

十六胺对废橡胶脱硫度的影响以及 橡胶沥青的应用

靳雨诗¹，何宏伟^{1*}，马杰¹，崔晨¹，张波²

(1. 太原理工大学材料科学与工程学院, 山西 太原 030024;
2. 山西交通科技研发有限公司, 山西 太原 030032)

摘要：随着交通行业的飞速发展, 废橡胶(CR)的产量逐年上升, 但目前缺乏环保有效的回收手段。由于CR的惰性表面和内部的三维网络结构导致回收再利用的过程受阻, 因此通过解交联使CR脱硫是一个非常有应用前景的方向。本文采用哈克密炼机在脱硫剂(HDA)作用下共混废胶粉, 研究不同工艺参数和HDA对胶粉脱硫效果的影响。通过溶胶含量和Horikx曲线、SEM分析不同密炼温度、转速和脱硫剂含量对CR脱硫程度的影响, 并将其应用于改性沥青, 取得了良好效果。

关键词：十六胺；胶粉脱硫；胶粉改性沥青

中图分类号：TQ330.56

文献标识码：B

文章编号：1009-797X(2025)12-0053-06

DOI:10.13520/j.cnki.rpte.2025.12.011

随着近些年经济快速发展, 废旧轮胎成为经济增长的衍生品。据统计, 每年我国约产生3.3亿废旧轮胎, 总重量超千万吨。这些废旧轮胎在自然条件下难以分解, 长期堆放不仅会释放出刺鼻的有毒气体, 而且容易引发火灾。它们含有铅、铬、镉等有害重金属元素, 如果处理不当, 将对人体健康和自然环境带来极大的危害。传统的焚烧和填埋处理方法不仅能耗巨大, 而且会带来一系列的环境问题^[1~2]。将这些废旧轮胎回收处理成胶粉再应用于改性沥青, 可以增加这些“黑色污染”的消耗^[3], 这使得胶粉改性沥青(CMA)具有极高的环保性, 并且由于废胶粉价格相对较低, CMA又具有极高的经济性。

普通胶粉表面呈惰性, 与沥青相容性差, 长期储存会使得CR和沥青发生相分离, 使得CMA性能下降, 从而影响了CMA的广泛应用。胶粉脱硫使得S—S键、S—C键、C—C键选择性断裂, 部分还原原胶性能可以增强CR与沥青的相容性, 优化CMA的性能。因此, 本文采用热机械法和化学法相结合的方式对CR脱硫, 旨在利用哈克密炼机的强剪切和高温以及HDA的选择性解交联, 断开CR中的C—S键和S—S键以及双硫键、多硫键。通过改变哈克密炼机的温度、转速和HDA的含量, 分析脱硫胶粉(DCR)的脱硫程度, 确定最佳的脱硫工艺。DCR与SBS共混后复合改性沥青(PMA), 探究CR脱硫工艺对沥青性能的影响。

1 实验部分

1.1 原料

胶粉(CR), 购自江苏中宏环保有限公司, 除去轮胎中的金属、纺织物等相关杂质并进行粉碎、研磨, 筛选出40目以下的胶粉, 基本组成见表1。十六胺(HDA)、二硫化碳(CS₂), 购自中国上海麦克林生化科技股份有限公司, HPLC99.9%。丙三醇三缩水甘油醚, 用作相容剂, 购自上海麦克林公司, 纯度99.9%。废机油(oil), 购自山西长河汽车修理厂。90#基质沥青, 昆仑沥青, 基本性能见表2。线性SBS(商品名YH-791H(SBS1301-1)), 购自中国石化巴陵石化有限公司, 苯乙烯-丁二烯质量比为30:70。

表1 40目CR的基本组成

指标	测试结果
操作油/%	6.58
橡胶胶/%	54.77
炭黑/%	26.96
灰分/%	11.69

1.2 样品制备

脱硫胶粉的制备: 称取质量比为20:1:3的CR、

作者简介：靳雨诗(1999-), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为绿色新材料及多功能材料的研究。

项目基金：山西省科技重大专项计划“揭榜挂帅”项目(202201090301014); 山西省基础研究计划联合资助项目(202303011222003)

* 为通讯作者

表 2 90# 基质沥青的物理性能

指标	测试结果
针入度 / (25 °C, 0.1 mm)	85.7
软化点 / °C	44.5
延度 / (5 °C, cm)	0
弹性恢复 / %	8.13
黏度 / (180 °C, Pa·s)	0.12

