

PP / 秸秆复合材料的热压成型工艺研究^{*}

肖亚航 傅敏士

(宝鸡文理学院机电研究所, 宝鸡 721007)

摘要 以聚丙烯(PP)为基体, 以农作物秸秆(麦秆)为增强剂, 用热压成型的方法制备了 PP / 秸秆复合材料。结果表明, 秸秆含量小于 40 份时, PP / 秸秆复合材料具有良好的热压成型性。控制成型温度、压力、时间, 并加入添加剂、采用粉料共混与热 - 机械共混双重混料等工艺, 可以改善秸秆分布和界面粘合性, 获得具有良好成型工艺性的 PP / 秸秆复合材料。

关键词 秸秆 聚丙烯 复合材料 热压成型

植物秸秆是粮食作物的副产品, 主要有稻草杆、麦杆、高粱杆、玉米杆等, 在我国每年秸秆产量都很大, 一般情况下, 生产 1 吨粮食就能产生 1 吨秸秆。秸秆本身是一种天然高分子材料, 来源非常丰富, 且价格低廉、密度低, 具有良好的生物降解性。我国对秸秆的利用除用于造纸、牲畜饲料外, 大多数通过掩埋、焚烧等方法处理掉, 这不仅浪费了资源, 而且污染了环境。从环境保护和资源开发利用的角度出发, 对植物秸秆经过一定的化学和机械处理, 作为复合材料的增强材料在国内外已受到高度重视, 并取得了一定进展^[1~3]。笔者选用麦杆, 经粉碎表面处理, 与聚丙烯(PP)复合, 采用热压成型的方法制备了 PP / 秸秆复合材料, 并对其成型工艺进行了试验研究。

1 实验部分

1.1 原材料

PP: PP 1300, 北京燕化石油化工股份有限公司;
秸秆: 就地采集的麦秆;
NaOH: 化学纯, 天津市化学试剂三厂
硬脂酸: 工业级, 北京顺义县李遂化工厂;
顺丁烯二酸酐: 工业级, 成都化学试剂厂。

1.2 仪器与设备

搅拌机: 自制;
箱式电阻炉: SX2 - 4 - 10 型, 天津市华北实验电炉厂;
液压式万能试验机: WE - 300B 型, 长春试验机厂;
光学分析天平: TG328A 型, 上海海康电子仪器厂。

1.3 试样制备

(1) 秸秆处理

将采集来的新鲜麦秆用 5% NaOH 水溶液浸泡

48 h 进行碱化处理, 以打破秸秆纤维素中半纤维素与阿魏酸之间的酯键及木质素与阿魏酸、对 - 香豆酸之间的醚键和酯键, 使部分半纤维素和木质素溶解, 提高秸秆纤维的热稳定性。碱化处理后的秸秆经水洗、中和后再放入烘箱中进行干燥处理。根据秸秆热失重分析曲线(图 1) 确定最佳的烘干温度为 130 ℃, 保温时间为 120 min。用粉碎机将处理干燥后的秸秆粉碎, 并用 550 μm (30 目) 筛子筛选后装入塑料袋封装, 备用。

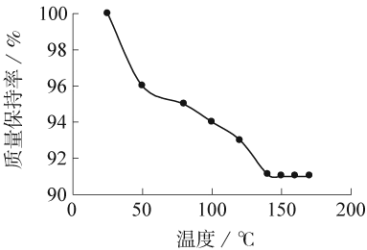


图 1 秸秆热失重分析曲线

(2) PP / 秸秆复合材料试样的制备

PP / 秸秆复合材料配方如表 1 所示。其中硬脂酸用以改善秸秆团聚的不均匀分布, 顺丁烯二酸酐用以改善秸秆与 PP 的界面粘合性。

表 1 PP / 秸秆复合材料的配方 份

PP	秸秆	硬脂酸	顺丁烯二酸酐
100	10	1	10
100	20	2	10
100	30	3	10
100	40	4	10
100	50	5	10
100	60	6	10

