

Horikx理论在脱硫废橡胶中的应用

章羽 编译

(全国橡塑机械信息中心, 北京 100143)

1 引言和理论背景

目前已研发出诸多再生废橡胶的方法, 涵盖热机械法、化学法、超声波法等, 以及超声波辅助或微波辅助工艺。

所有回收工艺的目标均是将三维网络结构转变为能赋予材料热塑性行为的结构。然而, 由于存在交联程度各异的残留网络或簇, 以及大小和结构不同的自由聚合物链集合, 对这种新结构的表征变得复杂。

因此, Horikx理论常被用于衡量弹性体脱硫工艺的效率。该理论的依据是, 通过比较硫-硫键(S-S)和碳-硫键(C-S)断裂的选择性, 或是碳-碳键(C-C)、碳-硫键(C-S)和硫-硫键(S-S)的随机断裂情况, 以及它们各自的相对键能, 来评估脱硫工艺的质量。

硫-硫键的选择性断裂是基于碳-碳键(350 kJ/mol)和硫-硫键(270 kJ/mol)之间的能量差异, 通过控制提供给弹性体的能量, 能够选择性地使硫-硫键断裂。在本研究中, 选择性断裂被称作脱硫, 而碳-碳键和硫-硫键的随机断裂则被称为再生或回收。

从实际应用角度而言, Horikx理论旨在通过绘制可溶组分与脱硫百分比的关系图, 来描述聚合物在脱硫过程中的结构演变。下一节将简要回顾该理论的关键特征。

该理论的出发点在于将整体划分为两个阶段: 凝胶组分(g)和可溶组分(s)。实际上, 硫化聚合物包含一定比例的交联链, 这些交联链不溶于溶剂, 被称作凝胶组分。而可溶于适宜溶剂的自由聚合物链的比例则被称为可溶组分。Charlesby提出, 凝胶组分和可溶组分通过泊松分布(方程1)相互关联:

$$s=1-g=\frac{(2+\gamma)-\sqrt{\gamma^2+4\gamma}}{2\gamma} \quad (1)$$

其中 γ 是交联指数, 即每个聚合物链上的平均交联

桥数量。在Horikx的理论中, 断裂事件分为两类: 聚合物链的随机断裂和交联桥的选择性断裂。交联密度 v , 即每克网络中构成网络的聚合物链数量, 由方程2给出:

$$\gamma=\frac{v_0}{N} \quad (2)$$

其中 N 是每克聚合物中的基本单体数量。

考虑到Flory的结果, 对网络 v 有贡献的链数与交联密度之间的关系可由方程3表示:

$$v_e=v_0-2N \quad (3)$$

借助Flory-Rehner方程, 可通过溶胀试验确定的 v_e , 如方程4所示:

$$v_e=\frac{-[1n(1-V_r)+V_r+\chi_1V_r^2]}{-[V_r(V_r^{\frac{1}{3}}-\frac{1}{2}V_r)]} \quad (4)$$

其中 v_r 是横截面的体积组分

溶胀试品中的连接橡胶,

v_r , 为是溶剂的摩尔体积; X_r , 为橡胶与溶剂之间的相互作用参数。

v_r 是通过膨胀试验来测量的, 并使用方程式5进行计算:

$$v_r=\frac{\frac{m_r}{d_r}}{\frac{m_r}{d_r}+\frac{m_s}{d_s}} \quad (5)$$

其中 m_r 为溶剂蒸发后橡胶的质量, d_r 为萃取后干橡胶的密度, m_s 为萃取后橡胶质量减去干橡胶质量, d_s 为用于膨胀试验的溶剂密度。参与网络构筑的有效聚合物链数可通过公式6获得:

$$v_e=v_0(1-\sqrt{s})^2 \quad (5)$$

若再生过程主要由随机主链断裂主导, 则 v_0 保持恒定, 可溶性组分(s)与参与网络形成的有效链数减少量通过方程7a关联:

$$1 - \left(\frac{v_f}{v_i} \right) = 1 - \left[\frac{\left(1 - s_f^{\frac{1}{2}} \right)^2}{\left(1 - s_i^{\frac{1}{2}} \right)^2} \right] \quad (7a)$$

