

PP / 生物质灰复合材料的制备与力学性能研究

陈华堂 刘琼琼 徐冬梅

胡 锋

(徐州工业职业技术学院材料系, 徐州 221140) (宿迁凯迪绿色能源开发有限公司, 宿迁 223800)

摘要 采用熔融共混工艺制备了聚丙烯(PP) / 生物质灰复合材料, 考察了生物质灰用量、偶联剂处理和马来酸酐接枝 PP 增容剂(PP-g-MAH) 对复合材料力学性能的影响。研究发现, 生物质灰用量为 20 份时, 复合材料的拉伸强度和冲击强度较纯 PP 的性能有所提高; 偶联剂 KH550 用量为生物质灰用量的 1% 时效果较好; PP-g-MAH 增容剂对复合材料的增容效果明显, 使材料的力学性能提高。

关键词 聚丙烯 生物质灰 力学性能 偶联剂 增容剂

能源危机的日益加剧及能源需求的不断增长促使人们不断寻求新的能源, 其中生物质发电以其具有的能量效益、环境效益和社会效益引起了人们的广泛关注, 全球生物质发电装机容量逐年上升。我国作为农业大国, 具有丰富的生物质资源, 生物质发电有着广阔的前景,《可再生能源中长期发展规划》中称, 到 2020 年, 全国生物质发电总装机容量达到 3000 万千瓦^[1]。

生物质发电的副产物——生物质灰的主要成分是 SiO₂, 其次是 Na₂O, 还含有少量的 CaO、MgO、Al₂O₃、Fe₂O₃、TiO₂ 等无机物质^[2]。对生物质灰的利用主要是作为肥料还田, 不能充分发挥其经济价值。目前, 有关稻壳灰(一种生物质灰) 的应用研究较多^[3-7]。笔者将用稻壳、稻草、花生壳和树皮等生物质发电后的生物质灰加入到聚丙烯(PP) 基体中, 制成 PP/生物质灰复合材料, 同时考察马来酸酐接枝 PP(PP-g-MAH) 增容剂和偶联剂对其性能的影响, 为生物质灰在聚合物中的应用进行初步探索。

1 实验部分

1.1 原材料

PP: T30S, 熔体流动速率为 2.64 g/(10 min) (2.16 kg, 210℃), 中国石油大庆炼化公司;
生物质灰: 江苏凯迪新能源有限公司发电厂;
硅烷偶联剂 KH550: 南京联硅化工有限公司;
PP-g-MAH: 采用过氧化二异丙苯作为引发剂在挤出机中进行熔融接枝, MAH 接枝率为 1%, 自制。

1.2 仪器、设备

双螺杆挤出机: LSHJ 型, 上海科创橡塑机械设备有限公司;
注塑机: XS-ZY-130 型, 常州华丰机械有限公司;
电子拉力机: AI-7000LA 型, 高铁检测仪器有

限公司;
数显冲击试验机: GT-704J-MDL 型, 高铁检测仪器有限公司。

1.2 试样制备

(1) 生物质灰的处理
将生物质灰过筛(75 μm) 置于 110℃ 烘箱中干燥 12 h 以上, 以除去吸附的水分。将偶联剂 KH550 直接加入生物质中, 混合均匀。

(2) PP/生物质灰复合材料的制备
表 1 列出 PP/生物质灰复合材料的配方。按表 1 配方将 PP、生物质灰及增容剂 PP-g-MAH 通过双螺杆挤出机挤出造粒制成 PP/生物质灰复合材料粒料, 挤出级各段温度分别为 45、175、180、190、190、200、210℃, 主机转速 50 r/min。粒料烘干后用注塑机注塑成标准试样, 注塑机各段温度分别设定为 180、200、210、210℃。

表 1 PP/生物质灰复合材料的配方				
试样编号	PP 用量 / 份 ¹⁾	生物质灰 用量 / 份	KH550 用 量 / % ²⁾	PP-g-MAH 用量 / % ³⁾
PP0	100			
PP10	100	10		
PP20	100	20		
PP30	100	30		
PP20 KH1	100	20	1	
PP20 KH2	100	20	2	
PP20 KH4	100	20	4	
PP20M2	100	20		2
PP20M4	100	20		4
PP20M6	100	20		6

注: 1) 为质量份, 下同; 2) 指 KH550 占生物质灰用量的百分比; 3) 指 PP-g-MAH 占生物质灰用量的百分比。

1.4 性能测试

拉伸性能按 GB/T 1043-2008 测试, 采用双铲

型试样,拉伸速度为 50 mm/min;

冲击性能按 GB/T 1843 - 1996 测试,采用 I 型缺口试样。

2 结果与讨论

2.1 生物质灰用量对复合材料力学性能的影响

表 2 列出生物质灰用量对复合材料力学性能的影响。由表 2 可以看出,随着生物质灰用量的增加,复合材料的拉伸强度、冲击强度均呈现先增大后降低的趋势,这可能是由于生物质灰含量过高时,其在基体中的分散均匀性变差,形成的粒子团聚体影响了基体的连续性并造成应力集中^[6]。而断裂伸长率则随着生物质灰用量的增加而降低。当生物质灰用量为 20 份时,材料的拉伸强度、冲击强度均达到最大,分别为 36.3 MPa、11.8 kJ/m²。

