

胶粉的改性及其在热塑性弹性体中的应用

骆岐明^{1,2}, 王小萍^{1,2*}, 贾德民^{1,2}

(1. 华南理工大学材料科学与工程学院, 广州 510640; 2. 广东省高性能与
功能高分子材料重点实验室, 广州 510640)

摘要:我国每年产生大量的废橡胶造成了严重的环境污染,作为废橡胶回收再利用的有效途径,胶粉的研究和应用受到广泛关注。本文介绍了胶粉的脱硫再生改性技术与表面活化改性技术及胶粉在热塑性弹性体中的应用,简述了胶粉基热塑弹性体的制备方法并比较了熔融共混法与动态硫化法的区别,概述了各类胶粉基热塑弹性体的研究现状,着重介绍了胶粉基热塑弹性体的增容机理,分析了加工工艺、增容体系对热塑性弹性体力学性能的影响。最后,文章对胶粉的改性和胶粉/塑料热塑性弹性体的应用与发展做出展望。

关键词:废橡胶; 胶粉改性; 热塑性弹性体; 相容性; 动态硫化

引言

因橡胶交联后的热固性性质,其有效回收一度困扰着研究者,如何解决废橡胶弃置伴随的环境污染问题是一项重要课题。废橡胶主要来自废旧轮胎^[1],据报道,我国 2018 年废轮胎的产量达到 3.798 亿条,约 1459 万 t,而废轮胎的循环回收约为 60%^[2],黑色污染问题并未得到实质解决,并持续污染环境、危害人民的健康。当前,国外回收废轮胎以热能利用、轮胎翻新、胶粉为主,而国内则形成以再生胶为主、胶粉和轮胎翻新为辅的格局^[2~5]。在废橡胶回收的方法中,胶粉的制备方法简单、基本不产生二次污染,且其重复利用率接近 100%,综合各方面因素考虑,生产胶粉是当前废轮胎处置的最佳方案,今后国内也必将转向生产胶粉为主的格局。

胶粉是交联橡胶回收后的产物,其来源广泛,成分复杂,主要有天然胶胶粉、丁苯胶粉、顺丁胶粉、丁腈胶粉和三元乙丙胶粉等。目前胶粉主要用于和橡胶^[6,7]、塑料^[4,8]、沥青^[9]混合,由于胶粉的交联网络结构使其表面活性低、与基体的界面结合力弱,直接添加胶粉会导致复合材料的性能降低,改性处理可提高胶粉与基质材料的相容性,从而提高复合材料的力学性能和使用价值。近年来,随着热塑性弹性体(TPE)的快速发展与高昂成本之间的矛盾愈加尖锐,以胶粉填充塑料制备 TPE 的研究愈加备受关注。

1 胶粉的改性

为了提高胶粉掺用量及复合材料的力学性能,胶粉的改性研究也在不断深入,目前主要有机械力化学改性、微生物脱硫改性、气体改性、接枝改性等,这些方法大致可分为脱硫再生改性和表面活化改性两大类^[5,10]。

1.1 脱硫再生改性

胶粉的脱硫再生改性原理是使胶粉的硫键断裂,常用方法包括机械力化学改性^[6,11,12]、物理辐射法^[8,13~15]、微生物法^[16,17]等。

机械力化学改性是应用最广泛的胶粉改性方法之一。Jiang 等^[11]研究了机械力化学法改性胶粉的

10.14028/j.cnki.1003-3726.2022.02.002

收稿:2020-11-13;修回:2021-08-18;

基金项目:广州市科技项目(201803030016);

作者简介:骆岐明(1997-),男,广东河源人,华南理工大学硕士研究生,主要从事废胶粉的回收应用方向;

* 通讯联系人:王小萍, E-mail: wangxp@scut.edu.cn.

