

造纸废渣填料增强废弃聚乙烯基复合材料研究

柴希娟^{1,2} 孙可伟² 王木平¹

(1.昆明理工大学环境科学与工程学院,昆明 650093; 2.废弃物资源化国家工程研究中心,昆明 650093)

摘要 采用从造纸废渣中分离出的填料和废旧农用聚乙烯(PE)地膜制备造纸废渣填料增强废弃PE基复合材料,研究了填料粒径和用量对复合材料力学性能的影响。采用硅烷偶联剂KH-550作为填料的表面改性剂,马来酸酐接枝PE(PE-g-MAH)作为体系的增容剂来改善复合材料的综合性能。结果表明,这两种途径均可不同程度地提高复合材料的力学性能,PE-g-MAH的加入可有效改善基体与填料之间的相互作用。

关键词 聚乙烯 造纸填料 废弃物 复合材料

塑料因其广泛的用途和良好的使用性能而与钢铁、木材、水泥构成了现代工业的四大基础材料^[1]。目前,塑料已广泛应用于建筑业、包装材料、家庭日用品及汽车等领域。然而,在大规模生产和使用塑料的同时造成了巨大的“白色污染”,导致地下水及土壤污染,危及人类的健康和生存^[2]。因此,对废塑料进行回收利用,实现资源再生循环具有不可忽略的现实意义^[3-4]。

造纸废渣也是一个较大的工业污染源。近年来,随着保护自然资源和减小环境污染意识的加强,我国的废纸回收利用有了较大发展^[5]。然而在废纸回收利用过程中产生了相当数量的造纸废渣。这些废渣不但造成了二次污染,还大大制约了再生纸业的发展。在造纸废渣中,污泥是主要废弃物,其产量是原生纤维浆厂产出污泥的2~4倍,每生产1t纸,污泥的产量就超过200kg^[6]。这些造纸污泥一般是由约50%的纤维、50%的填料组成。填料的主要成分为存在于原纸张中的方解石、滑石、高岭土及废纸回收过程中粘附的砂砾和粘土等。到目前为止,污泥的处置方式主要以填埋、散放或焚烧为主,而这些处理方式又不同程度地存在投资高、易造成二次污染等问题。因此,如何更有效地解决造纸污泥排放带来的问题并将其合理利用具有非常重要的意义。

实验以废旧聚乙烯(PE)地膜和从造纸污泥中分离出来的填料为主要原料,制备了造纸废渣填料增强废弃PE基复合材料,探讨了填料的粒径和用量、表面改性剂及增容剂对复合材料性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原料

新鲜造纸污泥:含水率94%~97%,昆明金家造纸厂;

废塑料:昆明市郊农用回收PE地膜;

次氯酸钠:化学纯,成都金山化学试剂厂;

γ -氨丙基三乙氧基硅烷:KH-550,南京曙光化工厂;

无水乙醇:分析纯,广州汕头化学试剂厂;

马来酸酐接枝PE(PE-g-MAH):接枝率0.8%,南京华都科技实业有限公司。

1.2 主要仪器、设备

压滤机:XAQ/320-250型,昆山市环保机械有限公司;

电热鼓风干燥箱:101型,上海实验仪器总厂;

电动搅拌机:DJ-1型,金坛大地自动化仪器厂;

电热/鼓风恒温电烘箱:101-1型,沪南电炉烘箱厂;

开放式双辊混炼机:SK-160B型,上海橡胶机械厂;

数显万能试验机:WES-20CN型,长春试验机厂;

冲击试验机:XCJ-4型,承德市材料实验机厂;

扫描电子显微镜(SEM):JSM-5600LV型,日本电子公司。

1.3 原料处理

1.3.1 废塑料

农用回收PE地膜的处理工艺流程如图1所示。

废塑料 → 粉碎 → 清洗 → 干燥 → 碎料

图1 废塑料处理工艺流程图

1.3.2 从造纸污泥中分离填料

从造纸污泥中分离填料的工艺流程如图2所

示。所得填料用 250、180、150、75、42 μm 的标准筛过筛。去除 250 μm 筛的筛上物, 称量剩余标准筛及底盘筛上物的质量, 得填料的粒径累计分布曲线如图 3 所示, 其中, 对应标准筛筛上物的粒径分别记为 232.37、166.49、106.75、54.41、34.64 μm 。

