

# 乙丙橡胶可持续回收： 回收废弃乙丙橡胶老化行为研究

章羽 编译

(全国橡塑机械信息中心, 北京 100143)

## 1 引言

橡胶是由聚合物、填料、活化剂、促进剂和交联剂组成的复杂混合物, 在塑料工业中发挥着重要作用。它作为关键组分广泛应用于轮胎、密封件、薄膜及其他领域。过去十年间, 弹性体回收领域投入了大量研究, 众多科学文献报道了废橡胶的活化或复硫技术。

在我们之前的研究中, 我们成功地将两种截然不同的方法结合起来, 以弥补每种方法各自的局限性。尽管回收工艺已取得显著进展, 但再生材料的老化问题仍属研究相对薄弱的领域。老化测试对于评估材料对降解过程(如交联、裂解和高分子重排)的敏感性至关重要, 这些过程会导致材料性能逐渐劣化。

橡胶会随时间推移发生化学与力学性能变化。在回收过程中, 材料因研磨、高温复硫化及交联作用承受额外应力, 导致橡胶脆性增加、易开裂, 从而引发性能劣化。理解这些过程对提升再生材料的长期功能性与可持续性至关重要。

本研究探讨了脱硫剂浓度、回收参数以及硫化体系、LP等添加剂用量对老化行为的影响。研究了DBD浓度(1.5~4 wt%)、温度(120~200°C)和加工条件(密炼机、双螺杆挤出机)对脱硫过程的影响。在密炼机中, 通过改变LP含量、硫化体系、DBD浓度和温度进行测试。同样, 在挤出机中, 测试了不同的螺杆转速和流量。回收物的溶胶分数通过核磁共振分析, 并与傅里叶变换红外光谱相关联, 以识别与老化相关的白霜现象相关的化学官能团。此外, 对脱硫物在老化前及老化一周后的机械性能进行了测试。采用优化参数, 开发了三种不同的胶料配方, 在挤出机回收过

程中直接加入硫化系统。在1、5和10周的时间间隔内进行了老化测试, 并将机械性能与原始橡胶配方进行了比较。最后, 用脱硫材料制造了密封系统。

## 2 材料与方法

### 2.1 材料

环境研磨的EPDM橡胶废料, 其粒径小于1mm, 由炭黑、油和三元乙丙橡胶组成, 各占三分之一左右, 并在第一次硫化过程中使用德国M.D.S.Meyer公司提供的高效硫化系统进行硫化。对照组配方的成分属于公司专有技术, 是根据DIN EN 681-1:2006中规定的密封系统要求生产的。该硫化体系由氧化锌(ZnO)、硬脂酸(Sac)、硫(S)、双(二苄基二硫代氨基甲酸酯)锌(Zbec)和N-环己基-2-苯并噻唑磺酰胺(CBS)组成。

DBD(商品号Struktol 424)由德国Schill & Seilacher公司提供。Lion Elastomers公司(Omya, 德国)的LPTrilene 67分子量为39,000道尔顿, 乙烯/丙烯比例为46/54, 第三单体5-亚乙基-2-降冰片烯的不饱和度为9.5%。

### 2.2 方法

#### 2.2.1 试品制备

将含2wt%(M2)和4wt%(M4)DBD在KCC9061S密炼机中制备, 并在德国布拉本德公司的Plastograph S350密炼机中, 在120、160和200°C、150 rpm、15 min和0.5的填充系数下进行脱硫处理。在德国Thermo Scientific公司的Haake PolyLab QC型密炼机中, 以90°C、40r/min、填充系数0.7的条件下, 用5%和10%的LP进行活化。

表1 含硫化体系的配方

名称	0.6 phr S	1.2 phr S	1.8 phr S
成分	用量[phr](每百份橡胶)		
乙丙橡胶*	100	100	100
氧化锌	2	4	6
硫化剂	1	2	3
碳黑	1.75	2.5	3.75
二氧化硅	0.35	0.7	1.05
硫	0.6	1.2	1.8

