

废旧硅橡胶酸催化降解的行为研究

郭洛伽¹ 孙堂强² 曹宏伟³ 王 迪² 马 鑫² 杜琳娟¹ 田世花²
周彩霞² 孙 斌² 邱武斌³ 杜振霞^{2*}

(1.河南恩湃高科集团有限公司,郑州 450052;2.北京化工大学,北京,100029;
3.国网河南省电力公司电力科学研究院,郑州 450052)

摘 要 废旧硅橡胶的回收利用对资源重复利用以及环境保护有重要意义。主要研究了废旧硅橡胶在对甲苯磺酸做催化剂时的降解行为。在甲醇有机体系中加入对甲苯磺酸催化降解废旧硅橡胶为硅氧烷的低聚物。主要讨论了反应溶剂、回流时间和对甲苯磺酸用量对降解产物回收率的影响。通过对反应条件进行单因素及因子设计,获得最优制备工艺。对降解产物进行气相色谱-质谱和红外光谱的表征。结果表明:产物主要为小分子环状硅氧烷,其中主要组分为环四硅氧烷(D₄)和环五硅氧烷(D₅)。

关键词 废旧硅橡胶,酸催化,降解,小分子环状硅氧烷

Study on acidic catalytic degradation of waste silicone rubber

Guo Mingjia¹ Sun Tangqiang² Cao Hongwei³ Wang Di² Ma Xin² Du Linjuan¹
Tian Shihua² Zhou Caixia² Sun Bin² Qiu Wubin³ Du Zhenxia²

(1.Henan EPRI Hi-tech Group Co.,Ltd.,Zhengzhou 450052;2.Beijing University of
Chemical Technology,Beijing 100029;3.State Grid Henan Electric Power Research Institute,
Zhengzhou 450052)

Abstract Recycling of waste silicone rubber is of great significance to the resource reuse and environmental protection.The degradation behavior of waste silicone rubber used p-toluene sulfonic acid as catalyst was mainly studied.By adding p-toluene sulfonic acid in the organic system of methanol,the silicon oligomers were produced by the catalytic degradation of waste silicon rubber.The effects of reaction solvent,reaction time and p-toluene sulfonic acid on the recovery rate of degraded products were mainly discussed.The optimum experimental conditions were obtained by single factor and factor design of reaction conditions.The degraded products were characterized by gas chromatography-mass spectrometry,infrared spectroscopy and gel chromatography.The products was small molecular cyclic siloxanes,mainly including cyclotetrasiloxane (D₄) and cyclopentasiloxane (D₅).

Key words waste silicone rubber,acidic catalysis,degradation,cyclic siloxane

硅橡胶相比其他材料而言具有优良的绝缘性、耐高低温性以及生理惰性等优点,在化工、冶金、航空航天和电气电子等众多领域得到了很好的应用^[1]。硅橡胶需求量和消费量的增加,使得其在生产过程产生了大量的边角废料和次品等废物,同时在电网领域用于绝缘子的硅橡胶寿命终止而产生大量的废旧硅橡胶材料;这些废料堆放不仅占用大量的空间,污染环境,还造成资源的浪费。因此对废旧硅橡胶回收利用,一方面可以保护环境,另一方面可以变废为宝,实现资源再利用,产生经济效益^[2-3]。

废旧硅橡胶的回收利用方法主要有化学裂解法、热裂解法、超声波裂解法及物理粉碎法。化学裂解法包括酸催化裂解和碱催化裂解^[4]。酸催化裂解是将硅氧烷聚合常用的酸作为催化剂,在一定条件下解聚硅氧烷,转换成可再次加工利用的胶料,用于生产硅橡胶生胶^[5]。

本研究考察了腐蚀性较小的对甲苯磺酸作酸性催化剂,甲醇为有机体系时废旧硅橡胶的降解行为。通过单因素及因子设计法,讨论了反应溶剂、回流时间和对甲苯磺酸用量等因素对降解产物回收率及性

