

正硅酸乙酯对废弃轮胎胶粉的改性研究

雷会利, 廖辉伟, 黄晋芳, 张俊茹, 代文

(西南科技大学 材料科学与工程学院, 四川 绵阳 621010)

摘要:以正硅酸乙酯为硅源,采用溶胶-凝胶法对废弃轮胎胶粉进行表面改性,探讨改性条件对改性效果的影响,通过活化指数、接触角、红外光谱、热分析和扫描电镜等手段对改性前后的胶粉进行表征,并讨论改性机理。结果表明,在室温下,正硅酸乙酯与胶粉的质量比为 1:2,反应时间为 6 h 时改性效果最佳;改性后胶粉表面生成一层 SiO₂ 无机网络结构,平均接触角从 96°减小到 23°,其表面由疏水性变为亲水性。

关键词:废胶粉;表面改性;正硅酸乙酯

中图分类号:TQ110.9 文献标志码:A

文章编号:1008-5548(2014)02-0018-04

Modification of Waste Tire Rubber Powders with Tetraethoxysilane

LEI Huili, LIAO Huiwei, HUANG Jinfang,
ZHANG Junru, DAI Wen

(School of Materials Science and Engineering, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China)

Abstract: The surface modification of waste rubber powders by sol-gel method with tetraethoxysilane was investigated. The modification effects were characterized by the means of activation indexes, angles of contact, IR, TG and SEM. The modification mechanism was discussed. The results show that when the mass ratio of tetraethoxysilane and waste rubber powders is 1:2, the reaction time is 6 h, the modification effect is best. A layer of inorganic network structure of SiO₂ is generated on the surface of modified waste rubber particles. The contact angle of the modified waste rubber powders with water decreases from 96 to 23° at room temperature, which indicates that the surface of waste rubber powders changes from hydrophobic to hydrophilic.

Key words: waste tire rubber powder; surface modification; tetraethoxysilane

随着汽车工业的迅速发展,废弃轮胎的排量急剧增加,废弃轮胎造成的环境污染已成为世界性问题之一。由于大量废弃轮胎堆放挤占土地,对自然环境造

成破坏,因此废弃轮胎的再利用是急需解决的问题。我国 2010 年废弃轮胎达到 2 亿条,但每年废弃轮胎的处理量只有 14% 左右。目前废弃轮胎主要用于制备胶粉,进而生产再生胶。“锦湖轮胎”事件提示我们,必须为废弃轮胎胶粉寻找一条安全、大量消化的途径^[1-3]。由于胶粉具有质轻、保温、隔热的性能,因此许多专家开展了将胶粉作为填充料用于生产建筑工程材料的研究,但是轮胎胶粉的疏水性导致胶粉填充后引起材料强度的损失^[4-6]。本文中以正硅酸乙酯为硅源,采用溶胶-凝胶法对废胶粉进行表面改性,在其表面形成一层亲水性 SiO₂ 无机网络,从而提高胶粉的亲水性,很大程度上扩展其应用范围,为废弃轮胎找到一条安全、绿色的消化途径。

1 实验

1.1 原料

主要原料包括:废弃轮胎胶粉,平均粒径为 75 μm,四川省绵阳市锐阳新材料科技有限公司;氢氧化钠、正硅酸乙酯(简称 TEOS)、乙醇、氨水,均为分析纯,四川省成都市科龙化工试剂厂。

1.2 实验方法

将 1.5 g 胶粉置于烧杯中,用质量分数为 10% 的氢氧化钠溶液处理 12 h 后,过滤,洗涤,烘干,然后将其置于乙醇-水溶液(蒸馏水与乙醇的体积比为 1:5)中,在超声场(KQ3200DE 型超声清洗器,中国舒美公司)中分散 10 min,分别滴入一定量的 TEOS 与氨水溶液(TEOS 与氨水的体积比为 100:1),在室温条件下搅拌一定时间,抽滤,干燥,制得改性胶粉。

