

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2018.12.027

热塑性塑料 / 生物炭复合材料研究进展

王海莹,余晓,李穗奕,庞君武,李大纲

(南京林业大学材料科学与工程学院,南京 210037)

摘要:以聚合物为基体,生物炭粉为增强相可制得高强度新型复合材料,炭粉在增强聚合物物理力学性能的同时,大大降低了复合材料的成本。综述了国内外利用热塑性塑料与生物炭复合制备新型炭塑复合材料的研究现状。并对笔者所在课题组制备超高分子量聚乙烯(PE-UHMW)/生物炭复合材料的现有方法进行了归纳和分析,当炭粉填充量为 70% 时,复合材料的拉伸强度可达 70~100 MPa,比未填充炭粉的 PE-UHMW 约高出 5 倍。最后提出了目前热塑性塑料/生物炭复合材料研究中需要解决的主要问题及今后的研究方向。

关键词:热塑性塑料;生物炭;复合材料;研究进展

中图分类号:TB332 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-3539(2018)12-0139-04

Research Progress of Thermoplastic / Biomass Charcoal Composites

Wang Haiying, Yu Xiao, Li Suiyi, Pang Junwu, Li Dagang

(College of Materials Science and Engineering, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China)

Abstract : A new type of composite with high strength can be prepared by using polymer as matrix and charcoal powder as reinforcing phase. Charcoal powder not only enhances the physical and mechanical properties of the polymer, but also greatly reduces the cost of the composites. The research status of new thermoplastic / biochar composites at home and abroad was reviewed. The existing methods of preparing ultra-high molecular weight polyethylene (PE-UHMW) / biomass charcoal composites by our research group were summarized and analyzed. When the content of charcoal powder was up to 70%, the tensile strength of the composites could reach 70–100 MPa, which was approximately five times higher than that of pure PE-UHMW, and could be used as a new type of high strength thermoplastic / biochar composite. The main problems to be solved in the research of thermoplastic / biochar composites and the future research directions were pointed out.

Keywords : thermoplastic ; biomass charcoal ; composite ; research progress

21 世纪,国内外普遍关注的科学技术发展的重点之一就是新型材料的创生,其中生物质复合材料是一项重要的研究内容。以生物质为原料制备的“生物炭”因其高储量、可再生等特点,已成为最具发展潜力的新材料和新能源之一,科学家对生物炭的研究与应用逐年快速增加^[1]。生物炭“biochar”是 bio-charcoal 的缩写,在 2007 年于澳大利亚举办的第一届国际生物炭会议上得到统一命名。根据国际生物炭组织 (IBI) 对于生物炭的定义,它是一种由生物质原料在缺氧条件下经高温热裂解而制得的固体材料。自 2006 年 Lehmann 在 Nature 期刊上发表文章《Black is the New

Green》以来,对生物炭的研究与应用逐年快速增加,且近年来一直是热点研究领域^[1]。中国、美国、澳大利亚、英国、德国等国家的研究者都对生物炭进行了大量的研究工作。

近年来以生物质纤维为增强相,以聚合物为基体制备复合材料也是生物质资源再生利用的一项重要科研成果^[2]。该复合材料是将生物质纤维与聚合物按一定比例进行共混,通过挤出、注射及模压等方法制得。然而,该复合材料的研究和应用还有很多缺陷和不足^[3-4],主要表现为:(1) 生物质纤维含有大量的羟基,与聚合物基体相容性差,导致力学强度相对较低,增容改性耗能、费时、增加成本。(2) 生物质纤

基金项目: 国家自然科学基金项目 (31800488,31670555),江苏省自然科学基金项目 (BK20150875),南京林业大学高层次 (高学历) 人才科研启动基金项目 (GXL001)

通讯作者: 李大纲,教授,主要研究方向为生物质纳米材料 / 复合材料 E-mail: njfuldg@163.com

收稿日期: 2018-10-08

引用格式: 王海莹,余晓,李穗奕,等. 热塑性塑料 / 生物炭复合材料研究进展 [J]. 工程塑料应用,2018,46(12):139–142.

