

废弃硬质聚氨酯泡沫塑料填充增强丁腈橡胶的研究

陈晓松 熊煦 周慧 马立波

(常州工程职业技术学院,常州 213164)

摘要 废弃硬质聚氨酯泡沫(WRPUF)用常温固相力化学反应粉碎活化活性微粉(WRPUFP),再以四乙烯五胺(TEPA)为解交联剂,利用热-力解交联反应对WRPUFP进行表面改性。用表面改性的废弃硬质聚氨酯泡沫活性微粉(MWRPUFP)作为增强填料,以马来酸酐(MAH)为接枝单体、过氧化二异丙苯(DCP)为引发剂与丁腈橡胶(NBR)反应生成的丁腈橡胶接枝马来酸酐(NBR-g-MAH)为相容剂,通过模压法制备MWRPUFP填充增强NBR材料。考察了TEPA、MAH、DCP、MWRPUFP用量对MWRPUFP填充增强NBR材料性能的影响。结果表明:当TEPA质量分数为5%(相对于MWRPUFP质量)、MAH用量为3.5份、DCP用量为0.75份、MWRPUFP用量为20份时,MWRPUFP填充增强NBR材料的性能最佳,其邵氏硬度为59,拉伸强度为8.61MPa,断裂伸长率为1723%,撕裂强度为28kN/m。MWRPUFP填充增强NBR材料撕裂断面的扫描电镜图表明,在热-力作用下生成的相容剂NBR-g-MAH可以改善MWRPUFP与NBR的相容性,从而提高MWRPUFP填充增强NBR材料的力学性能。

关键词 废弃硬质聚氨酯泡沫塑料,丁腈橡胶,固相力化学反应,解交联反应,填充增强

Study on NBR filled and reinforced with waste rigid polyurethane foam

Chen Xiaosong Xiong Xu Zhou Hui Ma Libo

(Changzhou Vocational Institute of Engineering, Changzhou 213164)

Abstract By solid-phase mechanochemical reaction, waste rigid polyurethane foam (WRPUF) was pulverized to activated powder (WRPUFP) at normal temperature. WRPUFP was surface modified by heat-force retrocrosslinking reaction (MWRPUFP), using tetraethylene pentamine (TEPA) as retrocrosslinking agent. The reinforced NBR was prepared by compression molding, when MWRPUFP used as intensifier. NBR-g-MAH which was produced with maleic anhydride (MAH) and nitrile rubber (NBR) through the graft reaction under the initiation of dicumyl peroxide (DCP) used as compatibilizer. The effects of dosages of TEPA, MAH, DCP and MWRPUF to the reinforced NBR were investigated. The results showed that the reinforced NBR with better comprehensive property was obtained, when TEPA content was 5wt% (relative to MWRPUFP), the dosages of MAH, DCP and MWRPUF were 3.5phr, 0.75phr and 20phr separately, i.e. the shore A hardness of reinforced NBR was 59, the tensile strength was 8.61MPa, the elongation at break was 1723%, and the tear strength was 28kN/m. The scanning electron microscopy (SEM) photos on the tear section of reinforced NBR showed that the generated NBR-g-MAH under the action of heat-force could improve the compatibility of MWRPUFP and NBR, so as to improve the mechanical property of NBR.

Key words waste rigid polyurethane foam, acrylonitrile butadiene rubber, solid-phase mechanochemical reaction, retrocrosslinking reaction, filling and reinforcing

硬质聚氨酯发泡塑料(RPUF)具有硬韧性、耐磨性、绝热性、耐溶剂性和耐老化性等优良性能,广泛应用于冷冻冷藏设备、汽车、火车、屋顶、硬泡空心砖、聚氨酯硬泡混凝土、储罐管道绝热、包装、办公用品等领域^[1-2]。但是随着人类的大量使用,RPUF废弃物也越来越多,对环境造成了极其严重的污染。废弃硬质聚氨酯泡沫塑料(WRPUF)的来源主要有两个,一是生产与制备RPUF制品过程中产生的废