机理(如图 1 所示),通过强剪切力使 S—S 键异裂,同时四乙烯五胺的仲胺攻击—S⁺并与之结合使 S—S 断裂。Liu 等^[6]利用双螺杆挤出机挤出得到表面脱硫的胶粉,改性后的胶粉与天然橡胶(NR)的界面粘合更强,紧密地包裹于 NR 中。

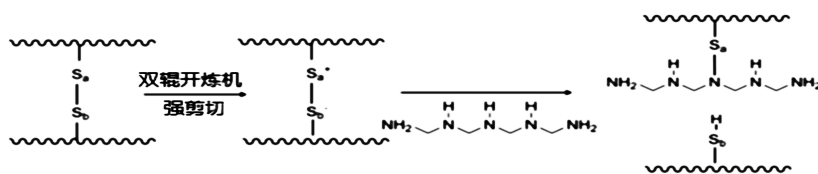


图 1 胶粉的机械力化学脱硫原理^[11]

Figure 1 The mechanism of mechano-chemical devulcanization of ground tire rubber^[11]

利用微波或 γ 射线等外加能量对胶粉进行改性使之脱硫(如图 2 所示)^[13]的方法称之为物理辐射法。微波辐射过程中胶粉存在降解行为,优化微波处理以避免胶粉过度降解是不可忽视的原则^[14]。Simon 等^[8]发现微波处理后的胶粉溶胶含量由 11.0%(wt)上升为 28.5%(wt),与聚合物的相容性更好。

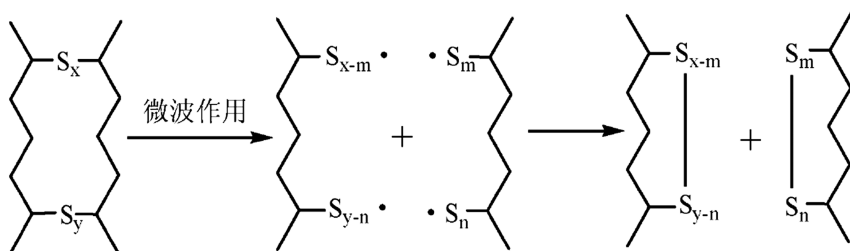


图 2 胶粉在微波作用下的脱硫反应示意图^[13]

Figure 2 The reaction of schematic diagram of rubber powder devulcanization by microwave radiation^[13]

微生物法是一种利用微生物新陈代谢过程减少胶粉含硫量的方法。该方法条件缓和,无需在高温、高压、催化剂条件下操作,且脱硫过程无污染,符合新时代绿色发展的需求^[5]。Mangili 等^[16]利用戈登氏脱硫菌 213E 处理胶粉,发现脱硫反应基本只发生在胶粉表面。李元虎^[17]利用氧化亚铁硫杆菌脱硫得出相同的结论。尽管微生物脱硫法有诸多优点,但该方法脱硫局限于胶粉的表面且反应速度慢^[16],应用受到一定的限制,提高脱硫效率和脱硫速率是微生物脱硫法研究的重点。

1.2 表面活化改性

胶粉的表面活化改性方法众多,常见的有接枝改性^[9,18,19]、气体改性^[20,21]、有机-无机杂化改性^[7]等。

接枝改性是改善共混材料相容性的常用方法,胶粉可通过接枝改性增强其表面活性。Naskar 等^[18]将胶粉、顺丁烯二酸酐和过氧化二异丙苯(DCP)充分混合,实现了胶粉的酞基化。Liu 等^[9]先利用羟基和羧基将胶粉活化,再通过原位聚合法成功将聚苯乙烯(PS)接枝到活化胶粉的表面(如图 3 所示)。Liang 等^[19]通过硫醇-烯炔点击反应将 PS 接枝到胶粉表面的双键上,改善了胶粉/PS 混合物的界面相容性。

气体改性主要有氯化法和碘化法两种方法。碘化改性是胶粉在 SO_3 氛围和一定条件下发生碘化反应。氯化改性有溶液法、固相法和液相法三种方法,所得胶粉表面极性更强,与极性聚合物有较好的相容性。Tan 等^[20]将胶粉均匀分散于水中,在引发剂的作用下将氯元素引入胶粉表面达到改性的目的。

有机-无机杂化改性是采用溶胶-凝胶法在胶粉表面生成有机-无机杂化材料,由表面生成的活性基团提高胶粉与基体的粘接性。Luo 等^[7]用溶胶凝胶法分别处理胶粉和微波改性后的胶粉,后者表面原位生成的二氧化硅更多,与 NR 的相容性更好。