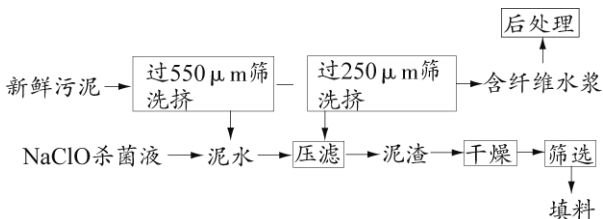


图2 填料分离工艺流程图

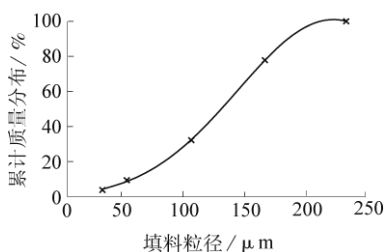


图3 造纸废渣填料的粒径累计分布曲线

1.4 试样制备及工艺条件

(1) 将一定比例的填料和废塑料于 160 ~ 170 $^{\circ}\text{C}$ 在双辊混炼机上熔融混炼 15 min 后出料, 冷压成型标准试样待用。

(2) 取适量分离填料置于恒温水浴的容器中, 同时高速搅拌, 将配好的定量 KH-550 溶液 (KH-550 无水乙醇 = 1 : 2) 用注射器均匀加入填料中, 保持一定温度活化 35 min, 然后取料, 冷却, 干燥。将干燥后的填料与废塑料按一定的比例混合, 于 160 ~ 170 $^{\circ}\text{C}$ 在双辊混炼机上熔融混炼 15 min 后出料, 冷压成型标准试样待用。

(3) 将表面处理后的填料与增容剂 PE-g-MAH 按一定比例充分混合, 然后与废塑料于 160 ~ 170 $^{\circ}\text{C}$ 在双辊混炼机上熔融混炼 15 min 后出料, 冷压成型标准试样待用。

1.5 性能测试与表征

拉伸强度按 GB/T 1040 - 1993 测试;

弯曲强度按 GB/T 9341 - 2000 测试;

弯曲试样断面形态用 SEM 观察并拍照。

2 结果与讨论

2.1 填料粒径对复合材料力学性能的影响

不同粒径填料对复合材料力学性能的影响规律见图 4。其中填料的质量分数为 30%。

由图 4 可知, 复合材料的拉伸强度和弯曲强度

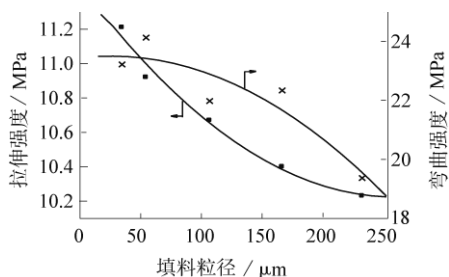


图4 填料粒径对复合材料力学性能的影响

均随填料粒径的增大而呈不同程度的降低趋势。造成这种趋势的原因可能是大粒径填料比小粒径填料在基体中容易产生应力集中, 而且小粒径填料具有较大的比表面积, 与基体具有较强的相互作用力和结合力。同时小粒径填料与基体间的活性作用点多, 浸润性好。而对于大粒径填料而言, 即使在较小的应力作用下, 填料与基体间也容易发生反浸润作用^[7-8]。因此, 小粒径填料的增强作用较好。

