

新技术 新工艺

废橡胶固相剪切和超声波再生技术研究进展

舒满星, 彭少贤, 赵西坡, 曾晓岑

(湖北工业大学, 湖北 武汉 430068)

摘要: 在废橡胶再生技术中, 固相剪切再生法和超声波再生法普遍被认为较有发展前景, 也是研究的热点。介绍了固相剪切粉碎技术以及超声波再生法的机理、特点、主要设备以及研究现状。

关键词: 固相剪切; 超声波再生; 废橡胶; 再生胶

废旧橡胶的处理一直是环境保护和橡胶再利用领域的一个难题。废橡胶再生的方法虽然很多, 但每种方法都有其局限性。传统的废橡胶再生以化学法为主, 如油法、水油法和动态脱硫法都被广泛采用。物理法再生克服了化学法的不足, 尤其近年蓬勃发展的固相剪切和超声波再生技术, 具有很好的发展前景。

1 固相剪切再生

固相剪切粉碎技术是一种连续化的聚合物粉碎加工工艺。它是利用压力场和剪切力场的共同作用使聚合物材料在其熔点或玻璃化温度以下发生变形而粉碎。与基于冲击、碰撞作用的传统粉碎方法如高能球磨粉碎和气流冲击粉碎相比, 它的粉碎机理不同, 一般认为它和弹性变形碾磨(Elastic Deformation Grinding, EDG)的粉碎机理有相似之处。

Enikolopian 认为, 在固相剪切粉碎过程中聚合物的粉碎是一种“流变爆炸”, 即聚合物在高负荷状态下发生弹性形变, 存储的弹性势能在剪切变形作用下爆发性释放, 从而引起聚合物材料内部的微裂纹迅速扩展、贯通, 并最终转化为新生裂纹表面的自由能, 这一过程宏观上表现为聚合物“雪崩式”粉碎。

Arastoopour 等分别对废橡胶原料和用固相剪切法再生的胶粉进行了热分析。热重(Thermogravimetry)分析结果表明, 再生胶粉与废橡胶

具有相同的组分。在 DSC 曲线上, 胶粉在 270 °C 时没有出现峰值, 但在 210 °C 时出现明显的峰值。这说明在粉碎过程中硫键发生了断裂, 胶料的某些特性发生了改变。将胶粉注入到模具中, 加热到 200 °C, 施加大于 10 t 的压力, 保持 1 h, 重新模压后的胶块与废橡胶原料的弹性相似。对胶块进行热分析, DSC 曲线上胶块与废橡胶原料在 270 °C 时都出现了明显的峰值, 而在 210 °C 时的峰值消失。进一步研究表明模压后的胶块与废橡胶原料具有相同的溶胀性。

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, 通过对废旧橡胶施加热能、压力和剪切力, 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。该方法也被称为力化学法。日本横滨橡胶公司将该方法用于丁基橡胶胶囊以及天然橡胶比例较高的载重汽车轮胎胎面胶的再生, 该公司还计划用此技术对废弃轿车子午线轮胎进行再生, 并将再生胶用在轻量化、低能耗的高性能轮胎中。

四川大学高分子研究所徐僖和王琪等运用聚合物在应力作用下产生化学反应的基本原理, 借鉴中国传统石磨的结构和构思设计制造的磨盘型力化学反应器也是一种新型超光滑加工(SSSP)设备, 见图 1。

该力化学反应器的固定磨盘(2)固定在壳体上, 转动磨盘(3)固定在支架(11)上的转轴上。通

过马达(10)驱动传动装置(12)上转轴带动磨盘(3)转动,磨面间距或者压力由手柄(5)调节,整个系统为封闭式,入口(6)可通冷却或加热介质调节温度,出料口(8)可通惰性气体保护,物料从加料斗(1)经输料螺杆(4)连续进入磨盘内受力反应,反应物从输料软管(7)传送至出料口(8),出料。

