

环保型促进剂 TBzTD 对胶粉再生效果的影响

贾新江,任佳帅,乔慧君,杜爱华*

(青岛科技大学 橡塑材料与工程教育部重点实验室,山东 青岛 266042)

摘要:研究环保型促进剂 TBzTD 用量和再生时间对废旧轮胎胶粉再生效果的影响。结果表明:随着促进剂 TBzTD 用量的增大或再生时间的延长,再生胶的门尼粘度减小,拉伸强度和拉伸率增大后减小;当再生时间为 10 min 时,随着促进剂 TBzTD 用量的增大,再生硫化胶的储能模量和损耗模量增大,损耗因子总体呈先增大后减小趋势;当促进剂 TBzTD 用量为 1.69~2.25 份、再生时间为 10 min 时,再生胶的综合性能较好。扫描电子显微镜分析表明,加入促进剂 TBzTD 的再生硫化胶具有较好的界面结合。

关键词:环保型促进剂;废旧轮胎胶粉;再生

中图分类号:TQ330.38⁺5;TQ335 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2015)03-0145-05

随着我国经济的快速发展,对橡胶制品的需求量也不断增加,但同时出现了废旧橡胶的处理问题。废旧橡胶即使在自然界长期存放也不能自然分解,对环境会产生严重危害。目前世界各国都在积极研究回收利用橡胶材料的新技术^[1],我国根据具体国情而采取的最主要处理方式就是生产胶粉和再生胶。

目前再生胶的生产方法有微波脱硫法^[2]、超声波脱硫法^[3]、机械化学法^[4]、超临界脱硫法和微生物脱硫法^[8]等。微波脱硫法、超声波脱硫法和超临界脱硫法制备的再生胶性能好,污染小,但对设备的投资高,工艺难以控制;而微生物脱硫法的技术难度大,目前难以工业化生产。现在常用的再生方法是机械化学法,即采用化学试剂作为再生剂,结合热氧和机械力的作用切断橡胶交联键而得到再生胶。

采用促进剂 TMTD 作为再生剂可制备再生胶^[9],但是促进剂 TMTD 在高温时容易产生致癌的亚硝胺。二硫化四卞基秋兰姆(TBzTD)是一种环保型促进剂,其相对分子质量大,熔点高,不易产生亚硝胺。本工作采用促进剂 TBzTD 作为再生剂,通过力化学法对废旧轮胎胶粉进行再生,研究促进剂 TBzTD 用量和再生时间对胶粉再生

效果的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

750 μm 废旧轮胎胶粉,山东莱芜福泉橡胶有限公司产品;促进剂 TBzTD 和芳烃油等均为市售品。

1.2 试验配方

再生胶配方:废旧轮胎胶粉 100,芳烃油 10,促进剂 TBzTD 1.13~3.38。

脱硫再生硫化胶配方:按 GB/T 13460—2008《再生橡胶》配制。

1.3 试样制备

将废旧轮胎胶粉与芳烃油以 100:10 的比例在上海创科橡塑机械设备有限公司生产的 XSS-300 型转矩流变仪中混合,混合温度为 100 $^{\circ}\text{C}$,转子转速为 30 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$,混合 10 min 后将混合料与促进剂 TBzTD 以 110:(1.13~3.38)的比例在开炼机上以最小辊距加工不同的时间制成再生胶。再生胶的混炼按 GB/T 13460—2008 进行,硫化条件为 145 $^{\circ}\text{C}$ /10 MPa $\times t_{90}$ 。

1.4 测试分析

(1)溶胶含量。将再生胶片准确称量,再用滤纸包好放入索氏抽提器中,用甲苯抽提(16 $\pm$ 0.5) h,然后在 60 $^{\circ}\text{C}$ 真空干燥箱中干燥至恒质量,称量抽提后胶片的质量并计算溶胶含量。

作者简介:贾新江(1985—),男,山东烟台人,硕士,主要从事高分子材料改性与应用的研究。

* 通信联系人

(2)交联密度。采用平衡溶胀法测定再生胶片的交联密度,利用 Flory-Rehner 公式^[10]进行计算:

$$\nu_e = -\frac{1}{V_s} \left[\frac{\ln(1-\varphi_r) + \varphi_r + \chi\varphi_r^2}{\varphi_r^{1/3} - 0.5\varphi_r} \right]$$

式中 ν_e ——交联密度, $\text{mol} \cdot \text{mL}^{-1}$;

φ_r ——橡胶相在溶胀硫化胶中的体积分数;

χ ——橡胶与溶剂的相互作用参数;

