

超临界流体再生废橡胶的研究进展

徐菁菁,余晓磊,彭少贤,赵西坡*

(湖北工业大学 材料科学与工程学院,湖北 武汉 430068)

摘要:介绍超临界流体在废橡胶再生领域应用的研究进展。超临界二氧化碳是目前应用最广泛的超临界流体,利用超临界二氧化碳技术再生废橡胶可使废橡胶基本恢复可加工性,制得性能优良的再生橡胶;超临界乙醇是超临界醇类中一种较理想的用于废旧轮胎橡胶的脱硫反应溶剂,具有低毒、安全、可靠的特点;超临界水可以用于废橡胶去硫化处理;其他超临界流体的临界参数比较难达到,其在废橡胶再生领域的相关研究较少。废橡胶在超临界二氧化碳中再生机理的研究已有一定进展。

关键词:超临界流体;再生橡胶;废橡胶;再生机理

中图分类号:X783.3;TQ335 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2018) - -06

随着汽车工业的飞速发展,废橡胶的产生量日益增多。废橡胶耐热难溶、耐酸耐碱、难以自然降解^[1],占用大量土地,且易滋生蚊虫,传染疾病,引起火灾。因此,及时有效地处理废橡胶对缓解我国橡胶资源紧张、减少环境污染、促进我国生态环境的绿色可持续发展具有十分重要的意义^[2]。

废橡胶内部一般是交联的三维网状结构,目前处理废橡胶的方式主要有直接利用、高温裂解^[3]、制取胶粉和再生利用等。直接利用无法处理大量废橡胶;高温裂解耗能大,对设备要求高;制取胶粉存在粒径大、附加值低的问题;再生利用具有高效节能,制备的再生橡胶价值较高、应用范围广、符合绿色发展的优势,是我国目前最主要的废橡胶处理方式之一。

再生废橡胶即通过断裂废橡胶内部交联键使其恢复可流动性、可加工性,再生过程应选择性地断开交联键,尽量保证主链完整;再生橡胶的溶胶质量分数和相对分子质量应尽可能高,且其易于加工。目前去硫化再生的方法主要有物理法、化学法、固相力化学法^[4]、生物法^[5]以及超临界流体法。超临界流体法绿色无毒,可生产高质量产品,且超临界流体易得、易纯化,可循环使用,目前超临界

流体已成为废轮胎橡胶脱硫再生工艺的研究热点之一。

当前超临界流体技术被广泛应用在各个领域。当温度和压力都到达某临界值时,气体和液体的相界面会消失,这种物质的特殊状态赋予超临界流体具有类似液体的流动性和类似气体的扩散性,在废弃物降解、萃取、分离和发泡材料制备等领域具有巨大的应用潜力^[6]。近年来,利用超临界流体辅助再生废橡胶成为行业研究的热点。在超临界流体中,废橡胶能充分溶胀,有利于再生剂快速、高效地渗入,大大缩短了生产周期。经过超临界处理后的废橡胶能有效断键,再生橡胶质量优良,再生过程绿色环保,省时高效。本文简要概述超临界流体在再生废橡胶领域应用的最新研究进展,重点介绍废橡胶在不同超临界流体中再生的研究情况和相关专利以及废橡胶在超临界流体中再生的机理。

1 超临界二氧化碳

二氧化碳是一种价廉、无毒、不易燃烧且化学惰性的气体^[7],其临界条件十分温和(见表1),临界温度和压力分别为31.06℃和7.39 MPa,因此对超临界二氧化碳的研究以及应用相比其他超临界流体来说更多、更广、更深入。

日本M. Kojima等^[8-9]最早利用超临界二氧化碳再生处理废橡胶,研究了在超临界二氧化碳

作者简介:徐菁菁(1997—),女,江苏扬州人,湖北工业大学在读本科生。

*通信联系人(xpzhaol23@163.com)

E-mail: 1244480950@qq.com

表1 部分化合物的超临界流体参数

化合物	沸点/℃	临界温度/℃	临界压力/MPa
二氧化碳	-78.5	31.06	7.39
甲醇	64.7	240.5	7.99
乙醇	78.2	243.4	6.38
水	100.0	374.2	22.00
丙烷	-44.5	97.0	4.26
甲苯	110.6	318.0	4.11
乙醚	34.6	193.6	3.68

