

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2015.02.009

回收塑料/稻壳粉末木塑复合材料的制备及性能研究^{*}

王春红,任子龙,刘胜凯,徐贵海,王瑞

(天津工业大学纺织学院,天津 300387)

摘要:以稻壳粉和非医疗废弃物作为原料,采用挤出-注塑工艺制备回收塑料/稻壳粉末木塑复合材料,研究了稻壳粉的粒径、含量以及玻璃纤维对复合材料力学性能的影响,用扫描电子显微镜对复合材料的断面进行了观察。结果表明,回收塑料/稻壳粉末木塑复合材料的力学性能随稻壳粉粒径的增加先上升后下降,随稻壳粉含量的增加而提高。当稻壳粉质量分数为50%,粒径为425 μm 时,回收塑料/稻壳粉末木塑复合材料综合力学性能最好。当用偶联剂处理稻壳粉和玻璃纤维后,相对于纯回收塑料,复合材料的拉伸强度提高了82.01%,拉伸弹性模量提高了414.66%,弯曲强度提高了152.62%,弯曲弹性模量提高了436.99%。

关键词:稻壳粉;非医疗回收塑料;木塑复合材料;玻璃纤维;力学性能

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2015)02-0039-05

Study on the Preparation and Properties of Recycled Plastic/Rice Husk Powder Composites

Wang Chunhong, Ren Zilong, Liu Shengkai, Xu Guihai, Wang Rui

(School of Textile, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387, China)

Abstract: Recycled plastic / recycled plastic rice husk powder composites were made by extrusion and injection molding process with rice husk powder and nonmedical recycled plastic. The influence of size, content of rice husk powder and surface treatment on the mechanical properties of the composite were investigated. The morphology of the composite was observed by SEM. The results show that the mechanical properties of the recycled plastic / rice husk powder composites first increase and then decrease with increase of the size of rice husk powder, and increase with increase of the content of rice husk powder. Mechanical properties of the composites are best when the content of the rice husk powder with 425 μm is 50%. Compared with recycled plastic, tensile strength, tensile modulus, flexural strength and flexural modulus of the composites reinforced by glass fibre increased by 82.01%, 414.66%, 152.62%, 436.99%.

Keywords: rice husk powder ; nonmedical recycled plastic ; wood plastic composite ; glass fiber ; mechanical property

近年来,由于生活、农业、工业废物日益增加,随着居民环保意识的增强,难降解、高污染的材料正逐步被淘汰。木塑复合材料作为一种具有发展潜力的新型材料,以其原料来源广、价格低廉、性能优异、绿色环保等优势被广泛应用于家具、建筑、工业、车辆船舶、包装运输、体育器材等行业^[1]。

我国是水稻种植大国,稻壳粉、稻秸秆等副产品每年产量很大,除利用其造纸或作为牲畜饲料外,大多数是采用掩埋、焚烧等方法处理,这种处理方法不仅浪费资源,而且还会污染环境。非医疗回收塑料是指医疗机构在医疗护理活动中产生的不具有感染性、毒性以及其它危害性的可回收的废塑料。各种仪器、药品等的外包装及使用后的各种输液瓶(输液软袋)等未被病人的血液、体液、排泄物污染的物品,均属于非医疗废物。据报道焚烧的医疗废物中非感染性医疗废物占的比例平均为37.8%,因此

增加了医疗废物的处理费用,污染了环境^[2-4]。目前,以农业废弃物(稻壳、秸秆等)和回收塑料为原料的木塑复合材料的开发和工业化利用,为丰富的农业、工业、生活废弃资源开辟了一个崭新的应用领域,减少了农业资源的浪费,实现了资源的循环利用,有助于减轻废弃物不合理应用对环境带来的影响。

笔者从环境保护和资源开发利用出发,采用稻壳粉和非医疗回收塑料作为原料,通过挤出-注塑成型方法制备了回收塑料/稻壳粉末木塑复合材料,探讨了稻壳粉的粒径和含量对木塑复合材料力学性能的影响,同时采用玻璃纤维进行增韧改性,使其具

^{*} 国家自然科学基金资助项目(51303131)

联系人:王春红,博士,副教授,硕士生导师,主要研究秸塑复合材料,绿色环保功能型纤维、纺织品及纺织复合材料

收稿日期:2014-11-25

有良好的力学性能,满足建筑板材、室内装饰、汽车内饰等工程塑料领域的广泛要求。

1 实验部分

1.1 主要原材料

稻壳粉: 150~850 μm , 天津市武清区玉宝稻壳粉厂;

