

微波改性对废轮胎胶粉表面性能的影响

叶园园,周晓龙*,李 政

(华东理工大学石油加工所,上海 200237)

摘要:针对不同微波辐照时间对废轮胎胶粉(CR)的改性效果进行了研究。利用抽提法、凝胶渗透色谱及低场核磁共振技术测得的溶胶质量分数及交联密度来表征不同辐照时间的微波改性效果。采用 FT-IR、SEM 等方法检测微波辐照前后的废轮胎胶粉的结构及形貌变化。结果表明,微波功率为 700 W、样品质量为 40.0 g、辐照时间为 5 min 时,样品的溶胶质量分数增加,交联密度最低。微波能够促使 C—S、S—S 等交联键断裂,胶粉表面空隙增大,胶粉活化。但微波作用时间过长,样品交联密度增大,交联结构再生速率加快,改性效果变差。

关键词:废轮胎胶粉;微波;交联密度;低场核磁共振

中图分类号:TQ330.9

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2018)10-0140-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2018.10.031

Effect of microwave modification on surface properties of crumb rubber

YE Yuan-yuan, ZHOU Xiao-long*, LI Zheng

(Petroleum Processing Research Center, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: Effects of microwave exposure time on modification behaviors of crumb rubber are studied. The influence of exposure time on microwave modification effect is characterized through sol content determined by both Soxhlet extraction and gel permeation chromatography, and crosslinking density obtained by LF-NMR. Structural and morphological changes of crumb rubber before and after microwave irradiation are characterized by FTIR and SEM. It is found that the sol content in samples will increase and the crosslinking density will decrease to the lowest when the microwave power is 700 W, sample mass is 40.0 g and exposure time is 5 min. Microwave treatment can promote C—S and S—S cross-link bonds to break out, increase the surface porosity of crumb rubber and activate consequently crumb rubber. However, with over long microwave exposure time, the crosslinking density will increase, the regeneration rate of cross-linked structure will accelerate and the modification effect tends to bad.

Key words: crumb rubber; microwave; crosslinking density; LF-NMR

随着汽车数量的急剧增加,轮胎的需求量与日俱增。据研究预测到 2019 年轮胎数量将达到 30 亿条,年增长率约 4.1%^[1]。废轮胎不仅是资源的浪费,也引发了环境问题^[2]。直接填埋堆积的废弃轮胎,不仅占据大量的空间,其形状和抗渗性使其能够长期保存水分,为蚊虫幼虫繁殖提供场所;而直接焚烧会污染大气,因此废轮胎的回收利用是很有必要的。而轮胎的硫化过程使热塑性聚合物转化为热固性材料,因此很难通过加热达到降解的目的^[3],必须通过物理或化学方法打断硫化橡胶中的三维网络结构才能重新利用。废轮胎的回收方式之一是生产胶粉,但是由于胶粉硫化后表面呈惰性,与聚合物之间的界面结合能力差^[4],因此必须对胶粉表面进行改性处理。胶粉的改性方法主要有化学法、机械法、微生物法及辐射法等^[5-10]。以上方法改性的废轮胎胶粉在某些聚合物体系中取得了良好的效果,但改

性过程复杂或不易控制。而微波法具有生产效率高、无污染且选择性切断含硫键等特点成为行之有效的改性方法^[11-12],但是改性后的废轮胎胶粉的表面性能却很少有文献进行深入研究。

笔者采用固定功率的微波辐照不同时间对废轮胎胶粉进行活化改性,着重从溶胶含量、交联密度、化学结构及表面形貌等方面对改性前后的废轮胎胶粉进行表征。

1 实验部分

1.1 材料、试剂及仪器

材料与试剂:实验所用废轮胎胶粉(20~40目)由江阴市安强高耐磨粉橡胶有限公司提供,生产方法为常温粉碎法;甲苯,分析纯。

仪器:P70D20TP-C6(W0)-格兰仕微波炉,格兰仕集团生产。

收稿日期:2018-02-11;修回日期:2018-08-08

作者简介:叶园园(1992-),女,硕士研究生,研究方向为微波活化废轮胎胶粉及其改性沥青的制备,2425639564@qq.com;周晓龙(1964-),男,博士,教授,博士生导师,研究方向为石油加工工艺及炼油助剂研究,通讯联系人,xiaolong@ecust.edu.cn。