按表 1 的配方, 将配好的原料放入搅拌机中搅拌均匀后, 再放入箱式电阻炉加热到 190 ~ 210 ℃,

^{*} 陕西省自然科学计划项目(2002E109); 陕西省教育厅科研计划项目(01JK114)

并进行热-机械共混,将混合好的物料放入如图2所示的经预热到同样温度的模具中,在液压式万能试验机上加压35 kN,保压15 min,卸载冷却后脱模,即可制得不同秸秆含量的PP/秸秆复合材料试样。制备工艺流程见图3。

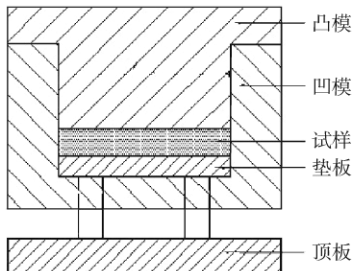


图2 热压模具简图

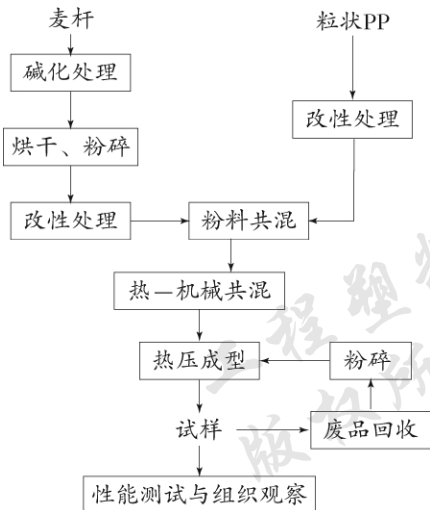


图3 PP/秸秆复合材料制备工艺流程图

1.4 吸水性与耐蚀性测试

(1) 吸水率测试

试样尺寸为10 mm×10 mm×10 mm,于室温下在水中浸泡5 d,用光学分析天平测试质量变化,按下式计算吸水率:

吸水率 = $\frac{(M_1 - M_0)}{M_0} \times 100\%$

式中: M_0 ——浸泡前的质量;
 M_1 ——浸泡后的质量。

(2) 耐蚀性测试

试样尺寸仍为10 mm×10 mm×10 mm,室温下分别置于30%的NaOH和30%的硫酸中浸泡5 d,用光学分析天平测试质量变化,按下式计算腐蚀率:

腐蚀率 = $\frac{M_1 - M_2}{M_0} \times 100\%$

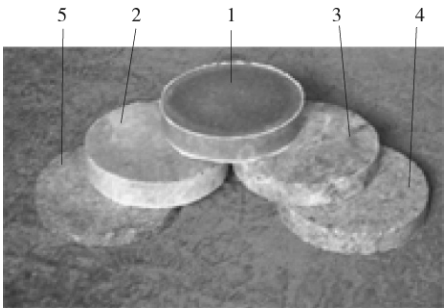
式中: M_0 ——浸泡前的质量;
 M_1 ——吸水后的质量;

M_2 ——酸碱腐蚀后的质量。

2 结果与讨论

2.1 秸秆含量对复合材料成型性的影响

图4是PP/秸秆复合材料热压成型试样。由图4可见,随秸秆含量的增加,熔体粘度增加,流动性降低,秸秆纤维的分布均匀性下降,成型性变差。



1—10份秸秆; 2—20份秸秆; 3—30份秸秆;
4—40份秸秆; 5—50份秸秆

图4 PP/秸秆复合材料热压成型试样

通常,熔体粘度与组成有如下关系^[3]:

$$I_{\text{相对}} = \frac{K}{1 - \frac{j}{J}}$$

式中: $I_{\text{相对}}$ ——相对粘度;
 j ——填料的体积含量;
 J ——成型板材中填料所占的体积;
 K ——常数,取2.5。

由上式可见,秸秆含量越高,相对粘度将会增大。

表2为秸秆含量对复合材料热压成型性的影响。由表2可见,秸秆含量小于40份时成型性较好(见图4),60份以上时粘结力很弱,将无法成型。

表2 秸秆含量对热压成型性的影响

含量 / 份	热压温度 /℃	热压成型性
10	190	秸秆分布均匀,流动性好,成型性好
20	200	秸秆分布均匀,易脱模,成型性好
30	200	秸秆分布均匀,易脱模,外观质量好
40	210	秸秆分布较均匀,较易脱模,外观质量较好
50	210	秸秆已聚集成团,较难脱模,外观质量较差
60	210	秸秆不均匀,很难成型,外观粗糙,质量很差,粘合力很小