除以上改性方法,胶粉的表面改性还包括聚合物涂层改性^[22]、互穿聚合物网络改性^[23]、核-壳改性^[24]和等离子改性^[25]等方法。

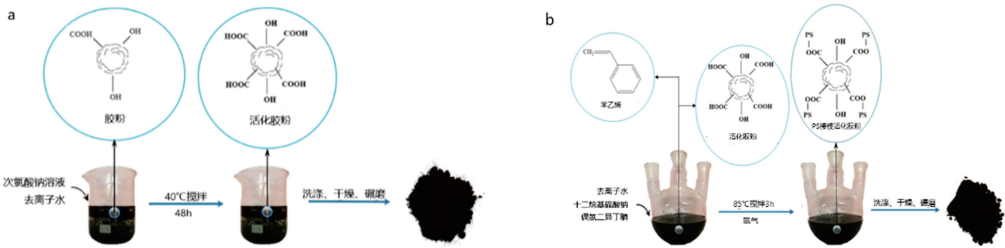


图 3 活化胶粉 (a) 和聚苯乙烯接枝活化胶粉 (b) 的制备^[9]

Figure 3 Preparation of activated rubber powder (a) and PS-activated rubber powder (b)^[9]

2 胶粉在热塑性弹性体中的应用

热塑性弹性体是一种高温下可塑化加工、常温下显现橡胶高弹性、兼具热塑性塑料与硫化橡胶特性的聚合物。我国是 TPE 消费大国,占全球 TPE 市场 36%^[26],以胶粉和塑料制备的 TPE 代替传统 TPE 可以降低成本,同时可消耗大量胶粉,是胶粉应用的重要方向。胶粉基 TPE 塑料相的主要原料是聚乙烯 (PE)、聚丙烯 (PP)、聚氯乙烯 (PVC)、PS 和丙烯腈-丁二烯-苯乙烯三元共聚物 (ABS) 等。

2.1 胶粉基热塑性弹性体的制备方法

胶粉基热塑性弹性体通常由熔融共混法和动态硫化法制备。熔融共混法是将两种及以上的聚合物在高温熔融状态下进行物理混合的方法,该方法制备胶粉基 TPE 无需交联。动态硫化法则是在熔融共混法的基础上引入硫化工艺,于动态下完成交联制备热塑性硫化胶 (TPV),这是一类橡胶相选择性交联的特殊 TPE^[27],其机理模型如图 4^[28]所示。值得注意的是,动态硫化法的概念援引自橡胶/塑料 TPV,运用于胶粉/塑料 TPV 中有些许差别,在大部分胶粉/塑料 TPV 中,动态硫化的主要目的是使胶粉和塑料以化学键交联,以改善二者的相容性^[11,29],当然本身交联的胶粉存在再交联现象,但胶粉再交联往往并非关注的重点。另外,在一些报道中,研究者经常会忽略 TPE 与 TPV 的联系与区别:TPV 的本质上是 TPE,在较大的范围内称之为 TPE 亦无不可,但在以动态硫化法制备胶粉/塑料共混物的研究中称为 TPV 更为严谨。

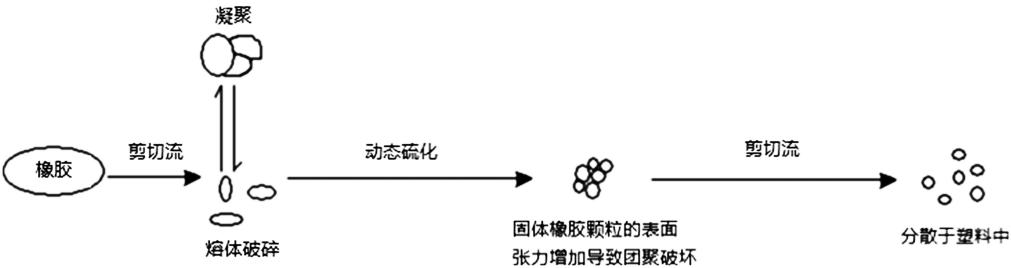


图 4 动态硫化机理模型示意图^[28]

Figure 4 Schematic diagram of the model describing the mechanism of dynamic vulcanization^[28]

2.2 胶粉/塑料热塑性弹性体

2.2.1 胶粉/聚乙烯热塑性弹性体 在 PE/胶粉 TPE 的研究中,以胶粉/高密度聚乙烯 (HDPE) TPE 的研究最为热门^[4, 11, 12, 18, 30]。

Naskar 等^[18]利用酞基化的胶粉与三元乙丙橡胶 (EPDM)、丙烯酸化的 HDPE 制备的复合材料经重复加工后性能降低不超过 5%,符合 TPE 的性质。Hassan 等^[4]利用机械力化学改性的胶粉与 HDPE 在伽马射线辐射下制备 TPE,两相间可能存在交联键,HDPE 相的晶体尺寸下降。Jiang 等^[11]利用原位接枝技术将苯乙烯和甲基丙烯酸缩水甘油酯 (GMA) 接枝到 HDPE 分子链上,GMA 的环氧基团与改性胶