1.2 微波改性胶粉的制备

将胶粉恒温 60℃ 烘干 30 min, 称取 40.0 g 于 250 mL 两口烧瓶中, 置于包含搅拌系统及热电偶测温的微波装置中, 微波发生装置为格兰仕微波炉。实验先以 0.3 L/min 的速率通氮气 10 min 排尽烧瓶中的氧气, 再以 0.15 L/min 的速率持续通氮气直至实验结束。设定微波功率为 700 W, 搅拌速率为 100 r/min。微波作用时间分别为 0 (CR0)、2 (CR2)、4 (CR4)、5 (CR5)、6 (CR6)、7 (CR7) min。

1.3 微波改性胶粉的特征

1.3.1 溶胶质量分数

采用抽提法测定微波前后胶粉的溶胶质量分数。将约 1.5 g 胶粉放入滤纸筒内, 用甲苯作为溶剂, 抽提 6 h 后再放入烘箱 80℃ 烘干 24 h, 冷却后称重。溶胶质量分数的计算式:

$$\text{溶胶质量分数} = [(W_0 - W_1)/W_0] \times 100\% \quad (1)$$

其中: W_0 为抽提前质量; W_1 为抽提烘干冷却后的质量。

1.3.2 溶胶的平均相对分子质量

利用英国 Polymer Laboratories 生产的凝胶渗透色谱仪于室温下测定甲苯抽提 6 h 后的抽提液的分子质量, 测试温度为 35℃, 溶剂为四氢呋喃, 流速为 1.0 mL/min。

1.3.3 交联密度

利用 VTMR20-010V-T 型低场核磁共振交联密度仪测定微波改性前后胶粉的交联密度, 共振频率为 21.56 MHz, 测试温度为 90℃。

1.3.4 红外光谱分析

利用美国 Nicolet-6700 型傅里叶变换红外光谱仪对处理后的胶粉进行分析。试样采用 KBr 压片法, 波长范围为 400~4 000 cm^{-1} , 分辨率为 4 cm^{-1} 。

1.3.5 扫描电镜分析

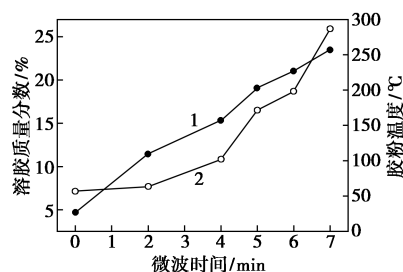
利用 FEI 公司生产的 NOVA Nano SEM450 型真空扫描电子显微镜观察胶粉的表面形貌。

2 结果与讨论

2.1 溶胶质量分数

废轮胎胶粉的三维网状结构使其难溶于甲苯, 经过微波处理后, 某些交联键被打断, 索氏抽提分离出的溶胶组分的质量分数可以用来评估胶粉的降解程度。样品的溶胶质量分数随时间的变化情况如图 1 所示。由图 1 可以看出, 胶粉的溶胶质量分数随着微波时间的增加明显增大, 但微波作用 2 min 时

溶胶质量分数相较于未处理过的胶粉增加的很少, 这是由于微波作用 2 min 后, 胶粉体系的终温仅为 110℃, 未达到 C—S、S—S 等交联键断裂的反应温度。4 min 时溶胶质量分数大幅增加, 表明此时胶粉中的部分交联键已经断裂, 而作用时间达到 5、6 min 时, 溶胶质量分数显著增加, 此时多数的 C—S、S—S 等交联键断裂, 胶粉的网络状结构被打破, 部分大分子降解成可溶于甲苯的中等分子。7 min 时溶胶质量分数达到 25.9%, 这是由于微波加热时间较长, 样品吸收的微波能量过多导致 C—S、S—S 等交联键及部分 C—C 主链断裂, 胶粉的部分主体结构被破坏。