非医疗回收塑料: 成分为聚丙烯(PP), 天津市环泽塑皿有限公司;

硅烷偶联剂: KH-550, 南京翔飞硅烷偶联剂合成厂;

玻璃纤维: 长度为 6 mm, 泰安市白峪玻璃纤维制品厂。

1.2 主要仪器及设备

双螺杆挤出机: TE36 型, 南京希杰橡塑机械设备有限公司;

注塑机: MJ35 型, 震雄机械(宁波)有限公司;

万能强力机: INSTRON3369 型, 美国英斯特朗公司;

扫描电子显微镜(SEM): TM-1000 型, 日本日立公司;

电热鼓风干燥箱: DHG-9070A 型, 上海恒一科学仪器有限公司;

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪: Nicolet iS50 型, 美国 Thermo Scientific 公司。

1.3 试样制备

(1) 偶联剂处理。

处理条件为 KH-550 水溶液浓度为 3%, 稻壳粉(或玻璃纤维)与偶联剂溶液质量比 1:20, 处理温度为常温, 时间为 2 h, 处理后将稻壳粉(或玻璃纤维)取出并在 80℃ 的电热鼓风干燥箱中烘干待用。

(2) 回收塑料/稻壳粉复合材料的制备。

稻壳粉使用前在 100℃ 烘箱中干燥 12 h 以上除去表面吸附的水分, 使其水分质量分数低于 1%。稻壳粉的质量分数为 0%~60%, 粒径分别为 150, 180, 250, 425, 850 μm 。称取适量处理好的稻壳粉、玻璃纤维、非医疗回收塑料, 混合均匀后放入双螺杆混炼挤出机组中混合造粒, 然后将粒子烘干, 放于注塑机中注射成型。挤出温度为 185℃, 挤出机螺杆转速为 100 r/min, 注塑温度为 200℃, 注塑压力为 65 MPa。

1.4 测试方法

弯曲性能按 ASTM 790-2003 测试, 跨距为 64 mm, 实验速度为 2 mm/min;

拉伸性能按 ASTM D3039/D3039M-2000 测试, 试样隔距为 80 mm; 实验速度为 2 mm/min;

采用 FTIR 仪对回收塑料的分子结构进行分析, 判断回收塑料的具体成分;

用 SEM 对试样进行微观结构观察并拍照。

2 结果与讨论

2.1 回收塑料性能分析

非医疗回收塑料的 FTIR 图如图 1 所示。PP 按聚合方法分为均聚 PP 与共聚 PP, 均聚 PP 和共聚 PP 的 FTIR 谱图最主要的区别表现在 740~700 cm^{-1} 区间。共聚 PP 在上述区间出现了吸收峰, 而均聚 PP 在该区间没有吸收峰^[5]。从图 1 可以看出, 非医疗回收塑料的 FTIR 谱图在 740~700 cm^{-1} 区间没有出现吸收峰, 非医疗回收塑料的具体成分为均聚 PP。

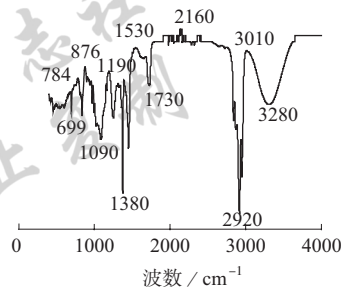


图1 回收塑料的 FTIR 谱图

均聚 PP 的结晶度较低, 一般为 45%~50%。较低的结晶度导致均聚 PP 具有力学性能低, 刚性差、韧性差、尺寸稳定性差和易老化的缺点, 表面硬度、耐热性等性能均低于共聚 PP。图 2 显示回收塑料的力学性能。