粉表面的氨基交联达到增容的目的(如图 5 所示)。各类增容剂对 TPV 性能的影响如表 1^[12]所示;其中 乙 烯-醋 酸 乙 烯 酯 共 聚 物(EVA)由 于 其 极 性 链 段 与 胶 粉 发 生 物 理、化 学 作 用,非 极 性 链 段 与 HDPE 分 子 链 缠 结,增 容 效 果 最 佳。Shi 等^[30]的 研 究 表 明 增 容 剂 苯 乙 烯-丁 二 烯-苯 乙 烯 嵌 段 共 聚 物(SBS)使 胶 粉/HDPE TPE 界 面 粘 结 更 加 稳 固,弹 性 恢 复 能 力 增 强,随 着 SBS 剂 量 增 加,TPE 的 永 久 形 变 量 减 小。

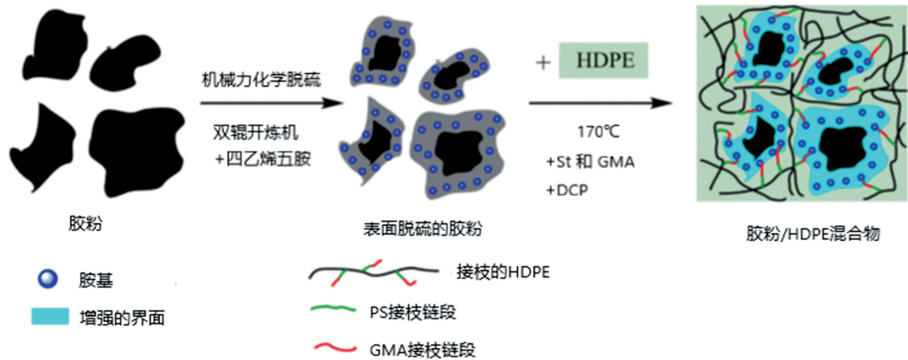


图 5 表面脱硫与原位接枝技术相结合制备胶粉/高密度聚乙烯混合物示意图^[11]

Figure 5 Schematic illustration of the preparation of ground tire rubber/HDPE blend by combining surface devulcanization and in-situ grafting technology^[11]

表 1 增容剂种类对热塑性弹性体力学性能的影响^[12]

Table 1 Influence of different compatibilizer on mechanical properties of thermoplastic elastomer^[12]

增容剂 种类	邵尔 A 硬度/度	100%定伸 应力/(MPa)	拉伸强度/ (MPa)	扯断伸长率/ (%)	永久变形/ (%)	撕裂强度/ (kN·m ⁻¹)
氯化聚乙烯	96	10.62	11.63	135	58	49.75
环氧天然橡胶	92	9.21	9.21	100	24	30.46
乙烯-醋酸乙烯酯共聚物	95	12.33	13.10	180	64	55.19
氢化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物	93	11.28	11.95	200	88	42.44

近年来,有学者研究了 SBS 增容胶粉/PE TPE 的原理(如图 6 所示)^[31]:在混合物中,与低密度聚乙烯(LDPE)的相容性良好的 SBS 包覆与 LDPE 相容性差的胶粉,并分散于 LDPE 中,从而增强了 LDPE 与胶粉的界面粘合强度,这一原理对其它非极性弹性体增容胶粉基 TPE 有借鉴意义。胡益兴^[32]利用弹性体增容胶粉/线性低密度聚乙烯 TPE 发现 SBS 和 乙 烯-辛 烯 共 聚 物 具 有 协 同 增 韧 作 用。

2.2.2 胶粉/其它塑料热塑性弹性体 在胶粉/塑料 TPE 的研究中,以 PP^[8,33~36]、PVC^[20,21]、PS^[13,37,38]和 ABS^[39]制备 TPE 的报道相对 PE 较少,但均取得了一定的进展。

