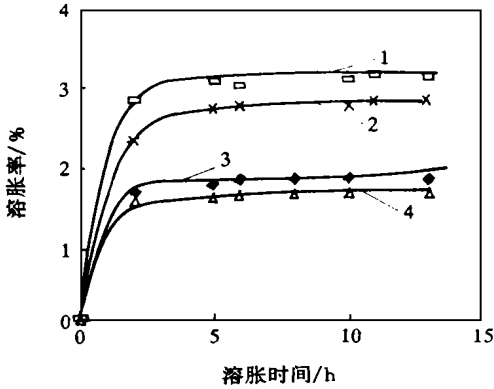


图 13 不同胶粒的溶胀曲线

1—NR 黑胶粒脱硫; 2—SBR 黑胶粒脱硫; 3—NR 黑胶粒未脱硫; 4—SBR 黑胶粒未脱硫

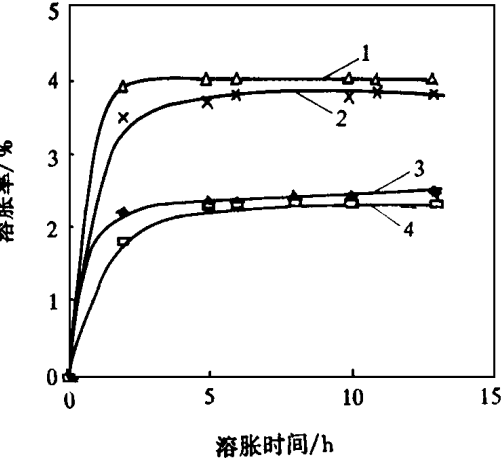


图 14 不同胶粒的溶胀率

1—NR 白胶粒脱硫; 2—SBR 白胶粒脱硫; 3—SBR 白胶粒未脱硫; 4—NR 白胶粒未脱硫

表 2 不同胶粒和胶粉的平衡溶胀率 %			
试 样	脱硫前	脱硫后	差值
NR 白胶粒	2.36	4.00	1.64
NR 黑胶粒	1.65	2.91	1.26
SBR 白胶粒	2.68	3.78	1.10
SBR 黑胶粒	1.60	2.28	0.68
60 目胶粉	2.47	2.75	0.28
80 目胶粉	2.44	2.50	0.06

且微波场中的物料温度越高,吸收微波的能力就越强,温升就越快,如此反复作用,导致炭黑聚集体的温度越来越高,从而使结合在表面上的橡胶链首先断裂,炭黑脱离而出。与此同时,交联网络中的其它链段吸收能量的速度相对滞后,结果无法有效地充分脱硫。相对而言,白炭黑的极性不如炭黑高,温升较慢,交联网络能充分均匀地吸收微波能,从而达到较好的再生效果。

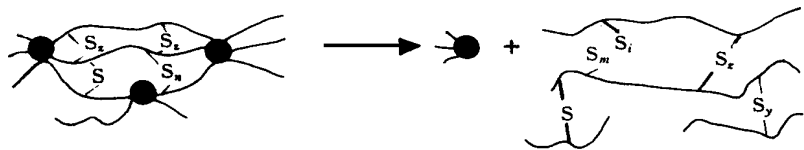


图 15 炭黑补强胶的脱硫过程

果优于细粒子。

3 结论

(1)胶料的脱硫温度与微波作用时间呈线性关系;同时胶粒粒径越大,温升越快;NR 硫化胶的温升速度比 SBR 硫化胶快,炭黑补强胶的温升速度比白炭黑补强胶快。

(2)胎面胶粉和 NR 胶粒的最佳脱硫温度为 155 ~ 165 ℃,而 SBR 胶粒却为 175 ℃。适当的红外保温将加强脱硫效果,有利于强伸性能的提高。

(3)根据脱硫橡胶的溶胀特性,在本试验条件下白炭黑补强胶的脱硫效果优于炭黑补强胶;NR 的脱硫效果优于 SBR;粗粒子的脱硫效

参考文献

1 Walter C W. Method of devulcanization. Rubber Chemistry and Technology, 1994, 3(67): 559 ~ 564

2 Mrx S R Microwave devulcanization of rubber. Elastomerics, 1980, 6(11): 38 ~ 40

3 罗 鹏, 连永祥. 废橡胶再生法的实验研究. 橡胶工业, 1996, 43(12): 773

4 朱敏庄, 林 冬, 曾慰箴. 用微波灶测试橡胶的微波加热特性. 橡胶工业 1986, 33(7): 38

5 杨清芝. 现代橡胶工艺学. 北京: 化学工业出版社, 1997. 59 ~ 61

收稿日期 1998-11-20

Study on Microwave Devulcanization of Non-polar Vulcanizates

Zhao Shugao, Zhang Ping, Chang Yonghua, Liu Xiaohong and Zhai Junxue
(Qingdao Institute of Chemical Technology 266042)

Abstract Based on the transformation law of microwave in non-polar vulcanizates, the relationship of the different rubber and reinforcing agent types and the rubber crumb size to the devulcanization cycle and temperature was investigated and the influence of the said factors on the physical properties and the swelling characteristics of devulcanizates was discussed. The results showed that the temperature rise of rubber crumb with large particle diameter was fast; the temperature rise of NR crumb was faster than that of SBR crumb; and the temperature rise of carbon black-filled rubber crumb was faster than that of silica-filled rubber crumb. The swelling characteristic data showed that in terms of devulcanizing effect, NR crumb was better than SBR crumb, the rubber crumb(1 ~ 3 mm in diameter) was better than rubber powder(40 and 60 mesh), and silica-filled rubber was better than carbon black-filled rubber crumb.

Keywords microwave, devulcanization, non-polar vulcanizate, carbon black