

微波技术制备磁性再生橡胶工艺及其性能的研究

陈启鹏,徐彦红*,翁国文,王再学,徐云慧,徐健富

(徐州工业职业技术学院 江苏省橡胶循环利用研发中心,江苏 徐州 221140)

摘要:利用铁氧体的吸波特性,采用微波技术对废胶粉进行脱硫再生,优化再生工艺条件,研究磁性再生橡胶的性能。结果表明:在微烟条件下微波脱硫3次可以得到物理性能较好的磁性再生橡胶;在微波脱硫过程中加入一定量的松香有助于促进废胶粉脱硫,并明显改善磁性再生橡胶的加工性能;在混炼过程中加入少量古马隆树脂和环烷油能够明显改善磁性再生橡胶的加工性能。

关键词:再生橡胶;磁性橡胶;微波技术;铁氧体

中图分类号:TQ335 **文献标志码:**A **文章编号:**2095-5448(2018)00-?-04

废橡胶再生的实质是使硫化胶网络破坏并降解^[1]。废橡胶再生方法很多,可归纳为物理再生法、化学再生法、微生物再生法三大类。微波脱硫法属于物理再生法,利用微波能量使硫化胶的碳-硫和硫-硫键断裂,达到废橡胶再生的目的。微波脱硫法无需添加配合剂,环保无污染,加热快,胶料受热均匀,生产设备费用低,自动化程度和生产效率高,而且可快速检测再生橡胶的门尼粘度并据此及时调整微波脱硫工艺,再生橡胶的物理性能好^[2],因此近年来微波脱硫技术受到越来越多的关注。

无机材料铁氧体具有吸波特性,结构稳定,价格低廉,广泛应用于多个领域^[3-5]。铁氧体在橡胶工业中的应用逐渐增多,如钕铁硼粉、镍锌铁氧体、锰锌铁氧体、铁酸钡、铁酸锶等添加到天然橡胶、丁基橡胶和丁腈橡胶等中,可以改变复合材料的物理和化学性能,制得磁性橡胶,使其应用更广泛^[6-9]。由于磁性橡胶大多采用价格较高的橡胶制备,成本较高,限制了磁性橡胶的推广和应用。

磁性再生橡胶的用途与磁性橡胶类似,可以用于密封系统、机电设备、仿生材料、减震材料、教

学用具和智能轮胎。磁性再生橡胶可以部分或全部取代磁性橡胶,不仅大幅降低了成本,而且拓展了再生橡胶的应用领域。磁性再生橡胶研究具有重要的经济效益和社会价值。

本工作利用铁氧体的吸波特性,对废胶粉进行微波脱硫再生,同时赋予其一定的磁学性能,制备磁性再生橡胶,重点研究微波再生工艺对磁性再生橡胶物理性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

废胶粉,粒径为830 μm,徐州盛鑫橡胶制品有限公司产品;铁氧体(主要成分为 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$),牌号BMXF-4D2,北矿磁材科技股份有限公司产品;氧化锌和硫黄,上海智孚化工科技有限公司产品;硬脂酸,中国石化南京化学工业有限公司产品;促进剂TBBS,上海成锦化工有限公司产品;松香、古马隆树脂和环烷油,上海羽飞阳化工有限公司产品。

1.2 主要仪器和设备

XK-160型开炼机和QLB-50D/Q型平板硫化机,无锡市第一橡塑机械有限公司产品;GT-7080S2型门尼粘度计,高铁检测仪器有限公司产品;LX-A型邵氏橡胶硬度计和JDL-2500N型电子拉力机,江苏新真威试验机械有限公司产品;M1-211A型微波炉,广东美的电器制造有限公司产品。

基金项目:徐州市社会发展项目基金(KC15SH003);徐州工业职业技术学院博士重点项目(1115088801040140);江苏省自然科学基金项目(BK20161166)

作者简介:陈启鹏(1997—),男,江苏徐州人,徐州工业职业技术学院在读生,主要从事高分子材料性能的研究。

*通信联系人(xuyan@mail.xzcit.cn)

1.3 试验配方

采用微波技术制备磁性再生橡胶,为了考察废胶粉再生过程中的微波脱硫条件(烟雾状况、微波脱硫次数、松香加入量)和胶料混炼过程中加入古马隆树脂和环烷油等对磁性再生橡胶性能的影响,设计了7个试验配方,如表1所示。

表1 试验配方

组 分	配方编号						
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]
废胶粉	100	100	100	100	100	100	100
铁氧体	25	25	25	25	25	25	100
松香	0	0.5	1.5	5	1.5	1.5	1.5
古马隆树脂	0	0	0	0	3	3	0
环烷油	0	0	0	0	0	2.5	0

注:配方中其余组分及用量为氧化锌 2.5,硬脂酸 0.3,硫黄 1.2,促进剂TBBS 0.8。

1.4 磁性再生橡胶的制备

将废胶粉与铁氧体混合均匀,置于微波炉中进行微波脱硫(微波频率为2 450 MHz,高温),脱硫一次后,将松香趁热加入胶粉/铁氧体混合物中,再进行微波脱硫,制得再生胶粉。