基金项目:国网公司科技项目(52170215000F 和 521702160003)

作者简介:郭洛伽(1987-),女,硕士,主要从事废旧硅橡胶改性及重复利用的研究。

联系人:杜振霞。

状的影响。并且通过傅里叶变换红外光谱仪和气相色谱-质谱联用技术对降解产物进行表征,为降解回收废旧硅橡胶提供新思路。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

甲醇、正己烷,均为色谱纯,赛默飞世尔科技(中国)有限公司;对甲苯磺酸(分析纯),北京西中化工厂;废旧硅橡胶粉,河南电力科学研究院。

傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR,Is5 型),Nicolet 公司;电子天平(GP225D 型),德国 Sartorius 公司;超声波清洗器(KH2200DB 型),昆山禾创超声仪器有限公司;高速冷冻离心机(TLG-16G 型),上海安亭科学仪器厂;移液枪(1mL 和 100 μ L),法国 Gilson 公司;恒温油水浴锅(HH-YS 型),巩义英峪予华河南仪器厂;磁力搅拌器(85-1C 型),上海一恒科技有限公司;电热恒温干燥箱(202-0AB 型),天津市泰斯特仪器有限公司。

1.2 测试

采用气相色谱-质谱联用技术(GC-MS)对试样进行测试。测试条件:色谱柱(HP-5MS 型,30.0m $\times$ 0.25mm $\times$ 0.25 μ m),离子源温度 250 $^{\circ}$ C,检测器电压为-1650V,选择电子轰击电离源(EI 源)为电离方式,电离电压为-70V;进样口 250 $^{\circ}$ C,50~650 amu 的扫描质量范围,以全扫描方式扫描,分流比为 $r=10:1$,进样量 1 μ L;程序升温设置:在初温度 $T_0=60^{\circ}\text{C}$ 下保留 1min 后以速率 $V_T=5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温,至温度 $T_1=280^{\circ}\text{C}$ 后保留 5min。

1.3 废旧硅橡胶酸降解条件

分别称取 2.5g 硅橡胶粉和 0.2g 对甲苯磺酸于 50mL 圆底烧瓶中,加入 15mL 甲醇,放入磁子,搭建回流装置。设置回流温度 70 $^{\circ}$ C,搅拌速度 280 r/min,反应时间 3h;然后旋转蒸发回收甲醇,用于下次利用。加入适量的正己烷进行超声萃取 10min,离心 5min,离心机转速 8000r/min。将离心后的上清液转移至烧杯中,放入烘箱烘干约 1h。待产品冷却后称重并计算回收率。

2 结果与讨论

在反应体系加入质子酸类催化剂后,酸中质子与硅氧键上的氧原子作用,降低反应活化能,使得 Si—O 键变弱,易于断裂,使得聚硅氧烷逐渐反应成为小分子硅氧烷。

2.1 酸降解条件的确定

首先进行单因素优化,讨论了反应所用溶剂、回流时间、反应温度及对甲苯磺酸用量对回收率的影响。

2.1.1 反应溶剂对回收率的影响

改变反应体系溶剂,通过水相和有机相两组对照实验,比较两者的回收率。不同反应溶剂对照实验数据见表 1。由表可知,甲醇作为溶剂回收率明显高于水作为反应体系溶剂。因此,选用甲醇作为反应体系溶剂。

表 1 不同反应溶剂对照实验数据

序号	硅橡胶/g	对甲苯磺酸/g	甲醇/mL	水/mL	回流时间/h	回收率/%	产物性状
1	2.5	0.2	15	—	3	30.16	无色油状
2	2.5	0.2	—	15	3	1.30	无色油状

2.1.2 回流时间对回收率的影响

在硅橡胶用量为 2.5g、对甲苯磺酸用量为 0.2g、甲醇用量为 15mL、反应温度为 70 $^{\circ}$ C 的条件下,考察回流时间(1、3、5 和 7h)对回收率的影响,通过最终产品的回收率及产物性状来确定试验因素的优水平,结果见表 2。

