

硫醇化合物/月桂酸对废胶粉精准脱硫的影响及机理

李丹阳, 刘志华¹, 李鑫², 王兴³, 苏浩博¹, 乜艳君¹, 李军伟^{1,4}

(1.天津城建大学材料科学与工程学院,天津 300384; 2.天津市交通科学研究院,天津 300300; 3.天津市交通运输基础设施养护集团有限公司,天津 300041; 4.天津市建筑绿色功能材料重点实验室,天津 300384)

摘要: 利用硫醇化合物/月桂酸复合脱硫剂,通过双螺杆熔融挤出法对废胶粉进行精准脱硫。采用渗透凝胶色谱、扫描电镜、差示扫描量热和红外光谱等研究了复合脱硫剂对脱硫橡胶脱硫效果的影响。结果表明,复合脱硫剂的最佳脱硫工艺为:使用质量分数10%软化组分(糠醛抽出油)、5%脱硫组分(硫醇化合物)与5%促进组分(月桂酸),以220℃的脱硫温度对废胶粉进行精准脱硫,脱硫后的试样的溶胶含量可达到70.1%、相对分子质量为13105。复合脱硫剂中的糠醛抽出油可以促使废胶粉溶胀,硫醇化合物中的巯基能精准作用于C—S, S—S和多S键并使其断裂,月桂酸通过润滑作用可促进脱硫反应的进行,三者复合后的脱硫剂能够实现废胶粉的精准脱硫。

关键词: 废胶粉; 精准脱硫; 巯基; 月桂酸; 脱硫橡胶

中图分类号:

文献标识码: A

文章编号: 1000-7555(2022)10-000

废轮胎的传统处理方式通常为填埋、燃烧、粉碎等^[1],不仅造成环境污染,而且造成资源浪费,其无法回收的根本原因为废轮胎胶(GTR)内部具有牢固的三维网络(S—S)结构。而脱硫工艺可打破其内部的牢固结构,促进其循环再利用,这对废轮胎的回收具有重要的环境价值和经济效益^[2,3]。

目前常用的脱硫方法有物理、化学、生物脱硫等方法^[4,5]。其中,螺杆挤出制备脱硫橡胶的工艺属于物理脱硫的一种,此工艺通常使用活化剂、脱硫剂等来优化提升脱硫效果。Sitaisyidah等^[6]采用苯基二硫化物为脱硫剂,三亚磷酸酯为抗氧化剂对废胶粉进行脱硫处理,发现当脱硫温度高于220℃时,脱硫产物主链断裂程度随温度的上升而增大,因此,脱硫温度应控制在220℃以内才可以控制大分子主链不被破坏。司虎等^[7]通过添加活化剂(烷基酚多硫化物420、450)的方法探究了活化剂对促进脱硫反应和抑制交联的作用;此外,还发现当脱硫温度为240℃时,通过提高螺杆转速可以提升脱硫效率,但当转速达到400 r/min后,脱硫效率不再提高。可见螺杆挤出脱硫工艺存在加工温度高、耗能高、脱硫效率低的问题。若要获得较高的脱硫效

率,需要提高脱硫温度或增大螺杆转速,但前者会造成脱硫过程中橡胶主链上的双键的破坏,后者则会增加能耗。因此,亟需开发出一种低能耗的精准脱硫工艺。

在废胶粉内部牢固的三维网络中,C=C键与S—S键、C—S键、多硫键存在键能差^[8]。研究表明,硫醇类分子中的巯基可利用键能差对橡胶的C—S键、S—S键和多硫键精准施加能量,从而达到选择性断裂交联键的目的^[9]。基于此,本文使用硫醇化合物为脱硫组分、月桂酸为促进组分作为复合脱硫剂对废胶粉精准脱硫,该复合脱硫剂能够在降低脱硫能耗的同时保持胶粉大分子链的相对完整,进而使得脱硫橡胶具备更加优良的使用性能。

1 实验部分

1.1 主要原料

废胶粉(GTR):安徽锐达橡胶科技有限公司,粒径为80 mesh,废胶粉的主要成分为硫化后的天然橡胶,橡胶成分质量百分数为54%;硫醇化合物(TCA)、月桂酸(LA)、甲苯、丙酮、四氢呋喃:分析纯,天津百奥泰科技发展有限公司;糠醛抽出油