品与边角料;二是使用多年之后老化报废的各种RPUF。国家统计局数据显示,目前我国废旧冰箱进入了一个报废高峰期,废弃冰箱数量每年高达400万台,每台冰箱重约50kg,以每台冰箱含有10%的发泡聚氨酯保温层计,仅此一项每年将产生2万t WRPUF^[3-4]。大量WRPUF对生态环境的严重污染,已成为危害人类社会的一大公害。

WRPUF属于交联高分子,其再利用难度很大。

基金项目:2016年江苏省大学生创新创业训练计划院级培育项目(CZYB2016007)

作者简介:陈晓松(1975-),男,硕士,副教授,研究方向为高分子材料改性 with 高分子材料固体废弃物的回收利用。

传统的 WRPUPF 处理方式是填埋或焚烧。聚氨酯很难被微生物降解,所以填埋法并不能解决根本问题。而焚烧过程中会产生大量的浓烟及刺鼻的气味,对大气环境造成严重污染。大量的 WRPUPF 如不能有效地回收利用,不仅是资源的浪费,更会对环境构成巨大的威胁^[5]。

随着人们环保意识的不断增强,特别是在可持续发展的今天,实现资源的合理利用,已经被提到了重要的战略高度。RPUF 作为一种重要的材料,其合理回收再利用将具有重大的经济效益和社会效益。因此对 WRPUPF 的回收和处理已经成为当今世界迫切需要解决的问题。

1 实验部分

1.1 原材料

WRPUPF,硬质聚氨酯泡沫塑料保温板边角料,常州市冷冻冷藏协会;丁腈橡胶(NBR),3604,兰州化学工业公司;四乙烯五胺(TEPA),化学纯,上海展云化工有限公司;马来酸酐(MAH),化学纯,上海三爱思试剂有限公司;过氧化二异丙苯(DCP),化学纯,上海润捷化学试剂有限公司;其他橡胶通用加工助剂均为市售工业品。

1.2 设备及仪器

海绵粉碎机(SX-FSJ 型),郑州冠耀机械设备有限公司;开放式炼胶机(XK-160 型),无锡市第一橡塑机械设备厂;开放式炼塑机(SK-160 型),东莞市恒通设备有限公司;平板硫化机(QLB-25D/Q 型),无锡市第一橡塑机械设备厂;微机控制电子万能试验机(CMT4204 型),深圳市新三思材料检测有限公司;邵氏硬度计(LX-A 型),江都市试验机厂;扫描电子显微镜(SEM,Hitachi S-4800 型),日本日立公司。

1.3 MWRPUPF 填充增强 NBR 材料的基本配方

NBR 100(质量份,下同);MAH 变量;DCP 变量;MWRPUPF 变量;氧化锌 5;硬脂酸 2;防老剂 RD 1.5;促进剂 CZ 1.5;硫磺 2。

1.4 试样制备

1.4.1 WRPUPF 粉碎活化

WRPUPF 经海绵粉碎机粗碎后,用开放式炼塑机通过常温固相力化学反应进行粉碎活化,调节辊距至最小,反复过辊多次,将 WRPUPF 微粉粒径控制在 $150\mu\text{m}$ 左右。由于 WRPUPF 在开放式炼塑机辊筒强剪切力作用下聚氨酯分子链被扯断,并在分子链断裂处产生活性自由基,因此粉碎后的

WRPUPF 是具有一定活性的废弃硬质聚氨酯泡沫塑料活性微粉(WRPUPFP)。

1.4.2 WRPUPFP 表面解交联改性

称量一定量的 TEPA 溶于无水乙醇,将 WRPUPFP 倒入 TEPA 的无水乙醇溶液中,搅拌成糊状,静置 24h 以上,常温晾干后再放入烘箱 80°C 干燥 4h 除去无水乙醇。均匀混有 TEPA 的 WRPUPFP 用开放式炼塑机过辊,辊距调至最小,辊温控制在 $160\sim 170^{\circ}\text{C}$ 之间。WRPUPFP 在热-力作用下表面产生解交联反应,待 WRPUPFP 颜色变为棕褐色出料,得到改性废弃硬质聚氨酯泡沫塑料微粉(MWRPUPFP)^[6-7]。