表 2 回流时间对回收率的影响

序号	硅橡胶/g	对甲苯磺酸/g	甲醇/mL	回流时间/h	回收率/%	产物性状
1	2.5	0.2	15	1	12.97	无色胶体
2	2.5	0.2	15	3	30.16	无色油状
3	2.5	0.2	15	5	28.76	无色油状
4	2.5	0.2	15	7	24.70	无色油状

由表可知,随着回流时间的增加,回收率先明显增加,而后小幅度减少。回流 1h 时的回收率最低,产物为无色胶体,说明降解的不充分,产物中小环较少,不利于后期的重新使用。回流 7h 时,产物为无色油状,回收率与回流 3、5h 时的结果相比有所降低,推测可能整个反应是动态平衡,回流时间增加,随着小分子的增加,反应平衡向逆向移动。回流 3 和 5h 时,产物均为无色油状,回收率差异不大,说明这两个反应时长下均可对硅橡胶进行很好地降解。为了确定出回流时间的最优水平,后面将其作为因子设计法的两个水平进行研究。

2.1.3 对甲苯磺酸用量对回收率的影响

在硅橡胶用量为 2.5g、甲醇用量为 15mL、反应

温度为 70℃、回流时间 3h 的条件下,考察对甲苯磺酸用量(0.1、0.2、0.4 和 0.6g)对回收率的影响,根据产物的回收率及产物性状来确定试验因素的优水平,结果见表 3。

表 3 对甲苯磺酸用量对回收率的影响

序号	硅橡胶/ g	对甲苯 磺酸/g	甲醇/ mL	回流时间/ h	回收率/ %	产物性状
1	2.5	0.1	15	3	13.29	白色胶体
2	2.5	0.2	15	3	28.38	无色油状
3	2.5	0.4	15	3	28.28	棕色油状
4	2.5	0.6	15	3	21.62	无色油状

由表可知,随着对甲苯磺酸用量的增加,回收率呈现先增后减的趋势。对甲苯磺酸用量为 0.1g 时,由于催化剂用量较少,浓度较低,对硅胶粉的催化效果不好,产物为白色胶体,回收率较低。当对甲苯磺酸用量为 0.6g 时,产物为无色油状,回收率较低。根据硅橡胶酸催化重排机理,当酸的用量增加时,硅氧烷倾向于发生聚合反应^[6],酸的增加导致回收率下降。当对甲苯磺酸用量为 0.2 和 0.4g 时回收率相当。因此,为了确定出对甲苯磺酸用量的优水平,后面将其作为因子设计法的两个水平进行研究。

2.1.4 因子设计法优化回流时间和对甲苯磺酸用量

为了明确探究出回流时间和对甲苯磺酸用量两个影响因素的优水平,采用因子设计法进一步进行优化。控制硅橡胶用量为 2.5g,反应温度为 70℃,甲醇用量 15 为 mL,以回流时间为变量 A,对甲苯磺酸用量为变量 B,讨论了回流时间分别为 3 和 5h,对甲苯磺酸用量分别为 0.2 和 0.4g 对回收率的影响。为了尽可能减小误差,每组试验均各做两组平行。试验设计数据见表 4,结果见表 5。

表 4 因子试验设计数据

序号	硅橡胶/ g	对甲苯 磺酸/g	甲醇/ mL	回流时间/ h	回收率/ %	产物性状
1	2.5	0.2	15	3	28.70	无色油状
2	2.5	0.2	15	3	30.16	无色油状
3	2.5	0.4	15	3	28.28	棕色油状
4	2.5	0.4	15	3	30.61	棕色油状
5	2.5	0.2	15	5	25.25	无色油状
6	2.5	0.2	15	5	28.76	无色油状
7	2.5	0.4	15	5	23.15	棕色油状
8	2.5	0.4	15	5	25.00	棕色油状

