

胶粉的制备和改性方法及应用研究进展

王彦,董月,夏琳*,辛振祥

(青岛科技大学 橡塑材料与工程教育部重点实验室,山东 青岛 266042)

摘要:介绍胶粉的制备方法和改性方法,以及胶粉在橡胶工业、建筑工业和塑料工业等领域的应用研究进展。胶粉制备方法主要有常温粉碎法、低温粉碎法和溶液粉碎法,改性方法主要有物理法、化学法和微生物法。胶粉作为一种再生资源应用广泛,发展前景广阔,胶粉生产将成为废旧橡胶循环利用的主要方式。

关键词:胶粉;改性;再生资源

中图分类号:TQ335 **文献标志码:**A **文章编号:**2095-5448(2017)07-12-05

废旧橡胶属于工业固体废弃物,主要来源于废旧轮胎和废旧橡胶制品及轮胎和橡胶制品生产过程中产生的边角料及废品^[1]。废旧橡胶是交联的高分子材料,具有不溶不熔的特点,难以分解,对生态环境产生极大危害,称为“黑色污染”。最初的废旧橡胶处理方式主要为焚烧和填埋等^[2],不仅破坏生态环境,还会造成严重的资源浪费。近年来随着科技的不断进步以及人们对环境和资源保护的重视,废旧橡胶循环利用成为解决废旧橡胶污染的有效途径。

废旧橡胶主要来源于废旧轮胎。目前废旧轮胎回收利用的主要方式为翻新、生产再生胶及胶粉。但是再生胶生产能耗大,“三废”治理难度大,而且其价格优势不明显,因此用废旧橡胶生产胶粉成为废旧橡胶回收利用的重要方式^[3]。由废旧橡胶制成的各种胶粉广泛应用于轮胎、胶鞋、胶管、胶带、电缆及建筑材料中,既提高了资源利用率,又大幅降低了生产成本,甚至还提高了产品性能,因此胶粉的生产和应用发展前景十分广阔。

1 胶粉的制备

胶粉生产方法主要有常温粉碎法、低温粉碎法

基金项目:国家自然科学基金委员会青年科学基金项目(51303092);山东省高等学校科技计划项目《天然杜仲橡胶的高效提取及新型形状记忆复合材料的制备》(J14LA12)

作者简介:王彦(1991—),女,山东菏泽人,青岛科技大学博士研究生,主要从事橡塑材料改性及应用研究工作。

*通信联系人

和溶液粉碎法^[4-5],此外还有许多新的粉碎方法。

1.1 常温粉碎法

常温粉碎法是在常温或稍高于常温的条件下,利用设备的剪切撕裂和摩擦作用生产胶粉的方法。该方法又可细分为干法和湿法。干法具有污染小和效率高的优点,但是难以获得精细胶粉;湿法生产的胶粉杂质含量小,但生产效率低、设备投资高。用常温粉碎法生产胶粉,因废旧橡胶具备较好的弹性,在剪切撕裂等作用得到的胶粉呈毛刺状,表面凹凸不平^[6-7],表面积较大,有利于进行活化改性,且填充在胶料中时与基质橡胶的结合力大。