HDA、oil，并将其在搅拌器 500/min 下搅拌 10 min，然后加入到哈克密炼机中混炼 10 min 得到不同工艺的脱硫胶粉，具体的脱硫条件如表 3 所示。

表 3 哈克密炼机脱硫胶粉的脱硫条件

	温度 T/°C	转速 R/(r·min ⁻¹)	HDA 含量 H/g
DCRT140R80H10	140	80	10
DCRT160R80H10	160	80	10
DCRT180R80H10	180	80	10
DCRT160R40H10	160	40	10
DCRT160R60H10	160	60	10
DCRT160R80H20	160	80	20
DCRT160R80H30	160	80	30

SBS/DCR 复合改性沥青的制备：首先将 $\omega(SB)$ = 2% 和 $\omega(SBS)$ = 40% 的 DCR 在 160 °C、80/min 的条件下在哈克密炼机中混炼 10 min，得到 SBS/DCR 复合物。然后将 90# 基质沥青在 120 °C 烘箱中预热 30 min 融化，在 200 °C 的环境下，缓慢加入 42% (质量分数) 的 SBS/DCR 复合物，在 1 200 r/min 下搅拌 2 h，之后在 5 000 r/min 下剪切 1 h。最终得到了 SBS/DCR 复合改性沥青，分别命名为 PMAT140R80H10、PMAT160R80H10、PMAT180R80H10、PMAT160R40H10、PMAT160R60H10、PMAT160R80H20、PMAT160R80H30。

1.3 测试方法

1.3.1 DCR 的测试

(1) 溶胶含量测试

溶胶含量通过索氏提取法测定。首先，将样品 (约 0.2 g) 在沸腾的丙酮中提取 12 h，然后在 80 °C 的真空烘箱中干燥以去除溶剂，直至恒重，并测量质量 (w_1)。然后，将样品在沸腾的甲苯中提取 12 h。最后，在 80 °C 的烘箱中干燥样品至恒重，测量质量为 (w_2)。溶胶含量通过方程式 (1) 计算：

$$Sol\ content(\%) = \frac{w_1 - w_2}{w_1} \times 100 \quad (1)$$

(2) 交联密度测试

交联密度通过平衡溶胀法测定。最初，将样品 (约 0.2 g) 在沸腾的丙酮中提取 12 h，然后在 80 °C 的烘箱中干燥至恒重，并测量重量 m_1 。将样品在室温下浸入甲苯中 72 h，使溶胀达到扩散平衡。然后，取出样品，用滤纸快速去除溶剂。然后，立即测量膨胀重量，

单位为 m_2 。最后，将样品在 80 °C 的烘箱中干燥至恒重，并以 m_3 为单位测量重量。交联密度 (方程式 (2)) 定义为：

$$V_c = \frac{\ln(1 - V_r) + V_r + x V_r^2}{V_s(0.5 V_r - V_r^{1/3})} \quad (2)$$

其中 V_c 为交联密度； V_r 为溶胀试样中聚合物的体积分数； V 为 Flory-Huggins 聚合物 - 溶剂相互作用参数； V_d 为溶剂的摩尔体积，106.3 mL·mol⁻¹。CR 的主要橡胶组分是天然橡胶，天然橡胶 - 甲苯体系的相应 Flory-Huggins 聚合物 - 溶剂相互作用参数 x 为 0.393。

(3) 脱硫度的计算

脱硫率根据 ASTM D6814-02 标准的计算公式为：

$$Rd = (V_{c1} - V_{c2}) / V_{c1} \quad (3)$$

其中， V_{c1} 和 V_{c2} 分别是脱硫前后胶粉的交联密度。

(4) Horikx 曲线

溶胶分数和交联密度的变化会受到降解过程中主链断裂和交联键断裂的影响。为了研究键断裂的过程，使用 Horikx 理论^[4] 建立了溶胶分数和交联密度之间的理论关系。Horikx 理论分为两个方面：交联密度和溶胶分数之间的关系只有在发生主链断裂时才能用方程 (4) 解释；交联密度和溶胶分数之间的关系只有在发生交联键断裂时才能用方程 (5) 解释。基于式 (4) 和 (5)，根据实验中测试的溶胶分数和交联密度的数据，可以确定 Horikx 曲线并用于分析键断裂的方法。

$$1 - \frac{V_f}{V_i} = 1 - \frac{(1 - S_f^{1/2})^2}{(1 - S_i^{1/2})^2} \quad (4)$$

