

废旧三元乙丙橡胶胶粉再生效果的研究

张小杰,李文博,李 苗,辛振祥*

(青岛科技大学 橡胶循环应用研究中心,山东 青岛 266042)

摘要:研究再生温度以及石蜡油和氯化聚乙烯橡胶(CM)的用量对废旧三元乙丙橡胶(EPDM)胶粉再生效果的影响。结果表明:再生温度为170℃时,废旧EPDM胶粉的再生效果较佳;随着石蜡油用量的增大,再生橡胶的门尼粘度降低,加工性能改善,但物理性能下降,石蜡油用量以10份为宜;随着CM用量的增大,再生橡胶的门尼粘度下降,加工性能改善,物理性能提高,CM用量一般以不小于10份为宜。

关键词:废旧EPDM胶粉;石蜡油;氯化聚乙烯橡胶;再生温度;再生效果

中图分类号:TQ333.4;X783.3 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2016)11-0666-05

近年来,三元乙丙橡胶(EPDM)发展较快,目前其产能和消费量在合成橡胶中居第3位,仅次于丁苯橡胶和顺丁橡胶^[1]。EPDM具有优异的耐热性能、耐臭氧性能、耐蒸汽性能和电气性能,被广泛应用于汽车配件、耐热制品、电线电缆和密封材料等领域。合理回收利用废旧EPDM,对降低成本、充分利用资源以及确保EPDM生产和应用的快速发展都具有重要意义。

本工作主要研究再生温度以及石蜡油和氯化聚乙烯橡胶(CM)的用量对废旧EPDM胶粉再生效果的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

EPDM胶粉,粒径为150 μm,海门市南翔橡塑有限公司产品;CM,牌号135B,青岛海晶化工集团有限公司产品;活化剂420,蚌埠市光达化工有限公司产品;石蜡油,无锡意顺工业油品有限公司产品。

1.2 基本配方

EPDM胶粉再生配方:EPDM胶粉 100,活化

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51143008);山东省自然科学基金资助项目(ZR2010EM044)

作者简介:张小杰(1989—),男,山东广饶人,青岛科技大学硕士研究生,主要从事再生胶结构与性能的表征及其应用等方面的研究。

*通信联系人

剂420 1,石蜡油或CM 变量。

再生橡胶硫化配方:EPDM再生橡胶 100,氧化锌 5,硬脂酸 1,硫黄 1.5,促进剂TMTD 1,促进剂M 0.5。

1.3 主要设备和仪器

X(S)K-160型开炼机,上海双翼橡塑机械有限公司产品;KSS-300型哈克转矩流变仪,上海科创橡塑机械设备有限公司产品;HS1007-RTMO型平板硫化机,佳鑫电子设备科技(深圳)有限公司产品;GT-M2000-A型硫化仪、EKT-2000M型门尼粘度计和GT-AJ7000S型电子拉力机,中国台湾高铁科技股份有限公司产品。

1.4 试样制备

预混:将各组分按再生配方加入高温搅拌机中搅拌均匀得到预混物料,搅拌温度为80℃,物料温度控制在90~100℃,搅拌时间为10 min。

再生橡胶制备:称取120 g混合好的物料放入200 mL的哈克转矩流变仪中再生20 min,转子转速为40 r·min⁻¹。

再生橡胶硫化胶制备:按照GB/T 13460—2008《再生橡胶》进行混炼。硫化条件为160℃/10 MPa×20 min。

1.5 性能测试

(1) 硫化特性:混炼胶按照GB/T 16584—1996《橡胶用无转子硫化仪测定硫化特性》测试硫化特性,测试温度为160℃。

(2) 门尼粘度: 采用门尼粘度仪按照 GB/T 1232.1—2000《未硫化橡胶用圆盘剪切粘度计进行测试 第 1 部分 门尼粘度的测定》测试门尼粘度, 测试温度 100 °C, 预热时间 1 min, 测试时间 4 min。

(3) 物理性能: 100%和300%定伸应力以及拉伸强度和拉伸率按照 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》测定, 拉伸速率为 500 mm·min⁻¹, 测试温度为室温。撕裂强度按照 GB/T 529—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶 撕裂强度的测定(裤形、直角形和新月形试样)》测定, 拉伸速率为 500 mm·min⁻¹, 测试温度为室温, 直角形试样。

