

研究简报

亚临界流体挤出法复合诱导 EPDM 废胶粉脱硫化及 动态交联热塑性弹性体制备

孔维荣, 李玉华, 武懿嘉, 张云灿 *

(南京工业大学材料科学与工程学院, 南京 210009)

摘要:在三元乙丙废胶粉(W-EPDM)与未硫化的三元乙丙橡胶(EPDM)熔融挤出过程中,采用注入亚临界流体和提高双螺杆挤出机螺杆转速的方法,研究了亚临界流体品种(水,乙醇/水混合物,丙醇)、螺杆转速、脱硫促进剂品种(烷基酚多硫化物 450、二烯丙基二硫醚)对脱硫共混物(DGTR/EPDM)凝胶含量、门尼粘度、溶胶红外吸收光谱及脱硫共混物共混 PP 动态交联热塑性弹性体((DEPDM/EPDM)/PP)力学性能的影响,对动态交联热塑性弹性体材料的试样断面形貌也进行了 SEM 观察。实验结果表明:亚临界乙醇/水混合物(7/3)或亚临界丙醇条件对脱硫反应中 S—S 键的断裂具有较好的选择性,可引起废胶粉交联网络中 S—S 交联键断裂反应增加,而主链断裂反应下降,所得脱硫产物制备的动态交联热塑性弹性体材料中未熔融的凝胶颗粒尺寸较小,材料的力学性能明显增大;脱硫促进剂烷基酚多硫化物 450 具明显的促进脱硫反应的作用。在亚临界正丙醇的最佳挤出反应条件下(220℃,600rpm,促进剂 450),所得脱硫共混物(DEPDM/EPDM)制备的动态交联热塑性弹性体材料(DEPDM/EPDM)/PP 的拉伸强度和断裂伸长率分别达到 17.1MPa 和 443%,其力学性能和断面形貌结构明显优于以传统罐式脱硫法所得的相应材料。

关键词:三元乙丙橡胶(EPDM); 脱硫; 亚临界流体; 动态交联

三元乙丙橡胶(EPDM)是乙烯、丙烯及少量非共轭二烯烃的共聚物,分子链柔性好,弹性强,分子主链无双键,具有良好的耐候性、电绝缘性以及耐腐蚀性,在制备门窗密封条、密封带及电缆工业中得到广泛应用^[1]。但硫化的 EPDM 废橡胶具有不溶、不熔的三维网络结构,常温下不易被微生物所降解,易造成环境问题^[2]。废橡胶的高效脱硫回收、再生利用是橡胶工业可持续发展的必经之路,但也是高分子学科界的重要难题之一。橡胶脱硫方法包括加热法^[3]、低温力化学法^[4]、热-机械法^[5]、微波脱硫法^[6]、超声波脱硫法^[7,8]、远红外脱硫法^[9]、电子辐射脱硫法^[10]、碾磨力化学脱硫法^[11]、超临界 CO₂ 溶胀脱硫法^[12]、微生物法^[13]等,研究已有 160 多年的历史。

超/亚临界流体有着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。超/亚临界流体主要包括水、醇类化合物(甲醇、乙醇、丙醇)、CO₂ 等,这些物质的超/亚临界状态已被报道用于处理有机废水、固体垃圾、废旧橡胶等。其中, Park 等报道^[14]超临界水可以液化轮胎胶; Kershaw 等^[15]报道超临界乙醇、正丁醇和甲苯可以分解轮胎胶中的橡胶组分。近年来,作者课题组报道采用提高双螺杆挤出机螺杆转速的高剪切应力诱导挤出法可对轮胎胶产生较高的脱硫反应效率^[16]。本文即在上述研究工作的基础上结合水或醇在亚临界状态下的反应活性,采用亚临界流体挤出法研究了双螺杆挤出机的剪切应力和亚临界水、醇水混合物或丙醇对 EPDM 废胶粉脱硫化、解交联反应的影响,对脱硫、解交联产物制备动态交联热塑性弹性体力学性能也进行了考察。

10.14028/j.cnki.1003-3726.2015.03.005

收稿:2014-07-04;修回:2014-09-17;

基金项目:江苏省高校优势学科建设工程项目;

作者简介:孔维荣(1989—),男,江苏泰州人,硕士,主要研究方向为废橡胶脱硫化反应研究;

* 通讯联系人:E-mail:Zhangyc@njtech.edu.cn.

