

玻化微珠/废 PMMA 复合材料的制备与性能研究

袁新强^{1,2} 蒋 鹏^{1,2} 包维维^{1,2} 邓志峰^{1,2}

(1.陕西理工大学材料科学与工程学院,汉中 723000;

2.陕西理工大学矿渣综合利用环保技术国家地方联合工程实验室,汉中 723000)

摘 要 以废聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)为基料、甲基丙烯酸甲酯(MMA)为活性溶剂、玻化微珠为填料、过氧化苯甲酰(BPO)与 *N,N*-二羟乙基对甲苯胺(DHET)组成的氧化-还原体系为引发剂,采用本体浇铸聚合,在低温条件下制备玻化微珠/废 PMMA 复合材料。考察了废 PMMA 含量、玻化微珠用量及引发剂用量对复合材料硬度、强度等力学性能以及密度、光泽度等物理性能的影响,采用扫描电子显微镜观察复合材料的断面形貌。研究发现,随着废 PMMA 含量、玻化微珠用量和引发剂用量的变化,复合材料的力学性能和物理性能受到不同程度的影响。研究结果表明:在废 PMMA 质量分数为 25%~30%,玻化微珠用量为 20%~25%(质量分数),引发剂用量为 0.26%(质量分数)时,复合材料的综合性能优良。采用硅烷偶联剂 KH-560 处理玻化微珠,可有效地提高复合材料的力学性能和光泽度,为建筑装饰领域提供一种新的装饰材料。

关键词 废聚甲基丙烯酸甲酯,甲基丙烯酸甲酯,玻化微珠,氧化-还原引发剂,本体浇铸聚合,复合材料

Preparation and property of glass microbead/waste PMMA composite

Yuan Xinqiang^{1,2} Jiang Peng^{1,2} Bao Weiwei^{1,2} Deng Zhifeng^{1,2}

(1.School of Materials Science and Engineering, Shaanxi University of Technology, Hanzhong 723000; 2.National and Local Joint Engineering Laboratory for Slag Comprehensive Utilization and Environmental Technology, Shaanxi University of Technology, Hanzhong 723000)

Abstract Glass microbeads/waste PMMA composites were prepared by using bulk polymerization under the condition of low temperature, which waste PMMA as basic material, methyl methacrylate (MMA) as the active solvent, glass microbeads for packing, oxidation-reduction system of benzoyl peroxide (BPO) and *N,N*-2 hydroxyethyl of toluidine (DHET) as initiator. Investigation on the effects of waste PMMA concentration, dosage of glass microbeads and initiator to mechanical properties such as hardness, strength and physical properties such as density, gloss of the composites. And the cross section morphology of the composites was observed by scanning electron microscope (SEM). It was found that the mechanical properties and physical properties of the composites were influenced to varying degrees with the changes of waste PMMA concentration, dosage of glass microbeads and initiator. The results showed that the composites had good comprehensive performance when waste PMMA concentration was 25wt%~30wt%, dosage of glass microbeads was 20wt%~25wt%, dosage of initiator was 0.26wt%. The mechanical properties and gloss of composites could be effectively improved by using KH-560 of silane coupling agent. A choice of new decorative materials can be offered for the field of architectural decoration.

Key words waste PMMA, methyl methacrylate, glass microbead, oxidation-reduction initiator, bulk casting polymerization, composite

聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)是一种透明度高、综合性能优异的高分子材料,可广泛应用于建筑、广告、交通、工业和照明等领域。近年来,PMMA 的需求量不断上升,废 PMMA 量也逐年增加。由于

PMMA 价格昂贵且存在资源危机,废 PMMA 作为废塑料中的重要成员之一,其资源化利用是必然趋势。

采用裂解工艺将废 PMMA 转化成甲基丙烯酸

甲酯(MMA)单体进行回收是最经济的回收方式,90%的废 PMMA 是通过热裂解转化成 MMA 单体回收的^[1-2],如含填料废 PMMA 裂解^[2-4]、专门裂解装置中的裂解^[5-6]、浴池裂解^[2-7]、催化裂解^[8]等。近年来,Yasunori Kikuchi 等^[9-10]设计了回收废 PMMA 的生命周期系统;Yannick Pizzoab 等^[11]研究了透明厚 PMMA 的稳态和瞬态热解;Tae Uk Han 等^[12]采用质谱分析法研究了 PMMA 热解动力学;谷里鹏等^[13]探讨了废 PMMA 回收工艺中溶剂与有机气味的消除方法,为废 PMMA 热裂解过程中的成分控制、能量消耗和污染控制等提供了理论支持,但废 PMMA 裂解中的能耗问题、污染问题和成分控制问题仍然困扰着我国大多数企业。