在胶粉工业化生产工艺中,常温粉碎法占主导地位。常温粉碎法生产胶粉(用废旧轮胎)的工艺流程如图1所示^[8]。

1.2 低温粉碎法

低温粉碎法又称为冷冻粉碎法,是利用液氮或空气涡轮膨胀式冷冻^[9-10],使废旧橡胶制品温度降至玻璃化温度以下,然后用锤式粉碎机或盘式

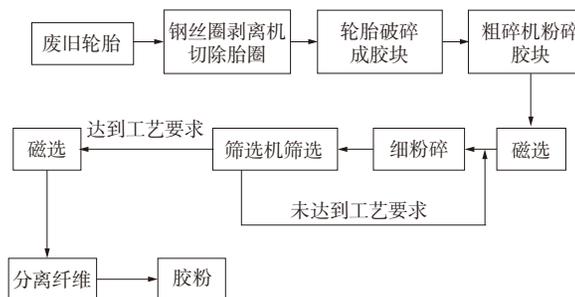


图1 常温粉碎法胶粉生产工艺流程

粉碎机将其粉碎。低温粉碎工艺可分为3种:常温下粉碎得到粗胶粉后再进行低温粉碎,废旧橡胶直接冷冻粉碎,低温下破碎后再粉碎。其中,常温和低温粉碎相结合的方法最常用,其生产工艺流程如图2所示^[11]。用低温粉碎法生产的胶粉粒径小,表面光滑,受热氧化程度低,但生产成本低,多应用于高性能橡胶制品。

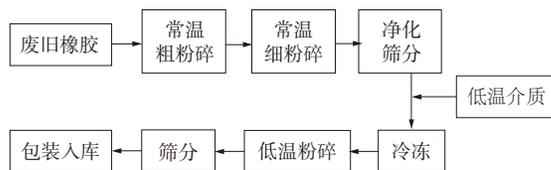


图2 低温粉碎法胶粉生产工艺流程

1.3 溶液粉碎法

溶液粉碎法是在水或有机溶剂等介质中粉碎废旧橡胶生产胶粉的方法^[12]。英国橡胶与塑料研究协会(RAPRA)开发的超细微粉碎法生产工艺^[13]是典型的溶液粉碎法生产工艺。该工艺采用磨盘式胶体研磨机作为粉碎设备,粉碎过程较复杂,其生产工艺流程如图3所示。

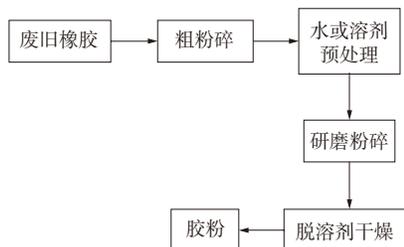


图3 溶液粉碎法胶粉生产工艺流程

1.4 其他特殊粉碎法

近年来,国内外研究开发了多种制造胶粉的特殊粉碎方法,主要包括臭氧粉碎法、高压爆破粉碎法、高压水枪射击粉碎法、挤出粉碎法、高压粉碎法以及爆破法等。

2 胶粉的改性

胶粉改性是指通过物理、化学或微生物等方法对胶粉表面进行处理,得到具有不同表面性质的改性胶粉,以满足不同工艺和制品性能的要求。

2.1 物理法

物理法改性胶粉是指借助外加能量打破胶粉内部的三维交联网络,对胶粉进行活化改性,主要

包括以下方法。

(1)传统物理法。通过加热、加压和剪切等打破胶粉交联网络。剪切应力和反应温度等参数是胶粉脱硫的主要影响因素。

(2)远红外线法。远红外线是一种具有高穿透能力的电磁波。远红外线辐射至胶粉被吸收而转化为热能,可有效打断胶粉的交联键,不会出现胶粉受热不均或升温滞后等问题。

(3)超声波法^[14]。利用超声波的高密度能量场打断胶粉交联键,从而对胶粉进行活化改性。A. I. Isayev等^[15]认为,超声波可以对胶粉活化改性的原因是超声波的“空穴化”作用引起分子链间滑移,在长时间作用下胶粉交联网络被打破。

(4)微波法。利用微波能量场使胶粉的交联键断裂。J. I. Kim等^[16]用紫外线辐射改性胶粉,同时利用丙烯酰胺对胶粉进行接枝改性,并将得到的改性胶粉与增韧高密度聚乙烯共混。马斐等^[17]用微波辐射、抽提、苯乙烯浸泡三步法改性废轮胎精细胶粉,胶粉经苯乙烯浸泡后溶胀,其无机物含量降低,表面结构变松散,表面积增大,表面活性结构增多,与苯乙烯形成接枝共聚互穿网络结构。

(5)电子束辐照法。利用季碳原子基团对射线的敏感性,借助高能电子束对胶粉产生化学解聚,打破胶粉交联网络而得到活化改性胶粉。该方法只适用于含有季碳原子基团的废旧橡胶。

