

废砂 /PE 废地膜复合材料热老化性能的研究

陈秋玲 孙可伟 李如燕 张燕春

(昆明理工大学废弃物资源化国家工程研究中心,昆明 650033)

摘要 以聚乙烯(PE)废地膜和工业废砂为原料,制备了不同配比的废砂/PE 废地膜复合材料,研究了 PE 基体和复合材料的热老化规律。研究发现,经 80℃人工加速热老化处理后,复合材料的玻璃化转变温度(T_g)随老化时间的增加而降低;一定条件下的热老化有助于加强 PE 基体和废砂间的界面作用,使复合材料的力学性能先升高后降低;废砂的加入有利于 PE 废地膜热老化性能的提高。

关键词 废砂 聚乙烯废地膜 复合材料 人工加速热老化

环境污染和资源短缺已成为全世界日益关注的问题,循环经济和废弃物资源化工作在我国也日益受到重视。近 20 年来,我国的地膜用量和覆盖面积已居世界首位,残留的废地膜对农作物的出苗生长极为不利。另外,大量的工业废砂亟待处理。因此,一种完全用废弃物制备的复合材料——废砂/废地膜复合材料应运而生。事实上,这种复合材料早在 20 世纪 80 年代就已研制成功,并在市政建设等领域得到广泛应用^[1-2]。近年来,基于废砂/废地膜复合材料的新产品开发从未停止,相关理论研究也取得一定进展^[3-4],但其老化性能的研究却一直未受到足够重视。

塑料及其复合材料的老化是指其在光和热的作用下吸收空气中的氧气而氧化,塑料分子链发生断裂、交联等反应。老化试验是用于评价和研究各种材料在一定环境下的耐老化性能和老化规律的一种手段。复合材料的老化试验方法可分为两类:一类是自然老化试验方法,即利用自然环境条件或自然介质进行试验;另一类是人工老化试验方法,即利用人工方法,在室内或设备内模拟近似于大气环境条件或某种特定的环境条件,并强化某些因素,以期在较短时间内获得结果。笔者采用人工加速老化的方法研究废砂/PE 废地膜复合材料的热老化性能。

1 实验部分

1.1 原材料

聚乙烯(PE)地膜:厚度 0.1 mm,市售;
PE 废地膜:收购使用过 4 ~6 个月的废地膜,经干燥、除尘后破碎待用;
工业废砂:云南内燃机厂。

1.2 仪器、设备

单螺杆挤出机:自制;
平板硫化机:XLB-400 ×400 ×1C 型,上海第一

橡胶机械厂;
高低温试验箱:GDW 型,温度范围为 -20 ~ 150℃,天津天宇机电有限公司;
拉伸试验机:XXL-250 型,广州材料试验机厂;
数显式液压万能试验机:WES-20 型,济南试验机厂;
动态热机械分析仪:DMA242 型,德国 NETZSCH 公司。

1.3 试样制备

将破碎的 PE 废地膜与工业废砂按一定配比(见表 1)经人工混和后喂入单螺杆挤出机中进行混合,挤出机料筒从喂料段至出料段温度分别为 180、190、200℃。物料混合均匀后,在平板硫化机上成型废砂/PE 废地膜复合材料试样。

表 1 废砂/PE 废地膜复合材料配比

试样编号	废砂/PE 废地膜配比
A	0/100
B	30/70
C	50/50
D	60/40

1.4 自然老化试验和人工加速热老化试验

按 GB/T 3681-2000 对新购 PE 地膜进行大气暴露试验。样品架为木框,曝晒角度为朝南 45°,地点:昆明。

将废砂/PE 废地膜复合材料试样按 GB/T 2918-1998 进行状态调节后,按 GB/T 7141-1992 将试样、新购地膜放入高低温试验箱进行人工加速热老化试验,试验温度为 80℃。试样经老化不同时间后取出,室温放置 24 h 后进行动态力学分析和弯曲性能测试。

1.5 性能测试

薄膜的拉伸性能按 GB 13022 - 1991 测试, 采用哑铃形试样, 有效拉伸长度为 4 cm, 拉伸速率为 100 mm/min。

复合材料的弯曲强度按 GB/T 1042 - 1992 测试, 加载速率为 3 kN/min。

复合材料的弯曲弹性模量和玻璃化转变温度 (T_g) 采用动态热机械分析仪进行测试, 测试模式为三点弯曲, 试样尺寸为 50 mm × 8 mm × 5 mm。试验温度为 -150 ~ 150℃, 频率为 10 Hz。

