

玉米秸秆改性废胶粉复合材料研究进展

武卫莉*, 陈丰雨

(齐齐哈尔大学材料科学与工程学院, 齐齐哈尔 161006)

摘要:废轮胎橡胶经粉碎和机械剪切制得废胶粉,属于热固性聚合物很难降解,回收利用成本高,而且在加工胶粉过程中其结构受到破坏力学性能较差,这些因素限制了它的应用。然而它仍具有一定弹性、耐磨性和抗滑性,仍然保留一些橡胶优异的性能,对其进行适当的改性还能够应用,有望替代目前短缺的橡胶及制备板材及路面材料。本文综述了国内外废胶粉的应用领域和国内外研究现状,尤其对玉米秸秆改性废胶粉复合材料的应用及研究现状进行了综述和分析,并在此基础上,对玉米秸秆改性废胶粉复合材料的应用前景进行了展望。

关键词:废胶粉; 玉米秸秆; 改性; 研究现状

引言

随着科技的发展和人民生活水平的提高,人类越来越重视生态建设和环保发展,尤其是生活和工业废弃物的处理越来越引起人们的重视。人类社会进入 21 世纪以来,工业迅速发展,汽车行业更是以惊人的速度占领市场,因此越来越多的废旧轮胎处理及利用成为人们关心的热点问题。大量废轮胎的堆积不仅仅是资源的浪费,这种“黑色污染”如果处理不恰当,形成的危害会远远大于“白色污染”。全球始终关注如何高效、环保、经济地回收利用这些工业废弃物,世界上许多国家已经着手研究对再生资源 and 二次能源的回收利用。我国作为橡胶用量大国,产生的废橡胶也最多,不得不采用多种方法将其资源回收再利用。

废橡胶属于热固性聚合物,很难降解,回收利用成本高,最初很多废橡胶都采用焚烧处理,不仅因燃烧不完全会释放有毒气体,更严重是会污染水、空气、土壤,甚至引起火灾^[1~3]。人们最初是将废橡胶变成各种粒度的胶粉,拓宽应用领域。未经改性处理的废胶粉是含有硫化剂、炭黑和各种配合剂的惰性材料,所以废胶粉的应用效果并不是十分乐观^[4]。为此,国内外的研究者对废胶粉的研究越来越深入,通过对其改性处理,做橡胶和塑料的填料、做废胶粉基复合材料、建筑材料和橡胶制品^[5,6],尽可能地将废胶粉回收利用,使得废胶粉成为新型“黑色黄金”。

1 废胶粉的应用

目前废胶粉有多种利用途径,一是原形直接利用,将其用于低速车辆轮胎、改性沥青、港口码头及船舶的护舷、漂浮灯塔、公路交通墙屏、路标、防波护堤坝以及海水养殖渔礁、游乐玩具等;二是经化学脱硫、热脱硫、机械脱硫、超声波脱硫或者联合脱硫方法制成再生橡胶;三是热裂解,在高温下分离提取燃气,燃料油,炭黑和钢铁等原材料;四是热能利用,用于发电,锅炉的燃料等^[7~9]。但是,很多领域都需要将废胶粉改性后得以应用,随着研究者们对废胶粉的研究越来越深入,废胶粉改性方法也越来越多。其中,硅烷偶联剂改性是应用较为广泛的,适用于不同有机高分子和无机矿物填料复合体系;也有很多研究使用无

10.14028/j.cnki.1003-3726.2020.07.003

收稿:2019-09-10;修回:2020-05-23;

基金项目:黑龙江省齐齐哈尔大学 2019 年研究生创新科研项目(YJSCX2019060);

* 通讯联系人:武卫莉(1961-),女,安徽六安人,博士,教授,硕士生导师,主要从事橡胶材料加工改性及其复合材料的研究。E-mail: wuweili2001@163.com.