V_s ——溶剂的摩尔体积。

由于胎面胶中含有炭黑,橡胶相在溶胀硫化胶中的体积分数需按 Kraus 公式进行修正,因此式中 χ 取 0.43。

(3)门尼粘度。采用中国台湾晔中科技有限公司生产的 EKT-2000M 型门尼粘度计测定胶料的门尼粘度,测试温度为 100°C ,预热时间为 1 min,测试时间为 4 min。

(4)物理性能。采用中国台湾高铁科技股份有限公司生产的 GT-AI-7000M 型拉力试验机按 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》测试硫化胶的拉伸强度和拉伸伸长率,拉伸速率为 $500 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

(5)动态力学性能。采用美国阿尔法科技有限公司生产的 RPA2000 型橡胶加工分析仪测试混炼胶的动态力学性能,测试条件为:频率 1 Hz,温度 60°C ,应变范围 $0.28\% \sim 112.56\%$ 。

(6)扫描电子显微镜(SEM)分析。采用日本电子株式会社生产的 JSM-6700F 型 SEM 观察硫化胶的拉伸断面形态。

2 结果与讨论

2.1 溶胶含量和交联密度

促进剂 TBzTD 用量和再生时间对再生胶溶胶含量和交联密度的影响分别如图 1 和 2 所示。

从图 1 和 2 可以看出,随着再生时间的延长和促进剂 TBzTD 用量的增大,再生胶的溶胶含量呈增大趋势,而交联密度呈减小趋势。

分析认为,随着再生时间的延长,橡胶交联网络受到剪切破坏的程度增大,硫-硫键以及碳-硫键、碳-碳键被切断,橡胶小分子链段增多。促进

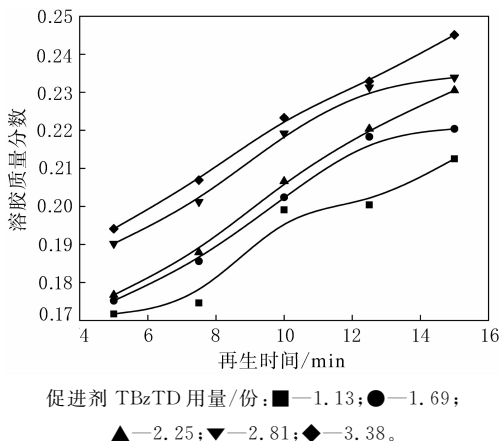


图 1 促进剂 TBzTD 用量和再生时间对再生胶溶胶含量的影响

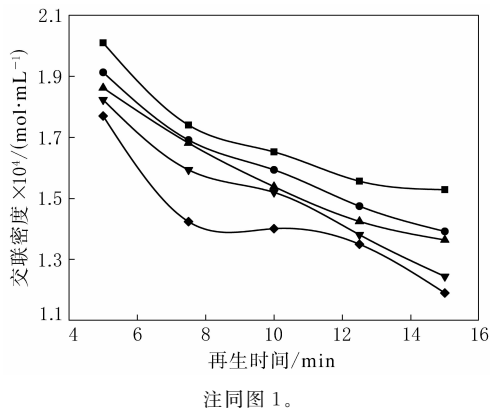


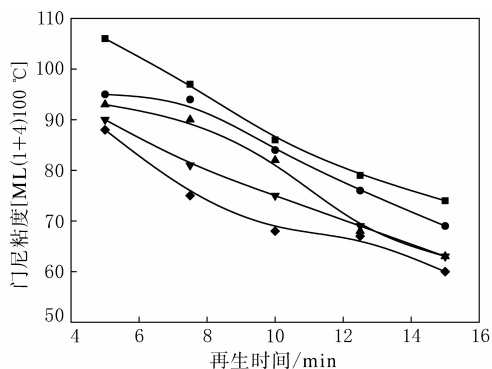
图 2 促进剂 TBzTD 用量和再生时间对再生胶交联密度的影响

剂 TBzTD 再生的机理就是阻止被切断的橡胶链段自由基的重新结合,当促进剂 TBzTD 用量增大时有较多的基团参与了反应,橡胶网络被破坏程度加大,同时橡胶小分子链段增多,因此溶胶含量增大,而交联密度减小。

