

亚临界水挤出法应力诱导挤出条件对废轮胎胶粉脱硫共混物及其热塑性弹性体性能的影响

孟海狮, 索平

(徐州徐轮橡胶有限公司, 江苏 徐州 221011)

摘要:采用亚临界水挤出法应力诱导废轮胎胶粉解交联反应, 研究挤出条件对废轮胎胶粉脱硫共混物[脱硫废轮胎胶粉(DGTR)/高密度聚乙烯(HDPE)共混物]凝胶含量和熔体流动速率以及脱硫共混物/HDPE/三元乙丙橡胶动态硫化热塑性弹性体性能的影响。结果表明:采用亚临界水挤出法应力诱导废轮胎胶粉脱硫, 随着螺杆转速增大, 挤出反应温度升高和压力增大, 脱硫共混物凝胶含量下降和熔体流动速率上升, 动态硫化热塑性弹性体拉伸强度提高;在正丁胺作脱硫促进剂、挤出反应温度为220℃、挤出反应压力为2.4 MPa、螺杆转速为1 000 r·min⁻¹的优化条件下, 亚临界水挤出法制得的脱硫共混物/HDPE/EPDM热塑性弹性体的拉伸强度和拉伸伸长率分别达到12.8 MPa和615%。

关键词:亚临界水挤出法;废轮胎胶粉;高密度聚乙烯;三元乙丙橡胶;热塑性弹性体;应力诱导;解交联反应

中图分类号:TQ335⁺2;TQ325.1⁺2;TQ333.4 **文献标志码:**A **文章编号:**2095-5448(2016)03-17-05

随着我国汽车工业高速发展, 轮胎需求量日益增大, 废轮胎产生量不断增长, 而废轮胎很难自然降解, 造成严重的黑色污染。废旧轮胎回收再利用是资源综合利用的重要课题, 也是保护环境、促进国民经济增长方式转变和可持续发展的重要措施。

采用亚临界水挤出法应力诱导废轮胎胶粉脱硫化反应, 将高剪切应力诱导解交联反应技术与亚临界流体解交联反应技术相结合, 且两种作用产生协同效应, 可以降低橡胶交联键断裂的活化能, 从而降低交联键断裂反应温度、剪切应力场强度及缩短交联键断裂反应时间, 提高交联网络断裂效率, 得到更好的脱硫效果。

热塑性弹性体是一种兼具塑料和橡胶特性的高分子材料, 在橡胶制品领域应用广泛。本工作以亚临界水作为溶剂和反应性介质, 采用亚临界水挤出法应力诱导废轮胎胶粉解交联, 研究在废轮胎胶粉与高密度聚乙烯(HDPE)的熔融挤出过程中挤出条件包括双螺杆挤出机的螺杆转速、挤出反应温度和压力、脱硫促进剂正丁胺对废轮胎

胶粉脱硫共混物[脱硫废轮胎胶粉(DGTR)/HDPE共混物]的凝胶含量和熔体流动速率及脱硫共混物(DGTR/HDPE)/HDPE/三元乙丙橡胶(EPDM)动态硫化热塑性弹性体物理性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

废轮胎胶粉, 扬州绿环废旧橡胶回收有限公司产品;HDPE, 牌号5831D, 熔体流动速率为0.28 g·(10 min)⁻¹, 荷兰利安德巴塞尔工业公司产品;EPDM, 牌号4770, 美国陶氏公司产品;正丁胺, 分析纯, 上海凌峰化学试剂有限公司产品;亚临界水(蒸馏水加热至沸点以上、临界点以下, 并控制系统压力使水保持液态), 实验室自制。

1.2 主要设备与仪器

TE-35型同向双螺杆挤出机, 螺杆直径为35 mm, 长径比为45, 螺杆转速为0~1200 r·min⁻¹, 科倍隆-科亚(南京)机械有限公司产品;SK-160B型双辊开塑机, 上海橡胶机械厂产品;XLB-350×350×2型平板硫化机(25 t), 上海第一橡胶机械厂产品;CMT5254型微机控制电子万能试验机, 深圳市新三思计量技术有限公司产品;XNA2400A型熔体流动速率仪, 长春第二仪器厂

