

共混改性废旧聚氨酯的再生研究

刘建平 王一帆 周青 赵利 杨斌 邵胜欢

(温州大学,温州 325035)

摘要 采用聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)与热塑性聚氨酯(PUR-T)共混改性废旧聚氨酯(PUR),探讨了PMMA与PUR-T用量对PUR再生料的力学性能、加工性能的影响,并分析了树脂与 CaCO_3 的界面相容性。结果表明,添加PMMA或PUR-T共混改性废旧PUR均能使材料的力学性能有所改善;但添加PMMA使再生料的加工性能有所下降,而添加PUR-T使再生料的加工性能提高,通过扫描电子显微镜观察发现,其共混体系中树脂与 CaCO_3 的界面接合性要比PMMA共混体系好。

关键词 废旧聚氨酯 聚甲基丙烯酸甲酯 热塑性聚氨酯 改性 再生

聚氨酯(PUR)是带有一 NHCOO —特征基团的杂链聚合物的统称。就应用广度而言,PUR已跃居诸多合成材料的前列^[1]。但随着PUR材料用量越来越大,其废弃物也越来越多^[2]。生产PUR的工厂每年产生大量的边角料、模具溢出料、废品,以及在PUR应用中的废弃物如废旧鞋底、废旧革、旧衣物、报废汽车和冰箱等中的旧泡沫及弹性体等需进行处理或回收。

目前,PUR的回收方法主要分为物理回收法、化学回收法和能量回收法三大类。其中,能量回收法对环境有较大的污染,长远来看并不可取。化学法回收废旧PUR是近年来研究的热点^[3-6],前景诱人,但由于其在技术、资金方面要求很高,并且产物分离、纯化困难,处理不当甚至会带来二次污染,故现今大多处于实验室研发阶段。采用物理法回收废旧PUR的应用实例时有报道^[7-8]。其中,用挤出机将粉碎的废旧PUR进行挤出造粒生成可采用热塑性加工方法生产的塑胶粒子,没有任何污染,但是用该法制得的材料强度太低,使用价值低。笔者从实用性与经济性的角度出发,向废旧PUR中少量添加聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)和热塑性聚氨酯(PUR-T)新料,改性回收料的性能,可使其重新具有使用价值,有望用于PUR鞋底。

1 实验部分

1.1 原材料

PUR废旧鞋底:市售;

PUR-T:TT1072D,美国诺誉化工有限公司;

PMMA:MF001,三菱丽阳高分子材料(南通)有限公司;

液体石蜡:化学纯,抚顺盛威石化销售公司;

抗氧剂1010:化学纯,南京圣瑞化工有限公司;

超细活性重质 CaCO_3 :AT-2000,江西奥特精细矿粉有限公司。

1.2 主要仪器与设备

高速混合机:SHR-5A型,张家港亿塑机械有限公司;

平行双螺杆挤出造粒机组:HJ-35型,南京广达橡塑机械厂;

立式注塑机:TY-200型,杭州大禹机械有限公司;

电热恒温干燥箱:DHG-9245A型,上海恒一科技有限公司;

破碎机:SHF-4型,张家港五合机械有限公司;
邵氏硬度计:LX-A型,温州山度仪器有限公司;

熔体流动速率(MFR)测试仪:GT-7100-MIB型,高铁检测仪器有限公司;

伺服控制拉力试验机:AI-7000L型,台湾高铁检测仪器有限公司;

超高分辨率场发射扫描电子显微镜(SEM):Nova NanoSEM 200型,美国FEI公司。

1.3 试样制备

将回收的PUR废旧鞋底洗涤,去除废料表面的油污及所含的泥沙等杂质,然后将其倒入破碎机中粉碎成粒径为1~10mm的小颗粒。并将其铺平后置于烘箱中,于70℃干燥3h。

按照表1配方,向高速混合机中依次加入干燥的PUR碎屑、PMMA(PUR-T)、抗氧剂1010、 CaCO_3 、石蜡等进行共混。将混匀的粒料加入到已经预热、恒温的双螺杆挤出机料斗中进行挤出造粒。

