

亚临界流体挤出法复合诱导丁苯橡胶基轮胎胶粉脱硫及再硫化材料的性能研究

王小军, 张 玲, 张云灿*

(南京工业大学 材料科学与工程学院, 江苏 南京 210009)

摘要:将丁苯橡胶(SBR)基轮胎胶粉(GTR)与三元乙丙橡胶(EPDM)混合物在双螺杆挤出机中熔融挤出,通过亚临界流体与高剪切应力相结合复合诱导 SBR 基 GTR 脱硫,研究亚临界流体品种、螺杆转速、促进剂 450 以及挤出反应温度对脱硫共混物[脱硫 GTR(DGTR)/EPDM]凝胶质量分数、门尼粘度、溶胶红外光谱以及 SBR/DGTR/EPDM 再硫化材料拉伸性能和断面形貌的影响。结果表明:亚临界水、乙醇和丙醇均能很好地促进脱硫反应,提高交联键断裂的选择性,降低 DGTR/EPDM 的凝胶质量分数和凝胶颗粒尺寸,明显提高 SBR/DGTR/EPDM 再硫化材料的拉伸性能,其中亚临界乙醇的作用最显著;添加促进剂 450 能促进脱硫反应;200 ℃时亚临界丙醇脱硫效果较佳。

关键词:轮胎胶粉;丁苯橡胶;三元乙丙橡胶;亚临界流体;双螺杆挤出机;脱硫

中图分类号:X783.3;TQ333.1/.4 **文献标志码:**B **文章编号:**1000-890X(2015)11-0679-07

丁苯橡胶(SBR)具有较好的耐磨、耐老化和耐热性能,广泛用于轮胎、胶板、胶管、胶鞋及其他通用橡胶制品中,其中 70% 用于轮胎工业,主要是轿车轮胎。随着汽车工业的迅速发展,废旧轮胎大量堆积,循环利用废旧轮胎胶成为橡胶工业界面临的巨大挑战。废旧轮胎循环利用方法之一是脱硫化反应制备再生胶。脱硫方法主要有传统脱硫法、利用近代物理技术脱硫法、微生物脱硫法、超/亚临界二氧化碳(CO₂)流体溶胀法以及具有较高力场强度的力化学脱硫法等。由于 SBR 分子主链含有双键,易发生主链断裂反应,因此在脱硫再生过程中,如何保护 SBR 的 C—C 主链键,提高 S—S 交联键断裂选择性,从而提高脱硫、解交联反应的效率,已经成为 SBR 基轮胎胶粉实现有效脱硫反应的关键。

超临界流体主要包括水、醇类化合物(甲醇、乙醇和丙醇)、CO₂ 等,具有独特的物理化学性能、优异的溶解能力、较低的粘度、较高的扩散系数和热传递系数^[1]。S. Park 等^[2]研究表明超临界水可以液化轮胎胶;J. R. Kershaw^[3]研究表明超临界乙醇、正丁醇和甲苯可以分解轮胎中的橡

胶组分;R. R. Kovalak 等^[4]研究表明超/亚临界甲醇、乙醇、丙醇或丁醇均可使 SBR 在相对分子质量基本不下降的条件下液化。Q. Zhang 等^[5]将超临界 CO₂ 注射到双螺杆挤出机中,使橡胶颗粒溶胀,促进废橡胶的挤出脱硫反应。

近年来,本课题组研究表明,采用提高双螺杆挤出机剪切应力诱导挤出法对 SBR 基轮胎胶粉(GTR)可产生有效脱硫反应^[6-8]。本工作在上述研究的基础上,将 SBR 基 GTR 与三元乙丙橡胶(EPDM)混合物在双螺杆挤出机中熔融挤出,通过亚临界流体与高剪切应力相结合复合诱导 SBR 基 GTR 脱硫,研究亚临界流体品种、螺杆转速、促进剂 450 以及挤出反应温度对脱硫共混物[脱硫 GTR(DGTR)/EPDM]凝胶质量分数、门尼粘度、溶胶红外光谱以及 SBR/DGTR/EPDM 再硫化材料拉伸性能和断面形貌的影响。

1 实验

1.1 原材料

GTR,扬州绿环废旧橡胶回收有限公司产品;EPDM,牌号 4770,美国陶氏公司产品;促进剂 450(烷基酚多硫化物),上海理高化工有限公司产品;甲醇、乙醇和二甲苯,上海凌峰试剂有限公司产品;正丙醇,江苏永华精细化学品有限公司

