

再生橡胶制备中氧化程度控制对再生橡胶性能的影响

张小杰¹, 周 睿^{1*}, 董 月¹, 孙 鹏², 辛振祥¹

(1. 青岛科技大学 橡塑材料与工程教育部重点实验室, 山东 青岛 266042; 2. 徐州工业职业技术学院, 江苏省橡胶循环利用研究开发中心, 江苏 徐州 221140)

摘要:通过添加过氧化氢或过碳酸钠考察废胶粉再生过程中氧化程度对再生橡胶性能的影响。结果表明:废胶粉再生配方中添加过氧化氢或过碳酸钠后,再生橡胶的溶胶质量分数增大,门尼粘度下降,强伸性能有所改善;综合考虑再生橡胶的加工性能和强伸性能,过氧化氢用量以0.7份为宜,过碳酸钠用量以1.8份为宜,过碳酸钠的再生效果更好。

关键词:废胶粉;过氧化氢;过碳酸钠;再生橡胶;氧化程度;再生效果

中图分类号:TQ330.38⁺7;X783.3 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2018) --05

我国是汽车大国,汽车保有量和废旧轮胎年产生量都在迅速增长^[1]。充分利用废旧轮胎生产再生橡胶不仅可以缓解环境污染问题,还可以弥补我国橡胶资源不足,是建设资源节约型、环境友好型社会的一项重要措施,一直受到国家相关政策的支持和鼓励^[2-3]。

橡胶的热氧老化是按照自由基链式反应机理进行的,氧气对橡胶热氧老化的引发和加速起至关重要的作用^[4-5]。废轮胎胶粉再生过程实际上是加速老化过程,通过机械化学作用使橡胶分子链降解,氧与橡胶游离基作用,生成过氧基,过氧基从其他橡胶分子链中夺取氢,生成过氧化物和橡胶游离基。过氧化物经过各种过程发生分解,同时切断了橡胶分子链,加剧橡胶网络结构破坏,大大加快了再生速度^[6-9]。

本工作分别添加过氧化氢和过碳酸钠控制废旧胶粉再生氛围中氧气含量,考察再生橡胶制备中氧化程度控制对再生橡胶性能的影响。

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51143008);山东省自然科学基金资助项目(ZR2010EM044);江苏省高校自然科学基金面上项目(16KJB610019)

作者简介:张小杰(1989—),男,山东广饶人,青岛科技大学硕士研究生,主要从事再生橡胶结构与性能的表征及其应用研究。

*通信联系人

1 实验

1.1 主要原材料

废胶粉,粒径范围为0.45~0.63 mm,滨州丰华橡胶粉制造有限公司产品;环保油,中胶橡胶资源再生(青岛)有限公司产品;过氧化氢溶液,质量分数为0.3,天津鼎盛鑫化工有限公司产品;过碳酸钠,分子式为 $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$,纯度为98%,天津政成化学制品有限公司产品;活化剂450,莱芜市红象橡胶科技有限公司产品。

1.2 基本配方

再生配方如表1所示。

表1 再生配方 份

组 分	A1	A2	A3	A4	A5
过氧化氢	0	0.7	2	0	0
过碳酸钠	0	0	0	0.6	1.8

注:配方其余组分和用量为废胶粉 100,环保油 14,活化剂 450 0.7。

再生橡胶硫化胶配方:再生橡胶 100,氧化锌 2.5,硬脂酸 0.3,促进剂NS 0.8,硫黄 1.2。

1.3 主要设备和仪器

X(S)K-160B型双辊开炼机,上海双翼橡塑机械有限公司产品;HS1007-RTMO型自动硫化机,佳鑫电子设备科技(深圳)有限公司产品;KSS-

300型Haake转矩流变仪,上海科创有限公司产品;GT-M2000-A型硫化仪、EKT-2000M门尼粘度计和GT-AJ7000S型电子拉力机,中国台湾高铁科技股份有限公司产品;DSC204F1型差示扫描量热(DSC)仪,德国耐驰公司产品;RPA2000型橡胶加工分析仪,美国阿尔法科技有限公司产品。