硫化体系采用Polylab密炼机在90℃、40rpm条件下添加,填充系数为0.5。对于不含LP的复硫试品,硫化体系根据表1从0.6份S至1.8份S变化。对于含5%和10% LP的试品,添加了1.2份S的硫化体系。硫化体系指试品中总聚合物含量(含LP和RWP中的EPDM\*),未考虑残留物补偿;相同配方下含LP的试品硫化体系含量相对较高。

在Plastograph S350中,首先用5wt% LP活化RWP,然后在挤出机中回收。用家用密炼机添加2wt% DBD。将色母粒以4.5g/min的速度加入Lab复合机DSE

Ketse 40/20 双螺杆挤出机,配备德国Brabender公司生产的DDSR20喂料器。螺杆转速在50至200r/min之间变化。挤出后,使用与之前描述相同参数的密炼机添加了1.2份S的硫化系统。

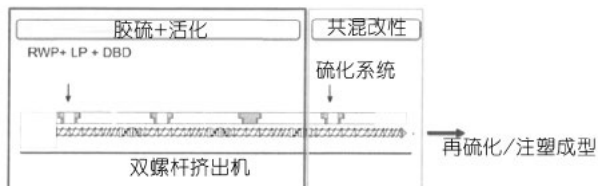


图1 双螺杆挤出机回收流程:硫化体系的活化、脱硫化与混炼

采用开发的挤出工艺,在80 rpm、1.5g/min的条件下,不使用喷嘴制备了三种不同的配方(图1)。色母粒按照先前描述的方法制备并添加,硫化系统使用布拉本德公司的Minitwin 12进行添加。配方1和2采用先前配制的E5-2母粒制备。配方1含1.8份S,配方2含1.2份S(表1)。配方3使用第二种母料,即活化(5wt%LP)RWP与1.5wt%DBD的混合物,并使用1.2份S的硫化系统。

根据DIN 53529-1/-2/-3:1983标准,使用D-MDR 3000在180℃下进行30 min的硫化行为分析。测试板(厚度为2 mm)使用德国施瓦本公司的Polystat 200T

电加热液压机在180℃、10 MPa的条件下进行压模,硫化时间为 $t_{90}+2$  min。

## 2.2.2 再硫化及老化试品的表征

使用动态移动模流变仪型号D-MDR 3000,在180℃下进行30 min无硫化系统处理,对M2(120℃)+5LP和E5-2(4.5,125)试品进行了流变测试。在德国Montech Werkstoffprüfmaschinen公司生产的D-MDR 3000型动态移动模流变仪上,在180℃下进行30 min测试。在挤出机和密炼机中制备的、未经过硫化处理的选定试品,使用索氏提取器在甲苯中提取10小时。将干燥后的溶胶溶于D-CCl<sub>3</sub>中,在30℃下使用Bruker Avance DPX-250(250 MHz)进行NMR分析。

TSSR测量依据ASTM D8363-20标准,使用德国Brabender公司的TSSR仪器进行。哑铃形试品在23℃下调温2h;随后进行各向异性加热段,温度从23℃升至240℃,升温速率为2K/min,试品保持30%恒定应变。交联密度(CLD)可由应力-温度曲线的初始斜率推导出。该方法基于新胡克材料模型,适用于理想橡胶。由于RWP中存在填料,所得值为表观值。与应力-温度曲线的初始斜率不同,本研究采用初始应力 $\sigma$ 的绝对值计算CLD V(方程1),其中R为普适气体常数,T为绝对温度, $\lambda=1/10$ 。该值代表试品的应变比。

$$V = \frac{\sigma}{R \times T \times (\lambda - \lambda^{-2})} \quad (1)$$

根据DIN ISO 815-1/-2:2016标准,在70℃下对三个相互堆叠的圆形试品进行24h压缩变形测试。硬度测试依据DIN ISO 7619标准,使用德国Karl Frank公司的肖氏A硬度计,对三块厚度为2 mm的试品进行测试,试品呈堆叠状态。拉伸试验依据DIN 53504:2009和ISO 527-1标准,使用德国Zwick公司的Zwick 1120万能试验机对S2试品进行。预载荷为1N,恒定速度为200mm/min。与常规方法不同,未使用伸长计来测定伸长率。根据ISO 527-1标准,通过计算试品在达到预载荷 $F_0$ 后,从测试开始到初始夹持距离的夹持距离增加量,得出标称应变 $e$ 。由于随机测试表明断裂伸长率(DIN 53504:2009)比断裂标称应变(ISO 527-1)高约30%,因此可以认为存在系统偏差。无论如何,名义应变值适用于本工作测试系列内的比较。

