

废胶粉利用研究进展

邱清华 贾德民

(华南理工大学, 广州 510641)

王飞镝

(广东工业大学化工系, 广州 510090)

摘要 综述了废胶粉利用研究的进展, 包括废胶粉的再生利用、直接利用和表面改性利用等方面的新动向。重点叙述了胶粉表面改性利用, 即可将经过表面处理的废胶粉用于增韧塑料、制做热塑性弹性体、制做软泡沫塑料和 PU/胶粉等复合材料。

关键词 废胶粉, 再生, 直接利用, 表面改性

废橡胶现已成为世界性的垃圾问题之一, 仅在美国就堆放了 25 亿条废轮胎, 而且每年还有 2 亿条新增的废轮胎^[1]。除废轮胎之外, 还有许多其它的废橡胶制品, 其结果是造成严重的环境污染。为此, 世界各国都相继制定研究计划, 以充分回收利用这一来源充足的可再生资源。

在废橡胶制品回收利用的过程中, 首先必须对其进行前期处理, 如切片、粉碎、研磨等, 有些还要去除其中的钢丝、帘布等杂物, 然后再通过机械、化学、冷冻粉碎等方法将废橡胶加工处理, 制成具有一定细度的橡胶碎片或胶粉。最后可再根据用途和研究方向的不同, 选择对其进行直接或改性利用。下面所述为近年来对废胶粉研究和利用方面进展的简要情况。

1 废胶粉再生利用

1.1 脱硫再生

废胶粉回收利用的传统方法是脱硫再生, 即通过加入某些化学试剂或者通过热或其它作用来打断硫化胶中 C—S 和 S—S 键, 从而破坏其三维结构。这种过程处理时间长, 所得再生胶性能差, 而且由于加入了油或

其它溶剂, 还会引起新的污染问题, 因而传统的再生胶行业现已逐渐衰落。

近年来, Loeffler M 等^[2]研究了利用硫杆菌对胶粉进行脱硫。如果胶粉粒径为 100 ~ 200 μm , 则可脱去总硫量的 4.7%。这种脱硫主要发生在胶粉颗粒 1 ~ 2 μm 厚的表面层, 但脱硫时间却要 4 d。

脱硫常用高能量去打断 C—S 和 S—S 键, Isayev A I 等^[3]利用高能超声波成功地完成了这一过程。在一定温度和压力下, 高能超声波可以很快地破坏胶粉的三维结构, 用此种方法脱硫的胶粉可以和生胶一样进行加工、成型和硫化。另外, 他们还研究了在不同加工条件下此种脱硫胶粉的结构性能和脱硫机理。现在这项技术已达到中试生产规模。

1.2 生产活性炭

已有一些专利^[4~6]报道了利用废胶粉来生产活性炭的技术。这些技术只是工艺条件 and 生产设备略有区别, 而其生产过程都是先隔绝空气加热, 然后利用产生的气体来收集生成的活性炭。例如, 将含金属帘线的废胶粉隔绝氧、二氧化碳和水, 在 400 ~ 900 $^{\circ}\text{C}$ 条件下加热, 产生的气体再加热至 800 ~ 900 $^{\circ}\text{C}$, 然后将气体与水管式热交换器进行热交换, 使气体温度降至 180 ~ 250 $^{\circ}\text{C}$, 引导气体进入电尘收集器, 便可收集到 90 ~ 110

目的活性炭^[6]。

1.3 生产燃料油、气和化学原料

通过催化反应器可以将废胶粉分解成燃料油和气,所选择的裂解催化剂中氧化钙、XT-10和镍(Ni)的质量分数分别为20%、30%和50%,其中最好再添加少量的钕(Nd)和钛(Ti)。将催化剂与废胶粉(质量比为3:40)搅拌加热到230℃,使混合物熔化,再继续加热至280~320℃,加压0~0.2 MPa保持1 h,然后对汽化产物进行过滤,再通过冷凝装置便可分离出轻油、重油和燃料气,反应器中余下的是炭黑和填料。