2.2 填料用量对复合材料力学性能的影响

图 5 为复合材料力学性能随填料用量的变化规律。其中填料的粒径为 106.75 μm 。由图 5 可知, 复合材料的拉伸强度和弯曲强度在填料质量分数为 25% ~ 30% 时达到最大值, 之后强度开始下降, 且用量较少的复合材料的综合力学性能略优于用量较多者。这可能是由以下两种作用的综合效应所致: 一是填料用量较少时在基体中能达到均匀分散, 当用量超过某一临界值后, 均匀分散比较困难, 颗粒之间出现重叠的几率增大, 容易引起应力集中; 二是球形颗粒出现的几率随着填料用量的增加而减少, 而球形颗粒较其它形态的颗粒具有更好的增强效果^[9]。

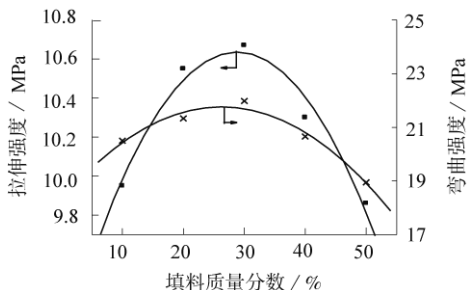


图5 填料用量对复合材料力学性能的影响

2.3 表面活化处理对复合材料力学性能的影响

填料与 PE 基体间的界面结构与复合材料的性能有关。填料的亲水性强, PE 是疏水性材料, 两者的相容性较差。为改善填料与 PE 基体间的界面结合效果, 需要对填料进行表面活化处理。

2.3.1 偶联剂用量对复合材料力学性能的影响

偶联剂用量对复合材料力学性能的影响见图

6, 其中填料的粒径为 $106.75\ \mu\text{m}$, 质量分数为 30%。

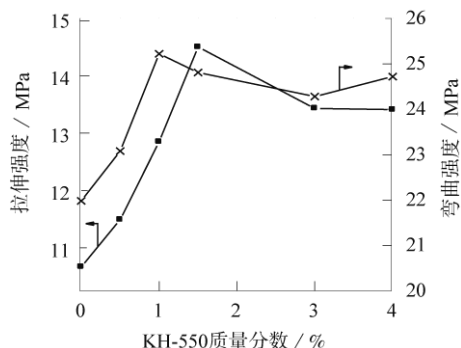


图6 KH-550用量对复合材料力学性能的影响(80℃)

由图6可知,随着KH-550用量的增加,复合材料的强度明显增加,当KH-550质量分数达1.5%时,复合材料的综合强度达最大值。这是因为在填料表面活化的过程中,KH-550起到了“分子桥”的作用,在填料和PE基体间形成共价键或络合键^[10-11]。一方面,KH-550与填料表面羟基中的氧形成键合,减少了填料表面的羟基数目,降低了其亲水性,提高了填料与基体间的结合力;另一方面,KH-550与PE基体存在一定的物理作用^[12-13],从而使填料与PE基体间形成一个良好的粘接界面,基体被界面粘接力强烈束缚^[14],因此强度提高。但是,KH-550的用量并非越多越好,当其用量较多时(>1.5%),多余的偶联剂会在填料的表面形成多层结构^[15],从而影响其在填料和基体间形成“分子桥”的能力,导致强度降低。

2.3.2 活化温度对复合材料力学性能的影响

在确定了KH-550的最佳用量后,需要考察对改性效果影响较大的温度因素。图7为活化温度对复合材料力学性能的影响。

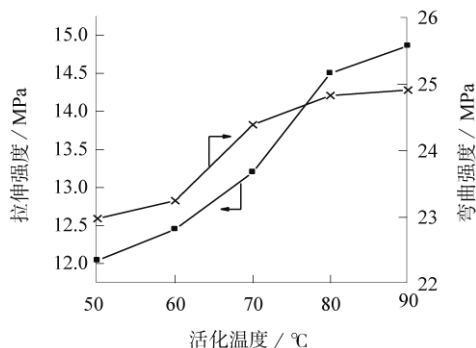


图7 活化温度对复合材料力学性能的影响

由图7可以看出,随着活化温度的升高,复合材料的拉伸强度和弯曲强度均有所提高。这是因为温度越高,KH-550的水解、吸附反应越迅速、完全,活化效果越好。但活化温度并非愈高愈好,温度过高