此外,废 PMMA 还可采用机械、溶解、水解等方法进行回收^[13-16]。采用溶解方法回收废 PMMA 能耗低、工艺简单,但是使用的溶剂苯、二甲苯毒性大,环境污染严重。谷里鹏等^[13]以溶解性、毒性、价格为指标综合评价回收处理废 PMMA 的溶剂,评价结果为丙酮>乙酸丁酯>乙二醇二甲醚,但所选溶剂依然对环境构成严重威胁,且溶剂回收成本高。为此,本研究采用溶解、共混、聚合三步法回收废 PMMA^[17],为废 PMMA 提供了一条回收利用率高、回收过程节能环保、成本低廉和附加值高的途径。鉴于玻化微珠质轻、隔热保温、隔音防火等特点,以及在聚合物基复合材料中的应用前景^[18-19],本研究以废 PMMA 为基料、MMA 为活性溶剂、玻化微珠为填料、过氧化苯甲酰(BPO)与 *N,N*-二羟乙基对甲苯胺(DHET)组成的氧化-还原体系为引发剂,采用本体浇铸聚合法,在低温条件下制备玻化微珠/废 PMMA 复合材料,考察其硬度、强度等力学性能以及密度、光泽度等物理性能。

1 实验部分

1.1 原料

废 PMMA(广告牌制作过程中产生的边角料);MMA,分析纯,天津科密欧化学试剂厂;空心玻化微珠(平均粒径 $110\mu\text{m}$,密度 $0.322\text{g}/\text{cm}^3$),工业级,中钢集团马鞍山研究院有限公司;BPO,分析纯,上海浦东化工有限公司;DHET,分析纯,山东西亚化学工业公司;硅烷偶联剂 KH-560,工业级,南京优普化工有限公司。

1.2 玻化微珠/废 PMMA 复合材料的制备

采用本体浇铸聚合法,在低温条件下制备玻化微珠/废 PMMA 复合材料,具体步骤如下:

(1)按照先溶解 BPO、再溶解废 PMMA,然后混合玻化微珠的工序制备浆料 A。

(2)用 MMA 溶解 DHET 制得溶液 B。

(3)将浆料 A 与溶液 B 按照一定比例混合均匀,经真空脱泡得到浆料 C。

(4)将浆料 C 灌入钢化玻璃模型,经压实、排气后,用尺条校正,上紧夹具。

(5)将灌有浆料 C 的钢化玻璃模型送至 40°C 带循环风的烘箱中,预聚 60min 后取出,放入 28°C 烘箱中再聚合 120min,得到 MMA 转化率高于 95% 的玻化微珠/废 PMMA 复合材料。

(6)将玻化微珠/废 PMMA 复合材料放入 80°C 烘箱进行高温处理,处理 60min,冷却后脱模、修边。

1.3 玻化微珠改性实验

由于玻化微珠密度小、质量轻,在浆料 C 中容易漂浮,导致聚合的玻化微珠/废 PMMA 复合材料有分层现象。为此,采用硅烷偶联剂 KH-560 对玻化微珠进行表面改性实验,以期解决玻化微珠在复合材料中的分层问题。

1.4 性能测试

采用台式扫描电子显微镜(SEM,JCM-5000型,日本尼康公司)测试透明 PMMA 及玻化微珠/废 PMMA 复合材料的断面形貌。按 GB T531.1—2008 制样,采用邵氏硬度计(LX-D 型,温州韦度电子有限公司)进行硬度测试。依据 GB/T9341—2008,采用计算机控制拉力试验机(LDS20KN 型,长春市智能仪器设备有限公司)进行抗弯强度测试。依据 GB/T 1843.1—2008,采用机械式冲击试验机(JJ-22 型,长春市智能仪器设备有限公司)进行无缺口冲击强度测试。采用免充电光泽计(WGG-60 型,上海普申化工机械有限公司)进行光泽度测试。通过测量规整试样外形尺寸,计算规整试样的理论体积,并称量其质量,采用质量除以体积等于理论密度的方法计算试样的理论密度。

