

特约来稿

废弃橡胶胶粉化工艺及胶粉再生利用研究进展

张明, 吴俊青, 刘俊亮

(扬州大学 化学化工学院, 江苏 扬州 225000)

摘要:着眼于废弃橡胶胶粉化工艺以及胶粉应用的研究进展, 介绍常温粉碎法和低温粉碎法等胶粉制造工艺的要点, 概述物理脱硫法、机械力化学脱硫法、化学脱硫法和生物脱硫法等胶粉脱硫活化工艺的特点, 阐述胶粉应用的主要领域是改性沥青、与橡胶并用和与塑料共混。提出应逐步形成胶粉质量和胶粉复合材料制品可靠性评价体系, 指出废弃橡胶胶粉制备与胶粉再生利用的研究方向为胶粉制造过程、脱硫活化过程和再生胶制备过程的相关机理, 胶粉/橡胶并用胶和胶粉/塑料共混物的亚微观结构研究, 胶粉复合材料制品的寿命推测等。

关键词:废弃橡胶; 胶粉; 粉碎; 脱硫; 再生利用; 研究进展

中图分类号: TQ330.56; TQ333.99

文献标志码: A

文章编号: 1000-890X(2020)01-0003-07

DOI: 10.12136/j.issn.1000-890X.2020.01.0003



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

随着工业的快速发展, 橡胶废弃问题日益严重, 每年全球废弃轮胎大约有8亿条, 并以约2%的速度增长^[1]。我国橡胶废弃情况更为严重, 据统计, 2016年我国废弃轮胎约为1.5亿条, 并以8%~10%的速度快速增长^[2]。废弃橡胶的处理主要有以下几种途径: (1) 掩埋或者焚烧处理(即热能利用); (2) 采用热或生物降解的办法, 获得低相对分子质量的化工原料; (3) 脱硫制备再生胶; (4) 制备再生胶粉。在当前大力发展低碳循环经济的背景下, 采用废弃橡胶生产胶粉的回收利用方法具有极大的潜力。2010年年底, 国家工业和信息化部发文明确指出: (1) 我国废旧轮胎综合利用“重点发展旧轮胎翻新, 适当发展废轮胎生产再生橡胶, 加快发展橡胶粉产业”; (2) “逐步扩大

橡胶粉直接应用范围, 促进橡胶粉下游新产品的直接应用”。

一般来说, 橡胶循环利用过程中, 除了胎面翻新外, 其他各方法大都需要破碎轮胎, 制成不同粒径的胶粉。胶粉制造以及以胶粉形式进一步进行再生利用至关重要。本文着眼于废弃橡胶胶粉化工艺以及胶粉应用的研究进展, 介绍废弃橡胶胶粉制备与胶粉再生利用的研究进展。

1 胶粉制造工艺

废弃橡胶破碎中, 以废弃轮胎破碎最为复杂, 且体量最大。以废弃轮胎为例, 其破碎通常分为两步。首先是将轮胎破碎后, 把橡胶与织物和钢丝分离, 通常利用磁铁去除钢丝, 通过抽吸除去织物^[3], 得到相对纯净的橡胶颗粒。之后进一步将橡胶颗粒研磨得更细, 形成胶粉, 这个过程采用特殊的机械和设备通过循环缩减的方法减小胶粉尺寸。通常有以下几种方法。

1.1 常温粉碎法

常温粉碎工艺是在常温下通过剪切等机械力作用对废弃轮胎进行剪切、挤压, 将其粉碎, 得到胶粉。所得胶粉表面积较大、表面有毛刺且凹凸不平^[4]。该工艺成本低, 但所存在问题在于粉碎中胶粉温度常达130℃以上, 使得橡胶及助剂分解或

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51273172)



作者简介: 张明(1958—), 男, 江苏姜堰人, 扬州大学教授, 博士生导师, 主要从事高分子材料微纳结构与性能相关性研究、橡胶配方及工艺研究等科研工作。先后主持国家自然科学基金项目和国家专项基金项目等5项, 省部级科研项目10多项, 发表SCI收录论文150多篇, 授权国家发明专利30多项, 多次荣获江苏省和中国石油和化学工业联合会颁发的科技进步二等奖和三等奖等奖项, 兼任中国化工学会橡胶专业委员会委员、《橡胶工业》《合成橡胶工业》编委等。