中对异戊橡胶(IR)和天然橡胶(NR)进行脱硫再生,脱硫后再生橡胶中硫质量分数为0.021 7,溶胶质量分数最高可达1,溶胶相对分子质量为 3.04×10^4 ,交联密度为 $0.537 \times 10^4 \text{ mol} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。为了验证超临界二氧化碳在工业废轮胎胶粉再生中依然有同样优异的性能,M. Kojima等^[10]研究了炭黑填充NR在超临界二氧化碳中的脱硫再生情况,结果表明炭黑的存在并不影响NR脱硫再生,脱硫后再生橡胶中硫质量分数约为0.03,溶胶质量分数约为0.90。M. Kojima等^[11-12]通过研究试剂渗入超临界二氧化碳/低相对分子质量分子/交联橡胶三元体系的行为参数证明了采用脱硫剂DD时,超临界二氧化碳是再生IR和NR的最高效脱硫溶剂;在313 K和10 MPa条件下脱硫剂DD能够高效、均匀地分散在超临界二氧化碳中。

葛佑勇等^[13]在M. Kojima等研究的基础上,着重考察了在超临界二氧化碳和脱硫剂DD作用下反应温度和压力以及二氧化碳密度对NR脱硫再生的影响。结果表明,采用该方法获得优质再生橡胶的二氧化碳密度应不小于 $0.472 2 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$,反应温度不低于160 ℃,反应时间不短于90 min。K. Jiang等^[14]在前人研究的基础上,研究了硫黄硫化的丁基橡胶(IIR)再生脱硫情况。在超临界二氧化碳中对硫黄硫化IIR进行脱硫再生,再分别利用硫黄和树脂硫化体系对IIR/再生IIR并用胶进行再硫化。结果表明:硫黄硫化IIR的最佳工艺条件为:反应温度 180 ℃,反应压力 14.1 MPa,反应时间 120 min,脱硫剂DD的质量为橡胶质量的8%;最终获得的再生IIR溶胶质量分数最高为0.985。

目前脱硫再生的研究大多集中于自制硫化胶,橡胶种类相对单一。而实际废轮胎橡胶往往同时包括NR和合成橡胶(SR),橡胶种类和成分是多多元的。废轮胎橡胶可以很容易地均匀分散在超临界流体中,是比较合适的脱硫材料。通常轮

胎橡胶是由70%的NR和小于30%的SR(以顺丁橡胶和丁苯橡胶为主)组成。I. Mangili等^[15]考察了温度为180 ℃、压力为15 MPa时,在超临界二氧化碳中以质量分数为0.1的脱硫剂DD脱硫再生轮胎橡胶的情况,结果表明再生橡胶硫质量分数为0.022 9,溶胶质量分数为0.987 8。I. Mangili等^[16]利用之前研究得到的不同脱硫工艺最佳试验参数,对轮胎橡胶的去硫化效果进行了比较,采用的3种脱硫技术分别为超临界流体技术^[17]、超声波技术^[18]和生物技术^[19],其中采用超临界体流体技术的再生橡胶交联密度为 $1.25 \times 10^4 \text{ mol} \cdot \text{mL}^{-1}$,凝胶质量分数为0.04,溶胶质量分数为0.95。刘志军等^[20]研究了在超临界二氧化碳中采用脱硫剂DD再生脱硫废轮胎胎侧胶的情况。结果表明,脱硫后的再生橡胶溶胶质量分数为0.541 4,相对分子质量适中,橡胶内因交联产生的团聚现象消失。

