

采用转矩流变仪脱硫再生废旧丁基橡胶

吴登杰, 卫艳玲, 许海燕, 吴驰飞

(华东理工大学 上海先进高分子材料重点实验室 教育部超细材料重点实验室, 上海 200237)

摘要:采用转矩流变仪对废旧丁基橡胶(IIR)进行脱硫再生,考察脱硫温度以及助剂品种和用量对废旧 IIR 脱硫产物脱硫程度的影响。结果表明:在 200~320 ℃ 范围内,温度越高,脱硫产物的脱硫程度越高;引发剂 BPO, DCP 和 AIBN 不能提高脱硫产物的脱硫程度;在 200 ℃ 脱硫温度下,配方为废旧 IIR 100, 松香 3, 松焦油 10, 活化剂 420 0.8 时,脱硫产物的脱硫程度较高。

关键词:废旧丁基橡胶;转矩流变仪;脱硫;再生

中图分类号:TQ333.6;X783.3

文献标志码:A

文章编号:1000-890X(2014)04-0227-04

废旧橡胶是可回收、经加工处理后可再利用的资源^[1]。同时,废旧橡胶产品又属于工业有害固体废弃物,开发废旧橡胶的再生资源化利用具有重大的经济效益和环境效益。我国废旧橡胶回收利用的主要途径是生产再生胶,并利用再生胶部分替代生胶生产各种橡胶产品^[2-3]。再生回收橡胶的目的就是设法切断以硫键为主的交联网络,即脱硫^[4]。硫化胶再生方法有油法、水油法、化学法和物理法等,但是每种方法都有局限性,限制了其应用和推广。密炼机脱硫工艺是我国近几年来开发成功的最新脱硫工艺,已经成功应用于废旧丁基橡胶(IIR)内胎胶脱硫生产 IIR 再生胶,具有脱硫时间短、能耗低的特点,将成为未来再生胶行业发展方向之一。

本工作采用转矩流变仪对废旧 IIR 进行脱硫再生,并考察脱硫温度、引发剂品种以及松焦油和活化剂 420 用量对脱硫产物脱硫程度的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

废旧 IIR(汽车轮胎内胎胶),双钱集团股份

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51003029);上海市博士后基金资助项目(11R21412600);国家科技支撑计划项目(2012BAD32B01)

作者简介:吴登杰(1987—),男,浙江岱山人,硕士,主要从事废旧丁基橡胶再生的研究,现任职于上海东升新材料有限公司。

有限公司提供;引发剂 BPO 和 AIBN,上海凌峰化学试剂有限公司产品;引发剂 DCP,中国石油化工股份有限公司上海高桥分公司产品;松焦油,山东淄博橡旺化工有限公司产品;活化剂 420,上海理高化工有限公司产品。

1.2 再生工艺

废旧 IIR 内胎胶洗净剪碎至粒径不超过 1 cm 的颗粒,随后与其他助剂在德国 Haake 公司生产的 Rheometer 2000 型转矩流变仪中进行混炼,加料顺序依次为废旧 IIR、活化剂 420、松香和松焦油。废旧 IIR 的加入量为模腔内体积的 70%。混炼条件为:温度 200~320 ℃,转速 $60 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,混炼时间 $(20 \pm 5) \text{ min}$ (至转矩基本不变)。

1.3 分析与测试

(1)热重(TG)分析。采用德国耐驰公司生产的 SPA409PC 型综合热分析仪对废旧 IIR 进行 TG 分析,考察其在氮气和空气气氛下的热质损情况。

(2)溶胶质量分数(w)的测定。取适量脱硫产物称其质量(记为 m_1),将其浸泡于索氏抽提器中加热抽提 $(16 \pm 0.5) \text{ h}$,最后置于 80 ℃ 烘箱中烘干 24 h 后称其质量(记为 m_2)。 w 计算公式为

$$w = \frac{m_2 - m_1}{m_1}$$

2 结果与讨论

2.1 脱硫温度

图 1 示出了废旧 IIR 在 2 种不同气氛下的 TG 曲线。从图 1 可以看出,在氮气气氛下,从常温到 350 ℃ 附近的范围内,废旧 IIR 质量损失比较小,继续升温后,废旧 IIR 质量开始急剧减小并在 450 ℃ 后趋于稳定。由此推测,温度低于 350 ℃ 时,橡胶分子内的网状结构仅有较小的破坏,而且由于有部分质量损失为小分子助剂高温下汽化逸出引起,因此分子链的断链比较有限;温度超过 350 ℃ 后,橡胶大分子主链已经开始发生大规模断裂,质量急剧减小。