2.2 门尼粘度和物理性能

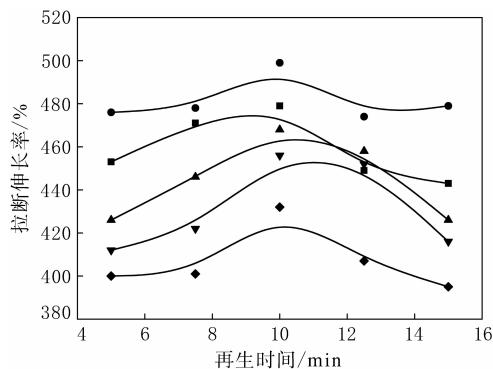
促进剂 TBzTD 用量和再生时间对再生胶门尼粘度和物理性能的影响如图 3~6 所示。

从图 3~6 可以看出,当促进剂 TBzTD 用量一定时,随着再生时间的延长,再生胶的门尼粘度和邵尔 A 型硬度呈减小趋势,而拉伸强度和拉伸伸长率总体先增大后减小。分析认为:开始阶段再生时间的延长切断了较多的交联键,分子链段的流动性提高,因此门尼粘度和硬度减小;再次硫化时重新形成交联键,因此拉伸强度和拉伸伸长率增大;当再生时间超过 10 min 时碳-碳键也逐



注同图 1。

图 3 促进剂 TBzTD 用量和再生时间对再生胶门尼粘度的影响



注同图 1。

图 6 促进剂 TBzTD 用量和再生时间对再生胶拉断伸长率的影响

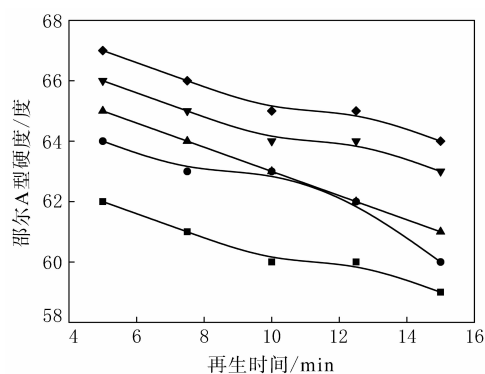
量的增大,再生胶的门尼粘度减小,邵尔 A 型硬度增大,拉伸强度和拉断伸长率先增大后减小。从图 5 和 6 可以看出,当再生时间为 10 min,促进剂 TBzTD 用量分别为 2.25 和 1.69 份时,再生胶的拉伸强度和拉断伸长率分别达到最大值。分析认为,随着促进剂 TBzTD 用量的增大,有较多的促进剂 TBzTD 自由基参与再生过程,形成了较多的橡胶链段,因此门尼粘度下降,交联密度增加,硬度增大。由于交联密度增加,橡胶网络结构完善,分子间作用力增强,因此拉伸强度和拉断伸长率增大。但当交联密度过大时,则可能出现应力集中现象,导致拉伸强度下降;同时也限制了分子链段的运动,以致拉断伸长率下降。

2.3 动态力学性能

前已述及,当再生时间为 10 min 时,再生胶的拉伸强度和拉断伸长率有最大值,再生时间继续延长则物理性能开始下降,说明此时以交联键断裂为主,因此采用再生 10 min 时的混炼胶测试其动态力学性能。

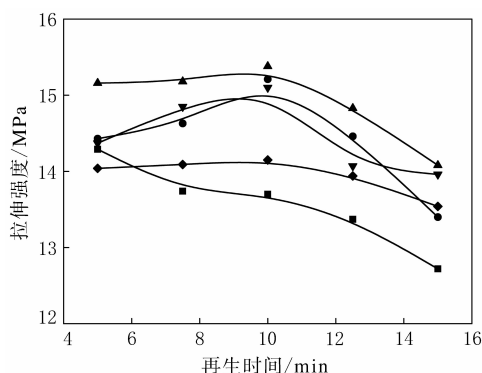
不同促进剂 TBzTD 用量下混炼胶的应变扫描曲线如图 7~9 所示。图中 ϵ 为应变, E' 为储能模量, E'' 为损耗模量, $\tan\delta$ 为损耗因子。

从图 7~9 可以看出,随着促进剂 TBzTD 用量的增大,混炼胶的 E' 和 E'' 增大,而 $\tan\delta$ 总体呈先增大后减小趋势。这可能是由于随着促进剂 TBzTD 用量的增大,橡胶网络结构被破坏程度加大,形成的橡胶分子链段流动性增加,受到应变作用时链段能够自由运动恢复形变,因此 E' 增大;而分子链段的流动性增加,在受到应变作用时橡