Wang Haiying, Yu Xiao, Li Suiyi, et al. Research progress of thermoplastic / biomass charcoal composites[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(12):139–142.

维与塑料复合过程中纤维易降解:生物质纤维热稳定性差;当温度超过 200℃时,半纤维素、单宁、树脂等不稳定成分已开始热分解,这使得可选择的塑料的范围较窄,目前绝大部分选用的是熔点在 200℃以下的塑料。(3)当生物质纤维填充量较高时,复合材料熔体黏度高,成型加工困难,加工速度较慢。上述缺陷限制了该复合材料的进一步应用;国内外学者做了大量改性工作以提高其性能,如添加偶联剂、乙酰化处理、表面接枝改性、等离子处理等,但这些方法较为复杂,耗费能量,且成本较高。

鉴于生物质纤维的上述缺陷,考虑用生物炭替代纤维作为复合材料的增强相。将生物炭粉碎成炭粉,与热塑性塑料复合制备高强材料,使生物炭在高附加值新型材料领域找到了突破点。生物质纤维经高温炭化过后,表面亲水基团大大减少,将有效提高与基体树脂之间的相容性。炭粉含量高达 70%~80%,无需添加助剂,成本低。与传统纤维原料相比,炭粉在与聚合物复合研究领域,具有以下优点^[5-6]:(1)炭原料来源广泛,可通过机械研磨至微米甚至纳米级别;(2)与聚合物基体具有良好的相容性;(3)具有丰富的孔隙结构和高比表面积,易于和聚合物基体形成良好的机械啮合作用,提高界面相容性;(4)加工成型过程中易于分散,且可起到润滑剂的作用,可加工性增加;(5)炭粉耐高温,无需考虑加工温度影响,成型加工温度范围选择较宽;(6)当炭化温度高于 700℃时,炭具有良好的导电性^[7],可作为导电填料与聚合物复合。除此之外,炭还具有远红外效应、电磁屏蔽效应、负离子效应、吸湿排湿性等优异特性^[1,8],与聚合物复合可制得新型多功能绿色环保材料。

1 国内外研究现状

近些年,一些研究团队致力于利用生物炭粉与热塑性塑料复合制备新型复合材料的研究。新西兰奥克兰大学 Sarmah^[9-10]的研究团队也发现了相似的实验现象。他们采用多种炭化条件,使用从多种有机物废弃原料(松木锯末、淤泥、畜禽粪便)制得的生物炭,制备聚乙烯/木粉/炭粉复合材料。研究结果发现,使用具有最高灰分含量的畜禽粪便生物炭制得的复合材料具有最优的拉伸性能、抗弯性能及抗冲击强度。当炭粉添加量为 18%时,其热稳定性最好,表明炭粉的加入可以起到有效的热阻隔作用,延缓木纤维的热解。并且随着生物炭的加入,材料的吸水率也有所降低。Sarmah 等还利用松木炭来改性聚丙烯基木塑复合材料的性能,研究结果发现,当炭粉添加量分别为 12%和 18%时,复合材料的力学性能和热稳定性最好。

香港理工大学 K. T. Lau 等^[11-12]利用竹炭来增强聚乳酸的力学性能,炭粉粒径 10 μm,添加量 2.5%~10%。研究结果表明,当竹炭粉添加量为 7.5%时,拉伸强度、抗弯强度、

抗冲击强度达到最大。

浙江大学肖刚^[13]研究团队以高密度聚乙烯(PE-HD)为树脂基体,探究了生物炭种类、含量和粒径对复合材料电学性能和电磁屏蔽性能的影响。研究结果表明,当生物炭含量为 60%时,复合材料的电磁屏蔽效能达到 18 dB,可以屏蔽 98.4%的电磁波。而当炭粉粒径为 125~150 μm时,复合材料的导电性能和电磁屏蔽性能最优。

