

工业废丁苯橡胶微波脱硫再生制备橡胶复合材料在汽车工业中的应用

A. Zanchet¹, L. N. Carli^{1,2}, M. Giovanela¹, R. N. Brandalise¹, J. S. Crespo¹

(1. Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade de Caxias do Sul, Rua Francisco Getúlio Vargas, 1130, Caxias do Sul 95070-560, RS, Brazil; 2. Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Av. Bento Gonçalves, 9500, Porto Alegre 91501-970, RS, Brazil)

中图分类号: TQ333.1; TQ333.99

文献标志码: B

文章编号: 1006-8171(2013)12-0758-06

在橡胶产品的生产过程中产生了大量的边角料,由于土地成本不断上升、环境问题以及火灾风险等因素,传统的采用填埋方法处理废橡胶已不能满足要求。考虑到硫化胶很难生物降解,因此选择回收方法时需考虑环境问题并使其具有较高商业价值。聚合物主链在硫化过程中由热塑性转变为热固性,简单加热无法使其重新成型。为了破坏硫化胶的交联网络,必须采用物理或化学方法进行处理。

在几种处理技术中,微波脱硫再生是最具发展前景的技术之一,具有许多优点。这些优点包括可处理大量的废橡胶材料、可连续加工、加工参数容易调整,如能量和处理时间。更重要的是,由于每种橡胶都具有独特的性能,再生时的脱硫度也不相同。然而,为了利用微波能量破坏交联网络,在电磁场下橡胶分子间必须具有一定的相互作用。如在非极性丁苯橡胶(SBR)中添加导电填料如炭黑即可以达到该目的,而炭黑是橡胶复合材料中常用的补强填料。

在前期工作中,研究了经微波再生废 SBR 复合材料的性能,其拉伸强度和撕裂强度分别为纯 SBR 硫化胶的 25% 和 41%,这是因为缺少足够的粒子作用,也说明脱硫再生粉体的再硫化不充分。

在学术界和橡胶回收工业中的另一种选择是将废橡胶作为一种填料添加至橡胶中。在本文作者的另一项研究中,将不同用量脱硫再生 SBR 粉体(SBR-r)添加至 SBR 基体中,并进行硫化,硫化

特性和物理性能结果表明添加 80 份 SBR-r 的 SBR-r/SBR 复合材料性能最佳。

本工作将 80 份经微波再生的 SBR-r 添加至 SBR 中,以提高 SBR-r 与 SBR 基体间的相互作用;研究微波处理时间对 SBR-r/SBR 复合材料性能的影响,并研究了材料在两种加速老化(热空气老化和紫外光老化)条件下的物理性能,并与未添加 SBR-r 的 SBR 进行对比。

1 实验

1.1 主要原材料

汽车配件废 SBR 边角料,巴西 Ciaflex Indústria de Borrachas Ltda 公司提供(从 2007 年 7 月 2 日—8 月 11 日,按照 ASTM E 300 收集,约 24 kg),粉末粒径为 28~35 目,采用热重分析(TG)仪测得边角料组成为:SBR 27.6%;碳酸钙 34.1%;油 24.1%;炭黑 12.1%;其他添加剂 2.1%。SBR(牌号 1502)、氧化锌、硬脂酸、促进剂 NS、硫黄,巴西产品。

1.2 试验配方

SBR 100, SBR-r 0 或 80, 氧化锌 3, 硬脂酸 1, 硫黄 1.75, 促进剂 NS 1。不添加 SBR-r 的记为 A, SBR-r 为 80 份时,微波处理时间为 0, 1, 2 和 3 min 的试样分别记为 B, C, D 和 E(译者注)。

1.3 试样制备

1.3.1 SBR-r 微波脱硫再生

采用 Electrolux 27E 型带有搅拌系统的微波

炉,磁控管功率设定为 900 W,将约 100 g 的 SBR-r 样品加入 600 mL 烧杯中,用搅拌器进行搅拌,速率为 $40\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,处理时间由 1 min 变化到 3 min。以分钟为单位按照处理时间记录相应的 SBR-r,并测试处理后试样的温度。

