

工艺条件对废旧轮胎胶粉脱硫效果的影响

刘有山¹, 毕超^{1*}, 白欣禹^{2,3}

(1. 北京化工大学 机电工程学院, 北京 100029; 2. 中国石油化工集团公司 物资装备部, 北京 100728; 3. 中国石化国际事业有限公司 设备部, 北京 100101)

摘要: 利用硫化机对废旧轮胎胶粉进行再生, 研究脱硫温度、脱硫时间和脱硫压力对再生橡胶门尼粘度和物理性能的影响。结果表明: 随着脱硫温度的升高, 再生橡胶的门尼粘度减小, 硫化再生橡胶的拉伸性能先提高后降低; 随着脱硫时间的延长或脱硫压力的增大, 再生橡胶的门尼粘度减小, 硫化再生橡胶的拉伸性能下降。当脱硫温度为250 ℃、脱硫时间为10 min、脱硫压力为2.5 MPa时, 再生橡胶的综合性能较好。

关键词: 废旧轮胎胶粉; 再生橡胶; 脱硫; 工艺条件; 门尼粘度; 拉伸性能

中图分类号: TQ335

文献标志码: A

文章编号: 1000-890X(2020)03-0214-05

DOI: 10.12136/j.issn.1000-890X.2020.03.0214



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

废硫化橡胶属于热固性聚合物材料, 具有很好的耐热性, 在自然条件下很难降解^[1]。近年来, 随着汽车工业的迅猛发展, 大量的报废轮胎随之产生。废旧轮胎如果不能得到及时的回收利用, 不仅占用大量的土地资源, 而且严重污染环境, 被称为黑色污染。通过对废旧轮胎胶粉的脱硫和再生, 使其转化为能再次混合、加工和硫化的橡胶材料, 不仅能够解决资源短缺、环境恶化的问题, 还能推动新科技的发展, 造福社会^[2-3]。

废旧橡胶再生的方法和工艺较多, 国内外相关人员进行了大量的研究。李欢等^[4]采用转矩流变仪对废轮胎胶粉进行再生, 并研究了再生温度对再生橡胶的交联密度、溶胶含量、门尼粘度、物理性能和动态力学性能的影响。杨昱等^[5]采用反应釜和开炼机对废轮胎胶粉进行再生, 研究了再生温度、时间和剪切温度对再生橡胶凝胶含量的影响。张梁等^[6]采用哈克转矩流变仪对废旧丁基橡胶进行再生, 研究了再生温度对再生橡胶脱硫程度、硫化再生橡胶物理性能的影响。Y. Suzuki等^[7]开发了一种采用双螺杆挤出机在短时间(10 min)内连续回收废旧三元乙丙橡胶(EPDM)的技术, 通过优化各种条件, 包括工艺温度、螺杆几

何形状和转速以及添加剂用量, 使得采用挤出机对废旧EPDM进行连续脱硫成为可能。P. Sutanto等^[8-9]通过数学模型和统计分析研究了废旧EPDM的连续脱硫工艺, 并对废旧EPDM在同向旋转双螺杆挤出机中再生工艺参数优化进行了研究。B. Maridass等^[10]采用反向旋转双螺杆挤出机再生天然橡胶胶粉, 并通过响应面法(RSM)预测最佳再生工艺参数。I. Mangili等^[11]基于试验设计和RSM法优化了在同向旋转双螺杆挤出机中研磨轮胎橡胶(GTR)的超声脱硫工艺。J. Shi等^[12]采用同向旋转双螺杆挤出机, 以磨碎的GTR生产液体再生橡胶(LRR), 对再生橡胶生产配方、螺杆组合和机筒温度对脱硫程度的影响进行了研究, 通过调整配方和优化工艺条件, 得到溶胶质量分数为0.735的LRR。

国内外废旧橡胶再生的多数方法所用设备和工艺较为复杂或再生效果不佳, 使其应用受到限制。本工作利用硫化机对废旧轮胎胶粉进行再生, 研究脱硫温度、脱硫时间和脱硫压力对再生橡胶门尼粘度和物理性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

废旧轮胎胶粉、软化剂和活化剂, 江苏中宏环保科技有限公司提供。

作者简介: 刘有山(1993—), 男, 河北邯郸人, 北京化工大学硕士研究生, 主要从事橡胶再生的工艺优化及单螺杆挤出机的数值模拟研究。

*通信联系人(bichao812@sohu.com)

