

# 废橡胶脱硫再生技术及新型再生剂研究进展

史金炜<sup>1</sup>, 张立群<sup>1,2</sup>, 江 宽<sup>1</sup>, 赵 为<sup>1</sup>, 任东云<sup>1</sup>, 葛佑勇<sup>1</sup>

(1. 北京化工大学 北京市新型高分子材料制备与加工重点实验室, 北京 100029)

(2. 北京化工大学 教育部纳米材料先进制备技术与应用科学重点实验室, 北京 100029)



张立群

**摘 要:** 废橡胶再生技术是世界橡胶工业一直以来的研究重点和难点, 有效再生废橡胶是节约资源、保护环境的必然要求。本文综述了典型的废橡胶物理、化学再生技术及原理, 系统阐述并评价了双螺杆挤出机再生法、利用超临界 CO<sub>2</sub> 再生法、微生物再生法、力化学再生法等几种新型并具有较好应用前景的再生方法, 并对废橡胶化学再生剂的最新研究进展进行了概述。废橡胶再生技术的核心是在获得较高线性化的同时, 最大程度的保护橡胶主链。同时, 发展一种高效、节能、环保的再生技术将是今后努力的方向。

**关键词:** 废橡胶; 再生; 再生技术; 再生剂

中图分类号: TQ335 文献标识码: A 文章编号: 1674-3962(2012)04-0047-08

## Progress in Reclaiming Technology and Novel Reclaiming Agent of Waste Rubber

SHI Jinwei<sup>1</sup>, ZHANG Liqun<sup>1,2</sup>, JIANG Kuan<sup>1</sup>, ZHAO Wei<sup>1</sup>, REN Dongyun<sup>1</sup>, GE Youyong<sup>1</sup>

(1. Key Laboratory of Beijing City for Preparation and Processing of Novel Polymer Materials, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

(2. Key Lab for Nanomaterials, Ministry of Education, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** Reclaiming of waste rubber has been an important and difficult point in world rubber industry, reclaiming the waste rubber effectively is essential for saving resources and protecting the environment. The typical reclaiming technologies and principles of the waste rubber are overviewed; furthermore, several novel reclaiming methods having promising applying prospect, such as method of using twin-screw extruder, method of using Supercritical Carbon Dioxide, method of microbial desulfurization and mechanochemical reclaiming method, are systematically discussed. And then, progresses in novel chemical reclaiming agent of waste rubber are also presented. The key of the reclaiming technology is to gain a high linear content while protecting the main-chain as strong as possible. As a result, to develop an effective, energy saving and environmental reclaiming method is the goal to work towards future.

**Key words:** waste rubber; reclaiming; reclaiming technology; reclaiming agent

## 1 前 言

橡胶材料因具有独一无二的高弹性, 被广泛应用于交通运输、航空航天、海洋装备、建筑行业、电子电器等领域, 被誉为具有战略地位的材料之一。

我国是橡胶第一消耗大国, 2010 年我国生胶耗量超过 600 万 t, 橡胶原材料的 GDP 约为 1 000 亿人民币, 橡胶制品加工业的 GDP 则接近 4 000 亿人民币。尽管如此, 我国橡胶进口量仍然很大, 天然橡胶自给率低于 25%, 而且其增产已经受到地域气候的严重制约; 合成

橡胶自给率约 60%, 由于其依赖于石油资源, 发展受到强烈限制。2010 年的橡胶价格可以用“疯涨”来描述, 以天然胶为例, 几乎上涨了 100%。而国民经济的支柱产业——轮胎行业的利润则下降严重。

另一方面, 我国是世界最大的废橡胶产生国。2009 年, 我国废旧轮胎产生量 1.93 亿条, 重量约达 670 万 t。而与其相应的再生橡胶产量约 220 万 t, 废橡胶粉产量约为 22 万 t, 至少有 30% 以上的废旧橡胶制品按照垃圾焚烧或填埋, 污染环境, 占用土地, 浪费资源。

虽然我国废旧轮胎综合利用工作取得了一定成效, 但与当前社会经济发展要求不相适应, 带来的资源和环境问题日益突出。因此, 加快推进废旧轮胎综合利用, 降低橡胶资源对外依存度, 防治环境污染, 提升废轮胎

收稿日期: 2011-03-15

作者简介: 史金炜, 男, 1987 年生, 博士

通信作者: 张立群, 男, 1969 年生, 教授, 博士生导师

综合利用水平,已十分紧迫。

目前,对于废橡胶的再利用主要有<sup>[1]</sup>轮胎翻新、生产胶粉、生产再生胶、热裂解、热能利用。其中,我国主要以生产再生胶为主,再生胶作为继天然橡胶、合成橡胶后的第 3 橡胶资源,高品质再生胶的生产有利于解决我国橡胶资源匮乏等问题。

橡胶再生就是利用物理,化学或者生物等方法,打开三维交联网络,形成准线性化的可加工的再生胶的过程<sup>[2]</sup>。作为再生工艺,主要分为:物理再生、化学再生和生物再生。物理再生是利用外加能量,如微波、超声波、远红外射线等,使交联橡胶的三维网络破碎形成具有流动性的再生胶。化学再生是利用化学助剂,如有机二硫化物、硫醇、碱金属等,在一定温度下,借助机械力定向催化裂解橡胶交联键,并使断裂点稳定,达到再生目的。生物再生是硫化胶的硫交联键在微生物的作用下发生断裂或者脱硫,使废橡胶得以重新具有可加工性。