南京林业大学李大纲^[6,14-18]研究团队以木粉、竹粉等为原材料,经高温炭化处理得到炭粉,再以热塑性塑料为基体,经过熔融挤出加工成型,制得具有高强度、高韧性、导电性、绿色环保的新型复合材料。炭粉与聚合物基体间具有良好的界面相容性,且分散性良好,炭粉含量高达 70%~80%。炭粉的加入大大提高了复合材料的力学性能、导电性能、热稳定性。其中课题组研制的超高分子量聚乙烯(PE-UHMW)/炭粉复合材料的拉伸强度可达 70~100 MPa,比未填充炭粉的 PE-UHMW 约高出 5 倍,可为新型高强热塑性塑料/生物炭复合材料的研究提供新的研究思路。

O. Das 等^[9]将部分生物炭添加到木塑复合材料中,并测试其力学性能,研究发现生物炭的加入可有效提高木塑复合材料的拉伸强度和冲击强度。陈琦^[19]以竹炭为添加剂,研究其对竹塑复合材料物理力学性能及水热老化性能的影响。发现竹炭含量为 8%~12%时,竹塑复合材料的物理力学性能达到最优值;利用竹炭作为增强材料,不仅能提高复合材料的物理力学性能,还能提高材料的耐水热老化性能。张庆法等^[20]采用挤出法制备 PE-HD/稻壳和 PE-HD/稻壳炭复合材料。结果表明,稻壳、PE-HD 之间的结合方式与稻壳炭、PE-HD 之间的结合方式存在根本性的差异,前者表现为稻壳被 PE-HD 所包裹,后者表现为 PE-HD 嵌入稻壳炭的孔隙中;无论是抗弯、拉伸还是抗蠕变强度,PE-HD/稻壳炭复合材料都远远强于 PE-HD/稻壳复合材料。

2 热塑性塑料/生物炭复合材料研究现状

PE-UHMW 是平均分子量超过 150 万的一种线型结构的热塑性工程高聚物;与其他聚合物相比分子量极高,具有非常优越的抗冲击性能、耐磨擦性能、耐低温性能、生理惰性等常规聚合物无法企及的性能^[21-22];目前主要用于军用防弹材料、人工关节、生物器件、纺织机械轴承、采矿业石油业管材等领域^[23-24]。但由于 PE-UHMW 熔体的高黏度特性,PE-UHMW 的成型加工成为一项重要的课题。PE-UHMW 价格高,加工成型困难,强度欠佳,存在一定的应用局限性。目前针对 PE-UHMW 的改性填料大多以煤、石油等不可再生资源为原料,如碳纳米管^[25]、石墨烯^[26]、碳纤维^[6,27]等,寻找合适的可再生填料替代材料是当务之急。A. Mahfoudh 等从木粉含量对 PE-UHMW 密度、硬度、形态和力学性能的

影响进行了研究,结果表明木粉的加入增加了基体的硬度、拉伸弹性模量,但拉伸强度从 41.6 MPa 下降到 8.4 MPa(木粉含量为 30%),且其木粉的最大填充量只有 30%^[28]。

笔者所在课题组针对木塑复合材料界面结合欠佳的问题,用炭粉替代木纤维作为复合材料的增强相,与 PE-UHMW 基体按一定比例混合,经高速预混、熔融挤出等工艺制成一种新型 PE-UHMW/炭粉复合材料。试验研究发现炭粉在高含量(70%)下对 PE-UHMW 具有极好的增强效果。炭粉具有疏松多孔的结构,孔隙从微米级到纳米级不等,质地坚硬。通过控制炭化工艺,可调控竹炭表面的疏水、亲水性;经过高温炭化处理,炭粉与 PE-UHMW 复合的界面结合性良好^[17]。一般传统木塑复合材料是以塑料为基体,颗粒状的纤维为填充相,使塑料包裹纤维,形成“岛屿结构”,易产生应力集中,无法起到好的增强效果,这也是木塑复合材料常常容易脆断的原因。与传统木塑复合材料相比,由于炭粉具有三维多孔结构,比木粉的比表面积大,可实现炭粉在聚