2 结果与讨论

2.1 PE 基体薄膜的老化行为

由于老化过程中发生物理和化学变化的主要部分是 PE 基体, 因此试验中首先对新购 PE 地膜的老化行为进行了研究。

断裂伸长率是评价农用地膜使用寿命的重要指标, 一般以农用地膜的断裂伸长率下降至原始值 50% 时的时间作为其使用期限。因此, 本研究中主要用拉伸强度保持率和断裂伸长率保持率进行表征。图 1 和图 2 分别示出自然条件下和 80℃ 人工加速老化条件下 PE 薄膜拉伸强度和断裂伸长率的变化情况。

塑料热氧老化过程中往往会同时伴有降解和交联这两类不可逆的化学反应^[5], 只不过是它以哪一类反应为主而已, 至于交联原因还有不少互相矛盾的解释。对于 PE 热氧老化过程中的变化而言, 交联使力学性能增强, 而降解则导致力学性能下降。由图 1、图 2 可知, PE 地膜在自然老化和人工加速老化条件下, 其拉伸强度及断裂伸长率都呈先增大后降低趋势, 说明在两种老化条件下, 初期主要以交联反应为主, 且经过自然老化 6 个月或人工老化 144 h 后两者均大于 100%, 说明此时薄膜仍处于老化初期阶段, 并未进入氧化加速期。由此还可说明, 本研究所选用的使用 4 ~ 6 个月的农用废地膜仍处于老化初期, 分子尚未发生严重断裂。

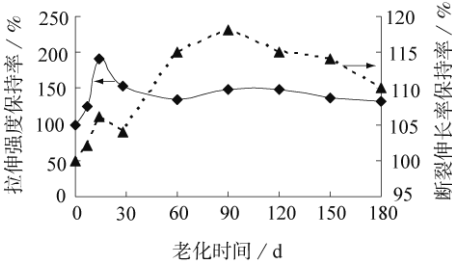


图 1 薄膜力学性能随自然老化时间的变化

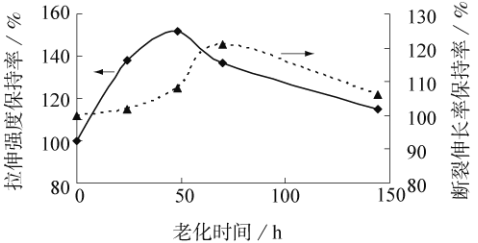


图 2 薄膜力学性能随 80℃ 人工加速老化时间的变化

2.2 复合材料的热老化行为

2.2.1 含砂量和老化条件对复合材料 T_g 的影响

图 3 示出废砂/PE 废地膜复合材料在人工 80℃ 加速老化下 T_g 随老化时间的变化情况。由图 3 可以看出, 不同含砂量复合材料的 T_g 均随老化时间的增加而降低。由于废砂和 PE 废地膜的热性能差别很大, 因此所测复合材料的 T_g 也就是 PE 基体的 T_g 。这说明此时 PE 长链的断裂是主要反应, 分子量随老化时间的增加而降低, 已逐步进入老化后期。

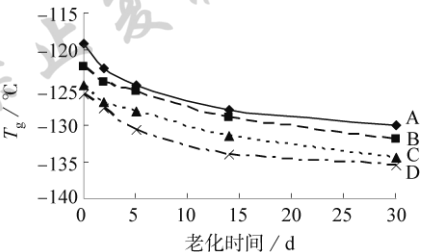


图 3 T_g 随 80℃ 人工加速老化时间的变化

另外, 由图 3 还可看出, 在相同老化条件下, 复合材料的 T_g 随着砂含量的增加而降低。这可能是由于随着废砂含量的增大, 复合材料的流动性降低, 加工难度逐渐加大, 熔融混料时原料在挤出机中的停留时间也相应增加, PE 与废砂之间相互摩擦的时间增加, 摩擦力和热的双重作用必然加速 PE 分子的断裂分解。因此含砂量不同的复合材料, 虽然加工温度的设定是相同的, 但物料实际经历的热处理时间和温度都有差别, 随着含砂量增大, PE 老化程度加深, 分子链的断裂程度加剧, 从而导致复合材料的 T_g 降低。

2.2.2 含砂量和老化条件对复合材料力学性能的影响

图 4 示出复合材料的弯曲强度随 80℃ 人工加速老化时间的变化情况。由图 4 可以看出, 未经过人工加速老化处理时, 随着砂含量的增加, 复合材料的弯曲强度降低。这可能由两方面的原因引起的, 一是随着砂含量的增加, PE 基体在加工过程中的老