1.4.3 MWRPUPFP 填充增强 NBR

NBR 置于开放式炼胶机上塑炼至包辊后,依次加入 MWRPUPFP、MAH、DCP 及其他橡胶加工助剂混炼,最后再加入少量硫磺,继续混炼一定时间,调节辊距为 4mm 下片。混炼胶用平板硫化仪硫化,硫化条件为 $165^{\circ}\text{C}\times 15\text{MPa}\times 20\text{min}$ 。

1.5 分析测试

物理性能测试:邵氏 A 硬度按 GB/T 531—1999 测定;拉伸性能按 GB/T 528—2009 测定,试样形状为哑铃型,拉伸速率为 $500\text{mm}/\text{min}$;撕裂性能按 GB/T 529—1999 测定,速度 $200\text{mm}/\text{min}$ 。

断面形貌分析:将 MWRPUPFP 填充增强的 NBR 材料低温撕裂,撕裂断面用粒子溅射仪镀一层金膜,用 SEM 分析 NBR 增强材料断面的微观结构。

2 结果与讨论

2.1 TEPA 含量对 MWRPUPFP 填充增强 NBR 材料性能的影响

WRPUPFP 利用热-力解交联反应进行表面解交联改性时,解交联剂 TEPA 含量(相对于 WRPUPFP 的质量)会影响 WRPUPFP 的解交联程度以及 WRPUPFP 微粉表面的活性基团数量,在微观上导致 WRPUPFP 微粉与 NBR 基体的相容性产生差异,宏观上会使 MWRPUPFP 填充增强 NBR 材料的性能发生明显变化。TEPA 含量对填充增强 NBR 材料性能的影响如表 1 所示。

由表 1 可知,WRPUPFP 微粉解交联改性时,随着 WRPUPFP 微粉中解交联剂 TEPA 含量的增加,增强材料的硬度先基本保持不变,后略有增加。而增强材料的拉伸强度、断裂伸长率和撕裂强度均是先增加到最大值后再明显降低。这是因为 TEPA

含量增大时,WRPUFP 微粉解交联程度增加,MWRPUFP 微粉表面活性基团(胺基、羟基、脲基等)数量增多,这些活性基团与反应生成的相容剂 NBR-g-MAH 作用,提高了 MWRPUFP 微粉与 NBR 基体的相容性,因此拉伸强度、断裂伸长率和撕裂强度都有所增大^[8]。但 TEPA 含量太高时,WRPUFP 微粉解交联程度过大,生成的大量活性基团,除了与反应生成的有限的相容剂作用外,过量的活性基团在橡胶硫化时起到交联点作用,增大了橡胶的交联度,导致橡胶过度硫化,从而导致增强材料的硬度略有增大,而拉伸强度、断裂伸长率和撕裂强度出现明显下降。

表 1 TEPA 含量对 MWRPUFP 填充增强 NBR 材料性能的影响

项目	TEPA 质量分数/%								
	1.5	3	5	10	15	20	25	30	35
邵氏 A 硬度	59	58	59	58	60	61	61	62	63
拉伸强度/MPa	7.25	7.58	8.61	7.73	7.48	6.42	5.03	4.90	3.21
断裂伸长率/%	1586	1654	1723	1638	1174	983	956	884	664
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	22	30	28	28	26	24	23	22	19

从表 1 结果可知,WRPUFP 微粉解交联改性时,解交联剂 TEPA 质量分数为 5% (相对于 MWRPUFP 的质量)时,增强材料的综合性能较好。

2.2 MAH 用量对 MWRPUFP 填充增强 NBR 材料性能的影响

MAH 作为接枝单体加入到配方体系中,在 DCP 的引发下与 NBR 基体反应生成少量相容剂 NBR-g-MAH,用于提高 MWRPUFP 与 NBR 基体的相容性。MAH 的加入量决定了接枝单体是否反应完全及反应生成的相容剂的量,游离的接枝单体和反应生成的相容剂的量会影响增强材料的性能,其影响如表 2 所示。

表 2 MAH 用量对 MWRPUFP 填充增强 NBR 材料性能的影响

项目	MAH 用量/份								
	0.5	1	1.5	2	2.5	3	3.5	4	4.5
邵氏 A 硬度	59	59	58	59	60	58	59	60	61
拉伸强度/MPa	3.11	3.55	3.86	4.19	5.73	7.02	8.61	5.85	3.53
断裂伸长率/%	1164	1268	1358	1569	1639	1706	1723	1614	1439
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	18	21	22	25	27	29	28	27	23