2 结果与讨论

2.1 再生温度的影响

2.1.1 硫化特性

橡胶是线形直链状高分子聚合物, 在一定条件下硫化后形成三维网状结构的高弹体, 必须经过断裂才能再生成线形结构。废旧橡胶再生时再生温度会直接影响再生效果^[2]。表 1 示出了再生温度对再生橡胶(石蜡油用量为 10 份)硫化特性的影响。

表 1 再生温度对再生橡胶硫化特性的影响

项 目	再生温度/°C				
	150	160	170	180	190
M_L /(dN·m)	1.43	1.49	1.81	1.62	1.61
M_H /(dN·m)	4.71	4.89	9.13	8.75	8.40
$M_H - M_L$ /(dN·m)	3.28	3.40	7.32	7.13	6.79
t_{10} /s	67	62	73	75	70
t_{90} /s	507	561	613	671	746
$V_c^{(1)} \times 10^3/s^{-1}$	2.27	2.00	1.63	1.49	1.34

注: 1) 硫化速率, $V_c = 1/(t_{90} - t_{10})$ 。

从表 1 可以看出, 随着再生温度的升高, 再生橡胶的 M_L , M_H 以及 $M_H - M_L$ 值均呈先增大后减小的趋势, 在 170 °C 时出现最大值。 M_L 反映了混炼胶的模量, 与橡胶大分子和填充体系有关; M_H 反映了硫化胶的模量, 与橡胶大分子、填充体系以及交联网络有关; $M_H - M_L$ 反映了交联网络对硫化胶模量的贡献, 与交联密度有关。再生温度从 150 °C 升高至 170 °C 时, 随着再生温度的升高, 交联网络破

坏程度增大, 再生程度增大, 再生橡胶再硫化过程中交联程度增大; 但当再生温度继续升高时, 主链断链程度增大, 主链的断裂使再生橡胶的相对分子质量降低, 再硫化过程中交联程度降低。随着再生温度的升高, 再生橡胶的 t_{90} 延长, V_c 降低, 这是由于再生温度不断提高使得再生橡胶的交联网络以及分子链破坏程度增大的缘故。再生温度低于 170 °C 时, 再生橡胶的各项硫化特性指标均偏低, 这可能与活化剂 420 发生作用的温度有关。

2.1.2 门尼粘度

门尼粘度在一定程度上可以反映再生橡胶的再生效果^[3]。图 1 示出了再生温度对再生橡胶(石蜡油用量为 10 份)门尼粘度的影响。

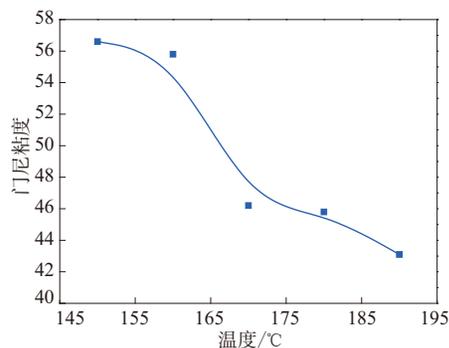


图 1 再生温度对再生橡胶门尼粘度的影响

从图 1 可以看出: 随着再生温度的升高, 再生橡胶的门尼粘度呈下降趋势; 当再生温度低于 160 °C 时, 随着再生温度的升高, 门尼粘度下降平缓, 这是因为再生温度低, 活化剂 420 与 EPDM 胶粉反应活性低, 再生效果差, 再生橡胶交联网络断裂程度低, 再生橡胶的凝胶质量分数大, 相对分子质量高, 门尼粘度高; 当再生温度超过 160 °C 时, 随着再生温度的升高, 门尼粘度急剧下降, 说明 160 °C 为活化剂 420 反应的临界温度, 此后随着再生温度的升高, 再生橡胶交联网络破坏严重, 再生橡胶的凝胶质量分数减小, 相对分子质量降低, 门尼粘度下降^[4]。废旧 EPDM 胶粉再生过程中伴有主链的断裂, 再生温度升高后主链断裂程度增大, 导致再生温度超过 180 °C 后再生橡胶的门尼粘度相对大幅下降。

2.1.3 物理性能

表 2 示出了再生温度对再生橡胶(石蜡油用量

表2 再生温度对再生橡胶硫化胶物理性能的影响

项 目	再生温度/℃				
	150	160	170	180	190
100%定伸应力/MPa	1.1	1.0	1.7	1.6	1.7
300%定伸应力/MPa	—	—	3.1	3.0	2.9
拉伸强度/MPa	2.2	2.5	3.7	3.6	3.4
拉断伸长率/%	232	247	259	279	258
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	13	14	15	15	15

