

迈向零废橡胶生产目标

章羽 编译

(全国橡塑机械信息中心, 北京 100143)

摘要: 本文聚焦日益严峻的废橡胶(尤其是废旧轮胎)环境污染问题, 探讨实现零废橡胶生产目标的核心技术——橡胶回收与脱硫。文章系统综述了物理、化学和微生物学等回收方法, 重点阐述了化学脱硫技术, 特别是利用超临界二氧化碳(scCO_2)作为环保反应介质的优势(安全、低成本、易操作)。详细分析了以二苯基二硫化物(DPDS)为脱硫剂在 scCO_2 中的反应机制、影响因素(如炭黑填充)及效果(如溶胶分数、交联密度变化)。通过加拿大温莎实验室的工业案例(如脚轮制造), 验证了脱硫橡胶(最高20%比例)部分替代原生橡胶的可行性, 并展望了连续化工艺、副产物处理及循环经济等未来研究方向。

关键词: 超临界二氧化碳脱硫; 废橡胶回收; 二苯基二硫化物; 再生橡胶性能; 循环经济

中图分类号: TQ330.41

文章编号: 1009-797X(2025)08-0074-07

文献标识码: B

DOI: 10.13520/j.cnki.rpte.2025.08.016

大多数橡胶制品都是通过硫化工艺制成的, 该工艺涉及在规定温度下加入少量硫(或等效的交联剂), 以在广泛的温度范围内稳定聚合物链。这一发现由查尔斯·古特异于1844年提出, 最初仅适用于聚合物链或主链中含有双键(天然元素之间的双键)的聚合物链。可硫化材料包括天然橡胶(NR)和异戊二烯(与NR相当的合成橡胶); 然而, 其范围扩展得更广泛, 因为每个聚合物在高于其玻璃转化温度(即橡胶变得脆化的温度)时都会呈现弹性体特性。由于弹性体状态不稳定, 链段在静态或动态载荷下会相互滑动, 导致蠕变或应力松弛, 因此化学交联为网络结构提供了大多数实际应用所需的稳定性。

1 橡胶与环境

全球天然橡胶和合成橡胶产品的产量正在持续攀升。其中, 70%的天然橡胶和合成橡胶主要用于轮胎制造行业, 特别是卡车和非公路用轮胎(OTR)中的天然橡胶含量相对较高, 而乘用车轮胎中的含量则较低。自2017年以来, 全球每天有超过10亿辆乘用车上路行驶, 预计到2035年, 这一数字将翻一番。因此, 废旧轮胎的数量(在西方国家平均每人每年产生一个)将呈指数级逐年增长。由于这些材料在生物降解、水解或自然分解过程中难以回归生态系统, 其结构和物理特性将对环境造成显著的负面影响。

2 橡胶回收

解决废橡胶引发的环境污染问题是橡胶行业当前面临的重大挑战。若废橡胶未能得到妥善处理, 这一问题将愈发严重。废橡胶可以被研磨成细小颗粒或颗粒状物质, 这类物质被称为橡胶颗粒(CR)。通常情况下, CR由于含有过多的交联结构而表现出刚性, 不适合进行再硫化。相比之下, 未硫化橡胶由长链柔性分子构成, 易于混炼、加工和硫化。因此, 通过橡胶回收和脱硫化工艺, 可以将CR转化为二次聚合物材料, 即回收橡胶、脱硫化橡胶或再生橡胶, 进而用于生产各类橡胶制品。

再生利用过程采用再生剂、强力机械作用及热处理; 而脱硫化则涉及化学脱硫化剂、反应介质(如溶剂)及有时需采用高温处理。生产橡胶颗粒的方法包括以下几种:

低温处理: 不含钢、塑料和纤维的废橡胶碎片采用液氮进行冷冻, 随后转移至球磨机, 在约 $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的低温下进行粒度减小处理。颗粒的粒度分布取决于冷冻时间和低温研磨过程中使用的筛网尺寸。该工艺生产的CR典型粒度范围为1/4英寸至100目。CR粒度越小, 成本越高。由于研磨过程中系统内不产生热量, 因此由热引起的橡胶降解程度极低。

