

玉米秸秆碎粉填充聚氨酯泡沫隔热塑料的研究及应用^{*}

郑水蓉¹ 何武全² 张聪莉¹ 王 熙¹ 郑高峰¹ 李铁虎³

(1. 西北工业大学理学院应用化学系, 西安 710072; 2. 西北农林科技大学, 杨凌 712100; 3. 西北工业大学材料学院, 西安 710072)

摘要 采用玉米秸秆碎粉填充聚氨酯(PUR) 泡沫塑料, 研究了玉米秸秆碎粉的含量、粒径对 PUR 泡沫塑料的密度和压缩强度的影响, 并对其导热性能进行了研究。结果表明, 玉米秸秆碎粉填充 PUR 泡沫板的性能与未填充 PUR 泡沫板的性能相当, 但成本相对较低; 玉米秸秆碎粉填充 PUR 泡沫板可用作渠道防渗保温材料。

关键词 玉米秸秆 聚氨酯泡沫 隔热塑料

在我国北方, 玉米秸秆是主要的农副产物。在传统的农业生产方式中, 农民消费或出售的仅是产品中的可使用部分如玉米, 大部分玉米秸秆被废弃或用不正确的方式(如燃烧)使用^[1], 既浪费资源, 又污染环境。有关如何充分利用玉米秸秆的报道很多, 主要有用硫酸催化液化制作多元醇^[2]、作动物饲料^[1]等, 用玉米秸秆碎粉填充聚氨酯(PUR) 泡沫隔热塑料的研究报道较少。高振华等^[3] 在中国发明专利 200810064284 中提及了有关秸秆填充 PUR 泡沫塑料等内容。

PUR 泡沫塑料广泛用于包装、缓冲、隔热等领域。通过加入填料可以大幅降低泡沫塑料的成本。相比之下, 若是在水利设施、桥梁等方面作为隔热、缓冲方面的应用, 其成本还是可以再降低的。用玉米秸秆碎粉填充 PUR 泡沫塑料不但可以降低成本, 也能充分利用农业生产的废弃物, 减少丢弃或者焚烧这些废弃物对环境造成的污染。

1 实验部分

1.1 主要原材料

玉米秸秆碎粉: 分为 0.45 mm 以下、0.45 ~1.5 mm、1.5 ~4 mm 三种粒径规格, 干燥后用饲料粉碎机粉碎过筛分级, 陕西户县;

聚醚多元醇: N-303、ZS-1618A, 工业品, 南京钟山化工有限公司;

异氰酸酯: M-200, 工业品, 日本三井武田化学株式会社;

催化剂、发泡剂、泡沫稳定剂、防老剂等: 市售。

1.2 主要设备、仪器

电子拉力试验机: CMT7204 型, 深圳新三思材料检测有限公司;

蓄热系数测定仪: XRY-II 型, 湘潭市仪器仪表有限公司;

双平板导热系数测定仪: ImDRY300X 型, 天津

英贝尔科技发展有限公司。

1.3 试样制备

取 40 g N-303 与 ZS-1618A 混合的聚醚多元醇于反应模具中, 依次加入适量的发泡剂、催化剂、泡沫稳定剂、防老剂, 加入定量的玉米秸秆碎粉搅拌均匀, 再加入 50 g M-200 迅速搅拌均匀, 在模具中静置发泡 30 min, 然后将其放入烘箱中于 110 ~120 ℃ 下固化 1 h, 冷却脱模, 即得玉米秸秆碎粉填充 PUR 泡沫隔热塑料试样。

1.4 性能测试

相对密度按 GB 2413-1981 测试;

压缩强度按 GB/T 8813-2008 测试;

尺寸变化率按 GB/T 8811-2008 测试;

导热系数按 GB/T 10801.1-2002 测试;

蓄热系数按 JGJ 51-2002 测试。

2 结果与讨论

2.1 玉米秸秆碎粉对 PUR 泡沫塑料压缩强度的影响

(1) 粒径

笔者将玉米秸秆碎粉分为 0.45 mm 以下、0.45 ~1.5 mm、1.5 ~4 mm 三种粒径规格。如果碎粉粒径减小, 则其比表面积就会增大, 这样在泡沫塑料中的填充量就不会很大。而随着粒径增大, 碎粉比表面积相应的减少, 其填充量也就可以相应的加大。图 1 所示为在其它因素不变的情况下玉米秸秆碎粉质量分数为 30% 时其粒径的变化对 PUR 泡沫塑料变形 50% 时压缩强度的影响。从图 1 可以看出, 玉米秸秆碎粉的粒径有必要控制在一定的范围内, 粒径过大或者过小, 则会造成玉米秸秆碎粉在泡沫塑料中的增强效果不明显。当玉米秸秆碎粉的粒径在 0.45 ~1.5 mm 时, 泡沫塑料的压缩强度达到最高。

