新产品 新技术

废旧橡胶的脱硫再生研究

张 梁，吴驰飞

（华东理工大学材料科学与工程学院高分子合金研究室，上海 200237）

摘要：利用 Haake 流变仪使废旧橡胶脱硫，综合分析了脱硫后橡胶的性能及脱硫程度，获得适宜的工艺参数。将废旧橡胶的脱硫扩大到工业生产中，即采用温度更高、剪切作用更大、效率更高的双螺杆挤出机对废旧橡胶回收。该方法无需添加任何化学助剂，直接将破碎过筛后的胶粒通过双螺杆挤出脱硫，所得胶料性能优异，可进行深加工，也可直接添加到其他橡胶中以降低生产成本，不仅解决了废旧橡胶的黑色污染问题，而且对资源的循环再利用做出了贡献。

关键词：废旧橡胶；脱硫；再生胶；Haake 流变仪；双螺杆挤出

绝大多数橡胶制品生产都要经过硫化工序，橡胶硫化后形成的三维交联网络结构，使得橡胶制品不溶不融，处理困难，长时间大量堆积无论对人类的生活健康还是对整个生态环境都有很大的危害，即所谓的黑色污染，因此对废旧橡胶制品的处理和回收再利用已成为大家竞相关注的热点及难点问题。

废旧橡胶回收的主要研究方向就是再生和脱硫，两者都是使硫化橡胶转化成能够再次混合、加工和硫化的新的橡胶共混物，最终能够转化成与生胶类似的聚合物。到目前为止脱硫方法有很多种，主要包括：(1)物理方法，如热机械作用、微波或超声波脱硫；(2)化学方法，如化学试剂脱硫，油法、水油法脱硫。一般通过适当的设备如双辊开炼机或螺杆挤出机使胶料在剪切作用下部分脱硫、降解或发生化学反应后生成再生胶。每种脱硫工艺都有其局限性，为此选择一种既能使废旧橡胶达到脱硫再生的目的，又能够简化生产操作，提高生产效率，降低设备投资并适合于产业化生产的工艺变得日趋迫切。

1 实验

1.1 主要原材料

废旧轮胎胶料，南京南通北极光橡胶有限公司提供，主体材料为丁基橡胶（IIR），密度为 1.1781 $g \cdot cm^{-3}$。

1.2 配方

IIR 再生胶 100，氧化锌 2.75，促进剂 M 0.275，促进剂 TMTD 0.55，硫黄 1.1。

1.3 试样制备

1.3.1 再生胶的制备

将废旧橡胶在 Haake 流变仪（Rheometor 2000，Polylab system）中脱硫，加工温度由 200 ℃变化到 320 ℃，转速为 60 $r \cdot min^{-1}$，加工一定时间后取出，对其测试分析并进行后续的再硫化处理。

1.3.2 硫化再生胶的制备

再生胶在双辊开炼机上塑炼 1～2 min，加入硫化促进剂混炼均匀，加硫黄混炼均匀后下片。将胶料在平板硫化仪上模压成片以备性能测试，模温为 160 ℃，模压时间由 MDR 2000 型硫化仪（无锡市蠡园电子化工设备厂产品）测定的正硫化时间 t_{90} 决定，压力 10 MPa。

1.4 测试

1.4.1 脱硫程度分析

采用门尼粘度仪测定脱硫再生胶的门尼粘度 ML[(1+4)100 ℃]。取适量再生胶置于索氏抽提器内，在加热浴上回流抽提 16±0.5 h，抽提完毕后，将接收瓶在加热浴上蒸至接近干燥，并于 70±5 ℃的恒温箱中干燥 2h 后称质量，测试脱硫再生胶的溶胶含量。采用硫化仪测原料橡胶和再

生胶的硫化转扭矩，温度为160 ℃，时间30 min。

1.4.2 物理性能

按照GB/T 528－1998用计算机控制电子万能试验机（WSM-20KN，长春智能试验机研究所产品）测试再生胶的物理性能，测试温度为23 ℃，湿度30 %，拉伸速率为500 mm·min^{-1}，试样长25 mm，宽6 mm。

1.4.3 动态力学性能

采用动态力学分析仪（DMA，Rheogel-E4000，日本UBM公司产品）测试动态力学性能，测试温度－100 ℃～200 ℃，频率11 Hz，振幅3 μm，升温速率3 ℃·min^{-1}。