为10份)硫化胶物理性能的影响。

从表2可以看出,随着再生温度的升高,再生橡胶硫化胶的100%和300%定伸应力以及拉伸强度、拉断伸长率均呈先增高后降低的趋势,而撕裂强度呈提高趋势。再生温度低,再生橡胶的再生程度低,凝胶质量分数大,再生橡胶硫化胶中存在缺陷,拉伸强度和拉断伸长率低;随着再生温度的升高,再生橡胶再生程度增大,凝胶质量分数减小,分子链柔顺性提高,拉伸强度和拉断伸长率相应提高。废旧EPDM胶粉再生过程中伴随着主链的断裂,且再生温度超过180℃时,这种现象更加明显,主链的断裂程度增大会使拉伸强度和拉断伸长率降低。再生温度为170℃时,再生橡胶硫化胶的物理性能相对较高。

综合再生温度对再生橡胶硫化特性、门尼粘度以及物理性能的影响,可知再生温度为170℃时,废旧EPDM胶粉的再生效果较好,因此后续试验中再生温度选取170℃。

2.2 石蜡油用量的影响

2.2.1 硫化特性

表3示出了石蜡油用量对再生橡胶硫化特性的影响。

从表3可以看出,随着石蜡油用量的增大,再生橡胶的 M_L 、 M_H 以及 M_H-M_L 值呈减小趋势,而 t_{90} 呈延长趋势。分析认为,一方面石蜡油的加入起

表3 石蜡油用量对再生橡胶硫化特性的影响

项 目	石蜡油用量/份				
	0	10	20	30	40
M_L /(dN·m)	2.46	1.82	1.36	0.98	0.89
M_H /(dN·m)	7.15	5.77	4.88	4.28	3.87
M_H-M_L /(dN·m)	4.69	3.95	3.52	3.30	2.88
t_{10} /s	53	59	62	72	73
t_{90} /s	457	461	486	515	535
$V_c^{1)} \times 10^3/s^{-1}$	2.47	2.48	2.36	2.26	2.16

注:同表1。

到了增塑剂的作用,使分子间相互作用力降低,分子间易滑移,故再生橡胶的模量降低, M_L 和 M_H 减小,同时分子间的不稳定结构不利于交联键的形成, t_{90} 延长, M_H-M_L 减小;另一方面,石蜡油用量增大会对硫化剂起到稀释作用,使 t_{90} 延长。

2.2.2 门尼粘度

石蜡油在再生过程中作为软化剂主要起到增粘、膨润、导热和承载活化剂等作用,而在后期的加工过程中又可作为增塑剂改善加工性能。图2示出了石蜡油用量对再生橡胶门尼粘度的影响。

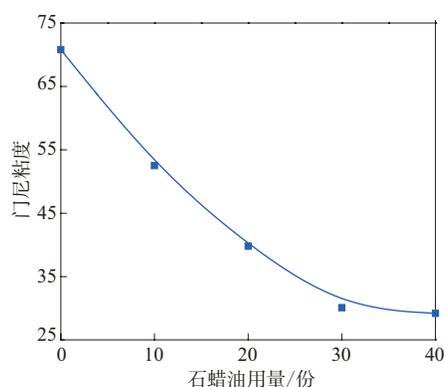


图2 石蜡油用量对再生橡胶门尼粘度的影响

从图2可以看出,随着石蜡油用量的增大,再生橡胶的门尼粘度下降显著。因为石蜡油与EPDM相容性好,相对分子质量小,可以渗透于橡胶大分子之间,增大了分子间距离,削弱了大分子间作用力,使得大分子间滑移容易,流动性提高。再生橡胶门尼粘度降低使加工性能获得改善。

2.2.3 物理性能

表4示出了石蜡油用量对再生橡胶硫化胶物理性能的影响。

从表4可以看出,随石蜡油用量的增大,再生橡胶硫化胶的100%和300%定伸应力、拉伸强度、拉断伸长以及撕裂强度呈下降趋势,而拉断伸长

表4 石蜡油用量对再生橡胶硫化胶物理性能的影响

项 目	石蜡油用量/份				
	0	10	20	30	40
100%定伸应力/MPa	1.4	1.2	1.0	0.9	0.8
300%定伸应力/MPa	2.8	2.3	1.9	1.7	1.5
拉伸强度/MPa	2.8	2.5	2.2	2.0	1.9
拉断伸长率/%	310	355	381	400	396
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	15	14	13	11	11