含有铁氧体的再生胶粉在开炼机上进行两段混炼,混炼工艺为:再生胶粉包辊后依次加硬脂酸、古马隆树脂、氧化锌、促进剂TBBS、环烷油,翻炼3~10次,下片,停放8 h;返炼后加硫黄,过辊5~15次,下片,停放12 h。

胶料在平板硫化机上硫化,制得磁性再生橡胶,硫化条件为145 ℃× t_{90} 。

1.5 性能测试

门尼粘度按照GB/T 1232.1—2000进行测试,邵尔A型硬度按照GB/T 531.1—2008进行测试,100%定伸应力、拉伸强度和拉伸伸长率按照GB/T 528—2009进行测试,撕裂强度按照GB/T 529—2008进行测试。

2 结果与讨论

2.1 微波再生工艺对磁性再生橡胶性能的影响

2.1.1 胶粉烟雾状况

微波再生技术研究大多确定微波脱硫时间对再生橡胶性能的影响,但是由于废橡胶种类和来源不同,如果采用固定的微波处理时间进行微波

脱硫,难免会造成微波脱硫不充分或焦烧严重等现象。本工作通过观察微波脱硫过程中胶粉产生的烟雾状况来确定微波处理时间,即分别在微波炉中无烟、微烟和浓烟时停止微波辐射,然后研究相应的磁性再生橡胶的物理性能。

为了充分体现铁氧体的吸波特性,本工作中将100份废胶粉和100份铁氧体混合物置于微波炉中,考察烟雾状况对磁性再生橡胶的物理性能的影响,结果如表2所示。

表2 烟雾状况对磁性再生橡胶性能的影响

项 目	无烟	微烟	浓烟
100%定伸应力/MPa	—	2.57	—
拉伸强度/MPa	3.97	4.86	4.03
拉伸伸长率/%	85	108	52
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	13	15	11

从表2可以看出,在微烟条件下制得的磁性再生橡胶物理性能较好。

因此确定后续试验中当胶粉在微波炉中产生微烟时停止微波辐射。

2.1.2 微波脱硫次数

受试验条件限制,在微波炉玻璃转盘中间部分的胶粉在微波辐射下累积的热量较大,随着微波脱硫次数的增多,该部分胶粉出现炭化现象,这是由于热散逸效应,即温度高的部分吸收的微波能量更大,而吸收微波能多的部分热散逸也越大,如此循环,导致该部分胶粉炭化或燃烧^[10]。为了避免此现象发生,本工作在微波一次后,取出胶粉混合物搅拌均匀,再重新放入微波炉中进行微波辐射,如此多次反复进行脱硫,探讨微波脱硫次数对再生橡胶性能的影响。

以7[#]配方为例,在微烟条件下,微波脱硫次数对磁性再生橡胶物理性能的影响如表3所示。

从表3可以看出:当微波脱硫次数未多于3时,随着微波次数增多,磁性再生橡胶的拉伸强度、拉

表3 微波脱硫次数对磁性再生橡胶性能的影响

项 目	微波脱硫次数/次				
	1	2	3	4	5
100%定伸应力/MPa	2.25	3.02	3.33	2.52	2.34
拉伸强度/MPa	3.48	5.08	5.97	4.29	3.68
拉伸伸长率/%	120	146	189	138	129
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	15	17	18	14	14

断伸长率和撕裂强度提高;当微波脱硫次数大于3时,磁性再生橡胶的100%定伸应力、拉伸强度、拉伸伸长率和撕裂强度显著下降,这是由于微波处理时间超过了“正脱硫点”,导致胶料裂解严重,物理性能降低^[11];当微波脱硫次数为3时,磁性再生橡胶的物理性能最好,表明微波脱硫效果最佳。

因此,确定后续试验中微波脱硫次数为3。

2.2 软化剂对磁性再生橡胶性能的影响

松香、古马隆树脂、环烷油是常用的橡胶增粘剂和软化剂。本工作将这3种配合剂添加到再生橡胶制备过程中,研究其对磁性再生橡胶加工性能和物理性能的影响,结果如表4所示。

表4 软化剂对磁性再生橡胶性能的影响

项 目	配方编号					
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]
门尼粘度[ML(1+4) 100℃]	61	59	56	47	46	37
邵尔A型硬度/度	72	71	71	70	71	68
100%定伸应力/MPa	3.79	3.70	3.14	2.77	3.30	3.01
拉伸强度/MPa	5.44	5.29	5.18	5.16	5.91	5.96
拉伸伸长率/%	142	163	184	195	176	189
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	18	18	14	13	19	18