作者简介:王小军(1988—),男,江苏扬州人,南京工业大学在读硕士研究生,主要从事轮胎胶粉脱硫及改性方面的研究。

* 通信联系人

产品。

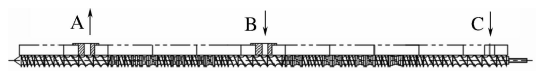
1.2 主要设备和仪器

TE-35 型同向旋转双螺杆挤出机,直径为 35 mm,长径比为 45,螺杆转速为 $0 \sim 1\ 200\ \text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ (可调),科倍隆-科亚(南京)机械有限公司产品;QLB-350 $\times$ 350 $\times$ 2 型平板硫化机,上海第一橡胶机械厂产品;MZ-4016B 型门尼粘度计,江苏明珠试验机械有限公司产品;GL-20G-II 型高速离心机,上海安婷科学仪器厂产品;CMT5254 型微机控制电子万能试验机,深圳市新三思材料检测有限公司产品;FTIR670 型傅里叶转换红外光谱(FTIR)仪,美国 Nicolet 公司产品;JSM5900 型扫描电子显微镜(SEM),日本电子公司产品。

1.3 试样制备

1.3.1 SBR 基轮胎胶粉的挤出脱硫反应

将 SBR 基轮胎胶粉与 EPDM 以 80:20 的质量比混合,加入质量分数为 0.01 的促进剂 450,与质量分数约为 0.003 的水或醇混合均匀后加入到双螺杆挤出机料斗中进行熔融挤出脱硫反应。图 1 示出了同向双螺杆挤出机螺杆结构。挤出脱硫反应同时开启计量泵经注水口向料筒中注入适量流体,以保持不同流体的饱和温度和压力,使其形成相应流体的亚临界状态,在此状态下进行轮胎胶粉的挤出脱硫反应。反应过程产生的挥发性气体经排气口真空脱除,挤出产物经水冷得到脱硫共混物(DGTR/EPDM),再在 80 $^{\circ}\text{C}$ 真空烘箱内干燥 6 h。



A—排气口;B—注水口;C—喂料口。

图 1 同向双螺杆挤出机螺杆结构示意图

1.3.2 SBR/DGTR/EPDM 再硫化材料

将 DGTR/EPDM(30 份)与 SBR(70 份)加入两辊开炼机进行混炼,包辊后依次加入炭黑(35 份)、硫黄(2 份)、促进剂 M(0.5 份)、促进剂 CZ(0.8 份)、氧化锌(5 份)、硬脂酸(2 份)和防老剂 D(2 份),混合均匀并出片。混炼胶片放置 24 h 后,在平板硫化机上硫化(硫化条件为 160 $^{\circ}\text{C}$ /10 MPa $\times t_{90}$)制得 SBR/DGTR/EPDM 再硫化材料。

1.4 测试分析

(1)门尼粘度。按照 GB/T 15340—2008《天然、合成生胶取样及制样方法》制备脱硫共混物样品后再按照 GB/T 1232.1—2000《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》进行门尼粘度测定。

(2)凝胶质量分数。将约 2 g DGTR/EPDM 经孔径为 100 μm 左右的不锈钢网包扎,用索氏提取器(以二甲苯为溶剂)连续抽提 24 h,真空干燥至恒质量后称量计算凝胶质量分数。

(3)拉伸性能。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》进行拉伸性能测定,拉伸速率为 500 mm $\cdot$ min $^{-1}$ 。

(4)FTIR 分析。将上述抽提过程中溶于二甲苯的溶胶经高速离心机离心后,取透明清液以丙酮沉析、干燥得到产物溶胶,再经平板硫化机(100 $^{\circ}\text{C}$ /10 MPa)压片制膜进行 FTIR 分析。

(5)SEM 分析。将试样用液氮冷冻后掰断,对断面进行喷金处理,再用 SEM 观察。

2 结果与讨论

2.1 亚临界流体品种

图 2 和 3 分别示出了螺杆转速对 DGTR/EPDM 凝胶质量分数和门尼粘度的影响。从图 2 和 3 可以看出,4 种条件下,随着螺杆转速的增大,DGTR/EPDM 的凝胶质量分数和门尼粘度均呈明显下降趋势。这主要是在挤出机较高剪切应力场和热能的作用下,橡胶交联网络中 S—S 键、S—C 键及主链 C—C 键发生断裂、降解或解交联反应。

从图 2 和 3 还可以看出:在相同螺杆转速下,与未加亚临界流体脱硫的 DGTR/EPDM 相比,亚临界乙醇和丙醇脱硫的 DGTR/EPDM 凝胶质量分数较小,而门尼粘度相近;亚临界水脱硫的 DGTR/EPDM 的凝胶质量分数和门尼粘度均较小。这说明亚临界乙醇和丙醇有利于脱硫反应中 S—S 键的断裂,导致在相近的主链相对分子质量下,DGTR/EPDM 的凝胶质量分数明显较小;此外,脱硫反应中亚临界水的存在不仅引起了交联网络中 S—S 键、S—C 键的断裂,而且明显引起了分子主链中部分 C=C 双键的氧化降解