作者简介:孟海狮(1990—), 男, 江苏徐州人, 徐州徐轮橡胶有限公司助理工程师, 学士, 主要从事轮胎技术开发和工艺管理工作。

产品;250 mL索氏提取器,上海宝山启航玻璃有限公司产品;GF 1.5-50 S4型计量泵,青岛鲁比克泵业有限公司产品。

1.3 试样制备

1.3.1 脱硫共混物的制备

将废轮胎胶粉与HDPE在陶瓷容器中以70/30的质量比混合,加入适量脱硫助剂,物料混合均匀后在双螺杆挤出机中进行熔融挤出脱硫反应,同时经泵打入亚临界水,控制反应温度和压力、螺杆转速,在亚临界水状态下使废轮胎胶粉脱硫。挤出物经水冷、切粒得到脱硫共混物,脱硫共混物在80℃真空烘箱中干燥6 h。

1.3.2 动态硫化热塑性弹性体的制备

将60份脱硫共混物与20份HDPE和20份EPDM在135℃双辊开炼机上混炼8~10 min,依次加入1.5份促进剂、1.9份活化剂、0.5份防老剂、2份硫化剂DCP、0.5份硫黄,混炼均匀,动态硫化后下片。

动态硫化热塑性弹性体在平板硫化机上模压成片,模压温度为165℃,压力为10 MPa,时间为10 min,其后保压冷却5 min后出片,以标准裁刀切成厚度为2 mm的标准拉伸试样。

1.4 性能测试

1.4.1 脱硫共混物凝胶含量

将2 g脱硫共混物用150目铜网包扎,以二甲苯为溶剂,用索氏提取器连续抽提24 h,经过离心机除去杂质后真空干燥至恒质量。凝胶含量计算公式如下:

$$\text{凝胶含量} = \left(1 - \frac{W_1 - W_2}{W_0}\right) \times 100\%$$

式中, W_0 为脱硫共混物质量,g; W_1 为铜网包煮沸前的质量,g; W_2 为铜网包煮沸后的质量,g。

1.4.2 脱硫共混物熔体流动速率

脱硫共混物熔体流动速率按照GB/T 3682—2000《热塑性塑料熔体质量流动速率和熔体体积流动速率的测定》方法进行,温度为190℃,载荷为5 kg。

1.4.3 动态硫化热塑性弹性体拉伸性能

动态硫化热塑性弹性体的拉伸强度和拉伸断裂率按GB/T 528—2009《硫化橡胶或热塑性橡胶拉伸应力应变性能的测定》进行测试,拉伸速度为

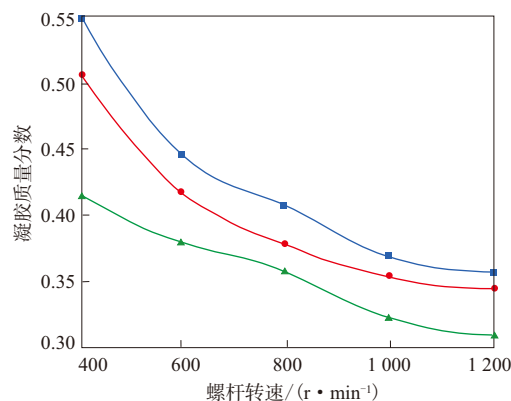
500 mm·min⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 亚临界水挤出反应条件和螺杆转速对脱硫共混物凝胶含量和熔体流动速率的影响

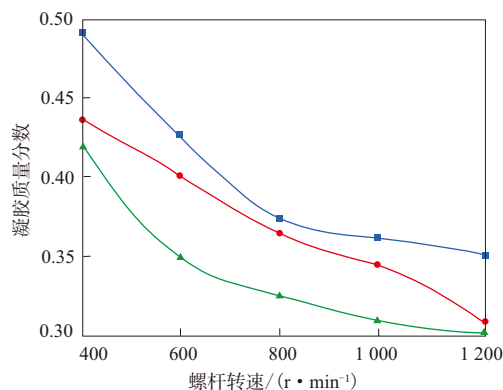
亚临界水挤出反应条件和螺杆转速对脱硫共混物凝胶含量的影响如图1和2所示,对熔体流动速率的影响如图3和4所示。

从图1~4可以看出:在挤出反应温度及压力相同的条件下,脱硫共混物的凝胶含量随着螺杆转速增大而下降,熔体流动速率随着螺杆转速增大而上升,这是由于螺杆转速越大,螺杆提供的剪