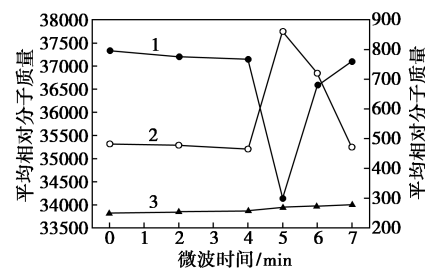


1—温度; 2—溶胶质量分数

图 1 样品的溶胶质量分及温度的变化情况

2.2 溶胶的平均相对分子质量

不同微波作用时间的胶粉的溶胶平均相对分子质量 (\bar{M}) 分布如图 2 所示。由图 2 可以看出, 溶胶分子大小可分为低、中、高 3 部分, $\bar{M}_{\text{小分子}}$ 随微波作用时间无明显变化, 约在 245 左右。CR4 的 $\bar{M}_{\text{中等分子}}$ 及 $\bar{M}_{\text{大分子}}$ 略有下降, CR5 的 $\bar{M}_{\text{大分子}}$ 显著减小, 而 $\bar{M}_{\text{中等分子}}$ 明显上升, 这是由于微波作用过程中主要是交联键断裂, 且伴随有少量主键断裂, 因此其大分子的相对分子质量下降; 而 CR6 及 CR7 的 $\bar{M}_{\text{大分子}}$ 及 $\bar{M}_{\text{中等分子}}$ 相较于 CR5 分别上升及下降, 这是由于微波作用时间过长, 之前被微波能量打断的中等分子和



1—大分子; 2—中等分子; 3—小分子

图 2 溶胶的平均相对分子质量随微波作用时间的变化曲线

小分子进行了较为明显的链段重组,形成了新的大分子。

2.3 交联密度

交联橡胶的性能主要取决于交联密度^[13],其能描述交联聚合物里面交联键的数量,一般单位面积内的交联键越多,交联程度越大。目前聚合物交联密度的检测方法主要包括应力松弛法、平衡溶胀法等,这些方法都存在耗时长、灵敏度不高、对样品具有破坏性的特点。而低场核磁共振法(LF-NMR)在直接测试橡胶交联密度方面具有时间短、结果重现性好、提供信息多等突出优势^[14]。

核磁法通过对高分子链上的分子运动性的分析,可以用来研究硫化橡胶的交联密度及其均匀性^[15],而这些运动性与网链的密度相关。由于链的运动性和网链的长度有关,因此观察链的运动性就可以得到和网络结构有关的信息。利用核磁共振交联密度分析软件及 XLD 模型反演软件测试样品的交联密度及交联链、悬尾链的质量分数,如表 1 所示。从表 1 中可以看出,胶粉的交联密度及交联链的质量分数先是随着微波作用时间的增加逐渐下降,5 min 降至最低,之后又有所升高;而悬尾链的质量分数随微波时间的变化反之。该变化可以直接证明胶粉分子的三维网状结构在经过一定能量的微波作用后被打破,导致交联链断裂。微波作用时间为 2 min 时,胶粉的交联密度略微降低,原因是 S—S、C—S 键的键能(分别为 213 kJ/mol 和 259 kJ/mol)相对于微波能量(频率为 2450 MHz,能量为 0.987 kJ/mol)大得多,因此 S—S、C—S 键吸收微波能量发生断裂需经过较长时间的“能量积累期”^[16]。在此期间胶粉的性质未发生显著变化,所以微波处理 2 min 与未经微波作用的胶粉的交联密度没有显著差别。随着时间的增加,微波提供的能

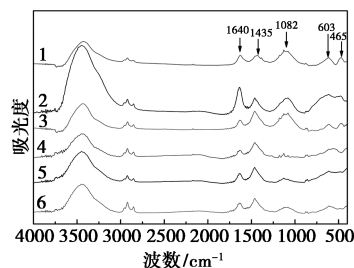
表 1 微波前后胶粉的交联密度(90℃)及交联链、悬尾链比重

样品	交联密度/ ($10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{mL}^{-1}$)	交联链 质量分数/%	悬尾链 质量分数/%
CR0	1.70	70.31	29.69
CR2	1.64	67.89	32.11
CR4	1.40	62.09	37.91
CR5	1.08	52.54	47.46
CR6	1.10	52.74	47.26
CR7	1.14	52.83	47.17