E-mail: lxyzhangm@yzu.edu.cn

挥发,释放出有害或刺激性气体。目前,国内废弃橡胶制备胶粉仍多采用常温粉碎法^[5]。

1.2 低温粉碎法

低温粉碎法对常温粉碎法进行了改进,将废旧轮胎橡胶冷冻至玻璃化温度以下(通常为 $-87\sim-198\text{ }^{\circ}\text{C}$),再进行机械粉碎,避免了橡胶在破碎过程中过度降解,并可获得更细的精细胶粉^[6-7]。低温粉碎法通常有深冷法、液氮喷淋法和常温低温组合法等^[8]。相比于常温粉碎,低温粉碎所需动力小,效率和回收率提高,更加绿色环保;但同时由于需要保持低温状态,导致能耗高,生产成本提高,也间接增大了碳排放。

1.3 其他粉碎法

其他粉碎法包括湿法粉碎、水切割、溶液粉碎、高温超速粉碎、臭氧电爆、高压粉碎等方法。湿法粉碎法是废弃橡胶在液体研磨介质中(通常是水)进行研磨,介质吸收了多余的热量,减少了橡胶的降解,但增加了干燥步骤^[9]。水切割法是在高压(约379.21 kPa)水的辅助下将胶粉加工成更细颗粒的技术,其优点是环保、节能、低噪声、无污染物,缺点是需要高压和训练有素的操作人员,运行成本较高。溶液粉碎法是在溶液中对废弃橡胶进行粉碎,最具有代表性的是英国橡胶与塑料研究协会(RAPRA)开发的RAPRA工艺法^[10]。

2 胶粉脱硫活化

废弃橡胶经破碎得到的胶粉仍然是硫化胶,直接与生胶并用、硫化会引起与橡胶基体的界面结合问题,进而影响到并用硫化胶最终的力学性能。为了解决这一问题,在将胶粉作为橡胶原料使用之前一般需要脱硫活化。胶粉脱硫改性目标是破坏其交联网络的三维结构 $\text{C}-\text{S}_x-\text{C}$ 键,同时尽可能减少主链上 $\text{C}-\text{C}$ 键的断裂。由于 $\text{C}-\text{C}$ 和 $\text{C}-\text{S}_x-\text{C}$ 键键能相近,使得胶粉脱硫改性难度大大增加^[11]。

常见胶粉脱硫改性方法大体包括物理脱硫、机械力化学脱硫、化学脱硫以及微生物脱硫等。

2.1 物理脱硫法

胶粉微波脱硫依托于胶粉中填料与橡胶对微波的吸收能力存在差异,通过外加微波场,实现了对橡胶交联网络结构的破坏^[12]。F. Karabork

等^[13]发现微波处理后胶粉中溶胶含量大大提高,但微波脱硫也容易破坏胶粉颗粒内部的化学键。J. Liu等^[14-15]通过添加磁性颗粒的办法,增强胶粉的微波吸收能力,实现胶粉半脱硫活化以及无机材料表面原位改性,同时实现胶粉磁性功能化,走出了一条新的路子,该方法附加值高,但适用的废弃轮胎体量相对于废弃橡胶总量来说还比较小。

M. Luo等^[16]将微波与溶胶-凝胶法结合,利用微波快速打开胶粉的部分网络;通过溶胶-凝胶法制备,控制白炭黑颗粒表面的硅烷醇基团以削弱Payne效应。J. Desbrières等^[17]利用超声进行胶粉脱硫,随着脱硫作用的增强,溶胶和凝胶的分子间迁移率增大,所产生的溶胶具有较高的相对分子质量。

2.2 机械力化学脱硫法

机械力化学脱硫法指利用机械剪切作用使得胶粉的硫交联键断裂的工艺方法,在胶粉改性中被认为是极具工业前景的方法。四川大学开发了一种固相力化学反应器,可在室温下利用三维剪切技术进行脱硫,适用于多种硫化胶的脱硫加工,并可规模化生产^[18-21]。扬州大学张明课题组长期致力于机械力化学改性(脱硫)胶粉的研究。其中鲁萍等^[22]利用两辊开炼机对废胶粉进行了干法再生的研究。宋佳等^[23]利用双螺杆挤出机对胶粉进行脱硫再生,研究了不同转速比条件下的脱硫效果,得出通过专用双螺杆挤出机对胶粉进行脱硫活化具有较高的工业化价值。张振兴^[24]利用仿真软件对双螺杆干法再生技术进行了仿真模拟。此外,张明课题组利用低场核磁交联密度仪及顺磁共振波谱仪对胶粉改性后交联密度及自由基浓度的变化规律进行了研究,探究改性工艺的机理和最佳条件,以期胶粉工业化应用提供强有力的理论基础。