其中 v_i 和 v_f 分别表示再生过程前后参与网络构成的弹性活性链数量, s_i 和 s_f 分别表示脱硫化过程前后可溶性组分的比例。

对于选择性交联断裂, 重复单元数 N 保持恒定, 但交联点数量减少。因此, 交联密度相对降低量取决于 γ_i 和 γ_f , 具体关系如式7b所示:

$$1 - \left(\frac{v_f}{v_i} \right) = 1 - \left[\frac{\gamma_f \left(1 - s_f^{\frac{1}{2}} \right)^2}{\gamma_i \left(1 - s_i^{\frac{1}{2}} \right)^2} \right] \quad (7b)$$

其中 v_i 和 v_f 分别表示脱硫化工艺前后每条链的交联数。 γ 的值可通过方程(8)与可溶性组分相关联:

$$\gamma = \frac{-s + \sqrt{s}}{s(1-s)} \quad (8)$$

在以下部分, 图1展示了理论Horikx图的计算示例, 该示例考虑原始弹性体的情况, 其初始可溶组分为0.01。Horikx图是可溶组分与脱硫化组分($1 - (v_f/v_i)$)的对应关系图。方程7a可绘制随机断裂曲线, 其中可溶组分随脱硫化组分增加而上升; 方程7b则可绘制选择性交联断裂曲线, 该曲线显示可溶组分在脱硫化值约达0.7前保持恒定。此情形意味着必须断开所有交联桥才能释放可溶组分。

然而, 大多数橡胶配方中都含有大量填料, 如炭黑或二氧化硅。这些填料会影响橡胶在溶剂中的膨胀程度或可溶链比例, 进而影响Horikx理论方程中的参数。本研究旨在对原始理论应用进行调整, 以分析脱硫填料橡胶。将探讨新方法对结果的影响, 并以含炭黑的乙烯-丙烯-二烯单体共聚物(EPDM)为例展示其应用。

2 材料与实验

2.1 材料

实验及计算所用测试材料为乙烯-丙烯-二烯(EPDM)橡胶配方, 该配方包含EPDM聚合物, 并填充炭黑及添加剂(增塑剂和硫磺硫化剂)。该工业橡胶在盐浴中于230 °C硫化2 min, 随后冷却并用水清洗。试样通过双螺杆挤出机在高温下进行复硫处理。

2.2 实验

为确保可重复性, 在EPDM材料进行脱硫化处理

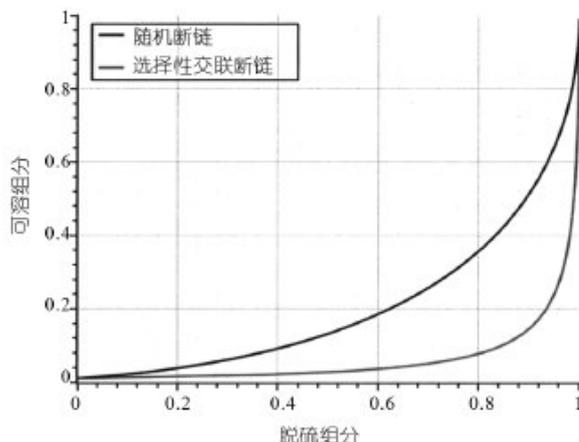


图1 原始弹性体的 Horikx 图谱, 黑线对应纯随机链断裂机制, 灰线为纯选择性交联断裂机制的极限值

前后, 系统地重复了该操作流程3次。

2.2.1 热重分析 (TGA)

采用TGA Stare系统(梅特勒-托利多)进行热重分析, 以测定试样组成及填料含量。在氮气流环境下, 以10 °C/min升温速率对约5 mg试样进行热分析, 记录30~800 °C的热重曲线。