## 2 典型橡胶再生方法

### 2.1 物理再生方法

#### 2.1.1 微波再生法

微波再生法是将废硫化胶粉输送到用玻璃或陶瓷制作的管道中,通过控制微波电磁能量,迅速升温至 260~350℃,以此选择性打断 S-S 键、C-S 键,而保留主链 C-C 键不被破坏以达到再生目的<sup>[3-4]</sup>。但达到理想温度的前提条件是废橡胶必须具有极性,而无论是极性还是非极性橡胶,其硫化胶都具有极性,且由于炭黑离域  $\pi$  体系的作用,填充炭黑的硫化胶在微波场中更易极化,生热快。915~2 450 MHz 及 0.324~1.404 MJ·Kg 的能量在 5 min 内足以裂解交联键而不破坏分子主链。据报道,利用微波再生法生产再生胶的性能优于其他再生方法,且 EPDM 和 IIR 尤为适用于此种方法<sup>[5-6]</sup>。

赵树高等<sup>[7-8]</sup>分别以填充炭黑和白炭黑的非极性硫化胶为例,考察了加热方式、炭黑品种以及物料形态对脱硫条件的要求及相应的脱硫效果,并指出废旧橡胶内所含助剂的性质、用量以及物料形态和尺寸等的影响,导致微波脱硫过程难以控制,目前工业化效果并不理想。张萍等<sup>[9]</sup>考察了微波脱硫橡胶的再硫化历程。并根据硫化仪和差热扫描量热法(DSC)测定结果分析了其再硫化机理。连永祥<sup>[10]</sup>等对不同胶种、不同交联程度的废硫化胶在微波辐射下的再生过程进行了实验研究,发现在频率为 915 MHz 的微波场中,粒径约为 3~5 mm 的废橡胶辐射约 5 min,即可充分破坏硫磺交联网络,从而获得性能十分接近原胶的再生胶,见表 1。

表 1 不同方法合成的再生橡胶质量对比

Table 1 Comparison of qualities of reclaimed rubber using different methods

Reclaiming methods	Oil method	Oil and water method	Dynamic method
Moisture/%	1.2	1.2	1.2
Ash content/%	7.5	8	8
Acetone extract/%	20	22	22
Tensile/MPa	5.0	6.0	9.5
Elongation at break/%	320	360	395

笔者认为微波具有很强的穿透力,通过对引起极性官能团的强烈振荡而发热和集中能量,对于化学键的选择性应该较好。但鉴于橡胶材料是热的不良导体,内部热点高温可能会引起橡胶的过度降解,致使再生胶性能下降。因此,利用微波脱硫废橡胶仍需要进一步的研究。

#### 2.1.2 超声波再生法

通过建立超声波发射场引起高频伸缩振动以产生高能来选择性断裂 C-S 键和 S-S 键,以达到再生目的。1973 年, Pelofsky<sup>[10]</sup>是最早将超声波用于橡胶再生利用,他发明了利用超声波来促使橡胶在有机溶剂中降解的装置。

美国 Akron 大学的 Isayev 及其同事<sup>[12-18]</sup>在这方面做了大量工作。他们制作了一台可以施加超声能量的挤出机,该挤出机可以加热或冷却,并装有压力和温度测试元件,利用该设备对废胶粉进行脱硫再生。在对 SBR<sup>[19]</sup>进行再生实验时发现(表 2),超声波脱硫过程中过低的溶胶分子量( $(2\sim4)\times 10^3$ )是因为除了破坏 C-S 和 S-S 键外,也导致了大分子链 C-C 键的断裂;并指出交联密度小于 0.06 kmol/m<sup>3</sup> 时为脱硫过度,大于 0.10 kmol/m<sup>3</sup> 时为脱硫不充分。

超声波的穿透性也很强。但是由于橡胶材料的粘弹性特征,一部分声波会透过,一部分声波会耗散于大分子间因受激发振动而产生的内摩擦,剩余的部分才用于化学键的断裂。因此,如何更高效地利用超声能量,并提高超声波脱硫的选择性,还需进一步重点研究。目前尚未见超声脱硫装备的商业化报导。

表 2 超声波再生废橡胶结果表征

Table 2 Results of reclaiming waste rubber by using ultrasonic wave method

Tensile Strength /MPa	Elongation at break/%	Sol content/%	Mn of sol content/ $10^3$	Crosslink Density/kmol·m <sup>3</sup>
1.5~10.5	130~250	36	2~4	0.06

#### 2.1.3 远红外脱硫<sup>[20-21]</sup>

远红外脱硫是利用橡胶对远红外光波的吸收、反射和由此产生的热效应对废橡胶进行脱硫再生。远红外高

温连续脱硫是以远红外为供热手段,结合连续化的流水生产形式。整个过程大致包括以下各步:①胶粉与再生剂、软化剂等搅拌、混合均匀;②用供料传送带将已混和物料送入脱硫区;③物料在脱硫区边行进,边在远红外和螺杆的共同作用下加热,在240~250℃高温下完成脱硫;④脱硫完成后通过冷却螺杆散热、降温;⑤转移到后工序,进行滤胶、精炼,一直到出片、迭合、包装为止。

沧州市华兴橡塑制品公司采用远红外高温连续脱硫技术生产了丁腈再生胶,其所生产丁腈再生胶以100目以上的精细胶粉为原料,添加运用纳米技术的,专用复合型脱硫剂、软化剂加工而成。生产的丁腈再生胶光滑细腻、无杂质,拉伸强度可控制在7~16 MPa,耐老化程度与原胶相似。

鉴于橡胶的吸收光谱和远红外波的波长较为接近,因而远红外转化为热能的效率高。所以,与传统蒸汽脱硫相比,利用远红外脱硫的节能效果显著。

利用远红外脱硫技术,能使橡胶内外层同时升温,故不存在温差和热滞后,有操作方便、节能明显、无污染等优点。

## 2.2 化学再生方法

所谓化学再生法是指在一定温度下,通过化学助剂与S-S键、C-S键反应,而尽可能的保留C-C键,破坏硫化胶三维网络结构,达到再生目的。常用的方法有油法、水油法和高温高压动态脱硫法等,其产品质量对比见表1<sup>[22]</sup>。化学再生方法的关键在于化学脱硫助剂的选择,脱硫助剂如何从外向胶粒内部渗透。传统的方法借助水蒸汽、油等介质,通过边反应边渗透的原理,实现了交联键的解离。这种方法脱硫效果好,成本低,因此在工业界广泛采用。目前,高温动态脱硫法制备的再生橡胶展示出了最好的拉伸强度和伸长率。

