

双螺杆剪切脱硫协同生物物质软化剂对再生胶性能影响研究

井源¹, 赵蒙², 黄郑², 朱立猛¹, 林广义^{2*}, 马华章³, 林泽涛³, 牛圆圆³

(1. 青岛理工大学 土木工程学院, 山东 青岛 266033;

2. 青岛科技大学 机电工程学院, 山东 青岛 266061;

3. 青岛科技大学广饶橡胶工业研究院, 山东 东营 257000)

摘要: 探讨了高速搅拌脱硫工艺和双螺杆剪切脱硫工艺协同蓖麻油、棉籽油制备再生胶性能。结果表明, 双螺杆剪切脱硫工艺制备再生胶的工作性能、拉伸强度、撕裂强度、断裂伸长率、硬度均高于高速搅拌脱硫工艺制备的再生胶; 蓖麻油作为软化剂时, 制备的再生胶物理性能略优于棉籽油。

关键词: 高速搅拌脱硫; 双螺杆剪切脱硫; 再生胶; 软化剂

中图分类号: TQ330.56

文献标识码: B

文章编号: 1009-797X(2025)03-0040-06

DOI: 10.13520/j.cnki.rpte.2025.03.010

废旧轮胎橡胶的主要成分是天然橡胶、合成橡胶、炭黑、金属、尼龙纤维、添加剂等, 自然条件下难以降解, 若处理不当, 会造成严重的“黑色污染”问题。虽然许多国家通过各种措施推进废橡胶的循环利用, 但废橡胶循环利用率远低于废橡胶产生速率, 导致全世界废橡胶存量不断增加, 预计到2030年, 全世界每年将有50亿条轮胎被废弃^[1]。

在我国, 轮胎橡胶回收利用一般可分为轮胎翻新、橡胶粉、再生橡胶和热裂解四个方向, 其中再生橡胶是我国卡车轮胎回收利用的主要形式, 而热裂解或作为燃料是轿车轮胎回收的主要形式^[2]。

当前, 再生橡胶生产技术主要以高压动态脱硫为主, 高温高压动态脱硫罐是脱硫工序中的主要设备, 罐中工作压力2~4 MPa, 温度控制在200~250 °C, 脱硫时间一般为1~3 h。再生过程的压力的产生主要来源于水的添加, 该温度下主要以水蒸气的状态存在于脱硫罐中, 其火灾爆炸的危险性较大; 同时, 该工艺脱硫后需要先减压排气, 期间产生大量含有硫化氢、苯、甲苯、二甲苯等有害物质的废水废气散发, 造成严重的环境污染^[3]。

近年来, 常压脱硫再生工艺逐步兴起, 具有代表性的是高速搅拌脱硫工艺和双螺杆剪切脱硫工艺。高速搅拌脱硫是在常压下用高速搅拌废橡胶胶粉所产生

的热量以及胶粉间强烈的摩擦作用, 使硫—硫键(S—S键)和硫—碳键(S—C键)断裂, 从而达到再生的目的。高速搅拌工艺虽然无法实现连续生产, 但相比于传统的高温高压动态脱硫工艺危险性和能耗大幅降低, 再生效果明显提升^[4]。双螺杆剪切再生工艺是在一定温度下通过螺杆的剪切、挤压、拉伸协同作用下, 使硫化胶中交联键的断裂, 实现废橡胶再生^[5]。同时, 双螺杆剪切再生工艺实现了连续生产和绿色再生^[6]。

高速搅拌脱硫工艺和双螺杆剪切脱硫生产再生胶需要在软化剂配合作用下加工, 其中不饱和双键数量越多的软化剂活性越高, 可起到提高再生橡胶伸长率的作用; 含有环状结构的软化剂分子量较大, 可以提高再生橡胶的扯断力; 而含有很多极性基团的软化剂共溶性好, 更适合极性废橡胶的再生^[7]。在“双碳”背景下, 对环保的要求日益严格, 因此环保型再生橡胶在生产过程中必须控制软化剂中的多环芳烃含量。植物系软化剂作为一种直接从植物中提取利用的再生剂具有不含多环芳烃、无污染、工艺简单、原料丰富的优势, 植物系软化剂中含有大量的不饱和脂肪酸,

