废旧胶粉/聚氨酯共混材料的制备及其性能研究

李蓝轩，夏艳平，邹 亮，马文忠，陶国良*
（常州大学 材料科学与工程学院，江苏 常州 213164）

摘要：以—NCO封端的氨基甲酸酯预聚体和废旧胶粉（WRP）为主要原料，采用原位法制备WRP/TPU共混材料，考察WRP含量对WRP/TPU共混材料性能的影响。结果表明：WRP/TPU共混材料中WRP质量分数为0.02时，TPU的相对分子质量较大及其分布较宽；随着WRP质量分数的增大，WRP/TPU共混材料的拉伸强度和拉断伸长率呈先提高后降低的趋势，WRP质量分数为0.02时WRP/TPU共混材料的拉伸性能最佳；WRP/TPU共混材料的FTIR谱体现出TPU和WRP的特征峰，且相较于TPU，WRP/TPU共混材料的特征峰向低波数方向移动；WRP与TPU有较好的相容性，WRP/TPU共混材料只有1个玻璃化温度。

关键词：废旧胶粉；聚氨酯；氨基甲酸酯；1，4-丁二醇；共混材料；拉伸性能；相容性
中图分类号：TQ334.1；TQ333.99 **文章编号：**1000-890X（2020）08-0584-05
文献标志码：A **DOI：**10.12136/j.issn.1000-890X.2020.08.0584
OSID开放科学标识码（扫码与作者交流）

随着全球废旧轮胎的逐渐增多，废旧橡胶的高效利用变得日益重要。废旧橡胶不溶于有机溶剂和水，如果让其自然降解会对环境造成很大的危害，因此需要对废旧橡胶进行合理处理，既环保又能获得可观的经济效益[1-2]。废旧橡胶的回收利用方法大致分为两种：一种是通过物理化学作用或者生物降解的方法破坏橡胶的三维交联网络结构，制得再生橡胶[3-6]；另一种是通过机械切割废旧橡胶并造粒，制得废旧胶粉（WRP）[7-8]。邱贤华等[9]以WRP与聚氨酯（TPU）和聚苯乙烯共混，制备了半互穿网络聚合材料，材料的性能较好。

本研究以—NCO封端的氨基甲酸酯预聚体和WRP为原料制备WRP/TPU共混材料，考察WRP含量对WRP/TPU共混材料性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

WRP，料径为250 μm，南通回力橡胶有限公司产品；—NCO封端的氨基甲酸酯预聚体，牌号HC-5665，上海鹤城高分子科技有限公司产品；1，4-丁二醇，分析纯，国药集团化学试剂有限公司产品。

1.2 主要设备和仪器

SK-160B型两辊开炼机，上海橡胶机械厂产品；XLB-D650×350×2型平板硫化机，常州市第一橡塑设备有限公司产品；JB-3型定时恒温磁力搅拌器，上海雷磁新泾仪器有限公司产品；DHG-9140型电热鼓风干燥箱，上海精宏实验设备有限公司产品；DZF-6050型真空干燥箱，上海鳌珍仪器制造有限公司产品；Waters515型凝胶渗透色谱（GPC）仪，美国Waters公司产品；WDT-5型电子万能试验机，深圳市凯强工程机械有限公司产品；Avatar370型傅里叶变换红外光谱（FTIR）仪，美国Nicolet公司产品；JSM-6063LA型扫描电子显微镜（SEM），日本三洋公司产品；DMA8000型动态力学分析（DMA）仪，美国PE公司产品。

1.3 试样制备

将WRP与—NCO封端的氨基甲酸酯预聚体和扩链剂1，4-丁二醇按照一定比例一次性迅速倒入烧杯中混合，在搅拌下快速加热，温度控制在（80±5）℃，搅拌速度为500～800 r·min^{-1}，1～2 min后共混材料粘度会明显增大，当其出现爬杆效应时即停止搅拌。