公式中: m_0 为脱硫产物的质量, g; m_1 为不锈钢网包煮沸前的质量, g; m_2 为不锈钢网包煮沸后的质量, g。

1.4.2 溶胶红外光谱分析 将上述经索氏萃取器溶于二甲苯的溶液, 通过 9000r/min 的离心机离心去除炭黑, 所得液体倒入丙酮中沉析、干燥得到溶胶, 再将溶胶经平板硫化机 (100℃, 10MPa) 压制成膜, 进行分析。

1.4.3 力学性能测试 利用 CMT5254 微机控制电子万能试验机 (深圳市新三思计量技术有限公司) 按 GB 528-1982 进行测试, 拉伸速度为 500mm/min。

1.4.4 试样断面 SEM 观察 试样经液氮粹断、二甲苯常温刻蚀 6h, 刻蚀的试样经 60℃ 真空干燥后表面喷金处理, 用 JSM-5900 型 (日本电子公司) 扫描电子显微镜观察。

1.4.5 门尼粘度的测试 按照 GB/T 15340-1994 制备脱硫共混物样品, 根据 GB/T 1232.1-2000 标准测试。

2 结果与讨论

2.1 亚临界流体品种对脱硫反应及动态交联热塑性弹性体力学性能影响

图 2 与图 3 中曲线显示, 在四种不同亚临界流体状态条件下 (220℃), 随着双螺杆挤出机螺杆转速的增加, 脱硫共混物 (DEPDM/EPDM) 的凝胶含量和门尼粘度值均呈明显的下降趋势, 这主要是由于在挤出机的较高剪切应力场和热能作用条件下, 胶粉中的交联网络发生了断裂和解交联反应, 故引起了脱硫共混物的凝胶含量和门尼粘度值的明显下降。对比曲线 1、2、3、4 显示, 在相同的挤出温度和螺杆转速下, 亚临界醇水混合物 (曲线 3) 和亚临界丙醇 (曲线 4) 条件下所得脱硫共混物的凝胶含量较低, 门尼粘度较高, 而不加亚临界流体 (曲线 1) 及亚临界水 (曲线 2) 条件下所得脱硫共混物的凝胶含量较高, 门尼粘度却较低。这现象表明亚临界乙醇/水混合物或亚临界丙醇条件对脱硫反应中 S—S 键的断裂具有较好的选择性, 故引起了同样条件下, 废胶粉交联网络中 S—S 交联键断裂反应增加, 而主链断裂反应下降, 故引起了脱硫产物的较低凝胶含量和较高门尼粘度。

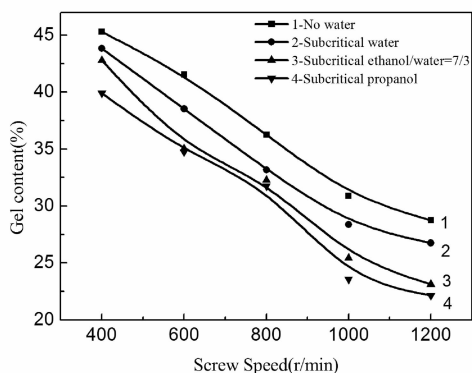


图 2 脱硫反应螺杆转速和亚临界流体品种对脱硫共混物 DEPDM/EPDM 凝胶含量的影响, 含 1%450, 220℃ 挤出反应温度

Figure 2 Effect of devulcanization reaction screw rotation speed on the gel content of the devulcanized blends DEPDM/EPDM in different subcritical fluids, containing 1%450, extrusion reaction temperature of 220℃

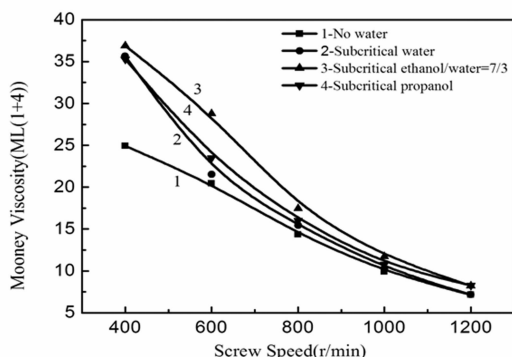


图 3 脱硫反应螺杆转速和亚临界流体品种对脱硫共混物 DEPDM/EPDM 门尼粘度的影响, 含 1%450, 220℃ 挤出反应温度

Figure 3 Effect of devulcanization reaction screw rotation speed on the Mooney viscosity of the devulcanized blends DEPDM/EPDM in different subcritical fluids at 220℃, containing 1%450, extrusion reaction temperature of 220℃

图 4 中曲线及表 1 中数据显示, 在所属 EPDM 丙烯单元的次甲基吸收峰 1307cm^{-1} ($>\text{CH}-$) 强度相近条件下, 随着挤出反应中亚临界流体的变化, 曲线 1、2、3、4 在 886cm^{-1} ($>\text{C}=\text{CH}_2$)、 910cm^{-1} ($-\text{CH}=\text{CH}_2$)、及 970cm^{-1} (反式 $-\text{CH}=\text{CH}-$) 处的双键特征峰强度与参比峰强度之比有所增大, 表