**油法工艺** 油法又称盘法,是由日本村冈信一在20世纪40年代发明的一种再生胶生产方法。是将拌好再生剂的胶料装入铁盘中,然后将铁盘放到装有滑轮的铁架上,推入卧式脱硫罐中进行加热,脱硫温度一般控制在158~170℃,压力为0.5~0.7 MPa,时间一般在10小时左右。由于油法是在静态中脱硫,胶料脱硫不均匀,且温度、压力都达不到再生橡胶胶硫的条件,质量差,此种工艺已被淘汰。

**水油法生产工艺** 前苏联于1942年发明了水油法,又称中性法。水油法脱硫阶段是在立式带搅拌的脱硫罐中进行,罐由通入夹套的蒸汽加热。温度控制在180~190℃,胶粉与水的比例为1:2,脱硫时间约4 h后泄压排料。用水油法生产再生胶质量优于油法,但由于此种

工艺产生大量废水,严重污染环境。此种工艺已被淘汰。

**动态脱硫工艺** 动态脱硫罐法是国外20世纪70年代,国内20世纪90年代出现的一种新工艺,其特征可以看作油法和水油法综合改良,它取水油法之长,弃二者之短,又和水油法有相似之处,实质就是对油法工艺从根本上做了改良,它的工作温度和压力高于油法、水油法,又在动态中脱硫。因此,废橡胶脱硫效果优于水油法,更优于油法,是我国目前应用最广的一种科学方法。

动态脱硫罐法呈卧式状态,罐内设有搅拌装置,罐有两种,一种罐体不动,上有加料口,下有出料口;一种只有一个口,罐体可旋转。加热体系可分为三种:一种采用高压蒸汽;二种采用导热油加热;第三种采用电加热。工作压力2.2 MPa,工作温度217℃,脱硫时间3小时左右。动态脱硫法具有温度高、升温快,物料搅拌均匀,产品质量达水油法水平,比水油法投资省,无废水污染,是近年来普遍采用的方法。

为了解决高温动态脱硫法在脱硫胶粒从罐中泄出时严重的烟气污染,同时提高生产效率,最近,人们又将罐改为连续管道,用双螺旋推进的方式实施连续脱硫反应和降温。但由于这种方法胶粒表面的热氧降解严重,因此再生胶质量受到一定的影响,需要进行更科学的改造。

## 3 废橡胶再生方法最新进展

### 3.1 双螺杆挤出机连续脱硫技术

挤出法再生技术是利用螺杆挤出机的剪切挤压作用,使拌入再生剂的废旧胶粉在热、剪切、压力、脱硫剂的综合作用下,于短时间内使废旧胶粉获得较高塑性的一种机械方法。国内对于双螺杆挤出机再生法的研究尚处于起步阶段,而国外,特别是日本对于此项技术的研究较早也较为深入。Tang Ying<sup>[23]</sup>, Mouri<sup>[24]</sup>, Matsushita<sup>[25-26]</sup>, Izumoto<sup>[27]</sup>等人已经获得了多篇美国专利,掌握了利用双螺杆挤出机生产高品质再生胶的工艺核心。

Matsushita<sup>[25]</sup>等采用双螺杆挤出机引入某种除气载体带走分解产物(如图1),达到净化排气作用,再生胶外观好、气味小。Mouri<sup>[24]</sup>等用双螺杆挤出机对EPDM进行再生,再生段的最佳温度在200~270℃时,得到的脱硫EPDM外表均匀,溶胶分数最高,再生胶交联密度下降82%;Izumoto<sup>[27]</sup>等通过加入螺纹元件从而改进螺杆结构生产再生胶的方法,解决了其他一些方法成本高、产品性能低和生产能力不足的问题。

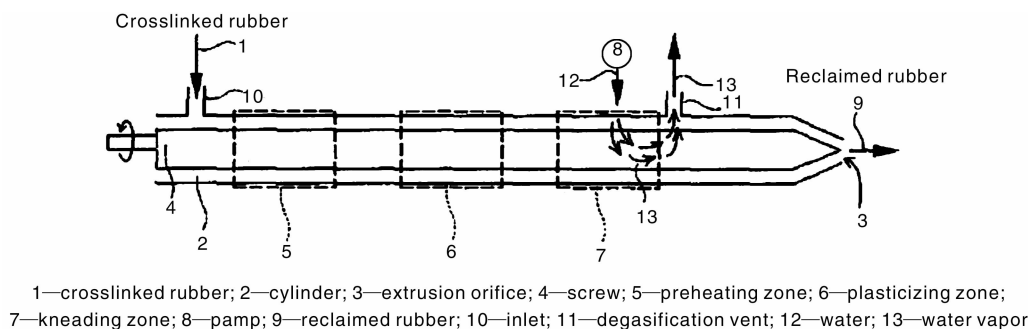


图 1 水-除气载体法双螺杆挤出机结构图

Fig. 1 Structure of twin-screw extruder by using degasification

在国内,连永祥、刘维义<sup>[28]</sup>等在 20 世纪 90 年代,采用单螺杆挤出机尝试了再生胶的生产,叙述了挤出法生产工艺特点、脱硫挤出机的再生机理和主要参数及结构特点。双螺杆挤出机脱硫的有利之处是连续、密闭、方便排除和采集小分子,同时传热好,时间短,胶粉氧化程度低。缺点是限于螺杆的长径比,脱硫程度可能不够高。张立群<sup>[32]</sup>等采用物理化学联动和双螺杆联动相结合的方法(工艺流程如图 2),利用双螺杆挤出机附以适当的脱硫再生剂使废旧硫化橡胶快速再生,以取代传统高温高压动态脱硫罐。江苏工业学院的陶国良等<sup>[30-31]</sup>利用自行研制组装的剪切型双螺杆挤出机对废旧轮胎胶粉进行连续机械剪切脱硫,考察了螺杆转速和加工温度对胶粉脱硫效果及再生胶力学性能的影响,发现将螺杆转速控制在 50~120 r/min、反应温度控制在 190/180/170~210/190/200 °C 时脱硫效果最佳,此时再生胶的拉伸强度达到 12.4 MPa,扯断伸长率为 452%。