常温干磨: 不含钢、塑料和纤维的废橡胶颗粒被研磨至所需粒度。研磨过程会产生热量, 导致聚合物

作者简介: 章羽(1991—), 男, 本科, 主要从事橡塑技术装备方面的研究, 已发表论文多篇。

原文: RUBBER WORLD No.4/2024, by Ben Chouchaoui, Windsor Industrial Development Laboratory

降解，并在聚合物主链上形成悬垂基团。通过干式环境研磨获得的 CR 颗粒尺寸范围为 10~30 目，通常呈现粗糙纹理和切割表面。生产的 CR 可用于制造新的机械产品、垫子、绝缘板和建筑材料。

湿法环境（精细研磨或微粉研磨）：该工艺与干法环境研磨相似，只是使用液体（通常为水）。将 CR（10~20 目）与水混合形成浆料，然后进一步研磨至细粒度。该工艺可生产细粉（200~500 目），使人们能够轻松制造出由一致且清洁的 CR 制成的挤出物和压延片材。

脱硫和再生均旨在从废橡胶中回收可再利用的橡胶，但前者优于后者，因为回收的橡胶质量更好，其性能与原生橡胶相似。

通过脱硫化工艺获得的再生橡胶具有良好的混炼和再硫化相容性，其流变学和力学性能与天然橡胶（NR）相似。在典型的传统脱硫化工艺中，橡胶硫化体的交联断裂可能通过热、化学或热化学方法实现。化学脱硫化最适合处理废橡胶，如报废轮胎。

然而，多位研究人员指出，在该过程中使用化学试剂和化学脱硫剂时会产生二次污染。然而，有假设认为，超临界二氧化碳（scCO₂）作为替代化学脱硫化反应介质，使该方法具有环保性。

2.1 超临界流体

温度和压力均高于临界点的物质被广泛应用于许多重要的工业过程。例如，超临界水被用于从木质生物质中生产燃料气体。废弃轮胎侧壁橡胶的脱硫化过程采用超临界乙醇进行。在所有超临界流体中，二氧化碳（CO₂）是最常见且首选的，尤其适用于橡胶硫化物的脱硫化，因为它是一种优秀的橡胶材料溶剂，成本低廉，且具有相对实用且易于操作的临界点（约 31.1 °C 和 7.38 MPa）。此外，超临界二氧化碳是一种安全的反应介质，具有不燃、惰性和无毒的特性，适用于热化学脱硫化过程。为了使超临界二氧化碳脱硫化过程完全环保且成本效益高，必须仔细评估化学试剂和脱硫化剂的有效性与成本之间的关系。尽管研究人员已成功利用不经济且不环保的商业化脱硫剂在超临界二氧化碳中对橡胶硫化物进行脱硫化，但目前仍缺乏利用易于获取、低成本、无毒且可生物降解材料在超临界二氧化碳中进行脱硫化的工艺。

3 橡胶回收方法

为推动循环经济发展，多年来研究人员致力于研

究和开发从废旧轮胎中回收橡胶的多种再生及脱硫工艺。相关研究对这些方法进行了详尽探讨。表 1 对这些方法进行了综合总结。这些方法主要分为三类：物理法、化学法和微生物学法，既可单独使用，也可组合使用，以高效实现废橡胶中橡胶的回收。其中，部分工艺能够在常温或接近常温的条件下进行，而其他工艺则需在高温环境下操作。

表 1 硫化橡胶和废橡胶的再生 / 脱硫化方法

方法	加工基础
物理	化学 通过脱硫化剂进行交联断裂
	热力学 热诱导交联断裂
	超声波 通过超声波能量进行交联断裂
	机械 剪切诱导交联断裂
微生物学	微波 通过微波能量进行交联断裂
	微生物 微生物降解
	热化学 在高温下进行的靶向化学反应
组合	热机械 热和剪切诱导的交联断裂
	机械化学 剪切和化学脱硫化

Abraham 等和 Shi 等对硫化、机械及动态性能的橡胶回收进行了量化研究。与天然橡胶（NR）相比，脱硫橡胶硫化物展现出较短的硫化时间（ t_s ）、较低的拉伸强度、断裂伸长率、阻尼系数（ $\tan \delta$ ）以及分子量（ M_w ），但其玻璃化转变温度（ T_g ）却更高。因此，在工业生产中，通常采用相对较低的再生橡胶比例（1% 至 10% 质量分数）来制造新的橡胶产品。