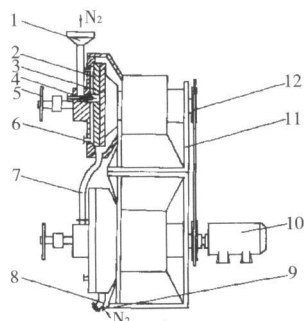


图1 磨盘型力化学反应器

在高分子材料的加工过程中,这种力化学反应器能够提供强大的挤压和剪切作用,使材料受到垂直、环向以及剪切等多种应力作用而破碎,力化学反应器产生的粉碎效果比现有加工设备更好,有助于探索高分子材料在力化学反应器中的运动过程以及形态结构的变化,拓展材料改性和加工的新途径,采用力化学法制备特殊功能和高性能的新材料。

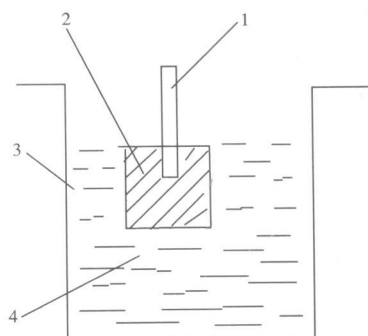
德国贝尔斯托夫公司开发了主要用于实验室研究的PT-25双螺杆型SSSP加工设备,其螺杆直径为25 mm,长径比为26,在加工过程中,通过在环绕于机筒上的冷却盘中通入冷却介质来实施强制冷却,可将剪切粉碎段温度控制在0~10℃,从而达到较理想的加工效果。

2 超声波再生

废旧橡胶超声波脱硫是利用高密度能量场来破坏交联键而保留分子主链,从而达到再生的目的。超声波场可在多种介质中产生高频伸缩应力,高振幅振荡波能引起固体碎裂和液体空穴化,利用超声空化作用可将能量集中于分子键的局部位置,这种局部的能量集中会产生惊人的效果,破坏硫化胶中能量比C—C键低的C—S和S—S键,从而有选择地破坏橡胶三维网络结构,而不是使大分子键断裂。超声波再生法的优点是再生效果好,再生胶性能接近原胶。

Pelofsky最早将超声波用于橡胶再生,1973年他发明了用超声波来促使橡胶在有机溶剂中溶解的装置并申请了专利。装置见图2。

Isayev最先尝试在挤出机机头上装上超声功率发生器来实现橡胶的连续脱硫。装置原理图见图3和图4。



1—探头;2—胶块;3—容器;4—溶液。

图2 橡胶超声溶解装置示意

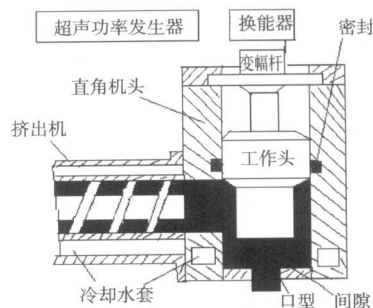


图3 直角机头超声波脱硫装置原理示意

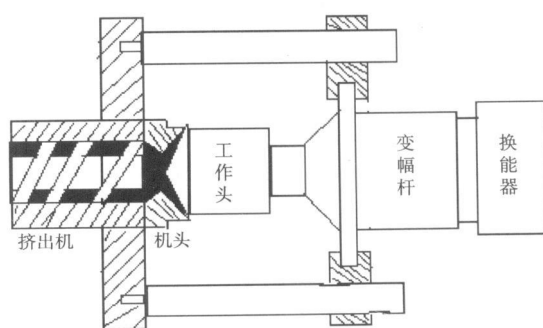


图4 同轴机头超声波脱硫装置原理示意

结果表明,从工作头与口型壁之间的环形间隙出来的胶料没有发生脱硫,在此部位胶料受到剪切超声波的作用,因此剪切超声波不起脱硫作用。而当胶料流经工作头平面与口型底壁之间的可调间隙后,胶料变得柔软而有流动性,胶料发生了脱硫,在此区域胶料受到高强度的纵向波作用,

超声波产生的机械能使分子链受到伸缩应力作用,从而导致化学键断裂。这种高应力首先是由工作头边缘区域的声波空化作用引起的,然后向纵深方向发展。

于是,Paul R Roberson 设计了图 5 所示的超声波连续脱硫装置。其特点是工作头布置于装置两侧,而且方向是与胶料流向相垂直的径向,这样就克服了工作头挡料的问题。设计者将螺杆的一段做成光滑的圆柱体,让物料从静止的机筒上开的螺槽中流过。

