

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2016.11.028

新型托贝莫来石在塑料中的应用

潘珑^{1,2}, 李建民², 陈建平²

(1. 辽宁大学化学学院, 沈阳 110036; 2. 山东得盛新材料科技有限公司, 济南 251401)

摘要:介绍了13Å托贝莫来石在改性塑料、回收塑料、阻燃材料和薄膜中的应用。实验结果表明,该新型托贝莫来石对挥发性有机化合物气体的吸附性能强,可以降低材料的总挥发性有机化合物,并且在阻燃材料中具有阻燃增效的作用,在防雾滴膜中具有延长流滴失效时间的作用。

关键词:托贝莫来石; 吸附材料; 挥发性有机化合物

中图分类号: TQ32 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2016)11-0127-04

Application of New-type Tobermorite in Plastics

Pan Long^{1,2}, Li Jianmin², Chen Jianping²

(1. College of Chemistry, Liaoning University, Shenyang 110036, China;

2. Shandong Desheng New Materials Technology Co. Ltd., Jinan 251401, China)

Abstract: The application of 13Å tobermorite in modified plastics, recycled plastics, flame retardant material and thin film were presented. The results show that new-type tobermorite is a kind of superior adsorption agent of volatile organic compounds, and can be used in reducing material total volatile organic compounds. It has a synergistic effect in flame resistant material, when new-type tobermorite is used in anti-drip droplet film, it can extend expiration time of the film.

Keywords: tobermorite; absorption material; volatile organic compounds

挥发性有机化合物(VOCs),是指室温下饱和蒸气压超过了133.32 Pa的有机物,最普遍的VOCs气体主要是甲醛、乙醛、苯、甲苯、二甲苯等。这些物质在常温下可以通过蒸发以气体的形式存在于空气中,他的毒性、刺激性、致癌性和特殊的气味性会引发人体不适,甚至具有致癌作用,造成严重伤害^[1-3]。

目前常用的VOCs的处理技术主要分为在生产环节处理或消除VOCs的排放以及在生产末端控制和吸收已经释放的VOCs两大类。理论上在生产环节处理或消除产生的VOCs的排放是处理VOCs的最佳方法,但由于工程塑料加工行业装备技术现状的限制,生产过程中产生的VOCs气体难以被彻底处理掉。因此目前最普遍的是采用生产末端控制治理VOCs的污染的方法。生产末端控制VOCs的方法常用的有通过化学反应过程使VOCs氧化或分解为无毒或低毒物质的破坏性方法和通过吸附或冷凝等物理过程将VOCs回收的非破坏性方法,其中最常见的方法就是使用吸附剂对VOCs进行吸附^[4-6]。吸附法具有净化率高、能耗低、工艺简单、成本低等优点。

吸附法处理VOCs对吸附剂的要求是具有密集的细孔结构,孔隙内比表面积大,化学性质稳定,耐酸碱、耐水、耐高温高压、强度高、压降小等。

13Å托贝莫来石是利用高铝含量粉煤灰固废为原料,通过动态水热合成反应工艺制造的具有蜂窝状微孔结构并含有结构水特征的硅酸钙产品,其化学简式为 $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$,因其X射线衍射曲线在13.22Å处的衍射峰较为弥散,为区别于常规托贝莫来石,故命名为13Å托贝莫来石。13Å托贝莫来石具有质轻、高孔隙结构、高比表面积、低磨耗性、弱负电荷强度、强亲油亲水性的特点,是一种理想的VOCs吸附材料,还可用于塑料/橡胶的填充补强、吸附水中重金属离子及有机物等^[7]。笔者现就13Å托贝莫来石在塑料中的应用效果做一介绍。

1 13Å托贝莫来石的理化特性

在塑料改性领域,相比于目前常用的碳酸钙、滑石粉、硅藻土等无机填料,13Å托贝莫来石具有以下优点:

(1) 比表面积大,为125 m²/g,孔容(孔体积)大,为0.43 cm³/g,是一种具有较高吸附性能的材料,这是其他无机填料所不具备的特性;

(2) 真密度仅为1.1~1.3 g/cm³,远小于碳酸钙等产品,有利于塑料制品的轻量化;

(3) 磨耗值低,为2~6 mg/2000次,对加工设备的损

联系人: 陈建平,高级工程师,主要从事塑料改性及其应用研究

收稿日期: 2016-08-22

耗小;