1.2 试验配方

再生橡胶 100, 氧化锌 2.5, 硬脂酸 2, 硫黄 1.5, 促进剂M 0.9。

1.3 主要设备和仪器

XK-160型开炼机, 南通海利特橡塑机械有限公司产品; 257型实验室用平板硫化机, 青岛嘉瑞橡胶机械有限公司产品; MV3000型门尼粘度计和AI-7000-S型伺服控制拉力试验机, 高铁检测仪器有限公司产品; QYSXJ-01型邵氏硬度计, 常州铨仪计量科技有限公司产品。

1.4 试样制备

(1) 再生橡胶。将自制的模具进行预热, 将废旧轮胎胶粉与软化剂和活化剂按一定比例进行充分混合后放入模具中, 将模具放置于硫化机中加压, 对模具保温和保压一定时间, 取出模具后迅速放入冷水中冷却, 即得到再生橡胶片。

(2) 硫化再生橡胶。在开炼机(辊距为1.5 mm, 辊温为45~55 °C)上一次加入再生橡胶、氧化锌、硬脂酸、促进剂M和硫黄, 薄通后下片。混炼胶常温停放8 h以上后硫化, 硫化条件为145 °C × 10 min。

1.5 性能测试

(1) 门尼粘度: 采用门尼粘度计按照GB/T 1232.1—2016《未硫化橡胶 用圆盘剪切粘度计进行测定 第1部分: 门尼粘度的测定》进行测试, 测试温度为100 °C, 预热时间为1 min, 测试时间为4 min。

(2) 物理性能: 邵尔A型硬度采用邵氏硬度计按照GB/T 531.1—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶 压入硬度试验方法 第1部分: 邵氏硬度计法(邵氏硬度) 试验方法》测试; 拉伸性能采用电子拉力试验机按照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》测试, 拉伸速率为500 mm · min⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 脱硫温度对再生橡胶脱硫效果的影响

2.1.1 门尼粘度

门尼粘度是再生橡胶的重要指标, 可以表征再生橡胶的相对分子质量, 门尼粘度大, 则胶料的混炼工艺性能差, 甚至混炼时不能压成

片^[13]。脱硫就是将硫化胶三维结构中的C—S或S—S键切断, 生成具有塑性的再生橡胶, 即C—S或S—S键切断, 造成硫化胶裂解而生成活泼的自由基(·C—和·S—), 再生橡胶的相对分子质量减小, 因此门尼粘度在一定程度上可以反映再生橡胶的脱硫程度。

当脱硫压力为5 MPa、脱硫时间为10 min时, 脱硫温度对再生橡胶门尼粘度[ML(1+4) 100 °C]的影响如图1所示。

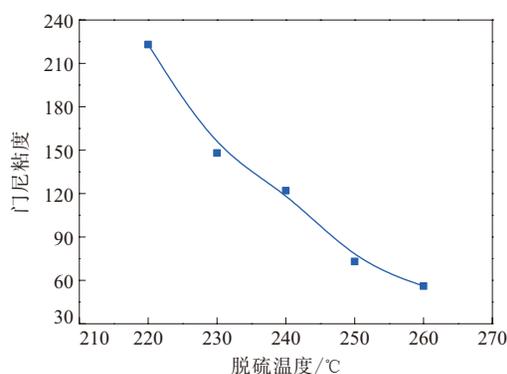


图1 脱硫温度对再生橡胶门尼粘度的影响

从图1可以看出, 随着脱硫温度的升高, 再生橡胶的门尼粘度明显减小。分析认为: (1) 脱硫温度越高, 对硫化胶交联键施加的能量越大, 交联网状结构受到的破坏程度越大; (2) 脱硫温度升高会提高活化剂的催化效率, 在交联键断裂时能够更好地与硫化胶裂解产生的自由基结合, 阻止断裂的橡胶分子链再结合; (3) 脱硫温度升高还会导致更多橡胶分子主链上的C—C键被破坏。

从图1还可以看出, 在脱硫温度较高时, 再生橡胶的门尼粘度下降趋势减缓。这可能是脱硫温度较高时活化剂已基本被消耗掉, 导致脱硫后期无法对断裂的分子链起到封顶作用, 同时当脱硫温度超过某一值时, 更多的橡胶大分子主链破坏。

综合来看, 当脱硫温度高于250 °C时, 再生橡胶的门尼粘度较低。

2.1.2 物理性能

当脱硫压力为5 MPa、脱硫时间为10 min时, 脱硫温度对硫化再生橡胶物理性能的影响如表1所示。

从表1可以看出: 随着脱硫温度的升高, 硫化再生橡胶的硬度减小, 说明硫化再生橡胶变软; 硫

表1 脱硫温度对硫化再生橡胶物理性能的影响

项 目	脱硫温度/℃				
	220	230	240	250	260
邵尔A型硬度/度	59	58	56	55	55
拉伸强度/MPa	8.8	9.4	8.2	7.8	5.2
拉断伸长率/%	328	353	343	334	286