机化合物、二硫化物和硫醇类再生剂进行再生改性;相转移催化脱硫是借助于脱硫催化剂对硫化胶的硫交联键进行催化脱硫,并在两相介质间硫相转移的脱硫方法;机械力化学再生是将化学反应原料(再生剂)添加于胶粉中,在一定条件下借助机械作用,使胶粉产生化学反应而再生改性胶粉的一种方法,利用机械作用和化学作用的协同效应,快速裂解硫化橡胶的硫磺交联键而获得塑性^[10~12]。无论哪种改性方法,都是为了更好地提高废胶粉与基质材料间的结合强度,从而提高其性能废胶粉虽然应用领域广泛,但大部分废胶粉的应用都是作为辅助材料得以应用,国内外鲜有将废胶粉作为主要原料研究的。

2 废胶粉研究现状

2.1 国外废胶粉研究现状

随着汽车行业的迅速发展,全世界每年产生大量的废旧轮胎,为此,自 20 世纪 90 年初发达国家就着手开展对废旧轮胎回收利用,目前已取得显著的进展。许多国家成立了废旧轮胎回收利用管理机构,同时开发先进技术建立完善的废旧轮胎回收利用机制^[13]。美国每年大约产生约 360 万吨的废旧轮胎,这些废轮胎要么被用作燃料生成能量(46%),要么被掩埋处理(36%)。如今环保意识促使人们寻求其它的使用方法,其中约 21%的废轮胎已被回收应用于土木工程中,如用作修饰或沥青路面混合料和硅酸盐水泥混凝土的添加剂混合物^[14]。日本自 1993 年起就大规模地进行废旧轮胎的回收,制订了再循环法,阻止非法丢弃轮胎。据统计 50%用于燃料,25%废旧轮胎翻新后再利用,20%用作再生橡胶和胶粉,其余作填埋处理。目前,对于废胶粉的改性和应用取得了一定的成果。

废胶粉具有一定弹性和耐磨性、抗滑性,也常被用作填料和在道路建设中的应用,而且其中含有防老剂,因此和其它材料一起用于铺设人行道、高速公路、球场等极为适合,且能够明显提高路面的质量和寿命。Khaloo 等^[15]和 Thomas 等^[16]将废胶粉作为填料,研究其对水凝土等建筑材料的影响。对高含盐混凝土进行了研究,废胶粉作为部分替代细骨料。当废胶粉添加量为 25%时,制得材料韧性最高。Aiello 和 Leuzzi^[17]将不同粒度和不同体积的废胶粉添加到混凝土混合物中,通过进行力学性能试验,研究发现粗废胶粉比细废胶粉使混凝土拥有更好的加工性能和力学性能,同时展现良好的能量吸收和延性指数。Ozbay 等^[18]以水胶比(0.4)、四种指定的废橡胶(CR)含量(0、5、15 和 25%的细料体积)、三种矿渣微粉含量(0、20 和 40%)作为实验参数,确定橡胶混凝土有或没有矿渣微粉的抗压强度、耐磨性和能量吸收能力,当用橡胶粉代替细骨料 25%的混凝土其能量吸收增加了约 25%的承载力。Al-Tayeb 等^[19]研究了细粒橡胶粉和胶粒部分替代砂土、胶粉替代水泥对混凝土断裂特性的影响,发现在所有比例下,用胶粒和胶粉代替砂土增加了断裂性能,胶粒的断裂性能提高幅度大于细粒橡胶。而胶粉替代水泥可以改善断裂因素,仅为 5%和 10%的替代,给出了令人满意的混凝土性能。

废胶粉在处理后就具有一定的粘度,在沥青改性领域可作为粘结填料效果显著。Subhy 等^[20]研究采用两种不同的预处理废胶粉和一种直接的环境再生橡胶生产可再生轮胎橡胶改性沥青,利用特殊的油和添加剂对废胶粉进行预处理。此外,选择了两种力学性能差异较大的基材粘结剂,以确定基材粘结剂的效果。通过预处理废胶粉成功地降低了高温粘度。使废胶粉在沥青技术上得以应用,使用性能提高并且具有较低的粘度。Ong 等^[21]研究了废胶粉作为胶合板胶粘剂配方填料的适宜性,即以三聚氰胺脲醛为树脂,制备了木材胶粘剂,为了提高胶粘剂的化学性能和粘接质量,采用 20%硝酸、30%过氧化氢和丙酮溶液对废胶粉进行处理,结果表明在 20% HNO₃ 处理下,无机化合物被去除,主要成分仍为碳。处理改善了胶合板的剪切强度和甲醛释放量(高剪切强度和低甲醛释放量)等力学性能,证明了经化学处理的废胶粉可以作为胶合板胶粘剂填充物的潜力。

2.2 国内废胶粉研究现状

我国是一个橡胶生产和消费的大国,目前生胶消费量居世界第二位,但我国在废旧轮胎资源综合利用方面与发达国家还存在一定的差距。近些年,随着中国科技的发展,国内研究废胶粉的生产与应用也

