

利用超临界二氧化碳流体制备丁基再生胶的研究

史金炜, 江 宽, 任冬云, 丁林林, 卢希尧, 张立群*

(北京化工大学 先进弹性体材料研究中心, 北京 100029)

摘要:利用超临界二氧化碳流体对硫黄硫化丁基橡胶(IIR)进行脱硫制备丁基再生胶(RIIR),分别利用硫黄和树脂硫化体系对 RIIR/IIR 并用胶进行再硫化,并对其性能进行研究。结果表明:当脱硫反应条件为反应温度 180 ℃、压力 14.1 MPa、时间 120 min、脱硫剂 DD 用量占 IIR 硫化胶的 8%时,RIIR 中溶胶组分质量分数为 0.985。采用硫黄和树脂硫化 RIIR/IIR 并用胶,随着 RIIR 用量的增大,并用胶的转矩减小,焦烧时间和硫化时间延长;纯 RIIR 不能被硫黄硫化,但能被树脂硫化;并用胶的气体阻隔性能和热稳定性不受影响;树脂硫化并用胶的物理性能比硫黄硫化并用胶好。

关键词:丁基再生胶;二氧化碳流体;物理性能;热稳定性;气体阻隔性能

中图分类号:TQ333.6;TQ335 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2014)01-0012-06

我国是橡胶第一大消耗国,橡胶进口量很大,天然橡胶(NR)自给率低于 25%,而且其增产受到地域气候的严重制约;合成橡胶自给率约 60%,由于其依赖于石油资源,发展受到限制。另一方面,中国成为世界最大的废橡胶产生国,至少有 30%以上的废旧橡胶制品被当作垃圾焚烧或填埋,其后果是污染环境、占用土地、浪费资源。

目前我国已形成了以再生胶为主,适度发展胶粉,加快以大型轮胎企业为主力发展翻新轮胎的废旧橡胶综合利用格局^[1]。再生胶作为继 NR、合成橡胶后的第三大橡胶资源,高品质再生胶的生产有利于解决我国橡胶资源匮乏等问题。橡胶再生就是利用物理再生^[2-4]、化学再生^[5-7]或者生物再生^[8-9]等方法,打开硫化胶的三维交联网络,形成准线形化、可加工的再生胶过程^[10]。一般要求再生胶的溶胶含量和相对分子质量要尽可能高,而门尼粘度要适中以利于再加工。

M. Kojima 等^[11-12]已经证明了超临界二氧化碳流体能使硫黄硫化的 NR 脱硫再生。超临界二氧化碳流体集气体、液体的优点于一身,具有粘度小、扩散能力、溶解性和导热性能优异的特点^[13-14]。超临界二氧化碳流体法就是利用超临界

二氧化碳优异的传质、溶胀、渗透性能,将脱硫剂带入并均匀分散在交联网络之间,在热的作用下脱硫剂断开交联键,破坏三维交联网络,形成准线形化溶胶,达到再生的目的^[15-16]。

本工作采用超临界二氧化碳流体使硫黄硫化的丁基橡胶(IIR)脱硫再生制备丁基再生胶(RIIR),分别利用硫黄和树脂硫化体系对 RIIR/IIR 并用胶进行硫化,并对其加工性能和物理性能等进行研究。

1 实验

1.1 主要原材料

IIR,牌号为 301(不饱和度 1.6%),德国朗盛公司产品;脱硫剂 DD(二苯基二硫),美国 Acros Organics 公司产品;固体二氧化碳(食品级),北京绿氧天罡有限公司产品。