将WRP/TPU共混材料迅速置于模具中，在真

作者简介：李蓝轩（1995—），男，江苏宿迁人，常州大学在读硕士研究生，主要从事废旧橡胶的回收利用研究。
*通信联系人（603719785@qq.com）

空烘箱中于120 ℃下熟化12 h;通过两辊开炼机压成片[温度控制在(50±5) ℃],采用平板硫化机硫化,硫化条件为170 ℃/10 MPa×10 min。

1.4　测试分析

(1)相对分子质量。以四氢呋喃作溶剂,采用GPC仪在室温下测试WRP/TPU共混材料中TPU的相对分子质量。

(2)拉伸性能。采用电子万能试验机按照GB/T 528—2009测试WRP/TPU共混材料的拉伸性能,哑铃形试样的厚度为(2.0±0.2) mm,试验宽度为(4.0±0.2) mm,拉伸速率为50.0 mm·min^{-1}。

(3)FTIR分析。采用FTIR仪对WRP/TPU共混材料进行FTIR分析,试验条件为:室温,ATR载具测试,波数范围为400～3 400 cm^{-1}。

(4)SEM分析。使用液氮对WRP/TPU共混材料进行脆断,脆断表面进行喷金处理,采用SEM观察断面形貌。

(5)DMA分析。采用DMA仪对WRP/TPU共混材料进行DMA分析,拉伸模式,升温速率为5 ℃·min^{-1},振动频率为1 Hz,温度范围为−100～20 ℃,试样尺寸为20 mm×8.0 mm×3.0 mm。

2　结果与讨论

2.1　TPU的相对分子质量及其分布

将WRP/TPU共混材料中的WRP滤除之后,测试TPU的相对分子质量,结果如表1所示($\overline{M}_n$为数均相对分子质量,$\overline{M}_w$为重均相对分子质量,$\overline{M}_w/\overline{M}_n$为相对分子质量分布指数)。

从表1可以看出,TPU的$\overline{M}_n$最小为58 600,最大为147 800,而$\overline{M}_w$最小为112 700,最大为514 900,即试验合成的TPU均为高相对分子质量的TPU。TPU的$\overline{M}_w/\overline{M}_n$在WRP质量分数为0.02时达到最大,主要原因可能是WRP质量分数小时,WRP的橡胶分子短链可与TPU的长链互相缠结,两种分子链可紧密结合,使TPU的$\overline{M}_n$与$\overline{M}_w$较大;WRP质量分数过大时,WRP颗粒的分散占据主导地位,氨基甲酸酯预聚体中的—NCO与扩链剂1,4-丁二醇中的—OH受阻于WRP颗粒,无法充分结合反应,导致TPU分子链变短,$\overline{M}_n$与$\overline{M}_w$变小。

表1　WRP含量对WRP/TPU共混材料中TPU相对分子质量的影响

项　目	WRP质量分数				
	0	0.01	0.02	0.03	0.04
$\overline{M}_n\times10^{-4}$	11.86	8.28	14.78	5.86	6.10
$\overline{M}_w\times10^{-4}$	31.03	19.88	51.49	11.27	11.69
$\overline{M}_w/\overline{M}_n$	2.62	2.40	3.48	1.92	1.91