北京化工大学张立群等^[25]开发的双螺杆动态连续脱硫与螺杆动态连续剪切降低门尼粘度的联动化新技术在衡水实际运行,标志着从胶粉到再生胶的机械和化学活化方法的工业化应用,推动了废弃轮胎的绿色再生进程。

2.3 化学脱硫法

胶粉的化学脱硫法是在一定条件下,利用化

学试剂选择性破坏橡胶的交联键,降低硫化交联度从而实现胶粉的脱硫活化^[26-27]。化学脱硫剂所起作用主要是通过分裂产生游离的自由基,并对橡胶的断裂点起封端作用^[28-30]。De Debapriya等^[31]利用二烯丙基二硫化物为主成分的植物产品作为回收剂对胶粉进行脱硫,脱硫胶粉在开炼机塑炼后与60份天然橡胶并用,所得并用胶拉伸强度可达到天然橡胶拉伸强度的83%。K. Jiang等^[32]采用二苯基二硫化物作为脱硫剂,在超临界二氧化碳中实现硫化丁基橡胶和天然橡胶的脱硫。马来西亚和俄罗斯科学家共同开发出De-link工艺,在室温及力的作用下,该工艺对打开硫化胶交联结构起促进作用,且操作简单^[33-34]。

2.4 生物脱硫法

生物脱硫法利用微生物的吞噬作用或者靶向破坏作用,使硫化胶中的硫交联键发生断裂,从而实现胶粉的活化再生。G. Jiang等^[35]研究发现鞘氨醇单胞菌和硫杆菌在胶粉的活化过程中并未引起碳元素的氧化而只引起了硫交联键的氧化反应。N. Christofi等^[36]采用分支菌酸放线菌,有选择性地断裂硫交联键结构而不破坏橡胶分子主链结构。C. B. Fliermans^[37]利用杆状嗜热菌使胶粉表面的双硫键和单硫键发生断裂,活化后胶粉表面的活性点增多且胶粉变得蓬松软化,提高了活化胶的可再加工性以及填充量。

总体而言,微生物脱硫活化废胶粉具有能耗低、污染小等优点,但胶粉中的助剂对微生物的毒性、微生物脱硫反应器脱硫效率等问题还有待进一步解决。

3 废弃橡胶胶粉的应用

废弃橡胶制得的胶粉大多用于改性沥青、与橡胶并用以及与塑料共混。

3.1 改性沥青

20世纪60年代起,废弃轮胎加工得到的胶粉在路面工程中被作为辅助材料使用。与传统沥青路面相比,胶粉沥青路面的抗湿滑性能提高,车辙、疲劳开裂和低温开裂减少。但由于胶粉与沥青的界面属性和密度等差异引起的二者不相容性问题以及长时间高温静置引起的二者相分离问题是胶粉改性沥青应用的难题。肖鹏^[38]利用微波改

性胶粉,提高其在沥青中的热稳定性。王涛等^[39]采用温拌沥青工艺,在较低温度下获得了胶粉改性沥青。肖护兵等^[40]采用辛烯聚合物增强胶粉与沥青的结合能力,提高了胶粉在熔融沥青中的悬浮稳定性,该工艺使得胶粉改性沥青路面能够真正实现工程化。

3.2 胶粉/橡胶并用胶

胶粉与橡胶并用是实现胶粉作为橡胶资源的重要途径。能否保证并用胶加工以及使用性能的稳定性,是胶粉/橡胶并用领域关注的重点,这依赖于对并用胶硫化特性、流变性能以及物理性能的研究。

3.2.1 硫化特性

胶粉与橡胶并用,其类似于橡胶的特殊填料集合,脱硫活化胶粉中橡胶分子链具有更高的活性。并用胶硫化时,与未脱硫胶粉的并用胶相比,脱硫胶粉的并用胶最大转矩更小^[11]。胶粉的加入加快了并用胶的交联反应^[33],缩短了焦烧时间,并用胶的正硫化时间也随着胶粉用量的增大而缩短,在胶粉用量较大时趋于稳定^[34]。