化再生橡胶的拉伸强度和拉断伸长率均先增大后减小。分析认为:在较低的脱硫温度下,脱硫不充分,随着脱硫温度的升高,脱硫程度增大,但对橡胶分子主链的破坏程度较小,硫化再生橡胶的物理性能提高;随着脱硫温度的继续升高,对橡胶分子主链的破坏增大,导致硫化再生橡胶的物理性能下降。

综合来看:当脱硫温度为230℃时,硫化再生橡胶具有最好的的拉伸性能;当脱硫温度高于230℃时,硫化再生橡胶的拉伸性能下降;当脱硫温度高于250℃时,硫化再生橡胶的拉伸性能明显下降。

2.2 脱硫时间对再生橡胶脱硫效果的影响

2.2.1 门尼粘度

当脱硫压力为5 MPa、脱硫温度为250℃时,脱硫时间对再生橡胶门尼粘度[ML(1+4)100℃]的影响如图2所示。

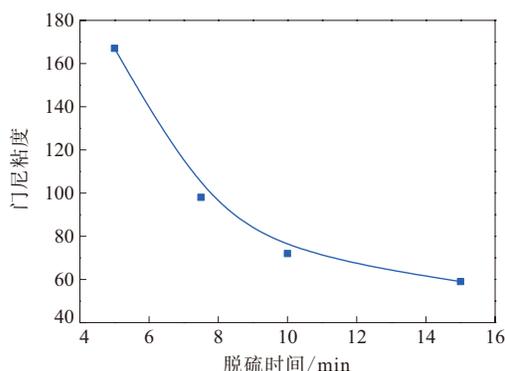


图2 脱硫时间对再生橡胶门尼粘度的影响

从图2可以看出,随着脱硫时间的延长,再生橡胶的门尼粘度逐渐减小。分析认为:(1)随着脱硫时间的延长,对交联键施加的能量增大,交联键的断裂机率增大;(2)随着脱硫时间的延长,更多的活化剂与硫化胶裂解产生的自由基结合,抑制了断裂的橡胶分子链再结合。当脱硫时间超过10 min时,再生橡胶的门尼粘度下降趋势减缓,说明大部分胶料已经实现脱硫。随着脱硫时间的继续延长,再生橡胶脱硫程度的变化不大。

综合来看:脱硫时间较短时,再生橡胶的门

尼粘度较大,达不到脱硫要求;当脱硫时间超过10 min时,再生橡胶的门尼粘度较低。

2.2.2 物理性能

当脱硫压力为5 MPa、脱硫温度为250℃时,脱硫时间对硫化再生橡胶物理性能的影响见表2。

表2 脱硫时间对硫化再生橡胶物理性能的影响

项 目	脱硫时间/min			
	5	7.5	10	15
邵尔A型硬度/度	59	57	57	56
拉伸强度/MPa	10.2	8.3	7.8	5.5
拉断伸长率/%	338	333	328	279

从表2可以看出,随着脱硫时间的延长,硫化再生橡胶的硬度呈减小趋势,这是因为脱硫时间延长,再生橡胶的交联程度减小,即交联密度减小,橡胶大分子链减少而小分子链增多。同时随着脱硫时间的延长,硫化再生橡胶的拉伸强度和拉断伸长率逐渐减小。分析认为,脱硫时间延长,加热过程中对橡胶分子施加的能量增大,导致橡胶分子主链被破坏,拉伸性能下降。

综合来看:在试验范围内,当脱硫时间为5 min时,硫化再生橡胶的拉伸性能最好;当脱硫时间超过10 min时,硫化再生橡胶的拉伸性能明显下降。

2.3 脱硫压力对再生橡胶脱硫效果的影响

2.3.1 门尼粘度

当脱硫温度为250℃、再生时间为10 min时,脱硫压力对再生橡胶门尼粘度[ML(1+4)100℃]的影响如图3所示。

从图3可以看出,随着脱硫压力的增大,再生橡胶的门尼粘度呈减小趋势。分析认为:脱硫压力较小时,胶粉比较松散,不利于内部的胶粉传热,对内部胶粉施加的热量较少,无法保证足够多