注:保压时间10 min。

2.2 加热温度对复合材料成型性的影响

为了获得秸秆分布比较均匀的复合材料,采取了粉料共混和熔体共混(热-机械共混)的双重共混工艺,当加热温度较低(粘流温度以下)时,只能完成粉料共混,这样压制得到的试样中秸秆均匀性

很差,成型性也很差。只有当加热温度高于粘流温度以上,混合物处于粘流状态才能实现对熔体的热-机械共混。由于熔体在热能和机械剪切力场作用下再次实现了共混组分之间的均匀混合,为尔后热压成型制备秸秆分布比较均匀的复合材料试样创造了条件。秸秆含量增加时,熔体粘度增大,流动性降低。为了降低粘度,增大熔体流动性,对秸秆含量高的物料采取了提高加热温度(190~210℃)和加大机械剪切速率等措施,但加热温度太高时,将会引起PP分解和秸秆炭化,这对制备工艺是不利的。

控制合适的热压温度和脱模温度也是获得良好成型制品的关键。笔者选取在180℃热压成型,80~100℃脱模的工艺,即高弹态热压、玻璃化转变温度附近卸压、定型、脱模,可获得良好的复合材料试样。

2.3 添加剂对复合材料成型性的影响

由于秸秆纤维的表面具有强烈的吸水性,而作为基体的PP却是疏水性的,因此两者之间的相容性很差,导致界面的粘结性不良。为了改善两者界面的相容性,笔者采取了加入添加剂改性的方法,改善了复合材料的成型性。

用5% NaOH 碱水溶液对秸秆进行碱化处理,以打破秸秆纤维的酯键及醚键,使部分半纤维素和木质素溶解,提高了秸秆纤维的热稳定性。据报道^[4],经碱化处理后的纤维中能形成许多空腔,增强了聚合物基体与纤维的锁紧力。加入顺丁烯二酸酐使秸秆发生酯化反应,降低极性和吸湿性,同时使PP得到改性,使秸秆与PP之间形成化学键,增强界面的粘结性。另外,由于采取高温高压成型工艺,在热压成型过程中,可使秸秆纤维能强制性地与基体压合,形成机械缠结(或称机械铰链),以机械的方法增强了界面的粘合性^[5,6]。

硬脂酸的加入及良好的热压工艺较好地解决了PP/秸秆复合材料的成型问题。

2.4 复合材料的吸水性及耐酸碱性

表3是PP/秸秆复合材料的吸水性。从表3可见,随秸秆含量的增加,复合材料的吸水率增加,其原因是秸秆具有较高的吸水率所致。但与纯木吸水

率87.169%相比,该复合材料的吸水率仍然很低,所以PP/秸秆复合材料具有良好的耐水性。

表3 PP/秸秆复合材料的吸水性

项 目	秸秆含量/份					纯木块
	10	20	30	40	50	
吸水率/%	1.012	2.612	3.801	5.057	7.535	87.169

表4示出PP/秸秆复合材料的耐酸碱腐蚀性。从表4可见,随秸秆含量增加,复合材料的耐酸碱腐蚀率增大。这种腐蚀虽在电解液中进行,但由于秸秆与PP两相并不存在电极电位差,不构成微电池,故属非电化学腐蚀。虽存在化学腐蚀,但腐蚀速度缓慢。所以,PP/秸秆复合材料具有良好的耐酸碱腐蚀性。

表4 PP/秸秆复合材料的耐酸碱腐蚀性

项 目	秸秆含量/份				
	10	20	30	40	50
酸蚀率/%	0.270	0.946	1.481	1.961	3.012
碱蚀率/%	0.527	0.845	1.323	2.764	3.810

