

新产品 新技术

废橡胶再生技术进展和橡胶的环保再生

马瑞刚

(河北瑞威科技有限公司, 河北 石家庄 050041)

摘要:介绍了国内外橡胶再生技术的进展,并简要介绍橡胶的环保再生还原工艺——RV工艺,它是在常温、常压下,通过机械化学方法加工生产再生胶(RVR再生还原橡胶)。这种工艺可实现胶料的循环、反复利用,能耗少、无污染、效率高、掺用比例高。RV橡胶再生剂的应用将使橡胶制品工厂实现无废料的梦想。

关键词:再生胶;橡胶再生剂;橡胶断硫剂;混炼胶;循环利用;胶粉;环境保护;RVR再生还原橡胶;循环经济

循环经济是一种以资源的高效利用和循环利用为核心,以“减量化、再利用、资源化”为原则,以“低消耗、低排放、高效率”为基本特征,符合可持续发展理念的经济增长方式。根据这一原则,废旧橡胶作为一种再生资源应列入“循环经济”的范畴。

我国橡胶工业的迅速发展是必然趋势,废橡胶的生成量也必将逐年上升。橡胶的环保再生利用就成为我们橡胶工作者的一项长期任务,必须认真对待,共同努力使废橡胶得到充分再利用。

1 废弃橡胶资源

近年,全世界每年的生胶消耗量约为2000万左右,生产的橡胶制品中一半以上是轮胎,而据统计,每年全世界的轮胎废弃量约为2000万^t。我国的橡胶消费已经连续三年位居世界第一,2005年我国生胶消耗量为436.5万^t,其中非轮胎用量已达到165万^t,每年废橡胶的产生量在280万^t以上,其中,废弃轮胎170万~200万^t,橡胶厂的边角余料及废品在80万^t左右。这些边角余料是未经使用的新硫化橡胶,其使用价值更高。随着橡胶工业的快速发展,废硫化橡胶资源也会与日俱增。

传统再生胶行业已有130多年的历史。在我国,从1917年广东兄弟创制树胶公司自产再生胶算起,也已有90年的历史。近年来,我国再生胶

生产有较大的发展,目前年产规模已超过145万^t。

2 国内外橡胶再生方法和新技术进展

橡胶再生方法大体上可以分为三类:物理再生、化学再生和微生物再生。

2.1 物理再生技术

物理再生是利用外加能量,如力、热、力、冷、力、微波、超声波、射线能等,使交联橡胶的三维网络破碎,形成具有流动性的再生胶。

2.1.1 微波再生

微波脱硫法是一种非化学、非机械的一步再生法,它是利用微波能量切断硫—硫键(S—S)、硫—碳键(S—C)而不破坏碳—碳键(C—C),从而达到再生的目的。因为微波能量是可控的,各种化学键的键能不同,断裂时需要的能量也不同,如S—S键(213 kJ·mol⁻¹)、S—C键(259 kJ·mol⁻¹)、C—C键(3471 kJ·mol⁻¹),所以微波能断键是有选择性的,用这种方法生产的再生胶性能接近原胶。

2.1.2 超声波再生

利用超声波也能够选择性地破坏交联键而保留分子主链,使硫化橡胶达到再生的目的。在硫化橡胶的超声波脱硫过程中除了破坏三维网状结构外,也导致了部分大分子链C—C键的断裂,因此还有必要进一步研究,以提高超声波脱硫的选择性,只有有选择地破坏化学键,才能最大限度地

保持原胶性能。

2.1.3 电子束再生

电子束辐照再生方法是利用丁基橡胶 (IIR) 独有的对射线敏感的特征, 借助电子加速器产生的高能电子束, 对其产生化学断键—解聚效应, 使之获得再生。

2.1.4 剪切流动场反应控制技术

剪切流动场反应控制技术不使用化学药剂, 通过对废橡胶施加热能、压力和剪切力, 使硫化胶的硫键发生断裂, 从而生成性能稳定且有塑性的再生胶。

2.2 化学再生技术

化学再生就是在一定的温度和溶剂氛围条件下, 化学助剂与废胶中的硫—硫键 (S—S) 作用, 使硫键断裂, 生成具有流动性的再生胶。常用的方法为油法、水油法和动态脱硫法, 脱硫效果明显。但在高温条件下, 碳—碳键 (C—C) 也易断裂, 往往会生成许多小分子碎片, 使再生胶的性能下降。加上高温裂解和废胶中小分子的挥发, 会对大气和水源造成极大的污染。纵观废橡胶的再生历史, 有效的再生剂有以下几种。