合物中高分散、高填充,降低了生产成本;炭粉和聚合物间可形成三维穿孔结构,界面结合效果佳,强度大大提高。生产效率方面,炭塑两相混炼塑化均匀,挤出效果好,效率较高。如图 1 为炭塑对比于传统木塑的优势图解。

笔者所在课题组近年来一直致力于高功能性 PE-UHMW/生物炭复合材料的制备工艺及其性能的研究,目前已熟练掌握了该种材料通过挤出成型法、热压成型法的制备工艺。试验结果证明,生物炭粉在加工过程中可起到润滑剂的作用,提高了 PE-UHMW 的成型加工性。通过挤出成型法制备出的 PE-UHMW/生物炭复合材料界面结合效果良好,具有高强、高韧、可导电等优异性能,具有广阔的应用前景。通过大量试验研究,已探究了生物炭种类、生物炭添加量、生物炭粒径及炭化条件对 PE-UHMW/生物炭复合材料结构及性能的影响。前期研究使用三种生物炭材料,即松木炭、果木炭、竹炭作为填充增强材料,经高温炭化后三种生物炭均具有较大的比表面积,良好的导电性^[29];实验结果表

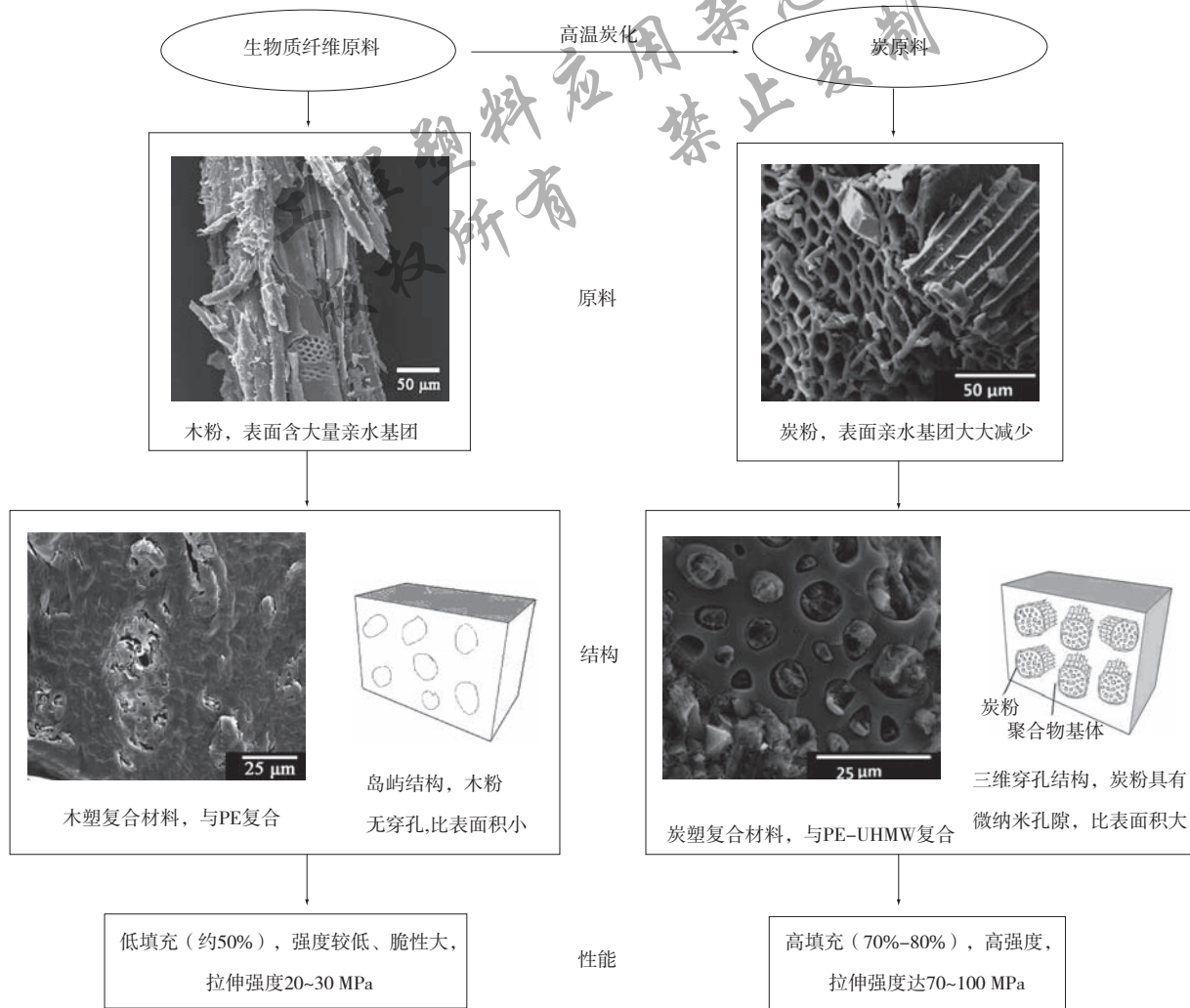


图1 炭塑对比于传统木塑的优势图解

明,当炭粉填充量为70%时,松木炭、果木炭、竹炭分别将复合材料的拉伸强度提高到102,92,72 MPa,比未填充炭粉的PE-UHMW高出约5倍;其力学强度随着生物炭添加量的增大而增大,当炭粉添加量为70%时达到最优;炭粉填充量最大可达80%~85%;炭粉粒径对复合材料的性能影响显著,复合材料拉伸强度随炭粉粒径的减小而显著提高;复合材料的拉伸强度随炭化温度的升高而略有降低。竹炭的添加还显著提高了材料的抗蠕变性能,实验表明添加了60%,70%,80%竹炭的复合材料的蠕变变形分别比纯PE-UHMW减少了70.1%,78.3%和85.2%^[30]。