3 结论

(1)用热压成型方法可以制备秸秆含量为10~50份的PP/秸秆复合材料。控制秸秆含量、热压温度、保温时间、脱模温度等工艺参数可获得成型工艺性良好的复合材料。

(2)秸秆预处理及加入添加剂可改善秸秆与PP界面的粘合性。采取粉料共混和热-机械共混的双重共混等方法,使秸秆分布得到改善,从而可制得良好的复合材料。

(3)PP/秸秆复合材料具有较低的吸水性和较好的耐酸碱腐蚀性。

参 考 文 献

1 杨军,余木火,陈慧芳. 秸秆纤维复合材料的发展概况. 材料导报,1999,13(6):50

2 杨鸣波,李忠明,冯建民,等. 秸秆/聚氯乙烯复合材料的初步研究. 材料科学与工程,2000,18(4):27

3 涂平涛. 木质塑料的生产及开发前景. 化学建材,2001(7):10

4 Sreekala M S, Kumaram M G, Thomas S. Oil palm fibers: morphology, chemical composition, surface modification, and mechanical properties. J Appl Poly Sci, 1997, 66: 821

5 范志伟,魏若奇. 塑木生产技术与废塑料利用. 北京:化学工业出版社,2002.

6 王经武. 塑料改性技术. 北京:化学工业出版社,2004.

FORMING TECHNOLOGY OF PP/STRAW COMPOSITES BY HOT PRESSING

Xiao Yahang, Fu Minshi

(Mechatronic Institute, Baoji College of Arts and Sciences, Baoji 721007, China)

ABSTRACT PP/straw composites are fabricated by hot pressing, with PP as matrix and wheat straw as the reinforcing agent. The results show that PP/straw composites have a good hot-pressing processability when straw content is lower then 40 phr. PP/straw

composites with a good processability can be fabricated by taking some measures to improve the distribution of straw in PP and interfacial compatibility, such as controlling the forming temperature, pressure and time, adding interfacial active agent and blending the straw powder with PP particle mechanically.

KEYWORDS straw, polypropylene, composites, hot pressing

高阻隔多功能软塑材开发成热点

目前,在众多的食品包装材料中,塑料制品及复合包装材料占有举足轻重的地位。但因传统的塑料材料自身存在一定缺陷,如废弃包装污染环境、耐温性和阻隔性总体还不如金属和玻璃容器等。因此,快速发展的食品工业已向塑料行业提出了新的课题。如今,高阻隔性、多功能性软塑材料成为开发热点,而改善已有的产品性能,开发新型品种,提高强度,在满足包装功能性前提下尽量减少垃圾的产生量,使包装材料、包装容器向轻量化、薄膜化发展也是重要的方向。

用于食品包装的材料必须有较高的阻隔性,如油脂食品要求高阻氧性阻油性;干燥食品要求高阻湿性;芳香食品要求高阻异味性;而果品、蔬菜类鲜活食品又要求包装有一定的氧气、二氧化碳和水蒸气的透过性;同时包装材料要有良好的力学性能,主要包括材料的拉伸强度、耐撕裂、抗冲击性等,还要有良好的化学稳定性,不应与内装食品发生任何化学反应;另外,还要有较高的耐温性,适合食品的高温消毒和低温储藏等。

PEN 提高阻隔性能 使用高强度、高阻隔性塑料不仅可以提高对食品的保护功能,而且在包装相同量食品时可以减少塑料的用量,甚至可以重复使用。对于要求高阻隔性保护的加工食品及真空包装、充气包装等,一般都要用复合材料包装。而在多层复合材料中必须有 1 层以上的高阻隔性材料。现在国内常用的高阻隔性材料有铝箔、尼龙(PA)、聚酯、聚偏二氯乙烯等,而国际上新型聚萘二甲酸乙二酯(PEN)则独领风骚,广受欢迎。由于 PEN 的分子结构与 PET(聚对苯二甲酸乙二酯)相似,只是以萘环代替了苯环,因此, PEN 比 PET 具有更优异的阻隔性、耐热性,特别是阻气性和防紫外线性很好。由于具有这些优点, PEN 在饮料、啤酒、化妆品的包装方面前景广阔。在实现工业化手段生产后, PEN 定会在不久的将来大量进入包装领域,引发 PET 之后的又一次包装革命。

