

微波脱硫制备三元乙丙橡胶再生胶的结构和性能研究

张 璞¹, 邹 华^{1,2*}, 孙业斌³, 伍社毛^{1,2}, 张立群^{1,2}

(1. 北京化工大学 北京市新型高分子材料制备与加工重点实验室, 北京 100029; 2. 北京化工大学 有机无机复合材料国家重点实验室, 北京 100029; 3. 无锡宝通带业股份有限公司, 江苏 无锡 214112)

摘要:研究微波脱硫对三元乙丙橡胶再生胶结构和性能的影响。结果表明:脱硫效果随脱硫温度的上升而越来越明显,当脱硫温度达到 280 ℃左右时脱硫效果较好;脱硫 16 min 左右的再生胶物理性能较好;再生胶共混填充的最佳用量为 20 份。

关键词:微波脱硫;三元乙丙橡胶;再生胶;结构;物理性能

中图分类号:TQ330.56;TQ333.4 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2015)06-0325-05

三元乙丙橡胶(EPDM)由于不饱和度低,具有优异的耐候性、耐老化性、耐水蒸气性,因此广泛应用于汽车、防水卷材,是目前应用最广泛的合成橡胶。近些年来,我国对 EPDM 的需求量快速增长,2011 和 2012 年分别达到 22.31 万和 21.18 万 t^[1],而国内目前只有吉林石化一家生产,年产量为 7.5 万 t,绝大部分依赖进口。因此,发展 EPDM 再生胶,以一定比例替代纯胶,可降低成本,减少对进口的依赖,同时也能较好地解决废旧橡胶的污染问题。

橡胶脱硫工艺从最初的油法、水油法开始,发展到目前广泛应用的高温高压动态脱硫法,这些方法都有二次污染严重、能耗高、脱硫效果不好等缺点^[2]。用微波脱硫方法可以很好地解决这些问题,赵树高等^[3]研究发现,粒径为 1~3 mm 的胶粒比细度为 40 和 60 目的胶粉脱硫效果要好;翟俊学等^[4]研究发现,微波脱硫可以实现炭黑聚集体到碳-碳键的依次断裂,从而控制最佳脱硫效果;董诚春^[5-6]研究了用微波脱硫法制备 EPDM 再生胶,发现微波脱硫法制备再生胶有节能、环保、高效等优点;V. Pistor 等^[7]研究了石蜡油对

EPDM 微波脱硫的影响,发现石蜡油的存在会使微波脱硫的效果变差;G. D. Paulo 等^[8]研究了用金属离子处理胶粉对微波脱硫效果的影响,发现 Cu²⁺ 和 Bi³⁺ 对丁苯橡胶的微波脱硫有促进作用,在硝酸作用下,Zn²⁺ 和 Cd²⁺ 对微波脱硫效果有促进作用。

本工作从温度对 EPDM 微波脱硫的影响出发,通过对脱硫效果和再生胶性能的表征,研究微波脱硫的影响因素,探索最适合 EPDM 微波脱硫再生的工艺条件,以期 EPDM 微波脱硫的工业化生产提供技术指导。

1 实验

1.1 主要原材料

EPDM,牌号 4703,荷兰 DSM 公司产品;炭黑 N330,青岛德固赛公司产品。

1.2 试验配方

脱硫胶粉配方:EPDM 100,炭黑 N330 40,氧化锌 5,硬脂酸 2,硫黄 0.5,促进剂 TMTD 1,促进剂 CZ 1,促进剂 DM 0.5。

再生胶配方(GB/T 13460—2008):EPDM 再生胶 100,氧化锌 5,硬脂酸 1,硫黄 1.5,促进剂 TMTD 1,促进剂 M 0.5。

1.3 主要设备和仪器

XK160 型开炼机,大连橡胶塑料机械股份有

作者简介:张璞(1987—),男,河北藁城人,北京化工大学硕士研究生,现任职于中国国际医药卫生公司,主要从事橡胶再生的研究。

* 通信联系人

限公司产品;25T型平板硫化机,上海橡胶机械制造厂产品;66/68型红外温度计,美国福禄克公司产品;Waters 2414型凝胶渗透色谱(GPC)仪,美国沃特世公司产品;S-4800型扫描电子显微镜,日本日立公司产品;P3555B2型盘式硫化仪、M3810C型门尼粘度仪,北京环峰化工机械实验厂产品;CMT7000型万能材料试验机,深圳市新三思材料检测有限公司产品。