超临界二氧化碳再生废橡胶方面也有很多专利。张立群等^[21]通过在高压反应釜中加入固体二氧化碳的方法快捷、安全地得到超临界二氧化碳,然后利用机械剪切、脱硫试剂、温度三者的协同作用断开橡胶的交联键,从而实现橡胶的脱硫再生。张立群等^[22]还提出了一种将橡塑加工手段与化学解交联方法有机结合在一起,用双螺杆挤出机连续动态再生废橡胶的方法。该方法利用螺杆挤出机内温度、压力、剪切三“力”齐下,得出的结论为:温度是影响脱硫效果的主要因素,延长反应时间、增大剪切力,可快速使废橡胶深度脱硫再生,制得的液体状再生橡胶的溶胶质量分数达到0.70以上,且再生橡胶结构类似NR,两者相容性较好。高长云等^[23]发明了用超临界二氧化碳辅助制备再生橡胶的方法和装置,该装置突破点在于通过向带有剪切啮合装置的腔室中通入超临界二氧化碳,并利用其优异的渗透和溶胀作用以及机械挤压、剪切作用来协助脱硫剂扩散进废旧胶粉内部,缩短了再生剂渗入胶粉内部的时间,从而缩短了再生脱硫时间,实现废旧橡胶的高效再生。此外,加工过程中的温度、剪切强度和超临界二氧化碳压力等均独立调节,可制备出不同种类、不同性能的再生橡胶。黎广等^[24]发明了一种超临界二氧化碳与微波辅助多段双螺杆挤出绿色断硫再

生废旧橡胶的设备,包括横置的机筒,机筒内装有双螺杆,机筒上位于双螺杆的左侧上端设有进料口,机筒上端装有微波加热装置;机筒中部开有注入超临界二氧化碳的端口;机筒的后端设有冷却挤压装置,冷却挤压装置的尾端部位装有切粒装置,切粒装置的出料口部位设有成品包装装置。该设备结构简单,占地面积小,全自动化控制,有效降低了劳动强度,生产过程能耗低且绿色环保,解决了传统再生橡胶生产过程高污染、高能耗、不连续、劳动强度大且产品性能不稳定的问题,从而实现了废橡胶高效再生。唐帆等^[25]设计了一种超临界二氧化碳辅助废旧橡胶臭氧断硫再生工艺,即将废旧轮胎经自动化联动破碎线破碎并分离得到的胶粉送入同向全啮合双螺杆挤出机中进行混炼、塑化和预热,并在双螺杆挤出机后半段通入超临界二氧化碳,然后在螺旋输送过程中,采用臭氧发生装置发出臭氧,溶胀的塑化胶粉受到臭氧氧化的作用选择性地断裂其交联网络结构,从而实现选择性地断硫再生,接着经螺杆挤出机完全断硫并挤出成型,最后经后处理得到绿色环保粒状再生橡胶包装入库。该再生过程无需添加任何化学助剂,得到产品绿色环保且性能优越。

通过利用超临界二氧化碳再生废橡胶,可使废橡胶基本恢复可加工性,制得性能优良的再生橡胶。废橡胶再生种类繁多,目前所做的研究基本没有普适性,故对不同橡胶在超临界二氧化碳中的再生研究还需进一步完善。

2 超临界醇类

超临界醇类中比较常见的是超临界甲醇和超临界乙醇。超临界甲醇具有优良的传递、溶解和反应特性,广泛应用于材料加工、塑料降解、有机合成等领域,超临界甲醇不仅可以作为反应介质,而且在多数情况下本身也是反应物。相对于水(沸点 100 °C、临界温度 374.2 °C、临界压力 22 MPa)来说,甲醇(临界温度 240.5 °C、临界压力 7.99 MPa)的临界条件更温和,能降低对设备的腐蚀程度;甲醇的沸点(64.7 °C)较低,有利于产物的分离。M. Goto等^[26-28]研究发现:硅烷交联聚乙烯可以在超临界甲醇或超临界水中通过选择性地分解硅氧烷键,从而达到解聚的目的;在超临界

醇中缩聚塑料很容易解聚成单体,交联聚合物也可通过选择性断键而回收。B. K. Baek等^[29]采用基于多级单螺杆挤出机的连续超临界甲醇解交联工艺来对交联聚合物进行回收利用,使用的多级单螺杆挤出机有4个分段(分别起到运输、压缩、反应和挤出作用),其中甲醇用液体喷射泵注入到压缩区的末端,使第3分段保持超临界甲醇的环境而实现交联聚合物的解交联,该过程温度设置从360 °C到390 °C,甲醇加料量从0到7 mL不等。解交联速率与反应温度有关,且与凝胶质量分数和指数呈线性关系,反应温度和甲醇含量越高,再生交联聚合物的凝胶质量分数越低。