作者简介: 井源(1992-), 男, 博士研究生, 主要研究方向为绿色新材料及多功能材料的研究。

*为通讯作者

活性高,适合作为废橡胶生产软化剂^[8]。宋攀^[9]基于超临界二氧化碳再生溶胀作用和热氧老化的研究思路,采用大豆油作为绿色环保的软化剂对废旧轮胎胶粉进行溶胀,在较低的温度下脱硫降解再生以制备再生胶;周红^[10]等使用松焦油作为软化剂制备再生胶;均取得良好的再生效果。大量研究表明:植物橡胶再生剂具有限制氧化作用损坏橡胶分子主链的作用,在常温条件下利用基本的机械加工方法可以实现硫化胶的再生,并保持再生胶良好的物理性能^[11]。

本文通过对比高速搅拌再生工艺和双螺杆剪切再生工艺配合蓖麻油、菜籽油两种软化剂制备再生胶,探究不同工艺、不同软化剂种类对再生胶性能的影响。

1 实验部分

1.1 原料

废橡胶全胎胶粉,粒径 20 目;蓖麻油、棉籽油,英思达(山东)新材料有限公司;其他材料均为市售。

1.2 实验配方

主要实验配方见表 1。

表 1 实验配方(质量份)

配方	高速搅拌/ 蓖麻油	高速搅拌/ 棉籽油	双螺杆/ 蓖麻油	双螺杆/ 棉籽油
胶粉	100	100	100	100
蓖麻油	10	—	10	—
棉籽油	—	10	—	10
硫化促进剂 TBBS	0.8	0.8	0.8	0.8
氧化锌	2.5	2.5	2.5	2.5
硬脂酸	0.35	0.35	0.35	0.35
硫磺	1.2	1.2	1.2	1.2

1.3 仪器及设备

高速搅拌脱硫机、双螺杆废橡胶复原机:东营洁源环保有限公司;XK-160 型开炼机:大连华韩橡塑机械有限公司;MG2000GAN 型无转子流变仪、门尼黏度仪 M-3000AU、Tensometer 2000 型拉力机:台湾高铁检测仪器有限公司;扫描电子显微镜(SEM):日本电子公司。

1.4 试样制备

1.4.1 再生胶制备

(1) 高速搅拌脱硫工艺制备再生胶:第一步将胶粉与软化剂在搅拌机中混合 3 min;第二步将混合物加入高速搅拌机中,温度设定 200 °C,转速为 2 000 r/min,时间 15 min;第三步将脱硫胶粉在开炼机薄通 3 次下片。

(2) 双螺杆剪切再生工艺制备再生胶:第一步将

胶粉与软化剂在搅拌机中混合 3 min;第二步将混合物加入双螺杆废橡胶复原机中,温度设定 200 °C,转速为 35 r/min,时间 15 min;第三步将脱硫胶粉在开炼机薄通三次下片。

1.4.2 硫化胶制备

开炼机辊距设置为 1.5±0.1 mm,温度预热至 30 °C,炼胶 1 min 后加入促进剂 TBBS 左右各割胶 3 次,炼胶 1 min 后加入氧化锌左右各割胶 6 次,炼胶 2 min 后加入硬脂酸左右各割胶 3 次,炼胶 1 min 后加入硫磺左右各割胶 4 次,炼胶 1.5 min 后下片;将开炼机辊距调整为 0.8±0.2,包辊薄通 1.5 min 后下片;将辊距调整为 1.5~2 mm,炼胶 1 min 下片。

混合胶料硫化温度为 150 °C,硫化时间为 1.3×正硫化时间(t_{c90}),制备硫化胶。

1.5 分析与测试

1.5.1 工作性能

按照 GB/T 1232.1—2000 进行测试。测试条件:从无气泡的胶料上截取直径约 45 mm,厚度约 3 mm 的圆形橡胶试样,其中一个试样的中心打上直径约 8 mm 的圆孔,停放 2 h 左右,放置于门尼黏度仪转子上,测试温度为 100 °C,测试时间为 5 min。

1.5.2 硫化特性

按照 GB/T 16584—1996 进行测试。测试条件:从无气泡的胶料上截取直径为 35 mm,厚度 4~5 mm,质量约为 6.5 g 的圆形橡胶试样,待无转子硫化仪上下模腔温度达到 150 °C 并稳定后,放入试样检测,测试时间为 60 min。

