

废胶粉的化学改性及应用研究

洪江^{1, 2, 3} 周天涛² 霍珊珊¹

1. 江苏集萃先进高分子材料研究所有限公司 江苏南京 210000

2. 成都市新津区大川智能制造创新中心 四川成都 611436

3. 宿迁聚萃功能复合材料研究所有限公司 江苏宿迁 223834

摘要: 本文介绍了废旧橡胶粉末的化学改性技术, 并对其在 高分子材料、建材、运输等领域的应用进行了综述。着重指出, 经过化学改性的胶粉可以增加废旧橡胶产品的附加值, 从而使废旧橡胶制品的长期发展成为可能。

关键词: 废胶粉; 化学改性; 工业应用

Study on chemical modification and application of waste rubber powder

Jiang Hong^{1, 2, 3}, Tiantao Zhou², Shanshan Huo¹

1. Jiangsu Jicui Advanced Polymer Materials Research Institute Co., LTD., Nanjing, Jiangsu 210000

2. Dachuan Intelligent Manufacturing Innovation Center, Xinjin District, Chengdu, Chengdu 611436

3. Suqian Jucui Functional Composite Materials Research Institute Co. LTD., Suqian 223834, China

Abstract: In this paper, the chemical modification technology of scrap rubber powder was introduced, and its applications in polymer materials, building materials, transportation and other fields were reviewed. It is emphasized that the chemical modified rubber powder can increase the added value of waste rubber products, so as to make the long-term development of waste rubber products possible.

Keywords: Waste rubber powder; Chemical modification; Industrial application

引言:

胶粉是将废旧橡胶产品进行粉碎、加工而成的粉体材料。这种材料具有橡胶的弹性, 是回收生产再生胶的原材料。还可以作为胶料配方中添加的填料。特别适用于生产硬橡胶产品。橡胶粉末材料的使用历史很长, 早在 1940 年, 人们就开始采用 0.5-1.0mm 的橡胶粉末来制作鞋底。到 1970 年, 已有 100~250 微米 (60~150 目) 的微细胶粉问世, 使其在汽车轮胎中得到广泛的应用。上世纪 80 年代, 胶粉的商业化和应用于橡胶工业, 90 年代进入了生产的高峰期。截至 2001 年, 全国共有 40 多家橡胶粉企业, 年产量约为 50, 000 吨。随着社会经济的发展, 人们对物质生活的需求 (包括橡胶产品) 的不断提高, 废旧橡胶的生产也在逐年增加^[1]。胶粉是废旧橡胶的一种最好的回收方法, 也是一种具有较高性价比的可持续改良剂。但是, 由于废胶粉具有紧密的立体网状结构, 因此不存在熔化状态; 同时, 它的表面有一种化学惰性^[2]。由于废橡胶粉末自身的特性, 使其与高分子基

质的相容性较差。因此, 必须对废旧橡胶粉末进行改性, 使其表面性能发生变化, 以提高其与基质的相容性^[3]。废橡胶粉末中所含的极少数的双键和极性基, 为其化学改性的成功提供了理论基础。目前, 对废旧橡胶粉末进行化学改性的方法很多, 其应用范围也各不相同^[4]。本文重点阐述了化学改性技术, 如机械化学、化学接枝法、酸刻蚀、羟基化、氧化法、辐射法等, 对废旧橡胶粉末进行化学改性, 以改善其与基质的相容性。

一、化学改性废橡胶粉末

1. 机械力化学方法

废胶粉在受到机械外力作用后, 会与化学改性剂发生反应, 从而形成新的活性基。Jiang 等^[5]利用四乙二醇 (TEPA) - 胶粉的化学改性剂, 利用开炼机的剪切力, 对其进行化学脱硫处理, 使其表面形成一个新的活性基, 即氨基, 从而提高其与 HDPE 的相容性。

2. 化学接枝

通过在废橡胶粉末表面接枝改性的单体或基团, 可

以提高其化学性能,减少其表面的化学惰性。Zhang^[6]等利用本体聚合技术,对废旧橡胶粉末进行了接枝处理。结果显示,在一定的反应条件下,苯乙烯的接枝率较高,并能在苯乙烯外层形成一个稳定的核-壳结构。

3. 酸刻蚀法 (polymethod)

一种通过多种酸来修饰不同疏水性材料表面化学的方法。这种工艺中,通常选用强酸,如硝酸、高浓度的硫酸(H_2SO_4)、高氯酸、三氯异氰尿酸等,对颗粒大小的废胶粉进行一定的处理,再用碱性溶液中和、洗涤,得到表面粗糙、含有极性基的活性胶粉。Elenien等用 H_2SO_4 在室温下以97%的质量百分比对3至5mm的废旧轮胎橡胶粉末进行处理,再用氢氧化钠溶液进行中和,再用蒸馏水清洗。红外光谱分析表明, H_2SO_4 改性废胶粉是一种有效的方法。有研究人员对160-205微米的冷冻法废胶粉颗粒在甲醇中以不同浓度的三氯异氰尿酸(TCI)进行处理20分钟,然后用蒸馏水清洗。IR分析表明,随TCI含量的升高,Cl伸缩振动相应的红外吸收峰值 $666cm^{-1}$ 和 $718cm^{-1}$ 的强度均有所提高,而CH相应的 $900\sim 1050cm^{-1}$ 的吸收峰强度明显下降,表明TCI中的氢逐渐被氯所替代。同时XRD分析表明,活化后的胶粉中有3个碳和2个氧,随着TCI的增加,其峰值强度也随之增大。实验结果表明,TCI中的氯离子可以成功地与废胶粉表面进行化学改性。