2 结果与讨论

2.1 SEM 分析

图 1 为市售透明 PMMA 及玻化微珠改性前后制备的玻化微珠/废 PMMA 复合材料 SEM 图。从图 1(b)、图 1(c)可以看出:玻化微珠在废 PMMA 基体中以闭合球体的形式存在,基本保持原有状态,分散相对均匀,且排列紧密,看不出存在明显的气孔;未改性玻化微珠与废 PMMA 界面处存在较明显的界面痕[见图 1(b)];而表面改性的玻化微珠与

废 PMMA 界面处的界面痕弱化,说明玻化微珠与废 PMMA 的结合变得更紧密。宏观上,可认为玻化微珠表面改性显著减轻了玻化微珠在废 PMMA 浆料中漂浮而导致的玻化微珠/废 PMMA 复合材料分层现象,这与文献[19]观点一致。从图 1 还可以明显看出,改性前后的玻化微珠/废 PMMA 复合材料的断口光滑,较市售透明 PMMA 断口脆,估计会影响复合材料的力学性能。此外,玻化微珠在改性过程中,因控制不当容易导致其球体破碎,也会影响复合材料的性能。上述问题,一方面可以在基体材料中添加少量的增韧剂或与 MMA 进行交联聚合,变脆性断口为韧性断口;另一方面可以进一步研究对玻化微珠表面的包覆改性,避免球体破碎。

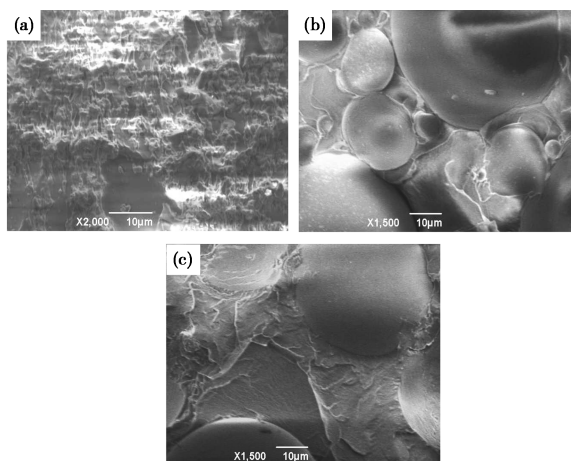


图 1 透明 PMMA 及玻化微珠改性前后制备的玻化微珠/废 PMMA 复合材料 SEM 图

[(a)市售透明 PMMA;(b)玻化微珠改性前的复合材料;(c)玻化微珠改性后的复合材料]

2.2 废 PMMA 含量对玻化微珠/废 PMMA 复合材料性能的影响

保持聚合工艺条件不变,改变废 PMMA 含量,考察废 PMMA 含量对玻化微珠/废 PMMA 复合材料性能的影响,结果如图 2 所示。

由图 2(a)和图 2(b)可以看出,玻化微珠/废 PMMA 复合材料的邵氏硬度、抗弯强度和无缺口冲击强度均随着废 PMMA 含量的增大,呈现先增大后降低的趋势。这是因为,在相同的聚合工艺条件下,废 PMMA 含量不同,即浆料体系中 MMA 单体浓度不同,则 MMA 单体的转化率不同;废 PMMA 的平均相对分子质量及分布不同,即废 PMMA 含量越高,浆料体系中 MMA 单体浓度越低,则 MMA 单体的转化率越高;废 PMMA 平均相对分子质量变大、平均相对分子质量分布变窄,则复合材料力学