1.4 试样制备

预混:将各组分按配方加入高温搅拌机中预混10 min,排料,冷却至室温。

再生橡胶制备:称取混合好的物料放入转矩流变仪中再生15 min,再生温度为180或者200℃,转子转速为30 r·min⁻¹。

再生橡胶硫化胶制备:将转矩流变仪中排出的再生橡胶投入开炼机中,在室温下以最小辊距薄通18次后下片,裁取门尼粘度试样;然后将再生橡胶投入开炼机中包辊,按顺序加入硫化体系,混炼均匀,下片。胶料停放24 h后硫化,硫化条件为145℃/10 MPa×10 min。

1.5 测试分析

(1) 门尼粘度采用门尼粘度仪按照GB/T 1232.1—2000《未硫化橡胶用圆盘剪切粘度计进行测定 第1部分 门尼粘度的测定》测定,测试温度100℃,预热时间1 min,测试时间4 min。

(2) 拉伸强度和拉断伸长率按照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》测定,拉伸速度为500 mm·min⁻¹,测试温度为室温。

(3) 动态力学性能采用橡胶加工分析仪测定,采取应变扫描模式,测试条件为:扫描温度60℃,扫描频率1 Hz,应变(ϵ)范围0.26%~100%。

(4) DSC分析:采用DSC仪进行热稳定性分析,测试条件为:氮气气氛,升温速率10℃·min⁻¹,温度室温升至300℃,然后降至室温。

2 结果与讨论

2.1 过氧化氢的影响

过氧化氢受热易分解放出氧气,加热到100℃以上则剧烈分解^[10],副产物为水。

2.1.1 溶胶质量分数、交联密度和门尼粘度

表2示出了不同再生温度下过氧化氢用量对

表2 过氧化氢用量对再生橡胶溶胶质量分数、交联密度和门尼粘度的影响

项 目	过氧化氢用量/份		
	0	0.7	2
180℃			
溶胶质量分数	0.032	0.034	0.034
交联密度×10 ⁴ /(mol·cm ⁻³)	1.79	1.75	1.71
门尼粘度	186	184	185
200℃			
溶胶质量分数	0.050	0.063	0.065
交联密度×10 ⁴ /(mol·cm ⁻³)	1.43	1.30	1.23
门尼粘度	149	122	130

再生橡胶溶胶质量分数、交联密度和门尼粘度的影响。从表2可以看出,添加过氧化氢后,再生氛围中氧气含量升高,大分子自由基转化为过氧自由基,造成氧化降解,表现为再生橡胶溶胶质量分数增大,交联密度和门尼粘度降低。

从表2还可以看出,与200℃下制备的再生橡胶相比,180℃下制备的再生橡胶的再生程度低,且再生程度未随着过氧化氢的用量变化而发生较大变化。分析认为,温度是引发大分子断链的关键因素,低温下生成的大分子自由基有限,无法与氧气相互作用实现自催化氧化对网络结构进行破坏。

2.1.2 拉伸性能

表3示出了不同再生温度下过氧化氢用量对再生橡胶硫化胶拉伸性能的影响。

表3 过氧化氢用量对再生橡胶硫化胶拉伸性能的影响

项 目	过氧化氢用量/份		
	0	0.7	2
180℃			
拉伸强度/MPa	7.4	7.6	7.4
拉断伸长率/%	174	210	188
200℃			
拉伸强度/MPa	7.8	8.0	7.6
拉断伸长率/%	240	218	207

从表3可以看出:在过氧化氢用量相同的情况下,200℃下再生得到的再生橡胶硫化胶拉伸强度和拉断伸长率均高于180℃下再生得到的再生橡胶硫化胶;随着过氧化氢用量的增大,再生橡胶硫化胶的拉伸强度降低。分析认为,低温及过氧化氢用量小导致氧化程度、再生程度以及再生均匀性均较低;适当升高再生温度、增大过氧化氢用量会改善再生橡胶硫化胶的拉伸性能,但过氧化氢