另一种方法是将废胶粉浸入一种生产合成橡胶的副产品烃类溶剂中(溶剂与胶粉的质量比2~4),其中还含有质量分数为0.5%~10%的稀土金属、氯化钛和氧化钙混合物,然后在1~6 MPa下加热至270~420℃,收集200℃以上不同范围的馏分,可回收生产出汽车燃料油和其它一些化学原料。

还有通过流化床用臭氧打断胶粉交联结构以及裂解等方法生产油、气及化学原料的方法^[7~10],在此不一一叙述。

2 直接利用

2.1 地面铺设材料

废胶粉具有一定弹性和耐磨、抗滑等性能,而且其中含有防老剂,因此用它和其它材料一起铺设人行道、高速公路、球场等极为适合,且能够明显地提高路面的质量和寿命。

用废胶粉与沥青、沥青油和凝聚剂混合(其中废胶粉质量分数为85%)铺设的道路^[11],具有稳定性好、耐磨、防冻、防滑和维修费用低等优点。汽车行驶在上面,平稳舒适且噪声低。国外已用于铺设高速公路。还有用废胶粉与沥青、碎玻璃一起铺设的道路,路面硬度较高^[12]。

如用于建造网球场、高尔夫球场等,则要求较高。一般用胶粉、PU、表面改性剂和溶剂等进行铺设。所制造的场面材料拉伸强度

达0.8 MPa,扯断伸长率为80%,并具有一定的弹性和很高的粘合强度^[13]。

2.2 生产片材

Rosehill公司将胶粉与热塑性树脂在高温下直接混合,连续生产出片材新产品^[14],制造过程是将热塑性树脂加热到其熔点之上,然后加入胶粉,进行挤出、冷却和切断等工艺操作,制成厚1~4 mm、宽0.5~1 m的片材,可用作汽车垫毯、道路铺设、屋顶防水层、汽车消声道铺垫、油田管道保护以及减震垫和隔声材料等。该产品最大的特点是具有优越的性能与价格比。

2.3 轮胎填料

将普通胶粉直接加入轮胎胶料中,可改善其性能并有较好的经济效益。韩凤霞等^[15]在拖拉机轮胎胎冠中掺入10份60目普通胶粉,试验结果表明,胶料加工性能好,成品性能超过国家标准的规定。

3 表面改性利用

3.1 表面改性方法

将胶粉直接与其它聚合物相混,所得产品的性能都随胶粉用量的增大而下降,这主要是由于胶粉与其它可成型加工的树脂之间界面结合能力较差所致。因此进行界面改性是此方面研究的关键。利用特定的反应性气体对胶粉表面进行氧化处理,可使胶粉表面生成如羰基、羟基等极性基团,从而使其与其它极性高聚物材料的相容性和结合力得以提高。

贾德民等^[17]利用共轭三组分IPN新概念成功地对胶粉(RP)进行了改性,形成以聚(苯乙烯-共-二乙烯基苯)[P(St-co-DVB)]为公共网络的PU/P(St-co-DVB)/RP体系。该体系具有“核-壳”结构,由PU/P(St-co-DVB)同步IPN和P(St- ω -DVB)/RP梯度IPN构成“壳”,而胶粉本体构成“核”。往NR胶料中直接掺入40~80份具有“核-壳”结构的胶粉,所得硫化胶仍然具有优良的物

理性能,而且成本大大降低。

3.2 表面改性胶粉的应用

3.2.1 用作轮胎材料

普通胶粉在胎面胶中的适宜掺用量仅 10 份左右,为了能使成本进一步下降,近期许多研究人员对胶粉进行了活化改性,使掺用量高达 50 份。表 1 所示是胶粉用量为 50 份的硫化胶的物理性能^[16]。

表 1 普通 RP、活化 RP 和活化改性 RP 性能对比				
性 能	RP		活化 RP	活化改性 RP
细度/目	40	80	40	40
拉伸强度/MPa	14.5	17.6	16.5	23.2
扯断伸长率/%	580	612	545	640