1.3 样品表征

采用傅里叶变换红外光谱仪(Spectrum One 型,美国 Perkin Elmer 公司,波数为 4 000~400 cm⁻¹)进行红外光谱测定,分析胶粉表面的改性情况;采用同步热分析仪(SDTQ600 型,美国 TA Instruments 公司,升温速率为 10 K/min,温度为 25~800 °C,空气气氛)考察胶粉的裂解过程;采用扫描电子显微镜(SEM, EVO18 型,德国 Zeiss 公司,加速电压为 1~20 kV,电流为 1~15 mA)观察胶粉的表面形貌;采用光学接触

收稿日期:2013-06-22,修回日期:2013-07-05。

基金项目:国家自然科学基金项目,编号:21201142。

第一作者简介:雷会利(1987—),女,硕士研究生,研究方向为环境废物资源化回收利用。电话:15881634303,E-mail:516831011@qq.com。

通信作者简介:廖辉伟(1967—),男,教授,研究方向为低维纳米功能材料及工业废弃物处置与资源化。E-mail:liahw6709@163.com。

角测量仪(DSA30型,德国 Kruss 公司)测量胶粉的接触角。

活化指数的测定方法如下。称取适量改性后的胶粉样品撒在盛有蒸馏水的烧杯中,并用玻璃棒以一定的转速搅拌一定时间,然后静置,观察粉体的沉降现象;溶液澄清后取出上层漂浮的胶粉,在烘箱中烘干,称重。根据下式^[7]计算活化指数:

$$H = (m/m_{\text{tot}}) \times 100\%$$

式中: H 为活化指数,%; m 为漂浮在水面上胶粉的质量,g; m_{tot} 为总胶粉质量,g。

2 结果与讨论

2.1 正硅酸乙酯用量

图1所示为在室温(25℃)下反应时间为6h,TEOS与胶粉的质量比对活化指数的影响。可以看出,活化指数随着TEOS与胶粉质量比的增大逐渐减小,当TEOS与胶粉的质量比为1:2时,活化指数减到1.8%,继续增大TEOS与胶粉的质量比,活化指数减小程度趋缓。

2.2 反应时间

图2所示为在室温以及TEOS与胶粉的质量比为1:2的条件下,反应时间与活化指数的关系。可以看

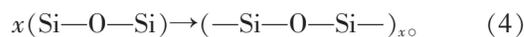
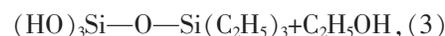
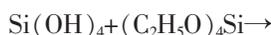
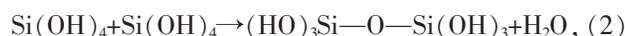
出,活化指数随着改性时间的延长逐渐减小,但是6h后,活化指数基本保持不变,原因是在反应初期,体系中TEOS与氨水的浓度均较大,TEOS水解反应比较迅速;在6h后,TEOS基本水解完毕,反应趋于完全。

2.3 形貌分析

图3为改性前、后胶粉的扫描电镜图像。可以看出,未改性的胶粉颗粒表面光滑,改性后的胶粉表面粗糙,原因是TEOS改性后的胶粉颗粒表面生成一层连续状物质涂覆在颗粒表面,形成较多的SiO₂无机物并产生团聚,吸附在颗粒表面。

2.4 胶粉改性机理及物相分析

正硅酸乙酯在碱性条件下与H₂O发生水解-缩合反应^[8]。首先正硅酸乙酯水解生成Si(OH)₄分子与醇,如式(1)所示;同时发生如式(2)、(3)所示的缩合反应;最后脱羟基形成Si—O—Si网络结构,如式(4)所示。