无机阻隔包材受青睐 由于目前用铝箔和某些塑料的复合材料制成的包装具有不透明、不易回收,且不能用于微波加热的缺陷,近年来研发的镀硅氧化物(SiO_2)成为替代品。在 PET、PA、聚丙烯(PP)等基材上镀一薄层硅氧化物,不仅有更好的阻隔性,而且有极好的大气环境适应性。因 SiO_2 镀膜有高阻隔性、高微波透过性、透明性,可用于高温蒸煮、微波加工食品的软包装,也可制成饮料和食用油包装容器。目前, SiO_2 镀膜成本较高,大规模生产技术还不完善,少数发达国家已开始应用,我国已开始研究工作。

共挤薄膜成为新选择 目前,高阻隔性、多功能性软塑包装材料已成为塑料包装行业发展的热点。近年来,不仅高

阻渗性、多功能保鲜膜、无菌包装膜发展很快,原有的复合薄膜也正向更深层次发展;防伪包装膜特别是防静电包装膜的成功开发也意义重大。同时,制袋、印刷技术上的突破,使复合包装膜成功进入彩色时代;多层共挤技术的发展,也改变了功能性薄膜和容器的产品结构,并适应了环保的要求。

随着环保呼声日益高涨,在满足包装功能性前提下尽量减少垃圾的产生量,使包装薄膜、包装容器向轻量化、薄膜化方向发展就显得尤为重要。由于以复合为主的高阻隔性薄膜在生产过程中所用胶粘剂、溶剂的排放易造成污染,所以发展共挤包装薄膜已成为新的选择。

发泡塑料走向零污染 意大利 AMUT 公司的挤出发泡 PP 片材是泡沫塑料产品的最新发展。它应用 MONTELL 公司的高粘度树脂、高强度 PP、PP 均聚物以及特种发泡剂,生产出具有细小微孔而且均匀分布的发泡 PP 片材。它与具有同样性能的 PP 片材相比,密度低,可以节约 20% 的材料,具有很大的经济意义和环保意义。

食品业是 21 世纪的朝阳产业,但随着人们生活质量的不断提高和对健康消费的日益重视,对食品的质量和安全将有更高的要求,与之相适应,用于食品包装的塑料产业也将迎来巨大的发展空间和开发潜力。(中化)

茂名将建世界级塑料托盘项目

11 月 20 日,全球最大的工业用塑料托盘生产厂商瑞士 PPAL 公司分别与茂名石化工业区、中石化茂名分公司正式签订总投资 3 亿欧元、年产 6 000 万只工业塑料托盘项目的用地协议和高密度聚乙烯产品供货协议。PPAL 公司是到茂名市投资的最大的跨国公司,这也是该公司在中国投资的第一个项目。项目首期投资 3 亿元人民币,预计 2005 年 3 月开工建设,8 月建成投产,该项目建成投产后,将成为该公司的主要生产基地。(宁东)

塑料型材保护膜透明美观

法国 Novacel 公司在 11 月 22 日~26 日在法国巴黎举行的 EMBALLAGE 展览会上,向市场推出一种新型的 Novacel 9380 保护膜,这是一种制造塑窗型材所使用的保护膜,可以满足自动生产线生产所提出来的越来越严格的要求。

Novacel 9380 保护膜是一种以聚烯烃为基材、厚度为 45 μm 的保护膜。该保护膜透明、无色、粘着力大,在白色的塑料型材和涂有一层装饰膜的塑料型材(如装饰有木纹复膜的型材)上都有很好的粘着力,可以避免在生产过程中出现剥离和气泡。Novacel 9380 保护膜的设计专为优化其透明性,以方便对产品的表面进行目视检查,其室外放置时间可长达 6 个月。并可根据客户的要求,在保护膜上印刷公司的标识、商标或其它广告或技术信息。(梁雨清)