2.2.1 二硫化物和硫醇

二硫化物和硫醇再生剂主要有二硫化二苯、二硫化二苈和丁硫醇等。这些物质均含有活性硫, 在热和机械能的作用下, 可催化断裂 S—S 键、S—C 键, 但也有断裂 C—C 键的可能, 所以用此类再生剂再生废橡胶效果显著, 但性能保持率不高, 且二硫化物和硫醇等有难闻的气味, 对环境也存在一定的污染, 近年来应用逐渐减少。

2.2.2 无机化合物

金属钠可以使硫化胶得到再生。将胶粉悬浮于甲苯、环己烷等溶剂中, 在 300℃ 高温, 金属钠存在的条件下隔氧处理, 可使单硫键、双硫键和多硫键断裂。但是金属钠是活泼金属, 在环境条件下易发生激烈的化学反应, 且反应过程不易控制。隔氧处理的反应条件也比较苛刻, 另外, 生成的硫化钠以及剩余的溶剂会对环境造成污染。

2.2.3 RV 橡胶再生剂

RV 橡胶再生剂是一种再生胶新技术, 其基本原理是采用一种化学剂使其与 S—S 键反应, 而不破坏 C—C 键, 使硫化网络断裂, 具体应用将在

后面进行详细介绍。

2.2.4 RRM 再生剂

印度的研究人员开发了以一种植物产品作为再生剂的技术, 即利用可再生资源 (RRM) 作为再生剂。在国内, 刘安华等人从大蒜、桔子皮等植物产品中提取了一种植物再生剂用于废橡胶的再生, 也获得了较好的效果。天然植物再生剂利用了可再生资源, 具备了可持续发展的条件, 对黑色污染的治理以及橡胶资源的回收利用具有长远意义。

2.3 微生物再生技术

微生物脱硫就是减少硫黄的氧化或者硫黄交联, 使废橡胶粉末表面降解或者改性。这种脱硫方法可使废橡胶粉末的表面层从有弹性变成有粘性的糊状, 从而与新的生胶混合, 制造新的橡胶制品。用微生物脱硫具有成本低和不污染环境等优点。但是, 微生物脱硫的商业化路程还很长。微生物脱硫用的装置和方法也是另一项重要的研究课题。

另外, 将聚合物涂料用于胶粉的表面处理或活化, 能够提高胶粉和橡胶或热塑性基体的粘合程度。表面处理工艺可以使胶粉应用在高附加值的场合。采用含有交联剂的可交联聚合物包覆胶粉的表面处理工艺已在美国和荷兰商品化, 分别称为 Tirecyle 和 Surcum。用反应性气体处理胶粉, 控制胶粉的表面氧化产生极性基团, 可以使胶粉与胶粘剂如聚氨酯具有更好的相容性, 美国的 Vistam[®] 已商品化。

3 RV 环保再生还原工艺

下面介绍一种橡胶的环保再生还原工艺——RV 工艺。为区别于传统意义和目前市场上的再生胶, 暂且把本文介绍的再生胶称之为 RVR 再生还原橡胶。

3.1 RVR 再生还原橡胶的生产

硫化橡胶的再生实质是利用物理 (热和机械作用) 与化学 (氧化反应和取代反应) 的裂解作用, 使其达到重新具备可塑性的目的。但是传统意义上的再生胶利用的是高温氧化反应, 它不仅破坏橡胶分子间的交联键, 连橡胶大分子也被降解了。RVR 再生还原橡胶的生产是利用化学物质的取代反应使橡胶分子间交联键断裂而无损

于橡胶大分子, 恢复橡胶的塑性, 同时增进与生胶的相容性而成为一种混炼胶料, 并且由于是在常温生产, 大大减少了氧对橡胶的破坏作用。

3.2 生产工艺流程

RVR再生还原橡胶的生产工艺流程:

废硫化胶 → 清洗 → 粗碎 → RV橡胶再生剂(断硫剂) 软化剂或生胶, 再生还原 → 成品 → 检验 → 入库。

3.3 生产工艺的确定

本实验所用的设备: XK 160开炼机, 25 电加热平板硫化机, 2500N材料拉力机。

原料: RV-NR/BR/NBR橡胶再生剂(也称断硫剂) 河北瑞威科技有限公司生产, 该产品通过欧盟 RoHS和德国 PAH 检测; 胶粉为普通橡胶制品胶粉; 松焦油、沥青、软化重油、硬脂酸等为市售产品。