^{*} 国家“十一五”科技支撑计划支持项目(2006BAD11B03)

收稿日期: 2009-12-18

当然也可以通过不同粒径的填料复配来进一步提高泡沫塑料的性能, 这些工作还需要继续深入的研究。

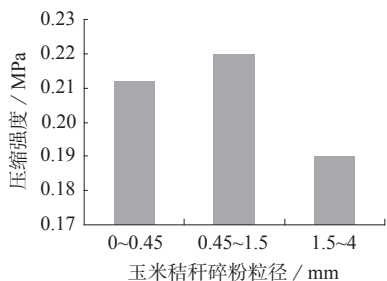


图1 玉米秸秆碎粉粒径对 PUR 泡沫塑料压缩强度的影响

(2) 方向性

泡沫塑料若是在一个半密闭的模具中发泡, 那么在平行于发泡的方向与垂直于发泡的方向其压缩强度存在差别, 平行于泡沫塑料发泡方向的压缩强度较垂直于压缩方向的要大一些。这是因为在发泡过程中气泡会沿发泡方向呈椭圆结构, 这种结构势必造成两个方向压缩强度的差别, 平行于椭圆长轴方向的压缩强度应该大于垂直于椭圆长轴方向的压缩强度。这种差别也可能是发泡过程造成填料对泡沫塑料两个方向的增强效果不同而引起的。图2和图3分别记录了从两个不同的方向对泡沫塑料压缩时的力-位移曲线。

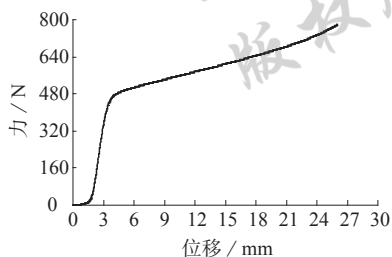


图2 平行于泡沫塑料发泡方向压缩的力-位移曲线

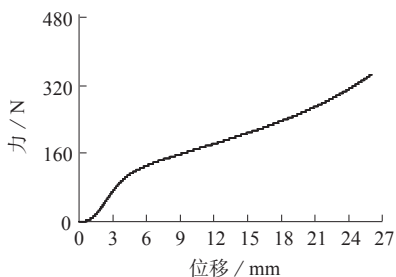
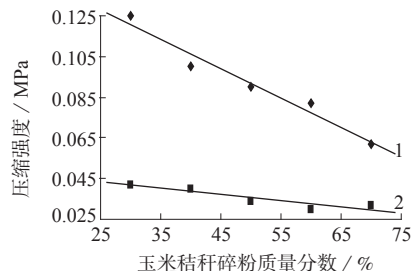


图3 垂直于泡沫塑料发泡方向压缩的力-位移曲线

由图2可以看出, 在平行于泡沫塑料发泡方向压缩时, 在力-位移曲线上明显出现了试样的屈服现象。而由图3可以看出, 试样的应力要小得多且屈服现象不明显。这些差别是由于在发泡时, 玉米秸秆碎粉作为填料在体系中会随着泡沫的增长向泡沫生长方向排列, 从而引起两个方向受力状况不同。

(3) 含量

在同一配方下, 研究了同一粒径、不同含量的玉米秸秆碎粉对 PUR 泡沫塑料压缩强度的影响。(2)中的试验数据表明, 平行于泡沫塑料发泡方向的压缩强度较垂直于泡沫塑料发泡方向的要大一些。压缩变形10%时玉米秸秆碎粉含量对泡沫塑料压缩强度的影响如图4所示。



