

废旧聚乙烯/二次纤维复合材料研究

柴希娟^{1,2} 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 采用废旧农用聚乙烯(PE)地膜和从造纸废渣中分离出的二次纤维制得废旧PE/二次纤维复合材料,研究了碱液预处理、二次纤维的粒径和含量及增容剂对复合材料力学性能的影响。结果表明,碱液的浓度为3%,预处理时间为20 min,二次纤维过250 μm 筛,含量为20%左右,增容剂的用量为8%时,所得PE/二次纤维复合材料的综合性能最佳。

关键词 废旧聚乙烯 二次纤维 复合材料

塑料以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,塑料已成为众多领域的主要原料或辅助材料,被广泛应用于汽车工业、建筑业、包装材料及家庭用品等领域。但是,大规模的塑料生产和使用必然伴随着大量废弃物的产生和排出,形成严重的“白色污染”,造成地下水及土壤污染,危及人类的健康和生存^[2]。然而塑料具有良好的化学稳定性、耐腐蚀性、电绝缘性、绝热性等优点,回收利用价值较高。因此对废旧塑料进行回收实现资源再生循环利用具有不可忽略的现实意义^[3,4]。废旧塑料的回收利用技术主要可归纳为3类:即回收再生利用技术、化学裂解回收技术及焚烧回收能源技术^[3],其中回收再生利用又可分为简单再生利用和复合再生利用两类。简单再生利用是把单一品种的废旧塑料直接循环回收利用或经过简单加工后加以利用;复合再生利用是以混合废旧塑料为主要原料,再掺以其它配料的利用方式^[1]。

造纸废渣是另一个重大的工业污染源。近年来随着保护自然资源和减少环境污染意识的加强,我国的废纸回收利用有了较大的发展^[5]。然而在废纸回收利用过程中势必会产生大量的废渣、废水,不但造成了二次污染,而且也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,其产生量是原生纤维浆厂产出污泥的2~4倍,每生产1 t纸,污泥的产量就超过200 kg^[6]。一般而言,造纸污泥由约50%的纤维和50%的填料组成,这些纤维主要是原纸中未被利用的纤维,属于二次纤维,具有一定的回收利用价值。这些二次纤维在经历一次或多次使用和干燥后品质下降^[7,8]。因此,为提高二次纤维的强度和可塑性,在使用之前需要对其进行一定的处理。

笔者采用复合再生利用法,以废旧聚乙烯(PE)地膜和从造纸污泥中分离出的二次纤维为主要原料,制备了PE/二次纤维复合材料,探讨了预处理剂、二次纤维的含量和长度及增容剂等对复合材料性能的影响。

1 实验部分

1.1 原料

新鲜造纸污泥:含水率94%~97%,昆明金家造纸厂;

废旧PE地膜:昆明市郊农用回收PE地膜;

NaClO:化学纯,成都金山化学试剂厂;

胶蜡物消除剂:广东省造纸研究所造纸助剂厂;

聚丙烯酰胺分散剂:工业级,廊坊市新星化工有限公司;

NaOH:化学纯,成都金山化学试剂厂;

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

1.2 仪器及设备

开放式双辊混炼机:SK-160B型,上海橡胶机械厂;

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;

同步热分析仪:STA449C/3/G Jupiter型,德国耐驰公司;

差示扫描量热(DSC)仪:204/1/G/phoenix型,德国耐驰公司;

数显万能试验机:WES-20CN型,长春试验机厂;

冲击试验机:XCJ-4型,承德市材料试验机厂。

1.3 试样制备

(1) 原料处理

废旧 PE 地膜的处理工艺流程如图 1 所示。

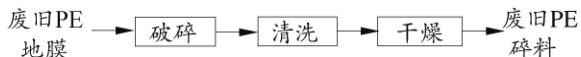


图 1 废旧 PE 地膜处理工艺流程图

从造纸污泥中分离二次纤维的工艺流程如图 2 所示, 所得二次纤维过 250 μm (60 目) 或 150 μm (100 目) 的标准筛后备用。

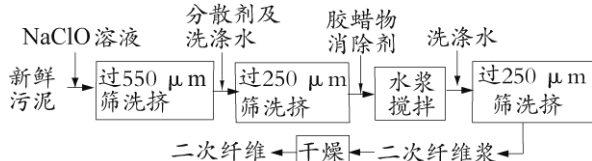


图 2 二次纤维分离工艺流程图

(2) 二次纤维预处理

将二次纤维装入 PE 袋, 分别加入不同浓度的 NaOH 溶液, 在一定温度下置于恒温水浴中进行预处理。

(3) PE/二次纤维复合材料试样制备

将经预处理的二次纤维和增容剂 PE-g-MAH 及废旧 PE 碎料按一定比例充分混合后, 在一定温度下于双辊混炼机上熔融混炼 15 min 后出料, 冷压成型为试样。