3.3.1 再生还原条件确定

RVR再生还原橡胶的基本配比为胶粉: 再生剂: 软化剂 = 100 (2~4): (3~8)。

生产方法: 先加入胶粉和再生剂, 然后添加软化剂, 按一定比例在开炼机上混炼。辊温 40~70℃, 时间为 10~15 min。

RV橡胶再生剂、软化剂的用量不同, RVR再生还原橡胶的性能也不同, 不同的反应时间、温度条件也会影响 RVR再生还原橡胶的性能指标。

3.3.2 原材料确定

采用不同的软化剂、胶粉目数, 所制得的 RVR再生还原橡胶的性能也不同, 检验结果如表 1 所示。

表 1 不同软化剂、胶粉目数对再生胶性能的影响

编号	1#	2#	4#	5#	6#	7#
拉伸强度 /MPa	7.7	8.1	9.5	9.6	9.2	8.9
拉伸伸长率 /%	470	405	310	435	400	415

其中, 使用 5#、6# 原料的再生胶性能最适宜, 因此原料确定胶粉为胶粉 40 目或硫化胶边, 软化剂为石蜡油、松焦油。

3.3.3 操作条件确定

1. 辊距的确定

辊距与 RVR再生还原橡胶性能的关系如表 2 所示。

表 2 辊距对 RVR再生还原橡胶性能的影响

辊距 /mm	0.3 以下	0.5	1.0
拉伸强度 /MPa	10.5	8.8	6.9
拉伸伸长率 /%	470	400	380

2. 薄通剪切次数的影响

RVR再生还原橡胶薄通次数与其性能的关系见表 3。

表 3 薄通次数对 RVR再生还原橡胶性能的影响

薄通次数	20	25	30	35	40
拉伸强度 /MPa	8.3	9.0	10.5	9.8	9.2
拉伸伸长率 /%	410	430	470	480	485

由以上两组实验可以看出, 辊距及辊筒剪切对 RVR再生还原橡胶性能的影响很大, 辊距越小, 薄通次数增加, 橡胶的可塑性增加, 但拉伸强度会降低。从中优选: 辊距在 0.3mm 以下, 薄通次数以 30 次为宜。

3.3.4 RVR再生还原橡胶的质量检验

质量检验指标如表 4 所示。各项性能指标均达到或超过再生胶执行的检验标准。

表 4 RVR再生还原橡胶质量检验指标指标

指标	RVR再生胶检测值	再生胶执行标准
水分 /%	1.0	≤ 1.2
灰分 /%	10.0	≤ 15.0
丙酮抽出物 /%	20.0	≤ 28.0
拉伸强度 /MPa	10.5	≥ 8.3
拉伸伸长率 /%	470	≥ 400

3.4 RVR再生还原橡胶与普通再生胶的区别

1. RVR再生还原橡胶是真正意义上的再生

它的加工制造过程对橡胶大分子主键影响甚小, 因此其各项性能指标均高于传统意义上的再生胶, 可以达到原胶料性能的 60%~85%, 增大了使用比例, 应用领域更广, 使用价值更高。

2. RVR再生还原橡胶的再生过程没有“脱硫”

其组成中仍然保持着硫化体系, 因而该再生胶料不必再加入任何硫化剂和促进剂便可以直接进行硫化模制操作。从这个意义上讲, 它不再只是一种填充用料, 而是一种混炼后的胶料。这也是称之为 RVR再生还原橡胶的原因, 它被还原到了混炼胶状态。每吨 RVR再生还原橡胶可以节约 500~700 元的硫化剂和促进剂成本。

3. RVR再生还原橡胶最突出的特点是它经硫化模制而成的制品或边角余料, 无需再添加再

生剂便可通过开炼机再一次还原成混炼胶,真正实现了循环利用。

4. RVR再生还原橡胶再生工艺加工时间短、生产效率高。

5. RVR再生还原橡胶工艺是一种完全没有空气和水污染的清洁工艺,符合环保要求。

3.5 RVR再生还原橡胶的应用

1. RVR再生还原橡胶可以直接与好的胶料按比例进行掺用,在保证质量的前提下,降低生产成本。实验结果如表 5 所示。我们按一定配方生产出混炼胶,硫化成制品,然后将制品和边角料当做废橡胶破碎,用 RV 橡胶再生剂再生还原,分别以不同比例与原混炼胶掺用,进行对比。其中 1[#]为 100% RVR 再生还原橡胶; 2[#]为 RVR 再生还原橡胶与好的胶料比例 50/50; 3[#]为 RVR 再生还原橡胶与好的胶料比例 30/70; 4[#]为 RVR 再生还原橡胶与好的胶料比例 10/90。实验数据表明, RVR 再生还原橡胶可以拓宽其使用范围,加大其用量比例。