由表 2 可知,随着 MAH 用量的增加,增强材料

的硬度变化不大,而材料的拉伸强度、断裂伸长率和撕裂强度都呈现先增大后减小的趋势。这主要是因为增强材料中 MWRPUFP 的填充量不变,因此材料的硬度基本保持不变。MAH 用量增加,反应生成的相容剂相应增多,有利于改善 MWRPUFP 与 NBR 的相容性,从而提高材料的力学性能。但 MAH 过量使用,导致接枝反应过程中 MAH 反应不完全,游离 MAH 上大量酸酐极性基团的存在,使增强材料的脆性增加,表现为材料的力学性能下降^[9-10]。从增强材料的拉伸强度和撕裂强度考虑,接枝单体 MAH 的用量以 3.5 份为宜。

2.3 DCP 用量对 MWRPUFP 填充增强 NBR 材料性能的影响

DCP 主要作为引发剂引发接枝反应生成相容剂 NBR-g-MAH,但在橡胶硫化时也有部分参与橡胶硫化。因此,DCP 的用量直接影响相容剂的生成及橡胶的硫化程度,进而影响增强材料的性能。DCP 用量对增强材料性能的影响如表 3 所示。

表 3 DCP 用量对 MWRPUFP 填充增强 NBR 材料性能的影响

项目	DCP 用量/份					
	0.25	0.5	0.75	1	1.25	1.5
邵氏 A 硬度	52	55	59	61	63	66
拉伸强度/MPa	6.83	7.22	8.61	7.43	6.74	5.51
断裂伸长率/%	1986	1825	1723	1671	1564	1431
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	26	29	28	25	22	18

由表 3 可知,随着 DCP 用量的增加,增强材料的硬度持续增加,断裂伸长率不断下降,而拉伸强度和撕裂强度均呈现先增大后减小的趋势。这是因为 DCP 在引发接枝反应生成相容剂的同时,部分 DCP 与硫磺共同参与橡胶硫化,DCP 用量越多,橡胶硫化程度越高,交联度越大,表现为硬度增大,断裂伸长率减小。适量 DCP 的加入,在保证橡胶适度交联的情况下,生成的相容剂可改善 MWRPUFP 与 NBR 的相容性,有利于提高材料的拉伸强度和撕裂强度,但 DCP 用量过大,参与橡胶硫化的 DCP 增加,导致橡胶过度硫化,表现为材料的力学性能下降。因此 DCP 的加入量以 0.75 份较为合适。

2.4 MWRPUFP 用量对 MWRPUFP 填充增强 NBR 材料性能的影响

用质量分数 5% 的 TEPA 对 WRPUFP 进行热-力解交联表面改性,然后填充增强 NBR,增强材料的性能如表 4 所示。

表4 MWRPUFP用量对MWRPUFP填充增强NBR材料性能的影响

项目	MWRPUFP用量/份					
	5	10	15	20	25	30
邵氏A硬度	50	53	55	59	62	65
拉伸强度/MPa	5.44	6.85	7.28	8.61	6.68	3.80
断裂伸长率/%	1286	1587	1674	1723	1546	1021
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	21	24	25	28	24	19

由表4可以看出,随着MWRPUFP用量的增大,增强材料的硬度增大,而拉伸强度、断裂伸长率和撕裂强度都是先增大后减小。这主要是因为MWRPUFP比NBR硬度稍大,NBR中MWRPUFP填充量越多,增强材料的硬度越大。另外,由于反应中生成的相容剂的量一定,当MWRPUFP填充量较少时,MWRPUFP与NBR相容性好,可以提高增强材料的力学性能。但当MWRPUFP填充量较大时,MWRPUFP与NBR相容性变差,同时MWRPUFP的大量填充,胶料不易混炼,MWRPUFP在NBR中难以均匀分散,导致增强NBR材料的力学性能下降。综合考虑,MWRPUFP的填充量以20份为宜。