1.2 基本配方

1.2.1 IIR 硫化胶

IIR 100,氧化锌 3,硬脂酸 1,硫黄 1.75,促进剂 TMTD 1。

1.2.2 硫黄硫化 RIIR/IIR 硫化胶

RIIR/IIR 100(变并用比),氧化锌 3,硬脂酸 1,硫黄 1.75,促进剂 TMTD 1。

1.2.3 树脂硫化 RIIR/IIR 硫化胶

RIIR/IIR 100(变并用比),硬脂酸 1,PF

作者简介:史金炜(1987—),男,山东潍坊人,北京化工大学在读博士研究生,主要从事废旧橡胶再生循环利用的研究。

* 通信联系人

树脂 8,氯化锡 1。

1.3 主要设备和仪器

GSH(2)型高压反应釜(容积 1.8 L,设计压力 25 MPa,工作压力 20 MPa,工作温度 300 ℃),威海行雨化工试验器械有限公司产品;GPC515-2410 System 型凝胶渗透色谱(GPC)仪,美国 Waters 公司产品;LH-2 型硫化仪和 M3810C 门尼粘度计,北京环峰化工机械实验厂产品;热重(TG)分析仪,瑞士 Mettler-Toledo 公司产品;气密仪,实验室自制。

1.4 试样制备

1.4.1 IIR 硫化胶

采用常规步骤按试验配方制备 IIR 混炼胶,胶料在平板硫化机上硫化,硫化条件为 160 ℃/15 MPa× t_{90} 。

1.4.2 RIIR

RIIR 采用超临界二氧化碳流体法制备,先将干冰加入高温高压反应釜,排净釜中的空气后加入一定量的 IIR 硫化胶、干冰和脱硫剂 DD,迅速合釜,升温至设定温度和压力后保温一定时间。反应结束后待反应釜自然冷却至常温后缓慢释放出釜中的二氧化碳,反应产物为 RIIR。

1.4.3 RIIR/IIR 硫化胶

采用常规步骤按试验配方制备 RIIR/IIR 混炼胶,胶料在平板硫化机上进行硫化,硫黄硫化体系硫化胶的硫化条件为 160 ℃× t_{90} ,树脂硫化体系硫化胶的硫化条件为 180 ℃× t_{90} 。

1.5 测试分析

1.5.1 RIIR 结构参数

在室温下,将质量为 m_1 的脱硫溶胶和凝胶混合物加入装有环己烷溶剂的索氏抽提器中,抽提 96 h,结束后分离溶胶和凝胶组分。将溶胶在室温下真空干燥至恒质量(m_2),溶胶质量分数为 m_2/m_1 。

溶胶和生胶、混炼胶的相对分子质量采用 GPC 仪进行测试,流动相为四氢呋喃,温度为 35 ℃,以聚苯乙烯为标样。

1.5.2 硫化特性

胶料的硫化曲线采用硫化仪进行测定。再生胶和混炼胶的门尼粘度采用门尼粘度计进行测试,温度 100 ℃,预热时间 1 min,测试时间 4 min。

1.5.3 物理性能

硫化胶的邵尔 A 型硬度按 GB/T 531—2008《橡胶袖珍硬度计压入硬度试验方法》进行测定;拉伸性能按 GB/T 528—2009《硫化橡胶或热塑性橡胶 拉伸应力应变性能的测定》进行测定;撕裂强度按 GB/T 529—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶 撕裂强度的测定(裤形、直角形和新月形试样)》进行测试,直角形试样。

1.5.4 热空气老化性能

硫化胶按规定裁剪成哑铃形后,置于 100 ℃ 的烘箱中老化 72 h 后测试物理性能。

1.5.5 TG 分析

硫化胶的 TG 曲线采用 TG 分析仪进行测试,气氛 氮气,温度 30~600 ℃,升温速率 10 ℃·min⁻¹。

1.5.6 气密性

硫化胶的气密性采用恒压法进行测定,试样规格为 $\Phi 8$ cm×1 mm,表面清洁无气泡,测试气体为氮气,氮气透过试样压力为 0.154~0.157 MPa,温度为 40 ℃。

2 结果与讨论

2.1 脱硫效果

当脱硫反应条件为:反应温度 180 ℃,压力 14.1 MPa,时间 120 min,脱硫剂 DD 用量占 IIR 硫化胶的 8%时,RIIR 中溶胶的质量分数为 0.985。IIR 生胶、混炼胶和 RIIR 的门尼粘度和相对分子质量如表 1 所示。