逐渐走上正轨。在国内废胶粉除用于改性沥青、水泥和公路之外,还用于堤坝、屋顶防水覆层、建筑物填缝、油毡等诸多领域。

丁国新等^[22]研究了废胶粉的表面处理后在天然橡胶中的应用,采用硅烷偶联剂 KH550 对废胶粉进行表面处理,并将处理后的废胶粉与天然橡胶复合制备 WRP/NR 复合材料。对处理后的废胶粉表面和橡胶拉伸试样断裂面进行扫描电镜(SEM)观察和热重分析,研究发现,用 1.5%硅烷偶联剂 KH550 改性 10%的 80 目废胶粉时,复合材料的力学性能最优。Wu 等^[23]研究了硅烷偶联剂 KH550 和 Si69 改性废胶粉和纸浆沉淀物复合材料的相容性的影响,发现当纸浆沉淀物的含水质量分数为 160%、废胶粉用量为 10 份时,KH550 改性后的废胶粉/纸浆沉淀物复合材料的物理机械性能最佳,该复合材料可以替代目前短缺的板材生产原料,对废弃物进行综合利用。

Xie 等^[24]利用再生混凝土和废胶粉作为骨料研究了一种新型混凝土材料——废胶粉和钢纤维增强再生骨料混凝土其抗压和抗弯性能有所提高。Guo 等^[25]使用废胶粉作为混凝土骨料,可以减少废旧轮胎大量堆积对环境造成的影响,这种改性橡胶混凝土具有广泛的应用前景。He 等^[26]提出了一种表面改性方法,将强极性基团(KMnO_4 和 NaHSO_3)引入橡胶表面,使橡胶与水泥基体形成强化学键。其中,4%改性胶粉混凝土的抗压强度比普通胶粉混凝土高 48.7%。

刘武等^[27]以层状双羟基复合金属氢氧化物(LDHs)及废胶粉(CR)为改性剂,采用熔融共混法制备了 LDHs/CR 复合改性沥青。相比于基质沥青,LDHs 的掺入使得废胶粉在沥青中分散得更均匀,复合改性沥青的高低温性能得到很大的改善,复合改性沥青的离析软化点差值降低,储存稳定性大幅提升,复合改性沥青的抗老化性能(尤其是抗 UV 老化性能)得到明显改善。Zhang 等^[28]通过添加苯乙烯-丁二烯-苯乙烯(SBS),制备了韧性较好、高温或低温性能较好的废胶粉(CR)复合改性沥青,并通过添加硫提高了 CR/SBS 改性(CRSM)沥青的稳定性。流变试验表明,改性粘结剂的高温性能得到了改善。Ge 等^[29]研究了废轮胎橡胶(WTR)和再生聚乙烯(RPE)改性沥青粘结剂的基本改性机理。加入 WTR 和 RPE 后,沥青粘结剂的抗变形性能、高温稳定性和柔韧性均有提高。

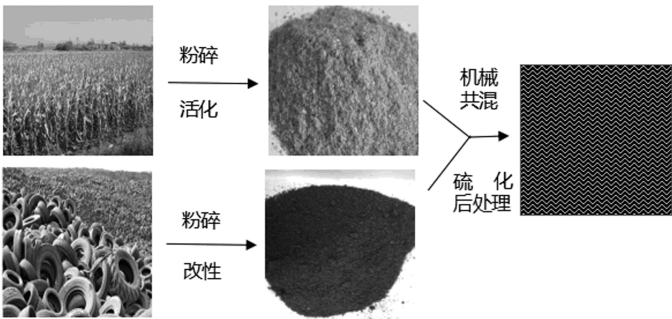


图 1 玉米秸秆改性废胶粉复合材料制备过程

Figure 1 Preparation process of corn straw modified used rubber powder composites

综上所述,不难看出废胶粉多用于填料。为了使废胶粉得到充分利用,变废为宝,课题组用资源丰富的玉米秸秆作增强相^[30],废胶粉为基相,采用机械共混法制备玉米秸秆/废胶粉复合材料,其制备过程如图 1 所示。研究中发现,用 2.0 份不同偶联剂改性时,硅烷偶联剂 Si69 改性后的废胶粉与活化后的玉米秸秆相容性提高,制备的玉米秸秆/废胶粉复合材料有较高的力学性能,结果如图 2 所示。