会导致KH-550分解。实验表明,填料的表面改性活化温度在80~90℃较为合适。

2.4 增容剂对复合材料界面和力学性能的影响

笔者选用PE-g-MAH作为增容剂,以期降低PE基体与填料间的极性差异,达到有效提高基体与填料间界面性能的目的。表1列出PE-g-MAH用量对复合材料力学性能的影响。由表1可以看出,在复合材料中引入增容剂PE-g-MAH后,材料的力学性能得到一定程度提高。其中填料的粒径为 $106.75\ \mu\text{m}$,质量分数为30%,KH-550的质量分数和活化温度分别为1.5%和80℃。图8、图9示出加入PE-g-MAH前后的复合材料的SEM照片。由图8、图9可以发现,引入PE-g-MAH后填料表面的基体包裹状况得到改善,PE-g-MAH起到了明显的增容作用。

表1 PE-g-MAH用量对复合材料力学性能的影响

项 目	PE-g-MAH 质量分数 / %		
	0	5	10
拉伸强度 / MPa	14.50	17.34	18.25
弯曲强度 / MPa	24.81	27.78	29.59

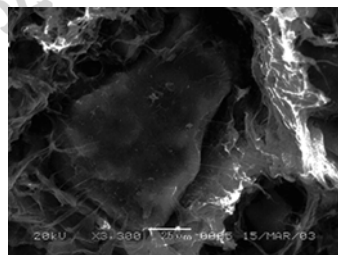


图8 PE/造纸填料复合材料的SEM照片

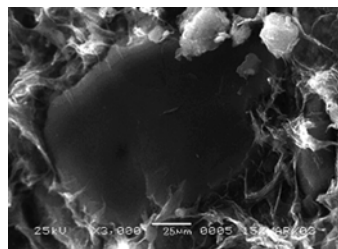


图9 PE/造纸填料/PE-g-MAH的SEM照片

3 结论

(1) 当填料用量一定时,复合材料的强度随着填料粒径的增大而降低;而填料用量的增加使复合材料的强度呈先增大后降低的趋势。

(2) 造纸废渣填料经表面改性后,可以提高复合材料的综合力学性能。

(3) 增容剂PE-g-MAH可以有效地改善基体与填料之间的相互作用,使复合材料的性能得到提高。

参考文献

[1] 王宝庆,陈亚雄.废塑料的回收利用及降解塑料的生产现状

- [J]. 云南环境科学, 2001, 20(2): 27 - 29.
- [2] 刘兵. 废塑料的回收与再生[J]. 上海氯碱化工, 2005(2): 33 - 36.
- [3] 魏京华. 聚烯烃塑料废弃物的回收再生利用[J]. 塑料工业, 2005, 33(z1): 40 - 45.
- [4] 丁明洁, 陈新华, 席国喜, 等. 我国废旧塑料回收利用的现状 & 前景分析[J]. 中国资源综合利用, 2004(6): 36 - 39.
- [5] 田中建, 邱化玉. 二次纤维的造纸特性[J]. 黑龙江造纸, 2004(3): 14 - 15.
- [6] 王海毅, 郝妮(译). 直接加填与纤维加填对碳酸钙在循环中留着的影响[J]. 国际造纸, 2005, 24(2): 37 - 40.
- [7] Yilmazer U, Farris R J. Mechanical behaviour and dilatation of particulate-filled thermosets in the rubbery state[J]. J Appl Polym, 1983, 28: 3369 - 3372.
- [8] Kandeil A Y, Zahran R R. Polymers and other advanced material: emerging technologies and business opportunities[M]. New York: Plenum, 1995: 125 - 128.
- [9] Zahran R R. Effect of sand addition on the tensile properties of compression moulded sand/polyethylene composite system[J]. Materials Letters, 1998, 34: 161 - 167.
- [10] 唐建国, 胡克鳌. 天然植物的改性 & 与树脂基复合材料[J]. 高分子通报, 1998(2): 56 - 62.
- [11] Bledzki A K, Gassan J. Composites reinforced with cellulose based fibers[J]. Progress in Polymer Science, 1999, 24(2): 221 - 274.
- [12] Zadorecki P, Ronhult T. An ESCA study of chemical reactions on surfaces of cellulose fibers[J]. Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, 1986, 24(4): 737 - 745.
- [13] Zadorecki P, Flodin P. Surface modification of cellulose fibers[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1986, 31(6): 1699 - 1707.
- [14] H. S. 卡茨, J. V. 米路西凯. 塑料用填料 & 增强剂手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 1985: 24.
- [15] 黄丽, 白培宇, 姜志国, 等. 表面改性剂对植物纤维 / 聚丙烯复合材料力学性能的影响[J]. 北京化工大学学报, 2001, 28(3): 85 - 87.