1—平行于泡沫生长方向; 2—垂直于泡沫生长方向

图4 玉米秸秆碎粉含量对 PUR 泡沫塑料压缩强度的影响

由图4可以看出, 随着玉米秸秆碎粉含量的增大, 其压缩强度逐渐减小。当质量分数大于70%时, 玉米秸秆碎粉在 PUR 中的分散性和发泡效果变得很差, 气泡在泡沫塑料中的分布及气泡的大小也不均匀。从图4也能看出, 由压缩受力方向的不同而造成压缩强度的差别是很明显的, 所以应该在应用中注意这样的差别。

2.2 玉米秸秆碎粉对 PUR 泡沫塑料密度的影响

(1) 粒径

在玉米秸秆碎粉含量不变的情况下, 研究了不同的粒径对 PUR 泡沫塑料密度的影响, 如图5所示。

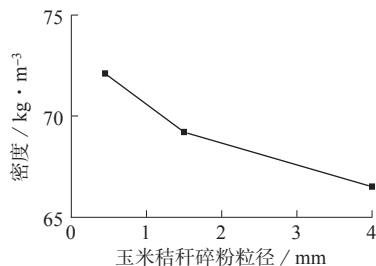


图5 玉米秸秆碎粉粒径对 PUR 泡沫塑料密度的影响

从图5可以看出, 随着玉米秸秆碎粉粒径的增大, 泡沫塑料的密度逐渐减小。这是因为粒径较大的碎粉由于其空间位阻, 在发泡过程中会在内部形成较大的孔隙; 而粒径较小的碎粉则堆积的比较紧密, 从而使粒径大的碎粉填充的泡沫塑料密度反而降低。大的孔隙也是粒径较大的碎粉填充的泡沫塑料压缩强度不高的一个原因。应用中可以通过不同大小粒径的复配技术, 以达到既能增加碎粉的含量、

也能提高泡沫塑料力学性能的目的。

(2) 含量

在其它条件不变的情况下,讨论了粒径为 1.5 ~4 mm 的玉米秸秆碎粉的含量对 PUR 泡沫塑料密度的影响,如图 6 所示。

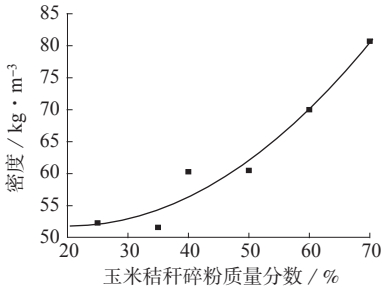


图 6 玉米秸秆碎粉含量对 PUR 泡沫塑料密度的影响

从图 6 可以看出,随着玉米秸秆碎粉含量的增大,泡沫塑料的密度呈现逐渐增大的趋势。

2.3 玉米秸秆碎粉填充 PUR 泡沫板的优势和成本控制

综上所述,笔者将玉米秸秆碎粉质量分数定为 30%,粒径取 0.45 ~1.5 mm,控制发泡成型后的密度为(58 ±2) kg/m³,比较了玉米秸秆碎粉填充 PUR 泡沫板前后的性能,如表 1 所示。

表 1 玉米秸秆碎粉填充 PUR 泡沫板前后性能的比较

项 目	未填充 PUR 泡沫板	填充 PUR 泡沫板
密度/kg·m ⁻³	50	58
50%变形时的压缩强度/kPa	210	220
尺寸变化率(-40~70℃)/%	±0.4	±0.3
导热系数/W·(m·K) ⁻¹	0.0330	0.0466

从表 1 可以看出,玉米秸秆碎粉填充 PUR 泡沫板的导热系数与密度稍高于未填充 PUR 泡沫板,压缩强度比未填充的略大,尺寸稳定性相对较好。其综合性能与未填充 PUR 泡沫板的性能相当。但填充 PUR 泡沫板相对便宜,节约了成本,且利用了一部分废弃的玉米秸秆,减少了环境污染。

对 PUR 泡沫塑料主要原料的价格进行估算: N-303 为 13 500 元/t, ZS-1618A 为 9 800 元/t, M-200 为 35 000 元/t。以玉米秸秆碎粉质量分数为 30% 计算,由配方算得玉米秸秆碎粉填充 PUR 泡沫塑料的成本为 20 000 元/t。按市价硬质 PUR 泡沫塑料的价格 25 000 元/t 来算可以节约 25% 的成本。如需进一步降低成本,可从以下两方面考虑: ①控制所使用的玉米秸秆碎粉的粒径,过小或者过大都不利于性能的发挥和成本的降低,所采用的途径就是对粒径进行分级,必要的时候进行不同粒径的复配。