经过氢氧化钠处理的胶粉颗粒表面会有一定数

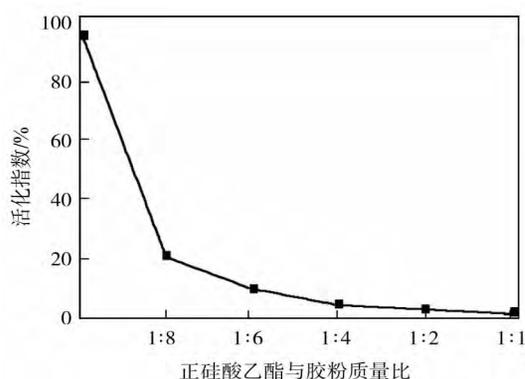


图1 正硅酸乙酯与胶粉的质量比对活化指数的影响

Fig. 1 Effect of mass ratio of tetraethoxysilane and waste rubber powders on activation index

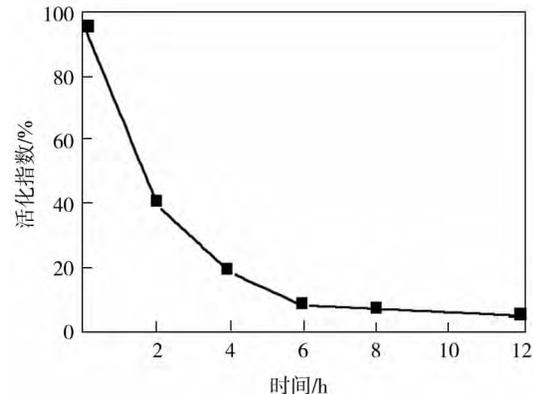
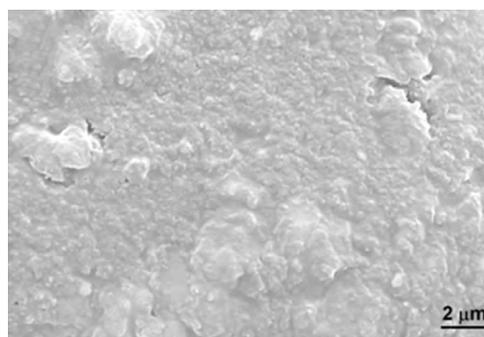


图2 改性时间与活化指数的关系

Fig. 2 Relationship between modification time and activation index



(a) 改性前



(b) 改性后

图3 改性前、后胶粉的扫描电镜图像

Fig. 3 SEM images of unmodified and modified waste rubber powders

量的羟基基团,在正硅酸乙酯的水解过程中,胶粉颗粒表面结合了大量的 Si(OH)₄ 分子,然后再缩合形成

Si—O 无机网络结构,最后得到 SiO₂ 包覆的胶粉,如图 4 所示。

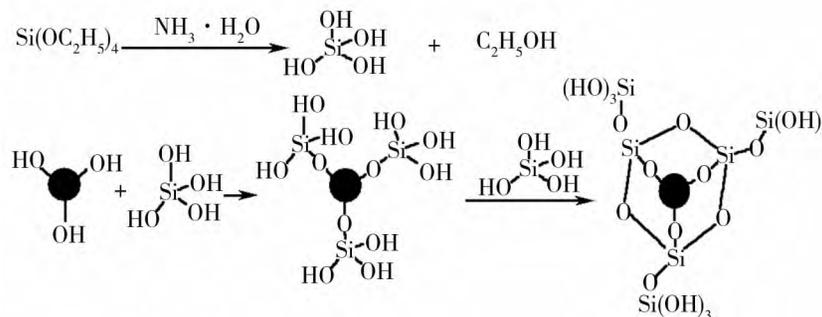
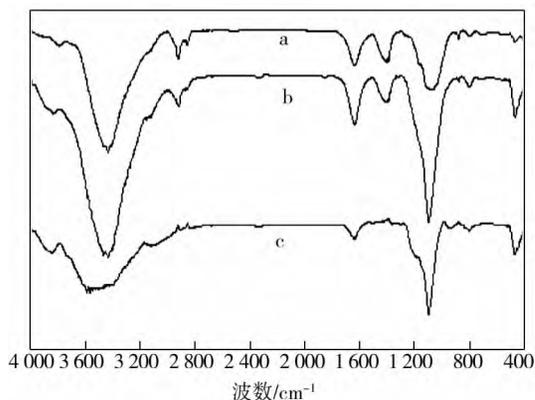