明亚临界流体的加入有助于橡胶脱硫、解交联反应,特别是在以正丙醇为亚临界流体存在条件下,曲线 4 显示出双键特征吸收峰强度较大。

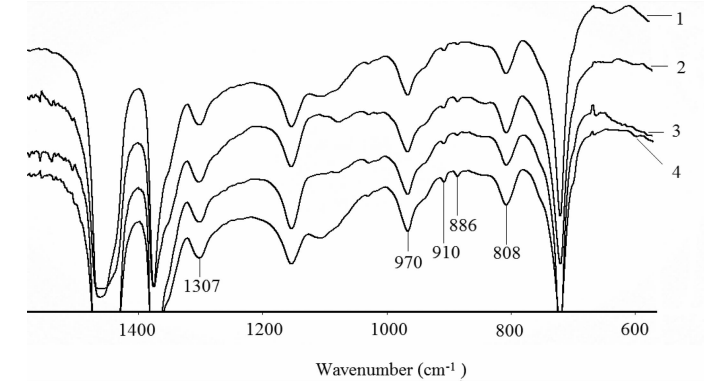


图 4 不同亚临界流体条件下脱硫共混物 DEPDM/EPDM 溶胶红外光谱图(600rpm, 220℃)

1—非亚临界状态; 2—亚临界水; 3—亚临界乙醇/水的混合液 (7/3); 4—亚临界正丙醇

Figure 4 FT-IR spectra of sol of DEPDM/EPDM (600rpm, 220℃) in different subcritical fluids

1-without subcritical fluid 2-subcritical water 3-subcritical mixture of ethanol and water (7/3) 4-subcritical alcohol

表 1 红外光谱中特征峰/参比峰面积比(见图 4)

Table 1 Area Ratio of Characteristic peak/reference peak of the FT-IR spectra (Ref. Figure 4)

样品编号	$A_{\text{特征峰}}/A_{\text{参比峰}}$			
	A_{808}/A_{1307}	A_{886}/A_{1307}	A_{910}/A_{1307}	A_{970}/A_{1307}
1	1.274	0.069	0.176	1.846
2	1.424	0.157	0.225	1.806
3	1.311	0.120	0.232	1.859
4	1.482	0.241	0.323	2.275

图 5 与图 6 中曲线显示,在 220℃ 脱硫反应条件下,随着螺杆转速的变化,脱硫共混物制备动态交联热塑性弹性体(DEPDM/EPDM)/PP 的拉伸强度和断裂伸长率呈先上升后下降趋势,大约在 600rpm 左右出现一个极大值。这表明在亚临界流体的状态下,脱硫反应过程中的剪切应力场强度存在最佳值,低于 600rpm 的时候,应力场较弱,交联网络的断链、解交联反应不足,而高于 600rpm 时,应力场强过高,从而引起橡胶分子中的 C—C 主链断裂增加,故引起了动态交联热塑性弹性体力学性能的明显变化。

图 5 与图 6 中曲线 1、2、3、4 相对比较显示,在相同的脱硫反应温度和螺杆转速条件下,亚临界醇水混合物(曲线 3)和亚临界丙醇(曲线 4)条件下所得动态交联热塑性弹性体的拉伸强度与断裂伸长率均明显高于亚临界水(曲线 2)或非亚临界状态(曲线 1)的反应条件。并且其中以亚临界正丙醇(曲线 4)条件为最佳。在亚临界正丙醇流体的最佳反应条件下(200℃, 600rpm),所得动态交联热塑性弹性体材料的拉伸强度和断裂伸长率分别达到 17.1MPa 和 443%

2.2 脱硫促进剂品种对脱硫反应及动态交联热塑性弹性体力学性能影响

图 7 与图 8 中曲线显示,在亚临界乙醇/水的混合溶液(混合比 7/3)挤出条件下,随着螺杆转速的增加,脱硫共混物的凝胶含量和门尼粘度均呈下降趋势,这同样是由于在挤出机的热能、机械力及亚临界流体的共同作用下,脱硫反应物中 EPDM 废胶粉交联网络发生了断裂及解交联反应,从而引起了脱硫共混物的凝胶含量和门尼粘度的明显下降。不加脱硫促进剂时(曲线 1),废橡胶在剪切应力诱导作用下,交联键选择性断裂不高,主链断裂相对严重,门尼粘度较低。曲线 1、2、3 相对比较,在相同螺杆转速条件下,当加入 1% 二烯丙基二硫醚(DADS)时(曲线 3),所得产物的凝胶含量和门尼粘度均出现增大,而当添

