

微波脱硫橡胶的再硫化

张 萍,赵树高,崔 莉
(青岛化工学院 高分子科学与工程学院, 山东 青岛 266042)

摘要: 考察了微波脱硫橡胶的再硫化历程, 并分析了其硫化机理。结果表明, 与普通橡胶的硫化不同, 微波脱硫橡胶的再硫化历程分为脱硫橡胶中的大分子多硫自由基及大分子环状多硫化物的自交联和添加交联剂对大分子的再交联两个阶段。微波脱硫橡胶的再硫化历程显示了另一个突出的特点即焦烧时间很短, 甚至没有焦烧期。

关键词: 橡胶; 微波脱硫; 再硫化
中图分类号: T Q330. 6⁺7 文献标识码: A 文章编号: 1000-890X(2001)08-0458-05

非极性硫化胶的微波脱硫现已实现, 对此已有文献报道^[1~3]。微波脱硫的机理与传统的再生胶脱硫有所不同, 它是在微波能作用下打断硫化时形成的橡胶大分子间的 S—S 键和 C—S 键, 使橡胶材料恢复或部分恢复可塑性, 从而得以再生利用。再生利用时, 微波脱硫橡胶还需要再硫化, 以恢复其大分子网状结构。实际上, 可以用可硫化性衡量硫化橡胶的脱硫效果, 而且微波脱硫橡胶的性能也是根据试样再硫化后的物理性能进行评价的。因此有必要对微波脱硫橡胶的再硫化历程和机理进行深入研究。本研究在文献[3]的基础上, 考察了微波脱硫橡胶的再硫化历程, 并根据硫化仪和 DSC 测定结果分析了其再硫化机理, 为微波脱硫橡胶再硫化技术的开发提供了有益的启示。

1 实验

1.1 主要原材料

NR, 1[#]烟胶片, 海南农垦橡胶厂产品; SBR, 牌号 SBR1502, 中国石油吉林化工公司产品; 炭黑 N339, 山东青岛振亚集团公司产品; 白炭黑, 牌号 Zeosil 175, 罗地亚(青岛)白炭黑有限公司产品。

基金项目: 山东省自然科学基金资助项目(Y95F2093)
作者简介: 张萍(1954-), 女, 山东单县人, 青岛化工学院副教授, 从事高分子材料与工程领域的教学与科研工作。

1.2 基本配方

基本配方见表 1。

1.3 试样制备

硫化胶: 用 NR 和 SBR 制成炭黑(N339)和白炭黑混炼胶, 测定硫化曲线, 硫化(硫化条件为 143 ℃× t₉₀)后加工成平均粒径为 1~3 mm 的胶粒供微波脱硫使用。

再硫化试样: 脱硫橡胶胶粒添加硫化助剂制成混炼胶试样, 供再硫化试验使用。再硫化体系见表 2。

表 1 硫化橡胶配方 份				
组 分	NR/ 炭黑	NR/ 白 炭黑	SBR/ 炭黑	SBR/ 白 炭黑
NR	100	100	0	0
SBR	0	0	100	100
炭黑	50	0	50	0
白炭黑	0	50	0	50
氧化锌	5	5	5	5
硬脂酸	3	3	3	3
硫黄	2	2	2	2
促进剂 CZ	1	1	1	1

注: 4 个试样中的其它各种化学助剂种类和用量相同。

表 2 脱硫橡胶的再硫化体系配方 份				
组 分	配 方 编 号			
	A	B	C	D
脱硫橡胶	100	100	100	100
硫黄	0	0. 1	0	0. 1
促进剂 M	0	0	1. 2	1. 2

1.4 微波脱硫

采用频率为 2 450 MHz 的微波装置按文献[3]所述的条件将硫化胶粒脱硫。

1.5 性能测试

采用孟山都 XL-II 型硫化仪(美国孟山都公司产品)测定混炼胶硫化历程, 硫化温度为 143 ℃。采用由 SR-1 型 DSC 仪(北京光学仪器厂产品)测定试样的 DSC 曲线, 试验气氛为氮气, 升温速度为 10 ℃·min⁻¹。其它性能测试均按相应的国家标准进行。

2 结果与讨论

2.1 脱硫橡胶再硫化曲线的分析

分别测定混炼胶及其微波脱硫橡胶混炼胶的硫化曲线, 结果见图 1~6。由图 1~6 可见, 脱硫橡胶的再硫化历程明显不同于普通橡胶, 其突出的特点是硫化速度很快, 焦烧时间很短,