1.4 制备工艺

EPDM胶料在开炼机上按常规工艺混炼,在平板硫化机上硫化成型,然后用开炼机将成型的胶片粉碎,再手工研磨,使胶粉粒径为1~2 mm。将胶粉放入密闭耐热容器中,用微波炉(700 W, 2 450 MHz)按不同条件进行脱硫处理,将脱硫处理后的胶粉迅速投入水中冷却,然后取出用电热鼓风箱干燥,去除水分,得到再生胶粉。

1.5 性能测试

(1)脱硫温度。用66/68型红外温度计测试脱硫结束后胶粉从微波炉取出瞬间的温度,记为脱硫最高温度。

(2)溶胶含量。以丙酮和甲苯作为溶剂,采用索氏提取器,测定脱硫胶粉的溶胶含量;脱硫胶粉先用丙酮抽提24 h,去除小分子物质,然后再用甲苯抽提48 h,测定溶胶含量。

(3)交联密度。采用平衡溶胀法,根据Flory-Rehner公式,测定橡胶相在溶胀硫化胶中的体积分数(ϕ),查询橡胶与溶剂的相互作用系数(χ)及溶剂的摩尔体积(V_s),按下式计算交联密度(ν_e):

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

(4)相对分子质量。将甲苯溶剂用旋转蒸发器抽出,剩下的溶胶部分用四氢呋喃溶液进行清洗,再用GPC测定溶胶部分的相对分子质量。

(5)扫描电子显微镜分析。将10 mm×5 mm×2 mm的试样置于液氮中脆断,然后进行脱硫处理,对断面进行喷金处理后,用S-4800型扫描电子显微镜观察脱硫前后胶粉表面的变化情况。

(6)加工性能和力学性能。采用硫化仪测试再生胶的硫化特性,采用门尼粘度仪测试再生胶的门尼粘度。采用万能材料试验机按国家标准测

试再生胶的力学性能。

2 结果与讨论

2.1 脱硫效果的表征

2.1.1 脱硫最高温度

由于无法实时监测胶粉脱硫的温度,因此用脱硫结束时的最高温度来表征脱硫温度。胶粉脱硫最高温度随时间的变化曲线如图1所示。

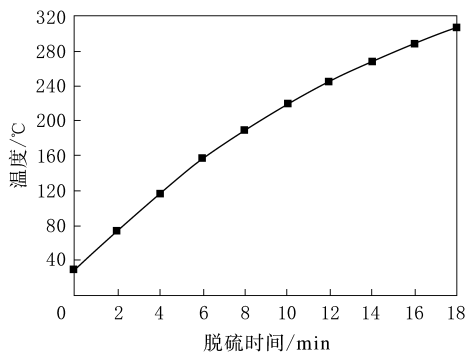


图1 脱硫最高温度随时间的变化曲线

从图1可以看出,脱硫温度的升高速率由快变慢。在实际试验中发现,从6 min开始,也就是160 °C时,开始出现少量烟气,这主要是因为胶粉中存在的少量小分子物质和低聚物开始降解;随着温度升高,烟气量开始增加,达到18 min时,开始出现大量浓烟,取出后发现部分胶粉开始出现碳化现象。因此,控制脱硫时的最高温度对脱硫效果有很大的影响。

2.1.2 溶胶含量和交联密度

脱硫再生胶的溶胶含量和交联密度随时间的变化曲线如图2和3所示。

从图2可以看出:随着脱硫时间的延长,丙

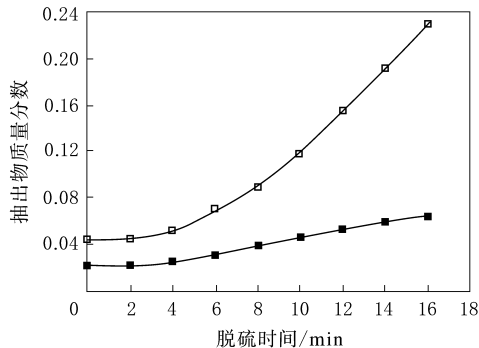


图2 溶胶含量随时间的变化曲线

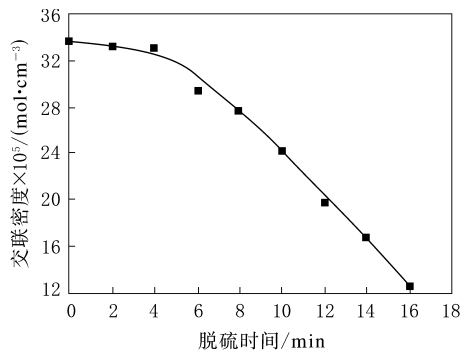


图 3 交联密度随时间的变化曲线

酮/甲苯抽出物逐渐增多;6 min 以前增加量很小,从 6 min 开始,丙酮/甲苯抽出物明显增多,说明从 6 min 开始有明显的脱硫效果,这与之前测试温度时观察到的出现烟气现象相符。