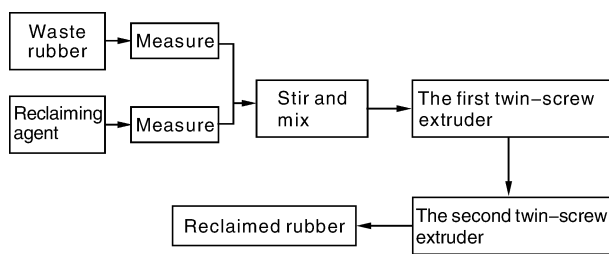


图 2 双螺杆挤出机连续脱硫工艺流程图

Fig. 2 Technique procedure of continuous reclaiming method by using two-screw extruder

利用双螺杆挤出机再生废橡胶,有效地解决了废气污染问题,且生产连续高效,机械化程度高,再生效果好,具有广阔的工业化应用前景。

### 3.2 超临界 CO<sub>2</sub> 再生技术

超临界 CO<sub>2</sub> 再生技术是利用超临界流体优异的溶解能力和传质能力,在一定的温度和压力下溶胀硫化橡胶

同时使脱硫剂渗透并均匀分散在交联网络之间;分散在交联网络之间的脱硫剂参与脱硫反应使废橡胶再生。

M. Kojima 及其同事尝试利用超临界 CO<sub>2</sub> 脱硫异成橡胶 IR 和 NR,发现硫醇/胺的混合物是其有效脱硫剂,在超临界 CO<sub>2</sub> 中脱硫效果更加明显<sup>[32]</sup>;天然胶在超临界 CO<sub>2</sub> 中可以得以充分降解,降解后分子量为  $3 \times 10^4$ ,降解过程中,主要产生交联键断裂,伴随少量主链断裂<sup>[33]</sup>。但是,由于他们使用的反应釜体积比较小,所得再生胶的量难以进行系统的性能研究。

葛佑勇、张立群<sup>[34-35]</sup>等自行设计相对大型的高温高压反应釜,利用超临界 CO<sub>2</sub> 再生方法,探索了硫化天然橡胶最佳脱硫再生工艺,细致地研究了再生效果及其再硫化胶力学性能。随后,江宽,张立群<sup>[36-37]</sup>等人对硫磺硫化的 IIR 进行了系统的脱硫再生研究。研究发现,IIR 同样能够被充分脱硫再生,其溶胶含量高达 98%。同时,他们还对脱硫机理以及再生胶的力学性能进行了系统的研究。

利用超临界 CO<sub>2</sub> 再生法生产再生胶具有溶胶含量高,门尼粘度低等优点,可用于高附加值硫化橡胶的再生。

### 3.3 微生物再生技术

近年来,一些国外学者提出利用微生物代谢过程中对化合硫转换的机理再生废橡胶。这种方法是将废橡胶粉碎到一定细度后,放入含有微生物的溶液中,使其在空气进行生化反应,在微生物的作用下,橡胶粒子表面的硫键断裂,呈现再生胶性能,表层厚度约几微米,但胶粒内部仍是交联橡胶状态<sup>[38]</sup>。

Fluermans<sup>[39]</sup>等人利用某些喜温性微生物在 65 °C 时对硫化胶粉进行处理,使硫化胶的化学键有选择性地断裂,并将硫从胶粉颗粒表面逐渐去除,得到表面交联网络疏松的胶粒。胶粉经微生物处理后在原胶中的应用量增大,微生物再生橡胶胶粉颗粒尺寸要求不苛刻。Lions<sup>[40]</sup>等人利用细菌从废橡胶中分离元素硫和硫酸,

这个技术的意义在于可以利用简单的方式同时获得再生胶和硫黄。

Gunhild Straube<sup>[38]</sup>等研制了一种生物再生用设备。将橡胶粒子放在一个旋转的开口圆筒内,浸于硫杆菌的悬浮液中,用氢氧化钠控制溶液的PH值,保持适合硫杆菌生长的环境,对硫化橡胶再生。氧化亚铁硫杆菌和氧化硫杆菌的最佳PH值是1.5~2.5,产硫硫杆菌的最佳PH值是5.5~7。在再生过程中,氧化产物如单质硫和硫酸进入悬浮液中,可以分离再利用,氧化锌及其他金属化物都可以被收集利用,炭黑、沥青、硬脂酸等成分仍然留在再生胶中。

在国内,赵素合及其同事<sup>[41~42]</sup>在国家自然科学基金的支持下对微生物脱硫做了一系列细致的工作,对氧化亚铁硫杆菌<sup>[43]</sup>、排硫硫杆菌<sup>[44]</sup>、酵母菌<sup>[45]</sup>脱硫再生硫化天然胶、丁苯胶的培养条件、再生效果进行了详细探讨,并取得了不错的脱硫效果。

微生物再生法存在的一个障碍在于某些橡胶添加剂对微生物有毒性,导致微生物短时间内死亡,无法有效脱硫。因此,培养具有抗毒性的细菌或对废橡胶预处理消除毒性是此方法研究的重点。另一方面,微生物向胶半分内部运动渗透和扩散周期长,或许可从制备表层脱硫改性的胶粉入手。