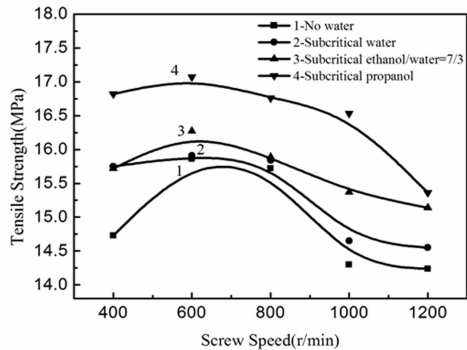


图 5 脱硫反应螺杆转速和亚临界流体品种对动态交联热塑性弹性(DEPDM/EPDM)/PP 拉伸强度的影响, 含 1%450, 220℃ 挤出反应温度

Figure 5 Effect of devulcanization reaction screw rotation speed on the tensile strength of dynamically crosslinked thermoplastic elastomer (DEPDM/EPDM)/PP in different subcritical fluids, containing 1%450, extrusion reaction temperature of 220℃

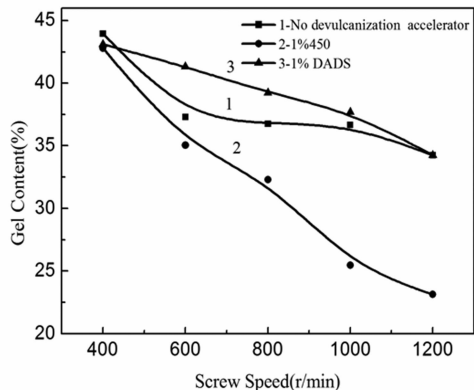


图 7 脱硫反应螺杆转速与脱硫促进剂品种对脱硫共混物 DEPDM/EPDM 凝胶含量的影响(乙醇与水混合比 7/3), 220℃ 挤出反应温度

Figure 7 Effects of devulcanization reaction screw rotation speed and desulphurization accelerators on the gel content of the devulcanized blends DEPDM/EPDM in subcritical mixture of ethanol and water (7/3), extrusion reaction temperature of 220℃

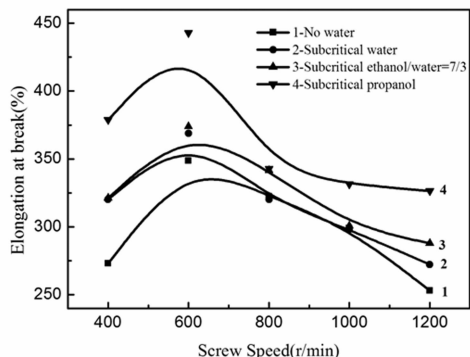


图 6 脱硫反应螺杆转速和亚临界流体品种对动态交联热塑性弹性体(DEPDM/EPDM)/PP 断裂伸长率的影响, 含 1%450, 220℃ 挤出反应温度

Figure 6 Effect of devulcanization reaction screw rotation speed on the elongation break of dynamically crosslinked thermoplastic elastomer (DEPDM/EPDM)/PP in different subcritical fluids, containing 1%450, extrusion reaction temperature of 220℃

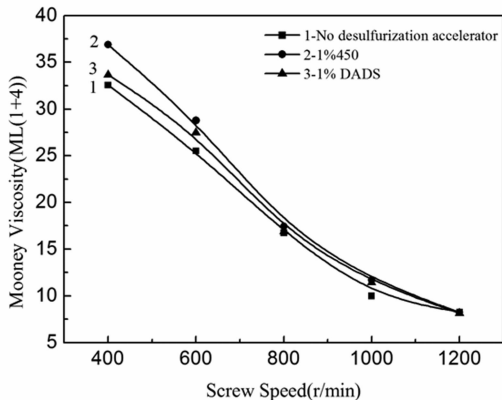


图 8 脱硫反应螺杆转速与脱硫促进剂品种对脱硫共混物 DEPDM/EPDM 门尼粘度的影响(乙醇与水混合比 7/3), 220℃ 挤出反应温度

Figure 8 Effects of devulcanization reaction screw rotation speed and desulphurization accelerators on the Mooney viscosity of the devulcanized blends DEPDM/EPDM in subcritical mixture of ethanol and water (7/3), extrusion reaction temperature of 220℃

加 1% 的烷基酚多硫化物 450 时(曲线 2), 其所得脱硫产物的凝胶含量明显下降, 而门尼粘度则出现增加。这现象说明, 在此反应条件下, 烷基酚多硫化物 450 具有明显促进交联 S—S 键断裂反应和保护分子主链的作用, 故引起了脱硫产物凝胶含量明显下降和门尼粘度的增大。而二烯丙基二硫醚则具有一定的促进交联反应的作用, 故引起了脱硫产物凝胶含量和门尼粘度的同时增加。

图 9 中曲线及表 2 中数据显示, 在所属 EPDM 丙烯单元的次甲基吸收峰 1307cm^{-1} ($>\text{CH}-$) 强度相近时, 随着挤出反应中促进剂品种的变化, 曲线在 808cm^{-1} ($>\text{C}=\text{CH}-$)、 886cm^{-1} ($>\text{C}=\text{CH}_2$)、