从图 3 可以看出,随着脱硫时间的延长,交联密度逐渐变小,也是从 6 min 开始,交联密度的下降趋势明显变快,与脱硫前的交联密度相比,脱硫 16 min 后的交联密度下降了约 64%,说明在微波作用下胶粉有明显的脱硫现象。

对国内某厂动态脱硫 EPDM 再生胶进行测试,其溶胶质量分数为 0.336,交联密度为 $8.3 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$,比微波脱硫的溶胶质量分数(0.234)和脱硫程度(交联密度为 $12.7 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$)高,说明微波脱硫工艺还需完善。

2.1.3 脱硫胶粉的相对分子质量

用 GPC 仪测定溶胶部分的相对分子质量,数据如表 1 所示。

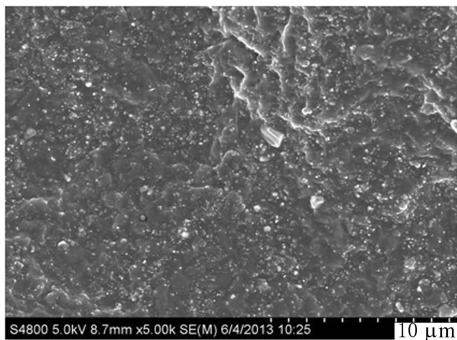
表 1 溶胶部分的相对分子质量及其分布

项 目	自制再生胶	动态脱硫再生胶
数均相对分子质量(M_n)	22 778	18 246
重均相对分子质量(M_w)	49 288	41 827
多分散度	2.263 222	2.513 742

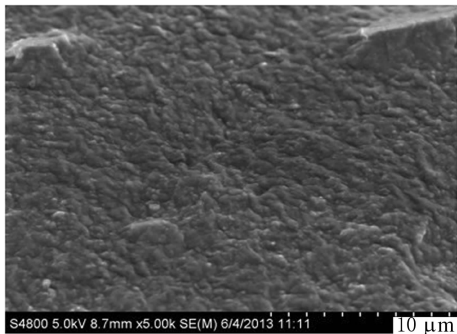
从表 1 可以看出,自制再生胶溶胶部分的相对分子质量比动态脱硫法制备的再生胶要大一些,多分散度则要小一些,说明用微波脱硫方法制备的再生胶性能较好。溶胶部分的 M_n 只有 22 778,与一般 EPDM 纯胶 20 万~30 万的相对分子质量相比有明显的减小,主要原因可能是微波脱硫在打断 S—S 键和 C—S 键的同时,也造成了部分主链的断键,从而使溶胶部分的相对分子质量变小。

2.1.4 SEM 分析

未脱硫与脱硫 EPDM 再生胶的断面 SEM 分析对比如图 4 所示。



(a)未脱硫



(b)脱硫作用 16 min

图 4 未脱硫与脱硫 EPDM 再生胶的断面 SEM 分析对比

从图 4 可以看出,脱硫过程使胶粉的微观形态有所改变。对比图 4(a)与(b)可以看出,脱硫后,胶粉脆断面变得粗糙,呈现皱褶状,有很多明显的断裂线,与 V. Pistor 关于脱硫胶粉的微观形态的研究结果相似。主要是因为 EPDM 是具有多孔结构的聚集链,而聚集链分组排列,微波场的振动断键作用造成叠加链断裂。

2.2 再生胶的物理性能

将不同脱硫时间的脱硫胶粉通过开炼机出片,发现脱硫时间不足 12 min 时无法重新成片,主要是因为交联键未被打断,使胶粉无法重新成型。对于可以成型的胶粉,按再生橡胶国家标准规定的配方混炼、硫化,制备 EPDM 再生胶,不同脱硫时间再生胶的性能如表 2 所示。