(EO):黏度 20 Pa·s、闪点 220 °C、凝点 -5 °C,衡水圣康化工有限公司。

1.2 脱硫橡胶的制备

将废胶粉与软化剂 EO 混合均匀,再加入少量脱硫剂(TCA 或 TCA/LA 混合物),将其浸入温度为 90 °C、转速为 600 r/min 的高速磁力搅拌机(DW-3, 予华仪器有限责任公司)中搅拌 30 min。混合均匀后立刻加入锥形双螺杆挤出机(WLG10G, 上海新硕精密机械有限公司)中进行熔融挤出,设置转速为 80 r/min,调整脱硫温度(180 °C, 200 °C, 220 °C, 240 °C 和 260 °C),挤出制得脱硫橡胶。

1.3 性能与表征

1.3.1 溶胶含量测试:使用索氏提取器对脱硫橡胶进行抽提。将试样切割为直径小于 2 mm 的颗粒,包裹滤纸后浸入丙酮中抽提 16 h,随后取出置于烘箱 70 °C 持续干燥 12 h 至恒重,记为 m_1 。置于甲苯中浸泡 72 h 后取出,吸干表面液体称重,记为 m_2 。再将其置于烘箱 70 °C 持续干燥 12 h 至恒量,得到溶胶部分,记为 m_3 。溶胶含量公式如式(1)所示

$$W = \frac{m_1 - m_3}{m_1 \cdot a} \quad (1)$$

式中: W ——溶胶含量,%; m_1 ——丙酮抽提并烘干后的样品质量,g; m_3 ——甲苯提取并烘干的样品质量,g; a ——废胶粉中橡胶成分百分数。

1.3.2 溶胶交联密度测试:采用平衡溶胀法,结合 Flory-Rehner 公式计算试样的交联密度^[10]。计算公式如式(2)和式(3)所示

$$V_e = \frac{\ln(1 - V_r) + V_r + xV_r^2}{V_s(0.5V_r - V_r^{1/3})} \quad (2)$$

式中: V_e ——交联密度, mol/cm³; x ——天然橡胶与甲苯的作用参数,取 0.39; V_s ——甲苯的摩尔体积,取 104.4 cm³/mol; V_r ——在溶胀硫化胶中的体积分数。

$$V_r = \frac{m_3/\rho}{m_3/\rho + (m_2 - m_1)\rho_s} \quad (3)$$

式中: ρ ——脱硫橡胶的密度,g/mL; ρ_s ——甲苯密度,取 0.866 g/mL; m_2 ——甲苯提取后未烘干的样品质量,g。

1.3.3 红外光谱分析:采用傅里叶变换红外光谱仪

(瑞士 Bruker Tensor27)对溶胶部分的官能团进行表征。波数范围为 400~4000 cm⁻¹,扫描次数为 32 次,分辨率为 0.5 cm⁻¹。

1.3.4 相对分子质量测试:采用渗透凝胶色谱仪(英国 Agilent PL-GPC50)测定溶胶部分的相对分子质量及分子量分布。使用四氢呋喃为溶剂、聚苯乙烯作标准物。

1.3.5 差示扫描量热分析:采用差示扫描量热仪(德国 NETZSCH DSC 200F3)测定溶胶部分的 T_g 变化。温度范围为 -120~60 °C,升温速率为 20 °C/min,气氛为氮气。

1.3.6 微观形貌表征:采用扫描电子显微镜(日本 JEOL JSM-7800F)观测脱硫橡胶断面处的微观形貌。加速电压选取 2.00 kV。

1.3.7 核磁共振分析:采用核磁共振波谱(瑞士 Bruker AVANCEIII 500MHz)对脱硫橡胶溶胶部分的官能团及化学键变化进行测试,采用碳谱分析法,化学位移经氘代氯仿(CDCl₃)作为内标定位。

2 结果与讨论

2.1 溶胶含量分析

为研究复合脱硫剂对废胶粉的脱硫效果,分别测试了不同温度(180 °C, 220 °C 和 260 °C)时 DS₁, DS₂ 和 DS₃ 样品的溶胶含量,结果如图 1 所示。