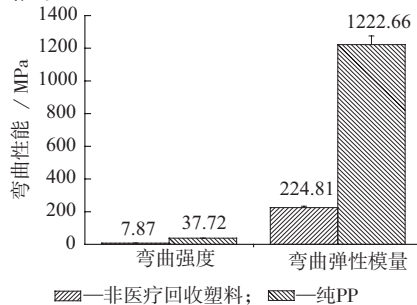


图2 回收塑料性能分析

由图 2 可看出, 非医疗回收塑料的弯曲强度为 7.8 MPa, 弯曲弹性模量为 224.81 MPa, 力学性能远远低于纯 PP。

2.2 稻壳粉粒径对复合材料性能的影响

不同粒径稻壳粉对复合材料力学性能的影响如图 3 所示(稻壳粉质量分数为 20%)。从图 3 可以看出, 随稻壳粉粒径的增加, 复合材料的拉伸及弯

曲性能均呈现先上升后下降的趋势,以稻壳粉粒径为 425 μm 的回收塑料/稻壳粉末复合材料的性能较佳。稻壳粉在基体中的分散性和稻壳粉与基体之间的界面结合是影响木塑复合材料力学性能的主要因素。当稻壳粉粒径过小时,由于稻壳粉的团聚现象加剧,分散性也变差,稻壳粉和塑料之间的界面结合变弱,破坏了塑料基体的整体性和连续性,因此复合材料的力学性能较低。随着稻壳粉粒径的增加,稻壳粉分散逐渐均匀,使稻壳粉与基体的结合力增大,从而提高了力学性能。稻壳粉粒径太大容易在复合材料界面形成空洞缺陷,造成应力集中,从而使复合材料的力学性能降低^[6]。

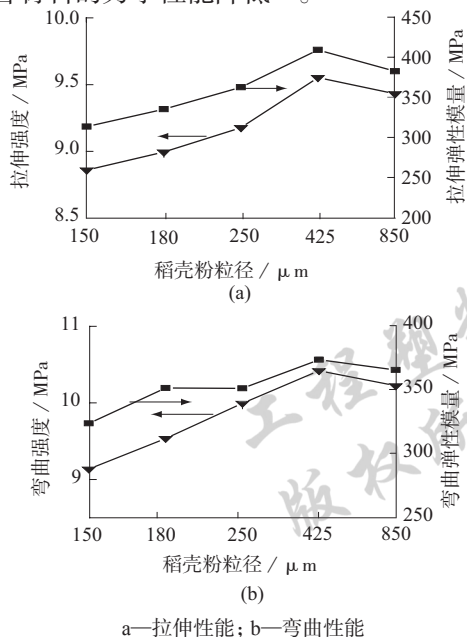


图3 稻壳粉粒径对回收塑料/稻壳粉复合材料力学性能的影响

2.3 稻壳粉含量对复合材料力学性能的影响

稻壳粉的质量分数对回收塑料/稻壳粉末复合材料力学性能的影响(稻壳粉粒径为 425 μm)如图4所示。从图4可以看出,回收塑料/稻壳粉末复合材料力学性能基本上随稻壳粉质量分数增加呈上升趋势。在稻壳粉质量分数为 60% 时复合材料力学性能较好,但当稻壳粉质量分数大于 50% 时,挤出的粒子表面粗糙,不易成型。综合复合材料的力学性能和成型情况,稻壳粉的最佳质量分数为 50%。

稻壳粉质量分数较少时,稻壳粉对复合材料起到了增强的作用,同时塑料浸入稻壳粉及其微纤表面空隙将其包裹,成为稻壳粉及其微纤之间的粘合剂,此时稻壳粉之间有互相接触、交叉、缠结。当复合材料受到外力作用时,木塑结合界面可将应力从

塑料基体传递到木纤维上,达到体系中能量相互传递的作用,对体系起到了增强的作用,其力学性能相应提高。当稻壳粉质量分数超过 50% 时,其纤维素中羟基形成分子内氢键导致稻壳粉有聚集现象。稻壳粉被基体完全包覆的程度小,破坏了塑料基体的整体性和连续性,使基体粘结性能变差,导致在熔融温度下木塑材料出现熔体流动性差、制品表面粗糙等缺陷^[7]。