从表 2 可以看出,脱硫 16 min 时再生胶的物理性能比较好,拉伸强度达到了国家标准的要求,在脱硫温度达到 280 ℃左右时,再生胶的性能比

表 2 不同脱硫时间再生胶的性能

项 目	纯胶	脱硫时间/min				国家 标准
		12	14	16	18	
门尼粘度[ML(1+4) 100 ℃]	81	58	53	50	42	≤65
邵尔 A 型硬度/度	71	64	64	64	63	
100%定伸应力/MPa	3.7	3.2	3.5	3.6	3.2	
拉伸强度/MPa	17.1	4.1	4.8	5.9	3.5	≥5.5
拉断伸长率/%	307	137	152	186	116	≥260
拉断永久变形/%	7	16	14	14	20	

较好。拉断伸长率都较低,主要原因可能是纯胶自身的拉断伸长率就不高,因此得到的再生胶的拉断伸长率也偏低。与纯胶物理性能对比可以发现,微波脱硫使再生胶粉的物理性能损失很大,再生胶的拉伸强度只有原来的 35%左右,可能是因为 EPDM 橡胶本身的极性比较小,在打断 S—S 和 C—S 键的同时,橡胶主链也受到了破坏。脱硫 12 min 以后再生胶的门尼粘度都符合国家标准要求,而且随着脱硫时间的延长而下降,是因为脱硫时间延长,断键程度增大,相对分子质量变小,因此门尼粘度下降。脱硫 16 min 与脱硫 18 min 相比较,门尼粘度下降加快,主要是 16 min 以后胶粉开始出现炭化现象。

2.3 EPDM 再生胶/EPDM 共混胶的性能

选择脱硫 16 min 的再生胶粉进行配方试验。将不同用量的再生胶粉掺入到纯胶之中进行混炼、成型、硫化。掺入再生胶的共混胶配方与性能如表 3 所示。

从表 3 可以看出,门尼粘度随着掺入比例增大而提高,说明再生胶的加入使加工性能下降。随着再生胶用量的增大,拉伸强度和拉断伸长率有所下降,与不掺入再生胶的胶料相比,掺入 10 份和 20 份再生胶,拉伸强度和拉断伸长率下降不到 10%,而掺入 30 份后则下降明显。因此,EPDM 掺入再生胶的合适用量为 20 份。

3 结论

- (1)脱硫效果随脱硫温度的上升而越来越明显,当脱硫温度达到 280 ℃左右时脱硫效果较好。
- (2)脱硫 16 min 左右的再生胶物理性能较好,拉伸强度达到国家标准要求。
- (3)当填充20份再生胶时,共混胶的物理性

表 3 掺入不同用量再生胶的配方与性能

项 目	EPDM/EPDM 再生胶			
	100/0	90/10	80/20	70/30
配方组分用量/份				
EPDM	100	90	80	70
再生胶粉	0	15	30	45
炭黑 N330	50	45	40	35
氧化锌	1	0.9	0.8	0.7
硬脂酸	5	4.5	4	3.5
硫黄	1.5	1.35	1.2	1.05
促进剂 TMTD	1.5	1.35	1.2	1.05
促进剂 M	0.5	0.45	0.4	0.35
门尼粘度[ML(1+4) 100 ℃]	81	90	102	110
邵尔 A 型硬度/度	71	73	73	73
100%定伸应力/MPa	4.4	4.4	4.6	4.3
拉伸强度/MPa	18.4	17.7	17.2	15.8
拉断伸长率/%	307	282	277	241
拉断永久变形/%	8	9	9	12

能与不掺入再生胶的性能相差不大,说明再生胶与纯胶两相结合比较好。

参考文献:

[1] 崔小明.我国主要合成橡胶的进口情况[J].橡胶科技,2013,11(7):9-18.

[2] 史金炜,张立群,江宽,等.废橡胶脱硫再生技术及新型再生剂研究进展[J].中国材料进展,2012,31(4):47-54.

[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):292-297.

[4] 翟俊学,张萍,赵树高.硫化橡胶微波脱硫机理的再讨论[J].特种橡胶制品,2004,25(6):35-40.

[5] 董诚春.微波脱硫法生产再生胶[J].特种橡胶制品,2003,24(5):10-15.

[6] 董诚春.用微波脱硫法从废三元乙丙橡胶中制取再生胶的实验[J].世界橡胶工业,2004,31(9):27-30.

[7] Pistor V, Scuracchio C H. Devulcanization of Ethylene-Propylene-Diene Polymer Residues by Microwave—Influence of the Presence of Paraffinic Oil[J]. Polymer Engineering and Science,2011,51(7):697-703.