2.2　WRP/TPU共混材料的拉伸性能

WRP质量分数对WRP/TPU共混材料拉伸性能的影响如图1所示。

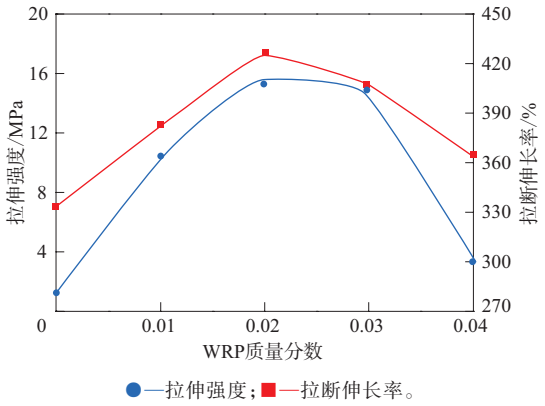


图1　WRP质量分数对WRP/TPU共混材料拉伸性能的影响

从图1可以看出,随着WRP质量分数的增大,WRP/TPU共混材料的拉伸强度和拉断伸长率呈先提高后降低趋势,在WRP质量分数为0.02时达到最高值,分别为17.48 MPa和410%。这可能是由于所合成的TPU强度较低,当WRP质量分数过小(小于0.01)时,其无法在TPU中均匀分布,易成为应力集中点,对提高共混材料的拉伸性能作用不明显;当WRP质量分数过大(大于0.03)时,WRP成为连续相,共混材料的拉伸性能更多地呈现出WRP的特性,因此其拉伸性能降低;WRP质量分数为0.02时,WRP的橡胶分子短链与TPU的长链在熟化过程中互相缠结在一起,并且WRP在TPU连续相中分散均匀,没有形成较大的团聚,WRP/TPU共混材料的拉伸性能较高。

2.3　WRP/TPU共混材料的FTIR分析

WRP/TPU共混材料的FTIR谱如图2所示。

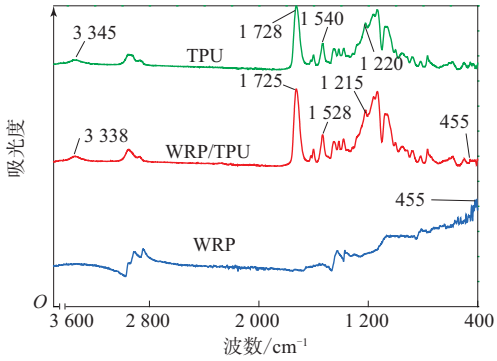


图2 WRP/TPU共混材料的FTIR谱

从图2可以看出：对于TPU谱，3 345 cm^{-1}处的特征峰是氨基甲酸酯中的—NH伸缩振动峰及形成的氢键（N—H）吸收峰，1 728和1 540 cm^{-1}处的特征峰分别是酰胺中的C═O伸缩振动峰和—CNH振动峰，1 220 cm^{-1}处的特征峰是酯基中的C—O和氨基甲酸酯基中的C—O吸收峰；对于WRP谱，455 cm^{-1}处的特征峰是S—S吸收峰；TPU和WRP的特征峰均在WRP/TPU共混材料的FTIR谱上体现出来，且相较于TPU，WRP/TPU共混材料的特征峰向低波数方向移动。这是由于WRP阻碍了TPU分子链硬段的聚集，削弱了TPU分子链硬段间的氢键作用，增强了硬段与软段间的氢键结合。

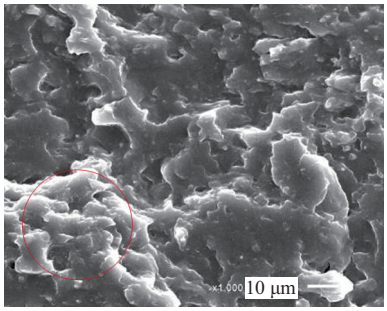
2.4 WRP/TPU共混材料的SEM分析

不同WRP质量分数的WRP/TPU共混材料的SEM照片如图3所示。

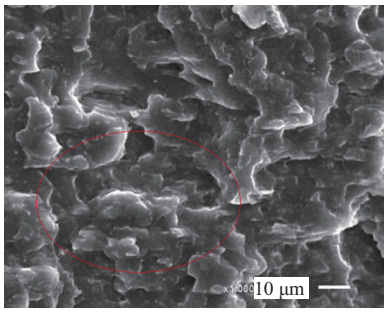
从图3可以看出，WRP呈不规则的颗粒状分散在TPU中，粒径大小不一，表面比较光滑。由于WRP中的橡胶成分囊括了顺丁橡胶、天然橡胶和丁苯橡胶，其溶度参数分别为17.60，16.67，16.57 $(J \cdot cm^{-3})^{1/2}$，TPU的硬段相的溶度参数为23.53 $(J \cdot cm^{-3})^{1/2}$，软段相为17.55 $(J \cdot cm^{-3})^{1/2}$，因此WRP与TPU有一定的相容性[10]。