### 3.4 力化学再生技术

力化学是指通过机械应力诱发化学反应和材料结构变化,产生的活性自由基与存在基体内的化学再生剂反应达到再生目的。其机械应力必须达到或超过S-S键、C-S键的键能以产生自由基,目前通过力化学再生原理发展起来的再生脱硫技术受到国内外学者的广泛关注。

Jana和Das<sup>[46~47]</sup>利用力化学再生原理,将废旧橡胶于110℃下在双辊开炼机上开炼10 min,然后加入脱硫剂二苯基二硫和操作油达到再生效果,再生产品有较好的加工性能和力学性能;并通过对比是否加入再生剂发现,加入再生剂后脱硫效果明显好于未加再生剂,通过控制脱硫条件再生胶性能可达原胶的87%。

徐禧、王琪<sup>[48~49]</sup>自行设计了一种力化学反应器,在加工高分子材料的过程中,能够提供强大的挤压、剪切作用,使材料受到垂直、环向、剪切等多种应力作用而破碎,产生较现有加工设备更有效的粉碎和力化学反应。随后,张新星、卢灿辉等<sup>[50]</sup>实现了对废旧轮胎橡胶的常温力化学脱硫。实验结果表明:胶粉的交联密度和凝胶含量随碾磨次数增加显著降低,通过碾磨,再硫化橡胶的力学性能得到显著提高。碾磨40次后,拉伸强度由碾磨前2.3 MPa提高到10.9 MPa;断裂伸长率由碾磨前的69.6%提高到290.0%。

关于力化学再生废橡胶的前期工作表明,固相力化

学剪切脱硫及其相关技术是一种很好的脱硫再生技术,而且随着各种新型脱硫再生剂的研发,必定会对力化学再生废橡胶起到极大的促进作用。

## 4 新型脱硫再生剂的研究进展

无论是化学再生法还是力化学再生,其中化学再生剂的选择尤为重要。自1910年以来,人们对废橡胶再生剂的选择进行了大量而有意义的工作。

### 4.1 有机二硫化物和硫醇

二硫化物和硫醇类再生剂主要包括二苯基二硫、二苄基二硫、二戊基二硫、丁硫醇、硫酚、苯硫酚、二甲苯硫醇等,我国主要采用芳烃类二硫化物。此类再生剂的特点在于均含有活性硫,在热或机械作用下产生硫自由基S·与交联键发生反应断链,但同时也增大了断裂C-C键的可能。虽然此类再生剂有不错的脱硫效果,但存在环境污染问题,近年来应用逐渐缩小。

### 4.2 “化学探针”再生剂

所谓“化学探针”再生剂是指能够精确选择性断裂单硫键、双硫键或多硫键的化合物。Schnecko<sup>[51]</sup>总结了前人关于所研究的关于此类再生剂的种类及断键类型,见表3。

表3

Table 3 Properties of different chemical probes

Name of the chemical probes	Attacking position of the crosslink bonds
Triphenylphosphine	Polysulfide links into monosulfide and to a lesser extent disulfide links
Sodium di-n-butyl phosphate	Di and polysulfide crosslinks
Propane-thiol/piperidine	Polysulfide crosslinks
Hexane-1-thio	Both polysulfide and disulfide linkages
Dithiothreitol	Disulfide bonds into two thiol groups
Lithium aluminium hydride	Disulfide and polysulfide bonds
Phenyl lithium in benzene	Polysulfide and disulfide bonds
Methyl iodide	Monosulfide linkages

### 4.3 相转移催化剂

相转移催化剂<sup>[52]</sup>(如十二烷基二甲基苄基氯化铵溶液)是通过对硫化胶的硫交联键进行催化脱硫并在两相介质间实现硫相转移的脱硫方法。这种脱硫方法主要使占交联键总数66%~75%的多硫交联键断裂。

### 4.4 De-link 再生剂

近几年市场上出现的De-link再生剂是马来西亚科学家Sekhar和俄罗斯科学家Kormer共同研究发明的一种再生胶新技术<sup>[53]</sup>。其基本原理是采用一种化学剂(De-link)使其与S-S键反应,而不破坏C-C键,使硫化网络断裂。De-link再生剂只适用于硫黄硫化橡胶。其核心De-link再生剂是市售各种促进剂的混合调配物,是促进剂M,ZDMC,硬脂酸,氧化锌和硫磺分散在二

元醇中构成的混合物。De-link 使用的程序是将 2~6 份的 De-link 再生剂和 100 份 40 目废胶粉于双辊开炼机上实现脱硫再生, 因此这种在强机械剪切作用及氧气存在的条件下, 使主链与交联键无选择性得同时断裂, 导致力学性能的下降。

#### 4.5 RRM 再生剂

传统的绝大多数再生剂, 如二硫化物、硫醇等都具有难闻的气味和毒性。印度的 De 和 Adhikari 等人<sup>[54-56]</sup>开发了一种植物产品作为再生剂的技术, 即利用可再生资源(Renewable Resource Material, RRM)作为再生剂。RRM 再生剂的主要成分<sup>[55]</sup>是 DADS(Diallyl Disulfide), 其他成分由二硫化物、环状一硫化物、多硫化物及硫醇组成, 其脱硫效果与 De-link 再生剂相当。

刘安华<sup>[58]</sup>等从大蒜<sup>[59]</sup>、桔子皮<sup>[60]</sup>等植物产品中提取了一种植物再生剂用于废橡胶的再生, 也获得了较好的效果。该植物再生剂含有二烯丙基二硫化物和单宁酸。据称, 用该法生产的再生胶的力学性能可恢复到原胶的 50%~70%。天然植物再生剂 RRM 利用了可再生资源, 具备了可持续发展的条件, 对黑色污染的处理以及橡胶资源的回收利用具有长远意义。

