

2,2'-二苯甲酰氨基二苯基二硫化物脱硫废乳胶的研究

欧阳文宜, 黄 想, 冯雨晴, 褚 欢, 江学良, 姚 楚*

(武汉工程大学 材料科学与工程学院, 湖北 武汉 430205)

摘要:以2,2'-二苯甲酰氨基二苯基二硫化物(DBADPDS)作为再生剂在密炼机中对废乳胶(WLR)进行脱硫再生, 研究环烷油、再生剂用量和脱硫温度对脱硫效果的影响, 并探讨脱硫机理。结果表明:随着环烷油用量的增大,再生胶的交联密度减小,脱硫效果增强;添加再生剂DBADPDS可以增强脱硫效果,但再生剂DBADPDS用量过大时,其含有的硫在高温下能参与WLR分子链间的交联反应,导致再生胶的交联密度增大;脱硫温度高于140℃,橡胶很容易发生裂解,脱硫过程中温度控制在120℃左右比较适宜。

关键词:废乳胶;脱硫;再生剂;再生胶;环烷油;脱硫温度

中图分类号:X783.3;TQ337⁺.1 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2018)09- -04

近年来,随着废旧橡胶产生量的逐年增大以及人们环保意识的提高,废旧橡胶回收利用已经成为了行业研究和产业发展的热点。目前橡胶的脱硫再生方法主要可以分为物理法、化学法和生物法^[1-8]。物理法就是利用微波、远红外和超声波等释放能量使废旧橡胶的交联键断裂。目前,化学法脱硫再生废旧橡胶仍是人们最常用的方法^[9-13]。D. E. Debapriya等^[14]利用促进剂TMDT作为新型脱硫剂对胎面胶粉进行脱硫,得到的再生胶门尼粘度和凝胶含量均较低。陈志强等^[15]考察了防老剂264作为脱硫剂的效果,发现防老剂264可有效阻止已断裂的交联键再结合、限制橡胶主链的氧化,同时降低了胶料的粘度,增加了流动性,且加入少量防老剂264即可达到满意的脱硫效果。

本工作以2,2'-二苯甲酰氨基二苯基二硫化物(DBADPDS)作为再生剂,在密炼机中对废乳胶(WLR)进行脱硫再生,考察环烷油用量、再生剂DBADPDS用量和脱硫温度对脱硫效果的影响,并

探讨脱硫机理。

1 实验

1.1 主要原材料

WLR,将青岛四维乳胶厂提供的薄壁天然乳胶制品破碎成1 mm×1 mm×0.1 mm的碎片制得;再生剂DBADBDS,分析纯,百灵威科技有限公司提供;环烷油,仙桃市聚兴橡胶有限公司提供。

1.2 脱硫过程

WLR与再生剂DBADBDS和环烷油混合均匀,在50℃烘箱中放置24 h,使再生剂DBADBDS与废乳胶混合得更为均匀,同时一部分再生剂DBADBDS能够进入到废乳胶内部。将废乳胶/再生剂DBADBDS/环烷油混合物在X(S)K-160型开炼机(上海橡胶机械一厂生产)上过辊一段时间,然后加入到Rheomix 600P型哈克密炼机(Thermo Electron公司生产)中进行脱硫再生,脱硫结束后,取出再生胶冷却待用。

1.3 测试分析

(1)溶胀度按照HG/T 3870—2008测定。

(2)交联密度采用溶胀法测试,根据Flory-Rehner方程计算。

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51273154);武汉工程大学大学生校长基金资助项目(2016035)

作者简介:欧阳文宜(1996—),女,安徽太湖人,武汉工程大学本科生。

*通信联系人(chuyao@wit.edu.cn)

$$\nu_e = -\frac{\ln(1 - \varphi_r) + \varphi_r + \chi\varphi_r^2}{V_s(\varphi_r^{1/3} - 0.5\varphi_r)} \quad (1)$$

式中 ν_e ——硫化胶的交联密度;

φ_r ——硫化胶达到溶胀平衡时的体积分数;

V_s ——溶剂的摩尔体积;