(4) 导热系数低,强吸水吸油性,其吸油值达到了 257 g / 100 g。

图 1 为 13Å 托勃莫来石的扫描电子显微镜 (SEM) 照片。由图 1 可看出,微粒内部及表面为多孔结构,粒子表面呈现蜂窝状片层聚集特征,主要由纳米级别的片状集体组成,片状矿物晶面普遍发生弯曲,晶体厚度较小,片状矿物结构的厚度为纳米级^[8]。

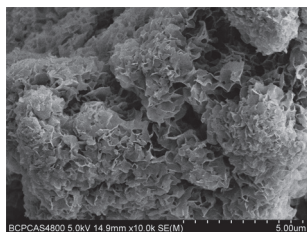


图 1 13Å 托贝莫来石的 SEM 照片

2 13Å 托贝莫来石在改性塑料中的应用

13Å 托贝莫来石是一种新型的多功能吸附催化材料,具有高度发育的孔隙结构和极大比表面积,完全符合 VOCs 气体吸附催化剂的要求,是一款既有强的吸附功能又具备催化性能的多功能无机材料。

以聚乙烯 (PE) 树脂为载体,分别制备不同填充量的碳酸钙母粒和碳酸钙 / 13Å 托贝莫来石混合母粒 (碳酸钙 / 13Å 托贝莫来石 = 65 / 35),其物理力学性能对比如图 2 所示。

由图 2 可看出,在相同的填充量下,混合母粒的密度低于碳酸钙母粒,有利于塑料制品的轻量化;熔体流动速率高于碳酸钙母粒,表明加工性能良好;氧指数、拉伸强度和断裂伸长率的数据均优于碳酸钙母粒,说明 13Å 托贝莫来石具有优于碳酸钙的阻燃性和增强性。

使用 80% 填充的混合母粒对甲醛、甲苯、二甲苯、二氧化硫、硫化氢的吸解附性能进行测试,结果如下:

(1) 甲醛,吸附平衡时间为 25.5 h,释放时间为 9.5 h,未释放百分比 14% ;

(2) 甲苯,吸附平衡时间为 21 h,释放时间为 11 h,未释放百分比 5.8% ;

(3) 二甲苯,吸附平衡时间为 20.5 h,释放时间为 11.5 h,未释放百分比 4.8% ;

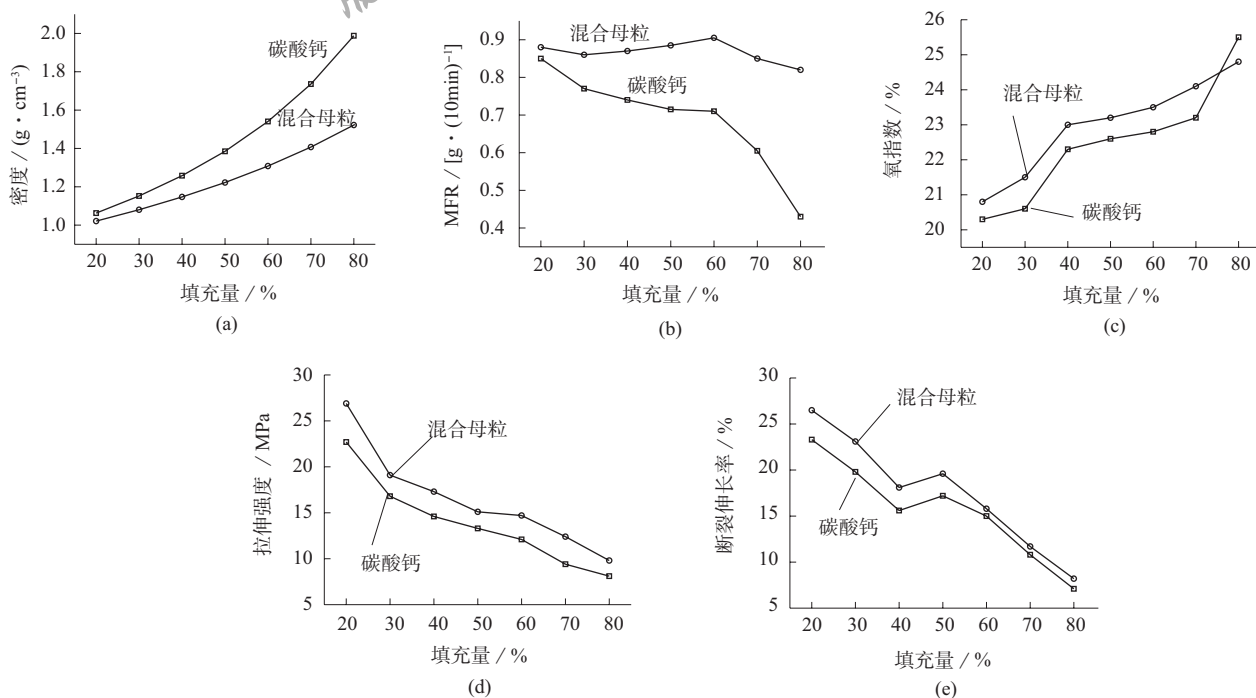
(4) 二氧化硫,吸附平衡时间为 16 h,释放时间为 14 h,未释放百分比 8.2% ;