双螺杆挤出机机筒温度分9段控制,温度控制在135~145℃,熔体温度150℃,熔体压力2.58 MPa,主机电流15.1 A,主机转速7.6 Hz,喂料转速13.3 Hz。物料在料筒中熔融后通过挤出机的机头,经水槽冷却定型,最后通过切粒机切断获得再生PUR粒子。将获得的粒子于40℃干燥12 h,然后用注塑机加工成标准试样。注塑条件为:温度150~155℃,注塑压力4.0~4.5 MPa,保压压力4.3~4.8 MPa。

表1 PMMA(PUR-T)共混改性废旧PUR的配方 份

组分	配方号			
	1	2	3	4
废旧PUR	100	100	100	100
PMMA(PUR-T)	5	10	15	20
CaCO ₃	20	20	20	20
石蜡	0.5	0.5	0.5	0.5
抗氧剂1010	0.5	0.5	0.5	0.5

1.4 性能测试

拉伸性能按GB/T 2568-1995测试,拉伸速率50 mm/s;
邵氏A硬度按GB/T 531-1999测试;
MFR按GB/T 3682-2000测试。

2 结果与讨论

2.1 PMMA用量对回收料性能的影响

图1示出PMMA用量对废旧PUR拉伸性能的影响。从图1可以看出,当PMMA用量为5份时,材料的拉伸性能有所改善;随着PMMA用量的继续增加,材料的拉伸性能有所下降,并在PMMA用量为15份时出现最低值;但随后当PMMA用量增加到20份时,拉伸性能又有了明显的回升。

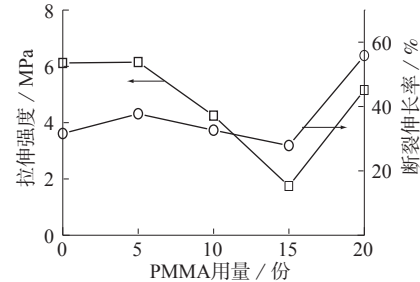


图1 PMMA用量对废旧PUR拉伸性能的影响

图2示出不同PMMA用量时共混改性废旧PUR的SEM照片。PMMA的主链上有极性的侧甲酯基(-COOCH₃)，与PUR主链上的一NHCOO-相互吸引,可能形成氢键^[9-10];并且,两者的溶度参数较为相近($\delta_{PUR}=10.0$, $\delta_{PMMA}=9.5\sim9.8$ ^[11]),属部分相容体系^[12]。当PMMA的用量为5份时,PMMA能以近分子水平均匀分散在PUR基体中,而且从图

2a可知,树脂与CaCO₃的粘结较好,提高了材料的分子堆积密度,从而提高了分子链间滑移所需的应力,力学性能有所改善。当PMMA用量超过5份后,从图2b、图2c可以看到,CaCO₃团聚明显,与树脂基体的界面接合性能较差,两者的复合程度降低,成为基体中的应力集中物,对材料的力学性能造成了严重的负面影响。但是,当体系中的PMMA的用量进一步增加到20份时,如图2d,虽然填料与树脂的接合仍未得到明显改善,但其拉伸性能却得到了提升,其原因可能是由于PMMA在基体中形成刚性有机粒子。刚性粒子在基体的高静压下变韧,拉伸时变韧的粒子因受拉导致其赤道面位置受到大的应力作用而产生伸长,并协同连续相基体也产生同样的变化^[12-13],此时抵抗外力破坏的能力大为增强,从而使材料的拉伸性能得到提升。