1.4 性能测试与表征

热重(TG) 分析: 氮气气氛, 升温速率为 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$;

DSC 分析: 氮气气氛, 升温速率为 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$;

拉伸强度按 GB/T 1040 - 1992 测试;

冲击强度按 GB/T 1043 - 1993 测试。

2 结果与讨论

2.1 TG 和 DSC 分析

图 3 为二次纤维的 TG 曲线和微分热重 (DTG) 曲线。从图 3 可见, 二次纤维的热分解主要分为 4 个阶段: ①温度在 25 ~150 $^{\circ}\text{C}$ 时, 主要是二次纤维中纤维素物理吸附水的蒸发; ②温度在 150 ~240 $^{\circ}\text{C}$ 时, 纤维素结构中某些葡萄糖单元基开始脱水; ③温度在 240 ~400 $^{\circ}\text{C}$ 时, 纤维素结构中糖苷键和一些 C—O 键、C—C 键开始断裂; ④温度高于 400 $^{\circ}\text{C}$ 时, 纤维素结构的残余部分逐步形成石墨结构。可见, 二次纤维的主体分解起始温度为 287 $^{\circ}\text{C}$, 终止温度为 385 $^{\circ}\text{C}$, 最大失重速率温度为 370 $^{\circ}\text{C}$ 。

图 4 为废旧 PE 地膜的 DSC 曲线。该曲线在 100 ~125 $^{\circ}\text{C}$ 出现了双峰。Hoashi 认为这是由于一部

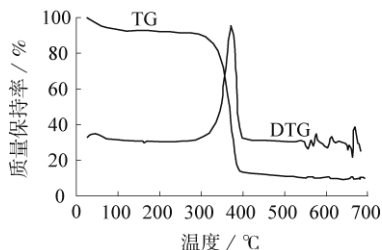


图 3 二次纤维的 TG 曲线和 DTG 曲线

分 PE 结晶形成了更完善、更厚的晶片, 而另一部分结晶熔化后在冷却过程中形成更小、更不完善的结晶^[9]所致。在图 4 中, 这两种结晶对应的结晶熔点分别为 123.0 $^{\circ}\text{C}$ 和 108.8 $^{\circ}\text{C}$ 。