1.5.3 拉伸应力应变

按照 GB/T 528—2009 进行测试。测试条件:将橡胶试样裁取 5 个哑铃状样条和 3 个直角形样条,选取试样 3 个位置测试厚度,取平均值输入万能测试机,开始测试;拉伸速率为 500 mm/min。

1.5.4 邵尔 A 硬度

按照 GB/T 531—2009 进行测试。制样与检测方法:压针距离试样边缘至少 12 mm 平稳地把压足压在试样上,使压针垂直地压入试样,直至压足和试样完全接触时 1 s 内读数。

1.5.5 扫描电子显微镜(SEM)

按照 GB/T 16594—1996 进行测试。将样品进行喷金处理后通过扫描电子显微镜进行观察测试硫化胶哑铃型拉断样断面的形貌。

2 结果与讨论

2.1 工作性能

不同工艺不同软化剂制备再生胶未硫化胶料在不同停放时间条件下门尼黏度如表 2 所示。

从表 2 可以看出, 双螺杆剪切脱硫工艺制备的再生胶门尼黏度低于高速搅拌脱硫工艺制备的胶料, 棉籽油为软化剂时制备的胶料门尼黏度略低于蓖麻油为软化剂时制备的胶料, 双螺杆剪切脱硫工艺协同棉籽油制备的胶料门尼黏度最低。门尼黏度反映橡胶加工性能的好坏和分子量的高低, 门尼黏度高, 胶料不易

混炼均匀, 其分子量高、分布范围宽, 加工性能差。因此, 采用双螺杆剪切脱硫再生工艺协同棉籽油制备的再生胶流动性好, 加工性能更优。这可能是由于相比高速搅拌脱硫工艺, 双螺杆剪切脱硫工艺对胶料的剪切、挤压、拉伸作用, 更有利于胶粉中 S—S 键、S—C 键的断裂, 使得胶料中存在更多的自由基, 从而导致胶料的流动性提升; 相比于蓖麻油, 添加棉籽油的胶料门尼黏度略低, 这可能是由于棉籽油对胶粉的溶胀作用更好。

表 2 不同工艺不同软化剂不同停放时间对胶料门尼黏度影响 (100 °C)

试样	第 1 天	第 5 天	第 10 天	第 15 天	第 20 天	第 25 天	第 30 天
高速搅拌 / 蓖麻油	85	94	100	120	139	161	182
高速搅拌 / 棉籽油	83	91	97	116	138	157	179
双螺杆 / 蓖麻油	80	85	94	110	129	140	158
双螺杆 / 棉籽油	78	83	91	107	126	135	156

从图 1 可以看出, 两种工艺、两种软化剂制备的再生胶门尼黏度随放置时间的增长而变大。再生胶停放 30 天相比于停放 1 天, 高速搅拌脱硫工艺协同蓖麻油、高速搅拌脱硫工艺协同棉籽油、双螺杆剪切脱硫工艺协同蓖麻油、双螺杆剪切脱硫工艺协同棉籽油分别提升了 114.1%、115.6%、97.5%、100%。这是由于以下两种因素造成的: ①再生胶在再生过程中切断 S—S 键、S—C 键, 生成活泼的自由基 C—、—S, 在放置期间由于分子运动, 生成的自由基会逐渐再次交联, 分子量逐渐增大。②胶粉中含有大量的炭黑、白炭黑等填料, 这些助剂在橡胶基体中由于分子热运动而聚集形成填料网络, 在再生过程中填料网络不停地被打破与重建, 其分散状态发生了变化, 在放置过程中填料通过分子热运动重新聚集形成填料网络, 导致门尼黏度提升。同时, 从图 2 可以看出, 相比于高速搅拌脱硫工艺, 双螺杆剪切脱硫工艺门尼黏度上升较慢, 这可能是由于双螺杆的剪切、挤压作用打断了更多的交联网络, 胶料的再生效果更好。

2.2 硫化特性

M_H 为最大扭矩, M_L 为最小扭矩, $M_H - M_L$ 为最大扭矩与最小扭矩差值, 该差值越大表明胶料交联密度越高。由表 3 可以看出, 双螺杆剪切脱硫工艺协同蓖麻油、棉籽油制备的再生胶比高速搅拌脱硫工艺协同蓖麻油、棉籽油 $M_H - M_L$ 值分别高 30.9% 和 21.9%, 说明双螺杆脱硫工艺制备再生胶交联密度更高, 脱硫效果更好。同时, 由表 3 可以看出蓖麻油作为软化剂