(5) 硫化氢,吸附平衡时间为 22.5 h,释放时间为 8 h,未释放百分比 8.9%。

图 3 示出混合母粒对 VOCs 气体的吸附百分比。

3 13Å 托贝莫来石在再生塑料中的应用

塑料再生既可节约资源,缓解塑料原料供需矛盾,又可为环境保护作出重要贡献。塑料再生行业在中国具有广阔的前景,再生利用是塑料业持续发展的必由之路,但由塑料再生热衍生出的一些问题却不能不引起人们的担忧,其中再



a—密度; b—熔体流动速率; c—氧指数; d—拉伸强度; e—断裂伸长率

图 2 混合母粒与碳酸钙母粒物理力学性能对比

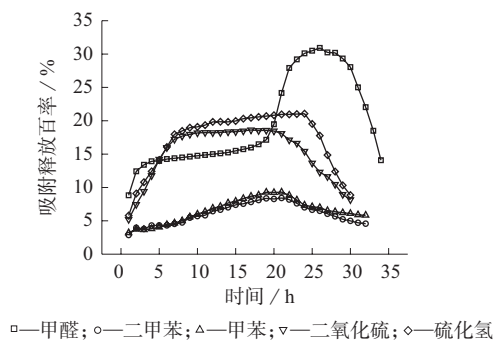


图3 混合母粒对 VOCs 气体吸附百分比

生塑料的气味和总挥发性有机化合物 (TVOCs) 释放超标是目前关注的重点之一^[9-11]。

以再生丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料 (ABS) 为例,其 TVOCs 的来源主要有:

(1)ABS 树脂在合成过程中使用的催化剂体系和溶剂等助剂中含有的烷烃等化合物;

(2)ABS 树脂加工过程中热降解产生的低分子化合物,包括酯类、酮类、醛类等;

(3)ABS 再生料在回收过程脱漆、脱电镀的过程中未脱离干净的溶剂、小分子低聚物、助剂;

(4)ABS 再生料在回收造粒过程中因设备因素的影响,如螺杆剪切、转速、冷却方式等。

表1 添加 13Å 托贝莫来石的 ABS 再生料的 TVOCs 值与气味等级

项目	试样编号			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
ABS 再生料 1 含量 / %	100	95		
13Å 托贝莫来石含量 / %		5		5
ABS 再生料 2 含量 / %			100	95
TVOCs 值 / (g · L ⁻¹)	39.8	29.9	27.1	18.2
气味等级	4.5	3.5	4.5	3.5

使用双螺杆造粒机分别将 ABS 再生料和添加 5% 的 13Å 托贝莫来石的 ABS 再生料挤出造粒,检测其 TVOCs 值与气味等级,结果如表 1 所示。由表 1 可看出,添加 13Å 托贝莫来石后,ABS 再生料的 TVOCs 值均有明显降低。气味等级也有所降低。并且,在实验过程中可以观察到,添加 13Å 托贝莫来石的 2 个产品在双螺杆挤出造粒过程中的气味和烟雾都明显小于未添加托贝莫来石的 ABS 再生料。

4 13Å 托贝莫来石在阻燃材料中的应用

随着人们安全环保意识的增强,国内外对在汽车、建筑、家用电器、办公用品等方面使用的塑料材料提出了严格的防火阻燃和环保要求^[12]。目前树脂中最为常用的阻燃剂是溴系阻燃剂。溴系阻燃剂的作用机理是其受热分解产生 HBr,而 HBr 能够捕获传递燃烧热反应的活性自由基 (如 H·, OH·, O·),生成低活性的 Br·,从而使燃烧减缓或终止。同时,