3.2.2 PU/胶粉材料

将表面处理胶粉与 PU 共混,其结合强度可高达 26.7 kN·m⁻¹,但未处理胶粉与 PU 之间的结合强度仅 5.5 kN·m⁻¹。

表 2 是未加胶粉的 PU 与加有 15%改性胶粉的 PU 的性能比较。从表 2 中可看出,两种材料的性能相近,加胶粉的略低,但由于胶粉价廉,因此加入胶粉后的复合材料价格较低,在市场上仍具有很强的竞争力。另外,加入胶粉后的 PU 还有其独特的优点,即湿摩擦因数较大(见表 3)。利用这个特点,在制造 PU 轮胎和鞋时,加入一定量的胶粉,能有效提高产品的防滑性能^[18]。

3.2.3 增韧塑料

将胶粉加到各种热塑性聚合物中进行胶粉增韧聚合物的研究,早在 80 年代初国外就

表 2 两种 PU 的性能对比		
性 能	未加 RP 的 PU	填加 15% RP 的 PU
拉伸强度/MPa	28.25	24.12
扯断伸长率/%	278	275
撕裂强度/MPa		
C 模试样	4.08	3.60
裤形试样	0.78	0.72
回弹值/%	49	48
邵尔 D 型硬度/度	50	50

表 3 两种 PU 的湿摩擦因数对比		
性 能	未加 RP 的 PU	填加 20% RP 的 PU
静态	0.57	0.58
动态	0.55	0.69

已开始,其中以 PE 体系^[19]最多,其它还有 PP、乙烯-丙烯共聚物、乙烯-醋酸乙烯酯共聚物、PVC 和一些热塑性弹性体等体系。Deanin 等^[20]系统地研究了胶粉与 6 种不同热塑性树脂和 5 种弹性体形成的体系,结果表明极性和结晶性低的聚合物与胶粉具有更好的相容性。

Michel J R 等^[21]利用反应性共混原理,制备了质量分数为 10%~60%40 目胶粉的线性低密度聚乙烯(LLDPE)。选用乙烯-丙烯酸酯共聚物作配合剂,达到反应性共混的作用。图 1 所示是胶粉质量分数分别为 0, 20%, 40%和 60%的非反应性共混物的性能,如与图 2 所示的反应性共混物性能相比,可发现后者的性能明显较高。这可能是橡胶相的弹性有类增塑的作用,以及 PE 与 RP 相之间存在的引发剂通过某种作用而造成的。

Oliphant K 等^[22]也研究了 LLDPE 与胶粉形成的体系。将用乙烯-丙烯酸酯共聚物处理的胶粉(质量分数为 40%)加入到 LLDPE 中,所形成共混物的冲击强度和拉伸强度可达到纯 LLDPE 的 90%。将内胎胶粉与 LLDPE 共混,则颗粒大些的内胎胶粉与

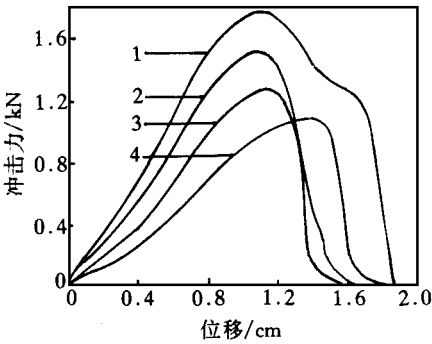


图 1 非反应性共混物性能

1—0; 2—20%; 3—40%; 4—60%

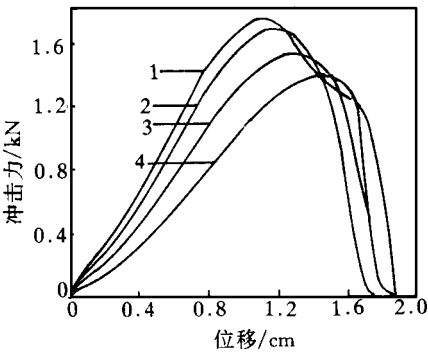


图 2 反应性共混物性能
注同图 1

LLDPE 的结合性好, 所得材料的性能也高, 但与高密度聚乙烯共混时, 此特点就不太明显。

Rajalingam P^[23] 则研究了 LLDPE 与不同类型胶粉形成的共混物。结果表明, 湿磨法制得的胶粉与 LLDPE 形成的共混物性能比冷冻法和干磨法制得的胶粉好; 用电子束射线处理的胶粉与 LLDPE 的界面结合力比用等离子体和电晕处理的胶粉大, 所制得的共混物冲击强度也高些(见表 4)。

