

新产品、新技术

废旧橡胶再生剂的改进与机理的探讨

周彦豪 尚贵才 胡丽萍 陈福林 童速玲 高琼芝

(广东工业大学材料与能源学院 广州 510643)

摘要:简要地回顾了废旧橡胶“脱硫再生”技术的进展,指出近几年市场上出现的新型再生剂 De-link 存在的问题。通过实验指出用价廉的硬脂酸锌代替 De-link 中价高的超促进剂 ZDMC 是完全可能的,并提出了再生剂 De-link 的作用机理。

关键词:废旧橡胶;再生剂 De-link;超促进剂 ZDMC;硬脂酸锌;脱硫(再生)机理

1 前言

全世界一年产生的废旧橡胶至少有 1200 万 t 以上,其再生资源化的途径主要有原形直接利用、翻胎、制再生胶或胶粉、化学裂解制化工原材料、作热能燃料等。虽然制再生胶这一途径有多种缺点与问题,但人们针对传统再生方法和问题努力改进,并提出了多种新方法途径,例如物理再生方面的超声波、微波再生法;利用细菌生物技术再生法;用力化学法再生的“利用剪切流动场反应控制技术”;印度工学院的 Adhikari 用一种植物产品作为再生剂的技术,即利用可再生资源作为再生剂;马来西亚 Sekhar 与俄罗斯 Kormer 共同开发的“De-link”再生剂。近年来,我们在广东省自然科学基金委员会和广东省高教厅的资助下,对废旧(塑料-橡胶-纤维)复合材料的结构、性能和应用做了一些工作,并用双螺杆挤出机挤出管材。为了使轮胎胶粉在上述复合材料加工过程中变细,以利于塑料增韧改性,我们也对轮胎胶粉的再生问题作了一些探讨,并对 De-link 再生剂进行了改进。

2 De-link 再生剂的改进

前几年,市场上出现了 De-link 再生剂。该专利是一种用硫黄硫化的弹性体材料的回收利用方法。该方法是在低于 50℃ 时,用一种新的化学混合物塑炼上述弹性体材料。该混合物能用可控

手段进行质子交换,因此能打开上述弹性体材料的交联网络。该新型混合物的摩尔比为 1:1~1:1.2 的二甲基二硫代氨基甲酸锌(即促进剂 ZDMC)和促进剂 M 分散在二醇中,并在硬脂酸、氧化锌和硫黄的存在下制成。该混合物称之为“De-link”(迪连),其典型配方如下(重量份数):促进剂 M 20,促进剂 ZDMC 6,硬脂酸 2,氧化锌 2,硫黄 1.5,一缩二乙二醇 12。将上述粉料搅匀,再加入二醇调成糊状物,也可做成母炼胶形式。当“迪连”与胶粉以重量比为 6:100 在开炼机上共混时,“迪连”能有效地断裂交联网络,并为模压和硫化提供胶料。整个混炼阶段是在 50℃、7~10 分钟条件下进行的。

近几年,De-link 技术已在多个国家申请了专利,国内外已有不少应用研究,也发现一些问题,尤其是价格太高。该专利介绍促进剂 M 与促进剂 ZDMC 按摩尔比为 1:1~12:1 结合而产生作用,并在硬脂酸和氧化锌存在下会加强。该专利还强调指出 ZDMC 只能用同类的促进剂(如:二乙基二硫代氨基甲酸锌 ZDEC、二丁基二硫代氨基甲酸锌 ZBDC、二苯基二硫代氨基甲酸锌 ZBEC 等)所代替。为此,我们对 De-link 作了一些改进探讨,在此仅介绍价廉的硬脂酸锌来代替价高的促进剂 ZDMC(其价格约为硬脂酸锌的三倍),实验结果如表 1 所示。

表 1 硬脂酸锌代替促进剂 ZDMC 对再生后硫化胶性能的影响

改性体系	硫化胶性能		
	拉伸强度/ MPa	100%定伸应力/ MPa	扯断伸长率/ %
空白(只加轮胎胶粉)	3.45	2.14	135
M/ZDMC	6.75	4.73	196
M/硬脂酸锌	6.80	5.87	185