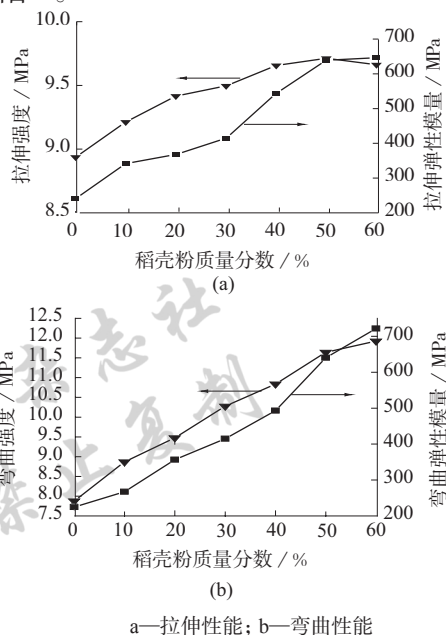


图4 稻壳粉含量对回收塑料/稻壳粉复合材料力学性能的影响

2.4 玻璃纤维增强复合材料的力学性能

偶联剂处理的玻璃纤维对复合材料力学性能的影响(稻壳粉质量分数为 50%,粒径为 425 μm ,玻璃纤维质量分数为 20%)如图5所示。

从图5可以看出,采用偶联剂处理的玻璃纤维增强复合材料后,相比于非医疗回收塑料,复合材料的拉伸强度提高了 82.01%,拉伸弹性模量提高了 414.66%,弯曲强度提高了 152.62%,弯曲弹性模量提高了 436.99%,分别为 16.27, 1241.14, 19.91, 1207.21 MPa。

在玻璃纤维增强木塑复合材料中,稻壳粉、玻璃纤维以及非医疗回收塑料经过高速混合后形成了一种立体的三维网络结构,这种稳定的三维网络结构导致了玻璃纤维增强木塑复合材料的力学性能得以显著提高。在高速混合过程中,玻璃纤维束会分散成若干的玻璃单纤维。而玻璃单纤维与稻壳粉颗粒之间的摩擦作用,会导致稻壳粉分散产生大量的木纤维微丝,这些微丝与玻璃纤维棒相互缠结在一起,形成了一种中空的三维结构,稻壳粉与非医疗回

收塑料分子可以填充在其中的空隙中,从而改善复合材料的力学性能^[8]。

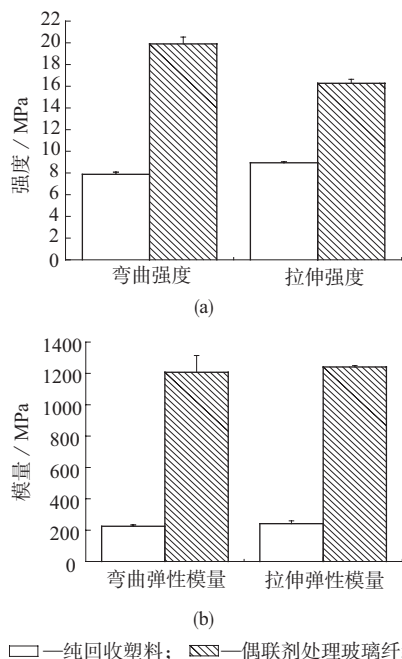
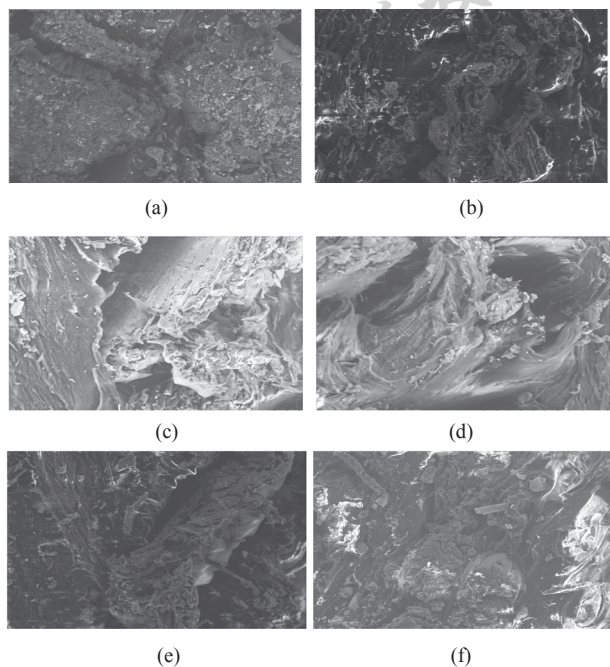


图5 玻璃纤维增强回收塑料/稻壳粉复合材料的力学性能

2.5 复合材料微相结构分析

图6是不同稻壳粉粒径、不同质量分数的回收塑料/稻壳粉木塑复合材料以及玻璃纤维增强回收塑料/稻壳粉木塑复合材料微观结构的SEM照片。



a—150 μm (50%); b—425 μm (50%); c—850 μm (50%); d—425 μm (10%); e—425 μm (30%); f—玻璃纤维增强

图6 不同回收塑料/稻壳粉复合材料的SEM照片

由图6a,图6b,图6c可以看出,850 μm 稻壳

粉粒径大,相应复合材料表面粗糙,界面之间有空洞,150 μm 稻壳粉有团聚现象,稻壳粉团之间有空洞夹杂其中,425 μm 稻壳粉粒径大小合适,与塑料基体之间结合界面均匀连续,显示出良好的界面结合。