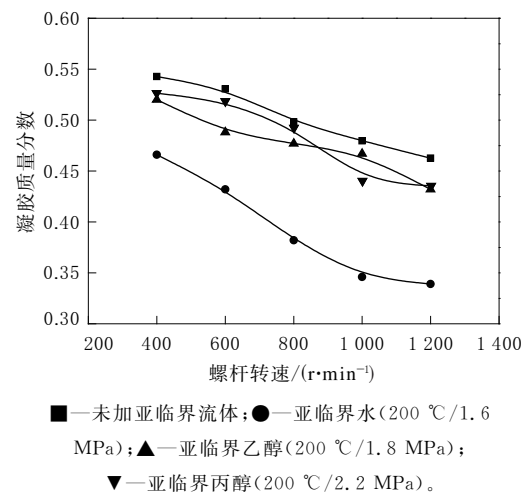


图 2 螺杆转速对 DGTR/EPDM 凝胶质量分数的影响

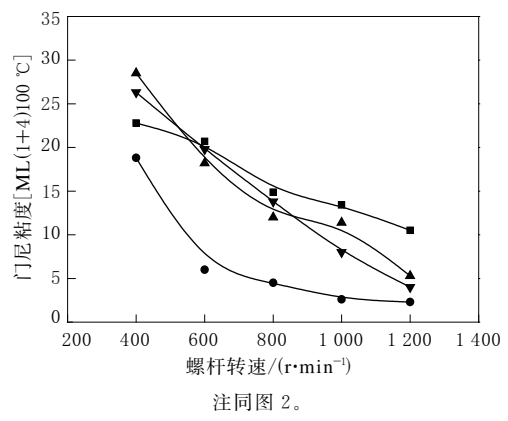


图 3 螺杆转速对 DGTR/EPDM 门尼粘度的影响

反应,导致产物门尼粘度明显下降。

图 4 和 5 分别示出了螺杆转速对 SBR/DGTR/EPDM 再硫化材料拉伸强度和拉断伸长率的影响。从图 4 和 5 可以看出,随着螺杆转速的增大,SBR/DGTR/EPDM 再硫化材料的拉伸强度和拉断伸长率均呈先明显增大后减小的趋势,其中亚临界水、乙醇和丙醇脱硫制备的 SBR/DGTR/EPDM 再硫化材料达到极大值时的螺杆转速低于非亚临界流体。这表明脱硫反应过程中的剪切应力场强度存在最佳值,当螺杆转速低于此值时,剪切应力场强度较弱,交联网络的断裂、降解或解交联反应不足;而高于此值时,则剪切应力场强度过高,引起橡胶分子中的 C—C 主链的断裂反应增加,导致再硫化材料拉伸性能明显变化。此外,亚临界醇或水均具有促进脱硫反应的作用,在较低的剪切应力场强度下,可以达到较好

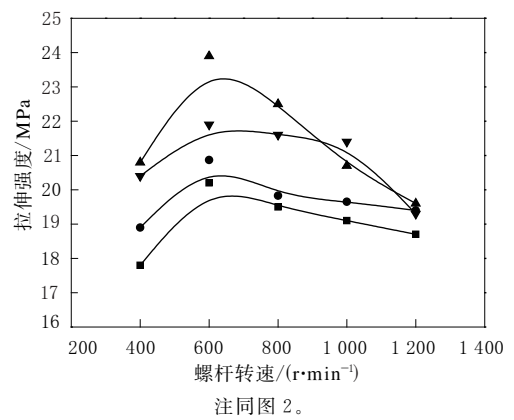


图 4 螺杆转速对 SBR/DGTR/EPDM 再硫化材料拉伸强度的影响

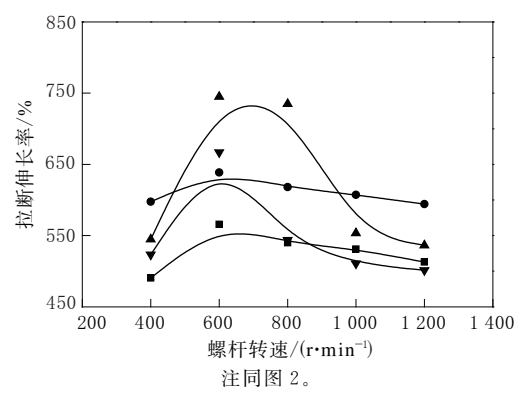


图 5 螺杆转速对 SBR/DGTR/EPDM 再硫化材料拉断伸长率的影响

的脱硫效果,其中亚临界乙醇的脱硫效果最明显。

2.2 促进剂

图 6 和 7 分别示出了促进剂 450 对 DGTR/EPDM 凝胶质量分数和门尼粘度的影响。从图 6 和 7 可以看出,促进剂 450 的存在使 DGTR/EPDM 凝胶质量分数和门尼粘度下降明显,表明促进剂 450 能够促进脱硫反应,在亚临界乙醇和丙醇中,SBR 基轮胎胶粉被亚临界流体溶胀,产生足够的空间,从而使更多的促进剂能够很好地渗透其中,加速了脱硫反应。