通常情况下，脱硫化橡胶硫化物的性能与未硫化橡胶硫化物的性能极为相似，前提是在回收过程中橡胶的主链结构未发生显著变化。这一结果是通过在超临界二氧化碳（scCO₂）环境中使用反应器或高压釜进行热化学脱硫化而实现的，通过提供必要的热量来激活脱硫化剂，从而加速脱硫化进程。多位研究人员指出，在超临界二氧化碳中进行热化学脱硫化时，所采用的较高温度对橡胶主链会产生轻微的负面影响。另有研究人员报告称，采用机械化学和热机械回收方法处理橡胶时，会带来较为严重的负面影响。

4 橡胶硫化物的化学脱硫化

传统化学脱硫化旨在尽可能逆转硫化过程，同时不破坏橡胶主链的键合。在此过程中，单硫键、双硫键和多硫键的交联结构会被选择性地断裂：脱硫剂仅用于断裂橡胶硫化体中的硫—硫（S—S）和碳—硫（C—S）键。硫化橡胶中的硫键断裂所需能量相对较低，与橡胶主链中的碳—碳（C—C）键相比。各种键的能量值如表 2 所示。

在工业规模上，使用多种化学试剂从 CR 中回收

橡胶。这些试剂通常为无机物、有机二硫化物或硫醇，其在有机械剪切作用及不同温度条件下的有效性已得到广泛研究。

涉及反应器或高压釜的化学脱硫化过程通常不涉及机械剪切，据报道，该过程对橡胶主链的 C—C 键几乎不造成降解，从而获得质量相对较高的回收橡胶。

表 2 硫交联键和橡胶分子中的键能

键类型 (单键 / 双键 / 多键)	键能 / (kJ·mol ⁻¹)	交联橡胶中的位置
C—C	348	橡胶分子中的主链 (骨架) 键
C—S—C	273	单硫键交联
C—S—S—C	227	双硫键交联
C—S _x —C, 其中 $x \geq 2$	251	多硫键交联

4.1 有机脱硫剂

用于天然橡胶和合成橡胶的有机脱硫剂在市场上已广泛可得，主要用于恢复并提升橡胶的性能。研究这些脱硫剂对橡胶硫化物脱硫效率的影响，主要关注溶胶分数、凝胶分数、交联密度、硫含量、分子量 (M_w)、玻璃化转变温度 (T_g)、门尼黏度以及多分散指数 (PDI) 等因素。通过使用这些脱硫剂，能够选择性靶向并断裂交联键，从而实现高效的脱硫效果。此外，使用这些脱硫剂，特别是与超临界二氧化碳 ($scCO_2$) 结合使用时，回收橡胶的物理性能仅会出现轻微的损失。

脱硫剂通常以 0.5%~10% (重量百分比) 的用量与催化剂和再生油配合使用，用于脱硫硫化橡胶。Abraham 等人指出，脱硫化剂可加速并引入新的反应途径，如自动氧化降解反应。在橡胶回收过程中使用的催化剂是化学化合物，即使在小剂量下也有效。为了加速橡胶的氧化并提高回收橡胶的塑性，再生油和溶剂也作为自由基接受体，防止在橡胶回收过程中形成凝胶。为了部分替代传统油和溶剂，多位研究人员建议在热化学脱硫过程中使用经济且环保的溶剂，如植物油。

4.2 超临界二氧化碳

在标准温度和压力 (STP) 下，二氧化碳通常以气体形式存在 (在空气中) 或以固体形式存在，称为干冰。然而，当温度和压力升高至或超过二氧化碳的临界点时，它会进入超临界状态，此时液体和气体共存。在此状态下，二氧化碳变成超临界二氧化碳 ($scCO_2$)，可特别高效地用于辅助橡胶硫化物的脱硫化过程。