图 4 正硅酸乙酯改性胶粉的示意图

Fig. 4 Scheme of modifying waste rubber powders with tetraethoxysilane

图 5 所示为胶粉改性前、后的红外光谱(IR)及其差谱图。可以看出,谱线 a 中除了 3 434.06、1 631.35 cm⁻¹ 处的羟基(—OH)的伸缩振动吸收峰和 H—O—H 的弯曲振动峰外,有明显的橡胶的特征峰; 2 917、2 852 cm⁻¹ 处为亚甲基(—CH₂)的不对称伸缩振动吸收峰与对称伸缩振动峰;在 1 400 cm⁻¹ 附近的劈裂峰分别为 1 384.96 cm⁻¹ 处甲基(—CH₃)的对称变形振动

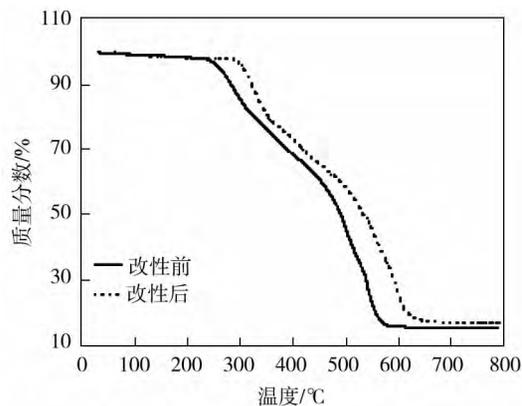
峰与 1 400.40 cm⁻¹ 处的亚甲基(—CH₂)反对称变形振动峰,可推断胶粉可能为天然橡胶(NR)、异戊橡胶(IR)、乙丙橡胶(ER)或几种混合的胶粉。从 875.6 cm⁻¹ 处少量 3,4-聚异戊二烯的亚乙烯基 C—H 面外的变形振动峰可推断胶粉中含有天然橡胶(NR)^[9-10]。另外,谱线中现了 SiO₂ 的特征峰^[11], 464.91、794.26 cm⁻¹ 处分别为 Si—O 键的对称伸缩振动与弯曲振动峰; 1 067.71 cm⁻¹ 处的较强峰为 Si—O—Si 反对称伸缩振动峰,可能是由胶粉中含有硅橡胶颗粒引起的。将谱线 b 与谱线 a 进行对比可以看出,在 SiO₂ 特征吸收峰处的峰强增大,且发生了略微的蓝移。谱线 c 中只有 SiO₂ 和 H₂O 的峰,说明在胶粉中制备出了 SiO₂ 无机网络。



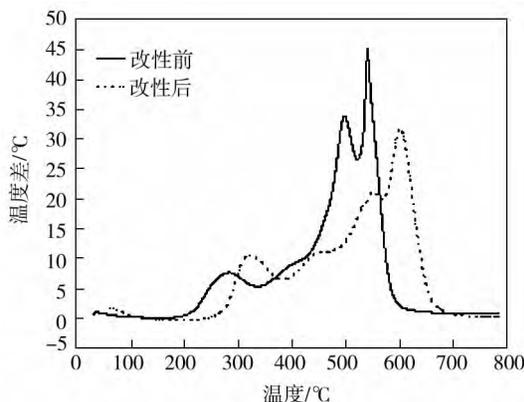
a—改性前胶粉的红外光谱;b—改性后胶粉的红外光谱;
c—改性前、后胶粉的差值谱线。

图 5 改性前、后胶粉的红外光谱及其差值谱图

Fig. 5 IR spectra of unmodified and modified waste rubber powders and differential spectra between them