由 Fig.1 可知,当脱硫温度由 180 °C 提高到 260 °C 时,DS₁ 脱硫橡胶的溶胶含量随温度的升高呈先平缓再增大的趋势,其溶胶含量分别为 33.0% (180 °C), 35.6% (220 °C) 和 57.1% (260 °C)。这是由于当脱硫剂中仅含有软化组分 EO 时,EO 对废胶粉的溶胀作用会使其内部分子间距增大^[11],废胶粉更易受到机械剪切力和温度的双重影响,机械力会导致化学键无序断裂。而温度越高,废胶粉中的化学键越易受到影响,致使其无序断裂更加剧烈。

在相同温度下,DS₂ 试样的溶胶含量比 DS₁ 试样的溶胶含量有一定的增加,其溶胶含量分别为 39.7% (180 °C), 53.0% (220 °C) 和 65.8% (260 °C),分别增长了 6.7%, 17.4% 和 8.7%。表明 DS₂ 中的脱

Tab.1 Desulphurisation formulations

Sample	w(GTR) /%	w(EO) /%	w(TCA) /%	w(LA) /%
DS ₁	100	10		
DS ₂	100	10	5	
DS ₃	100	10	5	5

硫组分 TCA 具有一定的促进断键的能力,且随着温度的升高,其促进效果呈现先增大后减少的趋势。

添加复合脱硫剂 DS₃ 试样的溶胶含量随温度的升高同样呈增大的趋势。其溶胶含量分别为 60.1% (180 °C), 70.1% (220 °C) 和 77.6% (260 °C)。在相同温度下,相较于 DS₂ 试样的溶胶含量分别提高了 20.4%, 17.1% 和 11.8%。由此可知,促进组分 LA 的加入会使脱硫橡胶的溶胶含量进一步提高。这主要是由于 LA 具有一定的润滑作用,能促进 TCA 与废胶粉的结合,使得 TCA 与废胶粉混合更加均匀,提高了 TCA 的断键能力,进而促使溶胶含量进一步提高。

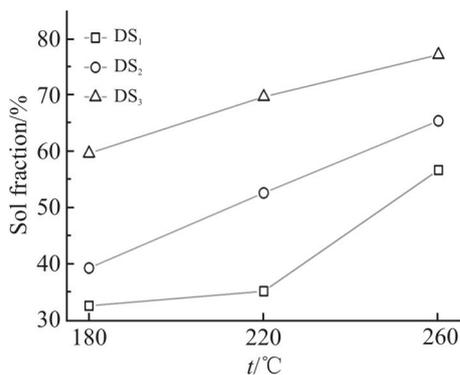


Fig. 1 Variation of the sol content of desulphurised rubber

2.2 Horikx 曲线分析

为进一步分析 DS₁, DS₂ 和 DS₃ 的脱硫效果,采用理论 Horikx 曲线分析了交联密度的降低和溶胶含量的变化,并定性地推断出脱硫程度。在 Horikx 曲线中,靠近虚线代表聚合物支链断裂,即选择性更强的硫断裂;靠近实线代表聚合物主链降解,即碳碳双键断裂,位于虚线与实线中间则代表聚合物同时发生支链断裂和主链降解^[12],分析结果如图 Fig.2 所示。

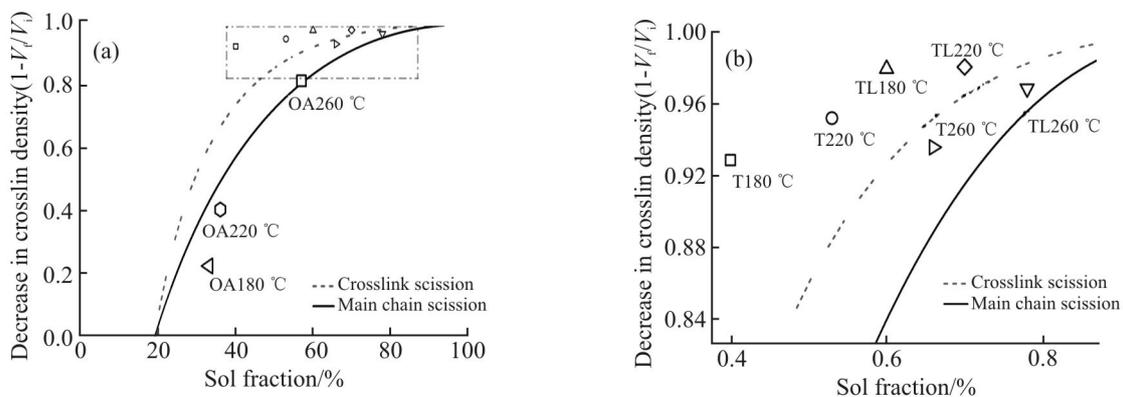


Fig.2 Plots of desulphurised rubber solute content versus crosslink density fit points in the Horikx curves