1.3.2 复合材料制备

采用 LAB 1.6 L EEMC 型双辊开炼机,根据配方按 ASTM D 3185 进行胶料混炼。

胶料的硫化特性采用振动圆盘硫化仪按 ASTM D 2084 进行测试,试验温度为 160 ℃,复合材料在平板硫化机上硫化,硫化条件为 160 ℃/10 MPa $\times t_{90}$ 。

1.4 性能测试

1.4.1 化学结构表征

称取 1 g 微波处理前后的 SBR-r,加入装有甲苯的索氏抽提器中,抽提 24 h 后取出,在 60 ℃ 真空环境下干燥约 6 h,扣除 TG 仪测得的油和填料含量,得凝胶含量。

1.4.2 物理性能

邵尔 A 型硬度采用 GS709 型硬度计按 ASTM D 2240 进行测试;压缩永久变形按 ASTM D 395 进行测试,试验条件为 23 ℃ $\times$ 22 h;拉伸性能和撕裂强度采用 DL-3000 型电子拉力机分别按 ASTM D 412 和 ASTM D 624 进行测试,试样测试前在 (23 $\pm$ 2) ℃、相对湿度为 (50 $\pm$ 5)% 的环境条件下放置 40 h。

1.4.3 加速老化性能

将每一个试样制成 20 个样片分别进行热空气和紫外光老化试验。热空气老化性能采用热空气循环烘箱按 ASTM D 573 进行测试,试验条件为 70 ℃ $\times$ 7 d 和 70 ℃ $\times$ 14 d;紫外光老化性能采用 Comexin 紫外线室按 ASTM G 154 进行测试,试验条件为 50 ℃ $\times$ 10 d 和 50 ℃ $\times$ 20 d,冷凝与紫外光辐照循环进行,时间各占 50%。老化试验后的试样在 (23 $\pm$ 2) ℃、相对湿度为 (50 $\pm$ 5)% 的环境条件下放置 40 h,达到热平衡后进行拉伸性能测试。性能保持率的计算公式为:(P/P_0) $\cdot$ 100%(P_0 和 P 分别为加速老化前后的性能)。

1.4.4 交联密度

将规格为 20 mm $\times$ 20 mm $\times$ 2 mm 的硫化胶

放入装有庚烷的容器中,在 (23 $\pm$ 2) ℃ 条件下避光保存 72 h,达到溶胀平衡后采用 Flory-Rehner 公式和 Kraus 修正方程计算试样的交联密度 ($[X]$),计算公式如下:

$$[X]=\frac{\ln(1-\nu_r)+\nu_r+\chi\nu_r^2}{V_0(\nu_r^{1/3}-\nu_r/2)}$$

式中 ν_r ——溶胀橡胶体积分数;

χ ——聚合物-溶剂相互作用参数;

V_0 ——溶剂的摩尔体积,147.47 cm³ $\cdot$ mol⁻¹。

1.4.5 全反射傅里叶变换红外光谱 (ATR-FT-IR) 分析

老化前后复合材料表面和中间区域(厚 1 mm)的化学结构变化采用 ATR-FTIR 仪进行测试。

2 结果与讨论

2.1 化学结构

不同微波处理时间的 SBR-r 温度和凝胶含量如表 1 所示。

表 1 微波处理时间对 SBR-r 的温度和凝胶含量的影响

试 样	温度/℃	凝胶质量分数
SBR-r	—	0.93 $\pm$ 0.02
SBR-r(1 min)	45 $\pm$ 2	0.90 $\pm$ 0.01
SBR-r(2 min)	60 $\pm$ 2	0.43 $\pm$ 0.02
SBR-r(3 min)	80 $\pm$ 4	0.33 $\pm$ 0.01

从表 1 可以看出,随着微波处理时间的延长,SBR-r 的温度升高,与预期结果一致。

通过索氏抽提器得出的可溶物(溶胶)和不溶物(凝胶)含量可表征脱硫效率。一般凝胶含量越低,脱硫效率越高。从表 1 还可以看出,微波处理时间对凝胶含量的影响较大,微波处理时间越长,SBR-r 的温度越高,产生的不溶物凝胶相应越少(凝胶含量越小)。