Ausias 等^[33]建立了胶粉/PP TPE 的微观力学模型。Simon 等^[8]发现胶粉会使 PP 熔体在料筒中遭受更大剪切力,其结果是胶粉颗粒在 PP 相中分散更加均匀。以胶粉部分代替 EPDM 制备 PP/橡胶 TPE 可改善 TPE 的流变性能^[34]。Zhang 等^[35]利用高压淬火工艺制备了实用的发泡 TPV,拓展了胶粉基 TPV 的应用。李培军等^[29]证实 DCP 在 PP 和胶粉界面处形成化学交联的同时会导致 PP 降解,而硫磺可抑制 PP 降解,但用量过大反而会阻碍 PP 与胶粉的键合。

Tan 等^[20]利用氯化改性的胶粉与 PVC 制备 TPE,氯化改性的胶粉与 PVC 有更好的混合性和相容性,TPE 的综合性能显著提高,热稳定性有一定的改善。在胶粉共混改性 PVC 的性能的研究中,以 20 份氯含量为 0.08 的氯化胶粉填充效果最好^[21]。

王学良^[13]发现改性的胶粉/PS 混合物冲击强度和断裂伸长率分别提升了 770%和 644%,但其断裂伸长率仅有 13.4%,未达到 TPE 的基本要求。另外,研究者利用低温冲击性能更加优良的高抗冲聚苯乙烯(HIPS)与胶粉制备 TPE。Wang 等^[37]发现加入 12 份 SBS 使 HIPS/EVA/胶粉共混物的拉伸强度和

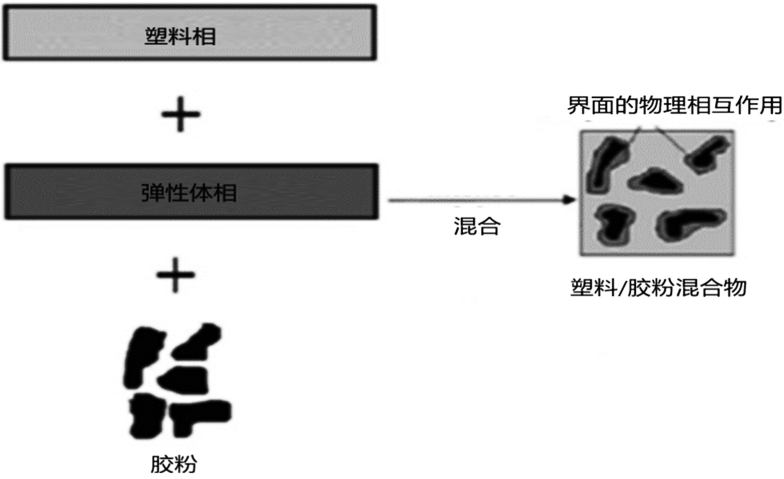


图 6 弹性体为改性剂的热塑性塑料/胶粉增容机理研究^[31]

Figure 6 Compatibilization mechanism of thermoplastic/ground tire rubber using elastomer as modifier^[31]

断裂伸长率分别提升了 145%和 1280%，并且削弱了佩恩效应。相类似的，在胶粉/HIPS 为 80/20 的复合材料中加入 9 份 SBS 和 15 份芳香油，断裂伸长率可提升至 179.9%^[38]。

魏东亚等^[39]发现 ABS 含量低于 40 份时，胶粉/ABS 复合材料表现出弹性体“软而韧”的特征。

制备各类胶粉/塑料 TPE 时要了解塑料基体的特性，以胶粉之长处补其短处(如利用胶粉改善 PS 的低温冲击韧性)；运用动态硫化工艺要严格控制过氧化物用量以防止基体(如 PP)降解。

2.2.3 胶粉/废塑料热塑性弹性体 废塑料带来的“白色污染”与废轮胎的“黑色污染”同样是急需解决的聚合物污染问题，有学者提出“以废治废”，即用废塑料和胶粉制备 TPE，这对于回收“双废”非常有意义。李栓^[27]利用动态硫化工艺制备了胶粉/废 HDPE TPV，发现 TPV 在胶粉用量 60%、挤出温度 160℃ 时力学性能较好。电线电缆所用材料为交联聚乙烯(XLPE)，其废弃物因交联结构同样难以回收，Zhang 等^[28]利用改进的传统碎石机碾磨 XLPE/胶粉混合物后在 XLPE 和胶粉表面均引入了羰基，成功制备了 XLPE/胶粉 TPV。Zhang 等^[36,40]分别在胶粉/PP TPE 和胶粉/废 PP TPE 中加入沥青，因沥青存在脱硫效应和塑化效应，二者的拉断伸长率显著提升，但前者的拉断伸长率不如后者，这一点值得深入研究。El-Nemr 等^[15]发现经辐射处理的胶粉与废发泡 PS 亲和性更好，在混合物中加入顺丁烯二酸酐提高了 TPE 的阻燃性，达到室内材料的要求。Anandhan 等^[41]利用 NBR、废 NBR 胶粉与废 ABS 制备 TPV 证实动态硫化技术可减小胶粉在聚合物中的尺寸。