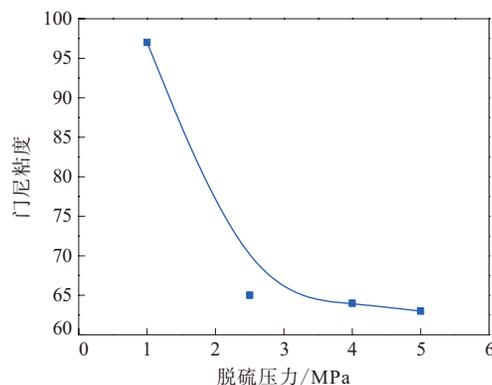


图3 脱硫压力对再生橡胶门尼粘度的影响

的交联键断裂;随着脱硫压力的增大,胶粉更加紧密,胶粉传热效率更高,对内部胶粉施加了更加充分的热量,更多交联键断裂,胶粉脱硫更均匀,门尼粘度减小。当脱硫压力超过2.5 MPa时,再生橡胶的门尼粘度下降趋势减缓,这可能是由于胶粉的致密性达到一定程度后,脱硫压力的增大不会提高胶粉的致密性,传热效率变化不大。

综合来看:随着脱硫压力的增大,再生橡胶的门尼粘度呈先减小后趋于平缓的趋势;当脱硫压力较小时,再生橡胶的门尼粘度较大,当脱硫压力超过2.5 MPa后,再生橡胶的门尼粘度较低。

2.3.2 物理性能

当脱硫温度为250 °C、脱硫时间为10 min时,脱硫压力对硫化再生橡胶物理性能的影响如表3所示。

表3 脱硫压力对硫化再生橡胶物理性能的影响

项 目	脱硫压力/MPa			
	1	2.5	4.5	5
邵尔A型硬度/度	60	59	56	56
拉伸强度/MPa	8.7	8.1	7.9	7.8
拉断伸长率/%	337	327	327	325

从表3可以看出,随着脱硫压力的增大,硫化再生橡胶的硬度呈减小趋势,这是因为脱硫压力增大,传热效率增大,更多的交联键断裂,橡胶大分子链减少而小分子链增多,导致硫化再生橡胶变软。同时随着脱硫压力的增大,硫化再生橡胶的拉伸强度和拉断伸长率减小。分析认为,脱硫压力增大,胶粉的受热更均匀,脱硫更充分,导致更多的交联键和橡胶分子主链断裂,硫化再生橡胶的拉伸性能下降。

综合来看,在试验范围内当脱硫压力为1 MPa时,硫化再生橡胶的拉伸性能最好;当脱硫压力超过2.5 MPa时,硫化再生橡胶的拉伸性能降幅减小。

3 结论

(1) 脱硫温度的升高、脱硫时间的延长以及脱硫压力的增大均会导致再生橡胶的门尼粘度下降;当脱硫温度高于250 °C、脱硫时间超过10 min、脱硫压力大于2.5 MPa时,再生橡胶的门尼粘度较低。

(2) 随着脱硫温度的升高,硫化再生橡胶的拉伸性能先提高后降低;当脱硫温度为230 °C时,硫

化再生橡胶具有较好的拉伸性能;随着脱硫时间的延长或脱硫压力的增大,硫化再生橡胶的拉伸性能下降;当脱硫温度超过250 °C、脱硫时间超过10 min时,再生橡胶的拉伸性能明显下降。

(3) 当脱硫温度为250 °C、脱硫时间为10 min、脱硫压力为2.5 MPa时,再生橡胶综合性能较好。

致谢: 本工作得到江苏中宏环保科技有限公司的大力支持,在此表示感谢!

参考文献:

- [1] 张青海,李云龙,陈汝盼. 废旧硫化橡胶再生的研究进展[J]. 黎明职业大学学报,2010(2):57-61.
- [2] 沈梅,李春霞,矫玉鹏,等. 冷冻法废轮胎胶粉在丁苯橡胶中的应用[J]. 橡胶工业,2018,65(5):524-528.
- [3] 董大伟,江宽,吴大鸣,等. 废轮胎胶粉在自粘聚合物改性沥青防水卷材中的应用[J]. 橡胶工业,2018,65(12):1387-1391.
- [4] 李欢,孙成,辛振祥. 密炼机工艺对废胎胶粉脱硫效果的影响[J]. 橡塑技术与装备,2015,41(5):21-26.
- [5] 杨罡,彭少贤,高若峰,等. 力化学再生胶的制备及其结构和形貌[J]. 机械工程材料,2015,39(7):53-57.
- [6] 张梁,李秋影,吴驰飞. 用Haake流变仪再生和硫化的废旧丁基橡胶的性能[J]. 合成橡胶工业,2010,33(2):142-144.
- [7] Suzuki Y, Owaki M, Mouri M, et al. Recycling Technology Using a Twin Screw Reactive Extruder for Vulcanized EPDM Rubber[J]. Toyota Technical Review, 1998, 48:53-57.
- [8] Sutanto P, Picchioni F, Janssen LPBM. Modelling a Continuous Devulcanization in an Extruder[J]. Chemical Engineering Science, 2006, 64(21):7077e86.
- [9] Sutanto P, Picchioni F, Janssen LPBM. The Use of Experimental Design to Study the Responses of Continuous Devulcanization Process[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 102(5):5028e38.
- [10] Maridass B, Gupta B R. Performance Optimization of a Counter Rotating Twin Screw Extruder for Recycling Natural Rubber Vulcanizates Using Response Surface Methodology[J]. Mangili Polymer Testing, 2004, 23(4):377-385.
- [11] Mangili I, Lasagni M, Huang K, et al. Modeling and Optimization of Ultrasonic Devulcanization Using the Response Surface Methodology Based on Central Composite Face-centered Design[J]. Chemometrics & Intelligent Laboratory Systems, 2015, 144:1-10.
- [12] Shi J, Zou H, Ding L, et al. Continuous Production of Liquid Reclaimed Rubber from Ground Tire Rubber and Its Application as Reactive Polymeric Plasticizer [J]. Polymer Degradation & Stability, 2014, 99(1):166-175.
- [13] 董诚春. 门尼粘度稳定剂在连续脱硫机中的应用[J]. 中国橡胶, 2013, 29(20):42-43.