表 4 表面处理胶粉对共混物冲击能的影响 J

处理方法	RP-1	RP-2	RP-3
未处理	9.7	10.7	12.0
等离子体处理	10.2	10.5	—
电晕处理	9.9	10.9	—
电子束射线处理			
注量 1 kGy	12.9	13.1	13.6
注量 25 kGy	13.1	13.4	13.9

3.2.4 软泡沫塑料

由于胶粉颗粒具有一定弹性, 经表面处理后的胶粉与其它高聚物又有较高的结合

表 6 ATR 与 Santoprene 热塑性共混物的性能

性 能	30 份 ATRTS	30 份 ATRWT	50 份 ATRTS	50 份 ATRWT
邵尔 D 型硬度/度	48±1	48±1	41±1	42±1
密度/(Mg·m ⁻³)	0.986 6	0.997 7	1.027 5	1.027 0
拉伸强度/MPa	8.83±0.12	9.20±0.11	6.14±0.30	6.14±0.30
扯断伸长率/%	93±12	122±18	74±8	88±9
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	47.3±1.9	44.5±7.7	31.9±1.1	34.2±1.6

力, 而目前广泛使用的软质 PU 泡沫塑料成本较高, 如在其中加入 20 份胶粉, 既可提高产品回弹性和均匀性, 又可降低成本, 因此 Bauman 认为^[24]: 以后的几年中, 使用改性胶粉制得的软泡沫塑料将可能有最好的销路。利用这项技术所制得的软泡沫塑料现已商品化。

3.2.5 热塑性弹性体

ATR (Activated Tire Rubber) 是 Texas Eucore 公司的产品, 并取得专利, 它是利用特殊的改性技术对胶粉进行改性的产品, 表 5 所示是 ATR 的物理性能指标。ATR 可以将胶粉的弹性引入热塑性弹性体中。表 6 所示是将 40 目的 ATR 与热塑性弹性体 Santoprene 混合挤出的产品性能。ATRTS 是由胎面胶制得的 ATR 胶粉产品, ATRWT 是整胎胶制得的 ATR 胶粉产品。令人意想不到的是加入 ATRWT 的产品性能比加入 ATRTS 的产品性能好。这对于环境保护、原料来源和胶粉加工都有极大的好处, 因为整条胎都可被充分利用^[25]。

3.2.6 密封膜/涂层

由于许多油料和溶剂等化学品的贮存容

表 5 ATR 的性能指标

项 目	指 标
颜色	黑
形状	粉末
邵尔 A 型硬度/度	50~55
密度/(Mg·m ⁻³)	1.1±0.05
比热容/[J·(kg·K) ⁻¹]	0.40~0.45
拉伸强度/MPa	13.78
脆性温度/℃	-62.2

器密封性能不好,易造成二次环境污染。利用胶粉质量分数为40%的液态聚硫橡胶进行喷涂^[18]可获得很好的密封效果。这种产品可以耐许多化学品,如甲苯、乙酸丁酯、粗油、磷酸、硫酸、硝酸等有机和无机化学品的腐蚀。该产品的使用也极为方便,只要喷在需密封处,即可在环境温度下固化成膜,而且使用温度范围较宽。

其中使用的胶粉首先需经过表面改性处理,否则就不会很好地分散在液体聚硫橡胶中。固化后的膜具有一定韧性,这样即使装有化学品的容器在运输和搬运过程中有一些振动,密封膜也很牢固。