4. 氢化法

改性是一种最简便的改性工艺。一般采用氢氧化钠直接对废胶粉进行处理,或用适当的硅烷偶联剂将其溶于水-乙醇中,再将其浸泡于溶液中,在特定的温度下对其进行处理。Guo等以不同浓度的氢氧化钠溶液及两种含氨基、环氧基的硅烷偶联剂对废胶粉进行改性,并对不同浓度的改性剂进行了对比。

5. 氧化工艺

利用氧化法在废胶粉表面形成极性基团的方法有:高锰酸钾法、过氧化物法、双氧水氧化法、热氧化法、臭氧氧化法。

Sonnier等用2%的高锰酸钾丙酮水溶液对400-500微米的废胶粉进行氧化,IR光谱表明,该废胶粉表面存在 $1630cm^{-1}$ 的羰基(CO)。同时,该研究小组还对400-500微米的废胶粉进行了研究,发现DCP的用量为0.1%~2%,其机械性能明显改善。

Hejna等用质量比为1:2, 1:1, 2:1,用15%的高锰酸钾和30%的双氧水溶液对具有6mm平均粒度的废胶粉颗粒72h进行处理。用该方法制备的改性橡胶粉末和聚氨酯泡沫进行了研究。研究发现,用高锰酸钾对废橡胶粉末进行了局部氧化,其处理效果优于双氧水。而在机械性能方面,由于高锰酸钾的处理,导致了结构

不完整的生长,因此,用双氧水改性胶粉填充复合材料的力学性能更好。

Zhang等对废胶粉进行高温、氧处理一段时间后,对改性后的胶粉进行红外光谱分析,发现其CO峰值随处理时间的延长而增大,这表明废胶粉在高温氧作用下的极性基团增多,对其表面性能有影响。

Fan、Cao等研究人员利用氧化氧化技术对废胶粉进行氧化降解。采用低浓度臭氧处理后,废橡胶粉末的内部结构没有变化,红外光谱分析表明,废胶粉末表面存在CO基。在深度处理过程中,臭氧在一定程度上改善了废胶粉的表面,并使其交联网络发生了破坏。这一结论是由改性后的TGA降解温度及胶体的含量所决定的。

6. 射线处理

一种处理表面的化学方法,用于改性废橡胶粉末颗粒。通常,辐照会导致高分子链断裂。

在物质破裂时,会产生自由基,在氧的作用下,产生大量的氧,如羰基、过氧化物、过氧化氢等。另外,在辐照作用下,自由基会产生交联反应,从而改善了复合材料的耐热性能。这种方法通常用于等离子体,微波和射线。

李岩等用聚乙烯(PVC)与经等离子体处理的胶粉进行共混。本文主要探讨了不同的等离子体处理工艺对复合体系的影响。研究发现,在废胶粉经过电浆处理后,其表面会产生一种含有氧的极性基团,从而可以提高其与PVC的结合强度。

Yang等用800W的功率微波对90s颗粒直径0.35毫米的废旧橡胶粉末进行处理,使其表面产生大量细小的孔隙,并呈现出疏松的絮凝状态。在沥青基质中加入不同的用量(10%,15%,20%),得到了橡胶沥青。试验表明:改性胶粉可改善橡胶沥青的储存稳定性,降低其应力敏感性,并能有效地减少挥发份和有毒气体。

Martinez-Barrera等利用伽马射线辐射废旧轮胎胶粉,以改善其物理和化学特性,以改善其对水泥混凝土的增强性。从SEM形貌分析可以看出,当辐射强度增大时,废橡胶粉末表面会发生交联性的变化;在高剂量的辐照下,聚合物链断裂,并在表面产生裂缝。在300kGy的辐照下,水泥混凝土的抗拉强度可以增加13%。

二、废旧橡胶粉末的发展趋势

为实现废胶粉的高价值利用,当前的发展方向是通过废胶粉进行适当的化学改性,使其表面性能得到调节,从而达到对某一特定基质的改良剂或增强剂;同时,脱硫废胶粉体对其与基质的交互作用也有明显的改善,并对其加工性能产生一定的影响。

1. 聚合物领域

(1) 橡胶工业

废胶粉可通过添加硫磺或过氧化剂,经硫化后可生产出符合要求的胶板,例如:汽车挡泥板、自行车脚踏板胶套、缓冲材料、机械式衬垫等。该产品可广泛应用于各种轮胎、胶带、橡胶鞋底、橡胶鞋等橡胶产品,以改善其抗疲劳、抗热氧老化等性能。