以胶粉和废塑料制备 TPE 是非常具有实际意义的方向，可同时解决“双废”的污染，但当前报道较少，今后应加大该方面的研究，促进“双废”的回收再利用。

3 总结与展望

橡胶是重要的战略资源，当前我国存在生胶资源短缺与废橡胶回收利用率过低等问题，而废橡胶的随意弃置在浪费大量资源的同时还带来了严重的环境污染。综合各方面因素考虑，利用废橡胶生产胶粉，再以胶粉与塑料复合制备热塑性弹性体是促进胶粉工业化应用、缓解生胶资源紧张、降低热塑性弹性体成本的有利手段。

胶粉基热塑性弹性体的制备作为胶粉资源综合利用中极具工业应用价值的技术手段，其核心问题在于提高胶粉和基质材料的相容性，通过改性降低胶粉的交联度、对胶粉表面活化、添加适当的增容剂和动态硫化技术的合理应用等增强胶粉与塑料基体的界面相互作用力，可为制备性能优良的胶粉基热塑性弹性体提供有效途径。通过合理的技术与工艺制备的胶粉基热塑性弹性体拥有适用性广、价格低廉、绿色

环保等特点,可在部分领域替代传统的橡胶和热塑性弹性体使用,此外在未来的发展中还应加大胶粉/废塑料热塑性弹性体的研究力度,以促进“双废”的回收利用,具有重要的经济意义和社会意义。

参考文献:

[1] Nuzaimah M, Sapuan S M, Nadlene R, Nadlene R, Jawaid M. Iop Conf Ser: Mater Sci Eng, 2018, 368: 1~9.

[2] 唐帆,路丽珠,黎广,强金凤,蒋水金. 轮胎工业, 2020, 40(2): 71~76.

[3] Sienkiewicz M, Janik H, Borzędowska-Labuda K, Kucińska-Lipka J. J Clean Prod, 2017, 147: 560~571.

[4] Hassan M M, Aly R O, Aal S E A, El-Masry A M, Fathy E S. J Ind Eng Chem, 2013, 19: 1722~1729.

[5] 王小萍,张欣,杜江华,贾德民. 橡胶工业, 2017, 64(7): 441~445.

[6] Liu H L, Wang X P, Jia D M. J Clean Prod, 2020, 245: 118716.

[7] Luo M C, Liao X X, Liao S Q, Zhao Y F. J Appl Polym Sci, 2013, 129(4): 2313~2320.

[8] Simon D A, Halasz I Z, Karger-Kocsis J, Barany T. Polymer, 2018, 10(7): 767.

[9] Liu B Q, Li J, Han M Z, Zhang Z Q, Jiang X Y. Constr Build Mater, 2020, 238: 117737.

[10] 胡长远,王小萍,贾德民. 高校化学工程学报, 2020, 34(1): 214~221.

[11] Jiang C, Zhang Y S, Ma L, Zhou L, He H. Mater Chem Phys, 2018, 220: 161~170.

[12] 卢永源,席涛,文静,朱震,陈永平,赵艳芳. 热带农业科学, 2008, 28(3): 19~22.

[13] 王学良. 胶粉的表面改性及胶粉/聚苯乙烯共混材料的制备、结构与性能研究. 广州:华南理工大学, 2011.

[14] Aoudia K, Azem S, Hocine N A, Gratton M, Pettarin V, Seghar S. Waste Manage, 2017, 60: 471~481.

[15] El-Nemr K F, Khalil A M, Fathy E S. Int J Polym Anal Ch, 2017, 23: 58~69.

[16] Mangili I, Lasagni M, Anzano M, Collina E, Tatangelo V, Franzetti A, Caracino P, Isayev A I. Polym Degrad Stabil, 2015, 121: 369~377.

[17] 李元虎. 废胶粉的生物法与化学法脱硫再生技术、机理及结构与性能研究. 北京:北京化工大学, 2012.