图 8 和 9 分别示出了促进剂 450 对 SBR/DGTR/EPDM 再硫化材料拉伸强度和拉断伸长率的影响。从图 8 和 9 可以看出,添加促进剂 450 后,SBR/DGTR/EPDM 再硫化材料拉伸强度和拉断伸长率明显增大,说明促进剂 450 具有促进脱硫反应、阻止交联副反应和保护双键的作用。

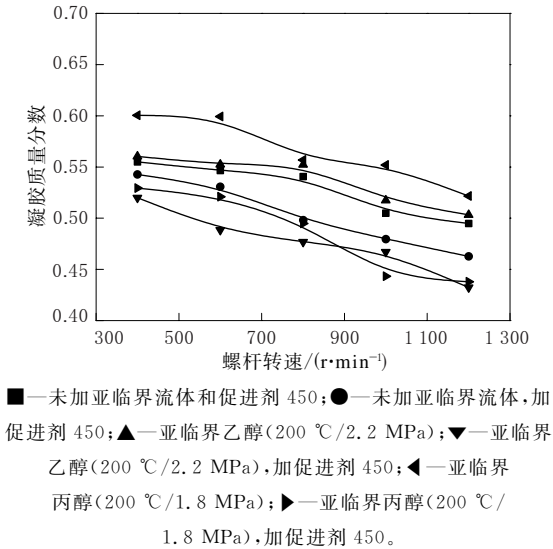


图6 促进剂450对DGTR/EPDM凝胶质量分数的影响

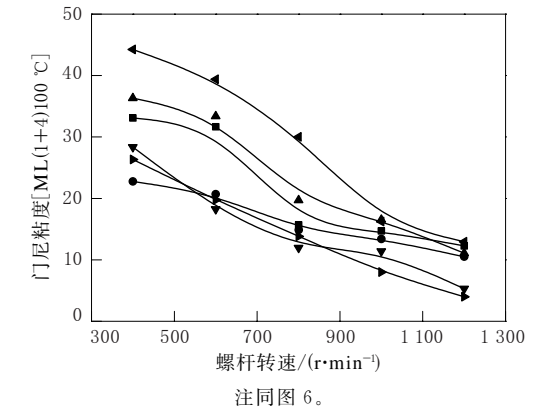


图7 促进剂450对DGTR/EPDM门尼粘度的影响

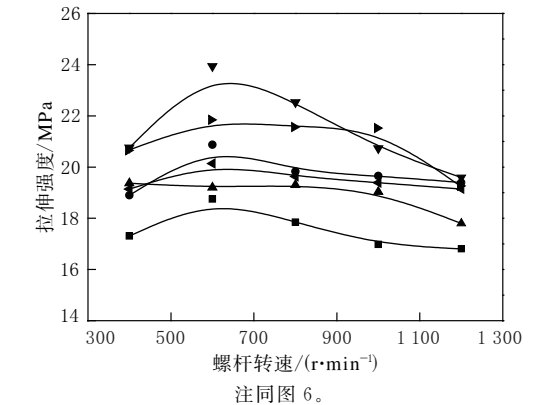


图8 促进剂450对SBR/DGTR/EPDM再硫化材料拉伸强度的影响

2.3 挤出反应温度

图10和11分别示出了挤出反应温度对DGTR/EPDM凝胶质量分数和门尼粘度的影响。

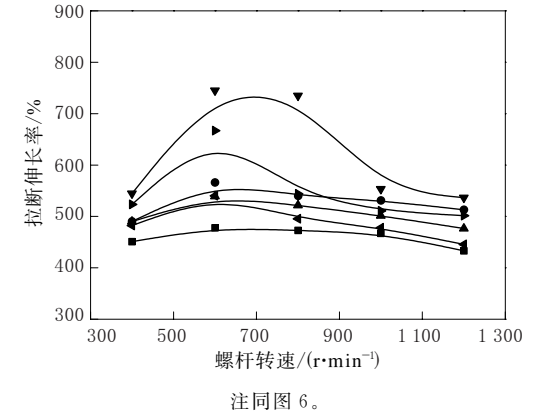


图9 促进剂450对SBR/DGTR/EPDM再硫化材料拉断伸长率的影响

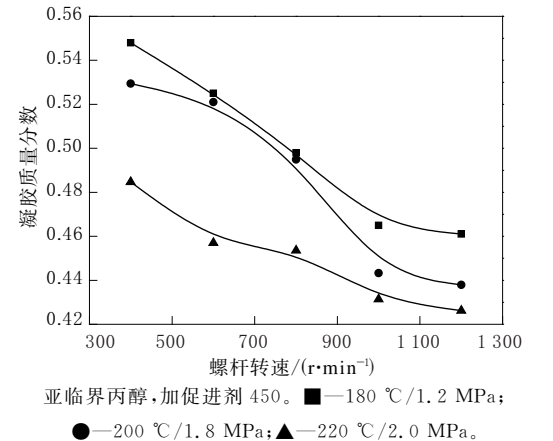


图10 挤出反应温度对DGTR/EPDM凝胶质量分数的影响

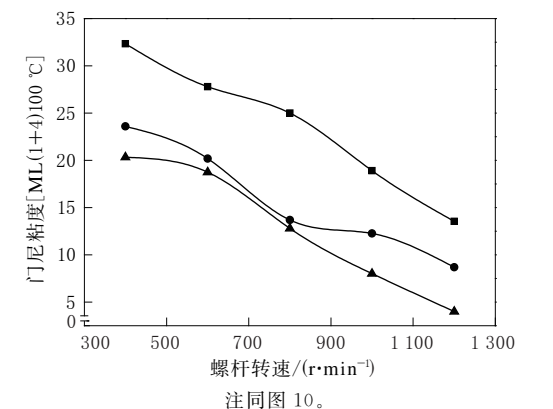