2.2.2 索氏提取分析可溶性组分

交联试样中的可溶性组分由两类化学物质构成: 可溶性聚合物物质与低分子量化合物。两者均采用索氏提取法处理, 但通过两步法使用不同溶剂进行提取。首次索氏提取使用丙酮进行24 h, 以去除增塑剂和硫化体系。初始试样质量约为7 g。此步骤后, 通过质量差值计算可溶性产物含量。剩余试样分为两部分: 一部分用于膨胀测试, 另一部分用于二次萃取。第二次提取使用二甲苯进行, 持续72 h, 以提取可溶性聚合物(未交联或脱硫化)部分, 约1~2 g。根据方程式9, 根据二甲苯提取前(m_i)和提取后(m_d)的质量计算可溶性部分的量。

$$S = \frac{m_i - m_d}{m_i} \quad (9)$$

2.3 膨胀交联密度

取约2 g试样预先称重, 于室温下置于二甲苯中膨胀72 h。每24 h更换一次二甲苯。三天后取出试样, 去除二甲苯并称量干燥后的试样。该过程重复进行直至质量恒定。交联密度采用Flory-Rehner方程(方程4)计算, 其中Flory参数取值0.35, 溶剂摩尔体积为122 cm³/mol。干橡胶密度经比重瓶测定为1.51 g/cm³。交联密度按下列公式修正:

$$v_{\text{real}} = v_e(1-s) \quad (10)$$

3 结果与讨论

3.1 三元乙丙橡胶的组成

图2显示了对硫化三元乙丙橡胶试品进行热重分析(TGA)实验时记录的质量损失曲线。该曲线呈现两个阶段:首次质量损失归因于增塑剂,第二次则源于EPDM聚合物。500 °C以上残留物质为炭黑及少量矿物。综上,炭黑含量为44%(质量分数),增塑剂含量30%(质量分数),EPDM含量26%(质量分数)。

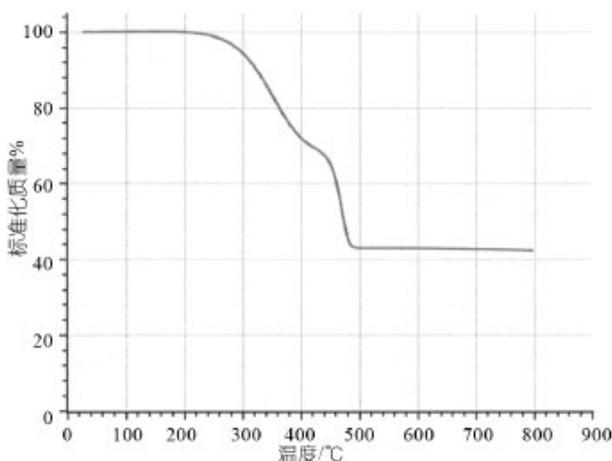


图2 三元乙丙橡胶组合物的热重分析(TGA)结果

3.2 硫化EPDM橡胶交联密度测定

采用Flory-Rehner理论(方程4)对经丙酮萃取的硫化试品进行交联密度 v 和 v_e 测定。图3的热分析曲线显示了丙酮萃取后试品的组成。质量损失主要对应于EPDM聚合物,其中在首次萃取过程中去除的增塑剂已被剥离。随后,通过丙酮萃取可测定硫化试品的交联密度及可溶组分,从而绘制Horikx图谱。在此情况下,可溶组分测得为0.06。经校正的交联密度为 $10^{-5}(5.8 \times 10^{-5}) \text{ mol/cm}^3$ 。丙酮萃取后可对脱硫化试品进行表征。在这种情况下,可溶性部分被发现为0.19。修正后的交联密度为10的-5次方(2.5×10^{-5}) mol/cm^3 。在图4上绘制了坐标为(0.58,0.19)的对应点。其位置表明硫键断裂的选择性受到限制,无法避免随机链断裂机制。