对脱硫、活化、挤压后的试品进行了 7 天的老化处理,而配方 1 至 3 以及对照试品在 70℃、最低通风水平的加热炉中进行了 1、5 和 10 周的老化处理。进行了硬度、拉伸试验和 TSSR 测量。绝对硬度变化由未老化试品与老化试品的数值差确定。根据 ISO 188 标准,采用公式 2 计算应变、强度和 CLD 的相对性能变化(Z),其中 EA 为老化后数值,EO 为老化前数值。使用布鲁克 Alpha 光谱仪(铂金-ATR 模块)分析老化试品表面。此外,还分析了配方 1~3 的试品表面,这些试品在室温下存放在聚酯袋中,在黑暗环境中存放了 10 周。

$$Z_r = \frac{E_A - E_O}{E_O} \quad (2)$$

### 3 结果与讨论

#### 3.1 密炼机与挤出机中各参数老化行为研究

先前研究已发表了在密炼机中不同脱硫温度下脱硫试品的溶胶部分核磁共振光谱。M4(160℃)试品中存在 DBD 峰,可能是由于反应的重组或抑制所致;而 M4(200℃)试品仅显示微弱的 DBD 峰,主要呈现另一种芳香物质,表明 DBD 可能发生了降解、氧化或反应产物生成脱硫后, DBD 及其反应产物在化学上未形成

键合。在挤出机不同螺杆转速下脱硫的试品溶胶部分的核磁共振谱显示出相似行为(图 2a)。E5 2(3,50)的谱图中仍存在类似 M4(160℃)的 DBD 峰,尽管浓度较低;而 E5-2(3,200)的谱图则与 M4(200℃)相当。尽管挤出机温度较低,然而螺杆转速较高,因此 DBD 峰消失不见。先前实验表明剪切力会影响材料质量,因此挤出机中较高的剪切力可补偿密炼机低剪切条件下所需的较高温度。

针对相同的试品,对老化试品的表面开展了红外分析(图 2b)。在 160℃(M)或 50 rpm(E)条件下发生复硫的试品表面,出现了白色结晶。将 DBD 的红外光谱与试品表面的红外光谱进行对比,证实了结晶物质为 DBD。在 3300 至 3400 cm<sup>-1</sup>、3050 cm<sup>-1</sup>以及 1670 cm<sup>-1</sup>处的峰值,分别对应 DBD 中的二级胺、芳香族 CH<sub>2</sub> 及 C=O 官能团。溶液中检测到的过量 DBD 在老化过程中迁移至表面。在 200℃(M)和 200 rpm(E)条件下,含 DBD 反应产物的试品未出现可见的结晶析出。尽管能观察到微量的 DBD 峰,但溶解度限值并未被突破。透射率值较低,是因为 RWP 中所含的炭黑对红外辐射具有强烈的吸收作用。2900 cm<sup>-1</sup>处的峰值代表脂肪族 CH<sub>3</sub> 和 CH<sub>2</sub>,这可归因于油或橡胶。