图11 挤出反应温度对DGTR/EPDM门尼粘度的影响

从图10和11可以看出：挤出反应温度越高，DGTR/EPDM凝胶质量分数和门尼粘度越低，这是因为高温引起了轮胎胶粉三维网络的断裂和分子主链的部分断裂。180 °C时提供的能量不足以全部打断三维网络结构，200 °C时交联键断裂的

概率大于主链断裂的概率,220 ℃时主链断裂的概率大于交联键断裂的概率。丙醇在不同的亚临界状态下,温度和压力越大,反应活性和溶胀性越大,当温度为 200 ℃时,适当的反应活性和溶胀性降低了主链断裂的概率,提高了交联网络发生断裂、降解或解交联反应的概率,因此 200 ℃时脱硫效果相对较好。

图 12 和 13 分别示出了挤出反应温度对 SBR/DGTR/EPDM 再硫化材料拉伸强度和拉伸伸长率的影响。从图 12 和 13 可以看出,添加促进剂 450 后,挤出反应温度为 200 ℃时 SBR/DGTR/EPDM 再硫化材料拉伸强度和拉伸伸长率最大,表明在合适的温度下主链断裂的概率变小。

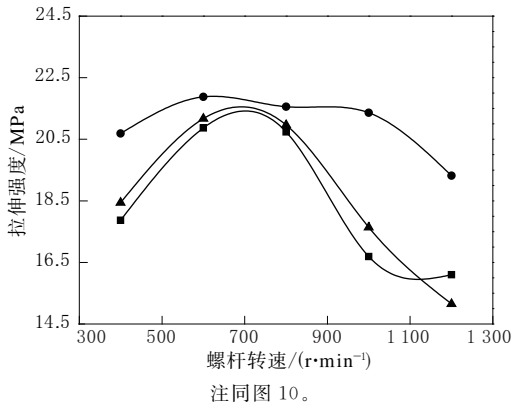


图 12 挤出反应温度对 SBR/DGTR/EPDM 再硫化材料拉伸强度的影响

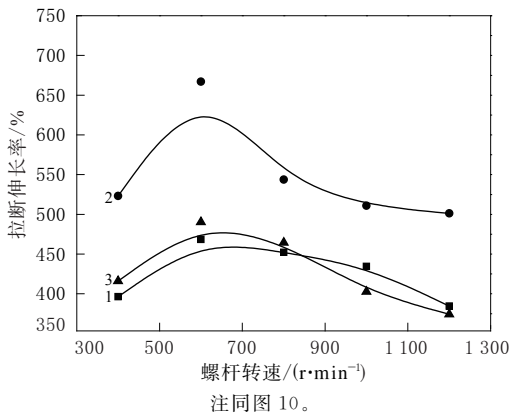
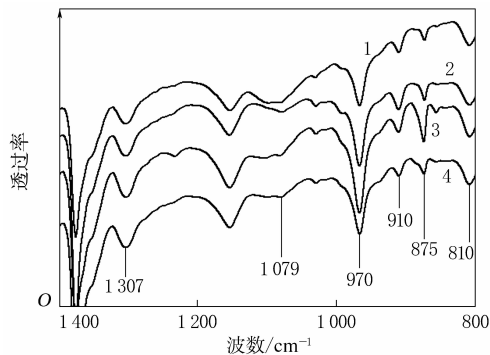