脱硫化剂通常通过加热激活，尤其是在热化学脱硫化过程中；而使用二氧化碳反应介质的反应器或高

压釜被认为是为该过程提供热量的理想选择。这是因为，与其他超临界流体不同，超临界二氧化碳 ($scCO_2$) 是一种环保且经济实惠的橡胶回收脱硫化介质，因为它无害且是一种易于获取的可重复使用气体。此外，使用超临界二氧化碳可节省时间，因为脱硫化产物无需与其他回收材料 (如工业中常用的有毒、昂贵且传统的油类或有机溶剂) 分离，即可从废旧轮胎中回收橡胶。

使用超临界二氧化碳进行脱硫化过程尚未完全理解，但许多研究人员已成功将其应用于不同类型橡胶硫化物的脱硫化。超临界二氧化碳最初是为二苯基二硫化物 (DPDS) 脱硫化剂开发的，DPDS 是目前从废橡胶中回收橡胶最常用的脱硫化剂。

拉萨尼采用超临界二氧化碳 ($scCO_2$) 和二苯基二硫醚 (DPDS)，通过两水平全因子实验设计 (DOE) 研究了从整车轮胎中脱硫化 CR 的过程。该方法旨在确定脱硫化过程中的相互作用、影响该过程的变量以及如何控制这些变量。回收的橡胶通过测试交联密度、溶胶分数、凝胶分数和硫含量进行表征。其中，硫含量反映了 DPDS 与 CR 之间的反应；而交联密度、溶胶和凝胶分数则提供了脱硫化程度的信息。DPDS 在 $scCO_2$ 中于最佳温度和压力下成功脱硫化 CR，形成与橡胶链反应的自由基。

曼吉利等人使用 DPDS 作为脱硫剂，研究了来自整车轮胎的 CR 交联网络在超临界二氧化碳中的性质。这些性质包括溶胶分数、凝胶分数、交联密度、硫含量、分子量 (M_w) 和分子量分布指数 (PDI)。类似地，李特等人 and 曼吉利等人观察到，经 DPDS 处理后，溶胶分数、硫含量和 PDI 增加，而凝胶分数、交联密度和 M_w 则减少。脱硫化过程发生，DPDS 主要影响橡胶链的交联网络而非主链。作者还混合并再硫化了脱硫化 CR (T-CR) 与原生 NR (97.5 份 /100 橡胶 [份] NR/5 份 T-CR、95 份 NR/10 份 T-CR 和 90 份 NR/20 份 T-CR) 并发现，尽管 CR 中残留的交联网络阻碍了再硫化过程，但胶料的最终性能仍可接受。

Liu 等人研究了含苯乙烯丁二烯橡胶 (SBR) 和丁二烯橡胶 (BR) 的轮胎胎面中 CR 在超临界二氧化碳 ($scCO_2$) 中的脱硫化过程。与其他研究者不同，Mangili 等和 Liu 等人在脱硫化过程中除了考虑 DPDS 与 CR 的质量比外，还考虑了温度、压力和时间的参数。脱硫化橡胶产品通过傅里叶变换红外光谱 (FTIR)、差示扫描量热法 (DSC) 和扫描电子显微镜 (SEM)

进行表征。类似地, Lasagni 和 Liu 等使用两水平全因子设计研究了脱硫化参数之间的相互作用。观察到 DPDS 浓度是脱硫化 SBR 和 BR 的最重要因素, 当 DPDS 浓度低于 10 g/L 时, 凝胶的交联密度大于未处理的 CR。在脱硫化过程中, 140 °C 时大量交联键被切断。然而, 在此温度下溶胶分数较低, 作者建议采用相对较高的溶胶分数 (200 °C), 即使主链断裂有所缓解。随着压力增加至临界值, 作者观察到对脱硫化无影响, 且通过监测反应温度确定了交联断裂的类型。这可能意味着可以采用相对较低的压力, 尤其有助于降低生产成本。二氧化碳被认为提供了均匀的脱硫化反应介质, 使溶胶结构保持完整, 并成功脱硫化 CR。脱硫化后, 橡胶的玻璃化转变温度 (T_g) 和溶胶分数增加, 而聚合度指数 (PDI) 降低, 这是由于脱硫化效率导致主链移动性降低所致。作者得出结论, 二氧化碳是将 DPDS 引入交联网络的最佳反应介质。他们还报告了 DPDS 与 CR 中交联结构在橡胶表面和内部的相互作用。