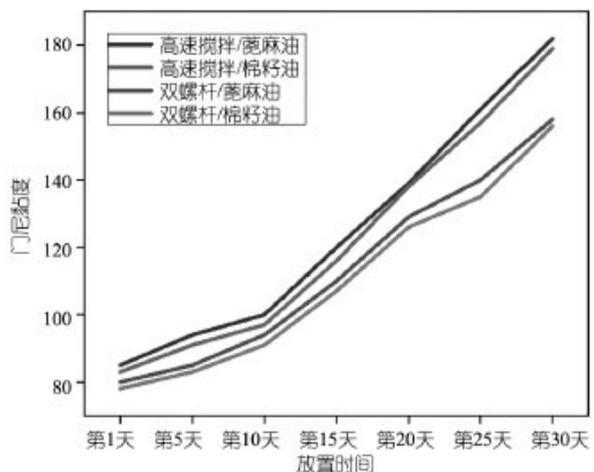


图 1 再生胶门尼黏度随放置时间变化趋势图

制备再生胶略高于棉籽油作为软化剂制备再生胶, 说明蓖麻油作为软化剂时对胶粉的活化再生效果更好。

2.3 机械性能

由图 2(a) 可知, 采用双螺杆剪切脱硫工艺制备的再生胶拉伸强度高于采用高速搅拌脱硫工艺制备的再生胶; 采用蓖麻油为软化剂制备的再生胶拉伸强度高于采用棉籽油为软化剂制备的再生胶。其中采用双螺杆协同蓖麻油制备的再生胶拉伸强度最高, 达到 9.23 MPa, 相比于高速搅拌协同棉籽油制备再生胶拉伸强度高 15.2%。分析认为采用双螺杆剪切脱硫工艺对胶料的复原效果更好, 物理性能提升; 相比于棉籽油, 蓖麻油对再生胶粉有更好的溶胀作用, 活化性能更好。

由图 2(b) 可以看出, 采用双螺杆剪切脱硫工艺

表 3 不同工艺不同软化剂制备再生胶硫化特性

性能	高速搅拌 / 蓖麻油	高速搅拌 / 棉籽油	双螺杆 / 蓖麻油	双螺杆 / 棉籽油
$M_L / (dN \cdot m)$	1.372	1.513	1.772	1.484
$M_H / (dN \cdot m)$	8.345	8.333	10.9	9.798
$M_H - M_L / (dN \cdot m)$	6.973	6.820	9.128	8.314
t_{c90} / min	7.933	6.623	5.905	5.865