HBr 密度大,难以燃烧,在材料燃烧时能够覆盖在材料表面,起到隔绝氧气的作用,使材料的燃烧速度降低或自熄。在锑类化合物 (如三氧化二锑) 存在的条件下,会生成溴化锑,起到阻燃协效作用。

分别使用聚丙烯 (PP) 和 ABS 作为原料,以十溴二苯乙烷和三氧化二锑为阻燃剂,固定每个配方中添加抗氧剂 B215 0.5 份,润滑剂 0.3 份,抗滴落剂 0.2 份,研究添加 13Å 托贝莫来石对材料阻燃性能的影响,结果如表 2 所示。

表2 13Å 托贝莫来石对材料阻燃性能的影响

项目	试样编号					
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]
PP 含量 / %	82	82	82			
ABS 含量 / %				86	86	86
十溴二苯乙烷含量 / %	14	14	13	12	12	11
三氧化二锑含量 / %	4	4	4	4	4	4
13Å 托贝莫来石含量 / %		4	4		4	4
阻燃等级 (3.2 mm, UL94)	V0	V0	V0	V0	V0	V0

由表 2 可看出,在体系中添加 4% 的 13Å 托贝莫来石,可以减少阻燃剂十溴二苯乙烷的添加量,达到相同的阻燃效果。在垂直燃烧试验的过程中可以发现,添加 13Å 托贝莫来石的产品在点火时相对于不添加的产品难以燃烧,火焰持续燃烧时间短。这是由于 13Å 托贝莫来石具有较强的吸附能力,可以将加工过程中损失的部分溴吸附,而材料在燃烧的过程中,这部分溴又会被释放出来,相当于提升了体系中的总溴含量,达到了阻燃增效的效果。

溴系阻燃剂在加工使用的过程中,不可避免会发生部分分解释放出 HBr,同时 HBr 还可以与树脂材料降解释放的小分子气体反应生成溴酞。这导致了在阻燃材料的加工过程中会产生较强的异味和烟雾^[13]。在实验过程中可以观察到,添加了 13Å 托贝莫来石的产品,异味明显降低,没有烟雾的产生,起到了除味抑烟的作用。

5 13Å 托贝莫来石在薄膜材料中的应用

农用薄膜是塑料材料的重要应用领域之一,主要分为棚膜和地膜两大类,PE 则是薄膜用树脂的首选。在 PE 防雾滴薄膜中,PE 材料的疏水性较强,流滴剂与 PE 的相容性较差,流滴剂由薄膜内层向表层的迁移速率过快,导致流滴剂消耗速度过快从而降低了其流滴失效时间^[14]。

13Å 托贝莫来石是一种具有较强吸附功能的微孔材料,在防雾滴薄膜中能够起到流滴剂缓释的功能,可以有效延长流滴失效时间。相对于硅藻土等其他材料,13Å 托贝莫来石密度小、磨损低,大大减少了填充材料对设备螺杆和口模的磨损。表 3 是使用 13Å 托贝莫来石作为缓释材料制备的流滴母粒生产的 PE 防雾滴膜的性能参数^[15]。

由表 3 可看出,使用 13Å 托贝莫来石作为缓释剂的流滴母粒产品,其流滴失效时间比市场上采购的产品延长了约

表3 添加13Å托贝莫来石的PE防雾滴膜的性能参数

项目	试样编号			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
PE-LD用量/份	100	97	95	100
自制母粒用量/份		3	5	
市场采购母粒用量/份				5
拉伸强度/MPa	纵向	18.5	20.2	21.3
	横向	16.3	18.8	19.4
断裂伸长率/%	纵向	181.7	203.4	356.8
	横向	158.5	186.4	198.6
透光率		91.8	90.4	90
流滴失效时间/h		38	59	32

一倍;对薄膜的横向拉伸强度有明显的提升,这是其他材料所不具有的特性。

6 结论

(1) 13Å托贝莫来石的吸附性能优于活性炭,比表面积高,热稳定性好,在塑料的加工温度下仍具有较高的吸附性能;

(2) 13Å托贝莫来石用于改性塑料和再生塑料改性中,相比于碳酸钙,具有质轻、阻燃和物理性能好的优点,并且对VOCs气体的吸附能力强,可以降低材料的TVOCs。并且,在加工的过程中具有除味抑烟的功能。