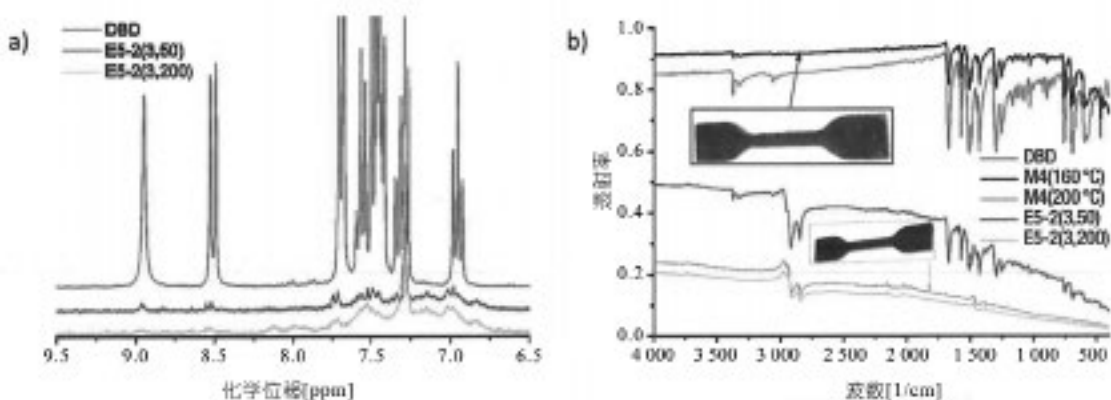


图2 挤出机中回收试品的固相部分的核磁共振分析(a);经密炼机和挤出机回收并使用硫化系统1.2 phr S再硫化的试品表面红外光谱(b)

在密炼机中制备的再生料的性能和老化行为受到 DBD 过量的影响,研究了脱硫参数(如 DBD 浓度和温度)与硫化体系和液态聚合物用量之间的关系。表 2 和图 3 展示了不同硫化剂用量下再生硫化脱硫试品的性能。DBD 浓度和温度的增加(即网络降解加

剧)会提高拉伸强度和断裂伸长率,同时硬度降低。M4(160℃)试品表现出较高的压缩永久变形率和断裂伸长率,且老化后变化最为显著,这与 M4(200℃)试品相比,是由于过量的 DBD 所致。硫化过程中, DBD 残留物与交联体系发生反应,导致低 CLD 值及高压缩

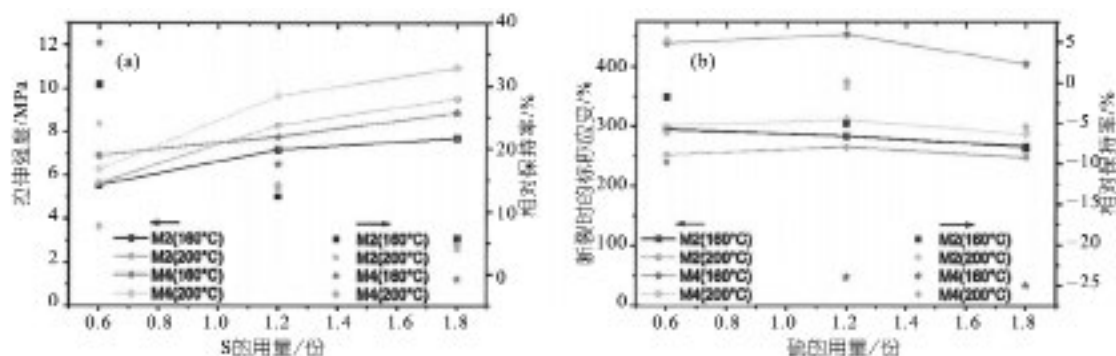


图3 密炼机中脱硫试品的拉伸强度(a)和断裂标称应变(b)及其老化后(7天, 70°C)的相对保留率, 作为硫化体系用量的函数

变形率。DBD (200°C) 的反应产物不会影响性能和老化行为。在2 wt% (M2) 和160°C条件下, DBD同样存在于溶胶中并迁移至表面, 但对性能和老化的影响可忽略不计。

表2 密炼机中脱硫试品在硫化体系用量影响下的CLD、邵A硬度以及压缩永久变形在其老化(7天, 70°C)后的保持率。

试品	硫含量[phr]	CLD[mol/m <sup>3</sup> ](相邵 A 硬度 压缩永久变 对保留率[%]) (保持值) 形率 [%]
M2(160°C)	0.6	172(23) 45(4) 25.5
	1.2	212(11) 50(2) 21.5
	1.8	235(12) 52(2) 22.8
M2(200°C)	0.6	161(11) 43(2) 22.1
	1.2	201(11) 48(2) 20.8
	1.8	230(10) 51(2) 20.8
M4(160°C)	0.6	149(38) 44(5) 43.4
	1.2	155(59) 47(5) 37.0
	1.8	166(59) 50(5) 34.7
M4(200°C)	0.6	115(30) 38(5) 28.8
	1.2	161(18) 44(2) 22.9
	1.8	195(12) 48(1) 20.5