乙醇和甲醇的临界温度和临界压力相差不大,与水相比,临界条件较温和。超临界乙醇不仅具有良好的溶解性和扩散性,在化学反应中既可作为溶剂,又可作为反应物参与反应,且低毒、安全、可靠,因此是超临界醇类中的一种较理想的用于废旧轮胎橡胶的脱硫反应溶剂。关于超临界乙醇的相关研究很多,如采用超临界乙醇选择性地断开聚乙烯的交联键;利用超临界乙醇来降解聚对苯二甲酸类塑料和聚碳酸酯^[30];H. Lee等^[31]研究了在不同超临界流体(超临界水、超临界乙醇、超临界异丙醇)介质中聚乙烯再生情况。李翔等^[32]对废旧轮胎的胎侧胶进行了超临界乙醇脱硫再生试验研究,发现不同种类的橡胶在超临界乙醇中脱硫再生的难易程度不同,脱硫后主链结构基本完整,影响主链断裂的主要因素为反应温度,溶胶平均相对分子质量较高,且凝胶产物的玻璃化温度升高。E. S. Giray等^[33-34]利用超临界乙醇和超临界正丁醇裂解轮胎橡胶来制取小分子油状产物,结果表明正丁醇的萃取率达到65%以上,而乙醇的萃取率低于40%。虽然超临界乙醇产率较低,但裂解后的橡胶较好地保留了原橡胶的高分子结构。P. Duan等^[35]利用废橡胶和微藻类共热解获得生物油,微藻类的存在使废橡胶在超临界介质中回收过程更温和,在最佳工艺条件下,废橡胶再生利用能获得质量分数为0.654的生物油。

3 超临界水

超临界水以及基于超临界水的技术有着广阔的应用发展前景。超临界技术主要有超临界水的

氧化技术、超临界水的生物质气化技术和超临界水中高聚物的回收利用技术^[36]。超临界水用于废旧橡胶去硫化处理属于超临界水中高聚物的回收利用技术的一种。D. T. Chen等^[37]对比了轮胎橡胶和NR分别在超临界流体(超临界水和超临界二氧化碳)中解聚程度,发现超临界水比超临界二氧化碳更具攻击性,一方面水是比二氧化碳更强的亲核试剂,能够直击聚合物主干,另一方面水的溶剂效应也有利于橡胶溶解。轮胎橡胶降解产物大致为30%的炭黑和70%的有机组分,而NR降解产物为均匀的有机物液体,几乎无炭黑生成。Q. Li等^[38]研究了废轮胎橡胶在亚超临界水中的热分解,在温度为420 ℃、压力为18 MPa、时间为40 min条件下可得到最大21.21%的出油率。

超临界水应用最多的方面是利用超临界水的氧化作用处理废水和污泥。橡胶工业废水具有水量大、有机污染成分含量高且难于生化降解等特点,是难处理的工业废水之一^[39]。而超临界水氧化技术可以处理多种高浓度、难降解的有机废水。该技术可在极短的反应时间内将废水中的有机物完全氧化分解,反应速率快、效率高,且适用范围广、无二次污染,处理后的水质可完全符合排放标准的要求,是目前解决橡胶污水处理难题的有效途径之一。葛晓冬^[40]利用超临界水氧化技术处理废旧轮胎,具有较好的脱硫效果,脱硫率在55%~78%之间。

4 其他超临界流体

除了超临界二氧化碳、超临界醇类以及超临界水,其他超临界流体有超临界丙烷、甲苯、乙醚、乙苯、氯仿、丙酮和正己烷等。J. S. Oh等^[41]用超临界甲苯和环己烷低温分解废轮胎,研究发现在超临界流体中分解轮胎的温度比常规热分解法的温度低,而且分解率高。刘银秀等^[42]分别研究了废轮胎和NR在超临界甲苯中的解聚,研究发现在同样条件下废轮胎解聚率低于NR,NR解聚率达100%,几乎完全解聚。