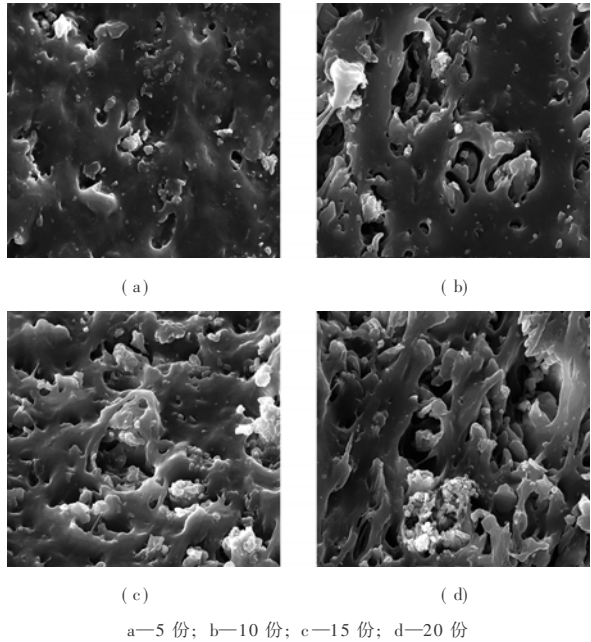


图2 不同PMMA用量时共混改性废旧PUR的SEM照片

图3、图4分别示出PMMA用量对废旧PUR硬度、流动性能的影响。从图3可知,硬度除在PMMA用量为5份时略有下降,其余均随PMMA用量的增加持续升高,在PMMA用量为20份时,硬度达到93.39,接近橡胶硬度的极限,这是由于添加的PMMA本身具有较高刚性的原因。同样,由于体系中刚性链的含量不断增加,导致熔体粘度上升^[14],从图4可以看出,树脂的MFR随PMMA用量的增加而持续降低。

2.2 PUR-T用量对回收料性能的影响

图5示出PUR-T用量对废旧PUR拉伸性能

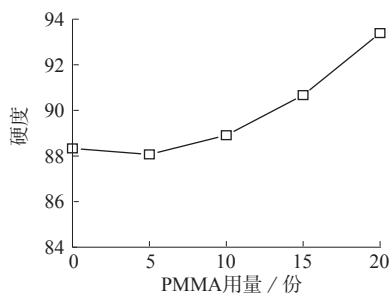


图3 PMMA用量对废旧PUR硬度的影响

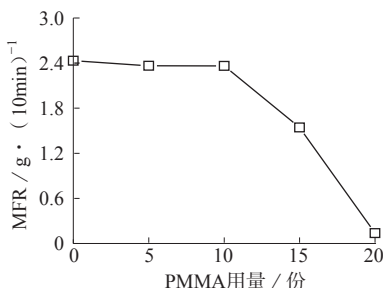


图4 PMMA用量对废旧PUR流动性能的影响

的影响。从图5可以看出, PUR-T的加入使废旧PUR的拉伸性能得到了明显的提升。其中,当PUR-T的用量小于5份时,材料的拉伸强度改善显著,超过5份之后,拉伸强度变化趋于平缓。PUR-T用量小于5份时,断裂伸长率随拉伸强度提高同时升高;PUR-T用量在5~10份时,断裂伸长率没有太大变化;当PUR-T的用量超过10份后,断裂伸长率随PUR-T用量的增加同步提升,当PUR-T用量达到20份时,其断裂伸长率较原始废旧料上升了近3倍。造成以上现象的原因可能是回收的废旧PUR中含有少部分的异氰酸酯基,当PUR-T用量小于5份时,PUR-T与回收料中所带的异氰酸酯基在加工过程中发生交联反应,使材料的拉伸强度与断裂伸长率同时得到明显改善;当PUR-T用量大于5份后,体系中交联饱和,使材料的拉伸强度没有太大改变,而又由于PUR-T本身具有良好的韧性,故体系的断裂伸长率随PUR-T用量的增加而同步提升。