随着硫化系统的增加, 交联密度 (CLD) 随交联数量的增多而上升。较高的CLD也导致更高的硬度。老化后, 所有试品的硬度和CLD均有所提升, 因为交联是普遍的老化过程。在 M4 (160°C) 条件下观察到最大增幅, 这可能是由于过量的 DBD 形成自由基, 导致氧化或交联。

压缩永久变形从0.6份S显著降至1.2份S, 而从1.2份S到1.8份S仅略有下降。这表明0.6份S试品未完全硫化, 因为高CLD的稳定网络能将材料拉回原始形状。

随着硫化剂用量的增加, 抗拉强度显著提升 (图3a), 表明随着CLD值增大, 网络结构趋于更均匀稳定。老化处理后, 所有试品的抗拉强度均有所提高。

老化后, 由于交联、分子运动和交联点重新排列, 网络变得更加均匀, 从而形成交联点的均匀分布。1.8份S的试品拉伸强度几乎没有变化, 而最低含量 (0.6份S) 的试品强度显著增加, 表明交联不足。

随着CLD的增加, 聚合物链的流动性下降, 材料的柔韧性变差, 断裂应变也随之减小。然而, 尽管CLD和抗拉强度大幅增加, 但断裂应变 (图3b) 几乎没有改变。材料能够保持柔韧性, 可能是由于未完全硫化, 或者是因为脱硫致使聚合物链变短。这种现象在老化行为中也能观察到: 尽管CLD增加了, 但断裂应变几乎没有减少。M4(160°C) 由于DBD的作用, 具有较高的断裂应变。老化后, M4(160°C) 在1.2和1.8份S的条件下, 应变显著降低, 而在最小硫化剂量条件下则没有变化。由于0.6份S试品的交联程度较低, 与老化相关的交联并未使应变降低。

总而言之, 应变的变化取决于DBD浓度和DBD用量, 而拉伸强度的变化主要取决于硫化系统的用量。要获得硫化再生胶, 需要 1.2 份的硫, 这也在对照资料中包含。将硫化剂用量减少至0.6 份S以补偿RWP中的残留物, 其性能低于原始用量 (基于原始橡胶), 这一现象在另一项研究中也有观察到, 硫在复硫化后处于非活性状态。为避免再生材料在老化过程中性能变化, 建议使用1.8 份S的硫化体系。

由于160°C和200°C下脱硫的M2橡胶之间的差异极小, 因此本研究探讨了脱硫后不同液体聚合物 (LP) 用量对M2 (160°C)、M4 (160°C) 和M4 (200°C) 的影响, 随后用恒定量的硫化体系进行再硫化。与老



化相关的交联作用使所有试品的硬度增加,且几乎不依赖于LP的用量。

对于在160℃下脱硫的M2和M4,随着液体聚合物(LP)用量的增加,拉伸强度(图4a)显著降低,而M4在200℃下仅略有降低。老化后,添加10wt%LP的试品的拉伸强度变化最大,对于在160℃下脱硫的试品,这种变化更为显著。LP处于未饱和状态;在首次

硫化过程中,并非所有双键都会发生反应,这使得老化过程中能够发生交联。添加LP的试品在老化前的强度低于未添加LP的试品,但老化后的强度相似,表现为LP试品的高保留率。胶料因LP而变得不均匀,但这一不均匀性在老化过程中通过分子运动和交联点的重排得到了补偿,此外,交联点的增加也提高了老化后的强度。