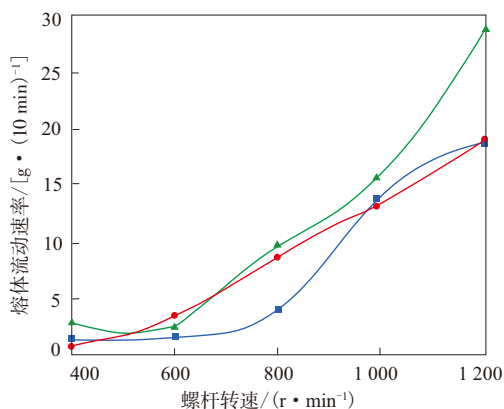
挤出反应温度和压力: ■—180℃, 1.1 MPa;
●—200℃, 1.6 MPa; ▲—220℃, 2.4 MPa。

图1 不同亚临界水挤出反应条件下螺杆转速对脱硫共混物凝胶含量的影响(无脱硫助剂)



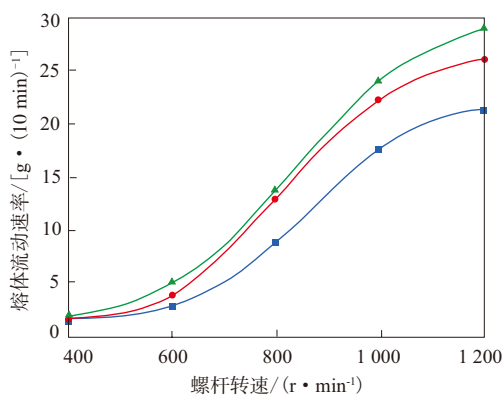
注同图1。

图2 不同亚临界水挤出反应条件下螺杆转速对脱硫共混物凝胶含量的影响(脱硫促进剂正丁胺在共混物中的质量分数为0.015)



注同图1。

图3 不同亚临界水挤出反应条件下螺杆转速对脱硫共混物熔体流动速率的影响(无脱硫助剂)



注同图1。

图4 不同亚临界水挤出反应条件下螺杆转速对脱硫共混物熔体流动速率的影响(脱硫促进剂正丁胺在共混物中的质量分数为0.015)

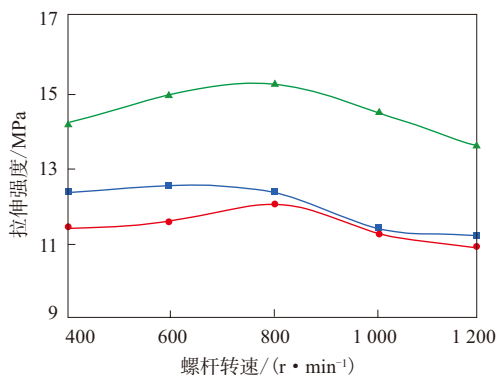
切力越大,对橡胶交联键的破坏作用越明显,形成的线性分子越多;无论是无脱硫助剂还是加入脱硫促进剂正丁胺,在同样的螺杆转速下,挤出反应温度越高和压力越大,脱硫共混物的凝胶含量越小,熔体流动速率总体越大,这说明挤出剪切力和反应压力越大、反应温度越高,轮胎胶粉中交联网络分子链所受到的剪切力越大,热能作用越明显,交联分子链热运动越强,同时亚临界水的粘度急剧减小,扩散因数和传质速率增大,胶粉交联网络分子链受到的亚临界水分解、降解和解交联作用增强,导致交联网络发生断裂和解交联反应;螺杆转速在600~1 000 r · min⁻¹范围内,熔体流动速率增大更加明显。比较图1和2发现,加入脱硫促进剂正丁胺,脱硫共混物凝胶含量明显下降,当螺杆

转速达到1 200 r · min⁻¹时,在挤出温度为200 ℃、挤出压力为1.6 MPa和挤出温度为220 ℃、挤出压力为2.4 MPa的条件下,脱硫共混物的凝胶质量分数小于0.31。比较图3和4发现,加入脱硫促进剂正丁胺后,随着螺杆转速的增大,脱硫共混物的熔体流动速率上升速度加快,这说明正丁胺加快了交联键的断裂反应,对轮胎胶粉脱硫起到了明显的促进作用。

2.2 亚临界水挤出反应条件和螺杆转速对脱硫共混物/EPDM热塑性弹性体拉伸性能的影响

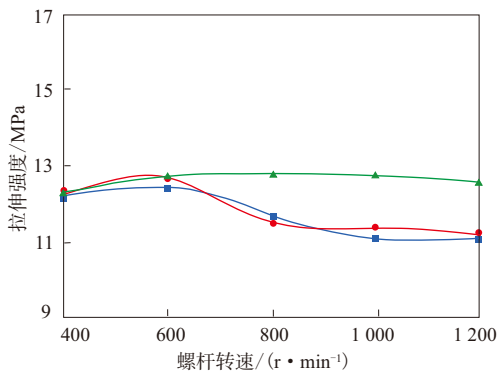
亚临界水挤出反应条件和螺杆转速对脱硫共混物/EPDM热塑性弹性体物理性能的影响如图5~9所示。