参考文献

- Dunn J R. Recycling, reuse of thermoplastic and thermoset elastomers. In: Paper presented at Recycle' 93 Davos Intern. Forum., Davos 1993. 3
- Loeffler M, Straube G. Desulfurization of rubber by thiobacilli. Biohydrometall Technol. Proc. Int., 1993 (2): 673
- Isayev A I, Chen J, Tukachinsky A. Novel ultrasonic technology for devulcanization of waste rubbers. Rubber Chem. Technol., 1995, 68(2): 267
- Mareuge Alexandre Process and apparatus for the manufacture of carbon black from waste rubber. FRA, FR2 691 158. 1993
- Obata Takeji. Manufacture of activated carbon from waste rubber products. JAP, JP07 101 712. 1995
- Kobata Takeji. Activated carbon and process and apparatus for its manufacture by combustion of scrap tires. Eur Pat, EP619 270. 1994
- Cha, Chang Y. Two-stage thermal process for co-recycling scrap tires and waste oils. USA, USP5 389 691. 1995
- Takahoshi Toshiki Method of obtaining hydrocarbon oil from waste plastic material or waste rubber material Eur Pat, EP607 994. 1995
- Fudushima Tatsuta Process for obtaining hydrocarbon oils from waste plastics and rubbers JAP, JP06 220 463. 1994
- Plazz Gerald M. Depolymerization method for monomer recovery from rubber waste. USA, US5 264 640. 1995
- Masuda, Kinji Asphalt paving compositions containing vulcanized rubber wastes. JAP, JP06 279 684. 1994
- Meador, Diana. Compositions and surfaces including rubber and glass. UK, GB2 279 957. 1995
- Akinaga, Yoshuki. Waste rubber chip-PU composites for elastic pavement materials. JAP, JP0 709 459. 1995
- White L. Rubber is fine for sheeting. Europ. Rubber J., 1995(2): 20
- 韩凤霞, 马洪海. 60目普通胶粉在拖拉机轮胎胎冠中的应用. 轮胎工业, 1996, 16(5): 280
- 庄学修. 活化胶粉对胎面耐磨性能的影响. 轮胎工业, 1995, 15(2): 8
- 贾德民, 戴志晟. 共轭三组分互穿网络在胶粉改性中的应用. 橡胶工业, 1990, 37(9): 516
- Bernard D, Bauman. High-value engineering materials from scrap rubber. Rubber World, 1995, 212(2): 30
- Pamanik P K, Baker W E. Toughening of ground rubber tire filled thermoplastic compounds using different compatibilizer systems. Plastics Rubber Composite Processing and Application, 1995, 24(4): 229
- Dearin R D, Hshemiolya S M. Polyblends of reclaimed rubber with eleven thermoplastics. Polym. Mater. Sci. Eng., 1987, 57(8): 212
- Michel J R, Baker M E. Reactive blending of polyethylene and scrap rubber. Plastics Rubber and Composites Processing and Application, 1991, 15(2): 87
- Oliphant K, Baker W E. The use of cryogenically ground rubber tires as a filler in polyolefin blends. Polym. Eng. Sci., 1993, 3(3): 66
- Rajalingam P, Baker W E. The role of functional polymers in ground rubber tire-polyethylene composite. Rubber Chem. Technol., 1992, (5): 908
- White L. Wider use needs quality supply. Europ. Rubber J., 1995, 177(2): 24
- John D, Osborn. Reclaimed tire rubber in TPR compounds. Rubber World 1995, 212(2): 34

收稿日期 1997-06-28

新型白炭黑通过鉴定

湖北矿产品开发总公司采用多种非金属矿物,成功地开发出珠光粉白炭黑。

经专家鉴定,这种新型白炭黑质地细腻柔软,无毒,耐腐蚀,吸湿率低,在高温下晶体

结构相对稳定,吸油率高,遮盖性好,绝缘性强,介电损失率小。这种珠光粉白炭黑可替代价格昂贵的传统白炭黑,用于彩色橡胶及塑料制品等方面。

(摘自《中国化工报》,1997-08-07)