

废弃矿渣粉填充 EPDM 泡沫型复合材料的制备及其吸油特性

刘秀奇^{1,2}, 邢贺钦³, 张国^{1,2}, 王立艳⁴, 金晶^{1,2}

(1. 吉林大学材料科学与工程学院, 长春 130012; 2. 吉林大学汽车材料教育部重点实验室, 长春 130012; 3. 吉林大学军需科技学院, 长春 130062; 4. 吉林建筑工程学院材料科学与工程学院, 长春 130021)

摘要:以三元乙丙橡胶(EPDM)作为基体, 金矿提纯后的废弃矿渣粉作为填料, 利用熔融共混及模压发泡的方法, 制备出一种泡沫型吸油复合材料。可以将这类材料直接漂浮于含油废水表面使用。研究了填料和发泡剂(AC)的用量对复合材料吸油率的影响, 并讨论了复合材料的保油率。得出填料含量为 10 phr(每百克份数), AC 含量为 4 phr 是复合材料的最佳配比。对比不同复合材料的吸油速率, 结果表明: 非泡沫型复合材料的吸油率比交联 EPDM 的吸油率提高了 101.46%; 泡沫型复合材料比非泡沫型复合材料的吸油率再次提高 389.82%。分析了在温度、pH 值等条件改变时泡沫型复合材料吸油率的变化, 并从 EPDM 自身结构、交联剂 DCP 及废弃矿渣粉的添加等方面对复合材料的吸油机理进行了分析。

关键词:复合材料; 吸油性; 吸油机理; 废弃矿渣粉; 泡沫型复合材料

中图分类号: TB332; TQ050.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1671-5497(2009)01-0056-05

Oil absorption properties of foaming waste dusty slag/EPDM composites for machine oil

LIU Xiu-qi^{1,2}, XING He-qin³, ZHANG Guo^{1,2}, WANG Li-yan⁴, JIN Jing^{1,2}

(1. College of Materials Science and Engineering, Jilin University, Changchun 130012, China; 2. Key Laboratory of Automobile Materials of Ministry of Education, Jilin University, Changchun 130012, China; 3. College of Quatermaster Technology, Jilin University, Changchun 130062, China; 4. College of Material Science and Engineering, Jilin Institute of Architecture and Engineering, Changchun 130021, China)

Abstract: A new kind of foaming material for oil adsorption was prepared by melting blend and mold pressing, with ethylene-propylene-diene rubber (EPDM) as the matrix and waste dusty slag as the filler. The effects of foaming agent (AC) and waste dusty slag contents on the oil absorbency were studied. The results show that the oil absorbency reached the highest value with waste dusty slag loading 10 phr (Parts per hundreds of rubber) and AC loading being fixed at 4 phr. The oil retentions were over 90% with AC loadings from 1 to 4 phr, but when AC was over 4 phr, the oil retention decreased deeply. the optimum value of AC loading was 4 phr. Compared the oil absorption rates with the foaming composite and non-foaming composite. The results indicates that the oil absorbency of

收稿日期: 2008-04-21.

基金项目: “863”国家高技术研究发展计划项目(2003AA302310); 吉林大学“985工程”研究生创新基金项目; 建设部研究开发项目(04-2-116).

作者简介: 刘秀奇(1981-), 女, 博士研究生. 研究方向: 智能高分子材料. E-mail: liuxiuqi2004@yahoo.com.cn

通信作者: 张国(1954-), 男, 教授, 博士生导师. 研究方向: 智能高分子材料. E-mail: jlu_zhangguo@yahoo.com.cn

non-foaming composite is 101.46% more than that of EPDM (crosslinked); the oil absorbency of foaming composite composite is 389.82% more than that of non-foaming composite. The varieties of oil absorbency when the temperature or pH being changed were studied. EPDM is a long-chain polymer with saturated main-chain structure, so it can adsorb oil. EPDM was crosslinked with DCP, a network structure was formed in EPDM. Waste dusty slag could reduce some intermolecular interaction of polymer chains to form many channels in the network structure. The oil molecule can come into the network structure easily.