甚至没有焦烧期。

普通橡胶的硫化历程可分为 4 个阶段, 即焦烧阶段、热硫化阶段、平坦硫化阶段和过硫化阶段。由图 1 可见, 在硫化起始阶段, 由于胶料粘度不断降低而使转矩随之减小, 此时的硫化过程处于焦烧阶段。当转矩降至某一最低点后

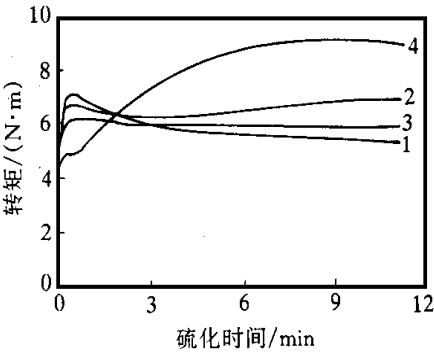


图 3 NR/白炭黑脱硫橡胶的硫化曲线
注同图 2

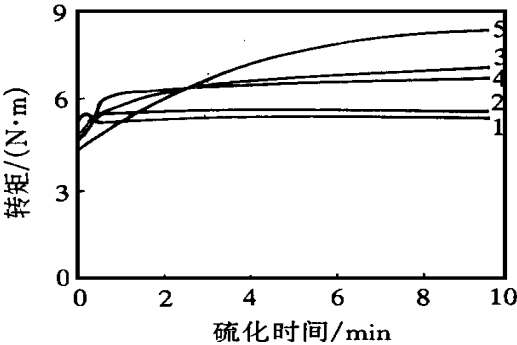


图 4 SBR/炭黑脱硫橡胶的硫化曲线

1—混炼胶; 再硫化脱硫橡胶; 2—配方 A; 3—配方 B; 4—配方 C; 5—配方 D。硫化温度同图 1

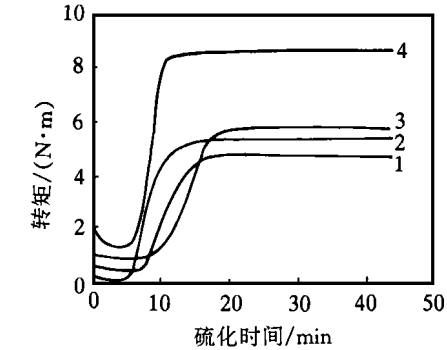


图 1 混炼胶的硫化曲线

1—SBR/炭黑; 2—NR/炭黑; 3—SBR/白炭黑; 4—NR/白炭黑。硫化温度: 143 ℃

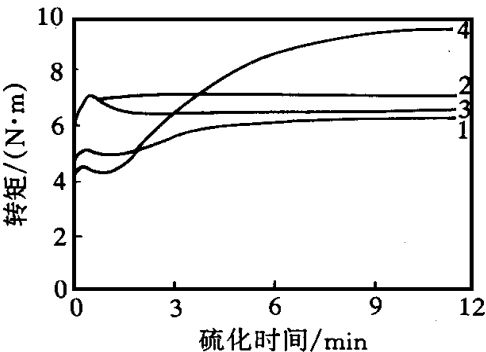


图 2 NR/炭黑脱硫橡胶的硫化曲线

再硫化配方: 1—配方 A; 2—配方 B; 3—配方 C; 4—配方 D。硫化温度同图 1

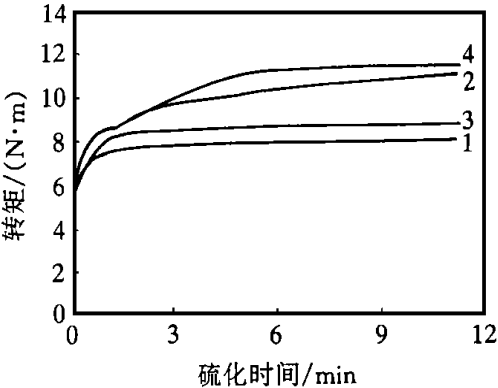


图 5 SBR/白炭黑脱硫橡胶的硫化曲线
注同图 2

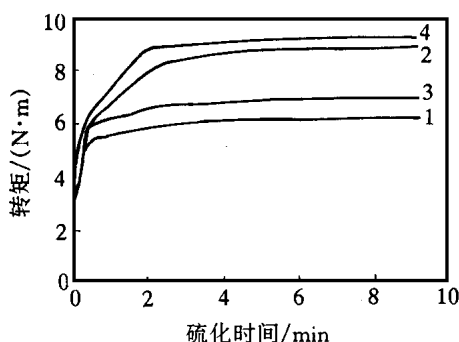


图6 NR/白炭黑脱硫橡胶的硫化曲线

再硫化配方同图5, 硫化温度: 170 °C

又逐渐升高, 表明硫化过程进入热硫化阶段。图2~5与图1比较可以发现, 各种微波脱硫试样再硫化时, 转矩值一开始就呈上升趋势, 而并没有出现硫化焦烧期。

出现这一现象的原因, 一方面在于微波脱硫不足以赋予试样足够的热可塑性; 另一方面, 由于采用普通硫黄硫化体系的硫化胶中存在大量的多硫键, 在微波脱硫过程中这些多硫键由于键能较低首先发生断裂^[1], 形成反应活性较高的多硫化物, 这些多硫化物在再硫化温度下易于首先发生交联。图7示出了硫化胶的微波脱硫反应。