S_i 为未处理胶粉的溶胶含量； S_f 为脱硫胶粉的溶胶含量； V_i 为未处理胶粉的交联密度； V_f 为脱硫胶粉的交联密度。

此外，在纯交联断裂的情况下，可溶部分与交联密度的相对降低相关，如下所示：

$$1 - \frac{V_f}{V_i} = 1 - \frac{\gamma_f (1 - S_f^{1/2})^2}{\gamma_i (1 - S_i^{1/2})^2} \quad (5)$$

其中 γ_f 和 γ_i 分别为脱硫后和脱硫前不溶性网络中每条链的平均交联数 (f 表示最终， i 表示初始)。 γ_i 和 γ_f 为脱硫前后不溶性网络中每条链的交联位点的平均数，可通过 Verbruggen 描述的方法确定^[5~6]。

(5) SEM

扫描电镜 (SEM, ZEISS GEMINI SEM 360, Carl ZEISS AG, Germany) 用于分析 CR 和 SCR 的微观形态。在测试之前，CR 和 SCR 被黏合到导电黏合剂

上。为了获得样品的电导率, 使用 Oxford Quorum SC7620 金喷涂仪器对其进行 10 mA 金喷涂。将具有导电性的 CR 和 DCR 放入 SEM 的样品仓中, 并进行抽真空步骤。当达到可测试的真空中时, 停止抽真空, 并采集 CR 和 DCR 样品的微观形态。加速电压为 3 kV, 拍摄了倍数为 2 000 倍图像。

1.3.2 PMA 的测试

按照公路工程沥青及沥青混合料试验规程 JTG E20—2011 中的相关试验方法, 测定改性沥青的物理性能, 包括软化点、25 °C 针入度、5 °C 延度和 25 °C 弹性恢复。

2 结果与讨论

2.1 DCR 的 Horikx 曲线分析

对解交联过程中的主链以及交联键的断裂情况进行分析, CR 和 DCR 的 Horikx 的曲线拟合情况如图 1 所示。虚线代表交联键的断裂, 实线代表主链的化学键断裂, 即越接近虚线则有向 S—S、C—S 断裂的趋势, 越接近实线则有向主链 C—C 断裂的趋势。可以发现, 温度过高 (样品 DCRT180R80H10) 和脱硫

剂含量过高 (样品 DCRT160R80H30) 都会导致主链大幅断裂, 其中温度影响最大。DCRT160R40H10 和 DCRT140R80H10 接近虚线, 主要为交联键的断裂。随着脱硫温度、转速、脱硫剂含量的升高, 溶胶含量升高, 交联密度降低。