2.2 硫化特性

SBR 胶料和不同微波处理时间的 SBR-r 填充 SBR 胶料的硫化特性如图 1 所示。

M_L 与胶料硫化前的粘度有关, M_H 与胶料分子刚性相关,如 M_H 与交联密度成正比。不添加 SBR-r 的纯 SBR 胶料的 M_H 比 SBR-r/SBR 胶料略高,表明添加 SBR-r 对复合材料的加工性能影

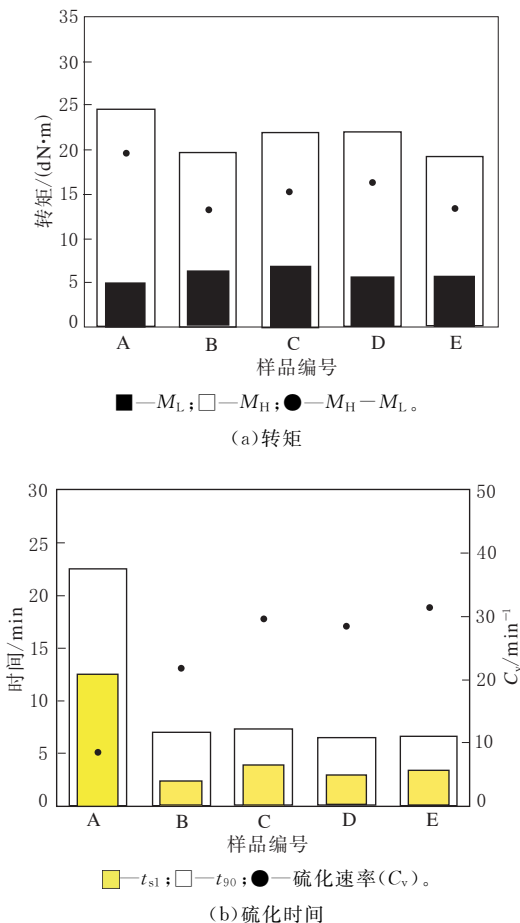


图1 SBR胶料和不同微波处理时间的SBR-r填充SBR胶料的硫化特性

响不明显。有文献在橡胶/废橡胶复合材料的硫化过程研究中也得出了相似结论。

添加SBR-r后胶料的 M_H 减小,胶料的分子刚度下降,分析原因与形成交联键的SBR含量下降有关。此外,也可能由于SBR-r的存在对交联反应形成物理阻碍,因此导致了SBR-r/SBR复合材料交联密度降低,上述结果在溶胀试验也能得到验证。

从图1(a)可以看出,与纯SBR胶料相比,SBR-r/SBR胶料的 $M_H - M_L$ 较小,表明胶料中的SBR-r对其硫化性能有影响。此外,随着微波处理时间的改变,SBR-r/SBR胶料的 M_H , M_L 和 $M_H - M_L$ 变化较小。

从图1(b)可以看出,与SBR胶料相比,SBR-r/SBR胶料的 t_{s1} 和 t_{90} 变短,原因可能是SBR-r残留物具有加快硫化效果,从而导致 C_v 增大。脱硫

过程也有利于提高 C_v ,原因可能是SBR-r与SBR基体间的相互作用和粘合作用更好,这对橡胶行业来说是一件非常有趣的事情,因为较短的 t_{90} 和更大的 C_v 可以降低橡胶产品的生产成本,而较短的 t_{s1} 会限制复合材料在生产模压工件中的应用。