图 3 是废胶粉与活化玉米秸秆固化后的 SEM 照片。用 Si69 处理的玉米秸秆在废胶粉中分散均匀,结合得最好,空隙最少且最连接紧密(见图 3b),断面没有空隙,说明活化玉米秸秆可以很好地分散在改性废胶粉中。而未改性处理的玉米秸秆/废胶粉复合材料的断面有空隙(见图 3a),表面粗糙,玉米秸秆在废胶粉中分散不匀,两者相容性差,进一步证明了力学性能所得到的结果,即用 Si69 改性废胶粉的性能最好。

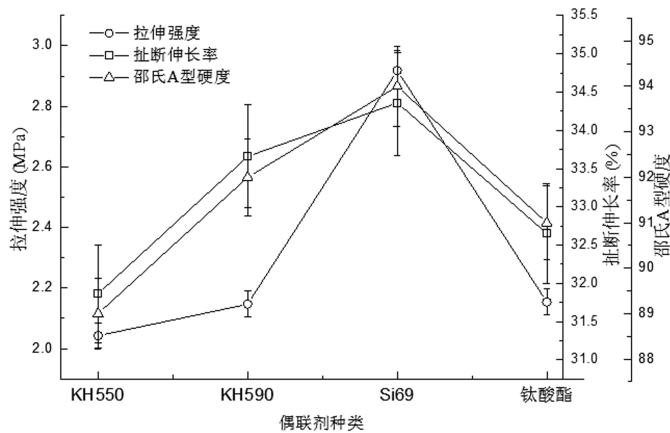


图 2 偶联剂种类对玉米秸秆/废胶粉复合材料力学性能影响

Figure 2 Effect of coupling agent types on the mechanical properties of corn straw/used rubber powder composites

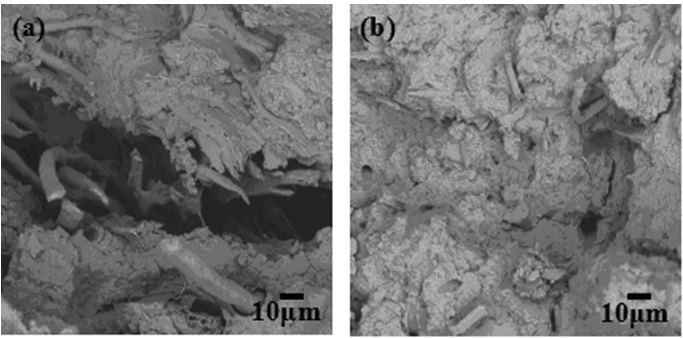


图 3 (a)未处理和 (b)Si69 处理后的玉米秸秆/废胶粉复合材料扫描电镜图片

Figure 3 SEM images of corn straw/used rubber powder composites (a) without and (b) treated with Si69

通过对力学性能和相容性的研究,可以确定玉米秸秆可以增强废轮胎胶粉的力学性能,使得废胶粉会有更加广阔的应用领域。

3 展望

玉米秸秆/废胶粉复合材料可替代部分对强度要求不高的板材和停车场地板,并且制备成本低、性能优越。在板材紧缺价格日益上涨的情况下,用废轮胎胶粉与玉米秸秆制备的复合板材能够替换一部分实木板,可以广泛应用于隔音板、地板、保温板三合板中间层等诸多领域,避免了用废轮胎作燃料燃烧产生毒气污染环境。另外,由于玉米秸秆源自大自然资源丰富,用其作为增强填料来改善废轮胎胶粉,既可以大大降低了橡胶制品的生产成本,又能够解决污染问题,具有很好的社会效益和经济效益,相信在未来玉米秸秆/废轮胎胶粉复合材料的研究和应用也将会受到越来越多人的重视。

参考文献:

[1] 李岩, 张勇, 张隐西. 合成橡胶工业, 2003, 26(1): 59~61.
[2] Ramarad S, Khalidm, Ratnam C T, Chuah A L, Rashmi W. Prog Mater Sci, 2015, 72: 100~140.
[3] Formela K, Hejna A, Zedler L, Colom X, Canavate J. Express Polym Lett, 2019, 13(6): 565~588.
[4] Aoudia K, Azem S, Hocine N A, Gratton M, Pettarin V, Seghar S. Waste Manage, 2017, 60(12): 471~481.
[5] 张小杰, 周睿, 董月, 孙鹏, 辛振祥. 橡胶工业, 2018, 65(4): 451~455.
[6] Defarias M M, Siniserra F Q, Quintaia H A R. Can J Civil Eng, 2019, 46(6): 544~551.