#### 4.6 多功能再生剂

据报道, 一些硫化剂、促进剂、塑解剂、防老剂都可作为硫化胶活化剂使用, 并可改善胶料的性能。

Debapriya 等<sup>[61-62]</sup>采用硫化促进剂 TMTD 作为一种硫化胶脱硫再生活化剂使用, 并可改善胶料的性能。作为一种新型再生剂脱硫轮胎废胶粉, TMTD 在废橡胶再生过程中起到脱硫作用, 在再生胶再硫化过程中起到硫化促进剂的作用。利用 TMTD 脱硫得到了较低凝胶含量和门尼粘度的再生胶, 再硫化过程中无须加入硫化促进剂即可有较好的再硫化性能。

陈志强等<sup>[63]</sup>考察了防老剂 264 作为橡胶再生剂的再生效果。结果表明, 以防老剂 264 可以有效阻止游离基的再结合, 限制氧化作用对橡胶主链的损害, 同时可降低胶料粘度, 增加流动性, 在加入少量再生剂后即可获得较满意的物理性能。

## 5 结 语

中国是世界上最大的橡胶消费国, 也是世界上最大的橡胶进口国, 75% 以上的天然橡胶和 40% 以上的合成橡胶依赖进口, 中国的国情决定了再生胶产业存在和发展的价值。因此, 大力发展橡胶再生产业, 将其作为天然胶和合成胶的代用品, 对于我国的可持续发展战略具有极其重要的意义。

理论上讲, 理想的橡胶再生是尽可能保护主链大分

子使其不降解, 尽可能断裂更多的交联键提高溶胶含量, 但后者不能以过度牺牲前者为代价。此外, 脱硫工艺尽可能地环保、节能也是关键。

目前我国仍然以高温高压动态脱硫法生产再生胶为主, 为保护主链而残留了更多的交联键, 因此存在着凝胶含量高, 门尼黏度高, 应用再生胶的挤出型制品表面不光滑, 性能不够好, 污染大、耗能高、机械化程度低等缺点。因此, 寻求节能、环保、连续、高效的新型废橡胶再生技术, 仍将是今后废橡胶再生领域的努力方向。

## 参考文献 References

- [1] Yu Qingxi(于清溪). 世界废旧轮胎的回收与再利用[J]. *World Rubber Industry*(世界橡胶工业), 2010, 37(2/3): 49-54.
- [2] Adhikari B, De D, Maiti S. Reclamation and Recycling of Waste Rubber[J]. *Progress in Polymer Science*, 2000, 25(7): 909-948.
- [3] Tyler K A, Cerny G L. *Method of Reducing Pollution in Microwave Devulcanization Process*; US, 4459450[P]. 1984.
- [4] Novotny DS, Marsh RL, Masters FC, et al. *Microwave Devulcanization of Rubber*; US4104205[P]. 1978.
- [5] Fix SR. Microwave Devulcanization of Rubber. [J] *Elastomerics*, 1980, 112(6): 38-40.
- [6] Fix SR. Microwave Devulcanization of Rubber. [J] *Proceedings of the International Institute of Synthetic Rubber Producers*, 1980.
- [7] Zhao Shugao(赵树高), Zhang Ping(张 萍), Chang Yonghua(常永花). 非极性硫化橡胶微波脱硫的研究[J]. *Rubber Industry*(橡胶工业), 1996, 46(5): 292.
- [8] Zhai Junxue(翟俊学), Zhang Ping(张 萍), Zhao Shugao(赵树高). 硫化橡胶微波脱硫机理的再讨论[J]. *Special Purpose Rubber Products*(特种橡胶制品), 2004, 25(6): 35.
- [9] Zhang Ping(张 萍), Zhao Shugao(赵树高), Cui Li(崔莉). 微波脱硫橡胶的再硫化[J]. *Rubber Industry*(橡胶工业), 2001, 48(8): 458.
- [10] Luo peng(罗 鹏), Lian Yongxiang(连永祥). 废橡胶微波再生法的实验研究[J]. *Rubber Industry*(橡胶工业), 1996, 43(12): 733-735.
- [11] Okuda M, Hatano Y. *Method of Desulfurizing Rubber by Ultrasonic Wave*; Japan, 62121741[P]. 1987.
- [12] Levin V Y, Kim S H, Isayev A I, et al. Ultrasound Devulcanization of Sulfur Vulcanized SBR: Crosslink Density and Molecular Mobility[J]. *Rubber Chem Technol*, 1996, 69: 104-114.
- [13] Isayev A I, Chen J, Tukachinsky A. Novel Ultrasonic Technology for Devulcanization of Waste Rubber[J]. *Rubber Chem Technol*, 1995, 48: 550-559.
- [14] Yashin V V, Isayev A I. A Model for Rubber Degradation under Ultrasonic Treatment: Acoustic Cavitation in Viscoelastic Solid