2.3 物理性能

图2所示为SBR硫化胶和不同微波处理时间的SBR-r填充SBR复合材料的物理性能。

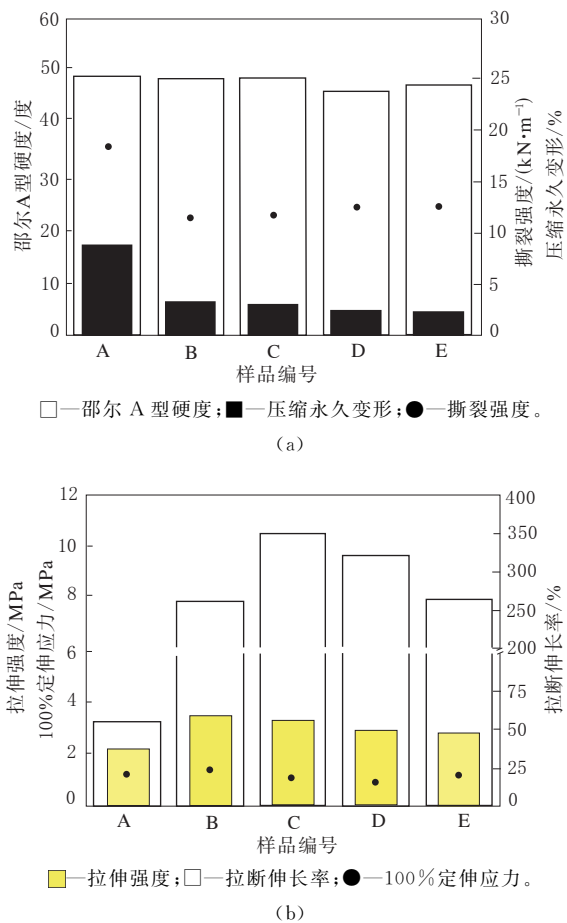


图2 SBR硫化胶和不同微波处理时间的SBR-r填充SBR复合材料的物理性能

从图2(a)可以看出:添加SBR-r和微波处理时间对复合材料硬度的影响较小;与SBR硫化胶相比,SBR-r/SBR复合材料的压缩永久变形减小,原因是SBR-r脱硫过程中存在无机填料。由此说明,施加一定形变后,复合材料的弹性恢复能力增强,这与复合材料交联密度的变化有关。随着微波处理时间的延长,复合材料的压缩永久变形减小。

从图2(a)还可以看出,与SBR硫化胶相比,

SBR-r/SBR 复合材料的撕裂强度减小,这可能与交联密度下降有关,但与 SBR-r 的微波处理时间无关。

从图 2(b)可以看出,SBR-r 具有一定的补强作用,与 SBR 硫化胶相比,SBR-r/SBR 复合材料的拉伸强度提高了近 60%。主要原因是 SBR-r 与聚合物基体间的粘合力较大,同时 SBR-r 中残留的炭黑也起到了补强填料的作用。4 种 SBR-r/SBR 复合材料均有类似现象,与微波处理时间无关。

从图 2(b)还可以看出,随着微波处理时间的延长,SBR-r/SBR 复合材料的 100%定伸应力呈减小趋势。较小的定伸应力和压缩永久变形有利于汽车配件的安装,而且汽车配件在使用过程中要求具有较低的压缩永久变形。

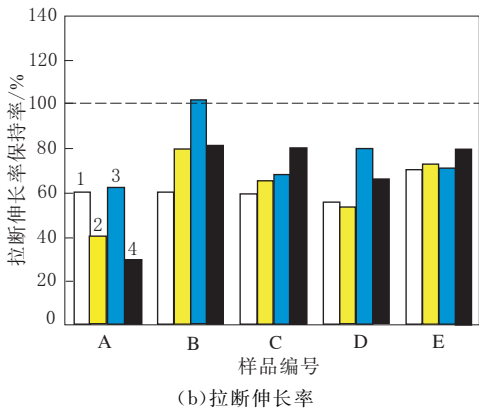
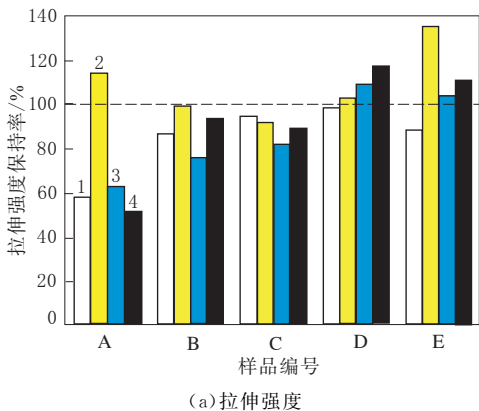
从图 2(b)还可以看出,与 SBR 硫化胶相比,SBR-r/SBR 复合材料的拉断伸长率增大,这可能与 SBR-r 作为增塑剂促进了聚合物链之间的移动有关。微波处理 1 和 2 min 的 SBR-r 填充 SBR 复合材料的拉断伸长率较大(与 SBR 硫化胶相比提高了约 535%),这是因为 SBR-r 经微波处理后,其摩尔质量降低,而这些分子链在基体中起塑化作用,从而进一步提高了复合材料的拉断伸长率。处理 3 min 的 SBR-r 填充 SBR 复合材料的拉断伸长率降低,其值与未经微波处理的 SBR-r 填充 SBR 复合材料相当,分析原因可能是较长时间微波处理后部分 SBR-r 降解所致。