(a) 热重曲线



(b) 差热曲线

图 6 改性前、后胶粉的热重与差热曲线

Fig. 6 TG and DTA curves of unmodified and modified waste rubber powders

41.15%,最大失质量率在 496.82 °C时达到;第3阶段为 525~650 °C左右,无机填料分解,失质量率为 20.99%,最大失质量率在 540.28 °C时达到。改性后胶粉的最大失质量率温度都相对提高,原因是胶粉颗粒外层的 SiO₂ 不燃烧,使体系的燃烧温度提高。

2.6 亲水性能

接触角是材料表面亲水性与亲油性的重要判据^[12]。



图7 改性前、后胶粉与水的接触角

Fig. 7 Contact angles of unmodified and modified waste rubber powders with water

3 结论

1)在室温条件下,正硅酸乙酯与胶粉的质量比为 1:2,反应 6 h 时,制得活化指数为 1.8%的改性胶粉。红外光谱与扫描电镜分析表明,改性后的胶粉颗粒表面包覆了一层无定形 SiO₂。

2)改性后的胶粉与蒸馏水的接触角由 96°减小为 23°,说明其表面由疏水性变为亲水性,从而有利于提高与建筑砂浆的界面结合力。

参考文献 (References):

[1] 庾晋,白杉. 废旧轮胎回收利用现状和利用途径[J]. 橡塑技术与装备, 2003, 29 (9): 11-18.
 [2] FERNANDO P, NILOMAR Z, TIAGO A L, et al. Concrete made with recycled tire rubber: effect of alkaline activation and silica fume addition[J]. Journal of Cleaner Production, 2011, 19: 757-763.
 [3] ZHANG Jinlong, CHEN Hongxiang, KE Changmei, et al. Graft polymerization of styrene onto waste rubber powder and surface characterization of graft copolymer [J]. Polymer Bulletin, 2012, 68: 789-801.

图7所示为改性前、后胶粉与水的润湿接触角。可以看出,改性前、后胶粉对水的平均润湿角分别为 96、23°。经过 TEOS 改性的胶粉亲水性得到明显改善。主要原因是改性后胶粉的表面形成了一层—Si—O—Si—网络结构的 SiO₂, SiO₂ 呈极性,亲水性强,且存在大量的羟基基团^[13]。

[4] YU Ligang, YU Qijun, LIU Lan. An overview of research on waste tire rubber crumb in mortar and concrete[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2007, 6: 1148-1152.
 [5] LI Yue, XI Yunping. Study on the properties of Portland cement mortar and concrete containing crumb rubber aggregate[J]. Concrete, 2006, 6: 45-47.
 [6] YU Ligang, YU Qijun, LIU Lan. Hybrid modified wasted rubber powder and its hydration reaction in the cement-based material[J]. Procedia Engineering, 2012, 27: 394-404.
 [7] 郑水林. 粉体表面改性[M]. 北京: 中国建材工业出版社, 1995.
 [8] 隋学叶,刘世权,程新. 正硅酸乙酯的水解缩聚反应及多孔 SiO₂ 粉体的制备[J]. 中国粉体技术, 2006, 12 (3): 35-39.
 [9] 吴静,陈玲,杨青,等. 通用橡胶材料红外光谱分析(一)[J]. 中国橡胶, 2012 (4): 46-48.
 [10] 吴静,陈玲,杨青,等. 通用橡胶材料红外光谱分析(二)[J]. 中国橡胶, 2012 (5): 46-48.
 [11] 陈和生,孙振亚,邵景昌,等. 8 种不同来源二氧化硅的红外光谱特征研究[J]. 硅酸盐通报, 2011, 30 (4): 934-937.
 [12] 李伟,刘方方,张浩,等. 接触角法在测定固体表面洁净度方面的应用[J]. 日用化学工业, 2006, 36 (1): 34-58.
 [13] 白红英,贾梦秋,毋伟,等. 纳米 SiO₂ 的原位改性及在耐热涂料中的应用[J]. 表面技术, 2003, 32 (6): 59-62.