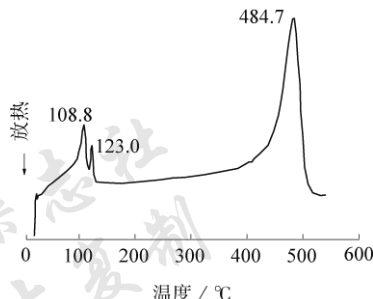


图 4 废旧 PE 地膜的 DSC 曲线

结合图 3 和图 4 可知, 二次纤维的分解温度高于废旧 PE 地膜的加工成型温度, 所以可满足废旧 PE 地膜的加工成型需要。

2.2 二次纤维预处理对复合材料力学性能的影响

图 5 为二次纤维过 250 μm 筛、含量为 30% 时, 二次纤维预处理对复合材料力学性能的影响。

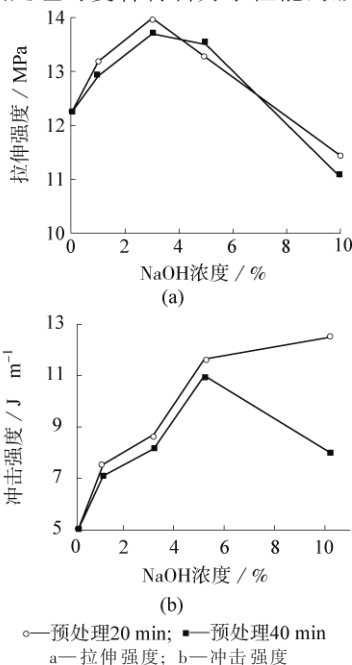


图 5 二次纤维预处理对复合材料力学性能的影响

由图5可知,二次纤维经过一定浓度的碱液预处理后,复合材料的力学性能均有一定提高,且碱液处理时间为20 min时复合材料的力学性能优于处理时间为40 min时。这是由于碱液处理清除了二次纤维表面粘附的杂质及木质素等成分,使其表面变得粗糙,比表面积增大,提高了PE与二次纤维的界面作用,从而提高复合材料的力学性能。然而在用NaOH溶液处理二次纤维的过程中部分纤维角质层和基质也被除去,这就破坏了二次纤维的强度。因此碱液处理二次纤维存在一个时间较优值。由图5还可知,预处理碱液的浓度存在一个最佳值。这是因为用较低浓度碱液处理时二次纤维表面疏松程度提高,使之更容易与PE结合,有利于提高两者的相容性,从而提高复合材料的力学性能。而使用浓度较高的碱液处理二次纤维时会把纤维中的木质素和半纤维素除去,而木质素和半纤维素对植物纤维的结构起着支撑作用,这些物质的散失会降低植物纤维的强度,从而使复合材料的力学性能降低。

2.3 二次纤维含量及粒径对复合材料力学性能的影响

图6示出预处理碱液浓度为3%、预处理时间为20 min时二次纤维含量和粒径对复合材料力学性能的影响。

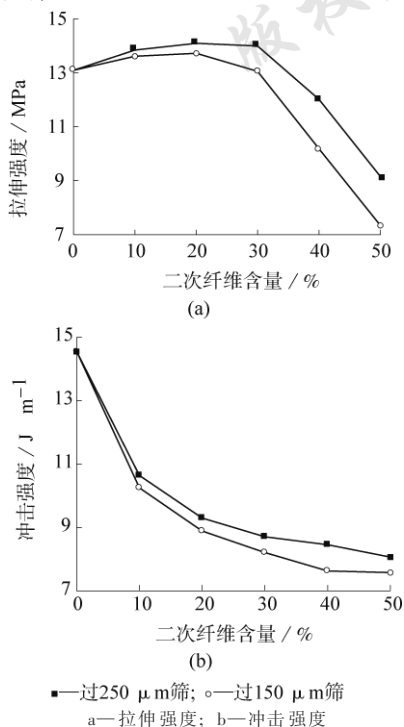


图6 二次纤维含量和粒径对复合材料力学性能的影响

由图6a可看出,当二次纤维含量为20%时,复

合材料的拉伸强度达到最大值(14.09 MPa)。二次纤维含量高于30%时,在制备时难以保证PE基体充分渗入并浸润全部二次纤维表面,导致复合材料的拉伸强度下降。由图6b可知,随着二次纤维含量的增加,复合材料的冲击强度基本上呈下降趋势。说明二次纤维的填充对体系的冲击强度不利,这与纤维素的分子结构和纤维的粒径有关。二次纤维具有刚性的、不易运动的纤维素大分子链,当外力作用时,二次纤维不能依靠改变构象来吸收冲击能量,这增大了复合材料的应力集中,导致产生缺陷的几率增加。所以复合材料的冲击强度二次随纤维含量的增加而下降^[10]。另外,过250 μm 筛和过150 μm 筛的二次纤维的填充效果基本相似,但前者的性能略优于后者,这可能是由于过250 μm 筛的二次纤维的纤维保持率较高、长径比较大的缘故。

2.4 增容剂对复合材料力学性能的影响

填料与基体间的界面结构与复合材料性能有关,由于使用的二次纤维亲水性强,而PE是疏水性材料,故两者间的相容性较差。为了减小PE与二次纤维间的极性差异,笔者选用PE-g-MAH作增容剂。图7示出二次纤维经3%碱液预处理20 min,过250 μm 筛,含量为30%时增容剂含量对复合材料力学性能的影响规律。

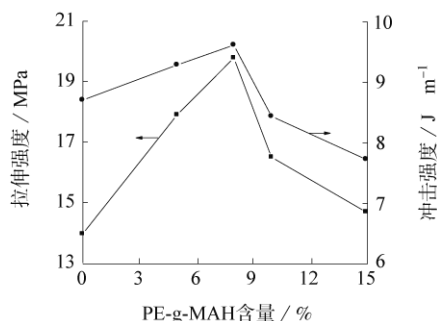


图7 增容剂含量对复合材料力学性能的影响

从图7可以看出,PE-g-MAH的加入能明显改善复合材料的力学性能,PE-g-MAH含量为8%时,拉伸和冲击强度均达到最大值。在PE-g-MAH用量适当的情况下,PE-g-MAH分子中的高分子链段与PE发生缠结作用,在二次纤维与PE间形成一定厚度的界面层。当受到外力和冲击作用时,界面层可以将应力和冲击能量从PE传递到二次纤维上,从而提高复合材料的强度;当PE-g-MAH含量过大时,在二次纤维表面覆盖的PE-g-MAH过剩,导致其与PE的缠结几率降低,界面结构不均匀,复合材料的强度降低^[11]。