2.4 老化性能

图 3 所示为 SBR 硫化胶和不同微波处理时间的 SBR-r 填充 SBR 复合材料老化后拉伸强度和拉断伸长率保持率。

从图 3(a)可以看出,与 SBR 硫化胶相比,SBR-r/SBR 复合材料老化后的拉伸强度较大。说明纯 SBR 硫化胶受老化的影响高于 SBR-r/SBR 复合材料,废橡胶的存在可改善复合材料的耐老化性能,原因可能与 SBR-r 中含有防老剂有关。此外,未经微波处理的 SBR-r 填充 SBR 的拉伸强度与经微波处理的 SBR-r 填充 SBR 复合材料大致相同,说明 SBR-r 微波处理时间的长短对复合材料耐老化性能无明显影响。

通常,由于聚合物基体的主链在老化过程中



老化条件:1—热空气中 70℃×7 d;2—热空气中 70℃×14 d;
3—紫外光中 50℃×10 d;4—紫外光中 50℃×20 d。

图 3 SBR 硫化胶和不同微波处理时间的 SBR-r 填充 SBR 复合材料老化后的物理性能保持率

发生断裂而导致较短老化时间材料的拉伸强度保持率下降。但也有可能随老化时间的延长,现有的交联结构进一步形成新的更稳定的交联结构,使复合材料的拉伸强度保持率增大。

从图 3(b)可以看出,长时间老化导致复合材料拉断伸长率保持率减小,分析原因与交联密度不断增大有关。当交联密度较大时,两交联点橡胶分子链的平均相对分子质量减小,材料的刚性变大,因此复合材料的拉断伸长率降低。

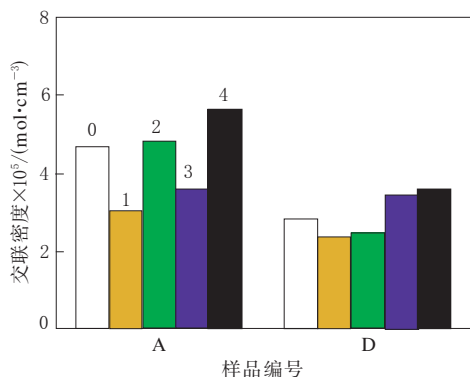
综合硫化特性和物理性能结果,SBR-r 经微波处理 2 min 后,SBR-r/SBR 复合材料的性能达到汽车配件材料的要求。微波脱硫 2 min 后,废橡胶与基体间的相互作用力增大。因此,后续选择微波处理 2 min 的 SBR-r/SBR 复合材料,对其老化过程中橡胶结构化学变化进行研究。