表 1 IIR 生胶、混炼胶和 RIIR 的门尼粘度和相对分子质量

项 目	IIR		RIIR
	生胶	混炼胶	
门尼粘度[ML(1+4)100 ℃]	65		29
重均相对分子质量	140 953	98 734	57 236
数均相对分子质量	457 138	408 805	335 620
分布指数	3.24	4.14	5.86

从表 1 可以看出,IIR 混炼胶的重均相对分子质量比生胶减小了 30%左右,这是由于在胶料混炼过程中被机械剪切的缘故。经过脱硫降解,RIIR 的重均相对分子质量进一步减小,其值为生胶的 40%左右,但相对分子质量分布变宽。

分析认为,在脱硫反应过程中,脱硫剂 DD 不仅与 S—S 键发生反应,使交联键断裂,同时也

与 C—C 主链反应,断开主链,使线形分子链变短,且在反应末期未反应的脱硫剂 DD 与主链反应加剧,因此其相对分子质量减小,相对分子质量分布变宽。此外,由于热降解的影响,RIIR 的相对分子质量减小,但是与生胶相比,RIIR 的门尼粘度大幅下降,有利于再加工,说明再生胶具有良好的加工性能。

2.2 硫黄硫化体系

2.2.1 硫化特性

不同 RIIR/IIR 并用比的并用胶硫化曲线如图 1 所示,硫化参数如表 2 所示。

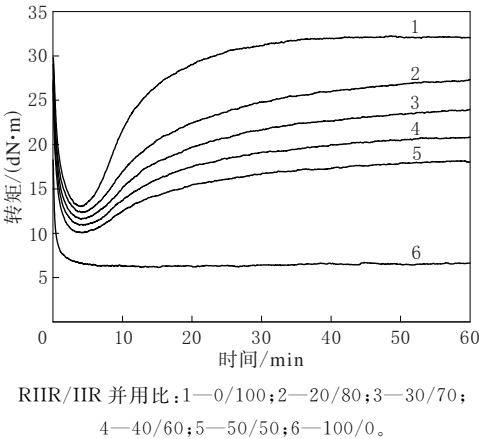


图 1 不同 RIIR/IIR 并用比的并用胶硫化曲线

表 2 不同 RIIR/IIR 并用比的并用胶的
 燃烧时间和硫化时间

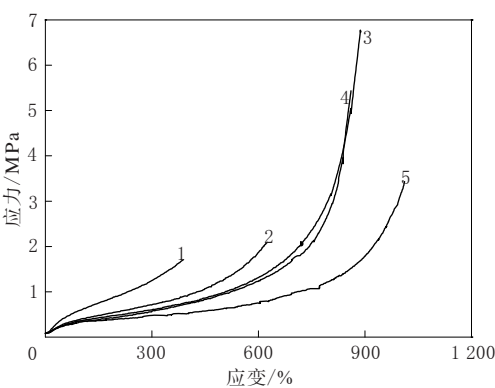
项 目	RIIR/IIR 并用比					min
	0/100	20/80	30/70	40/60	50/50	
t_{10}	6.42	7.01	7.27	7.42	7.02	—
t_{90}	24.62	37.90	40.22	41.57	42.55	—

从图 1 和表 2 可以看出,随着 RIIR 用量的增大,并用胶的最小转矩和最大转矩均减小,最大转矩与最小转矩之差也减小, t_{10} 和 t_{90} 总体延长。纯 RIIR 不能被硫黄硫化,原因是 RIIR 的活性交联点大量减少以及其残留部分脱硫剂。因此,与 IIR 并用的大部分 RIIR 是不能被交联的,其充当着大分子增塑剂的角色。随着大分子增塑剂用量的增大,并用胶的转矩和交联密度减小。