相对超临界二氧化碳、超临界醇类以及超临界水,其他超临界流体的临界参数比较难达到,这些超临界流体不利于试验研究,在废橡胶再生领

域的相关研究较少。

5 超临界再生机理

橡胶在超临界流体中的再生机理研究报道不少。M. Kojima等^[9]认为,首先是脱硫剂DD在超临界二氧化碳中被溶剂化,然后溶剂化的脱硫剂DD渗入已经被超临界二氧化碳溶胀的NR内,再然后进攻NR内部的S—S交联键,最后使交联键断裂。张小杰等^[43]认为硫化胶的断键机理为亲核脱硫再生机理,硫化胶中的S—S键和C—S键是亲电性的,易受到亲核试剂的进攻,几种亲核性强的试剂作为硫化胶的脱硫再生活化剂。常见的属于亲核脱硫再生机理的再生活化剂有胺类以及硫醇类,三苯基磷(Ph_3P)作为亲核试剂可靶向进攻橡胶中的S—S键,发生亲核反应,实现硫化胶的靶向脱硫再生。

Z. Liu等^[44]通过研究反应温度、压力、时间和脱硫剂DD浓度对脱硫过程的影响,推测再生过程中超临界二氧化碳将脱硫剂DD渗入交联网络,且脱硫反应同时发生在橡胶表面和内部,才导致了溶胶具有较高的相对分子质量和较低的多分散性指数。

V. V. Rajan等^[45]提出了一个简化解理机理,以脱硫剂DD脱硫NR为例:二硫化物裂解形成的自由基可以夺取橡胶上的氢或与橡胶的双键进行加成。因为烯丙基位的氢很活泼,所以苯硫醚自由基很容易夺取氢,苯硫醚夺取烯丙基氢后形成苯硫醇和橡胶硫化基。

6 结语

无论从环境保护还是节约资源的角度,有效处理好废橡胶资源是迫在眉睫的问题。目前有效处理废橡胶有很多方法,生产再生橡胶是我国主要处理方式,其中超临界流体技术是生产再生橡胶诸多方式中的一种,被广泛用于高分子材料处理,包括废橡胶处理,是废橡胶再生脱硫的有效方式之一。超临界流体中用于废橡胶脱硫最普遍的是超临界二氧化碳,主要因为其临界条件温和、安全无毒、廉价易得、高效环保等优点,当然还有超临界醇类、超临界水以及其他超临界流体应用于

废橡胶处理的研究。目前超临界流体用于再生废橡胶的设备主要是螺杆挤出机,可设计微波加热、机械剪切、高速搅拌等配合螺杆挤出,使废橡胶得到高效优质再生。超临界流体在再生处理废橡胶上还存在一些问题需要解决,如实际废轮胎橡胶与实验室模型硫化胶之间的差别导致试验技术不能很好地应用于实际生产;同一超临界条件下,不同橡胶种类的性能差异以及相互影响导致脱硫效果不理想;脱硫后残留在橡胶内的部分脱硫剂不易去除;超临界脱硫硫化的连续封闭一体化工业生产难于实现等。超临界流体技术由于其特殊性具有其他技术不能比拟的优势,如何发展高效节能、绿色环保的超临界流体技术,开发新型超临界再生脱硫设备是今后再生废橡胶技术发展的重要方向。

参考文献:

- [1] 林辉荣, 阳杨, 毛小英. 废橡胶资源化利用的技术现状及展望[J]. 四川化工, 2017(4): 4-6.
- [2] 王梦蛟. 绿色轮胎的发展及其推广应用[J]. 橡胶工业, 2018, 65(1): 105-112.
- [3] 周作艳, 夏琳, 王军晓, 等. 废轮胎热解炭黑在天然橡胶中的应用研究[J]. 橡胶工业, 2018, 65(1): 56-59.
- [4] 章登科. 化学再生橡胶改性天然橡胶及其增强机理研究[D]. 武汉: 湖北工业大学, 2017.
- [5] 崔肖肖. 废旧橡胶的微生物脱硫再生研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2016.
- [6] 李翔. 超临界流体中废旧轮胎橡胶去硫化再利用的工艺基础研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2016.
- [7] Meysami M, Tzoganakis C, Mutyala P, et al. Devulcanization of Scrap Tire Rubber with Supercritical CO₂[J]. International Polymer Processing Journal of the Polymer Processing Society, 2017, 32(2): 183-193.
- [8] Kojima M, Ogawa K, Mizushima H, et al. Devulcanization of Sulfur-cured Isoprene Rubber in Supercritical Carbon Dioxide[J]. Rubber Chemistry & Technology, 2003, 76(4): 957-968.
- [9] Kojima M, Tosaka M, Ikeda Y. Chemical Recycling of Sulfur-cured Natural Rubber Using Supercritical Carbon Dioxide[J]. Green Chemistry, 2004, 6(2): 84.
- [10] Kojima M, Tosaka M, Ikeda Y, et al. Devulcanization of Carbon Black Filled Natural Rubber Using Supercritical Carbon Dioxide[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 95(1): 137-143.
- [11] Kojima M, Kohjiya S, Ikeda Y. Role of Supercritical Carbon Dioxide for Selective Impregnation of Decrosslinking Reagent into Isoprene Rubber Vulcanizate[J]. Polymer, 2005, 46(7): 2016-2019.
- [12] Kojima M, Tosaka M, Funami E, et al. Phase Behavior of Crosslinked Polyisoprene Rubber and Supercritical Carbon Dioxide[J]. Journal of Supercritical Fluids, 2005, 35(3): 175-181.
- [13] 葛佑勇, 李晓林, 辛晓, 等. 超临界二氧化碳中再生硫化天然橡胶的影响因素及脱硫效果[J]. 合成橡胶工业, 2010(5): 370-373.
- [14] Jiang K, Shi J, Ge Y, et al. Complete Devulcanization of Sulfur-cured Butyl Rubber by Using Supercritical Carbon Dioxide[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2013, 127(4): 2397-2406.
- [15] Mangili I, Collina E, Anzano M, et al. Characterization and Supercritical CO₂ Devulcanization of Cryo-ground Tire Rubber: Influence of Devulcanization Process on Reclaimed Material[J]. Polymer Degradation and Stability, 2014, 102(1): 15-24.
- [16] Mangili I, Lasagni M, Anzano M, et al. Mechanical and Rheological Properties of Natural Rubber Compounds Containing Devulcanized Ground Tire Rubber From Several Methods[J]. Polymer Degradation and Stability, 2015, 121: 369-377.
- [17] Mangili I, Oliveri M, Anzano M, et al. Full Factorial Experimental Design to Study the Devulcanization of Ground Tire Rubber in Supercritical Carbon Dioxide[J]. The Journal of Supercritical Fluids, 2014, 92(7): 249-256.
- [18] Mangili I, Lasagni M, Huang K, et al. Modeling and Optimization of Ultrasonic Devulcanization Using the Response Surface Methodology Based on Central Composite Face-centered Design[J]. Chemometrics & Intelligent Laboratory Systems, 2015, 144: 1-10.
- [19] Tatangelo V, Mangili I, Caracino P, et al. Biological Devulcanization of Ground Natural Rubber by *Gordonia Desulfuricans* DSM 44462 T Strain[J]. Application Microbiol Biotechnol, 2016, 100(20): 1-12.
- [20] 刘志军, 李翔, 许晓飞, 等. 超临界二氧化碳中废旧轮胎橡胶脱硫再生[J]. 高分子材料科学与工程, 2015, 31(12): 92-97.
- [21] 张立群, 葛佑勇, 李晓林, 等. 一种硫化橡胶脱硫解聚再生的方法[P]. 中国: CN 101503525, 2009-08-12.
- [22] 张立群, 史金炜, 任冬云, 等. 一种双阶双螺杆挤出机连续制备再生胶的方法[P]. 中国: CN 102977404A, 2013-03-20.
- [23] 高长云, 辛振祥, 赵冬梅, 等. 超临界CO₂辅助制备再生橡胶装置[P]. 中国: CN 202968449U, 2013-06-05.
- [24] 黎广, 唐帆, 谢剑波, 等. 超临界CO₂与微波辅助多段双螺杆挤出绿色断硫再生设备[P]. 中国: CN 106243380A, 2016-12-21.
- [25] 唐帆, 蒋水金, 黎广, 等. 一种超临界CO₂辅助废旧橡胶臭氧断硫再生工艺[P]. 中国: CN 106380623A, 2017-02-08.
- [26] Goto M, Sasaki M, Hirose T. Reactions of Polymers in Supercritical Fluids for Chemical Recycling of Waste Plastics[J]. Journal of Materials Science, 2006, 41(5): 1509-1515.
- [27] Goto M. Recycling Technology of Waste Plastics by Using Reaction in Sub- and Supercritical Fluids[J]. Review of High Pressure Science and Technology, 2010, 20(1): 19-25.
- [28] Goto M, Yamazaki T, Sugeta T, et al. Selective Decomposition of the Siloxane Bond Constituting the Crosslinking Element of Silane-crosslinked Polyethylene by Supercritical Alcohol[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 109(1): 144-151.