Shi 等人采用 DPDS 在超临界二氧化碳 ($scCO_2$) 中对 CR 进行了脱硫处理, 并将结果与低温剪切回收、高温剪切回收及双螺杆挤出机回收工艺的成果进行了对比。他们建议在无氧环境下, 通过 DPDS 在超临界二氧化碳中进行脱硫化, 并施加强烈的机械作用力, 这种作用力倾向于引起主链 ($-C-C-$) 断裂。使用过量干冰在高压反应器中于 180 °C 下进行不同时间 (2、3、4、5 和 6 h) 的脱硫化处理, 其中 CR 和 DPDS 的用量分别为 50 和 4 g/L。经过处理且反应时间增加后, 溶胶分数、脱硫化率 (交联密度) 和 PDI 增加, 而莫尼黏度和 M_w 降低。根据多位研究者的观点, 这些结果表明橡胶硫化物的脱硫化过程已成功完成。Shi 等人将 20 份未处理的 CR 和脱硫化的 CR 与 80 份的原生 NR 分别混合, 未处理的 CR/原生 NR (20/80 份) 硫化橡胶的拉伸强度和断裂伸长率均低于脱硫化橡胶/天然橡胶 (20/80 份) 混合硫化橡胶, 这是由于未处理 CR 的未破坏交联网络以及 CR 与天然橡胶之间的弱界面黏合所致。他们还报告称, 脱硫化橡胶/原生 NR (20/80 份) 硫化橡胶的 Δ 扭矩 (最大扭矩与最小扭矩之差) 较低, 与未经处理的 CR/原生 NR (20/80 份) 硫化物相比, 这表明硫化橡胶具有足够的活性交联位点来促进硫化。类似的发现由江等人报道, 他们使用 DPDS 在超临界二氧化碳中有效地脱硫硫化丁基橡胶。

梅萨米等人提出假设, 认为废旧轮胎橡胶在脱硫

化处理前后, 其溶胶分数和交联程度的变化表明, 橡胶网络中的 S—S 键和 C—S 键经历了高度选择性的断裂, 而非随机性的网络断裂。后者可能导致包括 C—C 键在内的无差别断裂。

4.3 化学脱硫化在超临界二氧化碳中的拟议反应机制

化学脱硫化可以成功实现, 但与硫化过程类似, 化学脱硫化过程中发生的化学反应复杂且尚未完全理解。然而, 在超临界二氧化碳 ($scCO_2$) 中, 涉及高温和 DPDS 作为脱硫剂的热化学脱硫过程中的反应机制已被提出。Mangili 等提出的机制与多位研究者报道的机制相似。该反应机制的步骤简要说明如下。步骤 2 中硫键的断裂被归因于高温、剪切作用 (机械法)、亲核试剂或重排。此外, 步骤 2 中可能发生的氢原子脱离, 是因为主聚合物链上烯丙基位置的质子在双键中非常活跃。根据多位作者的报道, DPDS 可引发硫交联键的氧化断裂, 随后与生成的自由基发生反应。Asaro 等人报告称, DPDS 在脱硫过程中也可能导致橡胶主链中 C—C 键的断裂, 这种作用在二氧化碳中尤为显著。Abraham 等人报告称, 在 DPDS 与橡胶在高温下反应过程中, 会释放出包括硫化氢 (H_2S) 和硫醇 ($R-SH$) 在内的副产物。

DPDS 自由基在脱硫化过程中的形成步骤包括:

(1) 步骤 1: DPDS 的热降解产生两个反应性苯硫醚自由基。

(2) 步骤 2: 硫醚自由基与交联位点反应, 断裂硫键。

(3) 步骤 2: 主聚合物链上可能发生氢原子脱离, 生成新的活性交联位点。

(4) 步骤 2: 硫化物自由基可攻击链上的双键, 同样生成新的活性交联位点。

(5) 步骤 3: 生成新的活性交联位点, 为后续再硫化过程做准备。

(6) 步骤 4: 根据待定用途, 硫化橡胶可进行再硫化或与原始聚合物基质混炼。

二氧化碳热化学脱硫化过程的反应机制与机械化学再生过程相似。Ghorai 等人对硫化 NR 样品进行了硫化处理, 并在 70 ± 2 °C 下老化 96 h, 随后将老化的硫化 NR 片材在开放式辊式混炼机中进行研磨。所得研磨天然橡胶通过机械化学再生法进行脱硫化, 使用开放式双辊磨机及一种名为双 (3-三乙氧基硅基丙基) 四硫化物 (TESPT) 的新型脱硫化剂。作者声称成功