用量增至2份时,过度氧化造成再生橡胶中NR降解以及BR和SBR再交联,导致再生橡胶拉伸性能下降。

综上所述,再生温度是废橡胶胶粉再生的关键因素,加入适量过氧化氢可以控制再生橡胶的氧化程度,改善再生橡胶的综合性能。综合考虑,过氧化氢用量以0.7份为宜。

2.1.3 动态力学性能

图1和2分别示出了过氧化氢用量对再生橡胶(再生温度为200℃)硫化胶储能模量(G')- ε 和损耗因子($\tan\delta$)- ε 关系曲线的影响。

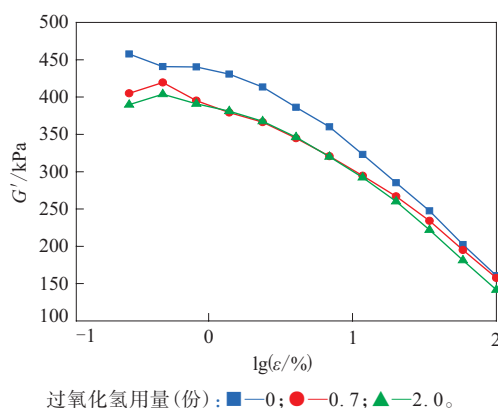


图1 过氧化氢用量对 G' - ε 关系曲线的影响

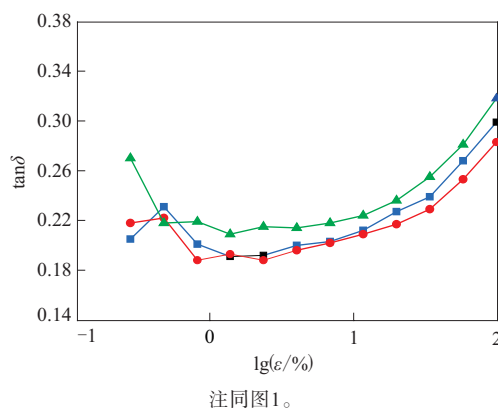


图2 过氧化氢用量对 $\tan\delta$ - ε 关系曲线的影响

从图1可以看出,在相同 ε 下,过氧化氢用量为零时再生橡胶硫化胶的 G' 最大,这是因为不添加过氧化氢时再生橡胶的交联密度大。

从图2可以看出, $\tan\delta$ 随着 ε 的增大呈先减小后增大的趋势。分析认为:再生橡胶中存在着再生程度低的缺陷部分,小应变下其链段刚性较周围分子链链段强,故能量在这种刚性程度不均的两

相之间传播时损失较大;随着 ε 的增大,缺陷部分表现的刚性减弱使能量损失降低; ε 继续增大,填料网络被大量破坏,较多的包覆橡胶释放,加入能量损耗过程,同时填料网络结构周期性破坏和重建使得损耗能量增加, $\tan\delta$ 增大。

从图2还可以看出,相同 ε 下,过氧化氢用量为2份时再生橡胶硫化胶的 $\tan\delta$ 最大。分析认为,过氧化氢用量为2份时再生橡胶的再生效果改善,相对分子质量减小,交联网络破坏程度增大,分子链运动能力增强,相同形变下再生橡胶的熵变大,链与链之间的摩擦使能量损失增加, $\tan\delta$ 增大。