注同图 1。

图 4 促进剂 TBzTD 用量和再生时间对再生胶邵尔 A 型硬度的影响

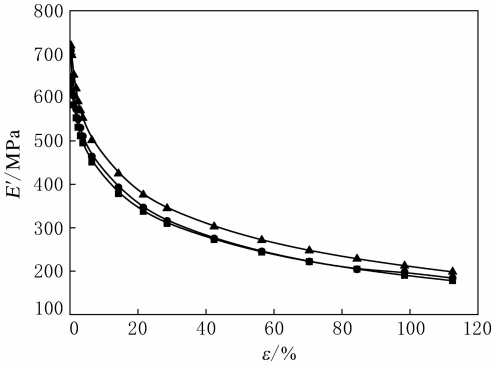


注同图 1。

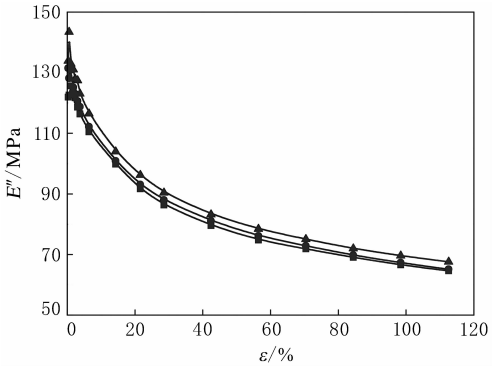
图 5 促进剂 TBzTD 用量和再生时间对再生胶拉伸强度的影响

步被切断,分子主链被破坏,导致拉伸强度和拉断伸长率开始减小。当促进剂 TBzTD 用量为 1.13 份时切断的交联键较少,并且再次硫化时形成的橡胶交联键也较少,因此拉伸强度减小。

当再生时间一定时,随着促进剂 TBzTD 用



促进剂 TBzTD 用量/份：■—1.13；●—2.25；▲—3.38。
图 7 不同促进剂 TBzTD 用量下混炼胶的 E' - ε 曲线



注同图 7。
图 8 不同促进剂 TBzTD 用量下混炼胶的 E'' - ε 曲线

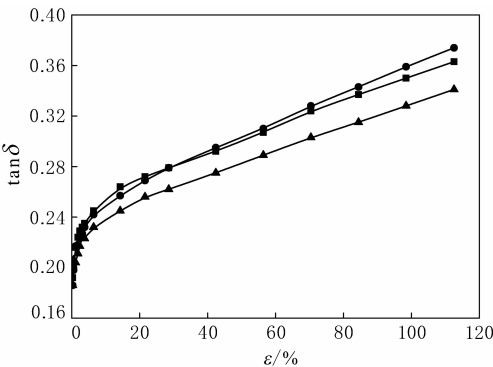
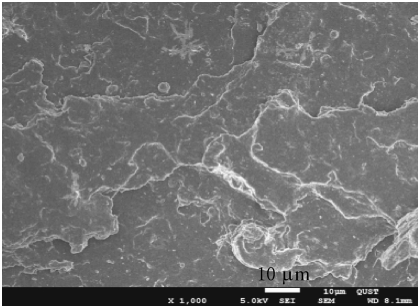


图 9 不同促进剂 TBzTD 用量下混炼胶的 $\tan \delta$ - ε 曲线
胶与橡胶以及橡胶与填料间的摩擦力增大,因此 E'' 增大。随着促进剂 TBzTD 用量的增大,开始时网络结构不完善,分子链段运动粘阻作用大,因此能量损耗大;随着网络结构被破坏的程度增大,分子链段自由运动能力增强,柔顺性增加,导致弹性增大,分子链段运动能量损耗降低,因此 $\tan \delta$ 随着促进剂 TBzTD 用量的增大而总体呈先增大