- [J]. *Rubber Chem Technol*, 1999, 72: 741–757.
- [15] Isayev A I, Yushnov S P, Chen J. Ultrasonic Devulcanization of Rubber Vulcanizates I: Process Model[J]. *J Appl Polym Sci*, 1996, 59: 803–813.
- [16] Isayev A I, Yushnov S P, Chen J. Ultrasonic Devulcanization of Rubber Vulcanizates II: Simulation and Experiments[J]. *J Appl Polym Sci*, 1996, 59: 815–824.
- [17] Johnston S T, Massey J, Meerwall E V, et al. Ultrasonic Devulcanization of SBR: Molecular Mobility of Gel and Sol[J]. *Rubber Chem Technol*, 1997, 70: 183–193.
- [18] Tukachinsky A, Schworm D, Isayev A I. Devulcanization of Waste Tire Rubber by Powerful Ultrasound[J]. *Rubber Chem Technol*, 1996, 69: 92–103.
- [19] Hong C K, Isayev A I. Ultrasonic Devulcanization of Unfilled SBR under Static and Continuous Conditions[J]. *Rubber Chem Technol*, 2002, 75: 133–142.
- [20] Zhao Guangxian(赵光贤). 红外和远红外在橡胶工业中的应用[J]. *Special Purpose Rubber Products* (特种橡胶制品), 2004, 25(2): 41–43.
- [21] Xu Peifu(徐培福). 节能型远红外脱硫工艺简述[J]. *China Rubber*(中国橡胶), 2006, 22(17): 40.
- [22] Dong Chengchun(董诚春). *Recycling and Engineering of Waste Rubber*(废轮胎回收利用加工)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2008.
- [23] Ying Tang, Jacksonville. *Recycled Rubber Processing And Performance Enhancement*: US 0203197 A1[P]. 2005.
- [24] Makoto Mouri, Arimitsu Usciki, Tsusi Murase. *Method of Manufacturing Devulcanized Rubber Using High Temperature and Shearing Pressure*: US, 6133413[P]. 2000.
- [25] Mitsumasa Matsushita, Makoto Mouri, Hirotaka Okamoto. *Method of Reclaiming Crosslinked Rubber*: US, 6632918B1[P]. 2003.
- [26] Mitsumasa Matsushita, Makoto Mouri. *Method of Reclaiming Crosslinked Rubber and Molded Article of Reclaimed Rubber*: US, 677453B1[P]. 2004.
- [27] Ryuji Izumoto, Nobumitsu Ohshima. *Reclaimed Rubber and Process For Reclaiming Vulcanized Rubber*: US, 6335377B1[P]. 2002.
- [28] Liu Weiyi(刘维义), Lian Yongxiang(连永祥), 挤出法生产再生胶工艺研究[J]. *Journal of Shenyang Institute of Chemical Technology*(沈阳化工学院学报), 1991, 5(4): 305–312.
- [29] Zhang Liqun(张立群), Ge Youyong(葛佑勇), Wang Shijun(王士军). *A Method of Reclaiming Cured Rubber Using Twin-Screw Extruder* (一种采用双螺杆挤出机脱硫再生硫化橡胶的方法): CN, 101508795A[P], 2009.
- [30] Zhang Kaijun(张凯钧), Wang Rui(王睿), Liu Chunlin(刘春林), et al. 连续机械剪切对废旧轮胎胶粉脱硫效果的影响[J]. *Synthetic Rubber Industry*(合成橡胶工业), 2010, 33(3): 171–175.
- [31] Wang Rui(王睿), Miu Guobing(缪国兵), Wu Dun(吴盾), et al. 用双螺杆挤出机脱硫制备再生胶的工艺及性能[J]. *Synthetic Rubber Industry*(合成橡胶工业), 2010, 33(4): 313–316.
- [32] Kojima M, Ogawa K. Devulcanization of Sulfur-Cured Isoprene Rubber in Supercritical CO<sub>2</sub>[J]. *Rubber Chem Technol*, 2003, 76(4): 957–968.
- [33] Kojima M, Masatoshi T. Chemical Recycling of Sulfur-Cured NR Using Supercritical CO<sub>2</sub>[J]. *Green Chemistry*, 2004(6): 84–89.
- [34] Zhang Liqun(张立群), Ge Youyong(葛佑勇). *A Method of Desulfurizing and Reclaiming Cured Rubber*(一种硫化橡胶脱硫解聚再生的方法): CN, 200910079775[P]. 2009–08–12.
- [35] Ge Youyong, Jiang Kuan, Li Xiaolin, et al. Devulcanization of Sulfur-Cured Natural Rubber by Utilizing Supercritical Carbon Dioxide on Relatively Large Scale[J]. *Plastics, Rubber and Composites*, To be Published.
- [36] Jiang Kuan, Shi Jinwei, Ge Youyong, et al. Complete Decrosslinking of Sulfur-Cured Butyl Rubber by Using Supercritical Carbon Dioxide[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, To be Published.
- [37] Jiang Kuan(江宽), Shi Jinwei(史金炜), Zhao Wei(赵为), et al. 利用超临界 CO<sub>2</sub> 流体脱硫再生丁基橡胶[J]. *synthetic rubber industry*(合成橡胶工业), To be Published.
- [38] Straube G, Straube E, Neumann W, et al. *Method for Reprocessing scrap rubber*: US, 5275948[P]. 1994.
- [39] Fliermans C B. *Microbial Processing of Used Rubber*: US, 6479558B1[P]. 2002.
- [40] Lions A, Steinbuchel A. Microbial Degradation of Natural and Synthetic Rubber by Novel Bacteria Belonging to the Genus *Gordona*[J]. *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, 1998, 51(7): 496.
- [41] Zhao Suhe(赵素合). *A Microbial Desulfurized Method for Waste Rubber*(一种废旧橡胶的生物脱硫方法): CN, 10289549A[P]. 2008.
- [42] Zhao Suhe(赵素合). *A Method of Reclaiming Waste Rubber Using Microbial Desulfurization*(一种利用微生物再生废橡胶的方法): CN, 100762894[P]. 2009.
- [43] Jiang Guangming, Zhao Suhe. Microbial Desulfurization of SBR Ground Rubber by *Sphingomonas* sp. and Its Utilization as Filler in NR Compounds[J]. *Polymers Advanced Tech*, 2010(12): 27–31.
- [44] Jiang Guangming, Zhao Suhe. Microbial Desulfurization for NR Ground Rubber by *Thiobacillus ferrooxidans*[J]. *J Appl Polym Sci*, 2010: 2768–2774.
- [45] Tan Liusha(覃柳莎), Zhao Suhe(赵素合). 天然橡胶硫化胶粉的微生物脱硫初探[J]. *Synthetic Rubber Industry*(合成橡胶工业), 2008, 31(1): 36–45.