Key words: composite material; oil absorption capacity; oil-absorbing mechanism; waste dusty slag; foaming composite

随着工业化及城市化的不断发展,石油及生活污水对自然及人类生活环境构成了严重的威胁。因此,有效的油品回收技术和含油废水净化材料的研究与开发倍受关注^[1-3]。吸油材料主要分为无机型、有机型和复合型三大类^[4-6]。其中,无机型是最早研究的类型,其在吸油的同时还吸水,吸油量小且运输成本高^[7];目前研究最多的是利用有机合成法制备的高吸油性树脂,这种树脂合成时所需时间长,副产物多,吸附过程中存在操作复杂、后处理麻烦等问题^[8-12];复合型吸油材料的研究报道相对较少,其中可漂浮于含油废水表面的泡沫型吸油复合材料的研究未见报道。作者利用熔融共混及模压发泡的方法,选择亲油疏水型合成橡胶 EPDM 作为基体,以金矿提取后的废弃矿渣粉作为填料,制备出泡沫型吸油复合材料。

1 材料与方 法

1.1 原料及仪器

EPDM:乙烯含量为 69%,第三单体为亚乙基降冰片烯(ENB);过氧化二异丙苯(DCP),发泡剂偶氮二甲酰胺(AC),硬脂酸(SA),液体石蜡均为市售分析纯;金矿提纯后残留的废弃矿渣粉(简称矿渣粉),自制;机油(10W-30);HL-200 型密炼机,国营宁波水产船厂;X(S)K-160X320 型开炼机,无锡市第一橡塑机械设备厂;RY-20 型平板硫化机,吉林大学科教仪器厂;SHR-10B 型高混机,张家港市强大塑料机械有限公司;Superscan SS-550 型分析扫描电子显微镜,SHIMADZU 公司。

1.2 废弃矿渣粉

在处理含金矿时利用萃取法分离铁元素,生成的萃取产物是三氯化铁,用铁的沉淀法所得到的沉淀物干燥后即 为矿渣粉,通常作为废弃物处理^[13]。将此矿渣粉研磨成粒径为 74 μm(200 目)左右的粉末,作为 EPDM 的填充材料。

1.3 矿渣粉/EPDM 泡沫型复合材料的制备

将矿渣粉与 EPDM 按照不同比例在高混机中混合均匀后加入到密炼机中,依次添加适量的增塑剂、发泡剂、交联剂、润滑剂等助剂,熔融混炼 5 min 后取出,共混温度为 110 °C。再经开炼机混炼 10 min 后取出,开炼温度为 80 °C。放置 24 h 后就可以进行发泡。

将复合材料切割成颗粒状,在平板硫化机上进行模压发泡,模压时间为 14 min,温度为 160 °C。发泡完成后在 50 °C 下进行热平衡处理 2 h。

1.4 模拟废水的制备

取 10 mL 机油和 100 mL 自来水,混合均匀,静置 1 h 后待用。

1.5 吸油率的测定

将样品剪成小块,称量其质量 G_1 ,放入到待测含油废水中后,每隔 2 h 取出,在室温放置 1 min,经自然滴滤去未吸收的油品后,称其含油材料的质量 G_2 ,然后再浸入到油品中,如此连续数小时,达到饱和和吸附为止^[14]。

吸油率(W%)计算公式如下:

$$W\% = (G_2 - G_1) / G_1 \times 100\% \quad (1)$$

1.6 保油率的测定

将吸油达饱和的各类吸油材料在 3000 r/min 转速下离心 1 min 后称重,根据吸油材料离心前质量 M_1 及离心后质量 M_2 的质量差计算出保油率^[15]。保油率(R%)计算公式如下:

$$R\% = M_2 / M_1 \times 100\% \quad (2)$$

2 结果与讨论

2.1 废弃矿渣粉对材料吸油性能的影响

测试废弃矿渣粉对机油的吸油性能,发现其对机油没有吸附性。继而考察废弃矿渣粉的加入量与泡沫型复合材料吸油率的关系,如图 1 所示。在保持发泡剂 AC 含量不变时,当矿渣粉含量为

10 phr 时,复合材料对机油的吸油率达到最大。

2.2 发泡剂对材料吸油性能的影响

图 2 是 AC 添加量为 0~6 phr 时,泡沫型复合材料对机油的吸油率趋势图。由图 2 可知,在 AC 添加量为 0~4 phr 时,复合材料的吸油率呈快速上升趋势;在 AC 添加量为 4~6 phr 时,复合材料吸油率仍在上升,但上升趋势趋于平缓。

同时,泡沫型复合材料的吸油率比非泡沫型复合材料(AC 含量为 0)的吸油率有大幅度提高。

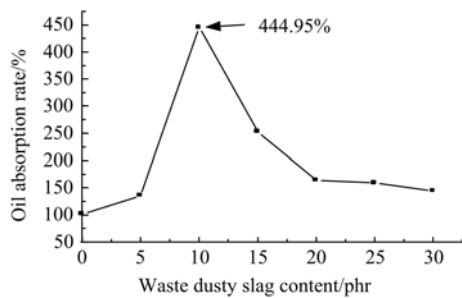


图 1 矿渣粉含量不同时复合材料对机油的吸油率

Fig. 1 Machine oil absorption rate of proposed composites under different waste dusty slag contents

