

# 脱硫：废橡胶的解决方案

橡胶包括弹性体和热固性材料，其特征在于大的可变形性和在去除施加的载荷后恢复其形状的能力。工业橡胶分为天然橡胶和合成橡胶。前者来源于天然橡胶胶乳，主要由聚（顺式-1,4-异戊二烯）组成，聚（顺式-1,4-异戊二烯）是一种不饱和烃，由菊科家族、桑科植物和夹竹桃科的2000多种植物产生，但是商业上使用的胶乳几乎完全由巴西橡胶树胶乳制成。

合成橡胶是由石油基碳氢化合物合成的单体，最常见的是亚乙基丙烯二烯单体和苯乙烯-丁二烯橡胶、氯丁二烯和异丁烯（EPDM、SBR、CR和IS）。

近年来，对橡胶产品的需求稳步增长。2018年全球天然橡胶（NR）产量最多为1390万t，其中绝大多数（91%）产自亚太地区；而欧洲、中东和非洲（EMEA）的贡献率约为6.5%。天然橡胶主要用于制造轮胎和一次性手套，其产量大幅增长，以满足与疫情相关的日益增长的医疗保健需求。合成橡胶主要用于生产运输业相关的轮胎，2022年总需求达到39亿条。这种显著且不断增长的橡胶产量证明了这类材料的多功能性和广泛应用，但这也带来了如何管理日益增多的橡胶垃圾的挑战。

橡胶废料是固体废物总量中相当大的一部分。此类废料大部分来自运输业（汽车、卡车、越野车和摩托车的轮胎）；同时橡胶废料的其他来源包括布料、鞋类、密封圈、垫圈和家具。2020年，美国产生了970万t橡胶废物，其中550万t被填埋（55%），290万t被燃烧用于能源（27%），只有210万吨被回收（17%）。回收橡胶废料具有挑战性，改进相关政策和技术的努力不断发展，以提高橡胶行业的可持续性和循环性。

由于大部分橡胶用于轮胎，所有关于脱硫的研究都针对由NR和SBR制成的废轮胎，其中最常见的是硫磺硫化橡胶。考虑到采用循环经济的重要性，橡胶脱硫酸盐的应用集中于如何将脱硫橡胶与不同的聚合物基质复合，以开发具有合适物理性质的生态可持续

聚合混合物。

## 1 当前的废橡胶处置途径

### 1.1 填埋

轮胎单体填埋（即在经过认证的地点只堆放废轮胎）是最早的橡胶和轮胎处理途径之一，原因是可利用的土地面积大且具有经济可行性，但缺点也很严重。例如，填埋轮胎会释放金属和有毒化学品，如稳定剂、增塑剂、阻燃剂和其他低分子量添加剂，从而污染土壤并降低其肥力。此外，橡胶废物还是蚊子、啮齿动物和蛇的滋生地，是各种致命疾病的源头。在露天垃圾场或垃圾填埋场堆放的轮胎有易燃的危险，轮胎起火后会燃烧数周，因为很难扑灭。最重要的是，垃圾填埋无法回收有用的材料，无法作为第二代原料重新用于橡胶工业，因此只有在所有其他废物管理技术（减量、再利用、再循环、能源回收）都无法实施的极少数情况下才能使用。出于这些原因，早在1999年，欧盟委员会就禁止填埋报废轮胎，这推动了对橡胶废物管理替代方案的研究。

### 1.2 能源回收

另一种橡胶废物管理方式是使用废橡胶作为燃料。例如，轮胎90%以上是有机的，热值为32.6 MJ/kg，而煤炭的热值为18.6至27.9 MJ/kg。在美国和欧盟（EU），约45%和38%的消费后的废轮胎和工业废料分别被用作非化石燃料的补充能源回收形式，包括燃烧、热裂解和气化。

焚烧是将可燃物质氧化成惰性废物的过程。它是一个高放热过程，在控制的高温（1000°C左右）下进行，很快就能自我维持。如果温度保持足够高，这个过程只会产生H<sub>2</sub>O、O<sub>2</sub>和CO<sub>2</sub>；而处理温度太低则会导致排放多种有毒气体，如二恶英或持久性有机污染物（POP）。焚烧通常在轮胎工业中进行，以处理生产废物，并生产工厂自身的能源，它也是水泥窑、钢厂、热电厂、纸浆和造纸厂、工业锅炉和污水处理设施中的常见利用方式。