量超过 S—S、C—S 键的键能,大部分 S—S、C—S 键被打断,形成含硫自由基,与分子链接触后形成环状硫化物,使胶粉的性质及表面形貌发生明显变化。微波处理 6 min 及 7 min 后,S—S、C—S 键断裂后形成的含硫自由基重新结合,导致交联密度增大,微波改性效果变差。

2.4 化学结构

FT-IR 技术可以更为直观地分析微波如何改变胶粉的微观结构。样品随微波时间变化的 FT-IR 谱图如图 3 所示。由图 3 可以看出,微波辐照后样品红外图谱仅有吸收峰强度变化,并未出现新的吸收峰,说明微波未破坏胶粉的整体结构。1 435 cm^{-1} 处为 $-\text{CH}_2-$ 吸收峰,微波作用前后胶粉表面 $-\text{CH}_2-$ 峰强度几乎不变甚至有所增加,这是由于其键能(607 kJ/mol)较高,微波的能量未能或只能打断一小部分橡胶主链中的 $-\text{CH}_2-$ 。1 082 cm^{-1} 处归属于 2 个 C—S 键在 C—S—C 基团上的对称伸缩振动峰,微波作用 2~5 min 后峰强度相较于 0 min 胶粉有一定程度的下降,CR5 峰强度相对于 CR0 显著降低,可能是部分 C—S 键断裂;而 CR6 及 CR7 峰强度有所回升,可能是部分断裂的 C—S 键重新交联。603 cm^{-1} 及 465 cm^{-1} 处分别为 C—S、S—S 键吸收峰^[17]。因此,微波作用后这 2 处的吸收峰强度均有所降低,即微波可以不同程度地打断 C—S 键及 S—S 键,这与交联密度的变化结果一致。



1—CR0;2—CR2;3—CR4;4—CR5;5—CR6;6—CR7

图 3 样品的红外光谱图

2.5 表面形貌

CR0、CR5、CR6 及 CR7 的 SEM 照片如图 4 所示,比例尺均为 20 μm 。从图 4(a)中可以看出,微波改性前胶粉的表面较为粗糙、不均匀、空隙小,对比图 4(b)、图 4(c)及图 4(d)可以发现,微波改性后胶粉的表面较为平滑,空隙增大,呈“蓬松”状,这是胶粉中的交联键被打断造成的。而微波作用较长时间的 CR6 及 CR7 的溶胶质量分数较高,表面更为平滑且空隙变小,出现一种略微透明的结构,这是由

于胶粉在长时间微波作用下,之前被打断的 C—S 键及 S—S 键重新结合形成交联键所致。

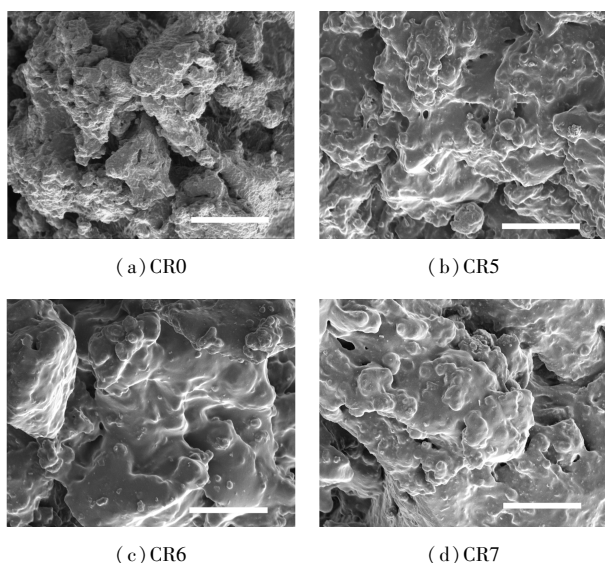


图4 样品的扫描图像

3 结论

(1)微波改性后,废轮胎胶粉的溶胶质量分数增加,交联密度先降低,表明微波辐照能够打破废轮胎胶粉的网状结构;6 min 后交联密度开始升高,这是由于橡胶中含硫交联键的破坏与重排间存在化学平衡。