[18] Naskar A K, De S K, Bhowmick A K. J Appl Polym Sci, 2002, 84(2): 370~378.

[19] Liang H, Gagne J D, Faye A, Rodrigue D, Brisson J. Prog Rubber Plast Re, 2019, 36(2): 81~101.

[20] Tan K L, Li C X, Meng H, Wang Z H. Polym Test, 2009, 28(1): 2~7.

[21] 严保石,陆颖舟,沈冲,李春喜. 橡胶工业, 2012, 59(6): 343~347.

[22] Xie J, Zhang Y N, Yang Y M, Ma Y L, Li J, Huang M L. Materials, 2020, 13(17): 3679.

[23] 杨莉,邱贤华. 环境科学与技术, 2012, 35(3): 63~67.

[24] Fu X W, Bao L X, Lei J X. J Vinyl Addit Techn, 2016, 22(4): 452~459.

[25] Cheng X W, Long D, Huang S, Li Z Y, Guo X Y. J Adhes Sci Technol, 2015, 29(13): 1330~1340.

[26] 韩吉彬,陈文泉,张世甲,王媛,郭华,韩丽丽,田洪池. 弹性体, 2020, 30(3): 70~77.

[27] 李栓. 废橡胶与废塑料制备 TPE 的研究. 石家庄:河北科技大学, 2013.

[28] Zhang X X, Lu C H, Liang M. J Appl Polym Sci, 2011, 122(3): 2110~2120

[29] 李培军,赵鑫,毕薇娜,赵树高,杨士山,李鹏. 特种橡胶制品, 2017, 38(2): 10~13,39.

[30] Shi Y J, Liu F F, Wang Z B. Plast Rubber Compos, 2018, 47(8): 373~380.

[31] Formela K, Korol J, Saeb M R. Polym Test, 2015, 42: 89~98.

[32] 胡益兴. 废旧胶粉与热塑性弹性体复合改性废旧聚乙烯的研究. 株洲:湖南工业大学, 2016.

[33] Ausias G, Thuillier S, Omnes B, Pilvin P. Polymer, 2007, 48(11): 3367~3376.

[34] Prut E V, Medintseva T I, Kuznetsova O P. Russ J Phys Chem B+, 2019, 13(5): 819~824.

[35] Zhang Z X, Zhang L, Lee S H, Kang D J, Bang D S, Kim J K. Mater Lett, 2008, 62(28): 4396~4399.

[36] Zhang S L, Xin Z X, Zhang Z X, Kim J K. Waste Manage, 2009, 29(5): 1480~1485.

[37] Wang Z B, Zhang Y X, Du F L, Wang X. Mater Chem Phys, 2012, 136(2/3): 1124~1129.

[38] Zhao J, Wei D Y, Wang Z B. J Macromol Sci B, 2015, 54(3): 262~274.

[39] 魏东亚,张纪凯,王兆波. 特种橡胶制品, 2014, 35(5): 13~16.

[40] Zhang S L, Zhang Z X, Kim J K. J Macromol Sci B, 2011, 50(4): 762~768.

[41] Anandhan S, Bhowmick A K. J Mater Cycles Waste, 2013, 15(3): 300~309.

Modification of Rubber Powder and Its Application in Thermoplastic Elastomer

LUO Qi-ming^{1,2}, WANG Xiao-ping^{1,2*}, JIA De-min^{1,2}

(1. *School of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China*; 2. *Key Lab of Guangdong Province for High Property and Functional Polymer Materials, Guangzhou 510640, China*)

Abstract: Numerous waste rubbers are generated every years in China, which results in serious environmental pollution. As the effective way to recycle waste rubber, the research and application of rubber powder have attracted wide attention. The technologies on modification of desulfurization regeneration and surface activation in rubber powder and the application of rubber powder in thermoplastic elastomers are introduced, an outline of preparation methods of the thermoplastic elastomers are given and the difference between melting blending method and dynamic vulcanization method is compared in this article. What's more, it summarizes the research status of rubber powder based thermoplastic elastomers and significantly introduces its compatibility mechanism. Moreover, the effects on mechanical properties of thermoplastic elastomers by the processing technology and the compatibilization system are analyzed as well. Future application and development of modification on rubber powder and rubber powder/plastic thermoplastic elastomers are also taken a prospection.

Key words: Waste rubber; Modification of rubber powder; Thermoplastic elastomers; Compatibility; Dynamic vulcanization