在水泥生产中，使用极高的温度（2000°C）可

确保所有轮胎成分完全燃烧，将钢转化为氧化铁，将硫转化为硫酸盐，这些都是最终水泥产品中的有用成分。

热裂解是在还原或惰性气氛下，将废旧轮胎的有机部分在高温（400~1 200℃）下进行热分解，生成有用的固体、液体和气体产品的过程。剩余的富碳产品可用于生产活性碳、回收炭黑（CB）和再生有机化合物，这些产品可用作填料。气态产品富含甲烷、乙烷、乙烯、丙烯、丁烯、二氧化碳和一氧化碳，也可用作能源。虽然热裂解可以节省燃料，但由于价格缺乏竞争力、获得的产品纯度低以及运行和维护成本高，它在工业上的应用不如焚烧广泛。

气化是一种部分氧化过程，利用压力、热量和反应剂（如空气、氧气、氢气或蒸汽）将轮胎废料转化为混合气体；混合气体主要由一氧化碳、二氧化碳和轻质碳氢化合物组成。合成气可以为各种燃料和化学品的电池或涡轮机提供能量。气化的优点包括高转化性能和能源效率（约34%）。此外，可以使用成熟的技术去除合成气污染物。然而，气化比热裂解需要更高的温度（1200~1500℃）。

### 1.3 研磨

研磨技术旨在减小废橡胶的尺寸，以生产出不同尺寸（目数）的橡胶粉，用于多种用途。以机械方式减小废橡胶部件尺寸的常用研磨技术有环境研磨、湿式研磨和低温研磨。

研磨橡胶的应用包括机械研磨，可生产出不同网眼尺寸的橡胶碎屑和磨碎橡胶，尤其适用于土木工程和制造业。在所有橡胶类型中，轮胎橡胶（GTR）的应用最为广泛。它被用于生产游乐场的地面覆盖物、地板覆盖物的下层、人行道地砖、农业用途的地膜、运动场地（如跑道）、防撞栏和减震器，还可用作沥青改性剂和轻质填料。此外，切碎的橡胶、橡胶屑和磨碎的橡胶还可用作沥青改性剂和轻质填料。聚乙烯（PE）、聚苯乙烯（PS）、聚丙烯（PP）和聚氯乙烯（PVC）可被制成挤出和模塑产品，其物理和机械性能取决于基体的性能，也取决于 GTR 的作用、粒度、分散度以及 GTR 与基体之间的界面相互作用。

此外，GTR 还可与原生橡胶共混，用于生产传送带、鞋底和鞋跟、模压和挤压型材、汽车垫、管材、密封板、床垫、电池盒和其他硬质橡胶制品。然而，在原生橡胶中直接加入 GTR 通常会降低其机械和粘

弹性性能，尤其是拉伸强度和断裂应变。这是因为 GTR 表面缺乏反应位点，导致填料与基体之间的粘附性较差。此外，GTR 还可能影响橡胶在硫化过程中的行为，因为硫磺或促进剂可能会从硫化 GTR 迁移到原始基体，反之亦然。尽管存在这些问题，但许多研究人员已经证明，在原生 NR 和 SBR 中加入 10% 到 30% 的 GTR 是可行的，而且不会显著影响最终产品的主要机械性能，同时还能带来阻尼普遍增加等优点。

通过引入极性基团增加 GTR 表面反应性，解决了 GTR 基体附着力差的问题。这是使用几种技术完成的，分别为物理方法，如等离子体、臭氧、高能伽马或紫外线照射；或化学方法，如酸、偶联剂和氯化处理。在过去的几十年里，另一个被认为正在发展的研究领域是 GTR 作为水泥、混凝土和沥青改性剂的使用。GTR 提高了混凝土的抗裂性，降低了其密度，并有利于热、声和振动吸收性能。将 GTR 与沥青混合可以提高道路的性能和使用寿命，因为它可以降低车辆的噪音，提高抗裂性，提高驾驶舒适性。最后，在污泥处理厂中，由于硫醇和其他能够固定金属离子的硫残留物的存在，GTR 床可以吸附有机溶剂、汞（II）和其他重金属。