2.5 交联密度

图 4 所示为 SBR 硫化胶和 SBR-r/SBR 复合

材料加速老化前后的交联密度。

从图4可以看出,添加SBR-r后,橡胶基体的交联密度下降,原因可能是SBR-r在交联过程中起物理阻碍的作用。



0—未老化;1,2,3和4注同图3。

图4 SBR硫化胶和SBR-r/SBR复合材料

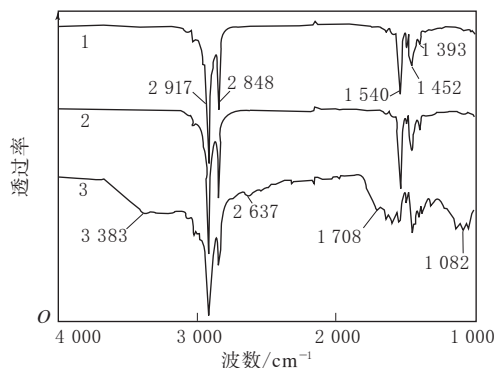
加速老化前后的交联密度

在老化过程中,主链断裂、交联键断裂以及交联键形成都可能发生,也有可能二次加热(硫化为一次加热,译者注)过程中,现有的交联网络被破坏,形成新的更稳定的交联网络。在所有的老化试验中,SBR硫化胶对老化作用更敏感。因此表明复合材料在老化过程中,同时发生交联键的断裂和形成,但受老化时间和复合材料中SBR-r含量的影响。一般老化效应中复合材料老化较短的时间,其交联密度下降,随着老化时间的延长,交联密度增大。较短的老化时间试样性能下降说明分子链发生了断裂,较长的老化时间复合材料的拉伸强度增大、拉断伸长率减小表明新的交联键形成。

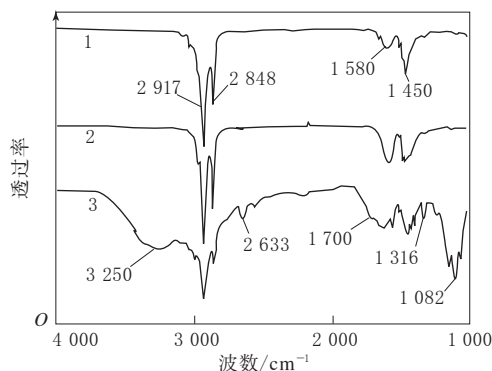
2.6 ATR-FTIR 分析

ATR-FTIR分析比较样品在两种加速老化试验后的化学结构变化。图5所示为SBR硫化胶和SBR-r/SBR复合材料老化前后的ATR-FTIR谱。试验时测试样品的表面,原因是老化过程中试样内部无变化。

从图5可以看出,2 917和2 848 cm^{-1} 及1 450~1 390 cm^{-1} 处对应为SBR的 $-\text{CH}_3$ 和 $-\text{CH}_2-$ 基团特征吸收峰。加速热老化过程中,在氧气存在的条件下,自由基形成多种含氧化合物,如醇类、过氧化物和其他羰基官能团。复合材



(a)SBR硫化胶



(b)SBR-r/SBR复合材料

1—未老化;2—热空气中70℃×14 d;3—紫外光中50℃×20 d。

图5 SBR硫化胶和SBR-r/SBR复合材料

老化前后的ATR-FTIR谱

料配方中含有氧化锌,与羧酸反应生成羧酸锌。羧基官能团是复合材料表面主要存在的氧化产物。

热空气老化14 d后SBR-r/SBR复合材料在1 540 cm^{-1} 处的吸收峰对应为羧酸锌中 COO^- 的振动伸缩峰,该峰在SBR硫化胶中更明显。说明纯SBR硫化胶对热老化的敏感程度比SBR-r/SBR复合材料高。在其他关于废橡胶/橡胶复合材料的加速老化试验研究中也发现类似的结果。

一般在光氧老化(紫外光老化)作用下,橡胶的化学结构变化更明显,橡胶分子链在紫外光照射和冷凝循环下易发生降解。3 383~3 250 cm^{-1} 处对应的一OH基团和分子间氢键作用及2 750~2 550 cm^{-1} 处对应的羧酸的形成可以证实上述观点。1 710~1 620 cm^{-1} 处 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动峰和1 138~1 042 cm^{-1} 处 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 伸缩振动峰的存在表明含脱硫SBR-r复合材料的化学

结构变化更明显。说明在紫外光照射下, SBR-r 更易于发生降解, 从而导致复合材料耐气候老化性能较差。

3 结论

(1) 微波处理提高了 SBR-r 脱硫粒子与橡胶基体间的界面结合力, 添加经微波脱硫处理 2 min 的 SBR-r 可提高复合材料拉伸强度和拉伸伸长率, 降低 100% 定伸应力。