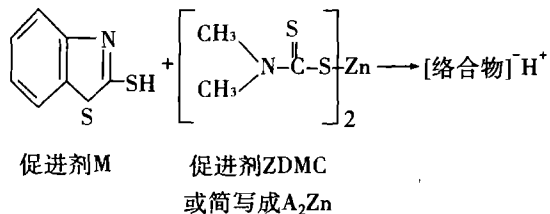
注:薄通 50 次,促进剂 M 与硬脂酸锌或 ZDMC 的摩尔比均为 6:1。

从表 1 可见,用价廉的硬脂酸锌代替价高的 ZDMC,胶粉再生后硫化胶的性能相当,比不改性的硫化胶性能有较大的提高。之所以如此利用,是考虑到 ZDMC 及其同类促进剂和硬脂酸均为锌盐, Zn^{2+} 为过渡金属离子,能使橡胶中的不饱和双键容易极化,导致橡胶分子主链上的双键被诱导极化,从而产生双键位置的移动,使交联位置可能产生置换或重排。在置换或重排的同时,发生质子的转移,有利于“脱硫再生”。另外,硬脂酸锌对胶粉有一定的软化作用等等。

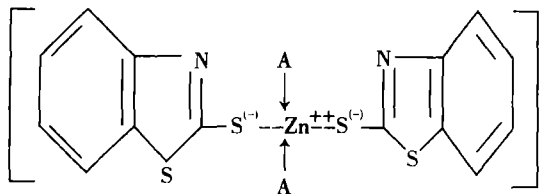
3 再生剂 De-link 的作用机理

关于再生剂 De-link 的作用机理未见公开报道,现仍以原专利所强调应用的促进剂 ZDMC 和促进剂 M 为例,提出如下可能的作用机理。

首先, M 与 ZDMC 可能有如下“反应”:

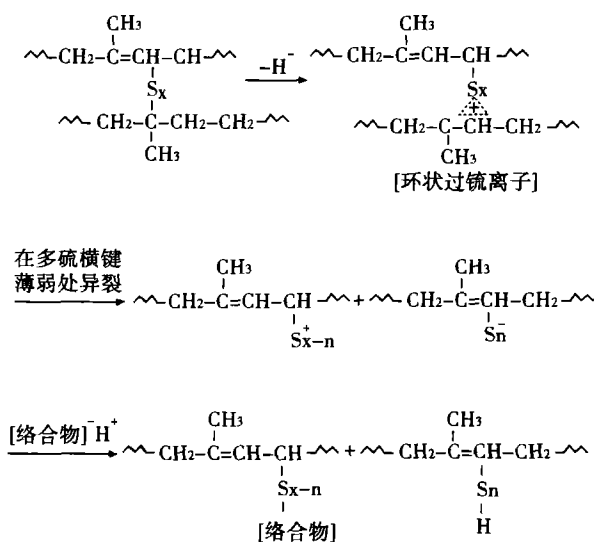


该络合物以锌离子作为中心离子,其特征配位数为 4,故该络合物可写成:



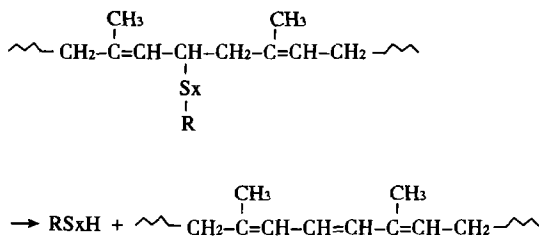
这样,可能有如下两种反应机理:

1. 一定的条件下,硫黄硫化胶中的多硫横键附近亚甲基的 C-H“异裂”,脱出一个 H^- ,从而形成环状过硫离子(cyclic persulphonium ion):多硫横键在薄弱的 S-S 键处断裂,然后分别与氢离子(H^+ 由促进剂 M 与 ZDMC“反应”所提供)和 [络合物]相结合,这样就把硫化胶的交联网络打开,从而使硫化胶粉“脱硫再生”和“变细”:



2. 硫黄在硫化过程中形成多硫键,过渡金属离子 Zn^{2+} ,使橡胶(以 R 代替橡胶大分子链)中的不饱和双键很容易极化,导致橡胶大分子链上的双键被诱导极化,从而产生双键的位置移动,使交联位置可能发生置换或重排。在置换和重排的同时,可能发生质子的转移。

由于诱导极化作用,促使多硫横键的断裂,夺取了 α -亚甲基上的氢成为 RS_xH 而“脱硫”,橡胶分子链则可能产生共轭二烯或三烯类的结构:



参考文献:略