[7] 陈启鹏, 徐彦红, 翁国文, 王再学, 徐云慧, 徐健富. 橡胶科技, 2018, 16(12): 24~27.

[8] Kataware A V, Singh D. Int J Pavement Eng, 2019, 20(9): 1044~1054.

[9] Zhang J Z, Yao Z Y, Yu T H, Liu S J, Jiang H G. Road Mater Pavement, 2019, 20(6): 1413~1428.

[10] 徐应广, 赵艳芳, 何双, 陈翠梢, 黄显鹏. 热带农业科学, 2017, 37(6): 68~71.

[11] Xu X W, Chen L, Han J Q, Zhan X X. Holzforschung, 2019, 73(6): 605~611.

[12] Chen Y, Ji C J, Wang H N, Su Y M. Constr Build Mater, 2018, 193: 467~473.

[13] 董大伟, 李田田, 董进学, 江宽, 刘双旺, 吴大鸣, 张立群. 高分子通报, 2019, 1: 56~63.

[14] Benson K, Irvin B E, Rangin W A, Breysse P. J Environ Health, 2019, 82(2): 28~30.

[15] Khallo A R, Dehestani I M, Rahmatabadi P. Waste Manage, 2008, 28(12): 2472~2482.

[16] Thomas B S, Gupta R C, Panicker V J. J Clean Prod, 2016, 112(1): 504~513.

[17] Aiello M A, Leuzzi F. Waste Manage, 2010, 30(8): 1696~1704.

[18] Ozbay E, Lachemi M, Sevim U K. Mater Struct, 2011, 44(7): 1297~1307.

[19] Al-tayeb M M, Abu B B, Akil H M, Ismail H. Polym-plast Technol, 2012, 51(6): 583~589.

[20] Subhy A, Lo P D, Airey G. Road Mater Pavement, 2015, 16(1): 245~264.

[21] Ong H R, Khan M R, Yousuf A, Jeyaratnam N, Prasad D M R. Pol Chem Technol, 2015, 17(1): 41~47.

[22] 丁国新, 程国君, 杨小龙, 逯全县. 材料科学与工程学报, 2011, 29(6): 949~953.

[23] Wu W L, Zuo H T. Cellulose, 2016, 23(3): 1939~1947.

[24] Xie J H, Guo Y C, Liu L S, Xie Z H. Constr Build Mater, 2015, 79: 263~272.

[25] Guo S C, Dai Q L, Si R Z, Sun X, Lu C. J Clean Prod, 2017, 148: 681~689.

[26] He L, Ma Y, Liu Q, Mu Y H. Constr Build Mater, 2016, 120: 403~407.

[27] 刘武, 肖新颜, 晏英. 高分子材料科学与工程, 2015, 31(2): 72~76.

[28] Zhang F, Hu C. Constr Build Mater, 2015, 76: 330~342.

[29] Ge D D, Yan K Z, You Z P, Xu H B. Constr Build Mater, 2016, 126: 66~76.

[30] Wu W L, Chen F Y. J Renew Mater, 2020, 8(8): 1013~1017.

Research and Progress of Corn Straw Modified Used Rubber Powder Composites

WU Wei-li*, CHEN Feng-yu

(College of Materials Science and Engineering, Qiqihar University, Qiqihar 161006, China)

Abstract: The used rubber powder made from the waste tire rubber by crushing and mechanical shearing is a kind of thermosetting polymer, which is difficult to degrade and has high recycling cost. And the mechanical properties are poor due to structure damage in the process of processing rubber powder, limiting its application. However, it still has a certain degree of elasticity, wear resistance and skid resistance, and some excellent properties of rubber. It can also be used after proper modification, and it is expected to replace the rubber in short supply, as well as the prepared sheet and pavement materials. In this paper, the application fields and research status of used rubber powder at home and abroad were reviewed, especially the application and research status of corn straw modified used rubber powder composites were reviewed and analyzed, and on this basis, the application prospect of corn straw modified used rubber powder composites was prospected.

Key words: Used rubber powder; Corn straw; Modification; Research status