2.2 化学法

化学法改性胶粉主要包括以下方法。

(1)传统化学机械法。通过机械加工和添加活化剂使胶粉表面发生化学反应,生成新的活性基团,从而达到活化胶粉的目的^[18-19]。

(2)聚合物涂层法。胶粉表面形成低相对分子质量不饱和聚合物包覆涂层。涂层不仅与橡胶基体发生交联还与胶粉产生较强的结合作用,显著提高了胶粉与橡胶基体的界面结合力或/和两相相容性^[20-21]。

(3)接枝或互穿聚合物网络改性。接枝改性是指在胶粉表面接枝活性单体或活性基团。互穿聚合物网络改性是指胶粉与多种聚合物组分进行共混时,不同组分能够在彼此网络中互相穿

插或彼此渗透,使得胶粉与聚合物的两相界面模糊,界面结合力大大增强,从而得到高性能复合材料^[22-23]。

(4)核壳法。利用核壳法改性胶粉时,需要加入软化剂,降低其表面的交联密度。核壳法改性胶粉既可提高胶料中胶粉与橡胶基体的相互渗透性能,又有利于提高胶料的交联均匀性,从而改善胶粉与橡胶基体的相容性能。

2.3 微生物法

微生物法改性胶粉是将粉碎后的废橡胶放入含有嚼硫细菌的溶液中,使其进行生化反应,在嚼硫细菌的作用下胶粉的交联键断裂,胶粉被活化。微生物法是一种新型无污染、低能耗的胶粉改性方法,近年来越来越受到重视并且取得了初步研究进展^[24]。覃柳莎等^[25]对硫化天然橡胶的微生物脱硫进行了初步研究,发现用含巯基酵母提取物和氨类相转移催化剂对硫化天然橡胶进行脱硫,效果显著。

3 胶粉的应用

胶粉作为添加剂或原料等在许多领域应用广泛。胶粉或改性后的活化胶粉既可替代部分生胶或作填充剂用于轮胎和橡胶制品生产,也可直接生产再生胶制品,还可以与沥青混合用于道路建设和房屋装修以及生产防水卷材等。胶粉的主要应用领域如图4所示。

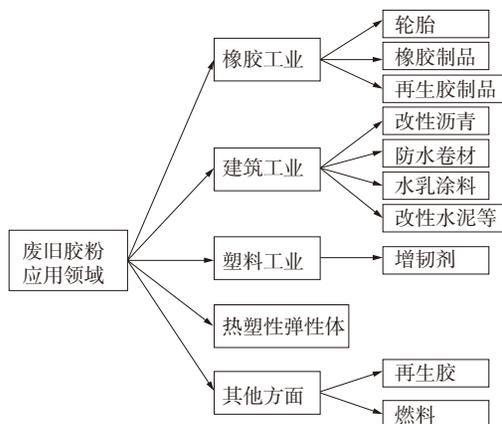


图4 胶粉的主要应用领域

3.1 橡胶工业

(1)胶粉用于轮胎。发达国家十分重视胶粉表面活化或细化的研究,并将活化胶粉应用于

轮胎生产。近年来,国内也对活化胶粉的研制和在轮胎中的应用较为关注。李柏林等^[26-27]对活化胶粉在轮胎胎面胶中的应用研究结果表明,活化胶粉虽然对胎面胶的静态物理性能有一些影响,但是可改善其加工工艺性能和动态疲劳性能。

(2)胶粉用于橡胶制品。胶粉替代部分生胶使用,可用于输送带的覆盖胶底层胶和胶管的内外层胶等,在保证橡胶制品性能基本不变的同时有效降低成本。

(3)胶粉直接用于再生胶制品。在机械粉碎过程中废旧橡胶的部分交联键会发生断裂,产生新的可以再交联的活性点,这使胶粉直接用于生产制品成为可能。用胶粉直接生产的再生胶制品成本较低,工艺简单,但物理性能较差。