3.2.2 流变性能

由于胶粉含有交联凝胶和炭黑,限制了橡胶分子链的流动性^[33],因此胶粉/橡胶并用胶的门尼粘度随着胶粉用量的增大而增大^[41],剪切粘度显示出与门尼粘度相似的变化趋势。胶粉/橡胶并用胶表现出假塑性流体的流变行为。

3.2.3 物理性能

天然橡胶中加入胶粉,胶料的拉伸强度和拉伸伸长率下降^[11,34,42-43];而在丁腈橡胶中加入胶粉,胶料的相应性能提高^[44]。与拉伸强度不同,撕裂强度受胶粉的影响较小。胶粉中存在补强填料,可以通过增强能量耗散和撕裂路径偏差来提高胶粉/橡胶并用胶的强度^[44-45]。胶粉/橡胶并用胶的硬度和储能模量随着胶粉用量的增大而增大^[46-47],耐磨性能变化不大^[11]。

通常,胶粉与不同胶种并用表现出的性能差异主要源自胶粉在橡胶中的分散以及胶粉自身的助剂体系差异,受胶粉用量、交联密度和炭黑用量等影响。因此,对研究工作中所用胶粉的自身相关参数进行表征,有助于确定其合适的橡胶加工体系。

3.3 胶粉/塑料共混物

采用胶粉填充聚乙烯、聚丙烯和聚氯乙烯等热塑性塑料,既能降低成本,也能改善加工性能。

3.3.1 流变特性

H. Ismail等^[48]使用未脱硫胶粉与聚丙烯共混,随着胶粉用量的增大,共混物的平衡转矩增大,且要使胶粉均匀地分散在聚丙烯基体中也变得越来越困难。将胶粉加入到热塑性塑料中共混,共混物的剪切应力随着剪切速率的增大而增大,粘度则降低。增大胶粉用量会进一步增大共混物的粘度,共混物表现出牛顿流体特征和假塑性。Y. Li等^[49]发现未脱硫胶粉/高密度聚乙烯共混物的表观粘度随着剪切速率的增大而增大。

3.3.2 胶粉粒径

胶粉粒径对胶粉/塑料共混物的物理性能影响显著。一般而言,胶粉粒径越小,共混物的物理性能越好。H. Ismail等^[48]发现胶粉粒径小于500 μm 时,胶粉/聚丙烯共混物的物理性能较好。X. Colom等^[50]观察到高密度聚乙烯混合20份未脱硫胶粉时共混物的拉伸强度下降,其中未脱硫胶粉粒径小于200 μm 时拉伸强度降幅仅为25%,而当未脱硫胶粉粒径大于500 μm 时拉伸强度降幅达51%;此外共混物的冲击性能也下降。

3.3.3 增容剂

加入增容剂可以改善胶粉与塑料基体之间的界面结合能力。X. Colom等^[50]对未脱硫胶粉采用酸性处理来改善其与高密度聚乙烯基体的界面粘合性,并且成功地提高了共混物的拉伸强度,在胶粉用量为20份时保证了共混物的拉伸强度与高密度聚乙烯相比不下降,但共混物的拉伸伸长率急剧下降。L. Mészáros等^[29]对比不同增容剂对胶粉/线性低密度聚乙烯共混物的影响,发现共混物体系对增容剂结构具有选择性。S. H. Zhu等^[51]合成了增容剂聚丙烯-氢化硅烷化-丁苯橡胶,并将其用于胶粉/聚丙烯共混物的改性,得到的改性共混物拉伸性能明显改善。加入增容剂可以改善胶粉/塑料共混物的性能,但与塑料基体相比,共混物的某些性能仍存在较大差距,这可能是由各组分之间的界面问题导致的。

3.3.4 交联体系

脱硫胶粉表面的游离橡胶分子链可以与聚

合物基体发生共交联,该反应改善了脱硫胶粉与连续基体之间的粘合性,从而改善了两者的界面性质。P. Punnnarak等^[52]研究了不同交联体系对脱硫胶粉/高密度聚乙烯共混物性能的影响,结果表明,采用硫黄交联体系可以获得较好的性能增强效果。M. M. Hassan等^[53]采用 γ 射线辐照交联脱硫胶粉/高密度聚乙烯共混物,结果表明,当脱硫胶粉用量为50份时,与未辐照交联共混物相比,辐照交联共混物的拉伸性能提高了20%~50%。R. Sonnier等^[54]使用再生高密度聚乙烯与胶粉复合,发现采用过氧化物交联可以增强两者的界面相容性,促进了高密度聚乙烯与胶粉颗粒之间的界面共交联。