图 13 挤出反应温度对 SBR/DGTR/EPDM 再硫化材料拉伸伸长率的影响

2.4 DGTR/EPDM 溶胶 FTIR 分析

图14示出了亚临界流体品种对DGTR/EP-

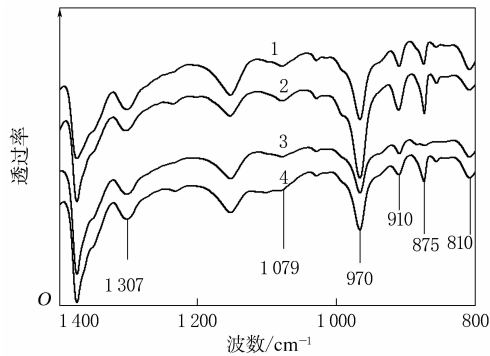
DM 溶胶 FTIR 谱的影响(螺杆转速为 600 r·min⁻¹)。以所属 EPDM 丙烯单元的次甲基吸收峰 1 307 cm⁻¹(CH—)为参比峰,在相同挤出反应条件下,4 条曲线在 875,910 和 970 cm⁻¹处均出现明显吸收峰,与曲线 1 相比,曲线 2,3 和 4 在 875 和 970 cm⁻¹处的特征吸收峰明显增强,表明亚临界流体有利于脱硫反应的进行,其中曲线 3 的特征吸收峰最强,说明亚临界乙醇的脱硫效果最明显。曲线 3 和 4 在 1 079 cm⁻¹处的特征吸收峰较曲线 1 有所减弱,这表明亚临界乙醇和丙醇具有更明显的促进脱硫反应及保护产物双键的作用。



1—未加亚临界流体;2—亚临界水(200 ℃/1.6 MPa);3—亚临界乙醇(200 ℃/2.2 MPa);4—亚临界丙醇(200 ℃/1.8 MPa)。

图 14 亚临界流体品种对 DGTR/EPDM 溶胶 FTIR 谱的影响

图 15 示出了促进剂 450 对 DGTR/EPDM 溶胶 FTIR 谱的影响(螺杆转速为 600 r·min⁻¹)。以所属 EPDM 丙烯单元的次甲基吸

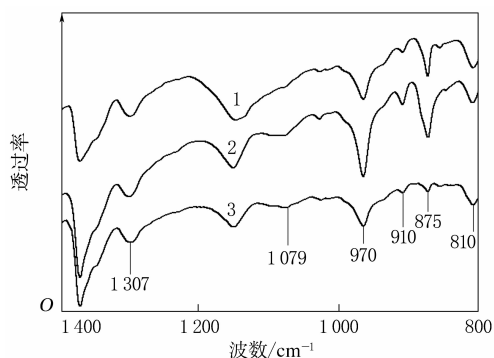


1—亚临界乙醇(200 ℃/2.2 MPa);2—亚临界乙醇(200 ℃/2.2 MPa),加促进剂 450;3—亚临界丙醇(200 ℃/1.8 MPa);4—亚临界丙醇(200 ℃/1.8 MPa),加促进剂 450。

图 15 促进剂 450 对 DGTR/EPDM 溶胶 FTIR 谱的影响

收峰 $1\,307\text{ cm}^{-1}$ 为参比峰,在相同挤出反应条件下,与曲线 1 相比,曲线 2 在 $875, 910$ 和 970 cm^{-1} 处的特征吸收峰明显增强,在 $1\,079\text{ cm}^{-1}$ 处的特征吸收峰有所减弱,表明促进剂 450 有促进脱硫反应及保护产物双键的作用。

图 16 示出了挤出反应温度对 DGTR/EPDM 溶胶 FTIR 谱的影响。以所属 EPDM 丙烯单元的次甲基吸收峰 $1\,307\text{ cm}^{-1}$ 为参比峰,在相同挤出反应条件下,曲线 2 在 $875, 910$ 和 970 cm^{-1} 处的特征峰最明显,双键特征峰吸收强度明显增强。表明 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时适当的反应活性和溶胀性降低了主链断裂的概率,提高了交联网络发生断裂、降解或解交联反应的概率,因此 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时亚临界丙醇脱硫效果较好。与曲线 1 相比,曲线 2 和 3 在 $1\,079\text{ cm}^{-1}$ 处的特征吸收峰有所增强,说明随着温度的升高,氧化降解越来越明显。