(a): fit point location map; (b): local magnification

由 Fig.2 可知, DS₁ 试样在 180 °C, 220 °C 和 260 °C 的拟合点均处于 Horikx 曲线中的实线下方,因此当脱硫剂中仅含有软化组分 EO 时,其溶胶分数增大的同时交联密度有所降低,说明脱硫橡胶主要发生的是主链断裂^[11],软化剂 EO 不能使废胶粉精准脱硫。

DS₂ 的试样在 180 °C 和 220 °C 的拟合点均处于 Horikx 曲线中的虚线上方,这表明此时脱硫橡胶主要发生的是支链断裂。而 260 °C 的拟合点位于虚线和实线中间,这表明此温度时脱硫橡胶同时发生主链降解和支链断裂。同样,添加复合脱硫剂 DS₃ 的试样在 180 °C 和 220 °C 的拟合点均处于 Horikx 曲线中的虚线上方,而 260 °C 的拟合点位于虚线和实线中间。由此可知,脱硫组分 TCA 可以在温度较低时 (220 °C 及以下) 有效针对废胶粉支链进行精准脱硫。而既添加 TCA 又添加促进组分 LA 时,其拟合点更加贴近于曲线的虚线,所以 LA 可以促进 TCA 进一步对废胶粉支链精准脱硫。但当温度较高 (260 °C) 时,废胶粉溶胀逐渐变为流体状态并与 TCA 充分混合,进而使得溶胶含量提升较大^[13]。废胶粉在高温时其大量化学键无序断裂,这会影响到复合脱硫剂的精准脱硫效果,因此在后续实验中,选取脱硫温度为 220 °C,此温度时脱硫效果最佳。

Tab.2 GPC test results

Sample	Sol fraction / %	$M_n \times 10^{-3}$
DS ₁	35.6	7.9
DS ₂	53.0	10.5
DS ₃	71.8	13.1

2.3 相对分子质量分析

对 220 °C 脱硫后溶胶的相对分子质量进行分析

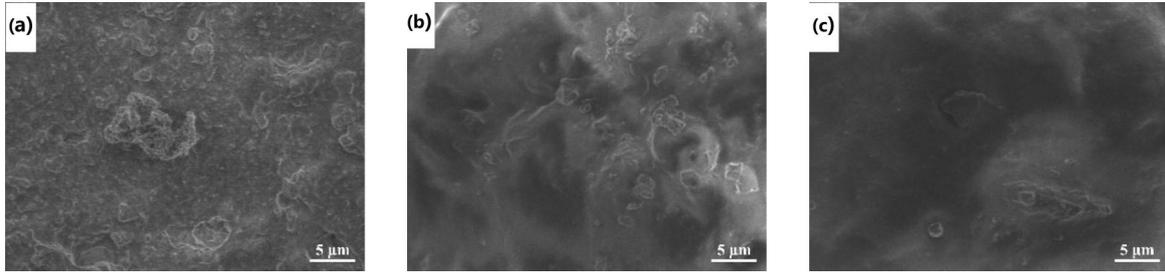


Fig.3 SEM micrographs on fracture surface of devulcanized rubber

(a): DS₁; (b): DS₂; (c): DS₃

来验证复合脱硫剂中的TCA和LA对废胶粉的脱硫效果。DS₁、DS₂和DS₃脱硫橡胶平均相对分子质量如Tab.2所示。由Tab.2可知,当脱硫温度为220℃时,DS₁、DS₂和DS₃试样的平均相对分子质量分别为 7.9×10^3 、 1.05×10^4 和 1.31×10^4 。其中,DS₂试样与DS₁试样相比,其溶胶部分的相对分子质量增加。这是由于在温度、机械力和自由基的作用下,DS₁试样中交联键的断裂是无序的,即废胶粉中所有键(C—S键、S—S键、多硫键和C=C键)均发生了断裂,致使其相对分子质量变小。而DS₂和DS₃相比DS₁试样,其相对分子质量显著增大,这可能是由于脱硫组分TCA能保护主链所致。