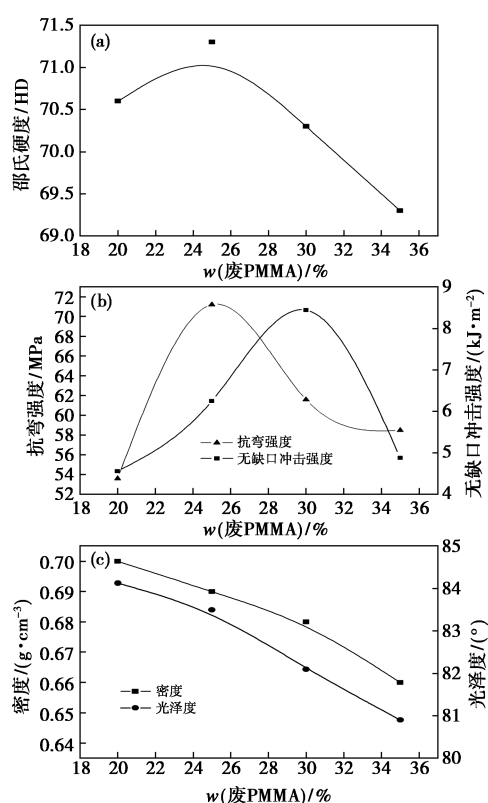


图 2 废 PMMA 含量对玻化微珠/废 PMMA 复合材料性能的影响

[(a)邵氏硬度;(b)抗弯强度和缺口冲击强度;(c)密度和光泽度]

性能变好。随着废 PMMA 含量的继续增加,一方面 MMA 的转化率进一步增大,有增加废 PMMA 平均相对分子质量及减小其平均相对分子质量分布宽度的趋势;另一方面聚合体系黏度增大,玻化微珠分层团聚现象减弱,阻隔 MMA 聚合反应的现象越来越明显,并且又出现了废 PMMA 平均相对分子质量变小、其平均相对分子质量分布变宽的趋势,这种阻隔作用对废 PMMA 平均相对分子质量及分布的贡献明显高于转化率提高对其平均相对分子质量及分布的贡献。综合分析发现,随着废 PMMA 平均相对分子质量变小,其平均相对分子质量分布变宽趋势明显。力学性能与复合材料的基体树脂——废 PMMA 的平均相对分子质量及分布有关^[20],即废 PMMA 平均相对分子质量越大、相对分子质量分布越窄,复合材料的力学性能越好。从图 2(c)明显看出,随着废 PMMA 含量的增加,复合材料密度和光泽度呈现下降趋势。这主要因为废 PMMA 中含有少量的杂质,随着其含量增加,浆料体系中杂质含量增加,杂质还会导致复合材料内部产生气泡,且杂质含量越高,产生的气泡越多,因而使复合材料密

度变小。杂质还会加深复合材料的颜色,导致其表面起皱和 PMMA 层破坏明显,复合材料表面的漫反射程度升高,从而导致其光泽度下降。由图 2 看出,废 PMMA 含量为 25%~30%(wt,质量分数,下同)时,复合材料的综合性能好。

2.3 玻化微珠用量对玻化微珠/废 PMMA 复合材料性能的影响

保持聚合工艺条件不变,改变玻化微珠用量,考察玻化微珠用量对玻化微珠/废 PMMA 复合材料性能的影响,结果如图 3 所示。

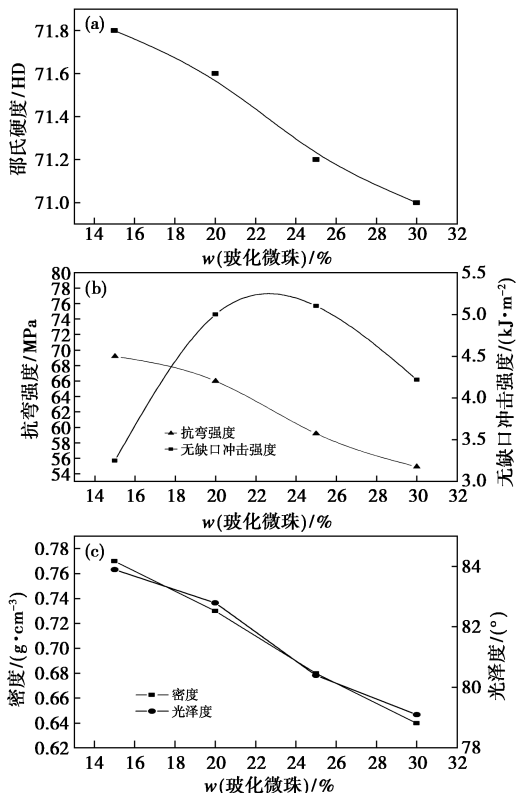


图3 玻化微珠用量对玻化微珠/废 PMMA 复合材料性能的影响
[(a)邵氏硬度;(b)抗弯强度和无缺口冲击强度;
(c)密度和光泽度]