由图7可见, 由于存在三电子共振效应^[4], 大分子链断裂形成的大分子多硫自由基相对稳定, 同时相邻的多硫自由基也会形成大分子环状多硫化物^[4]。由于这两种多硫化物再硫化时易首先发生交联, 致使硫化曲线中的转矩一开始即表现为急剧上升。而配方B胶样在转矩上升后, 随着硫化时间的延长又第2次呈缓慢上升的趋势, 这是添加的硫黄发挥正常交联作用的结果; 仅配方C胶样没有出现明显的第2次转矩上升, 只表现为第1次转矩上升较配方A样品稍高, 说明脱硫胶中残存的游离硫或大分子多硫化物不可能在促进剂M的作用下发生正常的交联作用; 而配方D胶样出现了明显的两次转矩上升, 其中第2次转矩上升尤为显著。这是由于脱硫橡胶中的大分子多硫自由基在再硫化过程一开始就发生了交联, 硫化曲线显示为第1次转矩上升, 随着硫化时间的延长, 配方D胶样发挥正常交联作用致使转矩第

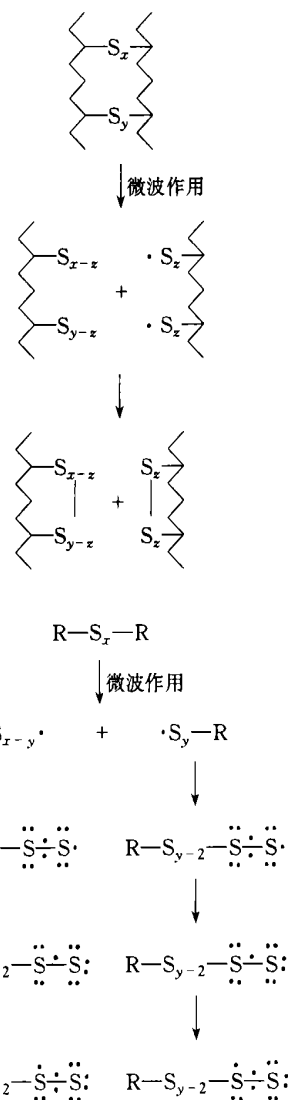


图7 微波脱硫反应式示意

2次上升。

根据图5和6中配方D胶样的硫化曲线得出, 143和170 °C的 t_{90} 分别为6.04和2.10 min, 第1阶段的硫化开始时间分别为0.66和0.42 min, 第2阶段的硫化开始时间分别为5.38和1.68 min, 由此计算出2个阶段的硫化活化能分别为25.66和66.00 kJ·mol⁻¹。计算结果说明, 微波脱硫的再硫化为2个不同的反应阶段, 第1阶段的活化能较低, 再硫化在较低的温度下或较短的时间内即可进行; 第2阶段的活化能较高, 则再硫化需要在较高的温度下或较长的时间条件下才能完成。

2.2 脱硫橡胶再硫化的 DSC 曲线分析

以 SBR/白炭黑胶料为例,分析脱硫橡胶再硫化的 DSC 曲线,结果见图 8(a)。由图 8(a)可以看出,曲线 1 在 100 °C 开始出现一个较为平缓的放热峰,这与图 5 和 6 中曲线 1 描述的转矩上升现象是一致的;曲线 2 无明显放热峰出现,说明无交联反应发生;曲线 3 表明胶料有 2 次明显的放热峰,第 1 次与曲线 1 对应,在 100 °C 左右开始放热,而第 2 次放热则在 130 °C 左右,放热峰温为 160 °C,且放热量大,峰形明显,与图 2~6 中曲线 4 描述的现象相对应。