2.2.2 物理性能

不同 RIIR/IIR 并用比的并用胶应力-应变曲线如图 2 所示,其物理性能如表 3 所示。

从图 2 和表 3 可以看出:随着 RIIR 用量的增大,并用胶定伸应力呈减小趋势,拉伸强度先增大



RIIR/IIR 并用比:1—0/100;2—20/80;3—30/70;
4—40/60;5—50/50。

图 2 不同 RIIR/IIR 并用比的并用胶应力-应变曲线

表 3 不同 RIIR/IIR 并用比的并用胶物理性能

项 目	RIIR/IIR 并用比				
	0/100	20/80	30/70	40/60	50/50
邵尔 A 型硬度/度	34	31	29	26	23
100%定伸应力/MPa	0.6	0.4	0.4	0.3	0.4
300%定伸应力/MPa	1.3	0.7	0.6	0.6	0.5
拉伸强度/MPa	1.7	2.1	6.8	5.5	3.4
拉断伸长率/%	402	636	888	866	1 012
拉断永久变形/%	2	4	10	12	14
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	15	13	11	11	9

后减小,拉断伸长率呈增大趋势。分析认为,随着 RIIR 用量的增大,并用胶的交联密度减小,RIIR 起增塑剂的作用,并用胶的拉断伸长率呈增大趋势;胶料合适的交联密度是其存在最大拉伸强度的前提,在一定范围内,随着交联密度的减小,即 RIIR 用量的增大,并用胶的拉伸强度先增大后减小。

2.2.3 气体阻隔性能

IIR 具有独特的气体阻隔性能,被广泛用于轮胎内胎、密封圈等密封材料上。

RIIR/IIR 并用比分别为 0/100,20/80,30/70,40/60 和 50/50 并用胶的透气率分别为 1.268×10^{-17} , 1.450×10^{-17} , 1.100×10^{-17} , 1.047×10^{-17} 和 $1.233 \times 10^{-17} \text{ m}^2 \cdot (\text{Pa} \cdot \text{s})^{-1}$ 。可以看出,随着 RIIR 用量的增大,并用胶的气体阻隔性能并没有发生较大变化,依然保持优异的气体阻隔性能。虽然 RIIR 发生脱硫降解,主链也发生了部分断裂,但是 RIIR 的分子结构与 IIR 依然保持一致,主链异丁烯结构并未因脱硫降解而遭破坏,RIIR 可以与 IIR 在分子水平上相容,这种良好的相容性使其气体阻隔性能不受影响。

2.2.4 热稳定性

不同 RIIR/IIR 并用比的并用胶 TG 曲线如图 3 所示。

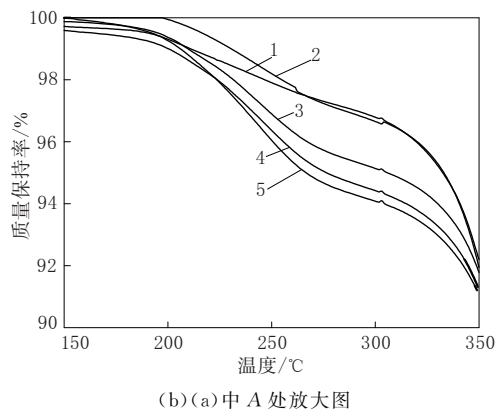
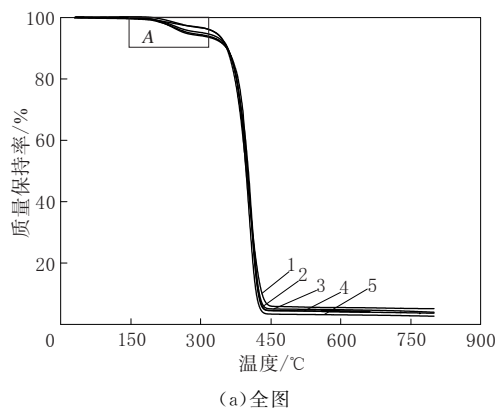


图 3 不同 RIIR/IIR 并用比的并用胶 TG 曲线

从图3可以看出:不同RIIR/IIR并用比的并用胶 TG 曲线基本相似,均在 390 °C 附近出现剧烈降解,这主要是主链裂解所致,与 IIR 本身特征相符;并用胶均在 300 °C 附近出现微弱的质量损失,随着 RIIR 用量的增大,并用胶质量损失率增大。该处的质量损失主要由两个因素造成:①并用胶中交联键的断裂以及类似于未反应硬脂酸等易挥发组分导致的质量部分损失;②随着 RIIR 用量的增大,其中未交联的小分子片段含量也增大,这些未交联的小分子片段由于沸点低,易挥发造成质量损失。而 IIR 和 RIIR 灰分的含量基本一致,这部分主要是氧化锌等不挥发分的残留物。说明 RIIR 用量对并用胶的热稳定性没有影响。