此外,采用高速共混产生静电吸附的原理可制备具有隔离结构的PE-UHMW/纳米竹炭粉导电复合材料;导电竹炭可以选择性地分散在聚合物体系中,形成导电网络通路,使得该材料具有较低的渗流阈值和较高的导电性能^[31]。

3 展望

生物炭来源广泛,原料便宜易得,可来自于木材、竹材、秸秆等农林加工废弃物,不仅具有丰富的孔隙结构和很强的吸附性能,而且还有较高的远红外比辐射率和优良的导电性,可释放负离子和微量元素。目前研究主要集中于炭材料制备、土壤改良、空气净化、污水处理和超级电容器等方面。

将生物炭粉碎成炭粉,与热塑性塑料复合制备高强度材料,使生物炭在高附加值新型材料领域找到了突破点。以炭粉为增强相,聚合物为基体可制得高强度新型复合材料,炭粉含量高达70%~80%,成本降低。笔者所在课题组发现将木粉炭化后,所得炭粉与PE-UHMW复合材料的性能佳。当选择多种聚合物与炭粉复合,发现炭粉对PE-UHMW具有极好的增强效果;但对于为何炭粉与PE-UHMW复合材料的强度远高于炭粉与其他聚合物(如聚乙烯、聚丙烯、聚酯等)复合材料的性能尚不清楚,其原因还有待进一步研究。

从笔者收集的最新成果来看,国内外专家对炭粉与PE-UHMW的复合性能研究原创性成果不多;对炭粉与PE-UHMW复合材料的结构及界面结合机理方面鲜有报道,这也将是笔者课题组后期的研究方向。对于新型PE-UHMW/生物炭复合材料的研究,可为农林废弃生物质资源化利用提供新的思路,为提出以节约高聚物树脂为目标的复合材料制备技术提供理论指导,同时为拓展生物炭、热塑性塑料在前沿高强工程材料中的应用领域提供科学依据。