910cm⁻¹(—CH=CH₂)、及 970cm⁻¹(反式—CH=CH—)处特征吸收峰强度与参比峰强度之比出现从增加至减小的变化,其中曲线 2 的吸收峰强度较大,说明烷基酚多硫化物 450 具有明显促进脱硫反应的作用,故引起了产物溶胶中双键含量的明显增加,而二烯丙基二硫醚(曲线 3)则具有一定抑制脱硫反应的作用,故反引起了产物溶胶中双键含量的下降。

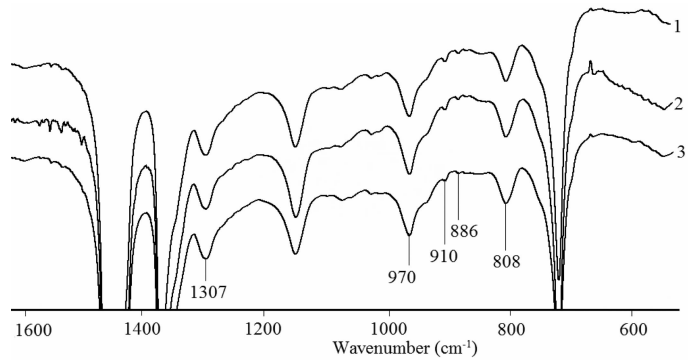


图 9 不同脱硫促进剂条件下脱硫共混物 DEPDM/EPDM 溶胶红外光谱图(600rpm, 220℃, 乙醇/水=7/3)
1-不加脱硫促进剂;2-1%烷基酚多硫化物(450);3-1%二烯丙基二硫醚(DADS)
Figure 9 FT-IR spectra of sol of DEPDM/EPDM (600rpm, 220℃, ethanol/H₂O=7/3) in different devulcanization accelerator
1-without devulcanization accelerator; 2-1% alkylphenol polysulfides (450); 3-1%DADS

表 2 红外光谱中特征峰/参比峰面积比(见图 9)
Table 2 Area Ratio of Characteristic peak/reference peak of the FT-IR spectra (Ref. Figure 9)

样品编号	A _{特征峰} /A _{参比峰}			
	A ₈₀₈ /A ₁₃₀₇	A ₈₈₆ /A ₁₃₀₇	A ₉₁₀ /A ₁₃₀₇	A ₉₇₀ /A ₁₃₀₇
1	1.091	0.113	0.234	1.875
2	1.079	0.077	0.244	1.947
3	1.058	0.060	0.113	1.481

图 10 与图 11 中曲线显示,随着螺杆转速的增加,脱硫共混物制备动态交联热塑性弹性体(DEPDM/EPDM)/PP 的拉伸强度和断裂伸长率呈先上升后下降趋势,大约在 600rpm 左右出现一个极大值。但三曲线相比较,添加 1%的烷基酚多硫化物 450 时(见曲线 2),所得脱硫共混物制备动态交联热塑性弹性体(DEPDM/EPDM)/PP 的拉伸强度和断裂伸长率均为较大,说明烷基酚多硫化物 450 的促进脱硫反应作用,引起了动态交联热塑性弹性体力学性能的明显增大。

2.3 脱硫共混物(DEPDM/EPDM)制备的动态交联热塑性弹性力学性能比较

表 3 中显示,试样 1 为采用 EPDM 与 PP 直接动态硫化而制得的动态交联热塑性弹性体材料;试样 2 为采用 EPDM 与 PP 并加入填料(填料组成及在 EPDM 中含量与 W-EPDM 中的一致)经动态硫化而制得的动态交联热塑性弹性体材料;试样 2 较试样 1 相比,由于填料的加入,材料力学性能明显下降。试样 3 为直接采用 EPDM 废胶粉(W-EPDM)而制得的动态交联热塑性弹性体材料;试样 3 较试样 2 相比(填料组成及含量相同),由于未脱硫的胶粉的存在,材料力学性能明显下降。试样 4 为采用传统罐式脱硫法脱硫所得的三元乙丙再生胶(R-EPDM)而制得的动态交联热塑性弹性体材料;试样 4 较试样 3 相比(填料组成及含量相同),材料力学性能有明显改善,但仍然明显低于试样 2 的材料。试样 5 则为采用本脱硫方法所得的脱硫共混物(DEPDM/EPDM)而制得的动态交联热塑性弹性体材料;试样 5 较试样 4、试样 3 及试样 2 相比,其材料力学性能均明显提高。这现象说明,本亚临界流体挤出脱硫法具有较高的脱硫、解交联反应效率,可引起 S—S 交联键断裂反应增加和主链断链反应的减少,故引起了其动态交联热塑性弹