(2) 在老化初期, 复合材料的性能保持率较低, 随着老化时间的延长, 新的更稳定的交联网络

形成使材料的性能保持率增大。

(3) ATR-FTIR 试验结果表明在热空气和紫外光老化过程中, 氧化均发生在材料表面。此外, 在紫外光老化条件下, 橡胶材料的化学结构变化更明显。

(4) 采用模压成型法可将废橡胶边角料用于制备汽车配件材料。

(本刊编辑部 肖大玲摘译

中石伟业科技股份有限公司 刘俊杰校)

译自美国“Materials and Design”,

39, 437~443 (2012)

2013 年度全国橡胶骨架材料市场及技术论坛暨 2013 年度中橡协骨架材料专业委员会会员大会在厦门召开

中图分类号: TQ330.38⁺9 文献标志码: D

由中国橡胶工业协会(以下简称中橡协)骨架材料专业委员会主办、山东大业股份有限公司承办的 2013 年度全国橡胶骨架材料市场及技术论坛暨 2013 年度中橡协骨架材料专业委员会会员大会于 2013 年 11 月 7—9 日在福建厦门召开, 来自行业协会、轮胎企业、骨架材料生产企业和专业院校的 90 多名代表出席了会议。会议围绕“微增长”时代我国橡胶骨架材料的现状及未来进行了交流和讨论。

开幕式上, 中橡协骨架材料委员会上一届理事长单位代表——江苏兴达钢帘线股份有限公司常务副总经理陶进祥和新一届理事长单位山东大业股份有限公司董事长窦勇分别致词, 对骨架材料委员会的工作给以高度肯定。

自 2005 年以来, 我国的轮胎产量一直位居世界第一, 但 2012 年我国轮胎产量前 10 名的企业销售额之和仅达到固特异公司的销售额。中橡协秘书长徐文英在《中国轮胎产业现状及国家最新产业政策》的报告中分析认为这一现状的主要原因是产能过剩, 导致轮胎价格偏低。轮胎企业要由高量转向高质, 提高利润率, 需从以下几个方面提升轮胎行业的竞争能力: ①调整产业结构, 进行产业升级; ②加大科技投入, 吸收引进先进的管理经验; ③树立良好的品牌形象, 提高产品质量; ④延伸产业链条, 做好市场调研; ⑤鼓励兼并重组; ⑥鼓励企业到海外发展。

中国工商业联合会汽车经销商商会的朱孔源博士在《节能与新能源汽车发展》的报告中介绍了新能源汽车方面的信息: 其他燃料新汽车包括电动汽车、混合动力汽车和天然气汽车; 新能源汽车发展的目的除环保和节能外, 还有能源多元化。目前有关节能和新能源发展的政策很多, 但由于基础设施薄弱和产业链问题, 距离 2015 年我国电动汽车累计销售 50 万辆的目标甚远。

中橡协轮胎分会秘书长蔡为民介绍了 2013 年我国轮胎工业经济运行情况和 2014 年预测。2013 年我国轮胎产量增长, 销售收入下降。原材料行情不稳定对轮胎企业收益影响较大, 原材料价格大幅下跌易发生供需违约现象。因此轮胎行业希望原材料价格合理、稳定。我国轮胎工业发展趋势: ①轮胎刚性需求基本面良好; ②按照市场规律, 轮胎发展速度放缓; ③国家加大中西部经济发展力度, 中西部将是轮胎工业发展的有力空间; ④国家产业政策将对轮胎产业发展作出适当调整。

中橡协橡胶助剂专业委员会名誉理事长许春华在《新材料新技术推动橡胶工业绿色制造》的报告中指出新型骨架材料对绿色轮胎的贡献突出。芳纶帘布在轿车子午线轮胎胎体和冠带层中的采用, 可使轮胎滚动阻力下降 12.5%, 节油 4%; 新型高强度人造丝属于可再生纤维, 与聚酯相比具有低蠕变性能, 耐疲劳性、尺寸稳定性更好, 生热低和高温下强度高的特点, 可减小胎体质量, 在欧洲高性能轮胎中广泛应用; 超高强度(ST)和极高强度(UT)钢丝帘线用于胎体, 可减小帘布层和轮胎质量, 降低滚动阻力; 超高强度胎圈钢丝也可降