实现了天然橡胶的脱硫化,回收的橡胶质量优异,具备低凝胶含量、低交联密度、低莫尼黏度、高分子量(交联间距)、玻璃化转变温度(T_g)无显著变化以及脱硫化过程中溶胶橡胶的高固有黏度等特性。

此外,他们提出了一种机制:随着剪切应力引起的温度升高,TESPT的S—S键发生均裂,形成碎片化脱硫剂(FDA)自由基。这些FDA分子,如溶胶分数数据所支持,随后与因剧烈机械作用导致的断裂化学键和主链结合,实现链端封堵。Ghorai等与Mangili等提出的机制唯一区别在于最后一步的自由基封端。Mangili等人提出的机制暗示了一个新的活性交联位点。

4.4 炭黑(CB)对 $scCO_2$ 中化学脱硫的影响

所有轮胎都含有CB和其他增强填料,这些填料对胶料的化学和物理性能有着重大影响。CB往往会随着填料含量的增加(在交联密度不变的情况下)而降低硫化物的膨胀度。它还影响天然橡胶(NR)硫化物的气体扩散性。由此可推断,CB可能是影响脱硫化过程的因素,尤其是在超临界二氧化碳($scCO_2$)环境中。然而,CB的存在并不妨碍在 $scCO_2$ 中的脱硫化过程。研究发现,不同CB含量的NR硫化橡胶脱硫化后,溶胶含量在20%至40%之间,而未填充的NR硫化橡胶脱硫化后,溶胶含量可达100%。此外,未填充和CB填充的脱硫化橡胶硫化物的凝胶组分膨胀比均高于原始硫化物,表明脱硫化橡胶硫化物的交联密度低于原始硫化物。

未填充和CB填充的脱硫化天然橡胶(NR)被发现其硫含量相对较高,超过了原始NR硫化物。这一现象归因于脱硫化剂(即DPDS)的添加,因为DPDS本身含有硫。研究表明,在超临界二氧化碳($scCO_2$)中使用DPDS进行脱硫化处理后,CB填料对NR硫化橡胶的硫含量影响甚微,这表明橡胶硫化物中的CB存在并不妨碍脱硫化剂的引入。

研究人员重点关注废旧轮胎中磨碎橡胶的二氧化碳脱硫化过程,将其作为典型的CB填充橡胶产品进行研究。在二氧化碳环境下,对CB填充和未填充橡胶硫化物进行化学脱硫化的比较研究,以验证研究结果或进一步理解脱硫化过程,是十分理想的。这些研究可以对比使用不同硫化系统制备的橡胶硫化体在化学/热化学、机械/热机械、机械化学、微波、超声波或生物/生物技术脱硫化方面的数据。然而,CB填充

系统并不能完全防止脱硫化,但会减缓其进程。在橡胶硫化物中添加CB填料是必不可少的,因为它的存在会显著影响物理性能(如膨胀行为、扩散性、拉伸强度和伸长率)和化学性能(如硫化特性、硫化速率、硫化时间和扭矩变化)。

5 再生硫化橡胶的复合处理

加拿大安大略省惠特比市的温莎工业发展实验室(WIDL)与Wegu加拿大制造公司合作开展了一项实验计划,评估了生产过程中产生的再生硫化橡胶废料的技术规格。在高压釜中使用二氧化碳($scCO_2$)对70 Shore A硬度的丁苯橡胶(SBR)进行热化学脱硫化,通过提供激活有机DPDS脱硫化剂所需的热量,加速了脱硫化过程。多个工艺设备系统和内部流变学实验室专门用于这些由加拿大安大略省的Innovation Guelph赞助的实验室研究。

该计划包括:

- (1) 运行硫化橡胶的流变曲线。
- (2) 根据混合成分的详细信息计算所需的硫化剂和促进剂。
- (3) 成型含有脱硫橡胶的新配制橡胶的板材。
- (4) 测量各种配方的拉伸模量性能。
- (5) 在客户的生产设备中制作实际试验产品,替换20%的原生聚合物。
- (6) 使用脱硫橡胶作为100%的聚合物制备配方,以实现工业应用所需的性能。
- (7) 使用新配方和原生胶料制作相同产品进行比较。

基于实验室和生产车间对天然橡胶和合成橡胶的经验总结及关键发现表明:

- (1) 脱硫橡胶并非复合材料;它仅作为产品配方中聚合物成分的替代品。
- (2) 通过对天然橡胶(NR)和合成丁二烯橡胶(SBR)硫化过程的有机化学原理进行分析,脱硫化聚异戊二烯和SBR的分子行为与原始聚合物结构的预期行为不符。

(3) 原始聚合物的分子结构决定了其玻璃化转变温度具有可预测性,这一特性在开发需要确保安全性的产品(例如汽车轮胎)时必须予以考虑。

脱硫化橡胶的组成成分,采用热化学脱硫化工艺在高压釜中使用超临界二氧化碳($scCO_2$)进行脱硫化,以通过提供所需热量激活脱硫化过程中使用的DPDS

脱硫化剂，其组成成分如表 3 所示。脱硫化橡胶的性能如表 4 所示。

表 3 组成成分

成分	%	范围
天然橡胶 (NR)	37	±3.0
合成橡胶 (SBR)	20	±3.0
聚合物含量	57	±3.0
炭黑	27	±3.0
灰分	7	±1.5
丙酮提取物	9	±2.0

表 4 脱硫橡胶的性能

性能	值	范围
抗拉强度	D312	10 MPa±1.5
伸长率	D412	250%±50.0
门尼黏度	D1646	45±15.0
密度	D297	1.13±0.03
硬度	D2240	55±5.0

基于客户工业应用中几种工业产品的要求，开发了多种新的胶料用于实验。化学配方基于现有成分和原始基体聚合物建立，但含有不同比例的替代脱硫化橡胶。

后续的演示将分享不同比例的硫化橡胶与基体混合物所具有的胶料物理性能，以及为不同领域的客户定制并测试的工业产品。

一款工业实验产品——铸造轮（或实心轮胎托轮）——专为 Strongco 公司（Nors SA 的全资子公司，一家在加拿大各地开展业务的多元化移动设备经销商）的输送机制造而设计（图 1）。该工艺采用金属嵌件压缩成型技术，与通过快速注塑成型生产的部件有所不同，这种差异主要源于回收与非回收复合材料的黏度差异。



图 1 用于采矿行业的输送机上的脚轮（或实心轮胎托轮），采用包含回收工业废橡胶的再生复合材料制成。

废弃热固性橡胶是本世纪废物管理面临的最大挑战之一。因此，寻找低成本且适用于工业规模的热固性橡胶回收方法正受到广泛关注。一种环保的回收途

径是通过选择性断裂硫—硫（S—S）和碳—硫（C—S）化学键，破坏其空间结构，同时保留主链网络。废弃热固性橡胶在循环经济中是宝贵的二次原材料来源。此外，立法要求提升废橡胶在高附加值产品制造中的应用比例。热固性橡胶脱硫化技术的可持续发展，以及为热固性橡胶制品设计合理的从摇篮到摇篮循环模式，是实现更高水平回收的最有前景策略。本文回顾了热固性橡胶脱硫化技术，并介绍了基于脱硫化热固性橡胶复合材料制成的工业产品的应用案例。文章还探讨了如何通过脱硫和材料混合，消除热固性橡胶产品制造过程中固有的废料，以实现无废料生产车间。

6 结论与未来方向

每年产生的大量废旧轮胎对环境造成了巨大的全球性生态问题。这一情况迫使行业 and 研究人员不断改进现有技术并探索新的方向，以实现废旧橡胶的回收利用；这是支撑轮胎行业循环经济的核心要素。