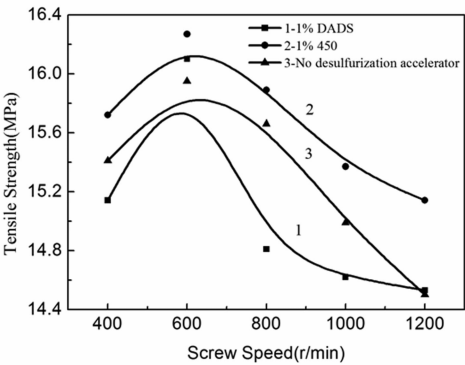


图 10 脱硫反应螺杆转速与脱硫促进剂品种对动态交联热塑性弹性体(DEPDM/EPDM)/PP 拉伸强度的影响
(乙醇与水混合比 7/3), 220℃ 挤出反应温度
Figure 10 Effects of devulcanization reaction screw rotation speed and desulphurization accelerator on the tensile strength of dynamically crosslinked thermoplastic elastomer (DEPDM/EPDM)/PP in subcritical mixture of ethanol and water (7/3), extrusion reaction temperature of 220℃

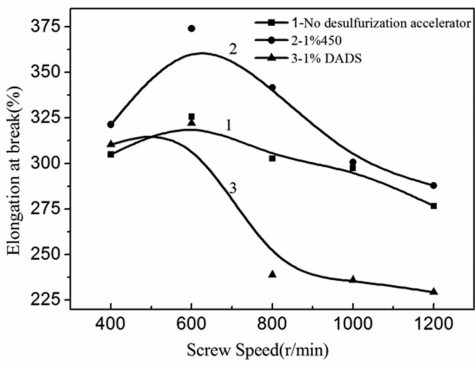


图 11 脱硫反应螺杆转速与脱硫促进剂品种对动态交联热塑性弹性体(DEPDM/EPDM)/PP 断裂伸长率的影响
(乙醇与水混合比 7/3), 220℃ 挤出反应温度
Figure 11 Effects of devulcanization reaction screw rotation speed and desulphurization accelerator on the elongation break of dynamically crosslinked thermoplastic elastomer (DEPDM/EPDM)/PP in subcritical mixture of ethanol and water (7/3), extrusion reaction temperature of 220℃

表 3 动态交联热塑性弹性体力学性能比较

Table 3 Comparison of the mechanical properties of dynamically crosslinked thermoplastic elastomer

序号	材料配方组成(phr)						拉伸强度/ MPa	断裂伸长率/ %	硬度/D
	PP	EPDM	W-EPDM	R-EPDM	(DEPDM/EPDM) *	填料 * *			
1	40	60	0	0	0	0	22.0	446%	94
2	40	25	0	0	0	35	16.3	404	94.5
3	40	0	60	0	0	0	13.3	36.2%	95
4	40	0	0	60	0	0	14.6	171%	96
5	40	0	0	0	60	0	17.1	443%	97

* (DEPDM/EPDM)是以最佳脱硫反应条件(220℃,600rpm,正丙醇,1%450)所得的脱硫共混物;

** 填料组成与 W-EPDM 中所含填料组成一致。

性体材料力学性能的明显增大。

2.4 动态交联热塑性弹性材料的试样断面观察

图 12 中照片 a、b、c 相对比较显示,照片 a(试样 1)中未被二甲苯溶解的凝胶颗粒及其脱落的孔洞尺寸较小,均在 1μm 以下;照片 b(试样 2)中未被二甲苯溶解的凝胶颗粒及其脱落的孔洞尺寸较大,约在 5 至 10μm 之间;而照片 c(试样 3)中未被二甲苯溶解的凝胶颗粒及其脱落的孔洞尺寸也较大,约在 3 至 5μm 之间;故引起了相应试样材料力学性能的明显变化。

图 12 中照片 d、e、f、g 相对比较显示,随着非亚临界状态、亚临界水、亚临界醇/水混合物(7/3)及亚临界丙醇等脱硫反应条件的变化,照片中的凝胶颗粒及其脱落的孔洞尺寸也出现从大至小的明显变化,从 3μm、2μm 下降至 1μm 以下。这表明亚临界乙醇/水混合物(7/3)及亚临界丙醇较非亚临界状态和亚临界水具有更好的脱硫、解交链反应效果,故引起了材料中凝胶颗粒尺寸的明显减小。

图 12 中照片 f、h、i 相对比较显示,随脱硫反应中脱硫促进剂品种的变化,动态交联热塑性弹性体中未熔融的凝胶颗粒及其脱落的孔洞尺寸略有增加。这说明了脱硫促进剂烷基酚多硫化物 450(照片 f)较不加脱硫促进剂(照片 h)或较二烯丙基二硫醚(照片 i)更具明显的促进脱硫反应的作用,故引起了其动

