

橡胶再生技术研究进展

梁 诚

(中石化南化公司, 江苏 南京 210038)

随着我国汽车工业和轮胎工业的快速发展, 我国已发展成为世界橡胶工业的大国, 与此同时每年生成的废旧橡胶数量也不断的增加。目前我国废旧橡胶的再生利用率约为 65% 左右, 发达国家已达 85% 以上平均利用率。我国橡胶再生利用率较低, 而且再生技术相对落后, 再生途径比较传统、范围较窄。

由于国内废旧橡胶量逐年增加, 同时废旧橡胶具有稳定的三维化学网状结构, 既不能熔化也不能溶解, 对环境造成巨大压力; 同时传统的再生方式会对环境造成二次污染, 生产效率比较低、能耗较大, 因此研究开发新型橡胶再生技术和橡胶再生利用途径, 不仅能解决日益严重的环境问题, 对资源进行回收再利用, 同时从某种程度上保障了我国橡胶、轮胎工业的健康持续发展; 另外 2005 年国家发改委牵头正在起草《废旧轮胎回收利用管理条例》, 并给予税收优惠和贴息贷款等多方面支持, 以鼓励发展循环废橡胶利用, 因此橡胶再生产业是充满希望和值得高度关注的。

橡胶再生技术根据处理过程可以分为物理再生和化学再生过程, 物理再生主要是在热、氧、超声波、机械等作用下使硫化胶网络破坏降解; 化学再生主要是在再生剂的化学作用下进行再生。在实际应用中, 许多时候是物理和化学再生相结合进行。以下主要介绍一些国内外已经工业化或极具工业化前景的橡胶再生技术研究进展。

1 微波脱硫法

通过控制微波的强度, 可以有效的破坏交联键而不损害橡胶分子主链, 从而使再生的橡胶具有生胶的性能; 橡胶置于 $f = 2450$ 或者 915MHz 的微波场中, 一切极性基团都会因高强度交频磁场改变自己的方向而随着电磁波的变化而摆动, 因为分子本身的热动力和相邻分子相互作用, 极

性基团随电场的变化而受到阻力和干扰, 从而使极性基团和分子间产生巨大的能量。微波法的优点是热效率高, 但是微波再生只适合含有极性基团(如硫黄硫化)的硫化胶才适合。国内也有科研机构进行过非极性硫化橡胶微波脱硫的研究。微波脱硫法现在在美国已投入工业化应用, 据报道日本也准备建设微波脱硫法橡胶再生装置, 我国许多单位进行过废橡胶的微波脱硫再生实验研究工作。

2 超声波脱硫法

由于超声波已经在塑料粉末压制成型、泡沫塑料挤出等方面得到广泛工业化应用, 因此人们想到将这种高能量密度的超声波用于橡胶的再生, 超声波脱硫法适合多种废旧橡胶, 而且效率比较高, 试验表明超声波再生胶比普通的再生胶性能优异。因此被认为最具有发展前景的橡胶再生方法之一。近年来人们进行大量的研究, 并发明了相应的装置。最早由美国人 Pelofsky 发明了用超声波促使橡胶在有机溶剂中溶解装置, 之后日本的奥田昌幸等申请了超声波再生橡胶的专利, 专利中阐述不管是极性或非极性硫化胶, 当受到由频率 50kHz 功率 500W 的超声功率发生器发生的超声波作用 20min 后, 实现了硫化胶的脱硫。而后美国阿克隆大学 Isayev, A. I 等对超声波脱硫过程进行数学描述, 并尝试在挤出机机头上安装超声功率发生器来实现橡胶的连续脱硫, 对超声波脱硫工业进程取得了突破性进展, 相继开发出直角机头连续脱硫装置、同轴机头超声波脱硫装置、机筒带螺槽的超声波连续脱硫装置和相互作用式超声波连续脱硫装置等。目前国内外关于超声波脱硫法橡胶再生技术研究如火如荼, 工业化应用指日可待。