由图 3(a)和图 3(b)可以看出,随着玻化微珠用量的增大,玻化微珠/废 PMMA 复合材料的邵氏硬度和抗弯强度逐渐下降,无缺口冲击强度呈现先增大后降低的趋势。一方面,玻化微珠的阻隔作用降低了废 PMMA 的平均相对分子质量,使其平均相对分子质量分布变宽,导致复合材料力学性能降低,玻化微珠用量越大,这种阻隔作用越明显,复合材料力学性能降得更低;另一方面,玻化微珠插入废 PMMA 分子链间,削弱了其分子链间的作用力,使得废 PMMA 的弹性模量降低,从而导致复合材料力学性能下降。除此之外,玻化微珠为空心球体,具

有明显的补强增韧作用,可以增强复合材料的力学性能,但是玻化微珠用量达到一定程度后,玻化微珠出现堆积现象,补强增韧作用越来越不明显,导致复合材料力学性能又出现下降趋势。由图 3(c)明显看出,随着玻化微珠用量的增加,复合材料密度和光泽度呈现下降趋势。这主要是因为玻化微珠为轻质颗粒且密度只有 $0.332\text{g}/\text{cm}^3$,用量越少,制备的复合材料密度越小;同时,玻化微珠诱导复合材料内部产生大量气泡,使材料密度会进一步缩小,表面起皱和 PMMA 层破坏明显,复合材料表面的漫反射程度升高,从而导致其光泽度下降。由图 3 看出,玻化微珠用量控制在 20%~25%(wt,质量分数,下同),复合材料表现出优异的综合性能。

2.4 引发剂用量对玻化微珠/废 PMMA 复合材料性能的影响

保持聚合工艺条件不变,改变引发剂用量,考察引发剂用量对玻化微珠/废 PMMA 复合材料性能的影响,结果如图 4 所示。引发剂用量为 0.22%、0.24%、0.26%、0.28%、0.30%(wt,质量分数,下同)时,MMA 转化率达到 95%,对应的聚合时间分别大于 10h、大于 10h、7h、6h、4h。

由图 4(a)和图 4(b)可以看出,随着引发剂用量的增大,玻化微珠/废 PMMA 复合材料的邵氏硬度增加,抗弯强度和无缺口冲击强度呈现先增大后降低的趋势。这是因为随着引发剂用量的增加,聚合反应速度加快,该结论可由达到相同转化率所需的聚合时间间接证明。聚合反应速度加快会导致废 PMMA 平均相对分子质量变大、其分子链的运动变困难、废 PMMA 弹性模量升高,从而使复合材料的力学性能提高;随着引发剂用量的增加,聚合反应速度进一步提高,废 PMMA 平均相对分子质量分布变宽,复合材料的抗弯强度和无缺口冲击强度呈现下降趋势,而复合材料的邵氏硬度受废 PMMA 平均相对分子质量增大及平均相对分子质量分布变宽的双重影响,因此邵氏硬度增加的幅度变缓。从图 4(c)明显看出,随着引发剂用量的增大,复合材料密度逐渐下降,而光泽度呈现先增大后下降趋势。这主要是因为引发剂用量越大,聚合反应速度越快,玻化微珠越容易悬浮在浆料体系中,复合材料表面也越容易快速形成 PMMA 层,材料表面越光滑,其光泽度越高;同时,聚合速度加快复合材料内部产生大量的气泡,气泡无法及时排出,导致复合材料密度下降。当引发剂用量达到一定程度后,复合材料内部产生气泡的现象越来越明显,甚至会影响到复合