参考文献

- [1] 孙红文,等.生物炭与环境[M].北京:化学工业出版社,2013:1-5.
Sun Hongwen, et al. Biochar and environment[M]. Beijing:Chemical Industry Press,2013:1-5.
- [2] 黄润州,等.南京林业大学学报,2016,40(3):163-169.
Huang Runzhou, et al. Journal of Nanjing Forestry University, 2016,40(3):163-169.
- [3] Das O, et al. Science of the Total Environment,2015,512:326-336.
- [4] Ayrlmis N, et al. Construction and Building Materials,2012,33:63-69.
- [5] Cyganiuk A, et al. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2012,98:15-21.
- [6] Li S, et al. Materials Letters,2014,134:99-102.
- [7] 张文标,等.南京林业大学学报,2002,26(4):47-50.
Zhang Wenbiao, et al. Journal of Nanjing Forestry University, 2002,26(4):47-50.
- [8] 杨文斌,等.林业工程学报,2018,3(1):65-70.
Yang Wenbin, et al. Journal of Forestry Engineering,2018,3(1):65-70.
- [9] Das O, et al. Waste Management,2015,38:132-140.
- [10] Das O, et al. Waste Management,2016,49:560-570.
- [11] Ho M P, et al. Materials Letters,2014,136:122-125.
- [12] Ho M P, et al. Composites Part B:Engineering,2015,81:14-25.
- [13] 曾文杰.生物质导电炭电磁屏蔽材料特性研究[D].杭州:浙江大学,2016.
Zeng Wenjie. Characteristics of electromagnetic shielding materials for biomass conductive carbon[D]. Hangzhou:Zhejiang University,2016.
- [14] You Z, et al. Materials Letters,2014,122:121-124.
- [15] You Z, et al. Materials Letters,2013,112:197-199.
- [16] Li S, et al. Materials Letters,2014,137:409-412.
- [17] Li S, et al. Materials & Design,2015,85:54-59.
- [18] 李小燕,等.林业工程学报,2016,1(4):102-106.
Li Xiaoyan, et al. Journal of Forestry Engineering,2016,1(4):102-106.
- [19] 陈琦.竹炭改性竹塑复合材料的物理力学性能及防护性能研究[D].雅安:四川农业大学,2017.
Chen Qi. The research of bamboo charcoal enhances physical-mechanical and protective properties of bamboo plastic composites[D]. Yaan:Sichuan Agricultural University,2017.
- [20] 张庆法,等.复合材料学报,2018,35.doi:10.13801/j.cnki.fhclxb.20180227.002.
Zhang Qingfa, et al. Acta Materiae Compositae Sinica,2018,35.doi:10.13801/j.cnki.fhclxb.20180227.002.
- [21] Liu H, et al. Wear,2011,271(5-6):647-652.
- [22] Lerf R, et al. Biomaterials,2010,31(13):3643-3648.
- [23] Oral E, et al. Biomaterials,2010,31(27):7051-7060.
- [24] Furmansk J, et al. Biomaterials,2009,30(29):5572-5582.
- [25] Liu Y, et al. Wear,2013,300(1):44-54.
- [26] Chen Y, et al. European Polymer Journal,2012,48(6):1026-1033.
- [27] Stepashkin A A, et al. Journal of Alloys and Compounds,2014,586(6):S168-S172.
- [28] Mahfoudh A, et al. Polymer Composites,2013,34(4):510-516.
- [29] Li S, et al. Materials & Design,2015,85:54-59.
- [30] Li S, et al. Polymer Composites,2018,39:E1858-E1866.
- [31] Li S, et al. Composites Science and Technology,2016,132:31-37.