## 2 橡胶脱硫

消费后橡胶的脱硫对于橡胶废物管理是最理想的（图1）。脱硫将三维互连、不溶、不可熔的热固性聚合物网络转化为基本上热塑性的网络，同时理想地保持原橡胶的相同性能，然后加工并重新硫化成新产品。因此，橡胶脱硫是解决废橡胶问题，同时节省原始材料资源的最有前途的技术。



图1 橡胶脱硫技术

一个多世纪前就有文献记载了对废橡胶进行脱硫的第一次尝试。从那时起，开发的许多脱硫技术大

致分为两类：物理脱硫和化学脱硫。物理技术包括机械、热机械、微波和超声波工艺；而化学过程包括使用化合物或微生物破坏交联的所有方法。

### 3 橡胶再生和脱硫

任何将硫化橡胶废料转变为与新橡胶混合、加工并再次硫化的过程均称为再生或回收。回收具有很高的回收橡胶废料的潜力，因为它可以打破起始的永久三维网络，并充分降低分子量，以实现废橡胶的可塑性和再加工。然而，回收大多会导致降解，橡胶骨架上碳-碳(C-C)键的裂解使其无法重新获得初始大分子。因此，更需要脱硫来选择性地裂解分子间硫化物，如碳硫(C-S)和/或硫硫(S-S)键，在不涉及主链断裂和聚合物降解的情况下分解三维网络。

#### 3.1 机械热裂解-机械脱硫

热机械脱硫是工业上应用最广泛的脱硫方法。橡胶屑受到内部摩擦和外部来源带来的机械剪切和高温(约200℃)。可以在研磨之前或研磨过程中加入水、油、己烷或超临界流体等溶剂，以促进研磨过程，溶解小链并使橡胶膨胀。

近几十年来，人们对热机械脱硫技术进行了大量研究，因为这种技术通常能产生较高的脱硫产量。最常见的机械和热机械脱硫技术可分为间歇式混炼或连续式挤压，但也有其他设备被尝试使用。

基于分批密炼机的脱硫相对简单、成本低且环境友好，通常在没有外部加热或化学品的情况下进行。密炼机分为(i)开放式、双辊开炼机或Brabender密炼机，以及(ii)封闭式密炼机、Lancaster-Banbury密炼机。采用强力机械剪切法对碎橡胶进行脱硫处理，温度可达250℃。为了防止聚合物链的过度加热和降解，最近提出了一种技术，该技术涉及水冷双辊开炼机来对填充炭黑的天然橡胶进行脱硫。然而，最终的脱硫程度非常低：在20%和37.8%之间。

最常见的机械脱硫是Ficker法，或单/双螺杆挤出机法。该技术被广泛使用，因为挤出机在橡胶制造中是常见的且容易获得的，并且允许连续的高产率脱硫。在许多将工艺参数与脱硫质量和产量相关的研究工作中，以及响应面法(RSM)中，都强调了优化螺杆速度和筒体温度对正确脱硫的重要性。交联断裂的选择性随着温度的升高而降低，随之而来的是C-C键断裂的增加和再硫化物的机械性能降低。因此，在

适度的操作条件下，脱硫的质量会提高。

研究人员在一种独特的金属锥形高剪切密炼机中对轮胎磨碎的橡胶进行脱硫处理。在这种由冷水流冷却的装置中，一个锥体是静止的，而另一个锥体则旋转并对系统加压。该仪器向其中加入大块GTR，以减小尺寸并降低交联密度。然而，这种反应主要发生在橡胶颗粒表面，因此这种技术属于橡胶表面活化现象，并不适用大块胶脱硫。

另一种脱硫技术是高压高温烧结(HPHTS)，它允许通过施加热量和压力来回收硫化橡胶粉末。施加的压力压缩了颗粒并增加了颗粒间的接触，而80℃至240℃的温度促进了交联键的断裂。这反过来又在颗粒界面形成新的共价键，从而将颗粒烧结成一个整体。研究人员发现，烧结橡胶的机械性能与传统制造的橡胶相当。