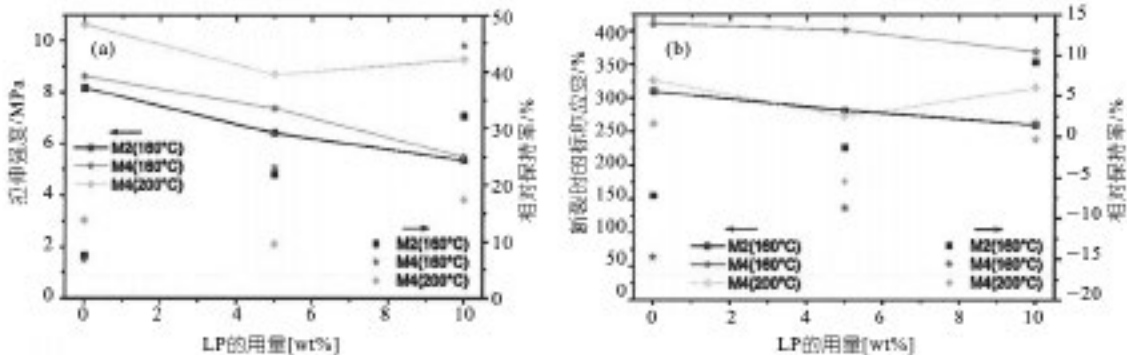


图4 脱硫并用硫化系统1.2phrS在密炼机中活化的试品,其拉伸强度(a)和断裂标称应变(b)及其老化后的相对保留率,作为液态聚合物用量的函数

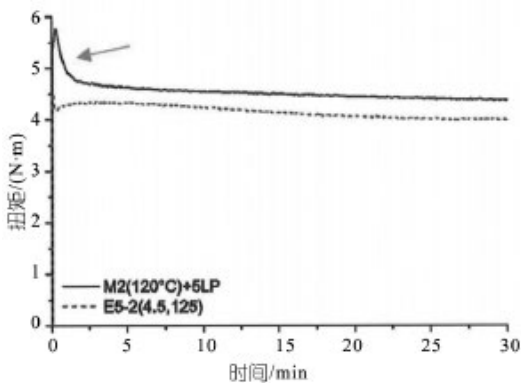


图5 未添加硫化系统的M2(120°C)+5LP和E5-2(4.5, 125)在180℃下的流变曲线

在160℃下脱硫的M2和M4的断裂应变(b)有所降低,但在200℃下脱硫的M4则没有。如前所述,M4(160℃)表现出较高的断裂应变,且在老化过程中由于DBD的作用,其应变显著降低。增加LP的用量可减少老化引起的断裂应变降低。LP的低分子量抵消了DBD增强的交联作用。

流变仪曲线适合展示介质阻挡放电(DBD)的网络降解反应。在密炼机中,当温度为120℃时,降解反应尚未完成,这从曲线开始处的急剧下降可以看出(图5红色箭头所示)。先前的研究表明,在160℃和

200℃下(作为密炼机中的脱硫温度)反应15min后,降解反应即告完成。而在挤出机中,在相同的脱硫时间(对应4.5g/min)下,温度为120℃时,降解反应就已经完成,这是因为挤出机中的剪切力更高。

基于密炼机得出的最佳结果,选择2wt%DBD、5wt%LP和1.2份S的硫化体系在120℃下进行连续回收,其结果与表3中的对照值和DIN EN 681-1:2006规范并列展示。如先前研究所示,断裂应变和拉伸强度随流速的增加而减小<sup>[26]</sup>,而螺杆转速的增加则对断裂应变和硬度产生负面影响。在低流速下,性能与对照值相似,且符合DIN要求,因为名义断裂应变低于DIN规定的用伸长计测定的伸长值。在200 rpm下,断裂应变的减小可能是由于高剪切力导致的聚合物降解。DIN还规定了老化(7天,70℃)后的最大性能变化。老化后的断裂应变和拉伸强度均在规范范围内。挤出机参数对硬度几乎没有影响,且在DIN规范范围内,与老化相关的硬化也是如此。压缩永久变形与参数无关,且略高于规范值。尽管DBD仍然存在并在50 rpm下出现,但2 wt%DBD不影响应变、压缩永久变形或与老化相关的性能变化。

### 3.2 不同胶料配方对老化的影响

表3 E5-2在螺杆转速为50和200 rpm, 流速为1.5、3和4.5 g/min时的拉伸强度、标称断裂应变、邵A硬度、压缩永久变形在老化(7天, 70°C)后的保持率, 还列出了对照组和DIN EN 681-1: 2006规范下的值