2.3 树脂硫化体系

2.3.1 硫化特性

不同 RIIR/IIR 并用比的并用胶硫化曲线如

图 4 所示,硫化参数如表 4 所示。

从图4和表4可以看出,与硫黄硫化体系不同,纯 RIIR 可以被树脂硫化;随着 RIIR 用量的增大,并用胶的 t_{10} 和 t_{90} 延长,最大扭矩和最小扭矩之差减小。由于 RIIR 中存在部分小分子片段,使得并用胶的粘度增大,扭矩减小。而并用胶的交联密度减小则是最大扭矩和最小扭矩之差减小的原因。

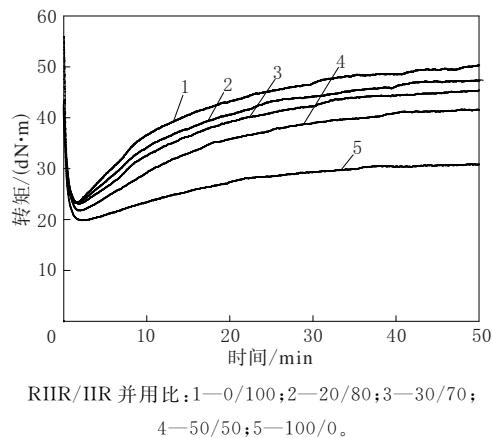


图 4 不同 RIIR/IIR 并用比的并用胶硫化曲线

表 4 不同 RIIR/IIR 并用比的并用胶
焦烧时间和硫化时间

项 目	RIIR/IIR 并用比					min
	0/100	20/80	30/70	50/50	100/0	
t_{10}	2.61	3.25	3.55	4.30	6.02	
t_{90}	20.26	25.02	27.36	30.92	35.50	

2.3.2 物理性能

不同 RIIR/IIR 并用比的并用胶应力-应变曲线如图 5 所示,其物理性能如表 5 所示。

从表5可以看出,随着RIIR用量的增大,

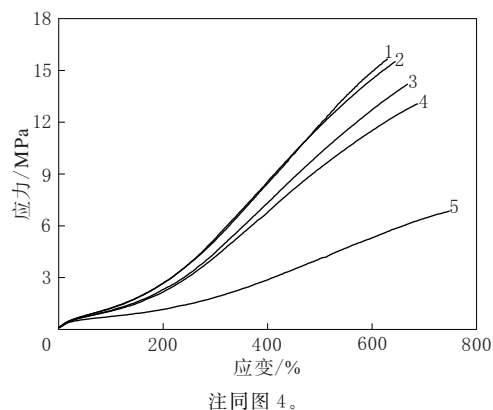


图 5 不同 RIIR/IIR 并用比的并用胶应力-应变曲线

表 5 不同 RIIR/IIR 并用比的并用胶物理性能

项 目	RIIR/IIR 并用比				
	0/100	20/80	30/70	50/50	100/0
邵尔 A 型硬度/度	53	53	52	50	38
100%定伸应力/MPa	1.3	1.2	1.1	1.1	0.7
300%定伸应力/MPa	5.3	5.3	4.3	4.3	1.8
拉伸强度/MPa	16.1	15.6	13.9	13.3	6.8
拉断伸长率/%	636	655	674	696	751
拉断永久变形/%	4	6	8	8	14
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	40	41	41	40	24

RIIR/IIR 并用胶的邵尔 A 型硬度、定伸应力和拉伸强度减小,拉断伸长率和拉断永久变形增大,撕裂强度保持稳定。当 RIIR 用量为 50 份时,并用胶拉伸强度下降幅度低于15%,而撕裂强度几乎保持不变。