(2) 塑胶工业

废胶粉是一种新型的增韧剂,它可以改善塑料的耐冲击性。目前常用的塑料有聚乙烯、聚丙烯、PVC等,用于生产各种产品,如渗透胶管、农用水管、地毯后胶等。

(3) 聚氨酯工业

聚氨酯是一种具有特殊结构和多种用途的新型聚合物材料。它生产的制品有泡沫塑料,橡胶,涂料,纤维,合成皮革等,用途广泛。采用高锰酸钾、双氧水氧化、硫酸酸化等方法对废胶粉进行化学改性,再与聚氨酯原料进行发泡,得到了泡沫结构优良的聚氨酯材料。从而增加了废旧橡胶粉末的附加值,并改善了PU产品的防滑性和回弹性。

(4) 热塑性橡胶工业

胶粉基热塑性弹性体是将废旧橡胶粉与热塑性树脂混合而成。废胶粉的使用比例一般为50%~90%,它可以极大地减少生产成本,并能有效地解决废旧橡胶所造成的环保问题,这是符合我国环保理念的。因此,以胶粉为基础的热塑性弹性体具有很好的应用前景。

2. 建筑材料

(1) 水泥

通过加入一定数量的废胶粉,可以提高水泥混凝土的抗冲击韧性,降低弹性模量,提高变形能力,提高抗裂性;并可使混凝土密度及搅拌料的流动性减小。但由于其表面的疏水性,使得其与混凝土的结合强度较低。为提高二者之间的接触角,He等用氢氧化钠对胶粉或高锰酸钾预处理的废胶粉进行硫化、氨化,用接触角测定了改性后的胶粉接触角,结果表明,改性后的胶粉接触角减小,表明改性后的胶粉具有更好的亲水性能和与水泥的兼容性;同时,SEM照片显示,改性后的胶粉和水泥的界面粘附力得到了改善。

(2) 铺装材料业

路面铺设材料主要有路面铺装层和运动场地铺面。我们的产品种类覆盖橡胶砖、胶粉地毯、塑胶跑道、塑胶草坪等,既能改善地面的舒适度,又能有效地保护环境。

(3) 防渗行业

废胶粉在聚合物防水卷材、防水涂料、防水密封圈等方面也得到了广泛的应用。

3. 运输方面

废胶粉改性后的沥青应用于高速公路、飞机跑道等

对道路条件要求比较高的道路上,因其加入而增加了耐热、耐寒性和抗滑性,因此其使用寿命可提高1~3倍,降低噪音50%~70%。同时,采用枕木-废胶粉与砂-水泥混合,经过模压成型而制成,具有轻质、抗冲击性、抗腐蚀、吸收列车运行时的噪声和振动。

4. 其它用途

废胶粉也可以用于生产阻尼材料,离子交换剂,土壤改良,废水处理,高吸水性树脂,生产活性炭,胶料造粒隔离剂,热裂解生产燃料油,天然气和化学品。

三、结束语

《中国轮胎循环利用行业“十四五”发展规划》^[25]提出,今后我国橡胶工业将逐步走向标准化;随着技术的发展,产品的种类越来越多,如常温粉碎、液氮冷冻、全水相法、水射流粉碎等,这些种类繁多的废胶粉,使其在材料、建筑材料、交通运输、油漆等领域得到迅速发展。随着全球环保事业的发展,废胶粉的直接使用已成为废橡胶资源化、无害化处理的途径。随着废旧胶粉工艺的不断成熟,下游市场的丰富以及人们对环境保护的日益重视,高附加值的废胶粉将会是我国废旧橡胶的主要发展方向。对废旧橡胶粉末进行化学改性,是提高产品附加值、扩大产品使用范围的先决条件。目前,经改性的胶粉在混凝土、沥青、聚氨酯等领域显示出其独特的优越性,并可有效地减少生产成本,改善产品的使用性能。因此,对废旧橡胶粉末进行功能性改性,既要考虑其对环境的影响,又要对其与基质材料的兼容性进行评估,以达到无害化、零污染处理、高附加值利用的目的。

参考文献:

- [1]洪桂香.废轮胎回收加工再生胶粉绿动未来[J].中国轮胎资源综合利用,2018(5):45-50.
- [2]张欣.胶粉改性及其在橡胶中的应用研究[D].广州:华南理工大学,2015.
- [3]吕雪梅.不饱和聚合物的环氧化改性及其应用[D].青岛:青岛科技大学,2005.
- [4]唐强.超高压水射流下轮胎化学键断裂及胶粉成形机制[D].合肥:合肥工业大学,2017.
- [5]JIANG C,ZHANG Y S,MA L,et al.Tailoring the properties of Ground tire rubber / high-density polyethylenblend by combining surface devulcanization and in-situ grafting technology[J].Materials Chemistry and Physics,2018,220:161-170.
- [6]ZHANG J L,CHEN H X,KE C M,et al.Graft polymerization of styrene onto waste rubber powder and surface characterization of graft copolymer [J].Polymer Bulletin,2012,68(3):789-801.