	断裂应变[%](相对保留率[%])	抗拉强度 [MPa] (相对保持率 [%])	邵A硬度 (保留值 [-])	压缩永久变形[%]
DIN EN 681-1	>375(+10/-30)	>9.0(-20)	50±5((+8/-5)	<20
对照组	313(-7)	9.0(3.2)	55(1)	12.1
E5-2(1.5, 50)	341(-14)	9.5(-1.7)	50(3)	23.4
E5-2(3, 50)	308(-12)	8.4(0.1)	50(3)	21.7
E5-2(4.5, 50)	298(-6)	7.3(10.3)	50(2)	23.9
E5-2(3, 200)	259(-15)	8.4(-6.1)	48(1)	22.1

一周后的性能与老化行为均符合DIN要求; 不过, 出现了起霜现象, 这在密封应用中是不被期望的。因此, 借助所开发的一种挤出工艺, 将硫化系统的回收与复合相结合, 得到三种不同的配方: 1: 2wt%DBD和1.8份S; 2: 2wt%DBD和1.2份S; 3: 1.5wt%DBD和1.2份S。

针对老化行为开展了为期更长时间(10周)的测试, 并与对照组进行了对比。

配方1、2和3的压缩永久变形率分别为-20%、-22%和-19%。较低的DBD浓度或较高的硫化剂用量可降低压缩永久变形率。

老化后, 含2wt% DBD的配方(1和2)表面出现明显泛白现象(图6a)。配方3和对照组经红外检测未在表面发现DBD。室温储存试品的泛白现象更为显著。配方3虽无可见泛白, 但光谱显示 $3300\text{cm}^{-1}$ 处存在胺峰。然而其他峰位较弱, 难以确定DBD是否存在于表面。DBD的溶解度上限为基于RWP重量的1.5%至2%。

未老化试品的抗拉强度(图6b)在配方1中最高, 该配方含有最高硫化剂含量(1.8份S)。配方2和对照配方均使用1.2份S, 达到相同的强度。配方3的强度最低, 因为其DBD浓度比其他配方低0.5wt%, 导致网络降解较少。