2.4 微观形貌观察

采用不同脱硫剂的DS₁、DS₂和DS₃脱硫后橡胶的微观形貌如图3所示。由Fig.3(a)可知,DS₁进行螺杆挤出后的脱硫橡胶中交联的未熔融橡胶颗粒尺寸较大,脱硫效果不理想。由DS₂挤出得到的脱硫橡胶(Fig.3(b))可以看出交联橡胶颗粒尺寸明显减小,数量也明显减少,脱硫橡胶淬断面平滑度增加;由Fig.3(c)可知,DS₃脱硫橡胶交联橡胶颗粒尺寸大幅度减小,交联颗粒数量也大幅减少,断面平滑度显著增加。

这表明仅添加软化组分EO时,虽然糠醛抽出油对废胶粉起到了溶胀作用,但仅凭高温和螺杆的机械力作用并不足以破坏废胶粉内部牢固的三维网络结构,仅有少量的键在螺杆的高速剪切和废胶粉内部自由基的共同作用下断裂,从而导致脱硫橡胶内部存在大量未熔融的橡胶颗粒。而添加脱硫组分TCA后,未熔融橡胶颗粒有所减少,添加脱硫组分TCA和促进组分LA后,废胶粉内部的C—S键、S—S键和多硫键更容易在机械力的作用下断裂,脱硫橡胶内部未熔融颗粒进一步减少,脱硫效

果显著提高。

2.5 DSC分析

Fig.4所示为DS₁、DS₂和DS₃样品脱硫后橡胶的DSC测试结果。由Fig.4可知,DS₁、DS₂和DS₃试样的玻璃化转变温度分别为-92.3℃、-90.9℃和-86.5℃。

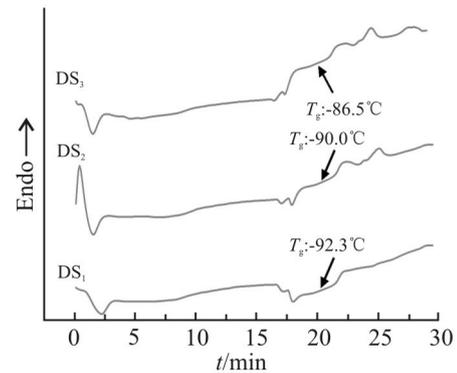


Fig.4 Comparison of glass transition temperatures of desulphurised rubber

通过对比3种脱硫橡胶的玻璃化转变温度可知,添加脱硫组分TCA试样DS₂的玻璃化转变温度比仅添加软化剂EO的试样DS₁高。此外,添加TCA和促进组分LA的试样DS₃的玻璃化转变温度比其余2组试样都高。这是由于较高相对分子质量的链段运动需要较高的活化能,脱硫橡胶达到玻璃态所需的温度提高。仅添加EO的试样在脱硫过程中内部三维网络无序断裂,其溶胶部分相对分子质量较小。添加TCA的试样中,溶胶部分相对分子质量进一步增加,所需活化能进一步提高,达到玻璃态所需温度进一步提高。由此可知,TCA所含有的巯基精准攻击S—S键、C—S键和多S键^[14],溶胶部分相对分子质量增大。添加TCA和LA在精准脱硫的基础上加强了脱硫效果,保护主链中C=C键不被断裂。