3 电子束辐射脱硫法

电子束法再生主要是利用丁基橡胶独有的射线敏感性,借助电子加速器的高能电子束,对其产生化学解聚效应,大多数橡胶弹性体在射线作用下发生交联反应,只有极少数含有4价碳原子基团的胶种如丁基橡胶、丁基硫化胶等在高能辐射场下呈现降解反应。辐射技术正是利用丁基橡胶这一特有的辐射化学性能,借助电子射线与之发生化学键——解聚反应,使丁基橡胶获得再生,而且其再生效果也非常理想,丁基橡胶再生胶可以任意比例与二烯类橡胶共混,扩大了丁基橡胶共混胶的品种范围,同时掺有丁基再生橡胶的丁基橡胶或其他胶料,其加工性能明显得到了改善,硫化时间缩短,抗撕裂性能得到了提高。另外加工过程中没有废料产生,不会对环境带来污染。但是该方法只适用于丁基橡胶等少数胶种。

4 化学再生法

化学再生法是利用化学助剂,在一定温度下,借助机械力破坏橡胶的交联,达到再生的目的,在化学再生过程中,需要使用大量化学品,同时需要高温高压,因此化学品环保性能、再生效率和再生条件成为衡量化学再生剂优劣的关键指标。曾经使用过的一些传统的化学再生剂品种有二硫化二苯、二硫化二苄、二戊基化二硫、丁硫醇、硫酚等二硫化物和硫醇类再生剂;金属钠、苯基锂、碘代甲烷、丙硫醇/呱啶等,但是这些再生剂或多或少存在一定问题,目前国内最值得关注的化学再生剂为De-link再生剂和RRM再生剂。

近年来De-link再生剂的出现给橡胶化学再生带来全新理念和方法。该再生剂是一种包括几种高活性化合物的混合物,一般由橡胶工业中所用的硫化剂、促进剂、活性剂和软化剂组成,包括二乙基二硫代氨基甲酸锌盐、巯基苯并噻唑、氧化锌、硬脂酸、硫磺和二元醇,通常把上述几种粉料直接混合并剧烈搅拌,然后加入二元醇中制成均匀的混合物即制成De-link再生剂,其再生机理是在40℃以下能引发质子交换,与S-S键反应,不与C-C键反应,从而保持橡胶主链,而使硫化网络断裂,同时由于它含有硫化剂、促进剂等,所以再生胶料重新硫化时无须再添加其他助剂。目前De-link再生剂及再生技术已在中国、美国、欧洲、日本等近10个国家和地区申请了专利,专利

的关键是其化学剂组成。目前市场上销售的De-link再生剂主要是其与各种促进剂的混合复配物。使用De-link再生剂再生工艺非常简单,将废轮胎中非橡胶成份去除后,剪切成小胶块,直接在开炼机上与其混炼即成再生胶。De-link再生剂用量多少对再生胶的性能有显著影响,一般以6份为宜;在再生过程中,可以加入适量的塑炼胶和增粘树脂,以提高再生胶的粘附性和物理机械性能,塑炼胶用量以3~6份为宜,增粘树脂用量以1~2份为宜。

RRM再生剂是由印度科学家开发的一种植物产品作为再生剂技术,即是利用可再生资源(Renewable Resource Material, RRM)作为再生剂,其效果与De-link再生剂相当,有着非常光明的前途,但是具体产品介绍较少。天然植物再生剂利用了可再生资源,具有可持续发展的条件,非常值得关注。

5 其他方法

微生物脱硫法。关于微生物脱硫法,日本和德国已有专利报道,这种方法是將废橡胶粉碎到一定粒度后,将其放入含有噬硫细菌的溶液中,使其在空气中进行生化反应,在噬硫细菌的作用下,橡胶粒子表面的硫键断裂,呈现再生胶的性能。有专利报道,利用矿质化学营养细菌可以降解悬浮于水中的橡胶粉末表面,从而使其在与原始生胶并用时,表面橡胶分子链可以扩散到原始生胶中,并在硫化时与原胶结合在一起。还有专利报道,利用细菌可以分离元素硫和硫酸,这个技术的意义在于可以利用简单方式获得再生胶和硫磺。微生物脱硫法被认为是前景非常广阔的橡胶再生方法,但是该技术离工业化尚有一定距离。

日本研究开发出一种新的橡胶再生技术,被称之为“剪断流动场反应控制技术”,其特点是不使用化学药剂,只消耗电能和水,通过给予废胶热能、压力、剪切力,使硫化胶的硫键发生断裂成为性能好且有弹性的新型再生胶。日本横滨橡胶公司将该方法用于丁基橡胶胶囊和天然橡胶比例较高的载重轮胎胎面胶的再生,该公司还计划用此技术对废弃轿车子午线轮胎进行再生,同时打算将这种新型再生胶用在轻量化、低能耗的高性能轮胎中。