Borts Dinzbarg 设计了图 6 所示的超声波连续脱硫装置。该装置的脱硫部分在垂直于物料流动的方向布置了两个工作头,而且两个工作头由一个控制装置控制,在相位上可以相互协调,超声波能相互反射,充分地作用在脱硫区域,设计者还在整个脱硫部分的设计中充分地考虑了如何防止超声能散失等问题,最大程度地提高了脱硫效果。

对于连续挤出超声波脱硫而言,超声振幅、超声波工作头端面与机头端面间隙、螺杆转速等都对脱硫有影响,总之,橡胶吸收的超声波能量的大小

决定脱硫效果。吸收的能量越大,脱硫效果越好。

美国阿克隆大学的 Isayev 等制造了一台可以施加超声能量的挤出机,该挤出机可以加热或冷却,并装有压力和温度测试元件。他们对废轮胎胶粉(GRT)进行了超声波再生,测得其硫化胶的物理性能优于普通再生胶,拉伸强度约为 9 MPa,拉伸伸长率为 270%。Isayev 等还对超声波脱硫过程进行了数学描述,并建立了一个拓扑学模型。

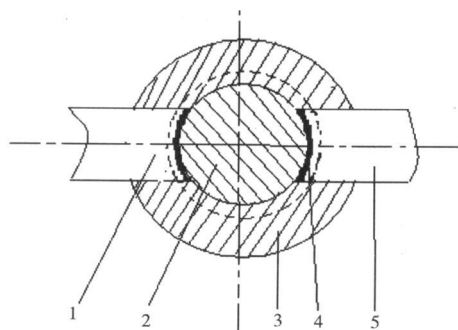
冈田和旗野用 50 kHz 超声波处理某天然橡胶硫化胶 20 min,脱硫后将再生胶重新硫化,发现重新硫化的橡胶与原硫化胶的性能极其相似。

超声波对废旧轮胎胎面胶、氟橡胶硫化胶、丁腈橡胶硫化胶以及过氧化物交联的乙烯乙酸乙烯共聚物均有不同程度的脱硫或降低交联度作用。

3 结语

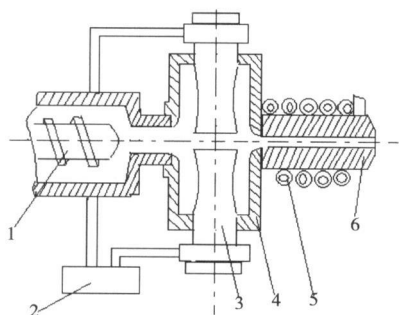
随着废旧橡胶综合利用率不断提高,积极提升橡胶再生技术非常具有现实意义。国内外对废橡胶再生的研究主要集中于力学场相关方法和超声波等方面。固相剪切法具有经济、节能,同时又不改变胶料化学结构的特点,用固相剪切粉碎法制得的胶粉所生产的制品能接近原料胶制品的物理性能水平。目前虽然与超声波再生相关的研究不少,但是对超声脱硫机理还有待进行进一步的深入探索,对超声波再生装备的研究也是一个重要方向,工作重点是要使胶粒高效同时经济地接受超声波作用。研究表明,单位再生橡胶吸收的超声能量的大小影响脱硫效果。吸收的能量越大,脱硫效果越好。

废旧橡胶物理脱硫法还有微波法、电子束法和远红外线法。微波脱硫法是利用微波能量切断 S—S 和 S—C 键,而不破坏 C—C 键,从而达到再生的目的。通过控制微波场的强度,微波脱硫可获得任意塑性值的再生胶,但其缺点是微波能被炭黑吸收,且只对极性橡胶效果好。电子束辐照再生法是利用丁基橡胶独有的对射线敏感的特征,借助电子加速器的高能电子束,对其产生化学断键解聚效应,使之获得再生。通过调节辐照剂量,电子束辐照再生法可以方便地生产不同相对分子质量和塑性值的丁基橡胶再生胶,以满足不同产品的需要,但此法只适用于丁基橡胶等少数胶种。



1,5—工作头;2—螺杆柱形段;3—机筒;4—胶料。

图 5 机筒带螺槽的超声波连续脱硫装置



1—螺钉;2—控制装置;3—工作头;4—脱硫室;
5—冷却水管;6—出口。

图 6 相互作用式超声波连续脱硫装置