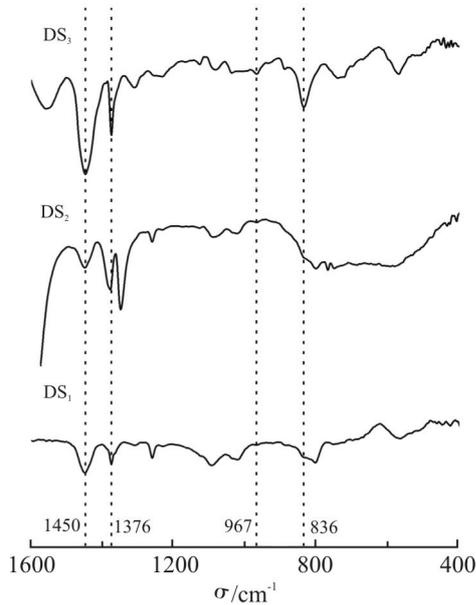


Fig.5 FT-IR spectra of desulphurised rubber sol fractions

2.6 红外光谱分析

Fig.5 为 DS₁, DS₂ 和 DS₃ 试样的红外测试结果。由 Fig.5 可知, DS₂ 和 DS₃ 与 DS₁ 相比, 其脱硫共混物溶胶在 1450 cm⁻¹ (亚甲基的反对称变形振动) 和 1376 cm⁻¹ (甲基的对称变形振动) 处的特征峰强度有所增强, 这说明脱硫共混物中的碳链长度增加; 在 967 cm⁻¹ (C=C—H 碳氢键的面外变形振动峰) 处和 836 cm⁻¹ (C=C—H 碳氢键的弯曲振动峰) 强度有所增加, 说明脱硫共混物溶胶中的双键成分增加, TCA 具有一定保护主链中双键不被破坏的作用。对比 DS₁ 和 DS₂, DS₃ 试样在 1450 cm⁻¹, 1376 cm⁻¹, 967 cm⁻¹ 和 836 cm⁻¹ 处的特征峰强度均有所增强, 说明复合脱硫剂可以保护主链不受破坏。

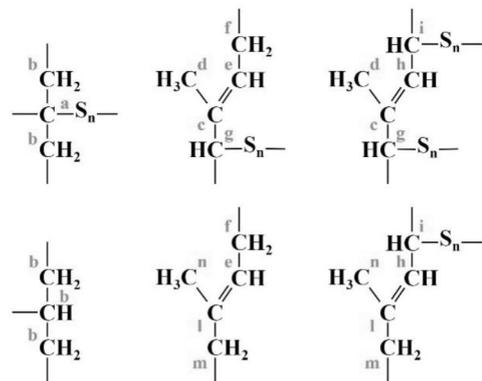


Fig.6 Chemical structure of desulphurised rubber

2.7 核磁共振分析

根据天然橡胶脱硫后可能的分子式得到 Fig.6 所示的化学结构, 并将其中的碳元素按 a 到 n 进行编号, 由此说明脱硫后的废胶粉中碳元素共有 14 种化学环境。Fig.7 为 DS₁, DS₂ 和 DS₃ 试样的核磁共振 ¹³C 谱测试结果, 由 Fig.7 可知, 3 种脱硫后的废胶粉在 δ14.0, δ15.8, δ23.3, δ26.3, δ27.3, δ29.5, δ30.1, δ32.1, δ32.5, δ38.0, δ124.1, δ124.9, δ129.4 和 δ135.1 左右共有 14 个峰, 与天然橡胶脱硫后的化学结构一一对应。

首先对 ¹³C 谱中的 δ5~50 进行分析, 发现废胶粉的 d, n, j, k, i, j, a, f, b 和 m 峰所占的峰面积均有所增大, 而 a, j 和 m 所占峰面积有所减少, 这说明 TCA 能够有效作用在 C—S 键上, 并使得 C—S 键有效断裂, 进而实现精准脱硫。在对 ¹³C 谱中的 δ100~150 进行分析, 其中 e, h, l 和 c 为碳碳双键的峰。由图可知, DS₃ 中碳碳双键所占峰面积最大, 这说明 TCA 对碳碳双键具有一定的保护作用, 可以减少在脱硫过