3.3 填料含量的修正

在之前的图表中,工业橡胶中的填料并未像Horikx(Horikx)的原始方法那样被考虑在内。事实

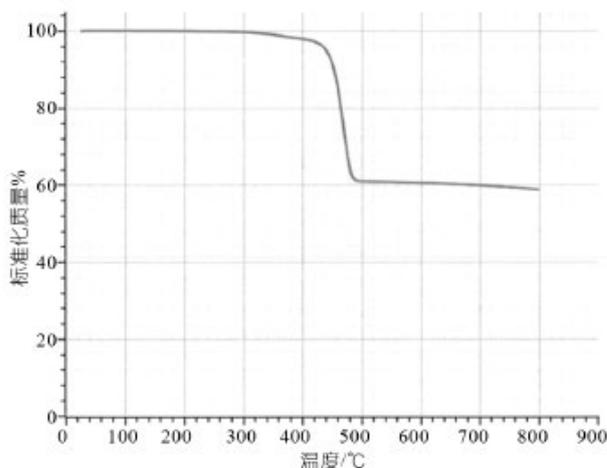


图3 丙酮萃取后研究试品的热重分析(TGA)曲线

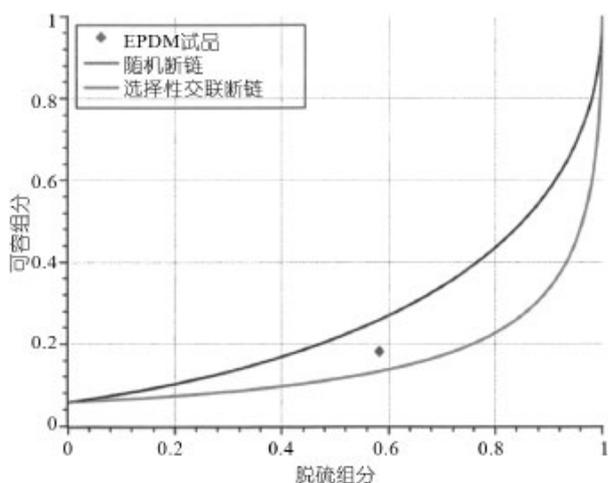


图4 脱硫化三元乙丙橡胶的常规Horikx图

上,由于炭黑不溶于水且不参与硫化反应,因此不应将其数量计入。然而,很明显,填料的存在改变了可溶性或不可溶性聚合物组分的估计值,从而影响了Horikx分析的结果。假设膨胀完全由弹性体引起,且可溶性组分仅由弹性体构成,则可在计算可溶性组分及评估交联密度时排除填料的量。本例中,试品经丙酮萃取后填料含量为62%(质量分数)。因此,可溶性组分及膨胀仅由EPDM部分引起,故需从膨胀试品质量中扣除填料质量。干燥后,试品中填料与硫化EPDM的质量相等。基于这些数值并采用与EPDM相近的干橡胶密度(0.87 g/cm^3),应用了Flory-Rehner方程。

关于可溶性组分的测定,提取前的材料由三元乙丙橡胶和填料组成。经二甲苯萃取后,回收材料仍

由等质量的填料和三元乙丙橡胶组成,因此仅需对三元乙丙橡胶部分应用方程(9)即可测定可溶性组分。对复硫化试样同样作出假设,从而能够确定可溶性组分和交联密度。最后,在调整填料含量后绘制了新的Horikx图。对应点坐标为(0.76,0.48),如图5所示。经填料含量调整后,脱硫化试样位于随机链断裂曲线上。因此,考虑到炭黑含量,修正后的Horikx理论表明,现在称为再生过程的脱硫化过程主要是由于试品的随机链断裂造成的。目前存在一种修正方法,该方法考虑了填料,称为克劳斯修正,但作为填料使用的炭黑是已知的,该修正方法在填料含量达到60 phr[约35%(质量分数)]时得到了验证。