从图3（a）可以看出，WRP/TPU共混材料具有明显的两相结构，由于TPU中硬段间的氢键作用，使硬段区比软段区有着更高的内聚能，硬段集聚成一定尺寸的微区而分散于软段连续相。图3（a）中红圈处较亮的不规则条纹为TPU的硬段微区，呈类似烟雾状，而较暗的区域是软段连续相。

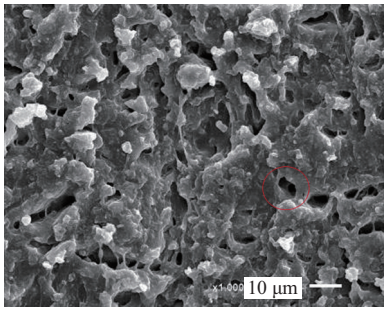
从图3（b）可以看出，WRP/TPU共混材料中，TPU亮色的硬段区域逐渐平铺展开（红圈处），表明TPU的硬段区与WRP能很好地相容。



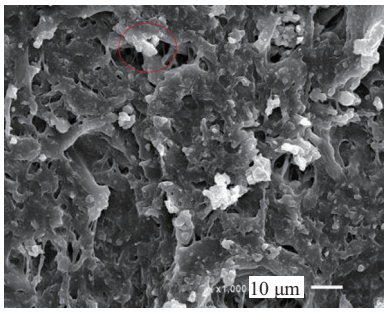
（a）WRP质量分数为0.01



（b）WRP质量分数为0.02



（c）WRP质量分数为0.03



（d）WRP质量分数为0.04

放大1 000倍。

图3 不同WRP质量分数对WRP/TPU共混材料的SEM照片的影响

从图3（c）和（d）可以明显观察到：当WRP质量分数较大时，WRP/TPU共混材料的断面凹凸不平

加重，由于过多的WRP在TPU中发生聚集，WRP/TPU共混材料中孔洞增加，TPU的硬段微区逐渐变暗（红圈处），由此导致WRP/TPU共混材料的拉伸性能降低。

2.5　WRP/TPU共混材料的DMA分析

图4示出了本研究原位法制备的WRP/TPU共混材料和常规共混法（直接将TPU粒料与WRP共混）制备的WRP/TPU共混材料的DMA曲线（WRP质量分数为0.02）。

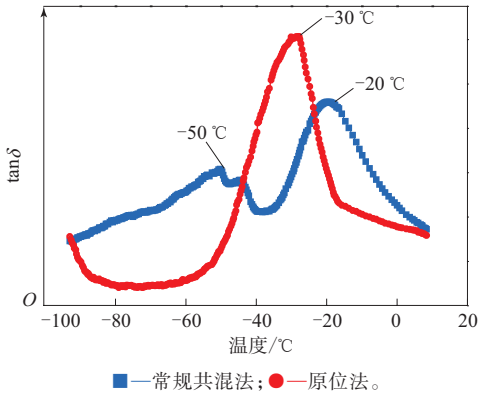


图4　WRP/TPU共混材料的DMA曲线

从图4可以看出：常规共混法制备的WRP/TPU共混材料的DMA曲线出现了两个峰，−50 ℃处的低温区峰是WRP的玻璃化温度（T_g）峰，−20 ℃处高温区峰是TPU的T_g峰，两个峰的间距越小代表两相的相容性越高；原位法制备的WRP/TPU共混材料只有1个峰，这个峰对应的温度为−30 ℃左右，处于WRP与TPU的T_g峰之间。由此可知，原位法制备的WRP/TPU共混材料两相的相容性更高，只有1个玻璃化温度，这是由于WRP分散于TPU的硬段区，削弱了TPU硬段间的氢键作用，加强了硬段与软段的氢键作用，使得两者相容性更高。