#### 3.2 超声波脱硫

超声波脱硫是最方便的脱硫方式之一，因为它允许高度脱硫和精确控制脱硫剂的性质。这种类型的脱硫是快速的，并且不涉及化学溶剂。然而，它需要专门的技术设备，这阻碍了它的大规模应用。

超声波方法利用高频的机械波在介质中产生拉压应力和空化气泡，从而提供足够的能量来破坏C-S和S-S键。然而，在压力和温度下，超声波也可能破坏碳主链，这就是为什么必须仔细选择测试条件的原因。

#### 3.3 微波脱硫

微波脱硫利用微波辐照激发分子，从而提高温度并诱导交联断裂。虽然微波工艺不能在生产过程中实施，但它仍然是研究最广泛的脱硫技术之一。

#### 3.4 超临界溶剂

超临界状态是具有共存的气相和液相的特定聚集。由于不存在液相/气相边界，超临界流体(SCF)没有表面张力，表现出与液体相似的溶剂性质，并具有与气体相似的性质。因此，它们可以溶解溶质，与普通气体混溶，并可以穿透固体中的孔隙。超临界流体呈现液体状密度；但是它们的粘度和扩散性介于气体和液体的粘度和膨胀性之间。

超临界二氧化碳由于其化学活性低、无毒、不易燃、成本低，是一种创新的绿色脱硫介质。其低温、低压临界点(约31.1℃和7.4MPa)允许使用简单的设备；并且通过释放压力可以容易地去除过量的scCO<sub>2</sub>。scCO<sub>2</sub>的作用尚未完全了解，但它可能与硫化橡胶的膨

胀有关。由于 $\text{scCO}_2$ 会拉伸硫化物连接,使其更容易断裂,因此脱硫剂会渗透到材料中进行脱硫。

### 3.5 化学脱硫

自20世纪60年代开始应用的化学脱硫目前是最难使用的脱硫方法之一。它使用各种有机和无机化合物,选择性地破坏碳-硫和/或硫-硫键。一般来说,热能和机械能的供应可以加速处理进程。大多数化学脱硫方法都是间歇过程,其中经过研磨的废橡胶与化学试剂在受控的温度和压力下混合。可以使用许多类型的化合物,如硫化物、硫醇、胺基化合物、无机溶剂,如丙烷-硫基吡啶、三苯基磷(PPh<sub>3</sub>)、亚磷酸三烷基酯、氯化铝锂和甲基碘,有机溶剂,如醇类和酮类,以及离子液体。

化学脱硫的缺点与化学品的毒性有关。这个问题可以通过使用毒性较小、更环保的非硫化剂来部分缓解,这些非硫化剂正在研究中,但尚未广泛融合。化学脱硫反应是复杂的,并不是所有涉及的溶剂都能完全掌握。橡胶脱硫中最广泛使用的化学品是硫化物和硫醇,如二硫化物(如DD、硫代酚及其锌盐)、硫醇胺试剂、氢氧化物或氯化烃,通常以0.5%~10%(质量分数)的浓度添加。

基于胺的脱硫方式于2003年由Van Duin等研究人员发现并获得专利。他们的工作表明,胺可能有助于高温脱硫,而高温脱硫主要是自由基脱硫。他们还证明,该处理优选使用0.1wt%~15wt%的胺化合物进行,并且仅对至少具有 $\alpha$ -H原子的胺起作用,其主要通过断裂来降低交联密度。硫化物和硫醇,也是胺基化学品,通常与其他脱硫处理结合使用。

Dijkhuis等研究人员采用十六烷基胺(HDA)作为三元乙丙橡胶热脱硫剂,并报道了在225℃至275℃的温度范围内,即使二硫键和多硫键被裂解,交联密度也能降低50%。然后将硫化胶与原始EPDM共混,与原始硫化胶相比,再硫化材料显示出良好的机械性能。十六烷基和其他胺如四亚乙基五胺(TEPA)也可以与超声波或机械脱硫方式相结合,并允许在较低的温度下进行处理。