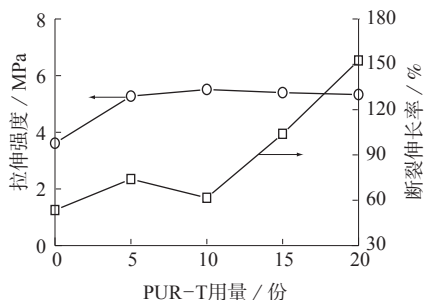


图5 PUR-T用量对废旧PUR拉伸性能的影响

在废旧PUR中掺混同种原生PUR-T,两种原料的内部结构大体相同,不存在难以相容的问题。图6示出不同PUR-T用量时共混改性废旧PUR的SEM照片。从图6a、图6b可以看到,当PUR-T的用量低于10份时,CaCO₃颗粒在基体中存在一定的团聚现象,与树脂基体的界面接合性能差,造成材料内部存在缺陷;但当PUR-T的用量达到15份以后,如图6c、图6d所示,随PUR-T在体系中的比例上升,树脂与CaCO₃之间的界面接合性能及CaCO₃在基体中的分散状况改善明显,聚合物能较好地润湿填料,有利于将基体与填料颗粒结合成一个整体,并传递能量,终止裂纹扩展,减缓应力集中^[15]。这一现象是使材料的性能得到提升的重要原因。

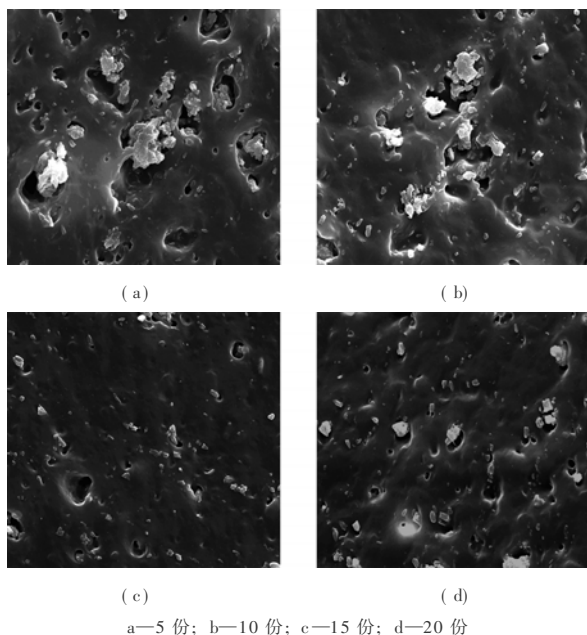


图6 不同PUR-T用量时共混改性废旧PUR的SEM照片

图7、图8分别示出PUR-T用量对废旧PUR硬度、流动性能的影响。从图7、图8可知,随着PUR-T用量的增加材料的硬度减小,MFR增大,这是由于本实验中所选用的PUR-T中软段含量较高的缘故。

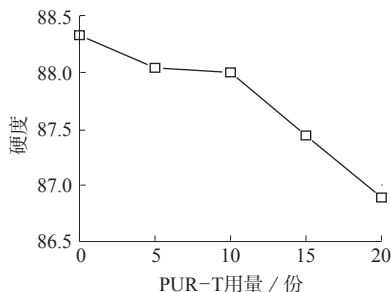


图7 PUR-T用量对废旧PUR硬度的影响

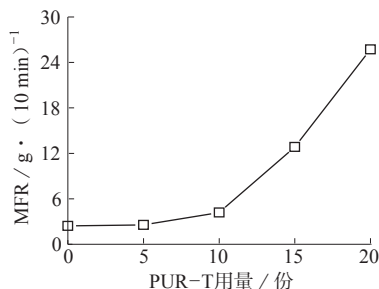


图8 PUR-T用量对废旧PUR流动性能的影响

从上述实验结果可知,当PUR-T的用量为20份时,回收料的综合力学性能与加工性能最佳。

3 结论

(1) 添加PMMA共混改性废旧PUR,使材料的力学性能有所改善,但加工性能有所下降;

(2) 添加PUR-T共混改性废旧PUR,使材料的力学性能与加工性能均有提升;PUR-T共混体系中树脂与CaCO₃的界面接合性能要比PMMA共混体系的好;用PUR-T共混改性获得的再生PUR料的综合性能要优于通过PMMA改性获得的再生料。

参考文献

- [1] 钱伯章.世界聚氨酯及其原料工业的现状与进展[J].国际化工信息,2002,3(5):1-3.
- [2] 鹿桂芳,丁彦滨,赵春山,等.国内外化学法回收废旧聚氨酯研究进展[J].化学工程师,2004(10):45-51.
- [3] Wu Chaohsiung, Chang Chingyuan, Cheng Chienmin, et al. Glycolysis of waste flexible polyurethane foam[J]. Polymer Degrada-

tion and Stability, 2003, 80: 103-111.