2 结果与讨论

脱硫和再生都是使硫化橡胶转化成可再加工的方法，虽然两者相关但却又是不同的工艺过程，脱硫针对的是硫化胶中的交联键（如C—S键和S—S键），切断交联键使橡胶能够重新模压，而再生通常会导致长的聚合物分子链断裂生成低相对分子质量的橡胶，因此对其加工温度的选择至关重要。本研究目的就是利用高温、高剪切作用对废旧橡胶进行脱硫处理，并且在保证脱硫的前提下尽量避免橡胶大分子链的断裂，以保证再生胶具有再利用价值。

2.1 工艺条件对脱硫程度的影响

在硫化橡胶中交联多以C—S—S—C和C—S—C形式存在，且S—S和C—S键能较C—C要低，如表1所示。

表1 不同键类型的键能　kJ·mol^{-1}

键类型	键能	键类型	键能
S—S	213	C—C	347
C—S	259		

因此在热和机械力的共同作用下，前两者更容易断裂，但实际加工过程中交联网络的破坏和橡胶大分子的断裂是同时发生，只是程度有所不同，如图1所示。由原料橡胶分别在氮气和氧气氛围下的热失重结果可得，废旧橡胶中无机填料及杂质含量约占10%，炭黑含量约为30%。当加热温度达到210 ℃时废旧橡胶开始出现明显降解，350～400 ℃范围内质量损失率达到最大。为了提高再生胶性能，应保证在橡胶大分子链断裂程度最小的前提下，尽量多脱硫，其加工温度应该低于350 ℃，高剪切力作用有助于在相对低的温度下就可以达到断键的目的，因此加工温度可以更低一些。

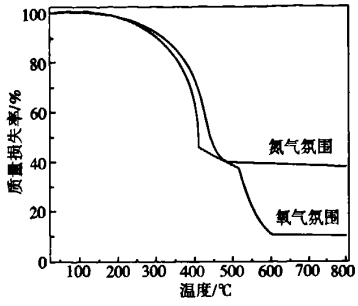

图1 不同气氛条件下橡胶的热失重曲线

一般橡胶脱硫后不仅交联网络被破坏，同时橡胶分子链也不同程度地发生断裂，对应的硫化转矩降低，而且随着时间延长不发生变化。加入硫黄、促进剂后，随着时间的延长，橡胶将交联，硫化转矩有所提高。图2示出了脱硫再生胶再硫化处理的最小转矩M_L，结果证明了交联网络的破坏。

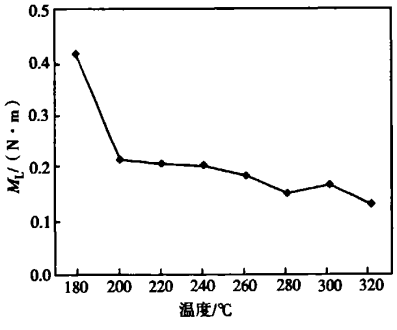

图2 脱硫再生胶的最小转矩M_L

图3是对脱硫橡胶进行再硫化处理后的最大转矩M_H曲线，结果发现橡胶硫化转矩有所回升，但仍低于原橡胶，可见高温和剪切作用不仅破坏了交联网络，同时橡胶分子链断裂，导致橡胶相对分子质量降低，转矩比原胶料的转矩低。

如图4所示，废旧橡胶中可溶解在溶剂中的橡胶（本文称为溶胶）含量小于20%，此溶解部分还包含加工助剂等，说明硫化胶中仍存在游离的橡胶分子，随着脱硫过程的完成，溶胶含量显著提高，交联网络被破坏，并且随着加工温度的升高溶胶含量增大，脱硫程度提高，280℃之前溶胶含量