率呈升高趋势。分析认为,石蜡油用量增大,硫化胶交联密度下降,同时石蜡油还起到增塑的作用,导致再生橡胶硫化胶的韧性增强。

适当增大石蜡油的用量,可以改善再生橡胶的加工性能。综合考虑硫化特性、门尼粘度和物理性能以及经济因素,石蜡油用量为10份左右比较合适。

2.3 CM用量的影响

2.3.1 硫化特性

表5示出了CM用量对再生橡胶硫化特性的影响。

表5 CM用量对再生橡胶硫化特性的影响

项 目	CM用量/份				
	0	10	20	30	40
$M_L/(dN \cdot m)$	1.82	1.43	1.30	1.16	0.98
$M_H/(dN \cdot m)$	5.77	4.54	4.35	3.55	2.91
$M_H - M_L/(dN \cdot m)$	3.95	3.11	3.05	2.39	1.93
t_{10}/s	59	69	74	76	79
t_{90}/s	461	550	608	627	639
$V_c^{(1)} \times 10^3/s^{-1}$	2.48	2.08	1.95	1.85	1.79

注:同表1。

从表5可以看出,随CM用量的增大,再生橡胶的 M_L , M_H 以及 $M_H - M_L$ 值呈减小趋势,而 t_{90} 呈延长趋势。分析认为,由于采用硫黄硫化体系,CM不发生交联反应,其粘度会随温度的升高而降低,填充于再生橡胶中在一定程度上起到增塑的作用,使 M_L 和 M_H 减小;随着CM用量的增大,再生橡胶大分子间间距增大,不利于交联网络形成,导致 t_{90} 延长^[5]。

2.3.2 门尼粘度

图3示出了CM用量对再生橡胶门尼粘度的影响。

从图3可以看出:当CM用量增大到10份时,再生橡胶的门尼粘度下降显著,原因是CM为未硫化相,其粘度会随温度的升高而降低,使再生橡胶粘度降低;但CM用量继续增大,再生橡胶的门尼粘度下降不明显,这是由于CM本身为大分子,其粘度随温度下降有限。CM的加入可使再生橡胶的加工性能改善,同时制品表面更光滑,在再生橡胶/生胶共混领域有着广阔的应用前景。

2.3.3 物理性能

表6示出了CM用量对再生橡胶硫化胶物理性能

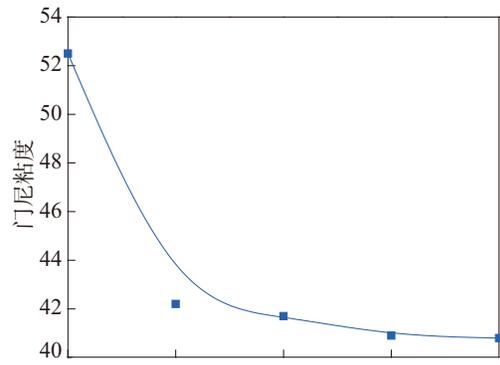


图3 CM用量对再生橡胶门尼粘度的影响

表6 CM用量对再生橡胶硫化胶物理性能的影响

项 目	CM用量/份			
	10	20	30	40
100%定伸应力/MPa	0.8	0.9	1.1	1.2
300%定伸应力/MPa	1.7	1.8	2.0	2.1
拉伸强度/MPa	1.9	2.1	2.2	2.6
拉断伸长率/%	365	390	401	466
撕裂强度/(kN · m ⁻¹)	12	13	14	15

能的影响。

从表6可以看出,随着CM用量的增大,再生橡胶硫化胶的物理性能总体上呈提高趋势。CM作为非硫化相填充于再生橡胶硫化胶中,当其用量较小时可起到补强与增塑的作用,使得再生橡胶硫化胶的拉伸强度、撕裂强度以及拉断伸长率提高;当CM用量继续增大时,再生橡胶网状结构中的CM大分子增多,在拉伸时物理缠结点的解缠使得拉断伸长率增大。

总体来看,添加CM不但可以降低再生橡胶的门尼粘度,改善加工性能,而且可以提高再生橡胶硫化胶的物理性能,其具体用量需根据实际情况而定,但一般不小于10份。

3 结论

(1) 再生温度低于160 °C时,废旧EPDM胶粉的再生效果不佳;再生温度高于180 °C时,废旧EPDM胶粉的主链破坏程度增大,再生橡胶硫化胶的物理性能降低;再生温度为170 °C时,废旧EPDM胶粉的再生效果较佳。