将胶粉与热塑性塑料共混是目前研究较多的胶粉应用方法之一。然而,由于共混物性能下降,在热塑性塑料中添加胶粉还存在诸多限制,这需要进一步就胶粉与热塑性塑料之间的界面控制开展细致的研究工作。

4 结论和展望

废弃轮胎必须以绿色环保的方法进行再生利用已成为全社会的共识。胶粉化是废弃轮胎再生工艺流程中的关键环节。几十年来,经过科研人员及相关企业的不懈努力,利用胶粉连续生产线和胶粉活化改性等工艺对废弃轮胎进行工业化再生应用已经实现,并达到了相当的规模。然而,由于废弃轮胎来源复杂,采用不同生产方法获得的胶粉理化性质不同,加之人们对绿色环保和产品质量“双高”的要求,客观上增大了废弃轮胎再生产业技术推广的难度。为了让胶粉改性技术得到更好的工业推广和应用,今后可进一步朝以下方向努力。

4.1 建立胶粉质量评价体系

由于胶粉是轮胎再生的中间原材料,而胶粉的相关理化指标又由于轮胎来源、加工方法以及下游用途等因素的影响而具有不确定性,因此仅仅以胶粉粒径这种尺寸参数作为胶粉质量的评价指标远远不够,应该在胶粉表面活性、二次硫化能力、主成分比例、表面氧化程度、金属微粉残留等方面制定有利于客观判断胶粉质量的评价指标和方法;结合胶粉应用的产品类型,建立胶粉型号

参数的表征及测试标准,从而形成胶粉质量评价体系。

4.2 加强胶粉复合材料制品可靠性评价

胶粉应用推广阻力之一是用户对胶粉复合材料制品的质量质疑,仅仅用文献结果和科研原理说服用户远远不够,需要对胶粉复合材料制品进行可靠性评价。为此建议生产胶粉复合材料制品的厂家根据产品工作环境,主动进行可靠性试验研究,并对可靠性研究结果进行科学解释,逐步形成胶粉复合材料制品的可靠性评价体系。

4.3 深入进行胶粉再生材料的应用基础研究

由于废弃橡胶胶粉化再生过程是整个橡胶绿色循环利用体系的关键步骤,因此开展相关的应用基础研究非常重要。建议开展下列系统研究:胶粉制造过程、胶粉固相脱硫活化过程以及胶粉固相制备再生胶过程的相关机理研究;胶粉/橡胶并用胶和胶粉/塑料共混物的亚微观结构研究;胶粉复合材料制品的寿命推测机理分析。总之,要为胶粉再生过程中被关注的质量评价和胶粉应用的可靠性评价提供严谨的科学依据,以促进胶粉真正成为继天然橡胶、合成橡胶之后的第三大橡胶基础原材料。

参考文献:

- [1] Pieter J H van Beukering, Marco A Janssen. Trade and Recycling of Used Tyres in Western and Eastern Europe[J]. Resources Conservation and Recycling, 2001, 33(4): 235-265.
- [2] 柳治国. 我国“黑色污染”日益严重[J]. 生态经济, 2016, 32(9): 6-9.
- [3] Sunthonpagasit N, Duffey M R. Scrap Tires to Crumb Rubber: Feasibility Analysis for Processing Facilities[J]. Resources, Conservation and Recycling, 2004, 40(4): 281-299.
- [4] 侯琨. 废旧轮胎胶粉制备技术的研究[D]. 西安: 长安大学, 2012.
- [5] 隋建波, 向东, 牟鹏, 等. 废旧轮胎橡胶的常温粉碎及性能研究[J]. 橡胶工业, 2012, 59(1): 33-37.
- [6] Shi J, Zhang S, Zhang B, et al. The Effect of the Particle Size of Cryogenic Recycled Powder on the Mechanical Properties of Tire Rubber[J]. Recyclable Resources and Circular Economy, 2011, 4(11): 37-39.
- [7] 沈梅, 李春霞, 矫玉鹏, 等. 冷冻法废轮胎胶粉在丁苯橡胶中的应用[J]. 橡胶工业, 2018, 65(5): 524-527.
- [8] Hayashi M, Takamura Y. Waste Home Appliance Disposal and Low Temperature Crushing Technology[J]. Transactions of the Japan Society of Refrigerating and Air Conditioning Engineers, 1997, 14(1): 1-9.
- [9] Memon N A. No Characterisation of Conventional and Chemically Dispersed Crumb Rubber Modified Bitumen and Mixtures[D]. Nottingham, UK: University of Nottingham, 2011.
- [10] Edwards K L. Failure of Plastics and Rubber Products—Causes, Effects and Case Studies Involving Degradation: D. C. Wright, Rapra Technology Limited, 2001, ISBN: 1-85957-261-8. 400 pages; price: £ 150/US\$240[J]. Materials and Design, 2002, 23(3): 346.
- [11] Li S, Lamminmäki J, Hanhi K. Effect of Ground Rubber Powder and Devulcanizates on the Properties of Natural Rubber Compounds[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2005, 97(1): 208-217.
- [12] Zhao L, Li J, Li Z, et al. Morphology and Thermomechanical Properties of Natural Rubber Vulcanizates Containing Octavinyl Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane[J]. Composites. Part B. Engineering, 2018, 139(4): 40-46.
- [13] Karabork F, Pehlivan E, Akdemir A. Characterization of Styrene Butadiene Rubber and Microwave Devulcanized Ground Tire Rubber Composites[J]. Journal of Polymer Engineering, 2014, 34(6): 543-554.
- [14] Liu J, Liu P, Zhang X, et al. Fabrication of Magnetic Rubber Composites by Recycling Waste Rubber Powders Via a Microwave-assisted in Situ Surface Modification and Semi-devulcanization Process[J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 295(7): 73-79.
- [15] 农丽娟, 任茂芳, 康佐成, 等. 铁氧化辅助微波脱硫活化胶粉及其与丁苯橡胶并用胶性能的研究[J]. 橡胶工业, 2019, 66(5): 349-353.
- [16] Luo M, Liao X, Liao S, et al. Mechanical and Dynamic Mechanical Properties of Natural Rubber Blended with Waste Rubber Powder Modified by both Microwave and Sol-Gel Method[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2013, 129(4): 2313-2320.
- [17] Desbrières J, Babak V G. Interfacial Properties of Amphiphilic Natural[J]. Polymer International, 2006, 55: 1177-1183.
- [18] Yang Z, Peng H, Wang W, et al. Crystallization Behavior of Poly(ϵ -caprolactone)/Layered Double Hydroxide Nanocomposites[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 116(5): 2658-2667.
- [19] Zhang X, Lu C, Liang M. Properties of Natural Rubber Vulcanizates Containing Mechanochemically Devulcanized Ground Tire Rubber[J]. Journal of Polymer Research, 2009, 16(4): 411-419.
- [20] Zhu J, Zhang X, Liang M, et al. Enhancement of Processability and Foamability of Ground Tire Rubber Powder and LDPE Blends Through Solid State Shear Milling[J]. Journal of Polymer Research, 2011, 18(4): 533-539.
- [21] Zhang X X, Lu C H, Liang M. Devulcanisation of Natural Rubber Vulcanizate through Solid State Mechanochemical Milling at Ambient Temperature[J]. Plastics, Rubber and Composites, 2007, 36(7-8): 370-376.
- [22] 鲁萍, 唐小强, 孟彩云, 等. 一种改性胶粉与橡胶共混硫化胶的制备方法[P]. 中国: CN 101613496, 2009-12-30.
- [23] 宋佳, 曾冬, 张振兴, 等. 双螺杆挤出机转速比对胶粉及其天然