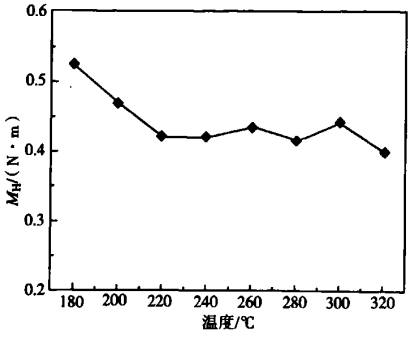

图 3 脱硫再生胶的最大转矩 M_H

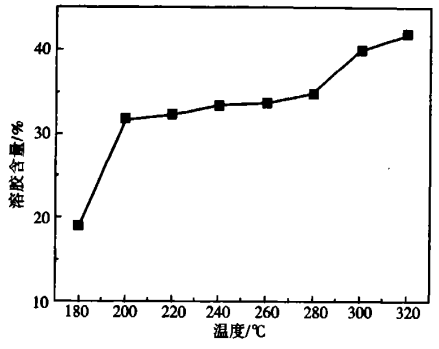

图 4 不同加工温度脱硫再生胶的溶胶含量

的增加缓慢，主要以网络断裂为主，当温度继续升高时，溶胶含量突然增加，说明此时橡胶大分子链的断裂程度增大，溶胶含量显著增加。

2.2 加工温度对再生胶物理性能的影响

将不同加工温度下的脱硫再生胶进行再硫化处理，表 2 列出了硫化再生胶的物理性能。

表 2 不同加工温度硫化再生胶的物理性能

工艺温度/℃	拉伸强度/MPa	拉断伸长率/%	200%定伸应力/MPa	邵尔 A 型硬度/度
200	7.3	532	2.8	50
220	7.0	565	2.5	50
240	6.5	480	2.8	49
260	6.4	549	2.8	49
280	6.0	561	2.2	49
300	5.7	485	2.5	48
320	4.3	523	1.7	45

拉伸强度随着温度的升高下降。起初由于加工温度较低，以橡胶的硫化交联网络破坏为主，橡胶性能的降低幅度较小，随着温度升高，性能下降明显，硫化交联点被破坏，同时橡胶大分子链也会发生断裂，这是导致性能下降显著的重要原因。

2.3 再生胶阻尼性能

对比纯 IIR 硫化胶和 260 ℃脱硫 IIR 再生胶及经过硫化处理后 IIR 再生胶的动态力学性能如图 5 所示。由损耗因子-温度变化曲线可以看出，在室温以下，各橡胶的玻璃化转变温度相差不大，说明未被破坏部分的分子链具有相似的运动活性。由于脱硫再生胶交联网络被破坏，部分橡胶大分子被断裂，相对分子质量有所降低，分子链的运动活性增大，也正是因为该部分分子的存在，当材料受到外界施予的力作用时，分子间的磨耗增加，并且随着温度的升高，分子链运动活性显著增加，将外界施加的能量更多的转化为热能而消耗掉，因此阻尼效果提高，损耗因子大于 0.3 的温度范围已经超过 250 ℃，可见回收的废旧橡胶在阻尼方面的应用具有广阔的前景。

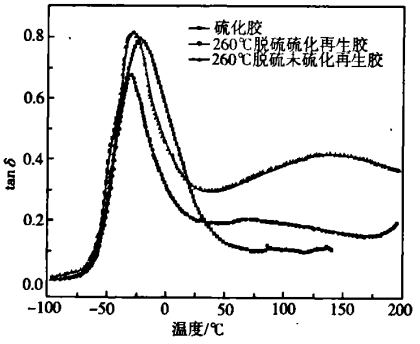

图 5 脱硫前后橡胶的动态力学性能

2.4 双螺杆挤出脱硫

前面通过 Haake 流变仪对废旧橡胶进行脱硫并研究其脱硫程度，可以看出高温及剪切作用能够制备性能优异的再生胶。为了将废旧橡胶的回收推向产业化进程，应使用剪切力更大、生产效率更高的双螺杆挤出机，螺杆挤出温度在 100～240 ℃范围内分段变化。本方法不仅减少了人力，降低了设备投入，而且无需添加任何化学助剂，在降低材料成本的同时也减少了生产废液等污染。采用双螺杆挤出脱硫再生胶的性能如表 3 所示。

表 3 不同螺杆转速挤出脱硫再生胶的物理性能

试样	转速/(r·min^{-1})	喂料速度/(r·min^{-1})	拉伸强度/MPa	拉断伸长率/%	200%定伸应力/MPa
A	150	20	10.8	540	3.7
B	150	30	10.9	534	4.1
C	200	30	9.7	521	3.6