χ ——聚合物与溶剂的相互作用参数(对于NR/甲苯体系, $\chi=0.393$)。

(3) 将初始质量为 m_0 的试样放入丙酮中浸泡48 h, 然后真空干燥, 将干燥后试样在甲苯中浸泡72 h, 再经真空干燥后称得质量为 m 。溶胶质量分数(w)根据式(2)计算。

$$w = \frac{m_0 - m}{m_0} \quad (2)$$

2 结果与讨论

2.1 环烷油用量

2.1.1 再生胶溶胀度和交联密度

表1示出了环烷油用量对再生胶溶胀度和交联密度的影响。

表1 环烷油用量对再生胶溶胀度和交联密度的影响

项 目	环烷油用量/份		
	0	5	10
溶胀度	7.08	8.41	9.86
交联密度 $\times 10^5/(\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3})$	2.10	1.56	1.18

注:再生剂用量为1份,脱硫温度为120℃。

从表1可以看出,随着环烷油用量的增大,再生胶的溶胀度逐渐增大,交联密度逐渐减小,这是由于环烷油用量增大使得脱硫前更多的再生剂DBADPDS渗透进入了WLR的内部,提高了脱硫过程中再生剂DBADPDS对WLR交联网络的破坏作用,WLR交联网络的断裂程度上升,脱硫效果增强。

2.1.2 脱硫机理

Horikx提出了溶胶质量分数与脱硫前后交联密度变化的关系^[10]。

当只发生主链断裂时,存在下列关系式:

$$1 - \frac{\nu_f}{\nu_i} = 1 - \frac{(1 - w_f^{1/2})^2}{(1 - w_i^{1/2})^2} \quad (3)$$

当只发生交联键断裂时,存在下列关系式:

$$1 - \frac{\nu_f}{\nu_i} = 1 - \frac{y_f(1 - w_f^{1/2})^2}{y_i(1 - w_i^{1/2})^2} \quad (4)$$

$$w_i = \frac{1}{(1 + y_i - y_i w_i)^2} \quad (5)$$

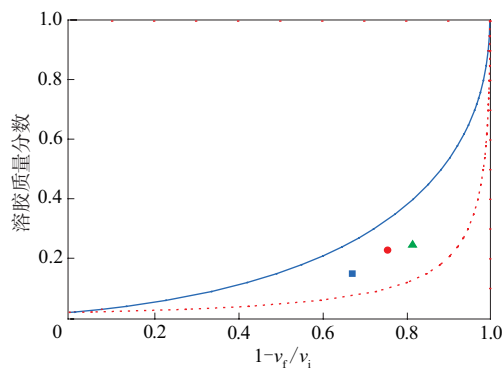
$$w_i = \frac{1}{(1 + y_i - y_i w_i)^2} \quad (6)$$

式中 ν_i, ν_f ——分别是脱硫前后胶料交联密度;

w_i, w_f ——分别是脱硫前后胶料的溶胶质量分数;

y_i, y_f ——分别是脱硫前后胶料每条分子链上交联点的平均数量。

环烷油用量对再生胶Horikx参数的影响如图1所示(再生剂用量为1份,脱硫温度为120℃)。从图1可以看出,环烷油用量为0,5和10份时,再生胶的Horikx参数试验数据位于实线和虚线之间的部分,说明在再生剂DBADPDS脱硫WLR过程中,WLR主链和交联键都发生了断裂。



—脱硫过程中只发生主链断裂,交联键未被破坏;---脱硫过程中只破坏了交联键,主链未受到任何破坏;实线和虚线之间的区域是主链和交联键都发生了断裂的区域。

环烷油用量/份: ■—0; ●—5; ▲—10。

图1 环烷油用量对再生胶Horikx参数的影响

2.2 再生剂DBADPDS用量

2.2.1 再生胶溶胀度和交联密度

表2示出了再生剂DBADPDS用量对再生胶溶胀度和交联密度的影响。

表2 再生剂DBADPDS用量对再生胶溶胀度和交联密度的影响

项 目	再生剂DBADPDS用量/份				
	0	0.5	1.0	1.5	2.0
溶胀度	5.80	8.15	9.41	16.18	13.69
交联密度 $\times 10^5/(\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3})$	2.97	1.64	1.28	0.50	0.67