过去 10 年间，废旧轮胎回收利用领域进行了大量尝试，尤其是聚焦于将 CR 直接应用于各类基材（如聚合物、沥青、混凝土等）或 CR 脱硫化处理的技术研究。WIDL 的研究方向集中于废旧橡胶（轮胎及非轮胎）脱硫化技术的可持续发展相关进展。本文介绍了一项测试计划，该计划在安大略省的一家橡胶制品制造商处，利用二氧化碳（scCO₂）在高压釜中进行热化学脱硫化处理，以加速脱硫化过程，通过提供所需热量来激活所用的 DPDS 脱硫化剂，从而评估脱硫化废橡胶的技术规格。

考虑到各种再生橡胶特性分析方法的优劣，应按照 ASTM D1646 和 D312 标准确定基本标准门尼黏度以及拉伸强度。然而，这些参数的最终值不仅受再生 / 脱硫化效率的影响，还受硫化系统成分和再硫化物的硫化条件的影响。

基于过去在实验室及客户生产现场对天然橡胶和合成橡胶进行的实验总结及关键发现表明：

- (1) 脱硫橡胶仅用于替代产品中原料的聚合物成分。
- (2) 通过对天然和合成化合物硫化过程的有机化学原理进行理解，脱硫化聚异戊二烯（PI）和丁苯橡胶（SBR）的分子行为与原始聚合物结构的预期行为不符。
- (3) 原始聚合物的分子结构决定了其可预测的玻璃化转变温度，这一特性对开发需要安全性能的产品

(例如汽车轮胎)至关重要。

WIDL 的评论指出,通过适当的研磨和处理技术对废橡胶进行回收,以及对所得产品特性的深入分析,将在未来持续发展。进一步研究的重点方向主要涵盖三个方面。首先,涉及 CR 的研磨、改性和功能化(或这些方法的综合运用),最佳实现途径为连续反应挤出或高剪切混炼。该方法能够有效调控基体与 CR 之间的界面相互作用,为新型橡胶回收产品的开发奠定坚实基础,这些产品可广泛应用于增强或半增强填料、沥青改性剂,以及专用于建筑和工程项目的工程材料。

其次,进一步的研究应重点关注在 CR 的脱硫、改性或功能化过程中形成的液体副产物和挥发性有机化合物的定量和定性表征。还应调查此类化合物(其中一些具有致癌性)对最终产品性能和稳定性(可能在储存过程中降解产物迁移到表面或挥发)以及环境

或人类健康的影响。

第三个方向涉及将有前景的批次法 CR 改性工艺转化为连续工艺的解决方案,包括对这类转化的盈利能力进行估算。针对 CR 回收专门设计的实验室和原型生产线应通过优化和放大工艺,在更大规模的技术或工业规模上验证这些结果。

由于规模经济(橡胶市场仅为轮胎市场的半数规模)以及所用橡胶种类繁多(轮胎主要涉及天然橡胶和丁苯橡胶,而非橡胶应用则涉及数十种胶料和数百种配方),该领域尚未被充分研究。工业橡胶废料在制备胶料和制造轮胎及非轮胎产品过程中不可避免地产生。生产者提供设备和技术,用于处理橡胶废料,以实现零废料橡胶制造。废料的比例可以转化为额外的成本节约和利润。

Towards zero waste rubber production

Zhang Yu, Compiler

(National Machinery Information Center of Rubber &Plastics, Beijing 100143, China)

Abstract: This article focuses on the increasingly serious environmental pollution caused by waste rubber (especially waste tires) and discusses the core technologies for achieving the goal of zero waste rubber production: rubber recycling and desulfurization. The article systematically reviews physical, chemical, and microbiological recycling methods, focusing on chemical desulfurization technology, especially the advantages of using supercritical carbon dioxide (scCO₂) as an environmentally friendly reaction medium (safe, low cost, easy to operate). It provides a detailed analysis of the reaction mechanism, influencing factors (such as carbon black filling), and effects (such as sol-gel fraction and crosslinking density changes) of using diphenyl disulfide (DPDS) as a desulfurization agent in scCO₂. Through industrial case studies from the Windsor Laboratory in Canada (e.g., wheel manufacturing), the feasibility of partially replacing virgin rubber with desulfurized rubber (up to 20% ratio) is validated, and future research directions such as continuous processes, by-product treatment, and circular economy are explored.

Key words: supercritical carbon dioxide desulfurization; waste rubber recycling; diphenyl disulfide; recycled rubber performance; circular economy

(R-03)