- 橡胶并用胶性能的影响[J].合成橡胶工业,2016,39(5):396-399.
- [24] 张振兴. 胶粉干法再生的工艺研发及再生胶性能分析[D]. 扬州: 扬州大学,2017.
- [25] 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 102977404,2013-03-20.
- [26] Bateman L, Hargrave K R. Oxidation of Organic Sulphides. II. Interaction of Cyclohexyl Methyl Sulphide with Hydroperoxides in Hydrocarbons[J]. Proceedings of the Royal Society of London, 1954, 224(1158): 399-411.
- [27] 徐菁菁,余晓磊,彭少贤,等. 超临界流体再生废橡胶的研究进展[J]. 橡胶工业,2018,65(12):1419-1424.
- [28] Qin J, Ding H, Wang X, et al. Blending LLDPE and Ground Rubber Tires[J]. Polymer-Plastics Technology and Engineering, 2008, 47(2): 199-202.
- [29] Mészáros L, Bárány T, Czvikovszky T. EB-promoted Recycling of Waste Tire Rubber with Polyolefins[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2012, 81(9): 1357-1360.
- [30] Zhang S L, Xin Z X, Zhang Z X, et al. Characterization of the Properties of Thermoplastic Elastomers Containing Waste Rubber Tire Powder[J]. Waste Management, 2009, 29(5): 1480-1485.
- [31] Debapriya De, Sukumar Maiti, Basudam Adhikari. Reclaiming of Rubber by a Renewable Resource Material(RRM). III. Evaluation of Properties of NR Reclaim[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2000, 75(12): 1493-1502.
- [32] 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.
- [33] Sombatsomporn N, Kumnuantip C. Rheology, Cure Characteristics, Physical and Mechanical Properties of Tire Tread Reclaimed Rubber/Natural Rubber Compounds[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2003, 87(10): 1723-1731.
- [34] Debapriya De, Debasish De, Singharoy G M. Reclaiming of Ground Rubber Tire by a Novel Reclaiming Agent. I. Virgin Natural Rubber/Reclaimed GRT Vulcanizates[J]. Polymer Engineering and Science, 2007, 47(7): 1091-1100.
- [35] Jiang G, Zhao S, Li W, et al. Microbial Desulfurization of SBR Ground Rubber by Sphingomonas Sp. and Its Utilization as Filler in NR Compounds[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2011, 22(12): 2344-2351.
- [36] Christofi N, Edward D, Geoffrey J. Rubber Treatment Method[P]. WO: WO 2004076492, 2004-09-10.
- [37] Fliermans C B. Microbial Processing of Used Rubber[P]. USA: USP 6 479 558, 2002-11-12.
- [38] 肖鹏. 微波辐射废胶粉改性沥青的反应机理[J]. 江苏大学学报(自然科学版), 2007, 28(6): 491-494.
- [39] 王涛, 才洪美, 张玉贞. SBS改性沥青机理研究[J]. 石油沥青, 2008, 22(6): 10-14.
- [40] 肖护兵, 柳卫军, 李秋飞, 等. 沥青混凝土预制块及组装式路面[P]. 中国: CN 201720196482. 1, 2017-10-27.
- [41] Balasubramanian M. Cure Modeling and Mechanical Properties of Counter Rotating Twin Screw Extruder Devulcanized Ground Rubber Tire—Natural Rubber Blends[J]. Journal of Polymer Research, 2009, 16(2): 133-141.
- [42] Zhang X, Lu C, Liang M. Properties of Natural Rubber Vulcanizates Containing Mechanochemically Devulcanized Ground Tire Rubber[J]. Journal of Polymer Research, 2009, 16(4): 411-419.
- [43] Li Y, Zhao S, Wang Y. Microbial Desulfurization of Ground Rubber by Thiobacillus Ferrooxidans[J]. Polymer Degradation and Stability, 2011, 96(9): 1662-1668.
- [44] Sreeja T D, Kutty S K N. Studies on Acrylonitrile Butadiene Rubber/Reclaimed Rubber Blends[J]. Journal of Elastomers and Plastics, 2002, 34(2): 145-155.
- [45] Sreeja T D, Kutty S K N. Cure Characteristics and Mechanical Properties of Natural Rubber/Reclaimed Rubber Blends[J]. Polymer-Plastics Technology and Engineering, 2000, 39(3): 501-512.
- [46] Lamminmäki J, Li S, Hanhi K. Feasible Incorporation of Devulcanized Rubber Waste in Virgin Natural Rubber[J]. Journal of Materials Science, 2006, 41(24): 8301-8307.
- [47] Debapriya De, Prabir Kr Panda, Madhusudan Roy, et al. Reinforcing Effect of Reclaim Rubber on Natural Rubber/Polybutadiene Rubber Blends[J]. Materials and Design, 2013, 46(4): 142-150.
- [48] Ismail H, Awang M, Hazizan M A. Effect of Waste Tire Dust (WTD) Size on the Mechanical and Morphological Properties of Polypropylene/Waste Tire Dust (PP/WTD) Blends[J]. Polymer-Plastics Technology and Engineering, 2006, 45(4): 463-468.
- [49] Li Y, Zhang Y, Zhang Y. Mechanical Properties of High-density Polyethylene/Scrap Rubber Powder Composites Modified with Ethylene-Propylene-Diene Terpolymer, Dicumyl Peroxide, and Silicone Oil[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2003, 88(8): 2020-2027.
- [50] Colom X, Cañavate J, Carrillo F, et al. Effect of the Particle Size and Acid Pretreatments on Compatibility and Properties of Recycled Hdpe Plastic Bottles Filled with Ground Tyre Powder[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2009, 112(4): 1882-1890.
- [51] Zhu S H, Tzoganakis C. Effect of Interfacial Strengthening in Blends of Reclaimed Rubber and Polypropylene[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010: <https://doi.org/10.1002/app.32306>.
- [52] Punnnarak P, Tantayanon S, Tangpasuthadol V. Dynamic Vulcanization of Reclaimed Tire Rubber and High Density Polyethylene Blends[J]. Polymer Degradation and Stability, 2006, 91(12): 3456-3462.
- [53] Hassan M M, Aly R O, Abdel Aal S E, et al. Mechanochemical Devulcanization and Gamma Irradiation of Devulcanized Waste Rubber/High Density Polyethylene Thermoplastic Elastomer[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2013, 19(5): 1722-1729.