近几十年来,已经开发了其他催化剂,无机和无硫有机催化剂。它们包括丙烷硫醇/吡啶、Grubbs催化剂、PPh<sub>3</sub>、亚磷酸三烷基酯、氯化铝锂、甲基碘、1,8-二氮双环[5.4.0]壬-癸-7-烯(DBU)和过氧化苯甲酰(BPO)。

另一种有机溶剂2-丁醇在200℃和350℃之间使用。为了降低工艺温度并提高脱硫的生态可持续性,2-丁醇可以部分用松节油液体取代,尤其是可再生资源衍生的 $\alpha$ -萜品醇。

深度共晶溶剂(DES),如氯化胆碱(ChCl)或氯化锌与尿素、对甲苯磺酸或甘油的混合物,也被提议作为脱硫剂,特别是与超声波工艺相结合。这些溶剂可广泛调节,不易燃,并且具有低挥发性和毒性。

离子液体(ILs),如磷、咪唑鎓和吡咯烷鎓盐,由于其高导电性、高热稳定性、低易燃性和低挥发性,也被添加到物理和化学脱硫过程中。离子液体不仅比其他溶剂更安全、毒性更小,而且可以溶解多种化合物,其性质与所选的阳离子和阴离子相适应。

离子液体已能单独使用或与其他处理方法结合使用。此外,离子液体作为NR中的脱硫剂(如三己基(十四烷基)氯化磷或N,N-二辛基溴化亚咪唑与格拉布斯催化剂结合使用),在生产乙酰氧基聚异戊二烯等低聚物时被证明是有效的,而且生产效率很高(95%和99%)。

### 3.6 生物脱硫

虽然硫化材料能抵抗微生物的攻击,但有可能促进生物脱硫,即细菌和真菌等微生物选择性地破坏硫键。然而,生物技术脱硫工艺仍远未在工业上应用,存在一定的局限性,如脱硫率、细菌污染风险和部件表面的局限性。

科学文献中包含了在GTR、NR和乳胶等橡胶基材上进行细菌脱硫的各种实例。事实证明,在好氧或厌氧环境中,这一过程对几种细菌是可行的,如鞘氨醇单胞菌、脂环杆菌、脱硫戈登氏菌、诺卡氏菌、红球菌和cerus芽孢杆菌。对于厌氧细菌脱硫,研究人员使用了硫还原菌;而在好氧脱硫过程中,硫被氧化,在橡胶表面产生砷基。报告显示,在30℃下,反应时间为1至30天,试品中的硫含量降低8%至30%,从而产生部分脱硫的产物,该产物可以再硫化成与原始橡胶具有相似或改进的机械性能的材料。

另一种类型的生物脱硫方法是真菌。Bredberg等人对三种白腐真菌(即Pleurotus sajor caju、Trametes versicolor和Recinicium bicolor)降解Poly-R478进行了真菌脱硫研究。研究表明,双色蘑菇具有最高的降解效率和与橡胶基质中硫氧化速率成比例的生长速率。在另一项研究中,白腐担子菌Ceriporiopsis

subvermospora在木材介质上降解硫化NR片材。在200天内，真菌促进了硫化键的断裂，使橡胶中的硫含量降低了29%，从而表现出木质素分解担子菌在橡胶生物脱硫方面的潜力。

尽管关于橡胶生物脱硫的研究论文越来越多，但该技术的商业开发目前仅由少数中小型公司进行。例如，英国的Recircle公司将细菌脱硫应用于各种类型的天然和合成研磨剂，产生再硫化的中间体。

### 3.7 脱硫橡胶的应用

最成熟的脱硫或再硫化弹性体途径是生产聚合物混合物：即将脱硫橡胶与一种或多种聚合物物理混合。与纯聚合物相比，生产聚合物共混物旨在提高性能；即，获得具有额外或改进的物理和机械性能的材料，或最小化原始性能的损失，同时降低成本或提高可加工性。因此，聚合物共混是一种无需花费成本制造新分子就能获得额外性能的方法。