2.2 过碳酸钠的影响

过碳酸钠的稳定性比过氧化氢好,更便于计量和添加,其分解温度与橡胶发生再生反应时的温度更匹配。

2.2.1 溶胶质量分数、交联密度和门尼粘度

表4示出了不同再生温度下过碳酸钠用量对再生橡胶溶胶质量分数、交联密度和门尼粘度的影响。

表4 过碳酸钠用量对再生橡胶溶胶质量分数、交联密度和门尼粘度的影响

项 目	过碳酸钠用量/份		
	0	0.6	1.8
180℃			
溶胶质量分数	0.034 0	0.034 8	0.035 2
交联密度 $\times 10^4/(\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3})$	1.79	1.81	1.79
门尼粘度	186	177	168
200℃			
溶胶质量分数	0.0494	0.057 0	0.060 1
交联密度 $\times 10^4/(\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3})$	1.43	1.33	1.32
门尼粘度	149	130	120

从表4可以看出,随着过碳酸钠用量的增大,再生橡胶硫化胶的溶胶质量分数呈增大趋势,交联密度和门尼粘度呈下降趋势。

2.2.2 拉伸性能

表5示出了不同再生温度下过碳酸钠用量对再生橡胶硫化胶拉伸性能的影响。

从表5可以看出:再生温度为180和200℃时,随着过碳酸钠用量的增大,再生橡胶硫化胶的拉伸强度和拉断伸长率的变化趋势不同。分析认为,相比于过氧化氢,过碳酸钠可以在更高的温度下再分解出氧气参与反应,因此再生温度从180℃升至200℃时,生成的氧气造成过度氧化,宏观上

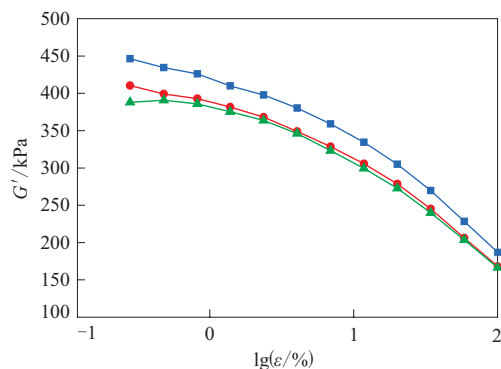
表5 不同再生温度下过碳酸钠用量对再生橡胶硫化胶物理性能的影响

项 目	过碳酸钠用量/份		
	0	0.6	1.8
180 ℃			
拉伸强度/MPa	7.4	8.0	8.3
拉伸伸长率/%	174	191	189
200 ℃			
拉伸强度/MPa	7.8	7.6	7.7
拉伸伸长率/%	240	205	210

表现为拉伸强度小幅降低。综合考虑再生橡胶的再生程度、加工性能以及拉伸性能,过碳酸钠用量以1.8份为宜。

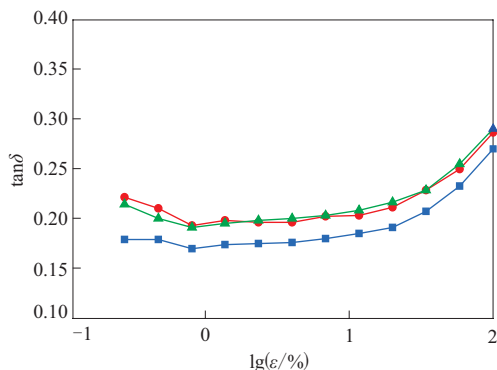
2.2.3 动态性能

图3和4分别示出了过碳酸钠用量对再生橡胶(再生温度为200 ℃)硫化胶 G' - ε 和 $\tan\delta$ - ε 关系曲线的影响。



过碳酸钠用量(份): ■—0; ●—0.6; ▲—1.8。

图3 过碳酸钠用量对 G' - ε 关系曲线的影响



注同图3。

图4 过碳酸钠用量对 $\tan\delta$ - ε 关系曲线的影响

从图3可以看出,过碳酸钠用量为零时,再生橡胶硫化胶的 G' 最大, $\tan\delta$ 最小。分析认为,不添加过碳酸钠时,再生橡胶的再生效果差,交联密度

大,分子链之间相互缠结运动能力差,从而使 G' 增大, $\tan\delta$ 减小。随着过碳酸钠用量的增大,再生橡胶的再生程度增加,交联密度下降,相对分子质量减小,分子链运动能力增强,松弛时间缩短, G' 减小,一定形变下分子链之间的滑移消耗能量增多,导致 $\tan\delta$ 增大。