表 5 直观分析试验数据

	A:回流时间	B:对甲苯磺酸用量
K_1	117.75	112.87
K_2	102.16	107.04
$k_1=K_1/4$	29.44	28.22
$k_2=K_2/4$	25.54	26.76
优水平	A ₁	B ₁

表 6 优水平下的平行实验

序号	硅橡胶/ g	对甲苯 磺酸/g	甲醇/ mL	回流时间/ h	回收率/ %	产物性状
1	2.5	0.2	15	3	28.70	无色油状
2	2.5	0.2	15	3	30.16	无色油状
3	2.5	0.2	15	3	28.38	无色油状

由表 5 可知,优水平组合为 A₁B₁,即回流时间为 3h,对甲苯磺酸用量为 0.2g。对优水平组合进行 3 组平行实验,结果见表 6。由表可知,回收率在误差范围内。综合回收率和产品性状两个指标来看,优水平下的实验平行性良好。

2.1.5 反应温度对回收率的影响

探究不同反应温度对硅橡胶酸降解影响,控制硅橡胶用量为 2.5g,回流时间为 3h,甲醇用量为 15mL,对甲苯磺酸用量为 0.2g,改变反应温度分别为 25、50 和 70℃,结果见表 7。

表 7 反应温度对回收率的影响

序号	硅橡胶/ g	对甲苯 磺酸/g	甲醇/ mL	回流时 间/h	温度/ ℃	回收 率/%	产物性状
1	2.5	0.2	15	3	25	14.32	无色胶体
2	2.5	0.2	15	3	50	25.98	无色油状
3	2.5	0.2	15	3	70	30.16	无色油状

由表可知,回收率随反应温度的升高而增加;产物性状也随着温度的升高,从无色胶体变为无色油状,产物流动性也随反应温度的升高而逐渐增强。在 25℃时回收率最低,产品为胶体,流动性不好,硅橡胶降解不完全,小分子产物较少。而 50℃时,产物流动性逐渐变好,回收率也逐渐增加。当反应温度为 70℃时不仅回收率高,而且产物为无色油状,流动性好。因此酸降解的最佳反应温度为其体系回流温度,即反应温度为 70℃。

2.2 FT-IR 和 GC-MS 分析

废旧硅橡胶酸降解产物的 FT-IR 谱图见图 1。

由图可知,2967cm⁻¹处为—CH₃ 的不对称伸缩振动峰;2905cm⁻¹ 处为—CH₃ 的对称伸缩振动峰;1265cm⁻¹ 处为—CH₃ 的变形振动峰;1087 和 1025cm⁻¹ 处为 Si—O 的伸缩振动峰;864 和 800cm⁻¹处为 Si—(CH₃)₂ 的伸缩振动峰。这与理论硅氧烷谱图峰相符合,说明反应得到的产物为硅氧烷。

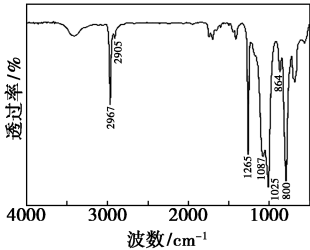


图 1 废旧硅橡胶酸降解产物的 FT-IR 谱图

对废旧硅氧烷酸降解产物进行 GC-MS 分析,结果见图 2。由图可知,对出峰化合物在 NIST 数据库中进行定性检索,产物主要成分为小分子环状硅氧烷。

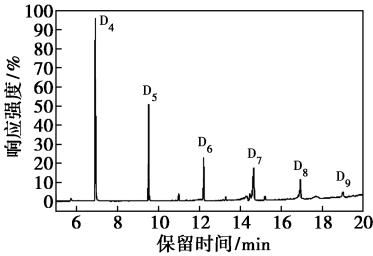


图 2 废旧硅氧烷酸降解产物的 GC-MS 谱图

通过归一化计算降解产物的含量,结果见表 8。由于环十硅氧烷(D₁₀)以后的产物沸点较高,气质难以检测,因此整个过程主要检测硅氧烷 D₄~D₉ 的主要含量。由表可知,D₄ 和 D₅ 收率相当,且相对于 D₆、D₇ 和 D₈ 环收率较高,说明在回流时间为 3h,对甲苯磺酸用量为 0.2g 的优水平下硅橡胶酸降解效