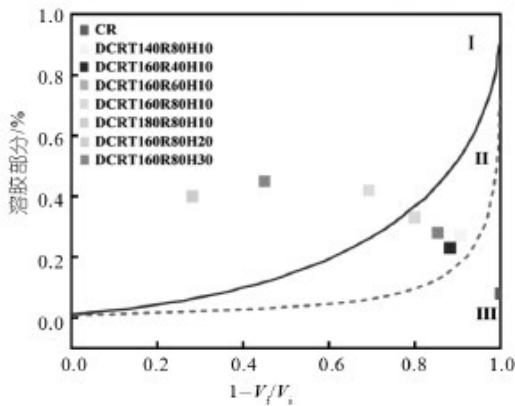
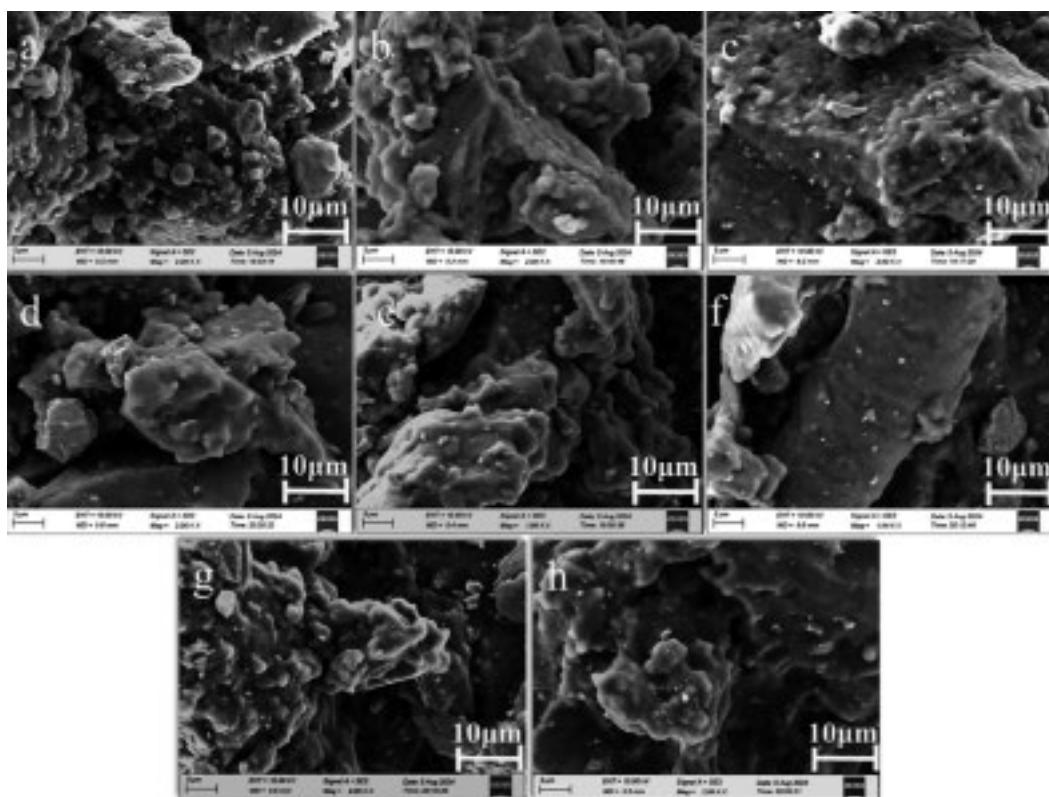