表 5 RVR 再生还原橡胶的掺用试验结果

	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
300%定伸应力 /MPa	8.4	9.0	9.7	10.0
拉伸强度 /MPa	15.3	17.8	18.0	18.6
拉伸伸长率 /%	515	535	608	660
邵尔 A 型硬度 /度	66	66	66	66
比重	1.190	1.180	1.150	1.140

2. RVR 再生还原橡胶适用于轮胎胎面翻新、轮胎垫带、汽车胶带、橡胶玩具、输送带、胶鞋底、卡车挡泥带、实心轮胎、O 形圈、热水瓶塞、医药瓶塞、连接阀、防水材料、减震胶垫、橡胶轴套、汽车轮胎、自行车胎、工程轮胎、模压制品、橡胶球、胶管等。

3. 不同品种的 RV 橡胶再生剂分别适用于三元乙丙橡胶、丁腈橡胶、氯丁橡胶、丁基橡胶和 R

4 结论

RV 工艺简便、无毒、无大能耗、劳动强度低并且可在常温常压下完成。用该方法处理焦烧胶料,添加再生剂 0.5~2 份,效果更好。

RV 橡胶再生剂的应用将使每个橡胶制品工厂实现无废料的梦想。废弃硫化橡胶的环保再生和循环利用满足了 21 世纪对环境保护的要求,真

正实现了无废水、无废气、无污染的环保型生产,从而实现橡胶的循环经济发展。

几种新型的合成橡胶生产技术

1. 活性聚合与分子定制技术。随着现代活性聚合技术的发展,通过“大分子工程”设计,可以得到预期分子结构的聚合物,并借助物理与化学改性,获得高性能或特殊功能的聚合物。这些可控聚合方法包括活性阴离子聚合、活性阳离子聚合以及活性自由基聚合等。活性阴离子聚合技术在弹性体工业生产领域占有重要地位,主要是以有机锂为引发剂,生产溶聚丁苯橡胶 (SSBR)、苯乙烯-异戊二烯-丁二烯三元共聚橡胶 (SIBR) 和苯乙烯热塑性弹性体 (SBC)。目前溶聚丁苯橡胶的发展方向是采用新型引发体系 (例如兼有链引发和端基改性功能的新型引发剂)、锡偶联技术、末端化学改性技术和加氢技术,改善产品的滚动阻力和抗湿滑性,提高 SSBR 的综合性能。活性聚合技术的发展及其多样化将促使新型弹性体材料不断问世,拓宽应用领域,成为 21 世纪弹性体材料科学发展的重要内容。

2. 茂金属催化技术。茂金属催化乙丙橡胶 (mEPDM) 生产技术于 20 世纪 90 年代末实现工业化。乙丙橡胶茂金属催化剂结构主要有桥联型和限定几何构型,主要工业应用的茂金属催化剂有陶氏化学公司的限定几何构型茂钛催化剂 (In-site 技术) 和 ExxonMobil 公司的茂锆催化剂 (Exxo-po 技术) 等。与传统钒系、钛系催化体系相比,茂金属催化乙丙橡胶产品具有聚合活性高,产物相对分子质量分布窄,共聚单体结合均匀,可实现间规聚合,对现有工艺的适应性强等优点。此外,美国 UCC 公司还开发了气相聚合乙丙橡胶生产工艺。气相法聚合与溶液法和悬浮法相比,工艺流程简短、不需溶剂或稀释剂,可省去脱除溶剂步骤,几乎无三废排放,有利于环境保护,并可大幅度降低装置投资和生产成本。气相聚合和溶液聚合制得的茂金属乙丙橡胶的基本性能与过去的钒系乙丙橡胶相当,但是气相法茂金属乙丙橡胶组成分布较传统乙丙橡胶窄,弯曲强度高,压缩永久变形也优于传统乙丙橡胶产品。

由于茂金属催化剂聚合活性高,催化剂用量