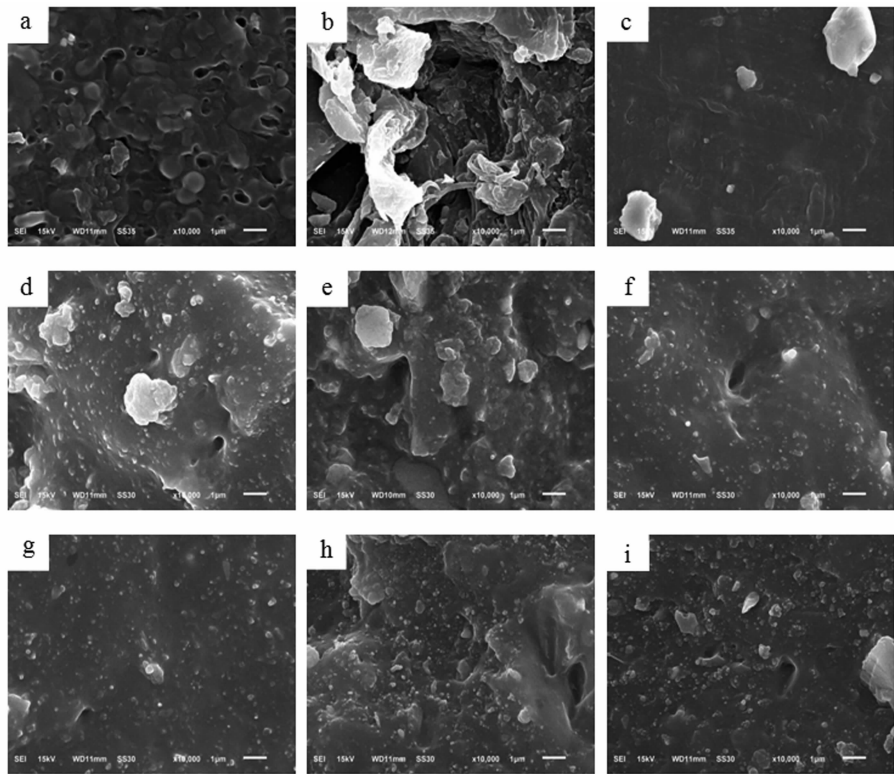


图 12 动态交联热塑性弹性体液氮冷冻断面扫描电镜照片

a-试样 1;b-试样 2;c-试样 3;d-非亚临界流体条件(220℃,600rpm),含 1%450;e-亚临界水(220℃,2.2MPa 和 600rpm),含 1%450;f-亚临界乙醇与水混合液(7/3)(220℃,3.3MPa 和 600rpm),含 1%450;g-亚临界正丙醇(220℃,2.5MPa 和 600rpm),含 1%450;h-亚临界乙醇与水混合液(7/3)(220℃,3.3MPa 和 600rpm),无助剂;i-亚临界乙醇与水混合液(7/3)(220℃,3.3MPa 和 600rpm)含 1%DADS

Figure 12 SEM photographs of liquid nitrogen frozen fracture surface of dynamically crosslinked thermoplastic elastomer a-sample 1; b-sample 2; c-sample 3; d-without subcritical fluid(220℃,600rpm) containing 1%450; e-subcritical water (220℃,2.2MPa and 600rpm) containing 1%450; f-subcritical mixture of alcohol and water(7/3)(220℃,3.3MPa and 600rpm), containing 1%450; g-subcritical propanol(220℃,2.5MPa and 600rpm) containing 1%450; h-subcritical mixture of alcohol and water(220℃,3.3MPa and 600rpm),without agent; i-subcritical mixture of alcohol and water (220℃,3.3MPa and 600rpm), containing 1%DADS

态交联热塑性弹性体材料中凝胶颗粒尺寸的明显下降。

3 结论

(1)在亚临界流体挤出法复合诱导 EPDM 废橡胶粉的脱硫反应过程中,亚临界乙醇/水混合物(7/3)或亚临界丙醇条件对脱硫反应中 S—S 键的断裂具有较好的选择性,可引起废胶粉交联网络中 S-S 交联键断裂反应增加,而主链断裂反应下降,所得脱硫产物具有较低凝胶含量、较高门尼粘度,产物溶胶中具有较高双键含量,所得脱硫产物制备的动态交联热塑性弹性体材料中未熔融的凝胶颗粒尺寸较小,材料的力学性能的明显增大;

(2)脱硫促进剂烷基酚多硫化物 450 较不加脱硫促进剂或较二烯丙基二硫醚更具明显的促进脱硫反应的作用,可引起动态交联热塑性弹性体材料中凝胶颗粒尺寸的减小和材料力学性能的明显增加;