图 1 CR 和 DCR 的 Horikx 曲线

2.2 DCR 的微观形貌

如图 2(a) 所示 CR 的表观形貌, CR 之间互相分离没有黏结, 呈现颗粒状, 这是由于胶粉的交联网状

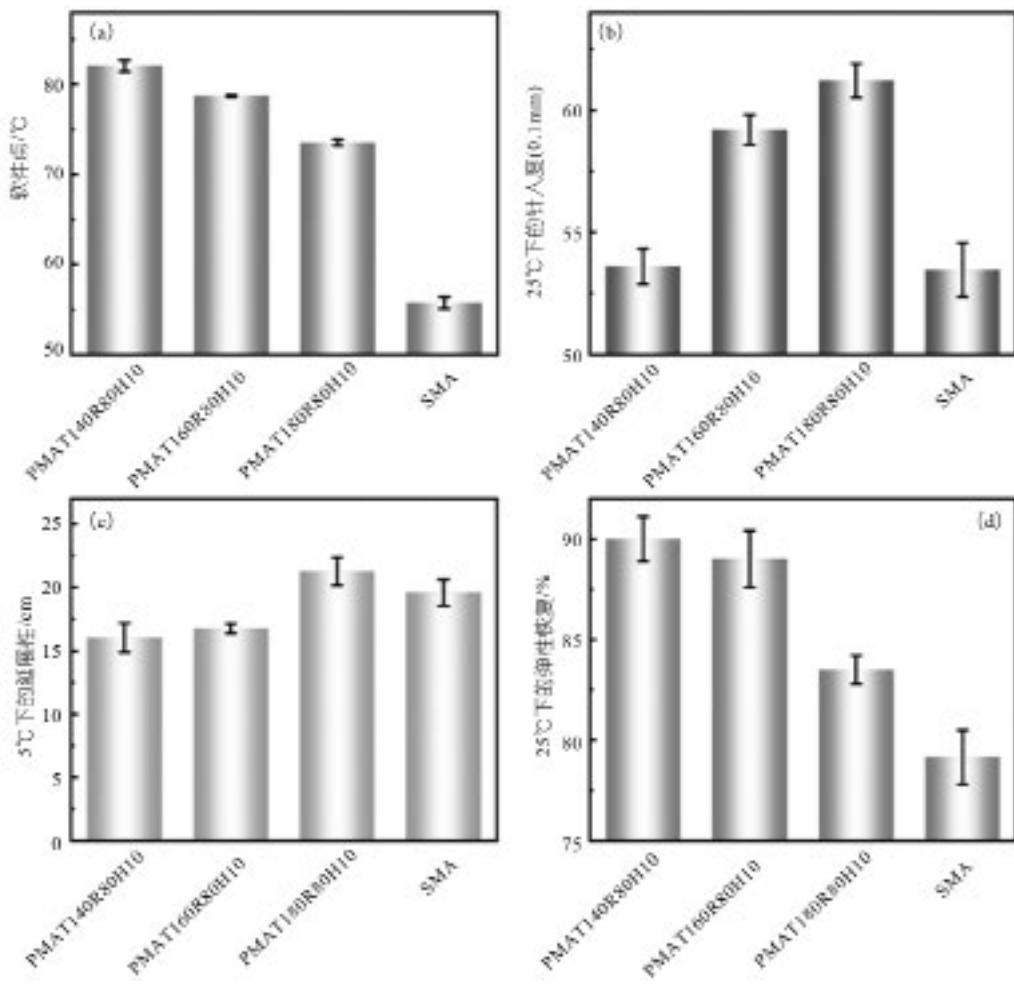


(a) CR, (b) DCRT140R80H10, (c) DCRT160R40H10, (d) DCRT160R60H10, (e) DCRT160R80H10, (f) DCRT180R80H10, (g) DCRT160R80H20, (h) DCRT160R80H30

图 2 CR 和 DCR 的 SEM 微观形貌

结构导致结构紧密，结合能较低，CR 呈颗粒状分布，由图 2 的其余图形可以看出 DCR 中松散的颗粒消失，表面黏连且出现孔洞和缝隙，这是由于 DCR 内部交联网络遭到破坏图 2(b)(e)(f) 为脱硫温度不同的 DCR 表观形貌，从图 2(b) 到 (e) 可以看出 DCR 的表面越来越粗糙，颗粒尺寸变小，这时脱硫温度从 140 °C 升到 160 °C，加快了 HDA 和 CR 的化学反应，使脱硫剂与橡胶分子链上的硫交联键充分接触并发生反应，加速交联键的断裂。另一方面，高温会使橡胶分子的热运动加剧，分子链的柔韧性增加，更容易发生断裂和重排。同时，密炼机的机械剪切作用在高温下也会更加有效，进一步促进橡胶分子链的断裂和胶粉颗粒的细化。而从图 2(e) 到 (f)，可以发现 DCR 的表面趋于光滑，这时脱硫温度从 160 °C 升到 180 °C，可能是由于密炼机腔内温度过高，脱硫反应进行的较为彻底，同时橡胶分子链的交联键大量断裂，变得细小且

均匀，在胶粉表面重排，从而呈现出平滑的外观。图 2(c)(d)(e) 为脱硫转速不同的 DCR 表观形貌，可以看出随着转速的增加，DCR 的表面越来越粗糙，出现越来越多的孔洞和缝隙。这是由于在密炼机转速升高增强了机械剪切的作用，使得 DCR 在腔内受到更大的剪切和摩擦作用，导致胶粉表面被更多地磨损和撕裂，形成更多的凹凸不平、孔洞和裂缝，表面粗糙度明显增加。图 2(e)(g)(h) 为脱硫剂 HDA 含量不同的 DCR 表观形貌，可以看出随着脱硫剂含量增加，胶粉内部的孔隙变得更加丰富和连通，表面更加粗糙。这是由于 HDA 会与橡胶分子链发生作用，使交联网络逐渐破坏，原本紧密的结构变得疏松，从而形成更多的孔隙。而 HDA 含量增多伴随着脱硫反应程度加深，橡胶分子链断裂加剧，这就导致 DCR 颗粒在密炼机的剪切作用下更容易破碎，颗粒的边缘变得更加模糊和不规则，不像 CR 那样具有较为清晰的轮廓和规则的形状。



(a) 软化点；(b) 针入度；(c) 延度；(d) 弹性恢复
图 3 脱硫温度不同 PMA 与 SMA 的常规物理性能

2.3 脱硫工艺对 PMA 的常规物理性能的影响

脱硫工艺对 PMA 的常规物理性能的影响如图 3 和图 4 所示。可知, 随脱硫温度、转速的升高, 延度, 针入度升高, 但软化点, 弹性恢复降低, 即与其脱硫度呈强相关的关系。脱硫程度较低时, 胶粉与沥青的相互作用较弱, 对软化点影响不大; 随着脱硫程度提