②在选择粒径的基础上尽量提高玉米秸秆碎粉的含量。试验发现,通过一定的工艺,可以大大提高玉米秸秆碎粉的含量。例如,将树脂配成胶,如能迅速均匀的喷涂到填料的表面,而不是经过搅拌,这样既可以节约树脂的量,也能减少填料对树脂的吸收造成的浪费,这样可以使玉米秸秆碎粉的质量分数提高到 60% 甚至 70%,从而使成本能大幅度降低。

2.4 应用研究

笔者制备的玉米秸秆碎粉填充 PUR 泡沫塑料可用作渠道防渗保温材料,该保温材料是应用在水渠地基的三合土层与水泥砂浆层之间,其与水泥砂浆层的热工参数见表 2。

表 2 水泥砂浆层与玉米秸秆碎粉填充 PUR 泡沫塑料的热工参数

项 目	水泥砂浆层 ^[4]	填充 PUR 泡沫保温层
厚度 δ/m	0.020	δ
导热系数 λ/W·(m·K) ⁻¹	0.930	0.0466
热阻 R/m ² ·K·W ⁻¹	0.022	8/0.0466
蓄热系数 S/W·(m ² ·K) ⁻¹	11.370	0.380
热惰性指标 D	0.250	(δ×0.380) /0.0466

注: R= δ/λ; D= δ/S。

从表 2 可以看出,玉米秸秆碎粉填充 PUR 泡沫塑料的导热系数仅为水泥砂浆层的二十分之一,因此能够满足渠道防渗保温材料的使用要求。在应用中,填充 PUR 泡沫保温层施工厚度 δ 依据使用地区及工程要求的 D 值计算确定。陕西西安周边地区一般用 0.020 ~0.025 m 厚在车间成型好的 PUR 泡沫板作渠道防渗保温材料。

3 结论

(1) 玉米秸秆碎粉粒径为 0.45 ~1.5 mm、质量分数为 30% 时,其填充的 PUR 泡沫塑料板的综合性能较好。

(2) 用玉米秸秆碎粉填充 PUR 泡沫塑料板的性能与未填充的 PUR 泡沫板的性能相当,但成本相对较低,在满足工程使用要求的同时,还可节约成本,保护环境。

参考文献

[1] 邱硕,田峰,侯淑娜.玉米秸秆综合利用的途径及对策[J].农业机械,2009(6A):73.
[2] 王高升.植物型软质聚氨酯泡沫制备及缓冲性能研究[J].包装工程,2007,28(3):34-36.
[3] 高振华,邸明伟.作物秸秆-聚氨酯泡沫复合材料及其制备方法:中国,200810064284[P].2008-08-27.
[4] 沈春林,周俊,李芳,等.聚氨酯防水保温材料的设计与施工[C]//中国重庆首届化学灌浆与防水堵漏、裂缝技术控制研讨会文集.重庆:中国硅酸盐学会防水材料专业委员会,2006.

APPLICATION AND RESEARCH OF CORN STALK BROKEN POWDER FILLED POLYURETHANE FOAM INSULATION PLASTIC

Zheng Shuirong¹, He Wuquan², Zhang Congli¹, Wang Xi¹, Zheng Gaofeng¹, Li Tiehu³

(1. Department of Applied Chemical, Faculty of Science, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China;

2. Northwestern Agriculture and Forestry Polytechnical University, Yangling 712100, China;

3. Faculty of Materials, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

ABSTRACT Polyurethane(PUR) foam was filled by corn stalk broken powder. The effects of content and particle size of corn stalk broken powder on density and compressive strength of PUR foam were studied, and the heat conduction performance of PUR foam was researched. The results showed that the performance of corn stalk broken powder filled PUR foam board was equivalent with unfilled PUR foam board, but the cost was relatively cheap. The corn stalk broken powder filled polyurethane foam board could be used as anti-seepage insulation material for canals.