化程度加深,分子链断裂程度加剧,因而弯曲强度也随之降低;二是废砂的加入使基体的连续性受到破坏,增加了复合材料内部空隙等缺陷,导致复合材料的弯曲强度降低。随着 80℃ 人工加速老化时间的增加,未加废砂的 PE 材料的弯曲强度逐渐降低,而含一定量废砂复合材料的弯曲强度呈先升高后降低趋势,且随着砂含量的增加,其降低趋势减缓。这是因为随着热处理时间的增加,PE 分子进一步的氧化断裂,导致未加废砂的 PE 材料的弯曲强度逐渐降低,含废砂复合材料在热作用下,分子间的交联反应(尽管不是此阶段的主要反应)可能使废砂与 PE 间的结合更加紧密,内应力逐渐消除,从而使制备过程中产生的缺陷逐渐减小,界面作用力增强,力学性能反而升高。随着老化时间进一步增加,PE 老化加剧,力学性能下降,但由于填料及界面的存在,加载时一方面可分担部分应力,另一方面还对裂纹扩展、应力集中等起到阻断作用,因此其弯曲强度下降趋势随砂含量增加而减缓。

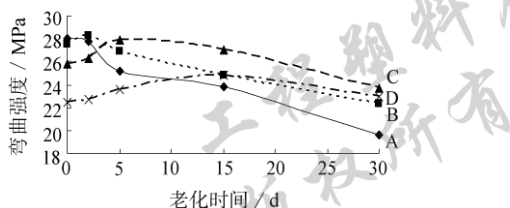


图4 弯曲强度随 80℃ 人工加速老化时间的变化

复合材料的弯曲弹性模量随 80℃ 人工加速老化时间的变化情况如图 5 所示。由图 5 可以看出,复合材料的弯曲弹性模量随砂含量的增加而增大。这是由于废砂作为刚性增强体,其本身弯曲弹性模量远高于 PE,因此废砂会使 PE 的刚性增强。另外还可看出,在热老化作用下,复合材料的弯曲弹性模量变化规律与弯曲强度的变化规律基本一致。由此可见,热老化对废砂/PE 废地膜复合材料可产生两

种相反的效应,即一方面使 PE 分子发生氧化断裂,力学性能下降;另一方面使复合材料的界面增强,缺陷减少,力学性能升高。综合两方面的因素,可以认为,复合材料成型后,通过一定条件的热处理可以使力学性能得到强化。另外,废砂使复合材料的力学性能下降趋势减缓,说明废砂的加入有利于此种废弃物复合材料热老化性能的提高。

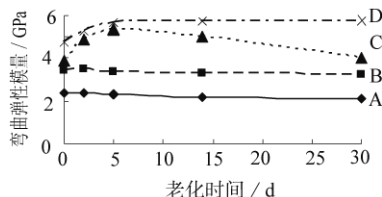


图5 弯曲弹性模量随 80℃ 人工加速老化时间的变化

3 结论

(1) 人工加速热老化试验表明,复合材料的 T_g 随老化时间的增加而降低,PE 基体在热老化时主要发生分子链的断裂反应。

(2) 一定条件下的热老化处理有助于加强 PE 基体和废砂间的界面作用力,使复合材料的力学性能提高。

(3) 废砂的加入有利于 PE 废地膜热老化性能的提高。

参考文献

- [1] 李如燕,孙可伟,杨月红.材料科学的新领域——环境材料[J].中国资源综合利用,2001(1):6-8.
- [2] 孙可伟.固体废弃物资源化的现状和展望[J].中国资源综合利用,2002(1):10-14.
- [3] 张召述.聚合物基废弃物复合材料热性能应用研究[J].昆明理工大学学报(理工版),1998,23(6):7-31.
- [4] 李如燕,孙艳,宋平.红外显微镜分析法在废弃物复合材料中的应用[J].昆明理工大学学报(自然科学版),2002,27(1):42-45.
- [5] 丁学杰,方岩雄.塑料助剂生产技术与应用[M].广州:广东出版社,1996.

STUDY ON THERMAL AGING PROPERTIES OF WASTE SAND/PE WASTE MULCHING FILM COMPOSITES

Chen Qiuling, Sun Kewei, Li Ruyan, Zhang Yanchun

(National Engineering Research Center of Waste Resource Recovery, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650033, China)

ABSTRACT Composites were prepared with industrial waste sand and waste mulching film (PE). The aging resistant performance of the matrix and composites was investigated. The results showed that the glass transition temperatures (T_g) of the composites treated under 80℃ artificial aging decreased with the aging time, and the mechanical performance of composites increased first and then decreased. Artificial ageing treatment could enhance the interface between the matrix and the stuffing. Stuffing could help to improve the thermal aging properties of the waste sand/PE waste mulching film composites.

KEYWORDS waste sand, PE waste mulching film, composite, artificial thermal aging