- [4] Molero C, De Lucas A, Rodríguez J F. Recovery of polyols from flexible polyurethane foam by “split-phase” glycolysis with new catalysts[J]. Polymer Degradation and Stability, 2006, 91: 894-901.
- [5] Taro F, Hiroko W, Shinetsu F, et al. Reheating decomposition process as chemical recycling for rigid polyurethane foam[J]. Polymer Degradation and Stability, 2006, 91: 2549-2553.
- [6] Eun Jung Im, Sung Hyun Kim, Lee Kyong-Hwan. Optimization of pyrolysis conditions of polyurethane for recycling of solid products[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2008, 82: 184-190.
- [7] 叶林忠,王志义.废聚氨酯改性聚氯乙烯的性能研究[J].弹性体,2005,15(5):36-39.
- [8] 叶林忠.废聚氨酯改性热塑性弹性体SBS的性能研究[J].聚氨酯工业,2008,23(2):12-15.
- [9] 唐鸿娟.聚氨酯弹性体的改性研究[J].现代塑料加工应用,1995,7(3):25-28.
- [10] 谢维斌,陈国强.丙烯酸酯类对水性聚氨酯改性[J].皮革化工,2004,21(2):1-4.
- [11] 王善勤.塑料配方设计问答[M].北京:中国轻工业出版社,2003:560-561.
- [12] 郭静.高分子材料改性[M].北京:中国纺织出版社,2009:61-62.
- [13] Kurauchi T, Ohta T. Energy absorption in blends of polycarbonate with ABS and SAN[J]. Journal of Materials Science, 1984, 19(5):1699-1709.
- [14] 张克惠.塑料材料科学[M].西安:西北工业大学出版社,2000:78-85.
- [15] 金日光,华幼卿.高分子物理[M].北京:化学工业出版社,2006:249-250.

STUDY ON REUSE OF WASTE POLYURETHANE WASTE BY BLENDING MODIFICATION

Liu Jianping, Wang Yifan, Zhou Qing, Zhao Li, Yang Bin, Shao Shenghuan

(Wenzhou University, Wenzhou 325035, China)

ABSTRACT The waste polyurethane(PUR) modified by poly(methyl methacrylate)(PMMA) or thermoplastic polyurethane(PUR-T) was researched. The interface compatibility of resin matrix and CaCO₃ was analyzed, and the effects caused by the dosage of PMMA or PUR-T on the mechanical properties and processing properties of recycling PUR were discussed. The results showed that the mechanical properties of recycling PUR were improved by adding PMMA or PUR-T; processing properties of recycling material would decline with PMMA; however, modification by PUR-T could promote mechanical properties and processing properties at the same time. Moreover, observed by scanning electron microscope, interface morphology of PUR/PUR-T/CaCO₃ was better than that of PUR/PMMA/CaCO₃.

KEYWORDS waste polyurethane, poly(methyl methacrylate), thermoplastic polyurethane, modification, reuse

我国1~8月塑料制品出口量同比增15.5%

海关总署公布,我国1~8月塑料制品出口量同比增15.5%至4877575 t,初级形状的塑料进口量同比降1.1%至1574万 t。

海关总署9月10日公布的初步数据显示,2010年8月,

我国塑料制品出口量为666701 t,1至8月累计出口量为4877575 t,较2009年同期增长15.5%。

数据还显示,2010年8月,初级形状的塑料进口量为199万 t,1~8月累计进口量为1574万 t,较2009年同期降1.1%。(慧聪网)