亚临界丙醇。1— $180\text{ }^{\circ}\text{C}/1.2\text{ MPa}$; 2— $200\text{ }^{\circ}\text{C}/1.8\text{ MPa}$;
3— $220\text{ }^{\circ}\text{C}/2.0\text{ MPa}$ 。

图 16 挤出反应温度对 DGTR/EPDM 溶胶
FTIR 谱的影响

2.5 SBR/DGTR/EPDM 再硫化材料微观结构

图 17 示出了 SBR/DGTR/EPDM 再硫化材料(除特殊标明外,螺杆转速为 $600\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$)的 SEM 照片。从图 17(a), (c) 和 (e) 可以看出,在相同挤出反应温度及螺杆转速下,采用不同亚临界流体挤出法所得 SBR/DGTR/EPDM 再硫化材料中所含未熔融的凝胶粒子尺寸较小,其中亚临界乙醇挤出法所得材料的未熔融的凝胶粒子尺寸最小,表明亚临界乙醇脱硫效果较好。从图 17(b) 和 (d) 可以看出,在亚临界乙醇和促进剂 450 存在的条件下,随着螺杆转速的增大, SBR/

DGTR/EPDM 再硫化材料所含未熔融的凝胶粒子尺寸变小。这说明随着螺杆转速增大,轮胎胶粉交联网络受到的机械剪切应力作用增加,引起了部分交联网络的断裂、降解或解交联反应。从图 17(c), (d), (f) 和 (g) 可以看出,加入促进剂 450 后, SBR/DGTR/EPDM 再硫化材料所含未熔融的凝胶粒子尺寸明显减小,相界面之间不明显。这说明在亚临界乙醇或丙醇中,促进剂 450 能够促进脱硫反应的进行,阻止交联副反应发生。从图 17(c), (h) 和 (i) 可以看出,温度为 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, SBR/DGTR/EPDM 再硫化材料所含未熔融的凝胶粒子尺寸最小。

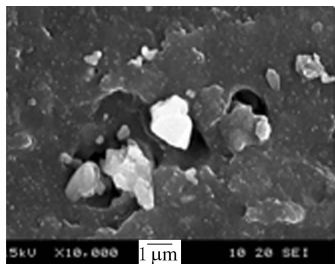
3 结论

(1) 采用亚临界流体(水、乙醇和丙醇)与高剪切应力复合诱导 SBR 基轮胎胶粉脱硫反应时,亚临界流体促进了脱硫反应,提高了交联键发生断裂的选择性,降低了 SBR/DGTR/EPDM 再硫化材料所含未熔融的凝胶粒子尺寸,提高了材料的拉伸性能。其中,亚临界乙醇的效果最明显。

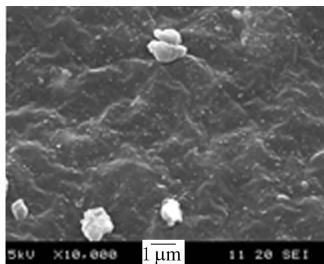
(2) 在亚临界乙醇和丙醇中,加入促进剂 450 可以加速 SBR 基轮胎胶粉脱硫反应,同时可以保护双键,减小脱硫共混物凝胶质量分数。 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时亚临界丙醇脱硫效果较佳。

参考文献:

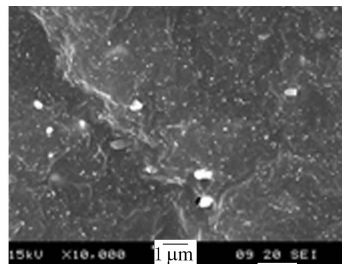
- [1] Verbruggen M A L, Van der Does L, Noordermeer J W M, et al. Influence of the Diene Monomer on Devulcanization of EPDM Rubber[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2008, 109(2): 976-986.
- [2] Park S, Gloyna E F. Statistical Study of the Liquefaction of Used Rubber Tire in Supercritical Water[J]. Fuel, 1997, 76(11): 999-1003.
- [3] Kershaw J R. Extraction of Victorian Brown Coals with Supercritical Fluids[J]. Fuel, 1998, 77(9/10): 1113-1115.
- [4] Kovalak R R, Hunt L K. Process for Devulcanization of Cured Rubbers[P]. USA: USP 6 548 560, 2003-4-15.
- [5] Zhang Q, Tzoganakis C. Devulcanization of Recycled Tire Rubber Using Supercritical Carbon Dioxide [A]. ANTEC 2004—Annual Technical Conference Proceedings[C]. Chicago, IL, United States: Society of Plastics Engineers, 2004: 3509-3513.