(2)微波主要打断 C—S、S—S 等交联键,而主链中的—CH₂—未发生明显变化,其选择性断键在废轮胎的回收方面优势明显。

(3)微波改性后,胶粉表面空隙增多,与聚合物相容性增强。6 min 后空隙减小,改性效果变差。因此,微波功率为 700 W,样品质量为 40.0 g 时,适宜的微波辐照时间为 5 min。

参考文献

- [1] Freedonia Group Inc. Global tire demand to rise 4% annually[J]. *Tire Business*, 2016, 30(22): 17-18.
- [2] Ramarad S, Khalid M, Ratnam C T, *et al.* Waste tire rubber in polymer blends: A review on the evolution properties and future[J]. *Prog Mater Sci*, 2015, 72: 100-140.
- [3] Adhikari B, De D, Maiti S. Reclamation and recycling of waster rubber[J]. *Prog Polym Sci*, 2000, 25(7): 909-948.
- [4] Cao Xian-wu, Luo Jun, Cao Yu, *et al.* Structure and properties of deeply oxidized waster rubber crumb through long time ozonization[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2014, 109: 1-6.
- [5] Dong Qiao, Huang Baoshan, Shu Xiang. Rubber modified concrete improved by chemically active coating and silane coupling agent[J]. *Construction and Building Materials*, 2013, 48: 116-123.
- [6] He Liang, Ma Yu, Liu Quantao, *et al.* Surface modification of crumb rubber and its influence on the mechanical properties of rubber-cement concrete[J]. *Construction and Building Materials*, 2016, 120: 403-407.
- [7] George G Bohm. Method of microbial and/or enzymatic devulcanization of rubber; US, 9193853B2[P]. 2015-11-24.
- [8] Denise Hirayama, Clodoaldo Saron. Chemical modifications in styrene-butadiene rubber after microwave devulcanization[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2012, 51: 3975-3980.
- [9] 牛晓伟. 废胶粉的微波活化及其应用研究[D]. 江苏: 扬州大学, 2006.
- [10] Ivan Mangili, Marina Lasagni, Keyuan Huangb, *et al.* Modeling and optimization of ultrasonic devulcanization using the response surface methodology based on central composite face-centered design[J]. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 2015, 144: 1-10.
- [11] Hong Y J, Jeong K M, Saha P, *et al.* Processing and characterization of microwave and ultrasonically treated waste-EPDM/LDPE polymer composites[J]. *Polymer Engineering and Science*, 2015, 55: 533-540.
- [12] Seuracchio C H, Waki D A, da Silva M L C P. Thermal analysis of ground tire rubber devulcanized by microwaves[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2007, 87: 893-897.
- [13] Thanisararat Saleesung, Detlef Reichert, Kay Saalwächter, *et al.* Correlation of crosslink densities using solid state NMR and conventional techniques in peroxide-crosslinked EPDM rubber[J]. *Polymer*, 2015, 56: 309-317.
- [14] Lúcio L Barbosa, Cristina M S Sad, Vinícius G Morgan, *et al.* Application of low field NMR as an alternative technique to quantification of total acid number and sulphur content in petroleum from Brazilian reservoirs[J]. *Fuel*, 2016, 176: 146-152.
- [15] 张虹. 用核磁共振法测定橡胶海绵的交联密度[J]. *世界橡胶工业*, 2007, 34(12): 34-38.
- [16] 王枫. 废轮胎胶粉改性沥青的机理及其应用研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2015.
- [17] Garcia P S, de Sousa F D B, de Lima J A, *et al.* Devulcanization of ground tire rubber: Physical and chemical changes after different microwave exposure times[J]. *EXPRESS Polymer Letters*, 2015, 9(11): 1015-1026. ■

欢迎订阅《现代化工》杂志, 邮发代号 82—67。