果比较好,小环收率高。

表 8 气相降解产物的相对含量

产物种类	D ₄	D ₅	D ₆	D ₇	D ₈	D ₉
相对含量/%	35.89	33.65	13.40	8.49	6.58	1.99

注:D₄ 为环四硅氧烷;D₅ 为环五硅氧烷;D₆ 为环六硅氧烷;D₇ 为环七硅氧烷;D₈ 为环八硅氧烷;D₉ 为环九硅氧烷。

3 结论

通过对废旧硅橡胶酸降解单因素及因子设计得到了最佳降解条件。在甲醇有机体系中,对甲苯磺酸用量:硅橡胶用量=1:12.5,反应温度 70℃,回流时间 3h,得到淡黄色油状产物,总回收率 30.16%。通过 FT-IR 和 GC-MS 对降解产物进行表征。结果表明,D₄ 和 D₅ 为主要产物,对于工业废旧硅橡胶的重复利用具有良好的前景。

参考文献

[1] 王珊珊,蒋可志,伍川.气质联用技术在有机硅化合物分析中的应用[J].杭州师范大学学报(自然科学版),2014,13(6): 579-585.

[2] Huang W,Ikeda Y,Oku A.Recovery of monomers and fillers from high-temperature-vulcanized silicone rubbers-combined effects of solvent,base and fillers[J].Polymer,2002,43(26): 7295-7300.

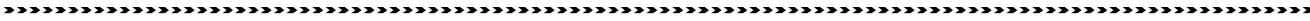
[3] 王一路.废硅橡胶的回收利用[J].弹性体,1996,16(2):63-66.

[4] 颜艳艳,蔡振云.废硅橡胶的回收[J].有机硅材料,2008,22 (2):96-99.

[5] 景治中,赵媛媛,许威亚,等.有机硅橡胶裂解产物气相色谱-质谱联用分析[J].分析测试学报,2000,19(3):312-331.

[6] Hurd D T.On the mechanism of the acid-catalyzed rearrangement of siloxane linkages in organopolysiloxanes[J].Journal of the American Chemical Society,1955,77(11):2998-3001.

收稿日期:2017-12-06



(上接第 253 页)

[5] Mythili C V, Retna A M, Gopalakrishnan S. Synthesis, mechanical, thermal and chemical properties of polyurethanes based on cardanol[J].Bulletin of Materials Science,2004,27 (3):235-241.

[6] Sathiyalekshmi K, Gopalakrishnan S.Evaluation of performance of polyurethanes based on hydroxy alkylated cardanol formaldehyde resins under aging conditions[J].Advances in Polymer Technology,2004,23(2):91-102.

[7] Mythili C V, Malar Retna A, Gopalakrishnan S.Physical, mechanical, and thermal properties of polyurethanes based on hydroxyalkylated cardanol-formaldehyde resins[J].Journal of Applied Polymer Science,2005,98(1):284-288.

[8] Suresh K I,Kishanprasad V S.Synthesis,structure,and properties of novel polyols from cardanol and developed polyurethanes[J].Industrial and Engineering Chemistry Research, 2005,44(13):4504-4512.

[9] Ionescu M,Petrović Z S,Wan X.Ethoxylated soybean polyols for polyurethanes[J].Journal of Polymers and the Environment,2007,15(4):237-243.

[10] 冯卫伟.柠檬酸腰果酚酯热固性树脂的合成[D].无锡:江南大学化学与材料工程学院,2015.

收稿日期:2017-01-05
修稿日期:2018-01-29