表 2 生物质灰用量对复合材料力学性能的影响

试样编号	拉伸强度 /MPa	断裂伸长率 /%	冲击强度 /kJ · m ⁻²
PP0	33.3	52	9.4
PP10	35.6	44	10.2
PP20	36.3	32	11.8
PP30	29.6	28	10.3

2.2 偶联剂用量对复合材料力学性能的影响

由于 PP 与生物质灰无论是分子结构还是物理形态都有很大差异,所以采用生物质灰填充 PP 时,两者之间缺乏亲和性,仅处于物理混合的状态,且随着生物质灰用量的增加,材料的力学性能明显下降。偶联剂能使填料与有机高分子之间产生具有特殊功能的分子桥,可改变填料的表面状态和性能,使 PP 与生物质灰之间形成化学键合,从而改善材料的力学性能^[9]。表 3 列出 KH550 用量对复合材料力学性能的影响。

表 3 偶联剂用量对复合材料力学性能的影响

试样编号	拉伸强度 /MPa	断裂伸长率 /%	冲击强度 /kJ · m ⁻²
PP0	33.2	52	9.3
PP20	36.3	32	11.8
PP20KH1	38.9	28	12.9
PP20KH2	37.1	24	11.7
PP20KH4	36.1	26	11.8

由表 3 可以看出,当偶联剂用量为 1% 时,复合材料的拉伸强度和冲击强度由未处理时的 36.3 MPa、11.8 kJ/m² 增至 38.9 MPa、12.9 kJ/m²,而断裂伸长率为 28%,与未处理时相比稍有下降。继续增加偶联剂用量,材料的力学性能反而下降,因此偶联剂的最佳用量为 1%。这可能是由于当生物质灰表面的反应中心被偶联剂完全占据后,若再增加偶联

剂的用量,增加的偶联剂并不是与生物质灰发生反应,而是与占据生物质灰表面的偶联剂活性基团以分子间的范德华力相结合,结果导致生物质灰表面的活性基团减少,两者之间的结合力减弱,因而复合材料的力学性能下降。

2.3 PP-g-MAH 用量对复合材料力学性能的影响

表 4 列出 PP-g-MAH 用量对复合材料力学性能的影响。由表 4 可以发现,增容剂提高了复合材料的拉伸强度、冲击强度、断裂伸长率,且在所研究的范围内,PP-g-MAH 的用量越大,复合材料的力学性能越好。PP-g-MAH 能在生物质灰与 PP 基体间起架桥作用,可以改善它们两者间的相容性,有利于力的传递,从而改善力学性能。

表 4 PP-g-MAH 用量对复合材料力学性能的影响

试样编号	拉伸强度 /MPa	断裂伸长率 /%	冲击强度 /kJ · m ⁻²
PP0	33.2	52	9.3
PP20	36.3	32	11.8
PP20M2	41.8	33	14.5
PP20M4	43.8	43	15.6
PP20M6	46.4	42	16.0

3 结论

(1) PP/生物质灰复合材料的拉伸强度和冲击强度随生物质灰用量的增加而先增大后降低,当生物质灰用量为 20 份时,复合材料的力学性能较好。

(2) 适量的 KH550 能够改善 PP/生物质灰复合材料的力学性能,其用量以生物质灰用量的 1% 为宜。

(3) PP-g-MAH 对 PP/生物质灰复合材料具有良好的增容作用,可改善复合材料的力学性能。

参考文献

[1] 韩璐.我国生物质发电的技术进展、问题和前景[EB/OL]. (2009-02-02) <http://www.biotechworld.cn/news/display/article/14584>.

[2] 米铁,陈汉平,吴正舜,等.生物质灰化学特性的研究[J].太阳能学报,2004,25(2):236-240.

[3] 黄宝祥.稻壳利用现状综述[J].现代农业科技,2007(6):113-114.

[4] Chaudhary D S, Jollands M C, Cser F. Recycling rice hull ash: A filler material for polymeric composites[J]. Advances in Polymer Technology, 2004, 23(2): 147-155.

[5] 刘琼琼,丛后罗,柳峰,等.稻壳灰在橡胶工业中的应用[J].橡胶工业,2008,55(7):444-447.

[6] Fuad M Y A, Ismail Z, Ishak Z A M, et al. Application of rice husk ash as fillers in polypropylene: Affect of titanate, zirconate and silane coupling agents[J]. European Polymer Journal, 1995, 31(9): 885-893.

[7] Khalil R, Chryss A G, Jollands M, et al. Effect of coupling agents
on the crystallinity and viscoelastic properties of composites of rice
hull ash-filled polypropylene [J] . Journal of Materials Science,
2007, 42(24) : 10 219 - 10 227.