在空气气氛下的 TG 曲线与氮气气氛下类似,但由于在空气中废旧 IIR 与氧接触,使橡胶分子内部的氧化反应更加剧烈,因此表现出断链温度更低、曲线整体左移的现象。最终 TG 残留数据显示,废旧 IIR 中无机金属和杂质质量分数约为 0.1,炭黑质量分数约为 0.3。

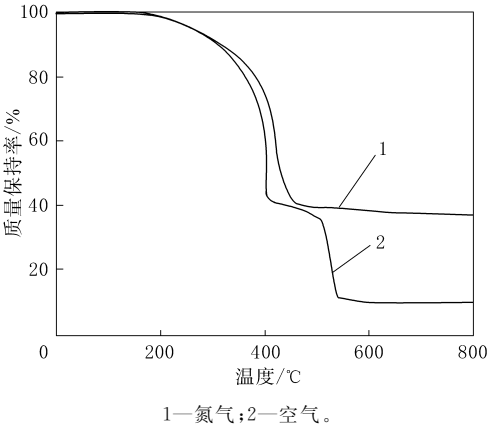


图 1 废旧 IIR 在氮气和空气气氛下的 TG 曲线

橡胶再生的主要步骤就是脱硫^[5],即切断以硫键为主的交联网络。而在橡胶分子的网状结构中,硫键的存在形式大部分为 C—S—C 或者 C—S—S—C 的形式,IIR 分子主链则以 C—C 键为主。其中 S—S, S—C 和 C—C 的键能依次为 213,259 和 347 kJ·mol⁻¹^[6]。从 TG 曲线可知 IIR 分子主链 C—C 键的断裂主要发生在 350 ℃ 以上,为了避免橡胶分子主链的断裂,脱硫温度上限不宜超过 350 ℃。

图 2 示出了脱硫温度对废旧 IIR 在转矩流变仪内最低转矩(M_L)的影响。 M_L 体现了转矩流变

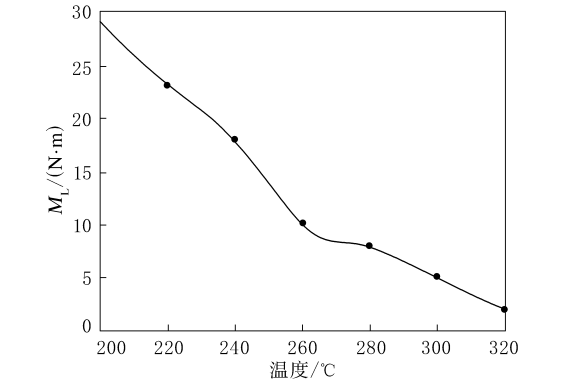


图 2 脱硫温度对废旧 IIR 在转矩流变仪中 M_L 的影响
仪模腔内胶料的平均脱硫情况,能从整体上反映产物脱硫程度的大小^[7], M_L 越小,则脱硫程度越大。

从图 2 可以看出, M_L 随着温度的升高呈降低趋势,可见提高温度对废旧 IIR 的脱硫具有很大的促进作用,即脱硫程度随着脱硫温度的升高而增大。

表 1 示出了脱硫温度对废旧 IIR 脱硫产物溶胶质量分数的影响。

表 1 脱硫温度对废旧 IIR 脱硫产物溶胶质量分数的影响

脱硫温度/℃	溶胶质量分数	脱硫温度/℃	溶胶质量分数
200	0.376	280	0.466
220	0.377	300	0.489
240	0.384	320	0.526
260	0.414		

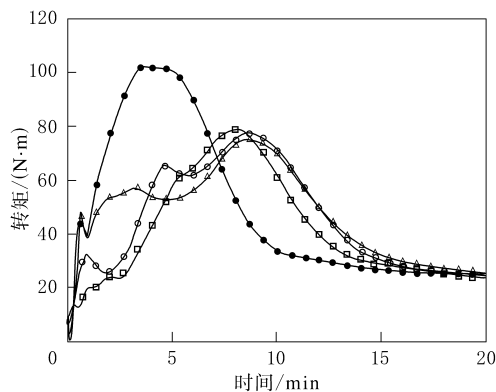
注:未经处理的废旧 IIR 溶胶质量分数为 0.261。

从表 1 可以看出,在 200~240 ℃ 范围内,随着温度的升高,溶胶质量分数的增幅比较小。这可能是因为在此温度范围内,橡胶分子链断裂主要集中在 S—S 键上,而键能稍大的 S—C 键则没有发生断裂,造成溶胶质量分数基本维持在同一个水平。随着温度的进一步升高,溶胶质量分数明显增大,表明温度已经提高到能使 S—C 键开始发生断裂的程度,从而使脱硫程度大幅提高。