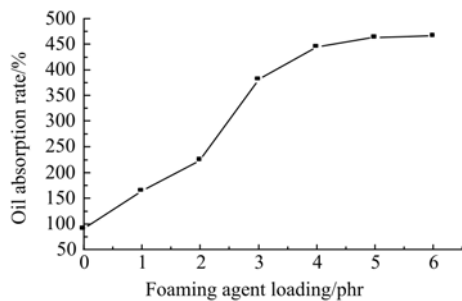


图 2 发泡剂含量不同时复合材料对机油的吸油率

Fig. 2 Machine oil absorption rate of proposed composites under different AC

2.3 材料的保油性能

吸油材料的另外一个很重要的指标是保油率,材料保油率的好坏决定了它的使用效率,同时对吸附后材料的运输有很大影响。

从图 3 看出,泡沫型复合材料在 AC 为 0~4 phr 时,其保油率都高达 90% 以上,此时,AC 添加量对保油率几乎没有影响。当 AC 为 4~6 phr 时,复合材料的保油率随着 AC 量的增加呈急剧下降趋势。

这是由于发泡剂加入到基体中,形成若干个泡孔核,在发泡过程中,发泡剂分解产生气体以泡孔核为中心形成泡孔。随着 AC 量的增加(AC=0~4 phr),基体内的泡孔核增加,单位面积内形

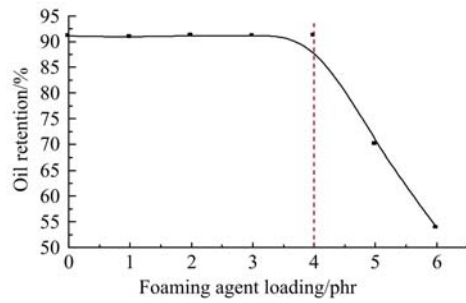
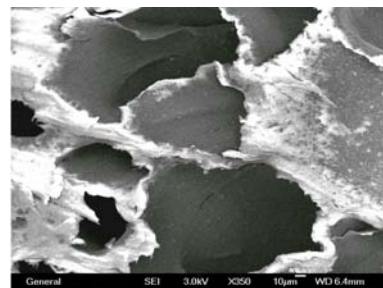


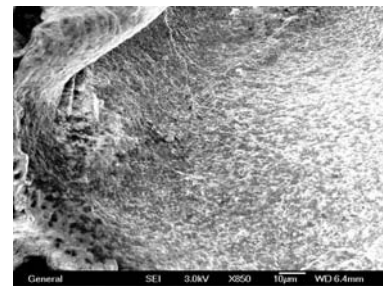
图 3 发泡剂含量不同时复合材料对机油的保油率

Fig. 3 Absorption rate of four kind of machine oils by proposed composites under different AC

成的泡孔数量增加,在泡孔壁有足够的强度维持泡孔直径时,能够形成稳固的封闭泡孔结构,如图 4(a)所示。由图 4(a)中看出,泡孔空间为不规则的多面体,以闭孔结构为主,泡孔均匀。同时,泡孔壁很平滑、致密,如图 4(b)所示。泡孔直径约为 50 μm。当 AC 量继续增加时(大于 4 phr),由



(a) AC ≤ 4 phr 时的泡孔截面



(b) 泡孔内壁微观图



(c) AC > 4 phr 时的泡孔截面

图 4 复合材料的电镜照片

Fig. 4 SEM photos of proposed composites

于发泡剂分解产生的气体在橡胶基体中的不断溶解和扩散,导致泡孔生长迅速,泡孔壁也迅速变薄。当泡孔壁强度不够,泡孔被破坏,易导致相邻气泡发生并泡现象,如图 4(c)所示。这种现象严重时,会造成大量气泡破裂、塌陷,样品表面呈开孔状态。所以保油率急速下降。保油率的大小主要取决于泡孔的类型(开孔或闭孔)。

综合考虑复合材料的吸油率与保油率,当废弃矿渣粉含量为 10 phr,发泡剂含量为 4 phr 时,是复合材料的最佳配比。此时,泡沫型复合材料的吸油率比非泡沫型复合材料的吸油率提高 389.82%。