将 SBR/白炭黑胶料配方中硫黄用量增加到 15 份,制成脱硫胶试样,其脱硫前后的 DSC

曲线见图 8(b)。由于硫化胶中硫黄用量增大,脱硫橡胶中多硫化物浓度随之增大,使再硫化过程中的热效应增大,从而使第 1 个放热峰更为明显。从图 8(b)可见,脱硫橡胶在 100 °C 左右发生第 1 次放热,并且热效应较大,峰形呈明显的平台状,从而进一步证明了第 1 阶段大分子多硫化物交联反应的存在。此外,曲线 1 和 2 均出现第 2 个放热峰,但峰温后移至 230 °C 左右,产生这种现象可能是由于硫黄用量过多,当试样在 DSC 仪中再次升温时,一方面试样中的残存硫黄将发生再硫化,另一方面硫化胶中多硫键也有可能发生后硫化,导致多硫键变短,交联密度增大。

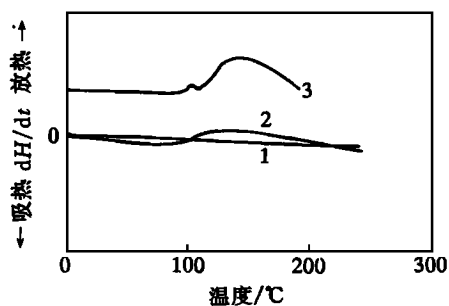
3 结论

微波脱硫橡胶的再硫化过程是由 2 个阶段构成的,这与超声波脱硫橡胶的再硫化过程^[5]相似,即脱硫胶中的大分子多硫自由基及大分子环状多硫化物的再交联和添加的硫黄及促进剂对大分子的再交联。微波脱硫橡胶再硫化的另一突出特点是焦烧时间短,硫化速度快。因此,在设计脱硫橡胶的再硫化体系和制定硫化条件时应予充分注意。

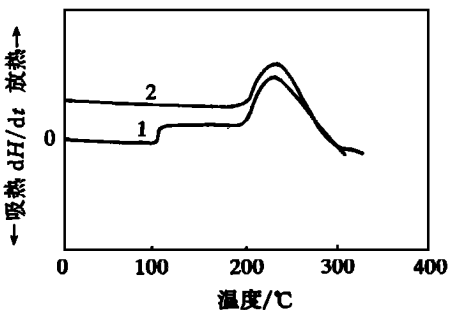
参考文献:

- [1] M x S R. Microwave devulcanization of rubber[J]. *Elastomerics*, 1980, 6(11): 38-40.
- [2] 罗 鹏, 连永祥. 废橡胶微波再生法的实验研究[J]. *橡胶工业*, 1996, 43(12): 773.
- [3] 赵树高 张 萍, 常永花, 等. 非极性硫化橡胶微波脱硫的研究[J]. *橡胶工业*, 1999, 46(5): 292.
- [4] 库兹明斯基 AC, 卡冯 C M, 基尔皮乔夫 B II. 弹性体制造、加工和应用的物理化学基础[M]. 张隐西, 陈跃庭, 陈根度译. 北京: 化学工业出版社, 1983. 173, 220.
- [5] Levin V Y, Kim S H, Isayen A I. 超声波脱硫 SBR 的硫化[J]. 王淑丽译. *橡胶参考资料*, 1998, 28(3): 10.

收稿日期: 2001-02-05



(a) 配方改变前



(b) 配方改变后

图 8 SBR/白炭黑胶料的 DSC 曲线

1—脱硫橡胶; 2—未脱硫橡胶; 3—再硫化配方 D 胶料

Revulcanization of microwave devulcanized rubber

ZHANG Ping, ZHAO Shu-gao, CUI Li

(Qingdao University of Chemical Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract: The revulcanization process and mechanism of microwave devulcanized rubber were investigated. The results showed that in contrast to the conventional vulcanization, the revulcanization process of microwave devulcanized rubber were divided into two phases, i. e. the self-crosslinking of the

macromolecular polysulfide radicals and the macromolecular cyclic polysulfides in devulcanized rubber and the recrosslinking of the macromolecules with the added crosslinking agent. In addition, the revulcanization process of microwave devulcanized rubber featured very short or even no scorch time.