高, 胶粉在沥青中更好地分散和溶胀, 降低了沥青的高温稳定性, 软化点呈下降趋势。软化点是沥青由固体状态转变为具有一定流动性的膏体时的温度。胶粉脱硫后, 交联密度降低, 在沥青中吸收轻组分能力减弱, 沥青中轻组分相对增多, 高温下更易流动, 导致软化点降低。

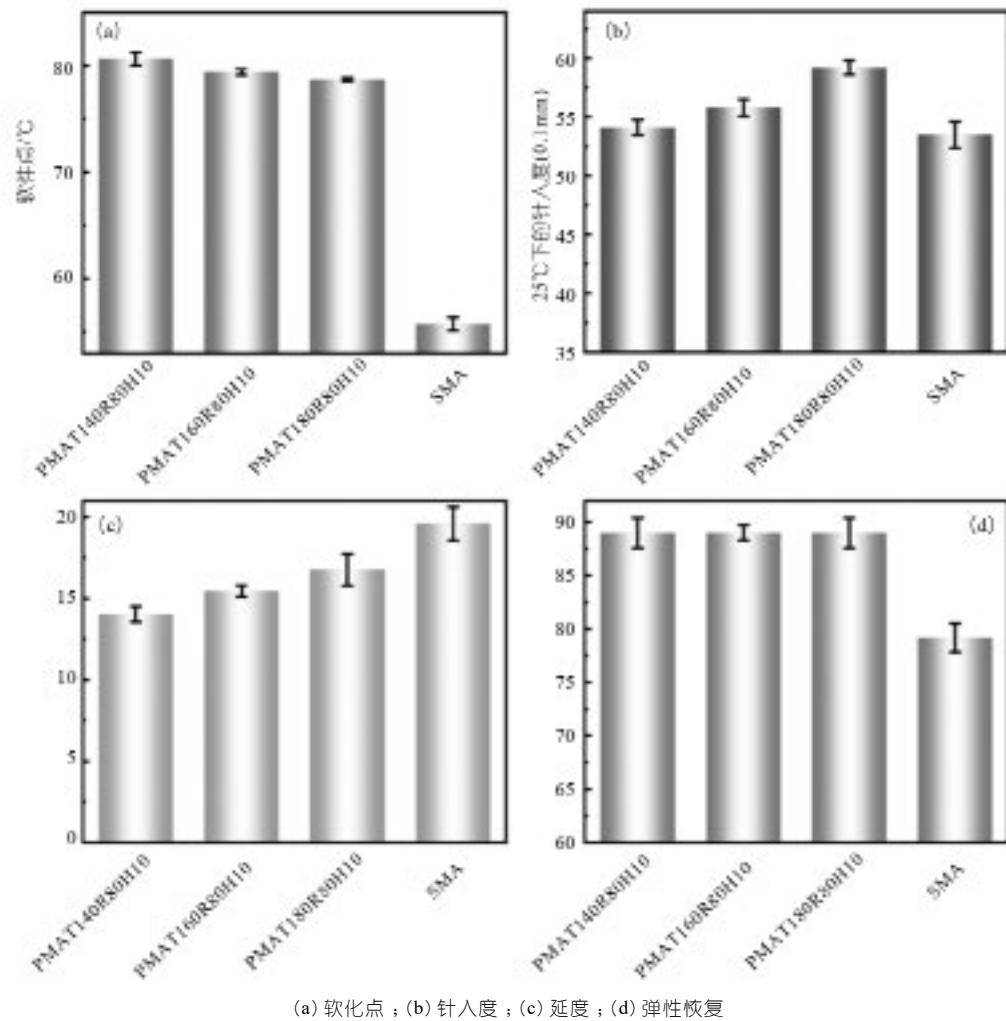


图 4 脱硫转速不同 PMA 与 SMA 的常规物理性能

通常脱硫程度较低时, 由于 CR 交联结构破坏较少, 在沥青中分散性差, 对沥青针入度影响较小; 随着脱硫程度增加, 交联结构大量破坏, CR 在沥青中溶胀充分, 且 DCR 中有机小分子对沥青增塑作用增强, 使沥青针入度增大。针入度反映沥青的软硬程度和稠度。DCR 在沥青中吸收轻组分能力变弱, 且有机小分子含量增加, 起到增塑作用, 使沥青变软, 针入度增大。软化点在一定脱硫程度范围内, 随着脱硫程度的