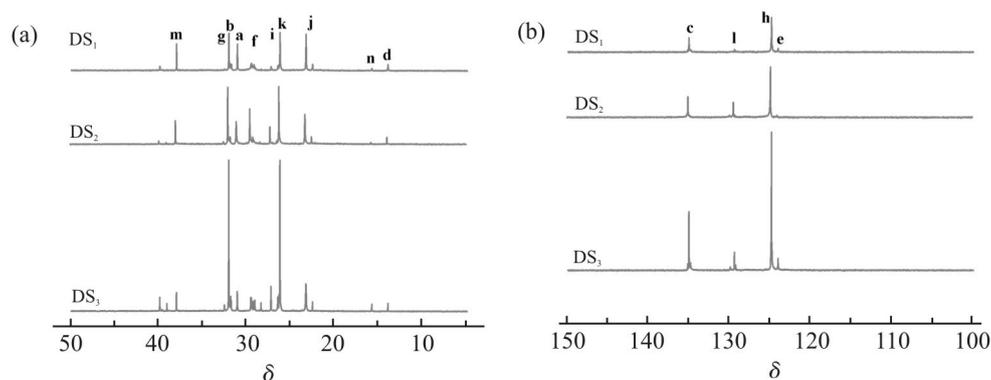


Fig.7 ¹³C-NMR spectra for desulphurised rubber at (a) δ5~50 and (b) δ100~150

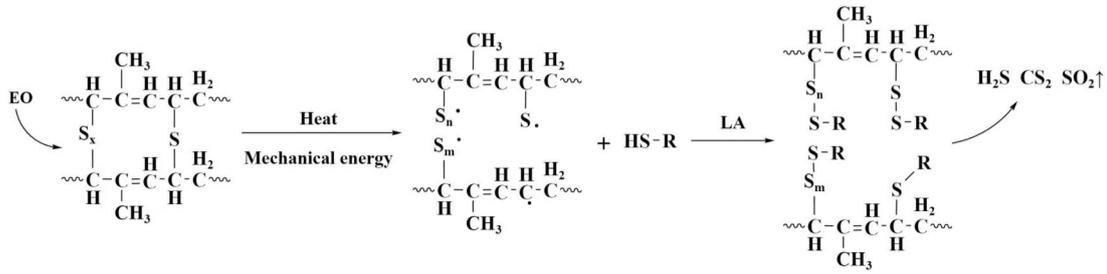


Fig. 8 Desulfurization mechanism of composite desulfurizer

程中碳碳双键的消耗。

2.8 脱硫机理

依据上述测试结果,复合脱硫剂的脱硫机理可概括为三部分,如图8所示。

(1)软化组分EO将废胶粉中的分子链间距通过溶胀作用加大,使得废胶粉在脱硫过程中更易受到机械力和热量的作用产生断裂。

(2)脱硫组分TCA在一定热量和机械外力的作用下,其所含有的巯基精准作用于废胶粉支链,使废胶粉支链断裂,并保护主链中C=C键相对完整,从而实现废胶粉的精准脱硫。

(3)促进组分LA能够使EO和TCA与废胶粉混合更加充分,在脱硫过程中起到润滑作用,使二者更易与废胶粉发生作用。

3 结论

(1)废胶粉最佳脱硫工艺为:使用质量分数10%软化组分(糠醛抽出油),5%脱硫组分(硫醇化合物)与5%促进组分(月桂酸)与废胶粉混合,通过双螺杆挤出机机械挤出,控制脱硫温度为220℃可实现精准脱硫,脱硫后橡胶的溶胶含量均可达70.1%,相对分子质量为13105。

(2)复合脱硫剂中三组分的作用效果分别为,EO通过溶胀作用使废胶粉的分子链间距变大,进而使得TCA中的巯基精准作用于C—S键、S—S键和多S键,保护主链的同时使其支链断裂;LA进一步促进TCA与废胶粉充分反应。由此说明复合脱硫剂可以实现废胶粉的精准脱硫,在废胶粉低碳化应用方面具有较大的工程价值。

参考文献:

[1] 武卫莉,陈丰雨.玉米秸秆改性废胶粉复合材料研究进展[J].高分子通报,2020(7):26-30.
Wu W L, Chen F Y. Research and progress of corn straw modified used rubber powder composites[J].

Chinese Polymer Bulletin, 2020(7): 26-30.