采用树脂硫化并用胶的物理性能比硫黄硫化并用胶好。

2.3.3 气体阻隔性能和热稳定性

通过对硫黄硫化体系并用胶气体阻隔性能和热稳定性的研究得出,气体阻隔性能和热稳定性主要取决于 RIIR 的主体链结构,而在脱硫再生过程中,异丁烯链结构并未因脱硫降解而遭破坏,因此无论硫黄还是树脂硫化体系,并用胶性能并无太大差异,此处并未再做具体研究。

2.3.4 热老化性能

不同 RIIR/IIR 并用比的并用胶热空气老化后的物理性能如表 6 所示。

表 6 不同 RIIR/IIR 并用比的并用胶热空气老化后的物理性能

项 目	RIIR/IIR 并用比				
	0/100	20/80	30/70	50/50	100/0
邵尔 A 型硬度/度	60	58	58	58	53
100%定伸应力/MPa	2.0	2.0	1.9	1.7	1.4
300%定伸应力/MPa	9.0	9.1	8.6	7.1	6.1
拉伸强度/MPa	16.8	15.8	14.9	14.0	8.7
拉断伸长率/%	532	508	504	537	562
拉断永久变形/%	10	6	7	9	14

对比表 5 和 6 可以看出,老化后并用胶的邵尔 A 型硬度、定伸应力和拉伸强度增大,拉断伸长率减小。这是由于在热空气老化过程中,树脂交联剂会继续交联,使并用胶的交联密度增大,胶片发硬、变脆。

2.4 超临界二氧化碳流体制备再生胶的优势

超临界二氧化碳流体是一种绿色脱硫技术,

与国内现阶段普遍采用的高温高压动态脱硫工艺相比,具有以下 5 点优势。

(1)低成本、绿色环保。利用干冰作为脱硫反应媒介,具有无毒、阻燃、化学惰性、临界点温和、廉价易得、溶解能力强等优点。此外,二氧化碳来源丰富,原料价格便宜、纯度高,不仅利用了造成“温室效应”的二氧化碳,而且能够对其循环利用,生产过程无废水排出。

(2)节能降耗。超临界二氧化碳流体法脱硫废橡胶,无需经过后续精炼机的处理,大大降低了能耗和烟气污染。

(3)可再生胶种广泛。超临界二氧化碳流体法不仅可以有效再生废轮胎胶粉、乙丙橡胶,也可以高效再生 IIR 等高附加值的橡胶。

(4)可控程度高。通过控制脱硫过程的温度、时间、压力以及脱硫剂用量,可以准确将脱硫程度控制在 10%~100%。

(5)可应用领域广。通过有效地控制脱硫程度,既可得到传统的脱硫程度较低、物理性能较好的再生胶,以一定比例与纯胶并用;也可以得到脱硫程度较高的再生胶甚至是液体橡胶,应用于密封剂、灌注材料和加工助剂等。

3 结论

(1)当脱硫反应条件为反应温度 180℃、压力 14.1 MPa、时间 120 min、脱硫剂 DD 用量占 IIR 硫化胶的 8%时,RIIR 中溶胶质量分数可达 0.985。

(2)采用硫黄硫化 RIIR/IIR 并用胶,随着 RIIR 用量的增大,RIIR/IIR 并用胶的转矩减小,焦烧时间和硫化时间延长,纯 RIIR 不能被硫化;定伸应力呈减小趋势,拉伸强度先增大后减小,拉断伸长率呈增大趋势;并用胶的气体阻隔性能和热稳定性不受影响。

(3)采用树脂硫化 RIIR/IIR 并用胶的物理性能比硫黄硫化好,随着 RIIR 用量的增大,RIIR/IIR 并用胶的转矩减小,焦烧时间和硫化时间延长,纯 RIIR 可被硫化;邵尔 A 型硬度、定伸应力和拉伸强度减小,拉断伸长率和拉断永久变形增大,撕裂强度保持稳定;老化后的邵尔 A 型硬度、定伸应力和拉伸强度增大,拉断伸长率减小。

参考文献:

- [1] 于清溪. 世界废旧轮胎的回收与再利用[J]. 世界橡胶工业, 2010, 37(2-3): 49-54.
- [2] Adhikari B, De D, Maiti S. Reclamation and Recycling of Waste Rubber[J]. Progress in Polymer Science, 2000, 25(7): 909-948.
- [3] Tyler K A, Cerny G L. Method of Reducing Pollution in Microwave Devulcanization Process[P]. USA: USP 4 459 450, 1984-07-10.
- [4] Pelofsky A H, East B N J. Rubber Reclamation Using Ultrasonic Energy[P]. USA: USP 3 725 314, 1973-04-03.
- [5] 赵光贤. 红外和远红外在橡胶工业中的应用[J]. 特种橡胶制品, 2004, 25(2): 41-43.
- [6] Schnecko H. Rubber Recycling[J]. Kautschuk Gummi Kunststoffe, 1994, 47(3): 885.
- [7] Nicholas P P. The Scission of Polysulfidic Cross Links in Scrap Rubber Particles Through Phase Transfer Catalyst[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1981, 55(5): 499-515.
- [8] De D, Adhikari B, Maiti S. Reclaiming of Rubber by a Renewable Resource Material. Part I. Reclaiming of Natural Rubber Vulcanizates[J]. Journal of Polymer Materials, 1997, 14(4): 333-342.
- [9] Fliermans C B. Microbial Processing of Used Rubber[P]. USA: USP 6 479 558 B1, 2002-11-12.
- [10] 赵素合, 覃柳莎, 王雅琴, 等. 一种废旧橡胶的生物脱硫方法[P]. 中国: CN 10289549A, 2008-10-22.
- [11] Kojima M, Masatoshi T. Chemical Recycling of Sulfur-cured NR Using Supercritical CO₂[J]. Green Chemistry, 2004(6): 84-89.
- [12] Kojima M, Ogawa K, Mizushima H. Devulcanization of Sulfur-cured Isoprene Rubber in Supercritical Carbon Dioxide[J]. Rubber Chemistry and Technology, 2003, 76(4): 957-968.
- [13] Kojima M, Tosaka M, Funami E, et al. Phase Behavior of Crosslinked Polyisoprene Rubber and Supercritical Carbon Dioxide[J]. The Journal of Supercritical Fluids, 2005, 35(3): 175-181.
- [14] Kojima M, Kohjiya S, Ikeda Y. Role of Supercritical Carbon Dioxide for Selective Impregnation of Decrosslinking Reagent into Isoprene Rubber Vulcanizate[J]. Polymer, 2005, 46(7): 2016-2019.
- [15] 张立群, 葛佑勇, 李小林, 等. 一种硫化橡胶脱硫解聚再生的方法[P]. 中国: CN 101503525, 2009-08-12.
- [16] 江宽, 史金炜, 张立群, 等. 利用超临界 CO₂ 流体脱硫再生丁基橡胶[J]. 合成橡胶工业, 2012, 35(1): 64-69.

第 17 届中国轮胎技术研讨会论文

Study on Reclaimed IIR Prepared by Supercritical Carbon Dioxide

SHI Jin-wei, JIANG Kuan, REN Dong-yun, DING Lin-lin, LU Xi-yao, ZHANG Li-qun

(Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Reclaimed IIR (RIIR) was prepared from sulfur-cured IIR by using supercritical carbon dioxide. The reclaimed IIR (RIIR)/IIR blends was revulcanized by adopting sulfur and resin vulcanization system respectively, and their properties were investigated. The results showed that, when the temperature was 180 °C, pressure was 14.1 MPa, devulcanization time was 120 min, and mass fraction of diphenyl disulfide in IIR vulcanizate was 8%, the mass fraction of sol component in RIIR could reach 0.985. With the increase of RIIR content, the torque of RIIR/IIR blends vulcanized by sulfur and resin vulcanization system decreased, and the scorch time and vulcanization time extended. The pure RIIR could not be vulcanized by sulfur, but could be vulcanized by resin vulcanization system. The gas barrier property and thermal stability of the blends were not affected by the addition level of RIIR. The physical properties of vulcanization system blends vulcanized by resin were better than those vulcanized by sulfur.

Key words: RIIR; supercritical carbon dioxide; physical property; thermal stability; gas barrier property