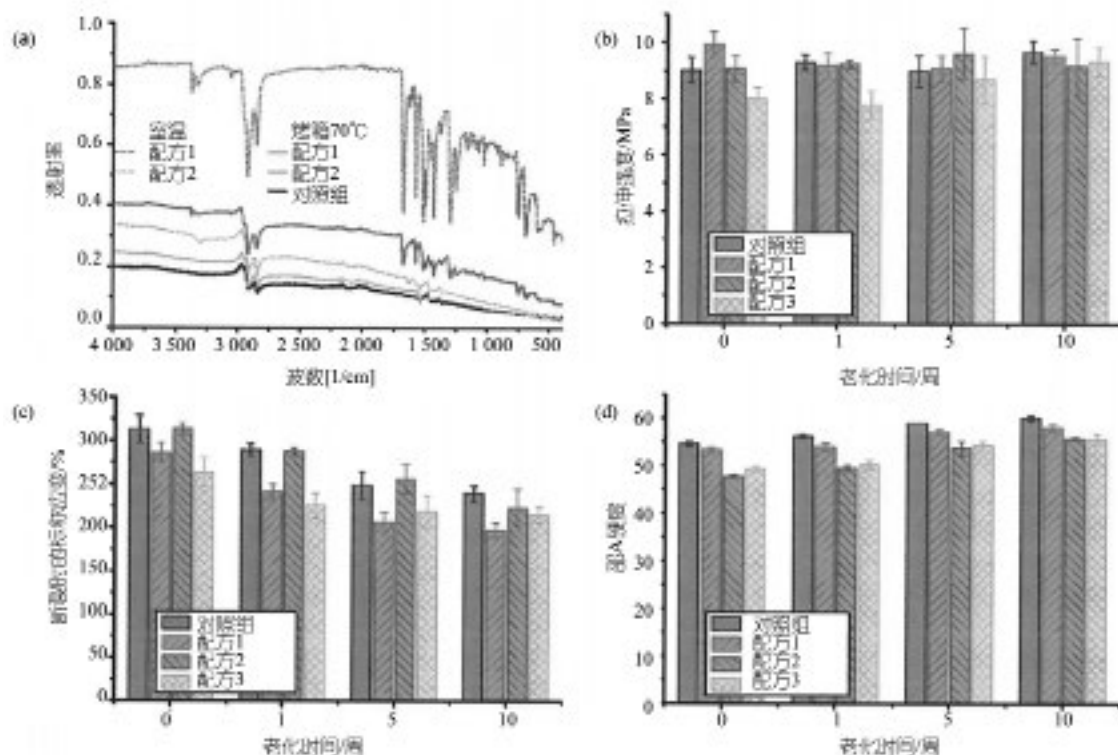


图6 试品表面在室温和70°C条件下老化10周后的红外光谱(a); 拉伸强度(b)、断裂标称应变(c)及邵A硬度(d), 对应配方1、2、3及70°C烘箱老化1、5、10周的对照试品

经过10周老化处理后，对照组和配方2的强度几乎没有变化。配方3的强度有所增加，而配方1的强度则有所下降。因此，尽管成分不同，所有四种配方在10周后具有相同的抗拉强度。

断裂伸长率（图6c）显示，配方1的未老化试品低于标准试品和配方2，这归因于其硫化剂用量较高。配方3因二苯基硫醚浓度较低导致复硫化程度减弱，故呈现最低值。在10周的老化过程中，应变值与初始值的顺序一致，呈稳定下降趋势。这是由于交联作用降低了聚合物链的流动性所致。

未老化试品的硬度（图6d）按配方2、3、1及对照组的顺序递增。基于老化前的数值，与老化相关的交联导致硬度增加。总而言之，与其他配方相比，含1.5wt% DBD的配方3没有明显的泛白现象，但其拉伸强度和断裂伸长率不符合DIN EN 681-1:2006对50 Shore A密封系统的要求。三种含RWP的配方均通过注塑成型制成FF型材密封件。再生原料制成的密封件与原生材料无差异。根据老化前后的机械性能，再生料可替代基于50 Shore A的原始配方。因此，闭环生产成为可能——通过脱硫、活化及硫化体系混炼这三个工艺步骤的组合，可将密封废料转化为二次原料，进而重新加工成密封系统。

#### 4 结论

本研究详细探讨了再生三元乙丙橡胶废料的老化行为。需采用高浓度DBD才能显著降解网络结构，并恢复其拉伸强度和断裂伸长率。然而，在160℃的密炼机中进行脱硫后，在试品中检测到了DBD残留物，导致性能严重恶化以及与老化相关的变化，特别是

在DBD浓度较高的试品中（例如4wt%）。少量硫化体系导致再生料硫化不足，虽然DBD引起的伸长率降低相对较小，但老化后拉伸强度变化较大。在1.2份S时，由于CLD的增加（DBD会增强这种增加），应变显著降低。LP补偿了DBD造成的应变降低，但同时导致强度大幅增加。通过将密炼机温度提高至200℃、调整LP和硫化剂用量或将DBD浓度降低至2wt%，可避免DBD引发的性能变化。挤出机中较高的剪切速率允许使用较低的DBD浓度和温度，在200 rpm时消除了DBD残留物，尽管高剪切导致应变显著降低。较低的流速和螺杆转速更受青睐，因为它们满足了DIN EN 681-1:2006标准对老化和机械性能的要求。然而，在试品中检测到DBD，导致老化后出现白霜，但老化后的性能不受影响。

DBD浓度为1.5wt%（配方3）可防止泛白，但拉伸强度和应变值低于其他配方，不符合DIN EN 681-1:2006对50 Shore A密封系统的要求。配方1的拉伸强度高于基准配方和硫含量最高的配方2，且变形量更低。经10周老化处理后，所有配方的拉伸强度趋于一致，而变形量持续下降，硬度则持续上升。因此必须接受表面缺陷（配方1和2），或调整二次原料性能规格的容差范围（配方3）。尽管在较低温度下使用DBD存在挑战，但所开发的工艺结合活化与脱硫技术，在性能和加工方面均展现出替代原生橡胶配方的良好前景。

原文：KGK No.6/2024, by Larissa Gschwind-Esser, Carmen-Simona Jordan, Lingen (Ems).