KEYWORDS corn stalk, polyurethane foam, heat insulation plastic

2015 年东南亚复合材料将占全球半壁江山

据有关资料显示,世界复合材料将以年均 6% 的增速发展,而亚洲则以每年两位数增长,亚洲复合材料占世界比例会从目前的 36% 增长到 2015 年的 46%。

我国是亚洲复材增长最快、最大的生产和消费国,风能、大型飞机、汽车工业、建筑业、造船、环保等成为市场的主导力量。我国的大市场吸引了国外一些知名复合材料企业入住,例如 Hexcel、Gruit、Vestas、RTP、Alcan、Menzolite、空客、Samtechap、Huntsman 等,纷纷在中国建厂或扩产,均取得良好的效益,Vestas 宣称已接 100 套风电叶片订单。

我国台湾省复合材料产业相当发达。其铜箔基板(CCL)、碳纤维增强塑料(CFRP)产品,特别是碳纤维(CF)制造的自行车举世闻名。另外还开发了如燃料电池双极板、地下贮油罐、轨道车件、精密轴辊等。

日本是复合材料强国。尽管其玻璃纤维(GF)产量多年来稳定在 30 万 t 上下,但日本是世界 CF 主要生产国,每年生产的纤维增强热固性树脂基复合材料(FRSP)为 36 万 t、纤维增强热塑性树脂基复合材料(FRTP)为 32 万 t,制品应用多样而且水平较高。

日本十分重视纤维增强塑料(FRP)在工程方面的应用,包括污水处理池等环卫应用和板材等结构件,以及复合材料在汽车上的应用。目前他们正致力于新型热致复合材料和纳米复合材料、复合材料保护层与衬层,以及复合材料在飞机、航空航天应用的研究。

韩国在复合材料微观光学、寿命预测、风机叶片全压静力试验和声发射检测等基础性研究,耐蚀乙烯酯树脂及摆式列车复合材料车辆外壳上有长足发展,从复合材料基础研究到应用,韩国复合材料产业水平相当高。

印度进入本世纪以来复合材料产业发展较快。前几年市场增长率为 16%,预测至 2010 年年增长率仍在 15% 左右。印度的风电产业居亚洲领先地位,天然纤维复合材料发展成效显著。近些年印度十分注意交通方面的复合材料应用开发,例如汽车用产业织物和长纤维增强聚丙烯(PP-LFT)应用、列车 FRP 水箱等。

新加坡复合材料产量不大,目前正计划筹建满足航空航天的先进复合材料工厂。泰国、马来西亚、越南等国复合材料方兴未艾,我国一些企业在那里找到了市场。

(建材报)

两种新型聚丙烯树脂问世

为满足在高透明和高流动性应用领域中不断增长的客户需求,日前,利安德巴塞爾和大林工程公司的合资企业 PolyMirae 公司开发了两种新型聚丙烯(PP)树脂——Clyrell-RC5003 和 MoplenRP500。

与普通无规共聚 PP 相比,MoplenRP5007 树脂的流动性、光泽、耐冲击性能更好,可使加工温度降低 10~20℃,并提高注射速率,缩短冷却时间,可用于对抗划伤能力要求较高的薄壁件注塑。

ClyrellRC5003 树脂为聚丙烯共聚物,具有高光泽性、透明性和流动性。与现有无规共聚 PP 相比,在进行一步法或两步法注射拉伸吹塑加工时,该树脂可提高制品的力学性能和透明度。因此,在家用设备和家用器皿方面,Clyrell-RC5003 树脂有替代传统聚合物,如聚碳酸酯、聚对苯二甲酸乙二酯和(苯乙烯/丙烯)共聚物等的潜力。(中塑网)

帝斯曼推出高性能生物工程塑料 EcoPaXX

近日,帝斯曼工程塑料推出以聚酰胺(PA)410 为基础的高性能生物工程塑料 EcoPaXX。

EcoPaXX 是一种绿色环保的生物材料:约 70% 的聚合体基料含有源于可再生资源蓖麻油中的基础成分;在整个产品生命周期中呈 100% 碳中性,在生产制造该聚合物的过程中所产生的二氧化碳能够被蓖麻子在生长过程中所吸收的二氧化碳完全抵消,而且生产蓖麻油不会对食物链造成不利影响。

EcoPaXX 是一种具有卓越力学特性的高性能 PA,不仅熔点高达约 250℃,且由于较高的结晶速率而可带来高的生产效率。这种材料吸湿性低,在湿态条件下依然能够保持良好的强度和刚性,并具有出色的抗水解和耐化学药品性能,适用于汽车、电气等多种对材料具有严格要求的场合。

(中聚网)