(3)在亚临界正丙醇的最佳挤出反应条件下(220℃,600rpm),以烷基酚多硫化物(450)为脱硫促进剂时,所得脱硫共混物(DEPDM/EPDM)制备的动态交联热塑性弹性体材料(DEPDM/EPDM)/PP 的拉

伸强度和断裂伸长率分别达到 17.1MPa 和 443%, 其力学性能和断面形貌结构明显优于以传统罐式脱硫法所得的相应材料。

参考文献:

- [1] 唐斌, 李晓强, 王进文. 乙丙橡胶应用技术. 北京: 化学工业出版社, 2005: 1~132.
- [2] Shan J, Jan M R, Mabood F. Energy Convers Manage, 2009, 50(4): 991~994.
- [3] Fukumori K, Matsushita M, Okamoto H, Sato N, Suzuki Y, Takeuchi K. Jsae Rev, 2002, 23(2): 259~264.
- [4] Jana G K, Das C K. Polym-Plast Technol, 2005, 44(8-9): 1399~1412.
- [5] Mouri M, Sato N, Okamoto H, Matsushita M, Honda H, Nakashima K, Takeuchi K, Suzuki Y, Owaki M. Polymer Recycling, 2000, 5(1): 37~42.
- [6] 史金伟, 张立群, 江宽, 赵为, 任东云, 葛佑勇. 中国材料进展, 2012, 31(4): 47~54.
- [7] Isayev A I, Hong C K. Polym Eng Sci, 2003, 43(1): 91~101.
- [8] Yun J, Isayev A I. Rubber Chem Technol, 2003, 76(1): 253~270.
- [9] 赵光贤. 特种橡胶制品, 2004, 25(2): 41~43.
- [10] 梁星宇. 橡胶工业手册第三分册. 北京: 北京工业出版社, 1989, 1110~1114.
- [11] Zhang X X, Lu C H, Liang M. Plast Rubber Compos, 2007, 36(7-8): 370~376.
- [12] Kojima M, Tosaka M, Ikeda Y, Kohjiya S. J Appl Polym Sci, 2005, 95(1): 137~143.
- [13] Tsuchii A, Takeda K, Suzuki T, Tokiwa Y. Biodegradation, 1996, 7(1): 41~48.
- [14] Park S, Gloyne E F. Fuel, 1997, 76(11): 999~1003.
- [15] Kershaw J R. Fuel, 1998, 77(9/10): 1113~1115.
- [16] Si H, Chen T J, Zhang Y C. J Appl Polym Sci, 2013, 128(4): 2307~2318.

Effects of Shear Stress and Subcritical Fluids on Devulcanization of Waste EPDM Rubber and Preparation of Dynamically Crosslinked Thermoplastic Elastomers

KONG Wei-rong, LI Yu-hua, WU Yi-jia, ZHANG Yun-can*

(College of Materials Science and Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 210009, China)

Abstract: The devulcanization reaction of waste ethylene-propylene-diene monomer rubber (W-EPDM) during melt extruding process mixed with unvulcanized EPDM was investigated through a compound-induced reaction by increasing the screw rotation speed and being in the presence of different subcritical fluids in a twin screw extruder. The effects of subcritical fluids (water, ethanol/water mixture and propanol), screw rotation speed and devulcanization accelerators (alkylphenol polysulfides 450 and DADS) on the gel content, mooney viscosity, FT-IR spectra of the sol of devulcanized blends (DEPDM/EPDM) and the mechanical properties of dynamically crosslinked thermoplastic elastomer ((DEPDM/EPDM)/PP) prepared by devulcanization blends and PP were measured, and fracture surface morphology of dynamically crosslinked thermoplastic elastomer (DEPDM/EPDM)/PP was also observed by SEM. The results show that subcritical ethanol/water mixture or propanol has a better selectivity on S—S bond cleavage, leading to increase of the cleavage reaction of crosslinked S—S bonds and decrease of cleavage reaction of the main bonds in crumb rubber crosslinked network. The size of unmelted particles in dynamically crosslinked thermoplastic elastomer becomes smaller. The mechanical properties of revulcanized material increased significantly. The devulcanization accelerator alkylphenol polysulfides 450 has significant role in promoting devulcanization. The tensile strength and elongation at break of dynamically crosslinked thermoplastic elastomer (DEPDM/EPDM)/PP reaches to 17.1MPa and 443% respectively when the screw rotation speed and devulcanization reaction temperatures exist optimum value (220°C, 600rpm) in the presence of subcritical propanol. The mechanical properties and fracture surface morphological structure of it was significantly better than those of the corresponding material obtained by conventional devulcanization tank.

Key words: Ethylene-propylene-diene monomer rubber (EPDM); Devulcanization; Subcritical fluid; Dynamically crosslinked thermoplastic elastomer