Keywords: rubber; microwave devulcanization; revulcanization

溶液法茂金属 EPDM 的牌号和性能
中图分类号: TQ333.4 文献标识码: B
杜邦-道弹性体公司采用道化学公司的 In-site 限定几何构型催化剂技术(CGCT)建成溶

液法茂金属乙丙橡胶(mEPDM)生产装置,共推出 13 个 mEPDM 牌号,其商品名为 Nordel® IP,各个牌号 mEPDM 的性能和用途见表 1。
从表1可知,13个牌号 mEPDM 的门尼粘

表 1 杜邦-道弹性体公司 Nordel® IP 茂金属 EPDM 的性能和用途

项 目	3430	3445	3660	3725P	3720	3745P	4520	4570	4640	4725P	4770R	5560	5750R
ML(1+4)125℃	30	45	60	25	20	45	20	70	40	25	70	60	50
乙烯质量分数	0.50	0.40	0.60	0.70	0.70	0.70	0.50	0.50	0.55	0.25	0.70	0.50	0.69
丙烯质量分数	0.495	0.595	0.382	0.275	0.295	0.295	0.450	0.450	0.400	0.700	0.250	0.410	0.220
ENB 质量分数	0.005	0.005	0.018	0.025	0.005	0.005	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.09	0.09
t ₂ /min	1.9	2.18	1.7	1.9	2.05	1.62	2.35	1.58	1.68	1.83	1.37	1.55	1.42
t ₉₀ /min	17.47	18.13	16.02	18.2	18.53	17.18	20.03	16.35	16.53	17.3	14.95	17.9	16.5
100%定伸应力/ MPa	1.24	1.47	2.16	5.01	3.70	3.54	2.56	3.47	3.18	4.88	4.52	4.32	5.54
200%定伸应力/ MPa	1.99	2.99	6.48	10.76	6.99	7.33	7.51	10.3	9.26	12.11	12.91	12.77	14.79
拉伸强度/MPa	7.79	11.81	18.03	19.39	14.28	16.30	15.91	16.87	17.61	19.59	19.97	18.40	19.85
扯断伸长率/%	686	570	407	357	494	514	336	281	305	296	267	246	249
撕裂强度/ (kN·m ⁻¹)	30.7	33.5	35.2	47.8	45.0	52.6	27.7	33.2	31.1	41.2	38.8	32.3	39.7
邵尔 A 型硬度/度	56	57	61	84	79	77	58	64	64	79	78	66	78
用途	塑料 贴面	塑料 贴面	屋面 顶板	电缆 电线	塑料、改 性、电缆	塑料 改性	模制品	通用	通用	模制品	通用	挤塑品 海绵	挤塑品 模制品

度[ML(1+4)125℃]范围为 20~70, 乙烯质量分数范围为 0.40~0.70, ENB 质量分数为 0.005~0.09。mEPDM 为无色透明体,说明其累积热和金属离子残余物含量均很小。mEPDM 的加工性能、硫化特性和物理性能与传统 EPDM 类似,但具有以下优势:

在压延成型中,压出片材外形美观;在挤出成型中,挤出速度快;在模压成型中,流动性与强度的平衡性良好。

(1)混炼。配料在密炼时一致性非常好,但混炼半结晶颗粒时需要增料 8%~10%以便在相同的混炼时间内得到相同的混炼品质。

(2)开炼及压延。非结晶性牌号特别适用于压延工艺,可使较韧或较干的配料获得明显的改善;粘度较高的牌号可降低较软或较粘配料的粘辊性,提高胶料的强度及改善后段的工

艺性。由于 mEPDM 的相对分子质量分布可特殊设计,故其压延片光滑。

(3)挤出。由于 mEPDM 相对分子质量分布可特殊设计,因此有极佳的表面光滑度和口型稳定性,在胶管和异型品挤出配方中应用 mEPDM,具有流动性较好,制品表面较光滑、光亮,针孔较少(偶尔口型膨胀会稍大)的优点。

(4)模压成型。除 3430 和 3745 外, mEPDM 注射成型及模压成型制品的表面相当优异;粘度低的牌号(4520, 4640 和 4725P)充模时间较短且尺寸稳定性好(在高填充的配方中不如低模压填充配方表现明显);半结晶性的 4725P 及 5750R 流动性极佳,硫化速度快且物性好,特别适于硫化周期短的硫黄硫化制品。

[中国石油吉林石化公司研究院
《弹性体》编辑部 韩秀山供稿]