(4)胶粉在橡胶作载体的造粒中用作隔离剂^[28]。

3.2 建筑业

(1)胶粉用于沥青改性。将胶粉添加到沥青中能够改善其稳定性及其与基体材料的粘合性能。发达国家已成功将胶粉改性沥青应用于高速公路或高等公路建设,胶粉改性沥青路面的使用寿命远远长于普通沥青路面。胶粉改性沥青是对废旧橡胶的再利用,提高了资源的重复利用率,减少了废旧橡胶对环境的污染,且成本较低^[29],近年来对胶粉改性沥青的研究更加深入。研究表明,胶粉改性沥青具有良好的高温抗车辙性能、低温抗裂性能,其粘合性能、抗滑性能、耐磨性能和抗水剥落性能大幅提高,在降低路面噪声和延缓反射裂缝方面有明显优势。

(2)胶粉用于防水卷材。用胶粉、沥青和树脂共混改性制备的防水材料综合性能优良^[30]。由于原料易得、成本低,且能满足建筑防水材料的要求,所以胶粉在建筑防水材料中应用广泛。金海防水有限公司^[31]开发了废胶粉改性沥青建筑防水卷材,在一定温度下,以沥青和废油等作为溶剂,以嵌段共聚丁苯橡胶、胶粉和废聚烯烃材料等为溶质,基体经浸涂、成型制得防水卷材,其防水性能优异,抗拉强度高,柔性、耐老化性能、耐腐蚀性能和耐高温性能好,冷裂点低,有利于简化施工过程。

(3)胶粉用于改性水乳型防水涂料。在一定温度下,胶粉与沥青和高效乳化剂等通过高速搅

拌乳化制得水乳型防水涂料。与防水卷材相比,水乳型防水涂料可用机械喷涂工艺进行施工,工作效率提高,防水涂层均匀,并且防水涂层与基体间的相互作用增强,粘合强度增大^[32]。

(4) 胶粉用于改性混凝土及水泥^[33]。利用胶粉与水泥混凝土制备的胶砂水泥混凝土材料作为地基具有减震降噪的功能。另外,胶粉密度远小于水泥,且胶粉为弹性材料,因此胶粉改性混凝土材料的密度和刚度小,微裂缝产生和发展受到抑制,有利于提高混凝土材料的抗冲击性能。国外已将胶粉改性混凝土材料用于桥面、人行道、隔音材料和公路分流路障等。

3.3 塑料工业

随着塑料改性技术的发展及胶粉研究的深入,胶粉也用于塑料增韧。国外对胶粉增韧改性塑料的研究工作始于20世纪80年代初,如通过将胶粉与聚乙烯、聚丙烯、环氧树脂等共混达到增韧的目的;在高温下将胶粉与热塑性树脂共混,共混物用于走廊垫楼、道路以及输油管道防护等工程技术领域。近年来国内也对胶粉增韧塑料进行了研究。张宁^[34]制备了胶粉/高密度聚乙烯复合材料,分析了改性胶粉对复合材料力学性能的影响。结果表明,胶粉的加入使复合材料拉伸强度和拉伸率降低,但改性胶粉对复合材料拉伸强度和拉伸率的影响小于未改性胶粉。陶国良等^[35]制备了胶粉/聚丙烯复合材料,并研究了其物理性能、流动性能和热变形温度等。结果表明,胶粉可以明显改善聚丙烯的冲击性能,而且胶粉粒径越小,改善的效果越显著,但复合材料的拉伸强度有所下降。

3.4 热塑性弹性体

胶粉具有较好的重复加工性能,改性活化胶粉与热塑性弹性体共混,能有效降低热塑性弹性体的生产成本,开发胶粉重复循环使用的新方法和新途径,并且减小热塑性弹性体的永久变形,赋予其良好的耐温度性能和抗冲击性能等。

另外,游长江等^[36]利用反应性增容方法制备了丁苯橡胶/胶粉弹性体合金,并研究了反应性增容剂对弹性体合金的结构与性能的影响。结果表明:当丁苯橡胶(SBR)用量为100份、增容剂用量为9份、胶粉用量为45份时,弹性体合金的力学性能最佳;加入增容剂后,SBR与胶粉的相容性提高,