(3) 13Å托贝莫来石在阻燃材料中,对十溴二苯乙烷阻燃剂具有阻燃增效的作用,同时在加工过程中具有除味抑烟的功能。

(4) 13Å托贝莫来石应用于防雾滴棚膜中,具有缓释流滴剂的作用,可以延长流滴失效时间,并能够增强薄膜的强度。

参考文献

- [1] Pojanavaraphan T, et al. Applied Clay Science, 2010, 50:271–279.
- [2] Carli L N, et al. Applied Clay Science, 2011, 52:56–61.
- [3] 黄谦. 中国井矿盐, 2011, 42(4):41–43.
Huang Qian. China Well and Rock Salt, 2011, 42(4):41–43.
- [4] Gallucci E, et al. Cement and Concrete Research 2013, 53:185–195.
- [5] 姚树玉, 等. 材料热处理学报, 2013, 34(6):30–33.
Yao Shuyu, et al. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2013, 34(6):30–33.
- [6] Hirota M, et al. Journal of the Ceramic Society of Japan, 2011, 119:375–377.
- [7] 崔素萍, 等. 硅酸盐通报, 2012, 31(3):531–534.
Cui Suping, et al. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2012, 31(3):531–534.
- [8] 王锦, 等. 硅酸盐通报, 2015, 34(5):1 296–1 301.
Wang Jin, et al. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2015, 34(5):1 296–1 301.
- [9] Wu J, et al. Mater Res Bull, 2010, 45(4):509–513.
- [10] 周洪福, 等. 工程塑料应用, 2014, 42(10):89–92.
Zhou Hongfu, et al. Engineering Plastics Application, 2014, 42(10):89–92.
- [11] Shaw S, et al. Chemical Geology, 2000, 167(12):141–159.
- [12] 张寿国, 等. 建筑节能, 2006, 34(1):28–30.
Zhong Shouguo, et al. Energy-Saving Mater, 2006, 34(1):28–30.
- [13] Liu Fei, et al. Adv Mater Res, 2010, 148–149:1 755–1 758.
- [14] Jae E O, et al. Cement and Concrete Research, 2012, 42(02):397–403.
- [15] Hartmann A, et al. Materials Research Bulletin, 2014, 51:389–396.

热塑泡沫——海上风力发电机的“减肥”福音

随着海上风力发电机逐步变得庞大,运输、组装、拆卸和处理如此庞大的转子叶片成为运营商的一大难题。Fraunhofer的研究人员与行业专家合作开发的高耐用热塑性塑料泡沫及复合材料,不仅减轻了叶片的质量而且使其可以回收利用。由于其特殊性能,新材料也适合汽车等行业的其它轻量级构件。

如今,海上风电场变得更加庞大的趋势有增无减。为了最大化能源产量,风力发电机的转子叶片长度达80 m,转子直径超过160 m。由于叶片的长度受限于其质量,有必要开发高强度的轻量级体系材料。质量低不仅使风力发电机容易组装和拆卸,也提高了海上的稳定性。在欧盟的WALiD(成本效益显著,设计先进的轻量级风力叶片)项目中,位于Pfinztal的Fraunhofer化学技术研究所(ICT)的科学家们与十个工业及研究团队密切合作从事轻量级转子叶片的设计。他们希望通过改进设计和材料,减少叶片的质量,从而提高其使用寿命。

目前,风力发电机的转子叶片主要是手工制造的热固性树脂体系。然而,由于该体系材料难以熔化,造成了材料回收的困难。Fraunhofer ICT的项目协调员Florian Rapp介绍说:“在WALiD项目中,我们追求的是一个全新的叶片设计。我们正在实现材料类别的转换,并首次使用热塑性塑料转子叶片。热塑性塑料的可熔性有助于我们利用自动化生产设备有效处理。”他们的目标是把玻璃纤维和碳纤维分离以实现热塑性基体材料的重复利用。

项目团队使用由热塑性塑料泡沫和纤维增强型塑料制成的夹层材料来制造转子叶片的外壳,以及内部支撑结构的某些部分。一般,转子叶片承受最大载荷的区域采用碳纤维增强型热塑性塑料,而应力较小的部分采用玻璃纤维增强型塑料。至于夹层的核心,Rapp和他的团队正在开发热塑性塑料泡沫,并将其与纤维增强型热塑性塑料制成的覆盖层连接。这样的组合提高了转子叶片的力学强度、效率、耐久性和寿命。Rapp豪言:“我们与热塑泡沫正在开辟新的天地。”

(中塑在线)