与 Haake 流变仪相比，双螺杆的剪切作用大，对橡胶交联网络的破坏作用更大，脱硫效果更好，脱硫再生胶再硫化后的性能更高，说明双螺杆挤出脱硫对橡胶性能的保持率较高。门尼粘度实质上是转动粘度，可以用来衡量聚合度和相对分子质量大小，一定程度上也可以反映材料脱硫程度的大小。通常汽车轮胎、自行车轮胎等胶料的门尼粘度值为 45～55，废旧橡胶脱硫处理后胶料的门尼粘度降到 30±5，如表 4 所示，说明脱硫后回收橡胶的塑性增加，脱硫效果显著，结合物理性能结果发现，螺杆转速对性能的影响不大，为了在保证再生胶性能的前提下提高生产效率，可选用螺杆转速 150 $r \cdot min^{-1}$，喂料速度 30 $r \cdot min^{-1}$。

挤出机上脱硫制备的再生胶性能见表 5。

表 4　不同螺杆转速挤出脱硫再生胶的门尼粘度

编号	转速/($r \cdot min^{-1}$)	喂料速度/($r \cdot min^{-1}$)	门尼粘度[ML(1+4)100℃]
A	150	20	35.90
B	150	30	32.70
C	200	40	29.90

表 5　脱硫再生胶的配方及性能对比

项　目	1# 配方	2# 配方	3# 配方
配方组分/份			
IIR 再生胶	300	300	300
氧化锌	8.25	8.25	8.25
促进剂 M	0.825	0.825	0.825
促进剂 NOBS	1.65	0	0
促进剂 TMTD	0	1.65	1.65
硫黄	3.3	3.3	3.3
再生胶硫化时间(160 ℃)/min	60	20	12
拉伸强度/MPa	8.3	9.3	10.9
拉断伸长率/%	610	570	534
邵尔 A 型硬度/度	48	49	49

注：1# 配方为 2003 年再生橡胶国家标准中的配方，2# 配方为 1992 年再生橡胶国家标准配方，3# 配方为本研究配方。

双螺杆挤出机对废旧橡胶的脱硫再生效果更好，硫化再生胶拉伸强度已经达到 10 MPa 以上。轮胎再生胶一般需要在 142 ℃硫化 20～40 min，IIR 再生胶需要 160 ℃硫化 40～60 min，如果硫化时间过长不仅浪费工时，降低生产效率，同时也将提高回收成本，而本研究制备的再生胶硫化时间短，生产周期显著缩短，加工效率提高，为工业化生产提供了有利条件。

3　结论

双螺杆挤出机的高温、高剪切作用不仅能使废旧橡胶达到脱硫目的，与其他脱硫方法相比，该方法制备的再生胶不仅能够进行再加工处理，具有优异的物理性能，而且生产工艺简单，效率高，能耗低，成本大幅度降低，有利于产业化生产。动态力学性能测试结果也说明该方法制备的再生胶具有优异的阻尼性能，在阻尼材料应用方面具有广阔的前景。

专用于 PP 改性的苯乙烯系热塑性弹性体

美国 Kraton 聚合物公司开发出热塑性弹性体新牌号 G1641 和 MD6917 产品，均为苯乙烯系列嵌段共聚物。用这两个新牌号产品可以配制和定做具有高流动性、高透明性和二次注塑要求良好粘接性的 PP 共混料，其强度与用原标准工业牌号 G1651 产品配制的 PP 共混料强度相当。新苯乙烯系列嵌段共聚物分子内有高性能橡胶链段，综合性能优良，包括与聚丙烯(PP)的相容性好，熔体流动性好，邵尔 A 型硬度低，能提高 PP 共混料的透明性。添加 G1641 和 MD6917 的 PP 共混料最适于制备加工时流程长和截面薄而难于成型的部件。另外，据称其透明性高于一般苯乙烯-乙烯/丁二烯-苯乙烯共聚物(SEBS)。

崔小明

锦湖公司推出 2 款新品轮胎

ECSTA X3 KL17 轮胎是锦湖轮胎公司推出的一款最新豪华型和运动型 SUV 车辆轮胎。独特的结构设计和配方设计使该款轮胎具有良好的抗水滑性能、转向稳定性能和乘坐舒适性能。ECSTA X3 KL17 轮胎的适用轮辋直径为 16～32 英寸。

ECSTA HM KH31 轮胎也是锦湖公司最新推出的一款极具吸引力的轮胎产品。该款轮胎采用超高性能胎面胶、优化带束层结构和耐用胎体结构。ECSTA HM KH31 轮胎的适用轮辋直径为 14～18 英寸。

尚　轮