胶粉粒子被SBR基体包覆,两相间粘合力大大增强,弹性体合金的玻璃化温度发生变化。

3.5 其他领域

胶粉可以脱硫再生生产再生胶(包括液体再生胶)。胶粉在隔绝空气的条件下加热,收集产生的气体可以生产活性炭材料。通过裂解反应处理胶粉可以生产燃料油和其他化学品。胶粉在超临界水作用下可以生产各种油品(用作橡胶增塑剂)。胶粉也可直接作为燃料用于发电和水泥窑等。

4 胶粉的发展前景

鉴于再生胶生产过程中“三废”处理难度大、易造成二次污染问题,发达国家对废旧橡胶再利用已基本摒弃了生产再生胶的方式,生产胶粉成为主要途径。目前我国废旧橡胶再利用方式仍以生产再生胶为主,胶粉产业规模较小,但为了满足低碳环保的要求,胶粉将逐渐成为废旧橡胶循环利用的主要方式。

近年来,随着胶粉生产技术不断进步、胶粉改性方法不断优化,精细胶粉、超细微粉碎胶粉以及改性活化胶粉生产更容易,可以满足不同产品的性能要求,这大大拓宽了胶粉的应用领域。胶粉下游产品的发展为高附加值胶粉开辟了新市场,从而促进了胶粉产业发展。胶粉产业将发展成为我国橡胶再生资源的又一个朝阳产业,并不断壮大。

参考文献:

- [1] 董诚春. 废橡胶资源综合利用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
- [2] 钱伯章, 朱建芳. 废旧橡胶资源循环利用与技术进展[J]. 橡塑资源利用, 2010(4): 31-40.
- [3] 吕百龄. 废旧橡胶制品的回收利用[J]. 橡塑技术与装备, 2004, 30(7): 17.
- [4] 矫淑卿. 废旧轮胎回收利用技术进展[J]. 山东化工, 2006, 35(5): 25-29.
- [5] 李汉堂. 废旧轮胎的回收再利用[J]. 橡塑资源利用, 2006(1): 23-29.
- [6] 申卫生. 硫化丁腈胶粉改性聚氯乙烯结构与性能研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2009.
- [7] 吴保华. 废旧轮胎胶粉的改性及其应用[D]. 北京: 北京化工大学, 2008.
- [8] 于清溪. 橡胶原材料手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.
- [9] 陈耀池, 宋子龙. 废旧橡胶轮胎准低温粉碎技术[P]. 中国: CN 98120171. 7, 1999-04-07.
- [10] 梁亚平, 李永华, 叶南飏, 等. 胶粉热塑性树脂共混技术研究进展[J]. 塑料工业, 2011, 39(7): 1-4.