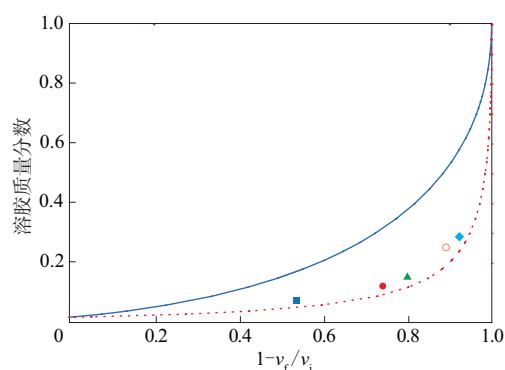
注:环烷油用量为10份,脱硫温度为120℃。

从表2可以看出:添加再生剂DBADPDS后,再生胶的溶胀度增大,交联密度减小;再生剂DBADPDS用量不超过1.5份时,再生胶的溶

胀度随着再生剂DBADPDS用量的增大而逐渐增大,交联密度逐渐减小,表明再生剂用量的增大使DWLR的交联网络破坏程度增大;再生剂DBADPDS用量超过1.5份时,再继续增大用量,再生胶的溶胀度开始减小,交联密度开始增大,这可能是由于再生剂DBADPDS过多时,其含有的硫在高温下能参与再生胶分子链间的交联反应,导致了再生胶的交联密度增大。

2.2.2 脱硫机理

再生剂DBADPDS用量对再生胶Horikx参数的影响如图2所示(环烷油用量为10份,脱硫温度为120℃)。从图2可以看出,再生剂DBADPDS用量为0,0.5,1,1.5和2份时,再生胶的Horikx参数试验数据基本都位于靠近虚线的位置,说明WLR主要是交联键发生了断裂。



再生剂DBADPDS用量/份: ■—1; ●—3; ▲—5; ○—7; ◆—10。
其余注同图1。

图2 再生剂DBADPDS用量对再生胶Horikx参数的影响

2.3 脱硫温度

2.3.1 再生胶溶胀度和交联密度

表3示出了脱硫温度对再生胶溶胀度和交联密度的影响。

表3 脱硫温度对再生胶溶胀度和交联密度的影响

项 目	脱硫温度/℃			
	120	130	140	150
溶胀度	8.63	10.57	14.34	17.65
交联密度 $\times 10^5/(\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3})$	1.49	1.05	0.62	0.43

注:环烷油用量为10份,再生剂用量为0.5份。

从表3可以看出,随着脱硫温度的升高,再生胶的溶胀度逐渐增大,交联密度逐渐减小。这是由于再生剂DBADPDS的活性随着脱硫温度的升

高而越来越高,促进了解交联反应的进行,而且在高温剪切的作用下交联网络很容易被破坏。

2.3.2 脱硫机理

脱硫温度对再生胶Horikx参数的影响如图3所示(环烷油用量为10份,再生剂用量为0.5份)。从图3可以看出:不同脱硫温度下,再生胶的Horikx参数试验数据均位于实线和虚线之间靠近虚线的部分;随着脱硫温度的升高,数据点有向实线靠近的趋势,表明主链被破坏作用加剧。脱硫温度高于140℃,橡胶很容易发生裂解,严重影响再生胶的性能,因此脱硫过程中温度控制在120℃左右比较适宜。

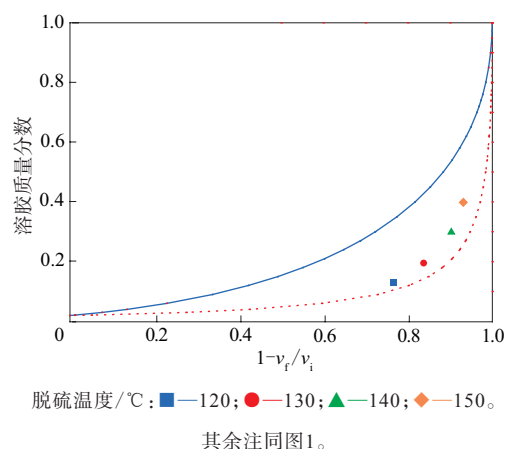


图3 脱硫温度对再生胶Horikx参数的影响

3 结论

(1) 使用再生剂DBADPDS在密炼机中对WLR进行脱硫再生,随着环烷油用量的增大,再生胶的交联密度减小,脱硫效果增强。

(2) 添加再生剂DBADPDS可以增强脱硫效果,但再生剂DBADPDS用量过大时其含有的硫在高温下能参与WLR分子链间的交联反应,导致再生胶的交联密度增大。再生剂DBADPDS用量为1.5份时再生效果最佳。

(3) 使用再生剂DBADPDS在密炼机中对WLR进行脱硫再生,脱硫温度高于140℃,橡胶很容易发生裂解,严重影响再生胶的性能。脱硫过程中温度控制在120℃左右比较适宜。