STUDY ON WASTE SLUDGE FILLER IN PAPERMAKING PROCESS REINFORCED POLYETHYLENE WASTE COMPOSITE

Chai Xijuan^{1,2}, Sun Kewei², Wang Muping¹

(1. Faculty of Environment Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;

2. National Engineering Research Center of Waste Resource Recovery, Kunming 650093, China)

ABSTRACT Polyethylene waste matrix waste composite was prepared by using agricultural use polyethylene film and filler from papermaking sludge. The effect of filler particle size and content on the mechanical behavior of the composite was investigated. In order to improve the general performance of the composite, silane KH-550 acting as filler modification agents and maleic anhydride modified polyethylene acting as additive of the system were applied. The results showed that all of the two kinds agents could enhance the mechanical performance of the composite. The maleic anhydride modified polyethylene could improve the adhesion between the matrix and the filler.

KEYWORDS polyethylene, papermaking filler, waste, composite

联冠新型复合油井管项目通过鉴定

江苏联冠科技发展有限公司研发的高耐磨、高耐腐超高相对分子质量聚乙烯复合油井管生产技术及设备, 2006 年 12 月 17 日通过由中国轻工联合会主持的成果鉴定。

联冠在研发该产品生产技术及设备过程中, 在国内首次提出了近熔体挤出理念, 改变了塑料管材生产工艺控制技术, 简化了冷却、定型装置, 生产出的超高相对分子质量聚乙烯复合油井管材达到国际先进水平, 填补了国内空白。

经吉林油田、大庆油田试验表明, 这种新型复合油井管材可有效解决杆管磨损、结蜡, 降低能耗, 对资源节约和再利用具有重要意义。据悉, 联冠将继续加快油田复合管材的推广力度, 加强油田地面输油管材的应用研发。(吕宗尹)

克莱恩推出新型磷系阻燃剂

德国克莱恩(Clariant)公司最近推出以含磷化合物为主成分的磷系阻燃剂新品, 其牌号为 Exolit OP1312 和 OP1311, 据专家介绍, 它特别适用于不饱和聚酯和环氧化合物凝胶涂

料。

作为磷系无卤阻燃剂, 这两个新产品的特点是耐漏电起痕指数(CTI)高达 600V, 且密度低, 为使配混料达到 UL94 V - 0 级阻燃性或灼热电阻丝燃烧性指数(HWI)达 960℃。Clariant 公司把所需加入的这两个阻燃剂牌号量都定得很小, 用量远低于除红磷以外的其它阻燃剂, 因此配混料密度也低, 几乎不影响配混料力学性能。该新产品为无色粒料, 容易分散且具有良好的流变性能。Exolit OP1312 尤其适用于尼龙 66 体系。

此外, Clariant 公司推出的以聚磷酸铵为主成分的 Exofit AP 系列阻燃剂是为热固性树脂配混料开发的产品。其优点是用量小, 如 Exolit AP422 和 Exofit AP740 比传统阻燃剂甚至可减少 70% 的用量, 因此可以增加增强材料用量, 提高配混料力学性能。针对某些特殊应用, Clariant 公司还开发出 Exofit AP740 和 Exofit AP750 的协同复配阻燃剂, 特别适用于环氧化合物及不饱和聚酯的凝胶涂料。(中塑改询网)