- [11] 方芳,周勇敏,张继.废轮胎回收制胶粉及其应用进展[J].材料科学与工程学院学报,2007,25(1):164-168.
- [12] 刘玉强.废旧轮胎的回收利用[J].轮胎工业,2000,20(12):710-712.
- [13] Gundiseh G, Szots G, Lantos E, et al. Method and Device for Breaking Down Rubber Wastes, in Particular Rubber Tyres[P]. EU: 001886A1, 1980-11-12.
- [14] Hagen R, Salman L, Stenberg B. Effects of the Type of Crosslink on Viscoelastic Properties of Natural Rubber[J]. Polymer Science Part B: Polymer Physics, 1996, 34(12): 1997-2006.
- [15] Isayev A I, Chen J, Tukachinsky A. Novel Ultrasonic Technology for Devulcanization of Waste Rubber[J]. Rubber Chemistry Technology, 1995, 68(2): 267-280.
- [16] Kim J I, Chang Y W. Mechanical and Dynamic Mechanical Properties of Waste Rubber Powder/HDPE Composite[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2000, 77(12): 2595-2602.
- [17] 马斐,李国麟,阚永乐,等.精细胶粉的表面活化及改性研究及表征[J].甘肃石油与化工,2010(2):23-26.
- [18] Sung H L, Maridass B, Jin K K. Dynamic Reaction inside Co-rotating Twin Screw Extruder I. Truck Tire Model Material/Polypropylene Blends[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2007, 103(5): 3193-3208.
- [19] Zhang X X, Lu H C, Liang M. Preparation of Rubber Composites from Ground Tire Rubber Reinforced by Waste-tire Fiber through Mechanical Milling[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2007, 103(6): 4087-4094.
- [20] Grigoryeva O P, Fainleib A M, Tolstov A L, et al. Thermoplastic Elastomers Based on Recycled High-density Polyethylene Ethylene-Propylene-Diene Monomer Rubber and Ground Tire Rubber[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2005, 95(3): 659-671.
- [21] Awang M, Ismail H, Hazizan M A. Processing and Properties of Polypropylene-latex Modified Waste Rubber Tyre Dust Blends (PP/WTDMAL)[J]. Polymer Testing, 2008, 27(1): 93-99.
- [22] Tolstov A L, Grigoryeva O P, Fainleib A M, et al. Reactive Compatibilization of Polyethylene/Ground Tire Rubber Inhomogeneous Blends via Interactions of Pre-functionalized Polymers in Interface[J]. Macromolecular Symposium, 2007, 254(1): 226-232.
- [23] Naskar A K, De S K, Bhowmick A K. Thermoplastic Elastomer Composition Based on Maleic Anhydride-grafted Ground Rubber Tire[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2002, 84(2): 370-378.
- [24] 王雅琴,俞汪洋,赵素合,等.嗜酸氧化亚铁硫杆菌的分离鉴定及对废胎面胶的再生[J].北京化工大学学报(自然科学版),2011,38(1):105-109.
- [25] 覃柳莎,赵素合,王雅琴,等.天然橡胶的微生物再生初探[J].合成橡胶工业,2008,31(1):36-40.
- [26] 李柏林,蔡洪光,张新惠.活化胶粉在橡胶中的应用[J].特种橡胶制品,1998,19(1):1-5.
- [27] 蔡爱兰.活化胶粉在轮胎胎面胶中的应用[J].福建化工,2005(3):9-11.
- [28] 李子安,董敏,郑健红,等.再生胶硬颗粒含量的测试方法[J].橡塑资源利用,2008(4):16-22.
- [29] 李洪烈,李荣波.利用废胶粉改善沥青路面性能的研究[J].橡胶工业,1995,42(5):274-278.
- [30] 马永祥.初探超细轮胎胎面胶粉在防水卷材中的应用[J].中国建筑防水,2003(8):17-19.
- [31] 张小英,徐传杰,孔宪明.废旧胶粉改性沥青研究综述[J].石油沥青,2004,18(4):1-4.
- [32] School R. Improving the Physical Properties of Cured Rubber Compounds[J]. Rubber World. 1999, 21(3): 29-37.
- [33] 何永峰,刘玉强.废旧硫化胶粉的利用[J].弹性体,2000,10(4):35-37.
- [34] 张宁. PE-HD-胶粉/共混材料的研究[J].中国塑料,2012,26(2):88-92.
- [35] 陶国良,牛建岭.硫化胶粉共混材料的研究[J].中国塑料,2001,15(9):73-75.
- [36] 游长江,李晓勇,谢妮妮,等.丁苯橡胶/废胶粉弹性体合金的结构与性能[J].高分子材料科学与工程,2006,22(3):141-144.

收稿日期:2017-01-18

Preparation, Modification and Application of Reclaimed Rubber Powder

WANG Yan, DONG Yue, XIA Lin, XIN Zhenxiang

(Key Laboratory of Rubber and Plastic Materials and Engineering of Ministry of Education, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract: This paper introduces the preparation method and modification method of rubber powder and the application research of rubber powder in rubber industry, construction industry and plastics industry. Powder preparation methods are mainly room temperature pulverization method, low temperature pulverization method and solution crushing method. Modification methods include physical, chemical and microbial methods. Rubber powder as a renewable resource is widely used with broad prospects for development and it is the main way of recycling of waste rubber.

Key words: reclaimed rubber powder; modification; renewable resource