未硫化橡胶和脱硫橡胶可以成为许多不同胶料的一部分。这些基于弹性体的共混物可分为两种类型：

(i) 由两种或两种以上类型的弹性体组成的共混物，以及(ii) 由热塑性相和弹性体相制成的共混物。当主相为弹性体时，后者被称为热塑性弹性体(TPE)，当主相是热塑性塑料时，称为增韧塑料。

尽管如此，对脱硫橡胶进行再硫化比硫化原胶更复杂，因为脱硫可能以难以准确预测的方式改变了橡胶的性质。

### 3.8 基于天然橡胶的混合物

对于脱硫橡胶，最受关注的是NR基共混物和复合材料。例如，Joseph等人在双辊开炼机中通过剪切对炭黑填充NR进行机械脱硫。为了模拟报废橡胶零件的回收，Joseph等人对在70°C和100°C下老化数天的硫化试样进行了研究。然后将脱硫橡胶以85/15、75/25和60/40的比例掺入原始NR中，并在共混过程中加入不同量的填料。通过添加填料、改善机械脱硫和回收NR中的化合物优化来调整共混物的性能。其他研究人员制备了包含高达50份的机械脱硫和非脱硫GTR原始NR的共混物，并证明了脱硫对最终材料机械性能的重要性。

进一步的工作比较了不同的脱硫策略对最终共混物性能的影响，因为每个脱硫过程都会影响橡胶的结构，从而影响最终共混物的性能。Mangili等研究人员比较了GTR的scCO<sub>2</sub>、超声波和生物脱硫，将脱硫剂以

10份的浓度混合到纯NR中。超声波法和scCO<sub>2</sub>法产生了更高的脱硫率；而生物处理虽然更具选择性，但仅限于颗粒表面。含有生物脱硫GTR的共混物的机械性能与含有非脱硫GTR共混物的力学性能相当；而超声波处理后的GTR表现出最大的机械性能改善，达到一定的超声波振幅。

### 3.9 基于合成橡胶的混合物

脱硫橡胶也可与不同的合成橡胶混合。Valentini等研究人员将不同量的卡车轮胎的脱硫和非脱硫再生橡胶与原始三元乙丙橡胶复合，并用偶氮二甲酰胺使所得胶料膨胀。脱硫颗粒被更好地封装在EPDM基体中，并表现出更好的界面粘附性，这可能是由于再硫化，其中典型表征脱硫橡胶的自由交联位点可以与EPDM形成连接。在所有研究的组合物中，与纯膨胀三元乙丙橡胶相比，膨胀三元橡胶/再生橡胶共混物的拉伸和抗冲击性表现突出了归一化总吸收能、归一化冲击强度和断裂伸长率的显著提高，尤其是在脱硫橡胶含量为20wt%的情况下。因此，制备含有大量脱硫橡胶的膨胀三元乙丙橡胶被证明是降低成本、提高橡胶制品性能和环境可持续性的实用途径。

其他研究人员报告称，在将GTR和SBR碎料引入原始SBR之前，可先使用微波工艺对其进行脱硫处理。与未脱硫胶粉的共混物相比，脱硫显著提高了共混物的性能。Karabork等人在具有脱硫GTR的复合材料上测量到445%的断裂应变，而在具有未处理GTR的合成材料上仅测量到217%的断裂应力。这是由于处理后的GTR和周围基质之间的界面相互作用得到了改善，扫描电子显微镜(SEM)的观察结果证实了这一点。

其他研究人员对低温机械无化学脱硫(LTMD)和传统的高温常压脱硫(HTAD)进行了比较，以回收混有添加剂的废橡胶粉，然后将回收的橡胶与全地形车(ATV)胎面橡胶混合后进行再硫化。他们注意到，LTMD不仅能产生更高的脱硫率，而且即使不添加额外的添加剂，脱硫后的混合物也能获得更高的机械性能。

### 3.10 与热塑性塑料的混合物

脱硫橡胶可用于全弹性体共混物和橡胶/热塑性化合物。它已与多种热塑性塑料共混，包括聚丙烯(PP)、高密度聚乙烯(HDPE)、共聚聚酯(COPE)和聚苯乙烯(PS)。