2.5 MWRPUFP填充增强NBR材料断面形貌分析

MWRPUFP填充增强NBR材料撕裂断面的SEM图如图1所示。图1(a)为MWRPUFP直接填充增强的NBR材料,图1(b)为用反应生成的NBR-g-MAH增容后的MWRPUFP填充增强NBR材料。

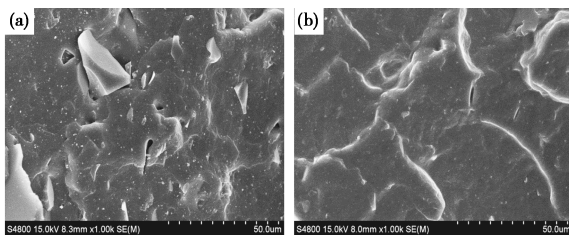


图1 MWRPUFP填充增强NBR材料撕裂断面SEM图
[(a)NBR/MWRPUFP;(b)NBR/NBR-g-MAH/MWRPUFP]

从图1(a)可以看出,MWRPUFP直接填充增强的NBR材料,其撕裂断面有明显的MWRPUFP微粒拔出孔洞,MWRPUFP微粒与NBR基体之间界面清晰,在撕裂断面上可观察到裸露的MWRPUFP微粒,表现出明显的两相结构,说明MWRPUFP微粒与NBR基体相容性较差。由图1

(b)可以看出,以NBR-g-MAH为相容剂制备的MWRPUFP填充增强NBR材料,其撕裂断面上几乎不存在MWRPUFP微粒拔出留下的孔洞,MWRPUFP微粒均被有机相包裹,两相界面模糊,说明MWRPUFP微粒与NBR基体的相容性得到了明显的改善,这与宏观的性能测试结果相符^[11]。

3 结论

(1)WRPUF可用开放式炼塑机通过常温固相化学反应进行粉碎活化,并且可通过调节辊距和过辊次数,控制WRPUF微粉的粒径。

(2)MWRPUFP填充增强NBR材料的最佳配方:TEPA质量分数5%(相对于MWRPUFP的质量)、MAH用量3.5份、DCP用量0.75份、MWRPUFP用量20份。用该配方制备的材料综合性能最好。

(3)MWRPUFP填充增强NBR材料撕裂断面的SEM图定性说明了接枝反应生成的NBR-g-MAH能起到相容剂的作用,有效地改善了MWRPUFP填充增强NBR材料的力学性能。

参考文献

- [1] 张刚,徐金球.废旧聚氨酯泡沫回收利用技术进展[J].塑料工业,2014,42(6):12-17.
- [2] 高玮婧.废旧冰箱硬质聚氨酯材料的资源再利用[D].北京:北京交通大学,2013.
- [3] 方园,赵新,胡嘉琦,等.废旧冰箱聚氨酯材料的回收利用技术研究[J].日用电器,2008(11):53-56.
- [4] 吴自强,黄永炳,刘志宏.废聚氨酯的循环利用[J].新型建筑材料,2002(7):25-27.
- [5] 刘建平,王一帆,郑晓晓,等.废旧聚氨酯的回收利用[J].化工新型材料,2010,38(12):21-24.
- [6] 王伟,李迎春,余小红,等.废硬质聚氨酯泡沫塑料的回收利用技术研究[J].合成树脂及塑料,2011,28(4):61-64.
- [7] 许乾慰,王江华,李光明.废旧聚氨酯硬泡的解交联研究[J].工程塑料应用,2011,39(3):14-18.
- [8] 王伟.废聚氨酯发泡塑料的回收利用技术研究[D].太原:中北大学,2011.
- [9] 陈晓松,王志峰,熊熙等.ABS/膨胀蛭石复合材料性能的研究[J].塑料科技,2012,40(9):51-54.
- [10] 陈玉胜,张祥福,张勇,等.马来酞酐接枝ABS及其应用[J].中国塑料,2000,14(5):32-36.
- [11] 陈晓松,王志峰,刘日鑫,等.丁苯橡胶/膨胀蛭石复合材料的制备及性能研究[J].硅酸盐通报,2012,31(6):1544-1548.

收稿日期:2017-03-31

修稿日期:2018-03-28