- [29] Baek B K, Shin J W, Jung J Y, et al. Continuous Supercritical Decrosslinking Extrusion Process for Recycling of Crosslinked Polyethylene Waste[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2015, 132 (6) .
- [30] 王汉夫,孙辉,郑玉斌,等. PET在超临界甲醇和乙醇中的降解[J]. 吉林大学学报(理学版), 2000 (4) : 79-82.
- [31] Lee H, Ju H J, Hong G, et al. Effect of Solvents on De-Cross-linking of Cross-linked Polyethylene under Subcritical and Supercritical Conditions[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013, 52 (20) : 6633-6638.
- [32] 李翔,刘志军,王晓娟,等. 利用超临界乙醇脱硫再生废旧轮胎胎侧胶[J]. 高分子材料科学与工程, 2016, 32 (10) : 112-118.
- [33] Giray E S, Sönmez Ö. Supercritical Extraction of Scrap Tire with Different Solvents and the Effect of Tire Oil on the Supercritical Extraction of Coal[J]. Fuel Processing Technology, 2004, 85 (4) : 251-265.
- [34] Kershaw J R. Supercritical Fluid Extraction of Scrap Tyres[J]. Fuel, 1998, 77 (9-10) : 1113-1115.
- [35] Duan P, Jin B, Xu Y, et al. Co-pyrolysis of Microalgae and Waste Rubber Tire in Supercritical Ethanol[J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 269: 262-271.
- [36] 李华,王燕. 超临界水在环境上的应用[J]. 能源与环境, 2011 (4) : 109-111.
- [37] Chen D T, Perman C A, Riechert M E, et al. Depolymerization of Tire and Natural Rubber Using Supercritical Fluids[J]. Journal of Hazardous Materials, 1995, 44 (1) : 53-60.
- [38] Li Q, Li F, Meng A, et al. Thermolysis of Scrap Tire and Rubber in Sub/Super-critical Water[J]. Waste Management, 2017, 71.
- [39] 侯冀,刘晗,石岩,等. 超临界水氧化处理橡胶废水的实验研究[J]. 天津化工, 2016 (5) : 44-48.
- [40] 葛晓冬. 超临界水氧化法处理废旧轮胎的实验研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2005.
- [41] Oh J S, Ghose S, Isayev A I. Effects of Ultrasonic Treatment on Unfilled Butadiene Rubber[J]. Journal of Polymer Science Part B Polymer Physics, 2003, 41 (22) : 2959-2968.
- [42] 刘银秀,邹霞,潘志彦,等. 废轮胎和天然橡胶在超临界甲苯中的解聚研究[J]. 燃料化学学报, 2007 (6) : 732-736.
- [43] 张小杰. 废旧橡胶再生行为动态力学表征及再生历程分析[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2016.
- [44] Liu Z, Li X, Xu X, et al. Devulcanization of Waste Tread Rubber in Supercritical Carbon Dioxide: Operating Parameters and Product Characterization[J]. Polymer Degradation and Stability, 2015, 119: 198-207.
- [45] Rajan V V, Dierkes W K, Joseph R, et al. Science and Technology of Rubber Reclamation with Special Attention to NR-based Waste Latex Products[J]. Progress in Polymer Science, 2006, 31 (9) : 811-834.

收稿日期: 2018-04-10

Research Progress in Regeneration of Waste Rubber by Supercritical Fluid

XU Jingjing, YU Xiaolei, PENG Shaoxian, ZHAO Xipo