由图6d,图6e,图6f可以看出当稻壳粉质量分数较少时,稻壳粉和塑料基体之间结合差,回收塑料/稻壳粉复合材料中有明显缝隙,当稻壳粉质量分数为50%时,稻壳粉与塑料基体混合均匀且能够形成较好连续相。由图7f可看出玻璃纤维的拔出是其主要破坏形式,还有玻璃纤维断裂、界面脱粘等。

3 结论

(1) 随稻壳粉粒径的增加,复合材料的力学性能均呈现先上升后下降的趋势,以稻壳粉粒径为425 μm 的回收塑料/稻壳粉木塑复合材料的综合力学性能最佳。

(2) 回收塑料/稻壳粉木塑复合材料力学性能基本上随稻壳粉质量分数的增加呈上升趋势,综合复合材料的力学性能和成型情况,稻壳粉的最佳质量分数为50%。

(3) 玻璃纤维可以有效地提高复合材料的力学性能,玻璃纤维的拔出是其主要破坏形式,此外还有玻璃纤维断裂、界面脱粘等。

参考文献

- [1] 于旻,何春霞. 国内外木塑复合材料研究进展[J]. 工程塑料应用, 2011, 39(8):92-95.
Yu Min, He Chunxia. Domestic and foreign research progress of wood-plastic composite[J]. Engineering Plastics Application, 2011, 39(8):92-95.
- [2] Levendis Y A. PAH and soot emissions from burning components of medical waste: Examination / surgical gloves and cotton pads[J]. Chemosphere, 2001, 42 (5-7):775-783.
- [3] Tudor T L, Noonan C L, Jenkin L E T. Healthcare waste management: A case study from the national health service in cornwall, united kingdom[J]. Waste Management, 2005, 25(6):606-615.
- [4] Da Silva C E. Medical wastes management in the south of Brazil[J]. Waste Management, 2005, 25(6):600-605.
- [5] 陈冬梅. 共聚聚丙烯的IR表征[J]. 齐鲁石油化工, 2001, 29(3):262-264.
Chen Dongmei. Characterization of copolypropylene by IR[J]. Qilu Petrochemical Technology, 2001, 29(3):262-264.
- [6] Dikobe D G, Luyt A S. Effect of filler content and size on the

properties of ethylene vinyl acetate copolymer-wood fiber composites[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 103(6):3 645-3 654.

- [7] 张明明, 储富祥, 王春鹏. 偶联处理对聚乳酸/木粉复合材料性能的影响[J]. 工程塑料应用, 2012, 40(11):4-7.
Zhang Mingming, Chu Fuxiang, Wang Chunpeng. Effect of

coupling agent on properties of poly(lactic acid)/wood flour composites[J]. Engineering Plastics Application, 2012, 40(11):4-7.

- [8] Balasuriya P W, Ye L, Mai Y W. Mechanical properties of wood flake-polyethylene composites. Part I: Effects of processing methods and matrix melt flow behaviour[J]. Composites Part A—Applied Science and Manufacturing, 2001, 32(5):619-629.

齐鲁石化塑料厂年产超 90 万 t 刷新历史纪录

2014 年, 齐鲁石化塑料厂高压聚乙烯、苯乙烯、高密度聚乙烯、2 号高密度聚乙烯、线性聚乙烯、聚丙烯等 6 套生产装置累计完成产量 919 218 t, 与年计划相比, 超产 62 219 t, 创出建厂以来的最高产量。

2014 年该厂以“高产稳产、经济低耗”为生产导向, 狠抓装置的高负荷稳定运行, 对关键装置以及影响生产的关键系统开展了生产技术攻关, 提高了装置稳定运行水平, 如高密度聚乙烯 A/B 聚合线连续运行均创出历史最好水平, 分别达到 401 天、323 天, 比历史最高纪录超出 73 天和 114 天。2014 年下半年苯乙烯装置催化剂进入运行周期末期, 装置稳定生产的控制难度增加, 对此, 操作人员精细操作调整反应温度、压力、水比等生产参数, 使装置在“苛刻”环境条件下保持了高负荷稳定运行, 为多产多创效、完成全年产量目标奠定了基础。

(慧聪塑料网)