从图5和6可以看出:在无脱硫助剂条件下,随着螺杆转速增大,热塑性弹性体的拉伸强度先上



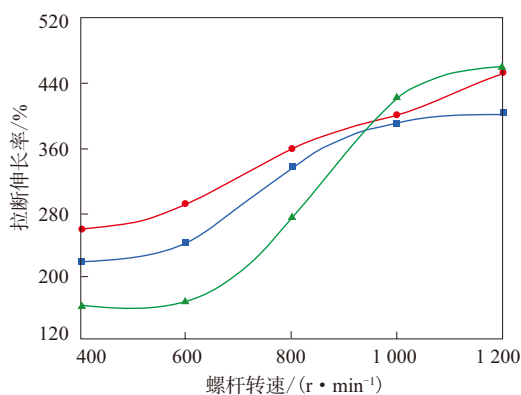
注同图1。

图5 不同亚临界水挤出反应条件下螺杆转速对热塑性弹性体拉伸强度的影响(无脱硫助剂)



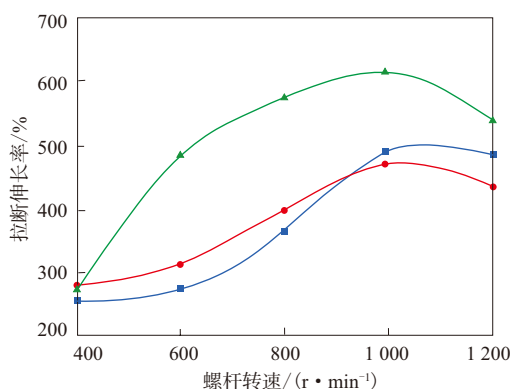
注同图1。

图6 不同亚临界水挤出反应条件下螺杆转速对热塑性弹性体拉伸强度的影响(脱硫促进剂正丁胺在共混物中的质量分数为0.015)



注同图1。

图7 不同亚临界水挤出反应条件下螺杆转速对热塑性弹性体拉断伸长率的影响(无脱硫助剂)



注同图1。

图8 不同亚临界水挤出反应条件下螺杆转速对热塑性弹性体拉断伸长率的影响(脱硫促进剂正丁胺在共混物中的质量分数为0.015)

升后下降,在螺杆转速为600或800 r · min⁻¹左右达到极大值;在加入脱硫促进剂正丁胺的条件下,随

着螺杆转速增大,制得的热塑性弹性体的拉伸强度变化不大;在螺杆转速相同的条件下,挤出反应温度越高和压力越大,热塑性弹性体的拉伸强度总体越大。

从图7和8可以看出:随着螺杆转速增大,脱硫共混物/HDPE/EPDM热塑性弹性体的拉断伸长率逐渐提高,在加入脱硫促进剂正丁胺的条件下,热塑性弹性体的拉断伸长率上升更明显,在螺杆转速为1 000 r · min⁻¹时达到最大值(615%),这说明挤出剪切力、挤出反应温度和压力对橡胶交联网络的断链影响较大。

综上所述,与无脱硫助剂制得的热塑性弹性体相比,加入脱硫促进剂正丁胺制得的热塑性弹性体的拉伸性能更好。

3 结论

(1) 采用亚临界水挤出法应力诱导废轮胎胶粉脱硫,制备脱硫共混物(DGTR/HDPE共混物),随着螺杆转速增大,挤出反应温度升高和压力增大,脱硫共混物凝胶含量下降和熔体流动速率上升,动态硫化热塑性弹性体拉伸强度提高。

(2) 在正丁胺作脱硫促进剂、挤出反应温度为220 ℃、挤出反应压力为2.4 MPa、螺杆转速为1 000 r · min⁻¹的优化条件下,亚临界水挤出法制得的脱硫共混物/HDPE/EPDM热塑性弹性体的拉伸强度和拉断伸长率分别达到12.8 MPa和615%。

收稿日期:2015-11-16

Influence of Extrusion Parameters of Waste Tire Rubber Devulcanization in Subcritical Water on the Properties of Devulcanized Blend and Its Thermoplastic Elastomer

Meng Haishi, SUO Ping

(Xuzhou Xulun Rubber Co., Ltd, Xuzhou, Jiangsu 221011, China)

Abstract: In this study, the waste tire rubber was devulcanized by stress induced reaction using subcritical water in extrusion. The influence of the processing parameters on the gel content and melt flow rate of the devulcanized blend [devulcanized ground tire rubber (DGTR) /HDPE blend] and the properties of the dynamic vulcanized thermoplastic elastomer (the devulcanized blend/HDPE/EPDM) was investigated.