[8] Paulo G D, Hirayama D. Microwave Devulcanization of Waste Rubber with Inorganic Salts and Nitric Acid[J]. Advanced Materials Research,2012,418(6):1072-1075.

[9] Pistor V, Ornaghi F G. Thermal and Mechanical Characterization of a Terpolymer Mixture of Devulcanized Recycled Ethylene-Propylene-Diene and Low-density Polyethylene[J]. Journal of Elastomers and Plastics,2010,42(5):417-430.

Structure and Properties of Microwave Devulcanized EPDM

ZHANG Pu¹, ZOU Hua^{1,2}, SUN Ye-bin², WU She-mao¹, ZHANG Li-qun¹

(1. Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China; 2. Wuxi Botton Belt Co., Ltd, Wuxi 214112, China)

Abstract: The effect of microwave devulcanization on the structure and properties of reclaimed EPDM was studied. The results showed that, as the devulcanization temperature increased, the effect of devulcanization became more evident, and the optimized temperature was around 280 °C. The mechanical property of the reclaimed EPDM was good when the devulcanization time was 16 min. The best addition level of reclaimed EPDM was 20 phr.

Key words: microwave devulcanization; EPDM; reclaimed rubber; structure; mechanical property

2015 中国橡胶年会暨中国橡胶工业展 在广州隆重举行

中图分类号: TQ33

文献标志码: D

2015年4月7—10日,中国橡胶工业协会主办、主题为“创新智能橡胶工业新模式”的2015中国橡胶年会暨中国橡胶工业展在广州隆重举行。来自全球的700多名橡胶业界人士出席会议。

在大会主论坛上,国家发改委宏观经济研究院副院长陈东琪做了关于“中国宏观经济形势及如何应对制造业产能过剩问题”的报告,从战略高度对宏观经济形势进行了深入分析。

中国橡胶工业协会会长邓雅俐对中国橡胶工业2014年经济运行情况进行了总结。2014年橡胶行业运行总体平稳,稳中有忧,全年总耗胶量为880万t,同比增长6.02%,其中天然橡胶消耗480万t,同比增长14.29%,合成橡胶消耗400万t,同比下降2.44%;主产品轮胎产量为5.62亿条,同比增长6.24%,其中子午线轮胎产量为5.11亿条,同比增长7.35%,全钢子午线轮胎产量为1.12亿条,同比增长4.67%,子午化率达到90%。行业利润增幅走低,轮胎类产品利润下降4.41%,销售收入利润率同比下降0.21%,产成品库存货值同比增长20.41%。市场波动,橡胶价格、产品价格攀附下行。出口增长,贸易摩擦严重。2015年橡胶行业预计运行基本平稳,主要经济指标维持低位;主要产品产量保持增长,增幅低于2014年;主要产品出口保持增长,量值增幅均

降低;橡胶消耗基本稳定,天然橡胶、合成橡胶比例接近。她还指出,2015年橡胶行业面临的问题、困难、挑战大于2014年,经济存在下行压力。

中策橡胶集团有限公司董事长沈金荣就业内关注的复合橡胶标准改变及天然橡胶进口关税提高对行业的影响进行了分析。中国汽车工业协会副秘书长师建华分析了中国汽车市场及本土品牌面临的挑战,介绍了中国汽车产业发展思路。

大会分论坛分别围绕“汽车/绿色轮胎”“创新材料”“橡胶制品”“天然橡胶/合成橡胶”“废橡胶绿色转型”“橡胶机械”6个主题同时展开讨论。其中北京化工大学张立群教授做了题为“绿色轮胎用纳米复合新材料面临的挑战与进展:基础科学和工程应用”的演讲,重点从科学技术和应用进展两个角度阐述了绿色轮胎用纳米复合新材料,强调了分子模拟在橡胶纳米复合材料复杂体系认知上的强大作用,认为将其与有限元结合,进行跨尺度描述,可指导构建新型纳米复合材料体系。

2015年适逢中国橡胶工业协会成立30周年。为此,中国橡胶工业协会在本次年会上开展了30周年纪念表彰活动,颁发了“行业杰出贡献奖”“企业创新发展奖”和“优势品牌奖”,以表彰30年来为中国橡胶工业做出过卓越贡献的个人、企业和品牌。

同期举办的中国橡胶工业展共有70多家企业参展,展示了业界新技术和新产品。

(本刊编辑部 马 晓 冯 涛)