2.2 引发剂品种

单纯依靠加热和机械处理很难达到使废旧橡胶再生的目的,可以选择加入一些合适的小分子助剂来促进脱硫。本工作通过试验考察过氧化物类引发剂 BPO 和 DCP 以及偶氮类引发剂 AIBN

对废旧 IIR[基本配方为废旧 IIR 100, 引发剂(变品种) 0.5。]脱硫程度的影响。DCP 除了可以用作自由基聚合的引发剂以外, 还可以用作脱硫反应促进剂^[4]。此外, DCP 和 BPO 具有很强的氧化性, 在一定程度上可以强化对废旧 IIR 的降解作用。图 3 示出了引发剂品种对废旧 IIR 在转矩流变仪中转矩曲线的影响。



脱硫温度为 200 ℃。引发剂: □—BPO; ○—DCP;
△—AIBN; ●—未添加。

图 3 引发剂品种对废旧 IIR 在转矩流变仪中转矩曲线的影响

从图 3 可以看出, 3 种引发剂对再生 IIR 脱硫程度的影响没有很大差别, 均没有对废旧 IIR 的脱硫起到促进作用, 最终脱硫程度差别不大。从图 3 还可以看出, 未添加引发剂的废旧 IIR 在转矩流变仪中达到最高脱硫速率所需时间更短, 而添加引发剂后反而降低了胶料的脱硫速度。

此外, 试验测得未添加引发剂和添加引发剂 BPO, DCP 和 AIBN 的废旧 IIR 脱硫产物的溶胶质量分数分别为 0.376, 0.330, 0.352 和 0.283。由此可见, 添加引发剂后, 废旧 IIR 脱硫产物的溶胶质量分数均有不同程度的下降, 其中添加 AIBN 的废旧 IIR 脱硫产物的溶胶质量分数甚至接近脱硫前的水平。分析认为, DCP 发挥脱硫促进作用可能需要配合其他助剂的使用, 且在不同体系中同时也可以起交联剂的作用, 而 AIBN 在交联方面表现得更加明显, 因此溶胶质量分数也出现了大幅下降。从试验结果看, 采用类似添加剂对于废旧 IIR 的脱硫作用不大。

2.3 软化剂用量

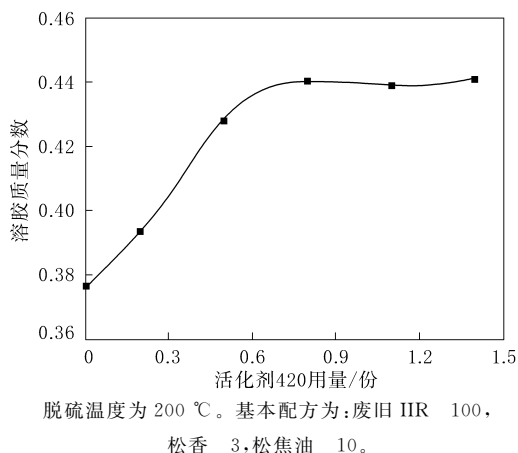
采用密炼机脱硫工艺时通常不需添加任何助

剂, 并且在脱硫过程中依然能表现出高效性和低耗性。而在工业上采用多种脱硫工艺生产再生胶时, 往往需要添加软化剂、活化剂和增粘剂等才能生产出高品质的再生胶^[2]。

软化剂中低沸点物质在脱硫过程中能渗透到橡胶分子中, 受热膨胀后使橡胶分子链之间的作用力减弱, 有助于断链, 同时也增大了分子间的距离, 降低了结构化的可能性。另外, 软化剂中的高沸点物质还能最终保留在胶料中, 起到增粘和增塑的作用^[1]。本工作通过试验考察松焦油用量对废旧 IIR 脱硫产物溶胶质量分数的影响。基本配方为: 废旧 IIR 100, 活化剂 420 0.8, 松香 3, 松焦油 变量。脱硫温度为 200 ℃。试验结果表明, 松焦油用量分别为 5, 10 和 15 份时, 废旧 IIR 脱硫产物溶胶质量分数分别为 0.436, 0.440 和 0.460。由此可见, 松焦油用量为 5 份后, 继续增大其用量, 废旧 IIR 脱硫产物溶胶质量分数变化不大, 表明进一步增大松焦油用量已经很难促进胶料的继续脱硫。综合考虑, 松焦油用量以不超过 10 份为宜。