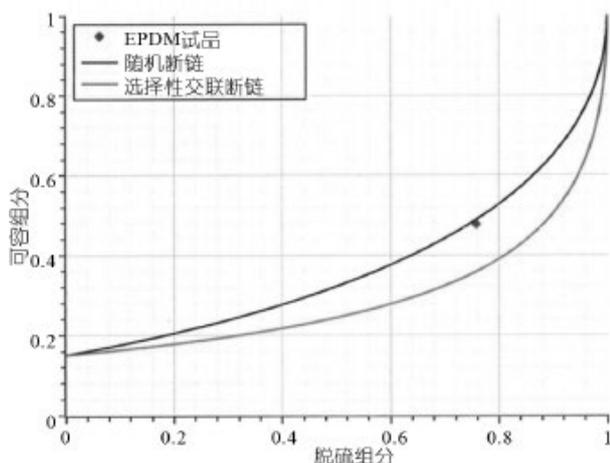


图5 经填料量修正后的脱硫橡胶Horikx图

3.4 结合橡胶含量的修正

结合橡胶的形成是橡胶补强中的一个重要现象。当使用炭黑作为填料时,一部分橡胶分子链会通过物理吸附和化学结合的方式与填料表面牢固地结合,形成‘结合橡胶’,这是橡胶获得优异力学性能的关键,在解释Horikx理论时也应将其考虑在内。理论上,经二甲苯萃取后可提取100%的未硫化三元乙丙橡胶,但由于弹性体与填料之间存在相互作用,部分弹性体仍与炭黑结合而无法被萃取。弹性体链与炭黑表面之间的这些物理相互作用是在混合阶段产生的,导致部分弹性体吸附在炭黑表面。因此,即使对于未硫化的弹性体,也无法用良好的溶剂提取出一定量的弹性体。通过在硫化前对材料进行双索氏提取,可以估算结合橡胶的量。换言之,这要求在硫化前对填充橡胶进行分析。

图6中的TGA热图是在未硫化的EPDM和硫化的EPDM经过双重索克莱提取后测得的。这些曲线表明,21%(质量分数)的EPDM与炭黑结合,因此无法提取。考虑到这种结合的EPDM量,计算得出试样在图7所示的Horikx图上的新位置为(0.85,0.6)。在第三个图中,回生分和可溶分均有所增加,但试样仍位于随机链断裂曲线上,表明再生过程仅通过随机链断裂进行。此外,对于该试样,85%(质量分数)的可用EPDM仅通过随机链断裂再生。

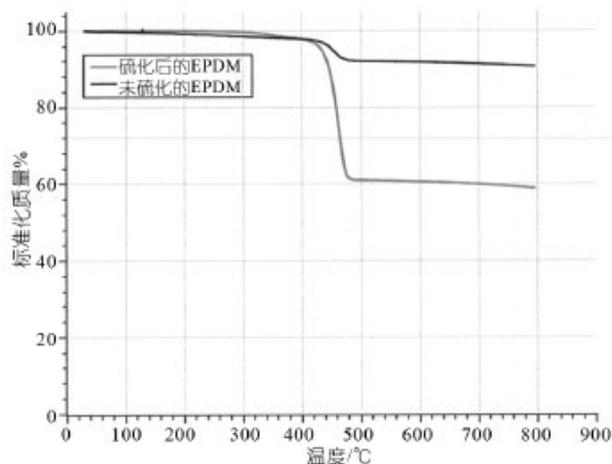


图6 经丙酮萃取后的硫化试样与经双索克莱特萃取后的未硫化试品的TGA分析结果

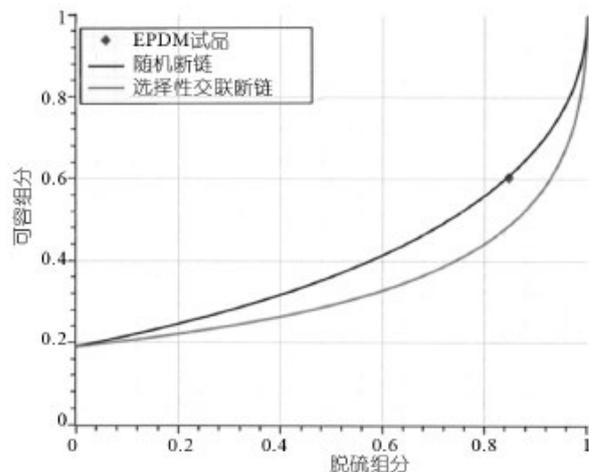


图7 对脱硫橡胶绘制的Horikx图谱,已根据填料量和结合橡胶量进行了校正

4 结论

Horikx理论适用于表征未填充的脱硫橡胶,在配方更为复杂的情况下,需对其应用方式进行调整。本

(下转第15页)