(2) 石蜡油在废旧EPDM胶粉的再生过程中起到软化剂的作用,在后期加工过程中起到增塑剂的作用。随着石蜡油用量的增大,再生橡胶的

门尼粘度降低,加工性能改善,但物理性能有所下降。综合考虑来看,石蜡油用量为10份时废旧EPDM胶粉的再生效果较佳。

(3)添加CM可使再生橡胶的门尼粘度降低,加工性能改善,物理性能提高,其具体用量需根据实际情况而定,一般不小于10份。

参考文献:

[1] 吕咏梅. 乙丙橡胶的生产与应用[J]. 四川化工与腐蚀控制, 2002, 5

(2): 25-29.

[2] 唐伟强, 卢俊杰, 谢民. 废旧橡胶微波脱硫再生工艺的研究[J]. 材料导报, 2007, 21(11A): 280-282.

[3] 陈代梅, 朱倩, 刘娟, 等. 废旧子午线轮胎胶粉的再生研究[J]. 橡胶工业, 2012, 59(7): 415-418.

[4] Debapriya De, Amit Das, Debasish DeBrojendranth Dey, et al. Reclaiming of Ground Rubber Tire (GRT) by a Novel Reclaiming Agent[J]. European Polymer Journal, 2006(42): 917-927.

[5] 陈永刚. 硫化胶粉的基本性能表征及其改性胶粉的并用研究[D]. 扬州: 扬州大学, 2011.

收稿日期: 2016-05-14

Regeneration of Wasted EPDM Powder

ZHANG Xiaojie, LI Wenbo, LI Miao, XIN Zhenxiang

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

Abstract: The influence of regeneration temperature and addition level of paraffin oil and chlorinated polyethylene (CM) on the regeneration of wasted EPDM powder was investigated. The results showed that the preferable regeneration temperature was at 170 °C. With the addition level of paraffin oil increasing, the Mooney viscosity of reclaimed rubber decreased, the processability was improved, but the physical properties decreased, and the proper addition level of paraffin oil was 10 phr. With the addition level of CM increasing, the Mooney viscosity of reclaimed rubber decreased, the processability was improved, physical properties increased, and the addition level of CM was generally not less than 10 phr.

Key words: waste EPDM powder; paraffin oil; chlorinated polyethylene; regeneration temperature; regeneration effect

基于微纳米填料的乙丙橡胶的核电电缆绝缘料及制备方法

中图分类号: TQ336.4⁺2; TQ333.4 文献标志码: D

由安徽华能电缆集团有限公司申请的专利(公开号 CN 104761831A, 公开日期 2015-07-08)“基于微纳米填料的乙丙橡胶的核电电缆绝缘料及制备方法”, 涉及的核电电缆绝缘料配方为: 乙丙橡胶 100, 微米氢氧化铝 50~60, 纳米氢氧化铝 10~20, 微米氮化硼 5~10, 纳米氮化硼 2~4, 氧化锌 3~6, 偶联剂 2~4, 防老剂MB 1~3, 石蜡 1~4, 硫化剂DCP 2~4。由于微纳米填料形成了特殊的界面中间相, 复合材料的显微结构和致密性均明显改善, 因此该核电电缆绝缘料具有阻燃、耐辐照、力学性能优异的特点。

(本刊编辑部 赵 敏)

一种强制喂料橡胶挤出机

中图分类号: TQ330.4⁺4 文献标志码: D

由舟山市宇泽橡塑机械有限公司申请的专利(公开号 CN 104772884A, 公开日期 2015-07-15)“一种强制喂料橡胶挤出机”, 涉及的挤出机包括喂料口、衬套、旁压辊和旁压辊座。衬套右侧为喂料口, 衬套下方为旁压辊, 衬套中间内置1根螺杆, 螺杆表面刻有正反螺旋凹槽; 旁压辊为长方体, 旁压辊座套嵌在旁压辊外表面。该挤出机通过放弃刮刀而使用螺旋槽的方法, 使原来片状粘连变成条形粘连; 创造性地在旁压辊上开了弧形凹槽, 在旁压辊座的作用下把条形橡胶改为小球状橡胶, 并且将这些小球状橡胶重新放入挤出机进料, 如此往复, 从而达到挤出机喂料口不漏胶的目的。

(本刊编辑部 赵 敏)