收稿日期:2019-09-16

Influence of Process Condition on Desulfuration Effect of Waste Tire Rubber Powder

LIU Youshan¹, BI Chao¹, BAI Xinyu^{2,3}

(1. Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China; 2. China Petrochemical Corporation, Beijing 100728, China; 3. Sinopec International Co., Ltd, Beijing 100101, China)

Abstract: The waste tire rubber powder was regenerated by vulcanizing machine, and the influence of desulfuration temperature, time and pressure on the Mooney viscosity and physical properties of reclaimed rubber powder was studied. The results showed that, as the desulfuration temperature increased, the Mooney viscosity of the reclaimed rubber decreased, and the tensile properties of the vulcanized reclaimed rubber increased at first and then decreased. As the desulfuration time was extended or pressure increased, the Mooney viscosity of the reclaimed rubber decreased, and the tensile properties of the vulcanized reclaimed rubber decreased. When the desulfuration temperature was 250 °C, the desulfuration time was 10 min, and the desulfuration pressure was 2.5 MPa, the overall properties of the reclaimed rubber were better.

Key words: waste tire rubber powder; reclaimed rubber; desulfuration; process condition; Mooney viscosity; tensile property

米其林致力于工厂二氧化碳零排放 美国《现代轮胎经销商》(www.moderntiredealer.com) 2019年12月17日报道如下。

米其林集团表示,到2050年年底,其所有工厂将实现二氧化碳零排放。

米其林的官员在最近的一份声明中透露:“我们的目标是,到那一年,我们在全球的所有工厂都将实现二氧化碳零排放。”

米其林公司表示已经制定了一项基于两大支柱的战略:“即减少消耗和实施能源转型战略。这一战略已经产生了具体和积极的影响。在欧洲,我们85%的工厂都是由电力驱动的,而电力保证来自可再生资源。在2010—2018年,我们已经将二氧化碳排放量减小了22%。”

展望未来,米其林将提高其工业设备的能源效率,使用更多可再生能源而不再使用煤炭。目前,该公司全球的70家轮胎厂中仍有5家由煤炭提供动力。

米其林公司表示:“我们已经启动了研究来评估用其他能源(如天然气或生物质)替代煤炭的

可行性。最迟到2030年,我们所有的工厂将逐步停止使用煤炭。”

(和燕摘译 吴秀兰校)

一种强效耐高温硅橡胶电缆护套材料及其制备方法 由安徽天明电缆有限公司申请的专利(公开号 CN 110240806A,公开日期 2019-09-17)“一种强效耐高温硅橡胶电缆护套材料及其制备方法”,涉及的电缆护套材料配方为:硅橡胶 40~50,丙烯酸酯橡胶 15~20,三元乙丙橡胶 10~15,酚醛树脂 2~3,双马来酰亚胺树脂 3~5,苯甲基硅树脂 5~7,改性剂 0.8~1.2,聚硅氧烷 6~8,偏硼酸钡 3~5,磷酸铬 6~8,氮化硼 2~4,瓷土 4~6,石英砂 2~3,分散剂 2~4,硫化剂 2~4。

该电缆护套材料的耐高温性能提高,其避免了环境温度较高时熔化甚至让内部导线裸露出来,且阻燃性能增强,安全性好,整体性能优异,使用寿命长。

(本刊编辑部 赵敏)