从表4可以看出,对比废胶粉脱硫过程中未添加松香的1[#]配方胶料和添加不同用量松香的2[#]—4[#]配方胶料,随着松香用量增大,胶料的门尼粘度减小,硬度、100%定伸应力、拉伸强度和撕裂强度呈降低趋势,拉伸伸长率呈增大趋势。分析原因,在微波再生过程中,温度达到松香的软化点后,松香融入橡胶分子中,使橡胶分子链溶胀,从而促进废胶粉脱硫,并提高了磁性再生橡胶的粘性和流动性。

从表4还可以看出:与3[#]配方胶料相比,添加了3份古马隆树脂的5[#]配方胶料的门尼粘度减小,硬度相当,100%定伸应力、拉伸强度和撕裂强度明显提高,拉伸伸长率降低;与5[#]配方胶料相比,添加了2.5份环烷油的6[#]配方胶料的门尼粘度,硬度和100%定伸应力降低,拉伸强度相当,拉伸伸长率增大,撕裂强度稍微有所降低,说明磁性再生橡胶的柔韧性和加工性能大大改善。

综合考虑生产成本、加工工艺和物理性能等,确定在微波脱硫再生过程中添加1.5份松香,在再生橡胶混炼过程中加入少量古马隆树脂和环

油,有助于提高磁性再生橡胶的加工性能和物理性能。

3 结论

(1)在微烟条件下微波脱硫3次可以得到物理性能较好的磁性再生橡胶。

(2)在废胶粉微波脱硫过程中加入一定量的松香有助于促进废胶粉脱硫,并明显改善磁性再生橡胶的加工性能。

(3)在混炼过程中加入少量古马隆树脂和环烷油能够明显提高磁性再生橡胶的柔韧性和加工性能。

参考文献:

- [1] 聂恒凯. 橡胶材料与配方[M]. 北京:化学工业出版社,2012.
- [2] 李雅迪,宋婉君,丁月,等. 再生胶的研究现状及其发展趋势[J]. 绿色科技,2016(18):130-131.
- [3] Hong R Y, Chen Q. Dispersion of Inorganic Nanoparticles in Polymer Matrices: Challenges and Solutions[M]. Germany: Springer International Publishing,2014,267(Suppl 4):1-38.
- [4] Ferreira L M P, Bayraktar E, Miskioglu I, et al. Design and Physical Properties of Multifunctional Structural Composites Reinforced with Nanoparticles for Aeronautical Applications[J]. Advances in Materials & Processing Technologies,2017,3(1):33-44.
- [5] Ghodake J S, Kambale R C, Shinde T J, et al. Magnetic and Microwave Absorbing Properties of Co²⁺ Substituted Nickel-zinc Ferrites with the Emphasis on Initial Permeability Studies[J]. Journal of Magnetism & Magnetic Materials,2016,401:938-942.
- [6] Choi E, Youn H, Park K, et al. Vibration Tests of Precompressed Rubber Springs and a Flag-shaped Smart Damper[J]. Engineering Structures,2017,132:372-382.
- [7] Katiyar M, Prasad M, Agarwal K, et al. Study and Characterization of E. M. Absorbing Properties of EPDM Ferrite Composite Containing Manganese Zinc Ferrite[J]. Journal of Reinforced Plastics & Composites,2017,36(10):073168441769081.
- [8] Kruželák J, Dosoudil R, Sýkora R, et al. Rubber Composites Cured with Sulphur and Peroxide and Incorporated with Strontium Ferrite[J]. Bulletin of Materials Science,2017,40(1):223-231.
- [9] Kruželák J, Sýkora R, Hudec I. Influence of Mixed Sulfur/Peroxide Curing System and Thermo-oxidative Ageing on the Properties of Rubber Magnetic Composites[J]. Journal of Polymer Research,2015,22(1):636-644.
- [10] 董诚春. 微波脱硫法生产再生胶[J]. 特种橡胶制品,2003,24(5):10-13.
- [11] 叶亚飞,尹伟,杜丽梅,等. 废旧橡胶微波法制再生胶的试验研究[J]. 云南化工,2014,41(1):21-24.

收稿日期:2018-03-11

Study on Process of Magnetic Reclaimed Rubber Prepared by Microwave Technology and Its Properties

CHEN Qipeng, XU Yanhong, WENG Guowen, WANG Zaixue, XU Yunhui, XU Jianfu

(Jiangsu Rubber Recycling Engineering R&D Center, Xuzhou College of Industrial Technology, Xuzhou 221140, China)

Abstract: Utilizing the microwave absorbing property of ferrite, the waste rubber powder was devulcanized and regenerated by using microwave technology, the regeneration processing condition were optimized, and the properties of the magnetic reclaimed rubber compound were investigated. The results show that magnetic reclaimed rubber with good properties could be obtained on condition of microwave radiation for three times under mild smoke. The devulfurization and the processing performance of magnetic reclaimed rubber could be obviously improved by addition of rosin in microwave devulcanizing process. The processing performance of magnetic reclaimed rubber could be obviously improved by addition of coumatone resin and naphthenic oil in the mixing process.

Key words: reclaimed rubber; magnetic rubber; microwave technology; ferrite