参考文献:

[1] Jinwei S, Hua Z, Linlin D, et al. Continuous Production of Liquid

- Reclaimed Rubber from Ground Tire Rubber and Its Application as Reactive Polymeric Plasticizer[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2014, 99 (1) : 166–175.
- [2] Chu Y, Suhe Z, Yaqin W, et al. Microbial Desulfurization of Waste Latex Rubber with *Alicyclobacillus* sp[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2013, 98 (9) : 1724–1730.
- [3] Chu Y, Suhe Z, Minghan H, et al. Half-submerged Cultivation Method for Microbial Desulfurization of Waste Latex Rubber[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2014, 131 (21) : 8558–8572.
- [4] Minghan H, Suhe Z, Chao L, et al. The Influence of Different Tween Surfactants on Biodesulfurization of Ground Tire Rubber by *Sphingomonas* sp[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2014 (107) : 91–97.
- [5] 姚楚, 赵素合, 胡明翰, 等. 等离子体技术在鞘氨醇单胞菌脱硫废乳胶中的应用[J]. *橡胶工业*, 2016, 63 (12) : 720–723.
- [6] 姚楚, 赵素合, 胡明翰, 等. 3种微生物脱硫废乳胶及其填充天然橡胶的性能对比[J]. *橡胶工业*, 2015, 62 (9) : 543–546.
- [7] 张莘, 孙鹏, 徐云慧, 等. 再生温度和薄通次数对再生橡胶性能的影响[J]. *橡胶科技*, 2017, 15 (5) : 19–23.
- [8] 侯占峰, 辛振祥. 环保软化剂对微波再生全胎胶粉性能的影响[J]. *橡胶工业*, 2017, 64 (12) : 735–739.
- [9] 袁博, 王鹏, 聂海珊, 等. 柠檬皮汁作为橡胶再生剂的探讨[J]. *橡胶工业*, 2006, 53 (6) : 352–355.
- [10] 王金, 王鹏, 袁博, 等. 大蒜汁作为橡胶再生剂的研究[J]. *橡胶工业*, 2006, 53 (1) : 17–20.
- [11] Kojima M, Masatoshi T. Chemical Recycling of Sulfur-cured NR Using Supercritical CO₂[J]. *Green Chemistry*, 2004 (6) : 84–89.
- [12] Jiang K, Shi J W, Ge Y Y, et al. Complete Devulcanization of Sulfur-cured Butyl Rubber by Using Supercritical Carbon Dioxide[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2013, 127 (4) : 2397–2406.
- [13] 史金伟, 江宽, 张立群. 利用超临界CO₂流体制备丁基再生胶的研究[J]. *橡胶工业*, 2014, 61 (1) : 12–17.
- [14] Debapriya D E, Debasish D E, Singharoy G M. Reclaiming of Ground Rubber Tire by a Novel Reclaiming Agent Virgin Natural Rubber/Reclaimed GRT Vulcanizates[J]. *Polymer Engineering and Science*, 2007, 47 (7) : 1091–1100.
- [15] 陈志强, 黄承亚. 防老剂作为再生剂的研究[J]. *弹性体*, 2008, 18 (1) : 45–47.

收稿日期: 2018-04-07

Study on Desulfurization of Waste Latex Rubber with 2,2'-Dibenzamido Diphenyl Disulfide

OUYANG Wenyi, HUANG Xiang, FENG Yuqing, CHU Huan, JIANG Xueliang, YAO Chu

(Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China)

Abstract: 2,2'-dibenzamido diphenyl disulfide (DBADPDS) was used as regenerant in desulfurization of waste latex rubber (WLR) in internal mixer, the influence of amount of naphthenic oil and regenerant and desulfurization temperature on desulfurization effects were studied, and the desulfurization mechanism was discussed. The results showed that, with the increasing of the amount of naphthenic oil, the crosslink density of reclaimed rubber was decreased. The regenerant DBADPDS could promote the desulfurization, but the sulphur from regenerant DBADPDS would take part in the cross-linking reaction of WLR at high temperature if too much regenerant DBADPDS were added. The main chains of rubber were broken easily if the desulfurization temperature was exceeded 140 °C, so the appropriate temperature was around 120 °C in desulfurization process.

Key words: waste latex rubber; desulfurization; regenerant; reclaimed rubber; naphthenic oil; desulfurization temperature