增加, CR 在沥青中的分散性和相容性提高, CR 对沥青的柔韧性和变形能力的改善作用增强, 延度会逐渐增大。延度用于评定沥青的塑性。DCR 在沥青中均匀分散, 使沥青的内聚力和柔韧性增强, 受外力拉伸时能承受更大的变形而不断裂, 延度增大。

随着胶粉脱硫程度的加深, 沥青的弹性恢复呈现降低的趋势。CR 中的橡胶分子链通过硫化反应形成稳定的交联网络结构, 使得胶粉具有良好的弹性。而

脱硫过程会使橡胶的交联密度降低，随着CR脱硫程度加深，制备的DCR交联密度不断减小。交联密度大的橡胶在沥青中能够更好地保持其弹性结构，对沥青弹性恢复的贡献更大；交联密度降低后，橡胶相的弹性减弱，导致沥青整体的弹性恢复能力下降。硫化胶粉的交联密度与其溶胀能力密切相关，交联密度越大，其在沥青中吸收轻组分的能力越强。随着胶粉脱硫程度加深，其在沥青中吸收轻组分的能力变弱。沥青中的轻组分对橡胶相的溶胀作用减弱，橡胶相不能充分溶胀，无法更好地发挥其弹性性能，进而影响沥青的弹性恢复。脱硫反应使得橡胶分子链发生解交联，形成更多的可溶性分子，溶胶含量升高。这些分子链的结构和性能发生变化，弹性不如交联状态下的橡胶分子链，在受到外力作用后，难以像未脱硫或脱硫程度低的胶粉那样有效地恢复到原来的状态，从而使沥青的弹性恢复性能降低。

3 结论

(1) 使用双螺杆剪切脱硫工艺制备脱硫橡胶，随着脱硫温度、转速、脱硫剂含量的升高，溶胶含量升高，交联密度降低。DCR中松散的颗粒消失，表面黏连且

出现孔洞和缝隙，DCR内部交联网络遭到破坏。

(2) 随脱硫温度、转速的升高，胶粉改性沥青(CMA)的延度、针入度升高，但软化点、弹性恢复降低，综合性能得到改善。脱硫橡胶具有极高的环保性，并且具有极高的经济性。

参考文献：

- [1] 刘学擎. 关于废旧轮胎的处理及综合利用研究 [J]. 中国轮胎资源综合利用, 2025(01):55–57.
- [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] Juan Xie, Xucheng Zhao, Yongnan Liu, et al. Microbial treatment of waste crumb rubber: Reducing energy consumption and harmful emissions during asphalt production process [J]. Journal of Cleaner Production, 2024, 464:142 778.
- [4] 向丽, 废橡胶粉/SBS复合改性沥青的机理和性能研究 [D]. 中国石油大学 2011.
- [5] Pan Song, Xiaoyu Wu, Shifeng Wang. Effect of styrene butadiene rubber on the light pyrolysis of the natural rubber [J]. Polymer Degradation and Stability, 2018, 147:168–176.
- [6] Xiaoyu Wu, Krzysztof Formela, Raqiqa tur Rasool, et al., Evaluation of structural change during fast transformation process of cross-linked NR into liquid NR by light pyrolysis [J]. Polymer Degradation and Stability, 2017, 136:48–57.

The impact of hexadecylamine on the desulfurization degree of waste rubber and the application of rubber asphalt

Jin Yushi¹, He Hongwei^{1*}, Ma Jie¹, Cui Chen¹, Zhang Bo²

(1. Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, Shanxi, China;
2. Shanxi Transportation Science and Technology Research and Development Co. LTD., Taiyuan 030032, Shanxi, China)

Abstract: With the rapid development of the transportation industry, the production of waste rubber (CR) has been increasing year by year. However, there is currently a lack of environmentally friendly and efficient recycling methods. Due to the inert surface and internal three-dimensional network structure of CR, the recycling and reuse process is hindered. Therefore, the desulfurization of CR through de-crosslinking has become a highly promising research direction. This article employs a Haake internal mixer to blend waste rubber powder with a desulfurizing agent (HDA) to investigate the effects of different process parameters and HDA on the desulfurization efficiency of rubber powder. By analyzing the influence of different mixing temperatures, speeds, and desulfurizing agent contents on the degree of chloroprene rubber (CR) desulfurization through sol content, Horikx curve, and scanning electron microscopy (SEM), and applying it to modified asphalt, good results have been achieved.

Key words: hexadecylamine; rubber powder desulfurization; rubber powder modified asphalt

(R-03)