[54] Sonnier R, Leroy E, Clerc L, et al. Compatibilizing Thermoplastic/
Ground Tyre Rubber Powder Blends: Efficiency and Limits[J].

Polymer Testing, 2008, 27 (7): 901–907.

收稿日期: 2019-10-10

Development of Rubber Powder Processing and Applications of Waster Rubber

ZHANG Ming, WU Junqing, LIU Junliang

(Yangzhou University, Yangzhou 225000, China)

Abstract: Focusing on the development of rubber powder processing and applications of waster rubber, the key issues in rubber powder processing including normal temperature crushing and low temperature crushing were described, and the characteristics of devulcanization techniques such as physical devulcanization, mechano-chemical devulcanization and chemical devulcanization as well as bio-desulfurization were summarized. Moreover, the applications of rubber powders in modification of asphalt, blending with rubber and mixing with plastics were reviewed. It was necessary to gradually establish evaluation methods for stability of rubber powders and their products. The research directions of production and application of waste rubber powder were the related mechanism of manufacturing process for rubber powder, activation process for devulcanization and preparation process for reclaimed rubber, the submicroscopic structure of rubber powder/rubber blends and rubber powder/plastic blends, and the life prediction of rubber powder composite products.

Key words: waste rubber; rubber powder; crushing; devulcanization; recycling; development

飞劲WildPeak H/T02轮胎适配大功率皮卡 美国《现代轮胎经销商》(www.moderntiredealer.com) 2019年10月1日报道如下。

飞劲轮胎公司通过推出WildPeak H/T02轮胎(见图1)扩大了其轻型载重轮胎产品线。



图1 WildPeak H/T02轮胎

飞劲表示, WildPeak H/T02轮胎的推出旨在为皮卡司机提供一款真正的皮卡轮胎。WildPeak H/T02轮胎具有优异的耐磨性能、抗湿滑性能和耐久性能, 适配现今的大功率皮卡。WildPeak H/T02轮胎

具有坚硬的胎面花纹块和坚固的上胎侧, 同时采用了飞劲的Advanced 4D Nano设计和3D Canyon Sipe技术, 使其为一款全天候轮胎。

飞劲轮胎公司LT/SUV/CUV轮胎产品经理Drew Howlett说: “我们不想开发另类的公路轮胎, 只想研制适应现今道路上功率和能力最强卡车的轮胎。这就是为什么所有LT规格的WildPeak H/T02轮胎均使用最新的3/4 t柴油皮卡进行严格测试的原因。我们将WildPeak H/T02轮胎的重型结构拓展至极限, 以使其具有优异的韧性和耐久性。因此, LT规格的WildPeak H/T02轮胎胎侧上均标有HD。”

WildPeak H/T02轮胎的规格为381.0~558.8 mm(15~22英寸), 提供11.2万 km(7万英里)的胎面担保[HD规格为8.0万 km(5万英里)]和飞劲的道路危险保护政策。

(许亚双摘译 赵敏校)