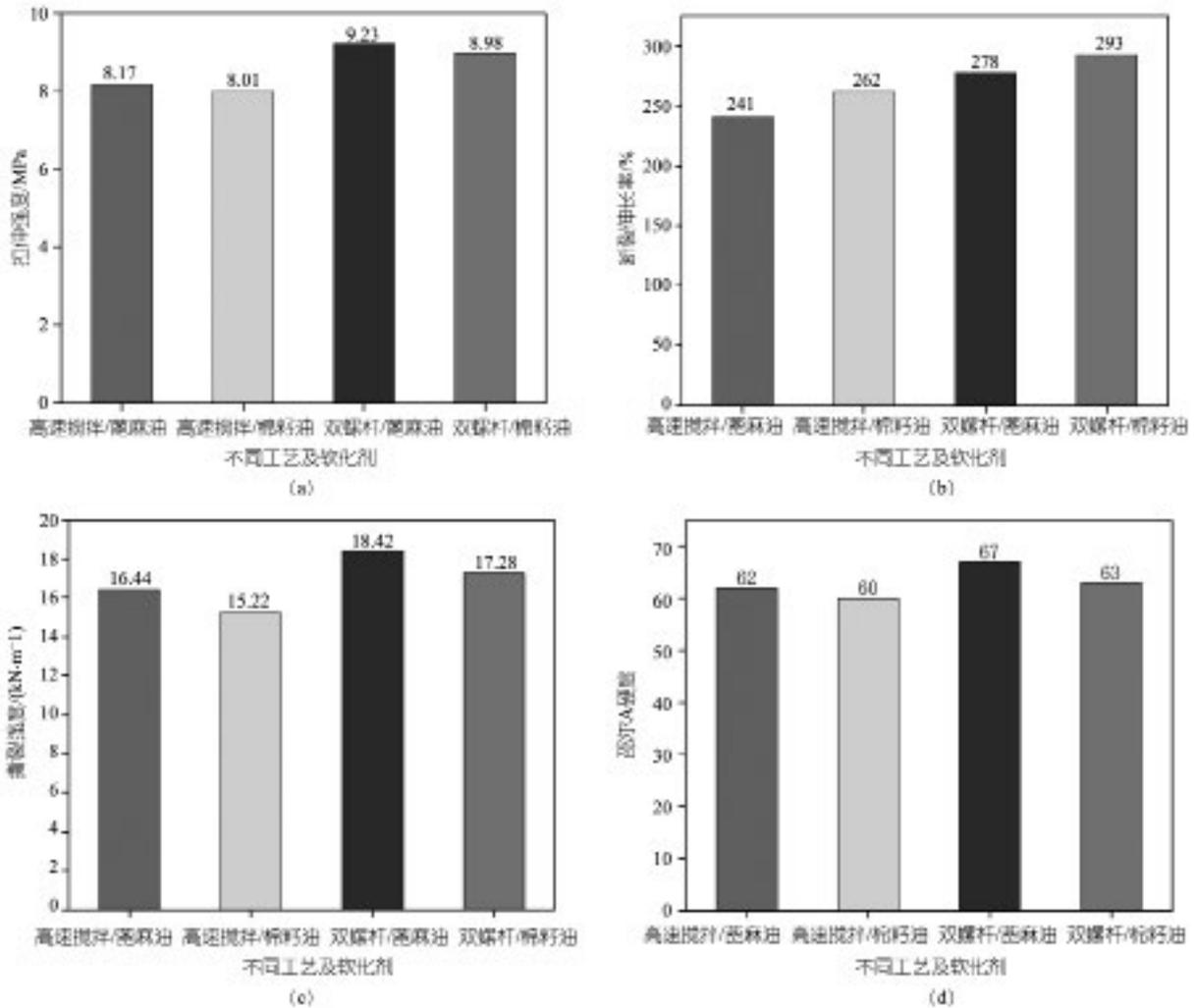


图 2 不同工艺及软化剂对再生胶物理性能影响

制备的再生胶断裂伸长率高于采用高速搅拌脱硫工艺制备的再生胶；采用棉籽油为软化剂制备的再生胶断裂伸长率高于采用蓖麻油为软化剂制备的再生胶。其中，采用双螺杆剪切脱硫工艺协同棉籽油制备的再生胶断裂伸长率为 293%，相比于高速搅拌脱硫工艺协同蓖麻油制备的再生胶断裂伸长率高 21.5%。再生胶断裂伸长率本质上与大分子柔性有关，分析认为采用双螺杆剪切脱硫工艺因螺杆对胶粉的剪切、挤压、拉伸作用，更有效的打断了胶粉中的交联网络，增加了橡胶分子的柔性；此外，棉籽油比蓖麻油有更好的软化作用，提升了橡胶分子的柔顺性和活性，这与胶料

门尼黏度检测结果相对应。

由图 2(c) 可以看出，采用双螺杆剪切脱硫工艺制备的再生胶撕裂强度高于采用高速搅拌脱硫工艺制备的再生胶；采用蓖麻油为软化剂制备的撕裂强度高于采用棉籽油为软化剂制备的再生胶。其中，采用双螺杆剪切脱硫工艺协同蓖麻油制备的再生胶撕裂强度为 18.42 kN/m，相比于高速搅拌脱硫工艺协同棉籽油制备的再生胶撕裂强度高 21%。再生胶撕裂强度与交联密度有关，分析认为，双螺杆剪切脱硫工艺打断了更多的 S—S 键、S—C 键，再次硫化时，能形成更大的交联密度。