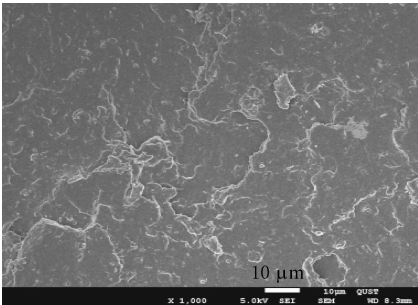
后减小趋势。

2.4 SEM 分析

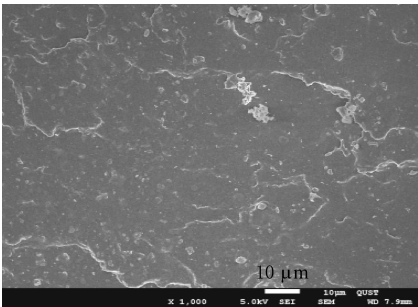
再生硫化胶拉伸断面的 SEM 照片如图 10 所示。



(a)机械剪切再生 10 min



(b)加入 1.13 份促进剂 TBzTD 再生 10 min



(c)加入 2.25 份促进剂 TBzTD 再生 10 min
放大 1 000 倍。

图 10 再生硫化胶拉伸断面的 SEM 照片

从图 10(a)可以看出,机械剪切再生 10 min 的硫化胶拉伸断面粗糙,表面凹凸不平,有明显的分层和空洞,且分散有细小的微粒,这可能是橡胶分子链段的流动性较差,再次硫化时橡胶界面间的结合较差,拉伸时受力不均匀导致出现分层的现象,而微小颗粒的脱落导致空洞出现。从图 10 (b)可以看出,当促进剂 TBzTD 用量较小时,硫化胶的拉伸断面有分层,表面较为光滑。而从图

10(c)可以看出,硫化胶拉伸断面的表面光滑,基本没有分层。这说明促进剂 TBzTD 用量较大时,再生胶分子链段的运动性较好,再次硫化时橡胶分子链段重新结合成密实的整体,受力比较均匀,因此表面光滑,没有分层。

3 结论

(1)促进剂 TBzTD 可以作为再生剂对废旧橡胶进行回收利用,并且随着再生时间的延长或促进剂 TBzTD 用量的增大,再生效果提高,物理性能改善。

(2)当促进剂 TBzTD 用量为 1.69~2.25 份、再生时间为 10 min 时,再生胶的综合性能较好。

参考文献:

- [1] 沈俊龙,黄宏波,李晓. 橡胶的再生及利用[J]. 弹性体,2001,11(2):52-56.
- [2] 孟彩云,鲁萍,毛利民,等. 微波脱硫废胶粉/天然橡胶共混弹性体的制备与性能[J]. 合成橡胶工业,2010,33(5):366-369.

- [3] Isayev A I,Chen J,Tukachinsky A. Novel Ultrasonic Technology for Devulcanization of Waste Rubber[J]. Rubber Chem. and Technol.,1995,68(2):268-280.
- [4] Jana G K,Das C K. Recycling Natural Rubber Vulcanizates through Mechanochemical Devulcanization[J]. Macromolecular Research,2005,13(1):30-38.
- [5] Masaaki Kojima,Masatoshi Tosaka,Yuko Ikeda. Chemical Recycling of Sulfur-cured Natural Rubber Using Supercritical Carbon Dioxide[J]. Greenchem.,2006(4):84-89.
- [6] 葛晓冬. 超临界水氧化法处理废旧轮胎的实验研究[D]. 大连:大连理工大学,2005.
- [7] Lee S B,Hong K. Depolymerization Behavior for Cispolyisoprene Rubber in Supercritical Tetrahydrofuran[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry,1998,4(1):26-30.
- [8] 李元虎,赵素合,姜广明,等. 废胎面胶粉的生物脱硫与化学脱硫效果对比[J]. 合成橡胶工业,2011,34(3):210-214.
- [9] Debapriya De,Amit Das,Debasish De. Reclaiming of Ground Rubber Tire(GRT) by a Novel Reclaiming Agent[J]. European Polymer Journal,2006,42:917-927.
- [10] Gerard Kraus. Swelling of Filler-reinforced Vulcanizates[J]. Journal of Applied Polymer Science,1963,7(3):861-871.

收稿日期:2014-09-10

Influence of Environment-friendly Accelerator TBzTD on Reclaiming of Ground Tire Rubber

JIA Xin-jiang,REN Jia-shuai,QIAO Hui-jun,DU Ai-hua

(Qingdao University of Science and Technology,Qingdao 266042,China)

Abstract: The influence of the addition level of environment-friendly accelerator TBzTD and the reclaiming time on the reclaiming results of ground tire rubber were investigated. The results showed that,as the addition level of accelerator TBzTD increased or the reclaiming time extended,the Mooney viscosity of reclaimed rubber decreased,the tensile strength and elongation at break of the vulcanizates increased at first and then decreased. When reclaiming time was 10 min and the addition level of accelerator TBzTD increased,the storage modulus and loss modulus of the vulcanizates increased,and the loss factor tended to increase at first and then decrease. When the addition level of accelerator TBzTD was 1.69~2.25 phr,and the reclaiming time was 10 min,the overall properties of reclaimed rubber was better. SEM analysis results indicated that the vulcanizates with accelerator TBzTD had good interfacial bonding.

Key words: environment-friendly accelerator;ground tire rubber;reclaim

欢迎在《橡胶工业》《轮胎工业》《橡胶科技》杂志上刊登广告