2.6　WRP/TPU共混材料的制备机理

本研究TPU采用—NCO封端的氨基甲酸酯预聚体与最常用的扩链剂1,4-丁二醇制备，其中1,4-丁二醇中的—OH与预聚体中的—NCO反应形成刚性的硬段，在柔性软段之间起连接的作用，形成线性的柔性长链，如图5所示。当引入WRP时，WRP颗粒含有的橡胶分子短链分散于TPU硬段微区，与TPU的柔性长链互相缠结，如图6所示。

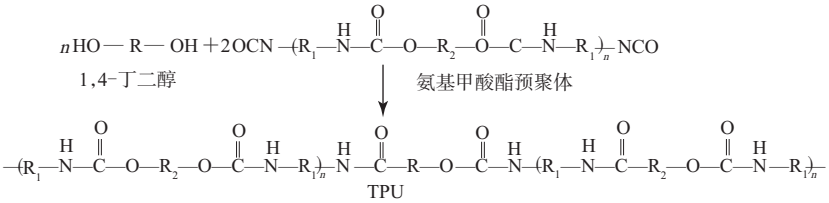


图5　TPU的合成反应式

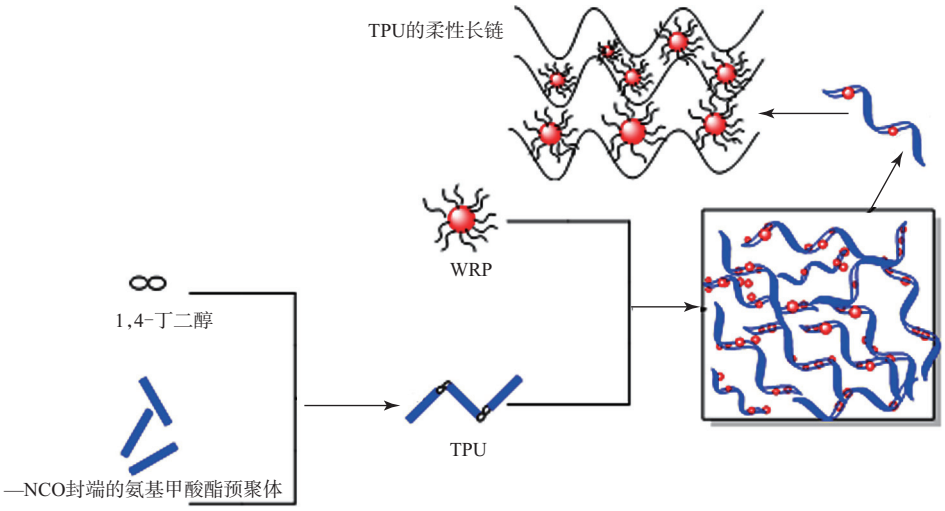


图6　WRP/TPU共混材料的微观形成示意

3 结论

本研究以—NCO封端的氨基甲酸酯预聚体和WRP为主要原料，采用原位法制备WRP/TPU共混材料，考察了WRP含量对WRP/TPU共混材料性能的影响。结果表明：WRP/TPU共混材料中WRP质量分数为0.02时，TPU的相对分子质量较大及其分布较宽；随着WRP质量分数的增大，WRP/TPU共混材料的拉伸强度和拉断伸长率呈先提高后降低的趋势，WRP质量分数为0.02时拉伸性能最佳，拉伸强度高达17.48 MPa，拉断伸长率达到410%；WRP/TPU共混材料的FTIR谱上体现出TPU和WRP的特征峰，且相较于TPU，WRP/TPU共混材料的特征峰向低波数方向移动；WRP与TPU有一定的相容性，与常规共混法制备的WRP/TPU共混材料相比，原位法制备的WRP/TPU共混材料的WRP与TPU的相容性更好，共混材料只有1个T_g。

参考文献：

[1] 周翰林，陶国良，夏艳平，等. 废旧胶粉/聚丙烯/环氧树脂复合材料结构和性能的研究[J]. 橡胶工业，2019，66(7)：499-504.