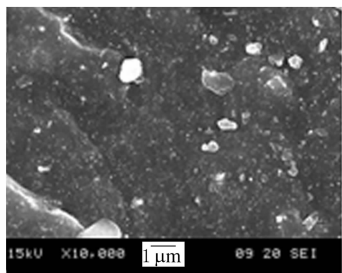
(a) 200 °C, 未加亚临界醇和助剂



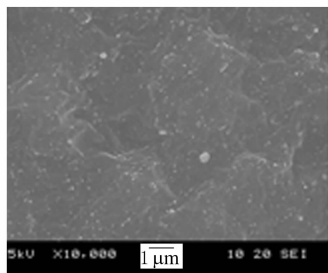
(b) 亚临界乙醇(200 °C/2.2 MPa, 400 r·min⁻¹), 加促进剂450



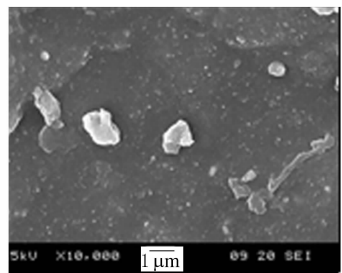
(c) 亚临界乙醇(200 °C/2.2 MPa), 加促进剂450



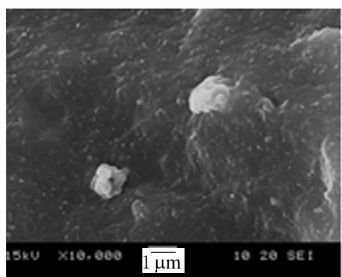
(d) 亚临界丙醇(200 °C/1.8 MPa), 加促进剂450



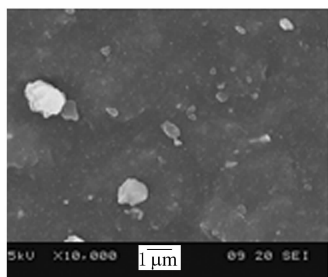
(e) 亚临界水(200 °C/1.6 MPa), 加促进剂450



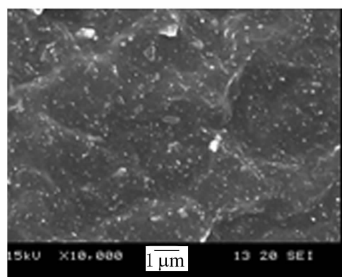
(f) 亚临界乙醇(200 °C/2.2 MPa), 未加促进剂450



(g) 亚临界丙醇(200 °C/1.8 MPa), 未加促进剂450



(h) 亚临界丙醇(180 °C/1.2 MPa), 加促进剂450



(i) 亚临界丙醇(220 °C/2.0 MPa), 加促进剂450

图 17 SBR/DGTR/EPDM 再硫化材料的 SEM 照片(放大 1 万倍)

- [6] Shi C P, Huai L, Wang X J, et al. Devulcanization of Ground Tire Rubber through High Stree-induced Reaction with Compound Promoting Agents and the Mechanical Properties of the Revulcanized Materials[J]. Polymeric Materials Science and Engineering, 2012, 28(11): 105-108, 112.
- [7] Si H, Chen T J, Zhang Y C. Effects of Shear Stress on the Devulcanization of Ground Tire Rubber in a Twin-screw Extruder[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2013, 128(4): 2307-2318.

- [8] Wang X J, Shi C P, Zhang L, et al. Effect of Shear Stress and Subcritical Water on Devulcanization of Styrene-Butadiene Rubber Based Ground Tire Rubber in a Twin-screw Extruder[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2013, 130(3): 1845-1854.

收稿日期: 2015-05-14

一种能消除挤出口模上的滞留物的橡胶材料

中图分类号: TQ336.4⁺4 文献标志码: D

由建新赵氏集团有限公司申请的专利(公开号 CN 103709526A, 公开日期 2014-04-09)“一种能消除挤出口模上的滞留物的橡胶材料”提供了一种能消除挤出口模上滞留物橡胶材料的配方。该配方为:三元乙丙橡胶 22~30, 炭黑

20~25, 填充剂 15~22 份, 石蜡油 15~22, 硫化促进剂 A 0.1~1, 加工助剂 1.5~2。采用该配方制备的橡胶材料由于抑制了沉积物的生成而改善了产品的外观质量, 不仅大大提高了产品的合格率, 而且提高了生产效率, 节省了成本, 可连续生产时间由原来的 6~7 h 提高到 72 h 以上。使用该橡胶材料可延长口模的使用寿命。

(本刊编辑部 赵 敏)