2.4 活化剂用量

活化剂是脱硫工艺中另一种很重要的助剂, 其主要作用就是大幅缩短脱硫过程, 同时相应减小软化剂用量^[1]。图 4 示出了活化剂 420 用量对



脱硫温度为 200 ℃。基本配方为: 废旧 IIR 100, 松香 3, 松焦油 10。

图 4 活化剂 420 用量对脱硫产物溶胶质量分数的影响

废旧 IIR 脱硫产物溶胶质量分数的影响。从图 4 可以看出, 随着活化剂 420 用量的增大, 脱硫产物溶胶质量分数增大, 当活化剂 420 用量增至 0.8 份后, 继续增大用量, 溶胶质量分数变化不大。综合考虑, 活化剂 420 用量以 0.8 份为

宜,此时废旧 IIR 的脱硫效果较好。

3 结论

(1)废旧 IIR 的脱硫温度不宜超过 350 ℃,在 200~320 ℃ 范围内,温度越高,废旧 IIR 在转矩流变仪中的脱硫效果越好。

(2)引发剂 BPO 和 DCP 对废旧 IIR 在转矩流变仪中的脱硫作用不大,而引发剂 AIBN 则会导致废旧 IIR 进一步发生交联。

(3)添加适量的软化剂和活化剂可以提高废旧 IIR 的脱硫效果。在 200 ℃ 脱硫温度下,配方为废旧 IIR 100,松香 3,松焦油 10,活化剂 420 0.8时,废旧 IIR 在转矩流变仪中的脱硫效果较好。

参考文献:

- [1] 董诚春. 废轮胎回收加工利用[M]. 北京:化学工业出版社, 2008.
- [2] 李东光. 废旧塑料、橡胶回收利用实例[M]. 北京:中国纺织出版社, 2010.
- [3] 梁星宇. 丁基橡胶应用技术[M]. 北京:化学工业出版社, 2004.
- [4] 孟亚男,闫标,丁骋. 轮胎胶应力诱导脱硫及产物结构与性能[J]. 南京工业大学学报, 2010, 3(32):44-48.
- [5] 周彦豪,尚贵才,胡丽萍,等. 废旧硫化胶再生法脱硫机理[J]. 橡胶工业, 2003, 50(8):453-456.
- [6] 张梁,李秋影,吴驰飞. 用 Haake 流变仪再生和硫化的废旧丁基橡胶的性能[J]. 合成橡胶工业, 2010, 33(2):142-144.
- [7] Adhikari B, De D, Maiti S. Reclamation and Recycling of Waste Rubber[J]. Progress in Polymer Science, 2000, 25 (7):909-948.

收稿日期:2013-10-17

Desulfurization and Reclaim of Waste IIR by Torque Rheometer

WU Deng-jie, WEI Yan-ling, XU Hai-yan, WU Chi-fei

(East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: The desulfurization of waste IIR was conducted in torque rheometer, and the effects of processing temperature, the types and addition level of the additives on the desulfurization degree of reclaimed IIR were investigated. The results showed that, the desulfurization degree increased with the increase of processing temperature at 200~320 ℃. Use of additive BPO, DCP and AIBN could not improve the desulfurization degree. When the processing temperature was 200 ℃, the optimized desulfurization formulation was as follows: waste IIR 100, rosin 3, pine tar 10, activating agent 420 0.8.

Key words: waste IIR; torque rheometer; desulfurization; reclaim

一种吸水膨胀丁腈橡胶的制备方法

中图分类号:TQ333.7 文献标志码:D

由武汉工程大学申请的专利(公开号 CN 102863667A, 公开日期 2013-01-09)“一种吸水膨胀丁腈橡胶的制备方法”, 涉及的吸水膨胀丁腈橡胶(NBR)配方为: 改性亲水 NBR 100, 炭黑 20, 白炭黑 10~50, 活性剂 A 1.5, 活性剂 B 5, 防老剂 1, 吸水树脂 40~80, 吸水助剂 4~12, 促进剂 A 2, 促进剂 B 2, 硫化剂 0.5~2.5。其制备方法为: 将改性亲水 NBR 在开炼机上薄通包辊塑炼后, 依次加入活性剂 A、活性剂

B、硫化剂、防老剂、吸水助剂和吸水树脂混炼均匀, 再加入炭黑和白炭黑进行混炼, 最后将促进剂 A 和 B 加到吸水膨胀 NBR 基体中混炼均匀, 打三角包, 薄通, 下片, 静置, 得到混炼好的未硫化吸水膨胀 NBR 备用; 再将未硫化吸水膨胀 NBR 置于压片模具中, 在平板硫化机上硫化(硫化条件为 160 ℃/10 MPa×25 min)制得产品。采用该方法制备吸水膨胀 NBR 时无需加入相容剂, 只需利用改性亲水 NBR 亲水性即可达到使其与吸水组分共混均匀的目的, 从而节约成本。

(本刊编辑部 赵敏)