过氧化氢和过碳酸钠均可以辅助废胶粉再生,但加入过碳酸钠时再生橡胶的再生效果较好,同时过碳酸钠易称量,分解温度高,操作更安全。

3 结论

废胶粉再生配方中添加过氧化氢或过碳酸钠后,再生橡胶的溶胶质量分数增大,门尼粘度下降,强伸性能有所改善。综合考虑再生橡胶的加工性能和强伸性能,过氧化氢用量以0.7份为宜,过碳酸钠用量以1.8份为宜。相对于过氧化氢,过碳酸钠的分解温度高、操作安全,对废胶粉的再生效果更好。

参考文献:

- [1] 刘娟,沈梅,辛振祥. 氯化聚乙烯橡胶和高密度聚乙烯对再生橡胶性能的影响[J]. 橡胶工业,2016,63(12):724-728.
- [2] 卢娜,辛振祥. 再生橡胶和活化胶粉在力车轮胎胎侧胶中的应用[J]. 橡胶科技,2016,14(6):32-35.
- [3] 邓建清,陆晓中,刘学民,等. 硅酸钙填充天然橡胶再生胶的性能研究[J]. 橡胶工业,2016,63(12):738-740.
- [4] 李昂. 橡胶的老化现象及其老化机理[J]. 特种橡胶制品,2009,30(5):56-67.
- [5] 王思静,熊金平,左禹. 橡胶老化机理与研究方法进展[J]. 合成材料老化与应用,2009,38(2):23-33.
- [6] 蔡晓慧. 再生剂结构对再生胶结构与性能影响的研究[D]. 青岛:青岛科技大学,2013.
- [7] Rajan V V, Dierkes W K, Joseph R, et al. Effect of Diphenyldisulfides with Different Substituents on the Reclamation of NR Based Latex Products[J]. Journal of Applied Physics,2007,104(6):3562-3580.
- [8] Rajan V V, Dierkes W K, Joseph R, et al. Recycling of NR Based Cured Latex Material Reclaimed with 2, 2'-Dibenzamido diphenyl-disulphide in a Truck Tire Tread Compound[J]. Journal of Applied Polymer Science,2006,102(5):4194-4206.
- [9] Dijkhuis K A J, Babu I, Lopulissa J S, et al. A Mechanistic Approach to EPDM Devulcanization[J]. Rubber Chemistry and Technology, 2008,81(2):190-208.
- [10] 莫淑欢. 过氧化氢分解动力学研究[D]. 南宁:广西大学,2008.

收稿日期:2017-01-20

Effect of Controlling Oxidation Degree during Reclamation on Properties of Reclaimed Rubber

ZHANG Xiaojie¹, ZHOU Rui¹, DONG Yue¹, SUN Peng², XIN Zhenxiang¹

(1.Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China; 2.Xuzhou College of Industrial Technology, Xuzhou 221140, China)

Abstract: The effect of oxidation degree during reclamation of wasted rubber powder on the properties of reclaimed rubber was investigated by adding hydrogen peroxide or sodium percarbonate. The results showed that, with hydrogen peroxide or sodium percarbonate adding into waste rubber powder regenerating formula, the sol mass fraction in reclaimed rubber increased, Mooney viscosity decreased, and tensile properties improved. Considering the tensile properties of reclaimed rubber, the suitable amount of hydrogen peroxide was 0.7 phr or the suitable amount of sodium percarbonate was 1.8 phr, and sodium percarbonate possessed better regeneration effect.

Key words: wasted rubber powder; hydrogen peroxide; sodium percarbonate; reclaimed rubber; oxidation degree; regeneration effect