移动互联网推动塑料袋行业产业规模扩大

据统计数据显示, 我国塑料袋生产企业有 6 万多家, 但上规模的企业只有 1 500 多家, 获得 QS 认证的塑料袋企业只有 500 余家。虽然我国塑料袋行业发展速度快, 但整体规模不大、产品功能单一。

随着科技的不断发展, 资源、能源日趋紧张, 环境问题将更为突出。目前塑料软包装材料虽然获得飞速发展, 但同样经受着严峻的挑战, 未来塑料袋产品除了满足不同产品包装质量和效率等日益提高的技术要求外, 还要求其必须以节省资源、节省能源为技术开发的出发点, 实现塑料袋行业高性能、多功能、环保及拓宽应用领域的发展。因此, 扩大我国塑料袋行业产业规模、提升行业整体标准, 成为我国塑料袋行业目前最主要的任务。在移动互联网迅猛发展的背景下, 塑料袋行业的许多企业抓住这次难得的发展机遇, 为实现企业产业规模的提升, 纷纷在移动互联网构筑了完善的营销、销售体系, 其目的就是为了充分利用移动互联网的优势, 提升企业的整体水平。

移动互联网作为一种新型的商业模式, 它不仅能够实现塑料袋行业整体经济利润的提升, 更重要的是有助于促进塑料袋行业在管理、经营、营销、销售等多个环节信息化水平的提高, 从而促进塑料袋行业整体实力的增强。在移动互联网领域, 塑料袋企业要想获得长足发展, 就必须满足各类消费群体的个性化、多样化产品需求, 从而拓宽企业应用领域的发展。

行业专家陈勋才认为, 塑料袋行业融合移动互联网发

展, 是塑料袋行业从传统线下市场到新兴移动互联网市场的转变, 这种转变为塑料袋行业开辟了全新的销售渠道和销售市场, 对提升塑料袋行业的整体经济效益、扩大产业规模以及推动塑料袋行业信息化水平的提高都有着重要的意义。

在移动互联网迅猛发展的今天, 传统实体产业与移动互联网的融合纵深程度越来越大, 塑料袋行业同移动互联网融合发展, 既是行业自身提升经济效益的内在需求, 同时也是行业未来发展的必然趋势。

(和讯网)

新环保塑料可塑成任何形状

由美国宾夕法尼亚州立大学工程学与力学教授迈利克·德米雷尔领导的研究小组, 通过复制在鱿鱼触须吸盘中提取的蛋白质复合体“鱿鱼环牙”, 制造出一种新型环保塑料——热塑性塑料。

该研究小组制造的这种环保材料具有卓越的力学性能, 为包括药物给送、材料涂层、组织工程和湿性粘合剂在内的广泛应用提供了独特的机遇。这项研究成果发表在 2014 年 12 月 17 日出版的美国《先进功能材料》杂志上。

以前研究的材料不能被轻易改造成不同的形状, 这就限制了它们在实际生活中的应用。而“鱿鱼环牙”是一种结构蛋白质, 类似于半晶体结构的蚕丝, 利用已有百年历史的聚合物加工技术和最近的 3D 打印技术, 可以将其塑造成任何几何形状。即使捕获世界上所有的鱿鱼, 从鱿鱼触须吸盘中提取的“鱿鱼环牙”数量也非常有限。为制造更多这种物质, 该研究小组采用了常见的细菌发酵技术。

首先, 研究人员从鱿鱼体内提取基因, 然后将其植入大肠杆菌。这个过程与酿酒类似, 不同的是发酵产生的不是酒精, 而是合成的“鱿鱼环牙”。

研究小组目前每天可以生产 30~40 g “鱿鱼环牙”。他们还进行了一些旨在降低生产成本的技术改进。现在“鱿鱼环牙”的成本已由 50 美元/g 降至 100 美元/kg。他们打算用藻类代替细菌, 以进一步降低成本。

这种新型环保塑料——热塑性塑料比传统塑料有几大优势。首先, 它比碳基材料轻, 而且所具备的多功能性可以将其生产成光纤和薄膜。其次, 由于它是蛋白质, 因此可以生物降解和调整。人们可以在生产开始时修改基因特性, 以使生产出来的材料满足人们不同的需求。最后, 与传统塑料相比, 这种热塑性塑料的生产过程消耗的能源较少, 更加环保。传统塑料是由原油等化石燃料或合成原油经过高温精炼制成, 而“鱿鱼环牙”热塑性塑料可以在室温下生产。

(色母粒网)