- [46] Jana G K, Das C K. Devulcanization of Natural Rubber Vulcanizates by Mechanochemical Process[J]. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 2005, 44(8-9): 14-12.
- [47] Jana G K, Das C K. Devulcanization of Automobile Scrap Tyres by a Mechanochemical Process[J]. *Progress in Rubber, Plastics and Recycling Technology*, 2005, 21(4): 319-331.
- [48] Xu Xi(徐 禧), Wang Qi(王 琪). *A Mechanochemical Reactional Equipment*(力化学反应器): CN, 95111358.9[P]. 1996-09-11.
- [49] Xu X, Wang Q, Kong X A, et al. Pan Mill Type Equipment Designed for Polymer Stress Reactions: Theoretical Analysis of Structure and Milling Process of Equipment[J]. *Plast Rub Compos Proc Appl*, 1996, 25: 152-158.
- [50] Zhang X X, Lu C H, Liang M. Devulcanisation of Natural Rubber Vulcanisate through Solid State Mechanochemical Milling at Ambient Temperature[J]. *Plastics, Rubber and Composites*, 2007, 36(7/8): 370-376.
- [51] Schnecko H. Rubber Recycling[J]. *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, 1994, 47(3): 885.
- [52] Nicholas P P. The Scission of Polysulfidic Cross Links in Scrap Rubber Particles through Phase Transfer Catalyst[J]. *Rubber Chem Technol*, 1981, 55: 499-515.
- [53] Sekhar B C, Subramaniam A. Improvements in and Relating to the Reclaiming of Natural and Synthetic Rubbers; EP, 0690091[P]. 1995-09-15.
- [54] De D, Adhikari B, Maiti S. Reclaiming of Rubber by a Renewable Resource Material Part 1. Reclaiming of Natural Rubber Vulcanizates[J]. *J Polym Mater*, 1997, 14(4): 333-342.
- [55] De D, Maiti S, Adhikari B. Reclaiming of Rubber by a Renewable Resource Material (RRM). II. Comparative Evaluation of Reclaiming Process of NR Vulcanizate by RRM and Diallyl Disulfide[J]. *J Appl Polym Sc*, 1999, 73(14): 2 951-2 958.
- [56] De D, Maiti S, Adhikari B. Reclaiming of Rubber by a Renewable Resource Material: Assessment of Vulcanized SBR Reclaiming process[J]. *Kautschuk und Gummi, Kunststoffe*, 2000, 53(6): 346-351.
- [57] Block E, Iyer R, Grisoni S, et al. Lipoygenase Inhibitors from the Essential oil of Garlic. Markovnikov Addition of the Allyldithio Radical to Olefins[J]. *J Am Chem Soc*. 1988, 23: 7 813-7 827.
- [58] Liu Anhua(刘安华), Wang Jin(王金), Liu Jun(刘军). *A Plant Regeneration Used for Resuscitated Plastic and Its Preparation Method*(一种用于废旧橡胶再生的植物再生剂及其制备方法): CN, 1569935A[P]. 2005-01-26.
- [59] Wang Jin(王金), Wang Peng(王鹏), Liu Anhua(刘安华), et al. 大蒜汁作为橡胶再生剂的研究[J]. *Rubber Industry*(橡胶工业), 2006, 53(1): 17-20.
- [60] Yuan Bo(袁博), Wang Peng(王鹏), Nei Haishan(聂海珊). 柠檬皮汁作为橡胶再生剂的探讨[J]. *Rubber Industry*(橡胶工业), 2006, 53(6): 352-355.
- [61] Debapriya D E, Amit D A S, Debasish D E. Reclaiming of Ground Rubber Tire(GRT) by a Novel Reclaiming Agent[J]. *European Polymer Journal*, 2006, 42(4): 917-927.
- [62] Debapriya D E, Debasish D E, Singharoy G M. Reclaiming of Ground Rubber Tire by a Novel Reclaiming Agent Virgin Natural Rubber/Reclaimed GRT Vulcanizates[J]. *Polymer Engineering and Science*, 2007, 47(7): 1 091-1 100.
- [63] Chen Zhiqiang(陈志强), Huang Chengya(黄承亚). 防老剂作为再生剂的研究[J]. *China Elastomerics*(弹性体), 2008, 18(1): 45-47.

## 科学家发明比蛛网更薄的太阳能电池

澳大利亚和日本科学家已经发明出一种比蜘蛛网更薄的太阳能电池,这种电池非常柔软,甚至可以缠绕在一根头发上。这种超薄太阳能电池由镶嵌在塑料薄片上的电极组成,厚仅 1.9 微米,相当于现在最薄太阳能电池的十分之一。这种超薄、超轻、超柔韧的太阳能电池将来用途很广,包括可以用于便携式电子充电装置或用于制造电子纺织品。

东京大学研究人员西岗关谷(Tsuyoshi Sekitani)称:“这种装置的厚度要小于一张蜘蛛网。因此,你可能感受不到它的重量,但其弹性很好。你可以像徽章一样将其佩戴在衣服上,它就可以吸收太阳能。戴着监控身体健康状况传感器的老人也无需再带电池。”

自从福岛核危机爆发以来,许多日本科学家和消费者对太阳能日益关注。这种新型太阳能电池将在 5 年内投入使用。研究人员现在正增加其将太阳光转变为电流的效率。此外,他们还在想方设法增加新太阳能电池的体型,因为太阳能电池的发电能力与体型成正比。这种电池很柔韧,即使体型增大也不会因弯折损坏。

(From: <http://news.sciencenet.cn/htmlnews/2012/4/262498.shtm>)