The experimental testing results showed that, with increase of the screw speed, the extrusion reaction temperature and pressure increased, the gel content of the devulcanized blend decreased, the melt flow rate increased, and the tensile strength of the dynamic vulcanized thermoplastic elastomer were improved. The optimized processing parameters were as follows: *n*-butylamine as desulfurization catalyst, extrusion reaction temperature 220 °C, reaction pressure 2.4 MPa, and screw speed 1 000 r · min⁻¹. It was found that with the optimized process, the tensile strength and elongation at break of the thermoplastic elastomer reached 12.8 MPa and 615%, respectively.

Key words: subcritical water extrusion method; waste tire powder; high density polyethylene; EPDM; thermoplastic elastomer; stress-induced; devulcanization

2015年国内外合成橡胶装置建成情况

中图分类号: TQ333.1; TQ333.2; TQ333.4 文献标志码: D

2015年,国内外有多套新建合成橡胶装置建成投产,主要如下。

(1) 朗盛公司位于新加坡裕廊岛的年产14万t钕系顺丁橡胶(Nd-BR)生产装置。该工厂与朗盛公司于2013年建设的年产10万t丁基橡胶(IIR)工厂毗邻,投资总额为2亿欧元,产品主要供应不断增长的亚洲Nd-BR市场,并服务于Nd-BR全球市场。

(2) 宁波爱思开合成橡胶有限公司位于浙江宁波的年产5万t乙丙橡胶生产装置。该项目由韩国SK集团与宁波石化经济技术开发区共同投资,投资总额为17.5亿元人民币。该项目采用溶液聚合技术,产品牌号与目前市场上SK集团的乙丙橡胶牌号基本一致,部分产品牌号升级。

(3) 朗盛公司位于江苏常州滨江经济开发区的年产16万t三元乙丙橡胶(EPDM)生产装置。该项目投资额达2.35亿欧元,是迄今为止朗盛在华的最大单笔投资,其生产10个牌号的高品质EPDM,满足亚洲客户的需求。朗盛公司还在常州建设了EPDM研发中心与物流中心。朗盛常州工厂采用先进的Keltan ACE催化工艺技术,确保生产的可持续性。与传统技术相比,Keltan ACE工艺的生产能耗较低、催化效率较高,无需进行催化剂萃取,也不会产生催化剂废料,可以制造纯度极高的无氯产品。因此该技术工艺清洁,资源消耗

少。采用Keltan ACE技术不仅可以生产出与其他催化技术同样的高品质EPDM产品,还可以生产新牌号EPDM产品,如充油EPDM或高相对分子质量EPDM。

(4) 辽宁北方-戴纳索橡胶有限公司位于辽宁盘锦的年产10万t溶聚丁苯橡胶(SSBR)/苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SBS)/低顺式聚丁二烯橡胶(LCBR)联合生产装置。该公司是中国兵器工业集团山西北方兴安化学工业有限公司与西班牙戴纳索(Dynasol)管理有限公司组建的合资企业。联合生产装置分为两线,一线为SSBR生产线,另外一线为SSBR/SBS/LCBR混合生产线。

(5) 镇江奇美化工有限公司位于江苏镇江的年产4万t SSBR/LCBR联合生产装置。该公司是台湾奇美实业有限公司与日本三菱化学株式会社、镇江新区大港开发总公司共同投资组建的合资企业。产品以自用为主,主要用于塑料改性。

(6) 台塑合成橡胶工业(宁波)有限公司位于浙江宁波的年产5万t IIR生产装置。该公司由台塑合成橡胶工业(香港)有限公司控股,也是台塑集团的第1家合成橡胶生产工厂。

(7) 山东京博石油化工公司位于山东滨州的年产5万t IIR生产装置。项目投资总额超过18.5亿元人民币。项目采用意大利Conser公司的IIR生产技术。

(崔小明)

欢迎参加“科迈杯”第12届全国橡胶助剂生产和应用技术研讨会
(2016年4月22—25日 温州)