[2] 农丽娟，任茂芳，康佐成，等. 铁氧体辅助微波脱硫活化胶粉及其与丁苯橡胶并用胶性能的研究[J]. 橡胶工业，2019，66(5)：349-353.

[3] Kaushik P，Zhen X X，Zhen X Z，et al. Study of Microcellular Injection-molded Polypropylene/Waste Ground Rubber Tire Powder Blend[J]. Materials & Design，2010，31(1)：589-893.

[4] Sonnier R，Leroy E，Clerc L，et al. Polyethylene/Ground Tyre Rubber Blends：Influence of Particle Morphology and Oxidation on Mechanical Properties[J]. Polymer Testing，2017，26(2)：274-281.

[5] Zhou M H，Wu B. Recycling of Waste Tyre Rubber into Oil Absorbent[J]. Waste Management，2009，29(1)：355-359.

[6] Debasish D，Debapriya D. Reclaiming of Ground Rubber Tire by a Novel Reclaiming Agent(I)：Virgin Natural Rubber/Reclaimed GRT Vucanizates[J]. Ploymer Engineering & Science，2007，47(7)：1091-1100.

[7] Williams P T. Pyrolysis of Waste Tyres：A Review[J]. Waste Management，2013，33(8)：1714-1728.

[8] 周波，陈红祥，余桂辉，等. 废旧轮胎胶粉对热塑性聚氨酯弹性体性能的影响[J]. 合成橡胶工业，2015，38(6)：456-460.

[9] 邱贤华，杨莉，邱清华. 废胶粉与聚氨酯聚苯乙烯互穿聚合网络[J]. 环境科学与技术，2010，33(5)：30-34.

[10] 张留城，吴培熙. 聚合物共混改性[M]. 北京：中国轻工业出版社，2009：13-22.

收稿日期：2020-02-28

Preparation and Properties of WRP/TPU Blends

LI Lanxuan，XIA Yanping，ZOU Liang，MA Wenzhong，TAO Guoliang

（Changzhou University，Changzhou 213164，China）

Abstract：Waste rubber powder（WRP）/polyurethane（TPU） blends were prepared by using in situ method with —NCO terminated carbamate prepolymer and WRP as main materials，and the effect of WRP content on the properties of WRP/TPU blends was investigated. The results showed that，when the mass fraction of WRP was 0.02，the relative molecular weight of TPU was larger and its distribution was wider. With the increase of the mass fraction of WRP，the tensile strength and elongation at break of WRP/TPU blends increased first and then decreased，and the tensile properties of TPU/WRP blends were the best when the mass fraction of WRP was 0.02. The FTIR spectra of WRP/TPU blends showed the characteristic peaks of TPU and WRP，and compared with TPU，the characteristic peaks of the FTIR spectra of WRP/TPU blends moved to the direction of low wave number. WRP and TPU had good compatibility，and WRP/TPU blends had only one glass transition temperature.

Key words：WRP；TPU；carbamate；1，4-butanediol；blend material；tensile property；compatibility

声明 《橡胶工业》《轮胎工业》《橡胶科技》均不收取审稿费。任何机构、个人以任何名义向作者收取审稿费均为诈骗行为。请广大作者互相转告，勿信诈骗信息。官方投稿网站仅为www.rubbertire.com.cn和www.rubbertire.cn。三刊未与任何第三方机构进行收稿和审稿合作，如有任何疑问请及时与编辑部联系。