PREPARATION AND MECHANICAL PROPERTIES OF PP/BIOMASS ASH COMPOSITES

Chen Huatang, Liu Qiongqiong, Xu Dongmei

(Department of Mat. & Eng. , Xuzhou College of Industrial Technology, Xuzhou 221140, China)

Hu Feng

(Suqian Kaidi Green Energy Development Co. Ltd., Suqian 223800, China)

ABSTRACT PP/biomass ash composites are prepared by conventional melt blending. The effects of biomass ash loading, the addition of silane coupling agent and PP-g-MAH compatibilizer on the mechanical properties are investigated. The results show that better mechanical properties (higher tensile strength, higher impact strength) can be achieved as the loading of biomass ash is 20 phr; the addition of 1% silane coupling agent KH550 in biomass ash make the composites have good mechanical properties; the compatibilizer PP-g-MAH can improve mechanical properties of composites as the content increases.

KEYWORDS PP, biomass ash, mechanical property, coupling agent, compatibilizer

上海石化研制出耐热生物塑料

上海石化日前研制出一种新型生物塑料。这种塑料的耐热性大大提高,热变形温度超过 100℃,可广泛用于一次性餐饮用具、一次性医疗用品等一次性器具,电子器件等产品的包装,以及农用薄膜、农药及化肥缓释材料等农用领域。

据了解,该生物塑料采用了中国石化独创的生产工艺和催化剂。

(中化网)

首个百万吨 PVC 综合利用项目投产

近日,陕煤化集团所属的北元化工集团公司 100 万吨/年 PVC 循环综合利用项目建成投运,标志着全国首个百万吨 PVC 循环综合利用项目一期工程全部建成投产。

依托榆林地区丰富的原盐和电石资源优势,北元化工于 2008 年开工建设 100 万吨/年 PVC 循环综合利用项目。项目总投资 80 亿元,主要建设装置包括:100 万吨/年 PVC、80 万吨/年离子膜烧碱、4 ×60 MW 发电机组、240 万吨/年工业废渣水泥。整个项目分两期建成。在项目建设期间,北元化工全体员工和广大建设者在短短的两年时间顺利完成了第一期建设任务,生产出合格的 PVC,至此,一期 50 万吨/年 PVC 及其配套的热电水泥装置已全部建成投产,从而使北元化工成为全国规模最大的 PVC 生产企业。这个项目的建成投产,不仅改变了陕北盐资源与煤资源的简单开发利用,而且进一步延伸了产业链,增加了资源的科技含量。

(工塑网)

朗盛投资 900 万欧元扩产 EVM

德国朗盛公司近日发布消息称,公司将投资 900 万欧元,使其德国多尔马根生产基地的(乙烯/乙酸乙烯)共聚物的年产能增加 30%,使冠以“乙华平”和“乙华敏”品牌销售的该类产品年产量提高至 1.5 万吨。该扩产项目预计 2012 年下半年投产。

朗盛工业橡胶制品业务部亚太区市场经理孙家藻表示,“乙华平”主要用于制造电线电缆所需的无卤阻燃护套,在中国市场发展前景广阔。“乙华平”能够满足严格的耐热、耐油和抗紫外线性能要求,并具有优异的阻燃性,可以用来

制造阻燃且耐腐蚀的电线电缆。

(工程塑料网)

工程塑料国家工程研究中心合肥分中心正式揭牌

作为全国三大家电基地之一,合肥家电基地过去很长一段时间里“注重生产,轻视研发”。日前,“工程塑料国家工程研究中心合肥分中心”揭牌仪式在合肥举行。这个分中心的成立,将进一步提高合肥家电产业的研发水平。

中国科学院理化技术研究院工程塑料国家工程研究中心副主任季君晖告诉记者,之所以选择在合肥成立分中心,主要是为了将合肥家电基地的产业化优势与研究中的技术优势结合起来,服务合肥家电企业,解决企业的需求。季君晖介绍说,家电是我国第三大塑料需求行业,每年的需求量以千万吨计,工程塑料国家工程研究中心在工程塑料方面的研究可以有效地满足合肥家电企业的需求。

(工塑网)

国内最大特种环氧树脂项目开工

近日,中石化巴陵石化公司年产 5 万吨特种环氧树脂及其配套扩建工程开工建设。该项目采用中石化具有自主知识产权的特种环氧树脂生产技术,总投资 6.44 亿元,是目前国内在建的规模最大的特种环氧树脂建设项目。

年产 5 万吨特种环氧树脂建设项目将新建年产 1 万吨邻甲酚醛环氧树脂单元、年产 4 万吨固体环氧树脂单元和年产 3 万吨液体环氧树脂单元(液体环氧树脂为固体环氧树脂原料)。按照计划,2011 年 8 月 31 日邻甲酚醛环氧树脂装置试车投产,2011 年底装置全部建成投产。项目投产后,巴陵石化环氧树脂每年商品总量将超过 10 万吨,年均销售收入将突破 21 亿元。

据了解,巴陵石化是中石化系统唯一一家生产环氧树脂的企业。环氧树脂是该公司拳头产品之一,曾获中国驰名商标。企业通过持续不断的改造升级和结构调整,逐步实现了环氧树脂的专用化、系列化、功能化发展,形成了具有自主知识产权的专有技术和特色产品,目前共有四大型号 50 多个品种,产品质量居全国同行前列,已形成 41 项专有技术和 18 项专利技术。

(工塑网)