- [2] 张刚刚,冯皓然,宋维晓,等.橡胶绿色交联策略研究进展——应对硫化污染问题及废橡胶的高值回收[J].高分子材料科学与工程,2021,37(1):267-276.
Zhang G G, Feng H R, Song W X, *et al.* Progress on green cross-linking strategies of rubber: coping with vulcanization pollution and high-value recovery of waste rubber[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2021, 37(1): 267-276.
- [3] Markl E, Lackner M. Devulcanization technologies for recycling of tire-derived rubber: a review[J]. Materials, 2020, 13: 1246-1262.
- [4] Shah A A, Hasan F, Shah Z, *et al.* Biodegradation of natural and synthetic rubbers: a review[J]. International Biodeterioration & Biodegradation, 2013, 83: 145-157.
- [5] 张雨昕,谢艳玲,宋攀,等.基于不同温度作用下橡胶再生方法与原理研究进展[J].高分子材料科学与工程,2020,36(4):167-176.
Zhang Y X, Xie Y L, Song P, *et al.* Progress in rubber reclaiming methods and principles under different temperatures[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2020, 36(4): 167-176.
- [6] Sitisaiyidah S, Johannes W, van H, *et al.* Upscaling of a batch de-vulcanization process for ground car tire rubber to a continuous process in a twin screw extruder [J]. Materials, 2016, 9: 724-741.
- [7] 司虎,丁骋,史长平,等.轮胎胶高剪切应力诱导脱硫反应的影响因素[J].高分子材料科学与工程,2012,28(2):96-100.
Si H, Ding C, Shi C P, *et al.* Effect of high shear stress coming from twin screw extruder on devulcanization of ground tire rubber[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2012, 28(2): 96-100.
- [8] Jana G K, Das C K. Devulcanization of natural rubber vulcanizates by mechanochemical process[J]. Polymer-Plastics Technology and Engineering, 2005, 44: 1399-1412.

- [9] 程伟, 孙社营. 橡胶交联结构表征的研究进展[J]. 材料开发与应用, 2007,22(1): 48-51.
Cheng W, Sun S Y. Research progress in characterization of crosslink structure of rubbers[J]. Development and Application of Materials, 2007,22(1): 48-51.
- [10] Seghar S, Asaro L, Hocine N A. Experimental validation of the horikx theory to be used in the rubber devulcanization analysis[J]. Journal of Polymers and the Environment, 2019, 27: 2318-2323.
- [11] Song P, Wan C, Xie Y, *et al.* Vegetable derived- oil facilitating carbon black migration from waste tire rubbers and its reinforcement effect[J]. Waste Management, 2018, 78: 238-248.
- [12] Saïd S, Lucia A, Morena R M, *et al.* Thermo-mechanical devulcanization and recycling of rubber industry waste[J]. Resources, Conservation & Recycling. 2019, 144: 180-186.
- [13] 赵安东, 李晓林, 郑广宇, 等. 用同向双螺杆挤出机制备液体脱硫橡胶[J]. 合成橡胶工业, 2016, 39(1): 78-82.
Zhao A D, Li X L, Zheng G Y, *et al.* Preparation of liquid devulcanized rubber in a co-rotating twin-screw extruder[J]. China Synthetic Rubber Industry, 2016, 39 (1): 78-82.
- [14] Khavarnia M, Movahed S O. Butyl rubber reclamation by combined microwave radiation and chemical reagents[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2016, 133: 43363.

Role and Mechanism of Thiol Compound A/Lauric Acid for Accurate Desulphurisation of Waste Rubber Powder

Danyang Li¹, Zhihua Liu¹, Xin Li², Xing Wang³, Haobo Su¹, Yanjun Nie¹, Junwei Li^{1,4}

(1. School of Materials Science and Engineering, TianJin ChengJian University, Tianjin 300384, China; 2. Tianjin Institute of Transportation Science, Tianjin 300300, China; 3. Tianjin Transportation Infrastructure Maintenance Group Co., Ltd, Tianjin 300400, China; 4. Tianjin Key Laboratory of Building Green Functional Materials, Tianjin 300384, China)

ABSTRACT: Precision desulphurisation of waste rubber powder by twin-screw melt extrusion using a thiol compound A /lauric acid compound desulphurising agent was applied. The effect of the compound desulphurising agent on the desulphurisation effect of the desulphurised rubber was investigated by permeation gel chromatography, scanning electron microscopy, differential scanning calorimetry and infrared spectroscopy. The results show that the optimum desulphurisation process of the compound desulphurising agent is to use 10% softening component (furfural extraction oil), 5% desulphurisation component (thiol compound A) and 5% promotion component (lauric acid) to carry out the precise desulphurisation of the waste rubber powder at a desulphurisation temperature of 220 °C. The solubility content of the desulphurised specimens can reach 70.1% with a relative molecular weight of 13105. The sulfhydryl group in thiol compound A can precisely act on the C—S, S—S and multi-S bonds and break them, and lauric acid can promote the desulphurisation reaction through lubrication.

Keywords: waste rubber powder; precision desulphurisation; sulfhydryl; lauric acid; desulphurised rubber