将废旧橡胶轮胎粉末与不同比例的聚丙烯混合进行机械-化学脱硫处理,结果表明,脱硫橡胶部分的硬度有所下降,而随着辐射(最高 50 kGy)的增加,硬度有所上升,特别是在较高的脱硫橡胶部分,上升更明显。拉伸强度也呈现出类似的趋势,随着辐射的增加而增加,但由于加入了脱硫化橡胶,拉伸强度受到严重影响。

当脱硫化橡胶含量高达 75% (质量分数)时,断裂应变增加;但随着辐射剂量的增加,断裂应变减小。因此,脱硫橡胶被证明是一种很好的调节剂。通过将 GTR 与四乙烯五胺 (TEPA) 的化学表面脱硫化与苯乙烯和甲基丙烯酸缩水甘油酯对高密度聚乙烯的原位接枝结合起来,得到了 TR/HDPE 混合物。这种组合极大地改善了共混物的相容性和机械性能,而且还可以通过调整引发剂/接枝单体的比例来调整共混物的性能。此外, d-GTR/HDPE 共混物还具有稳定的加工和再加工能力。

其他研究人员将脱硫化橡胶与 PS 等脆性基体结合在一起。Valentini 等研究人员最近的研究将废旧卡车轮胎中的脱硫化橡胶和非脱硫化橡胶与 PS 进行混合和压缩成型。与非脱硫橡胶相比,脱硫橡胶在周围基质中的分散性更好,并表现出更好的界面相互作用。然而,由于 PS 与橡胶颗粒之间的相容性有限,其表面硬度、拉伸模量和断裂应力受到了负面影响。使用废轮胎中的脱硫化橡胶粉作为 PS 热绝缘体的填充物。使用熔融挤出机将脱硫化橡胶以 0%~50% 的比例添加到 PS 中,然后对所得材料进行热压。

研究表明,脱硫橡胶含量低于40%的胶料表现出优异的性能,热导率在11.7~7.5MPa的压缩强度范围内,弯曲强度在40.4~19.3MPa范围内。这些机械性能在对脱硫橡胶进行碱处理后进一步提高,这增加了脱硫橡胶和PS之间的界面附着。

#### 4 结论和未来展望

考虑到废橡胶产品的加工、消费和处置率不断提高,橡胶废料的适当定价正成为全球解决的最关键挑战之一。然而,可持续处理废橡胶并不是一个容易的解决方案。大多数橡胶基产品都是经过硫化的,由此产生的三维分子网络赋予橡胶有用的热机械性能,如高弹性和阻尼,但同时也会对其再加工和回收提出严峻挑战。此分析得出以下观察结果:

(1) 由于填埋和露天焚烧是不可持续和污染的,因此正在采用将废橡胶缩小为橡胶基颗粒和粉末的方法。将所得材料添加到各种胶凝材料和橡胶基混合物中,以生产橡胶沥青和混凝土、运动场垫、运动地板等。然而,这种方法不足以对每年产生的所有橡胶废物进行处理,而且橡胶颗粒和周围聚合物基质之间的稀缺粘附性极大地限制了可掺入原始聚合物中的橡胶废物的量。

(2) 橡胶产品可持续回收的最合适方法是脱硫,这是一种选择性地破坏材料中交联(S—S和C—S)键的过程,使主链完好无损,以回收类似于原始橡胶的材料,该材料可以再加工并转化为高附加值部件。

(3) 可以通过单独或组合应用的机械、热、热机械、化学、微波、超声波工艺或生物制剂来进行脱硫。这些方法既有优点也有局限性,因此需要适当的组合来提高脱硫程度,限制主链降解并进一步优化脱硫产物的性能。正确选择脱硫剂和操作条件,如温度、压力、时间和剪切速率,是很重要的。

要正确实施可持续和有效的脱硫,并开发脱硫橡胶和再硫化橡胶的统一市场,仍面临许多挑战。要做到这一点,就必须更深入地了解初始硫化胶的物理和化学特性、脱硫技术和参数以及脱硫胶料特性之间的关系。

摘编自《Rubber World》No.5/2023

章羽