由图 2(d) 可以看出, 采用双螺杆剪切脱硫工艺制备的再生胶邵尔 A 硬度高于采用高速搅拌脱硫工艺制备的再生胶; 采用蓖麻油为软化剂制备的再生胶邵尔 A 硬度高于采用棉籽油为软化剂制备的再生胶。其中, 采用双螺杆剪切脱硫工艺协同蓖麻油制备的再生胶撕裂强度为 67 度, 相比于高速搅拌脱硫工艺协同棉籽油制备的再生胶撕裂强度高 11.6%。再生胶的硬度与交联密度有关, 这与再生胶撕裂强度检测结果相对应。

2.4 微观表征

图 3 为不同工艺及软化剂制备再生胶断面微观结构图, 其中图 3(a) 和图 3(b) 为高速搅拌脱硫工艺协同蓖麻油、棉籽油制备再生胶断面电镜扫描图; 图 3(c) 和图 3(d) 为双螺杆剪切脱硫工艺协同蓖麻油、棉籽油制备再生胶电镜扫描图。从图中可以看出, 四组电镜图中有不同尺寸的团聚结构, 这些团聚结构是胶粉中未被切断的 S—S 键、S—C 键形成的交联网络, 采用双螺杆剪切脱硫工艺制备再生胶断面团聚结构较少, 说明双螺杆剪切脱硫工艺相比于高速搅拌脱硫工艺有更好的再生复原效果, 这与再生胶物理性能检测结果指向一致。

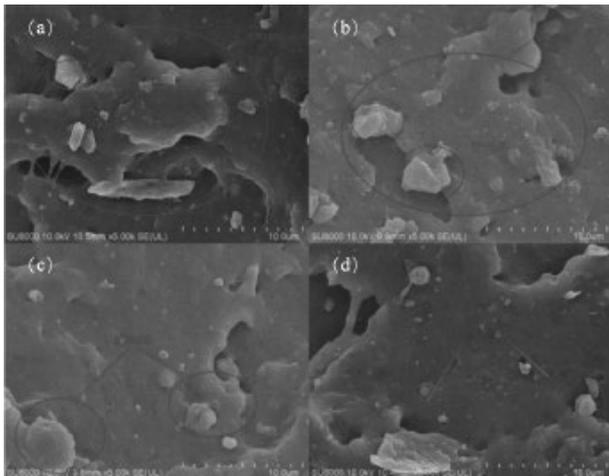


图 3 不同工艺及软化剂再生胶断面微观结构

3 结论

(1) 使用双螺杆剪切脱硫工艺制备再生胶工作

性能优于使用高速搅拌脱硫工艺制备的再生胶。两种胶料制备的再生胶门尼黏度随着放置时间的延长不断增大, 高速搅拌脱硫工艺协同蓖麻油、高速搅拌脱硫工艺协同棉籽油、双螺杆剪切脱硫工艺协同蓖麻油、双螺杆剪切脱硫工艺协同棉籽油分别提升了 114.1%、115.6%、97.5%、100%。

(2) 使用双螺杆剪切脱硫工艺制备的再生胶物理性能均优于使用高速搅拌脱硫工艺制备的再生胶。其中, 双螺杆剪切脱硫工艺协同蓖麻油制备再生胶综合物理性能最好, 拉伸强度、撕裂强度、硬度分别达到了 9.23 MPa、18.42 kN/m、67 度, 相比于高速搅拌脱硫工艺协同棉籽油制备的再生胶分别高出 15.2%、21%、11.6%。

(3) 蓖麻油作为软化剂制备的再生胶时拉伸强度、撕裂强度、硬度指标优于棉籽油, 断裂伸长率、工作性能等指标略差于棉籽油。

参考文献:

- [1] Yan He. Effects of rubber particles on mechanical properties of lightweight aggregate concrete [J]. Construction and Building Materials 2017; 270-282.
- [2] 王仕峰, 姚鸿儒, 张宏雷, 等. 螺杆反应挤出脱硫橡胶技术的研究与应用进展 [J]. 中国轮胎资源综合利用, 2015, 215(05): 43-48.
- [3] 于新宇, 高诚辉. 高温高压动态脱硫罐的危险性分析 [J]. 安全与健康, 2005(09): 46-47.
- [4] 董诚春. 废橡胶脱硫再生工艺的最新进展 [J]. 橡塑资源利用, 2015, 288(01): 26-31.
- [5] 张凯钧, 王睿, 刘春林, 等. 连续机械剪切对废旧轮胎胶粉脱硫效果的影响 [J]. 合成橡胶工业, 2010, 33(03): 171-175.
- [6] 赵敏. 一种废橡胶低温连续再生装置及工艺方法 [J]. 橡胶工业, 2018, 65(02): 181.
- [7] 再生橡胶生产和使用过程中软化剂的选择原则 [J]. 中国轮胎资源综合利用, 2021, 285(03): 46-47.
- [8] 王春燕. 软化剂在再生胶中的应用 [J]. 中国石油和化工标准与质量, 2014, 34(10): 15.
- [9] 宋攀. 轮胎橡胶的绿色纳米再生及其应用基础研究 [D]. 上海交通大学, 2019.
- [10] 周红. 废旧胶粉脱硫性能实验研究 [D]. 大连理工大学, 2020.
- [11] Formela K, Haponiuk J, Stankiewicz P. Continuous devulcanization of ground rubber tire waste [J]. Przemysl Chemiczny, 2011, 90(12): 2 175-2 178.

Study on the effect of twin-screw shear desulfurization combined with biomass softener on the properties of regenerated rubber

Jingyuan¹, Zhao Meng², Huang Zheng², Zhu Limeng¹, Lin Guangyi^{2*}, Ma Huazhang³, Lin Zetao³,

Niu Yuanyuan³

- (1. Qingdao University of Technology, Qingdao 266033, Shandong , China;
2. Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266061, Shandong, China;
3. Guangrao Rubber Industry Research Institute, Qingdao University of Science and Technology, Dongying 257000, Shandong , China)

Abstract: This paper investigates the performance of reclaimed rubber prepared from castor oil and cottonseed oil by combining high-speed agitation desulfurization process with twin-screw shear desulfurization process. The results show that the reclaimed rubber prepared by the twin-screw shear desulfurization process excels in work performance, tensile strength, tear strength, elongation at break, and hardness compared to that prepared by the high-speed agitation desulfurization process. Furthermore, when using castor oil as a softener, the physical properties of the reclaimed rubber are slightly superior to those prepared with cottonseed oil.

Key words: high-speed agitation desulfurization; twin-screw shear desulfurization; reclaimed rubber; softener

(R-03)



米其林法国工厂困境，高层揭秘

Top management reveals the predicament of Michelin's French factory

2025年1月22日，米其林首席执行官 Florent Menegaux 在法国参议院解释关闭法国两家工厂的原因时称，由于中国轮胎的竞争以及能源和劳动力成本问题，米其林已无法从欧洲进行出口。

Florent Menegaux 在参议院经济事务委员会表示，尽管这家全球轮胎巨头从欧洲的出口量仍高于进口量，但工厂面临极度激烈的竞争和严重的产能过剩。

自2019年以来，能源成本上升以及通胀反映在工人的工资上。总体而言，在欧洲生产轮胎的成本已普遍达到亚洲的两倍之时，为了维持欧洲的工业生产体系，必须打造一个紧凑且高效的生产体系，这意味着必须大力投资机器人技术。该集团于2024年11月宣布了关闭位于瓦讷和绍莱的两家工厂，涉及1254名员工。

据 Florent Menegaux 先生称，位于卢瓦尔省曼恩的绍莱的工厂是集团全球生产轻型卡车轮胎成本最高的工厂。位于莫尔比昂省的瓦讷工厂生产重型货车轮胎的金属加强件，而该市场正处于危机之中，最终该工厂不得不被关停。而位于非孚日省的戈尔贝工厂，莫尔比昂的就业区域更为活跃且富有活力。

Florent Menegaux 先生强调，“尽管集团总部及众多研究活动都位于法国，但我们在法国的生产活动正在亏损。在法国，除了迈向高端市场，别无他选。”

“位于特鲁瓦的农用轮胎工厂同样面临来自一家印度竞争对手的挑战，该对手在印度生产并大量向法国出口，而印度却禁止进口轮胎。这类问题亟待解决。”

米其林掌门重申，尽管法国拥有得天独厚的优势，如卓越的基础设施、大规模的无碳电力，虽价格稍高但供应充足，人员训练有素，且已有一定的工业基础，但工业发展需要监管、税收和环境政策的稳定性。

他呼吁法国和欧洲当局为米其林等欧洲制造商提供更好的能源成本和税收政策，以便这些欧洲本土企业能够度过艰难。

摘编自“世界橡胶展”

(R-03)