2.4 材料的吸油速率

选择 AC=0 的非泡沫型复合材料及 AC=4 phr 时的泡沫型复合材料,测定其在含机油废水中的吸油速率,并与交联 EPDM 及 EPDM 纯样在含机油废水中的吸油速率进行比较。

由图 5 得到,同一时间内两种复合材料在含机油废水中的吸油率比 EPDM 和交联 EPDM 大很多。其中,泡沫型复合材料在 10~12 h 内达到饱和吸油量,非泡沫型复合材料在 20 h 左右达到饱和吸油量,交联 EPDM 需要 24 h 以上,而 EPDM 则需要 40 h 以上吸附才能达到饱和。可见,复合材料吸油速率要远远大于 EPDM 和交联 EPDM 的吸油速率。

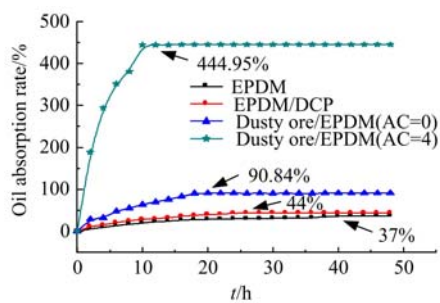


图 5 4 种材料(EPDM、交联后的 EPDM、矿渣粉/EPDM(AC=0)及矿渣粉/EPDM(AC=4))对机油的吸油速率

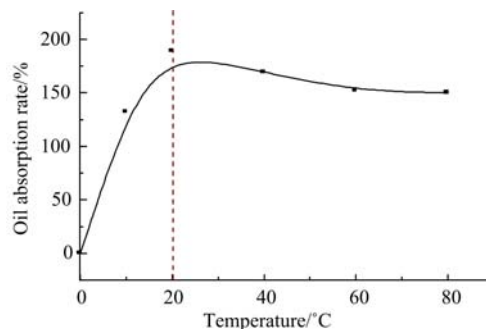
Fig. 5 Machine oil absorption rates of EPDM, EPDM/DCP, dusty ore/EPDM(AC=0), dusty ore/EPDM(AC=4)

交联 EPDM 的吸油率比 EPDM 的吸油率要高出 12.81% 左右;非泡沫型复合材料的吸油率比交联 EPDM 的吸油率提高了 101.46%;泡沫型复合材料比非泡沫型复合材料的吸油率提高 389.82%。

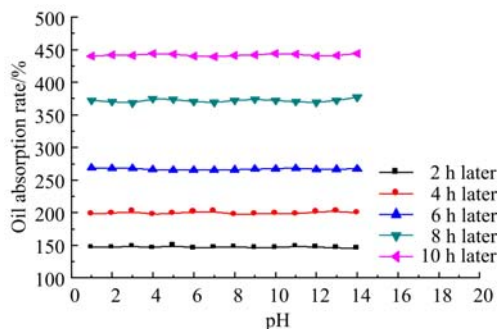
2.5 外界环境对材料吸油性能的影响

选择最佳配比的泡沫型复合材料,在不同温度下进行实验,4 h 后得到的结果如图 6(a)所示。

图 6(b)是在不同时间内,泡沫型复合材料在不同 pH 值下吸油率的变化曲线图。由图 6 可知:泡沫型复合材料在室温下的吸油率最高;外界环境的 pH 值对其吸油率影响很小,可以不予考虑。



(a) 不同温度时



(b) 不同 pH 值时

图 6 不同温度及 pH 值对材料吸油率的影响

Fig. 6 Machine oil absorption rates of proposed materials under different temperatures and pH values

2.6 吸油机理

2.6.1 EPDM 结构特征

EPDM 具有一定的吸油特性,这是因为 EPDM 主链为饱和烷烃结构,而油品为饱和烃,根据相似相容原理,EPDM 对油类分子具有一定的吸附作用。

2.6.2 交联剂的作用

在熔融共混过程中,交联剂分解产生的自由基 $RO\cdot$ 与 EPDM 发生交联作用,使 EPDM 高分子长链之间形成交联网状结构。DCP 的加入量决定了交联网络的密度。交联剂的适当加入可以提高材料的吸油率。

2.6.3 矿渣粉粉末的主要作用

复合材料交联点间的作用力大,油的小分子很难进入到交联后的复合材料中去,实验现象表明吸油速率很慢,且吸油量有限。矿渣粉粒子的

加入,一方面破坏掉了一部分高分子链段间的作用力,在复合材料的交联网络结构中形成了多个进入孔道。从而方便了油分子的进入,还增加了网络内部的容纳体积。

矿渣粉的加入会使发泡体系的黏度和硬度增加,阻碍发泡过程中泡孔的增长,同时也会使有机相和无机相的分散性变差。所以,矿渣粉的添加含量在适当时是可以对复合材料的吸油性起到明显改善作用的,但不含超过一定范围。