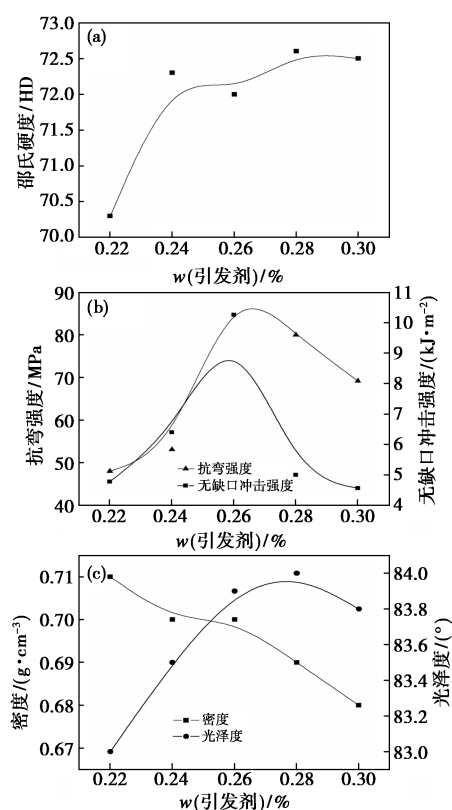


图 4 引发剂用量对玻化微珠/废 PMMA 复合材料性能的影响
[(a)邵氏硬度;(b)抗弯强度和无缺口冲击强度;
(c)密度和光泽度]

材料的表面,因此光泽度又有降低趋势,而密度一直在下降。考虑到复合材料的生产周期,优选引发剂用量为 0.26%。

2.5 玻化微珠改性对玻化微珠/废 PMMA 复合材料性能的影响

保持聚合工艺条件不变,在废 PMMA 含量为 30%、玻化微珠用量为 25%、引发剂用量为 0.26% 条件下,考察玻化微珠改性对复合材料性能的影响,如图 5 所示。

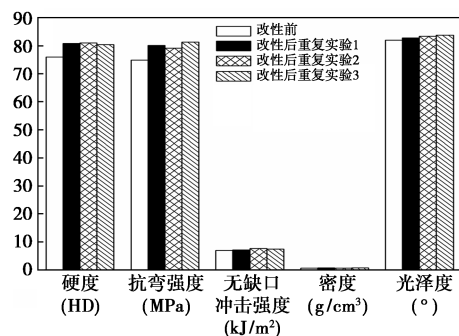


图 5 玻化微珠改性对玻化微珠/废 PMMA 复合材料性能的影响

由图 5 可知,玻化微珠改性后,复合材料的力学性能和光泽度普遍提高,密度也有所上升。这是由于玻化微珠进行表面偶联处理后,亲油性增强,提高了玻化微珠与废 PMMA 的相容性,二者的界面痕明显弱化[见图 1(c)],从而提高了复合材料的力学性能,还可以缓解玻化微珠诱导产生气泡现象,复合材料表面起皱和 PMMA 层被破坏现象减弱,使得复合材料密度增大、光泽度提高。

制备的复合材料硬度大、强度高,能满足建筑装饰面板材料的力学性能要求,复合材料密度小可减轻建筑物自重,光泽度高可提高建筑装饰材料的档次。此外,复合材料中含有大量的玻化微珠,具有很强的隔热保温、隔音防火功能,应用于建筑装饰领域可以节能降耗,改善人们的居住环境。该复合材料满足了废 PMMA 回收利用率高、回收成本低、回收过程节能环保和高附加值等方面的要求,为建筑装饰领域提供了一种新的装饰材料。

4 结论

(1)采用本体浇铸聚合法,以废 PMMA 为基料、MMA 为活性溶剂、玻化微珠为填料,BPO 与 DHET 组成的氧化-还原体系为引发剂,在低温条件下成功制备出玻化微珠/废 PMMA 复合材料。

(2)玻化微珠/废 PMMA 复合材料的硬度、抗弯强度和无缺口冲击强度均随着废 PMMA 含量的增大,呈现先增大后降低的趋势,而密度和光泽度呈现下降趋势。当废 PMMA 含量为 25%~30% 时,复合材料表现出优异的综合性能。

(3)随着玻化微珠用量的增大,玻化微珠/废 PMMA 复合材料的硬度和抗弯强度逐渐下降,无缺口冲击强度呈现先增大后降低的趋势,而密度和光泽度呈现下降趋势,玻化微珠用量控制在 20%~25%,复合材料的综合性能好。

(4)随着引发剂用量的增大,玻化微珠/废 PMMA 复合材料的硬度增加,抗弯强度、无缺口冲击强度和光泽度呈现先增大后降低的趋势,而密度逐渐在下降,考虑到生产周期,优选引发剂用量为 0.26%。

(5)对玻化微珠表面进行偶联改性,可提高玻化微珠/废 PMMA 复合材料的力学性能和光泽度。

参考文献

- [1] Al-Salem S M, Lettieri P, Baeyens J. Recycling and recovery