3 结论

(1) 对二次纤维进行碱液预处理可以改善其品质,从而提高复合材料的力学性能。碱液浓度为 3%、预处理时间为 20 min 时处理效果好。

(2) 二次纤维的粒径和含量对复合材料的力学性能有一定的影响。添加 20% 左右、过 250 μm 筛的二次纤维时,复合材料的性能较好。

(3) 在复合材料中引入增容剂 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,增容剂的用量为 8% 时较好。

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.云南环境科学,2001,20(2):27
- 2 刘兵.废塑料的回收与再生.上海氯碱化工,2005(2):33

- 3 魏京华.聚烯烃塑料废弃物的回收再生利用.塑料工业,2005,33(z1):40
- 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.中国资源综合利用,2004(6):36
- 5 田中建,邱化玉.二次纤维的造纸特性.黑龙江造纸,2004(3):14
- 6 王海毅,郝妮.直接加填与纤维加填对碳酸钙在循环中留着的影响.国际造纸,2005,24(2):37
- 7 邵素英,胡开堂.二次纤维的回用对纤维和成纸性能的影响.西南造纸,2001(4):16
- 8 Jackson M, Croon I L, Nardi F. Bleached fiber from OCC. Tappi J, 1994, 77(9):153
- 9 董炎明.高分子材料实用剖析技术.北京:中国石化出版社,1997.
- 10 臧克峰,项素云,路萍,等. MAH-g-PP 及偶联剂处理木粉填充 PP 的研究.中国塑料,2001,15(2):71
- 11 张明珠,薛平,周甫萍.木粉/再生热塑性复合材料性能的研究.塑料,2000,29(5):39

STUDY ON WASTE POLYETHYLENE/SECONDARY FIBER COMPOSITE

Chai Xijuan^{1,2}, Wang Muping²

(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/secondary fiber composite was prepared by using waste polyethylene film and secondary fiber from papermaking sludge. The effects of sodium hydroxide pretreatment, the diameter and content of secondary fiber and compatibilizer on the mechanical properties of composite were studied. The results showed that the overall property of the composite was the optimum when the concentration of sodium hydroxide was 3% and pretreatment time was kept at 20 min, the diameter of the secondary fiber was less than 250 μm and the content was about 20% and the content of compatibilizer was 8%.

KEYWORDS waste polyethylene, secondary fiber, composite

请订阅《2005 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》

优惠销售 2000 ~2005 年中国工程塑料加工应用技术研讨会《论文集》及论文集光盘

《2005 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》共收录论文 100 篇,尤其突出了复合材料及其在汽车上的应用,欢迎订阅。中国工程塑料工业协会加工应用专委会配合 2000 ~2005 年先后召开的中国工程塑料加工应用技术研讨会编辑、出版了 6 本《论文集》。现尚有部分《论文集》以及应广大读者要求加工制作的论文集光盘,以优惠价格(含邮费)销售。

1. 《论文集》, 优惠价为 200 元/套, 单册价格如下:

《2005 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》论文 100 篇,正文 338 页,50 元/册;

《2004 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》,论文 100 篇,正文 337 页,45 元/册;

《2003 年塑料助剂和塑料加工应用技术研讨会论文集》,论文 105 篇,正文 373 页,40 元/册;

《2002 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》,论文 100 篇,正文 351 页,30 元/册;

《2001 年中国工程塑料加工及模具技术研讨会论文

集》,论文 80 篇,正文 270 页,25 元/册;

《2000 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》,论文 100 篇,正文 339 页,20 元/册。

2. 论文集光盘版, 优惠价为 150 元/盘。

本光盘除收录上述 6 本《论文集》的全部内容外,还包括约 1300 人次的会议代表通讯录。

凡需购买《论文集》或论文集光盘的读者,请尽快办理邮购手续。汇款时请注明“论文集”或“论文集光盘”。

邮局汇款:

收款单位:山东济南市 108 信箱杂志社

邮编:250031

电话:(0531) 85878223 85878057 85878278

传真:(0531) 85947355 85878224

银行汇款:

户名:中国兵器工业集团第五三研究所

开户银行:中国工商银行济南八一一分理处

帐号:1602001229014425546