2.7 吸附过程

油品与材料接触后,油分子通过矿渣粉所形成的内部孔道进入到交联网络中,与高分子交联网络中的亲油链段发生作用,并被牢牢包裹在网孔内部。随着油分子的不断进入,高分子交联网络不断扩张,当这种扩张力和高分子交联网络的弹性收缩率达到平衡时,就达到了复合材料的饱和吸附量。

3 结束语

作者制备的复合材料从原料选择上力求达到对废弃物的有效利用,既环保同时又降低了成本;它是一种亲油疏水性材料,油水选择性很好,当水油共存时可以直接吸附污油而不受水的影响;它还具有吸油率大、比水的密度小,吸油前和吸油后都能浮在水面上、易于运输和储存、保油率高、制备工艺及后处理简单等优点。

参考文献:

- [1] Shan Guo-rong, Xu Ping-ying, Weng Zhi-xue, et al. Oil-absorption function of physical crosslinking in the high-oil-absorption resins[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2003, 89: 3945-3950.
- [2] Rajakovic V, Aleksic G, Radetic M, et al. Efficiency of oil removal from real wastewater with different sorbent materials[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 143: 494-499.
- [3] Cheryana M, Rajagopalan N. Membrane processing of oily streams; wastewater treatment and waste reduction[J]. Journal of Membrane Science, 1998, 151: 13-28.
- [4] Shimizu Toshiki, Koshiro Satoru, Yamada Yoshio, et al. Effect of cell structure on oil absorption of highly oil absorptive polyurethane foam for on-site use[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1998, 65 (1): 179-186.
- [5] Zhou Mei-hua, Cho Won-jei. High oil-adsorptive composites based on 4-tert-butylstyrene-EPDM-divinylbenzene graft polymer[J]. Polymer International, 2001, 50: 1139-1200.
- [6] Zhou Mei-hua, Ha Chang-Sik, Cho Won-Jei. Synthesis and properties of high oil-absorptive network polymer 4-tert-butylstyrene-SBR-divinylbenzene[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2001, 81: 1277-1285.
- [7] 陆晶晶, 周美华. 吸油材料的发展[J]. 东华大学学报, 2002, 28(1): 78-83.
Lu Jing-jing, Zhou Mei-hua. The development of oil-absorptive materials[J]. Journal of Donghua University, 2002, 28(1): 78-83.
- [8] Matta Ayman, Arndt K F. Swelling and network parameters of high oil-absorptive network based on 1-octene and isodecyl acrylate copolymers[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2005, 97: 80-91.
- [9] Li Pei-xun, Yu Bo, Wei Xiu-cheng. Synthesis and characterization of a high oil-absorbing magnetic composite material[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2004, 93: 894-900.
- [10] Harvey W W, Jr. Filler tolerance of dispersion resins; an analysis of oil absorption and particle size effects[J]. Journal of Vinyl Technology, 2004, 14 (3): 145-156.
- [11] Sudesh Kumar, Loo Ching-yee, Goh Lay-koon, et al. The oil-absorbing property of polyhydroxyalkanoate films and its practical application; a refreshing new outlook for an old degrading material[J]. Macromol Biosci, 2007, 7: 1199-1205.
- [12] Bayat Ahmad, Aghamin Seyed Foad, Moheb Ahmad, et al. Oil spill cleanup from sea water by sorbent materials [J]. Chem Eng Technol, 2005, 28(12): 1525-1528.
- [13] 刘占芳. 难处理金矿中多金属元素的分离[D]. 长春: 吉林大学化学学院, 2005.
Liu Zhan-fang. The separation of different metal in unwieldiness gold mine[D]. Changchun: Jilin University, College of Chemistry, 2005.
- [14] Shan Guo-rong, Xu Ping-ying, Weng Zhi-xue, et al. Synthesis and properties of oil absorption resins filled with polybutadiene[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2003, 89: 3309-3314.
- [15] 林少琴. 壳聚糖-硬脂酸离子复合物吸油材料的制备和性能[J]. 石油化工, 2005, 34(12): 1183-1185.
Lin Shao-qin. Preparation and oil absorption capacity of chitosan-stearate ionic compound[J]. Petrochemical Technology, 2005, 34(12): 1183-1185.