

回收纸塑材料/聚乙烯复合材料耐老化性能的研究^{*}

郭 勇^{1,2} 李大纲² 李晶晶² 陈玉霞^{1,2}

(1. 安徽农业大学, 合肥 230036; 2. 南京林业大学, 南京 210037)

摘要 研究了两种回收纸塑材料/聚乙烯复合材料在阳光曝晒环境、户外自然干湿环境和氙灯耐气候老化箱三种环境中进行老化试验后颜色和弯曲性能的变化。结果表明,两种材料在三种环境下均褪色,影响了材料的美观;在任何一种老化环境下,红色材料颜色的变化均小于白色材料。在阳光和户外环境中放置 6 个月后,两种材料的弹性模量和弯曲强度呈先下降后上升趋势,在氙灯环境中放置 1 500 h 后,弯曲弹性模量和弯曲强度明显降低;着色剂对于材料老化后的弯曲性能影响不明显。

关键词 回收纸塑材料/聚乙烯复合材料 阳光曝晒 户外自然干湿 氙灯耐气候老化箱 褪色 弯曲性能

尿不湿在生产过程中会产生约 30% 的边角料(纸塑材料),主要为聚丙烯(PP)、聚乙烯(PE)、聚氨酯人造纤维及优质的木纤维等^[1]。由于这些材料不可降解,其产生的污染相当严重,如何使其回收利用是目前急需解决的问题。以回收的纸塑材料和回收 PE 为主要原料开发的新型木塑复合材料是一种绿色建材,具有重要的环保意义和 market 价值。但是在阳光雨水交替变化的环境中会导致木塑复合材料的老化,产生颜色变化、力学性能降低等缺陷,影响其耐久性^[2]。

笔者主要研究了这种新型木塑复合材料在阳光曝晒环境、户外自然干湿环境、氙灯耐气候老化试验箱三种环境中的褪色情况和弯曲性能,为增强其老化性能提供理论依据。

1 实验部分

1.1 主要原材料

尿不湿边角料:宽 37.5 mm、厚 8 mm 的实心板材试样,南京赛旺新型复合材料有限公司。

1.2 主要仪器、设备

色差计:CR-10 型,日本柯尼卡美能达影像株式会社;

氙灯耐气候老化试验箱:SN-900 型,无锡伯乐达有限公司;

万能试验机:CMT4202 型,深圳新三思公司。

1.3 试样制备

将回收的尿不湿边角料打碎,与回收 PE 按质量比 3:7 混合,并添加一定比例的分散剂、界面处理剂等充分搅拌,通过双螺杆挤出机造粒。然后将颗粒状原料抽真空后注入单螺杆挤出机挤出成型并加工成为一种添加着色剂的红色尿不湿边角料/PE 板材,密度为 1.248 g/cm³,另一种为没有添加着色剂

的白色尿不湿边角料/PE 板材,密度为 1.287 g/cm³。

1.4 试验方法

将试样分别放置在阳光曝晒环境、户外自然干湿环境和氙灯耐气候老化试验箱三种环境中。

对于阳光和户外环境,从 8 月份开始,经历 6 个月,每隔 5 天测试材料颜色的变化情况,每隔一个月测试其弯曲强度的变化。

对于氙灯耐气候老化环境,根据 ISO 4892-2 氙灯暴露试验方法,设定暴晒循环为 2 h,包括 108 min 的氙灯照射和 12 min 的连续喷水加氙灯照射。共经历 1 500 h 的照射。每隔 120 h 测定一次材料的颜色变化,每隔 240 h 测其弯曲强度变化。

采用 CIE(1976) 标准色度系统重大的 L^* , a^* , b^* 值表征材料颜色,根据色差(ΔE^*)和明度(V)的变化来表征材料的褪色情况。

弯曲性能测试采取三点弯曲加载方式,两端简支,跨距为 120 mm,测试速率为 10 mm/min。

2 结果与讨论

2.1 老化对材料颜色的影响

图 1 为两种材料在三种环境中 ΔE^* 值的变化规律。从图 1 可以看出,两种材料在氙灯耐气候老化试验箱中经历 1 500 h 后,颜色的变化远远大于在自然环境中经历 180 d。

表 1 为两种复合材料在三种环境中试验结束后的颜色变化参数。从表 1 可以看出,根据色差与视觉的关系^[3],红色材料在阳光和户外环境中 ΔE^* 值为 4.04 和 6.20,颜色变化等级为可识别和大,在氙

^{*} 国家自然科学基金项目(30871968)

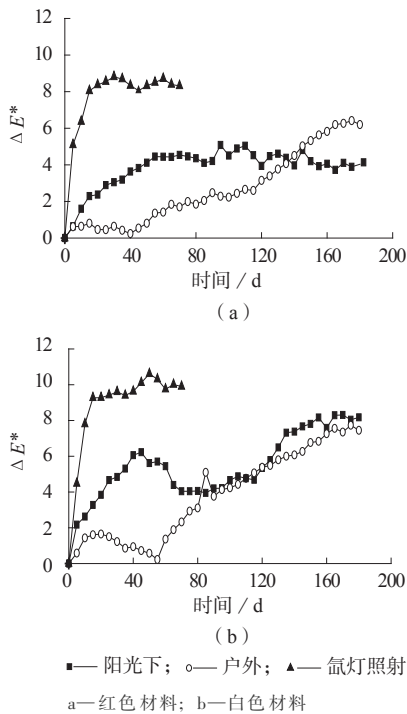


图1 在三种环境中 ΔE^* 值的变化曲线

灯耐气候老化试验箱中的 ΔE^* 值为 8.32, 颜色变化等级为大; 白色材料在阳光、户外环境中 和氙灯耐气候老化试验箱的 ΔE^* 值分别为 8.18、7.45 和 9.9, 颜色变化等级均为大, 说明两种新型木塑复合材料在三种环境中经历一定时间的老化考验后都发生褪色, 影响了材料的美观; 三种老化环境中, 对材料颜色影响最大的是氙灯耐气候老化箱, 其次是户外自然干湿环境, 最后是阳光曝晒环境。

表1 两种复合材料在三种环境中试验结束后的颜色变化参数

环境	材料	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE^*	颜色变化等级	$\Delta V/\%$
阳光曝晒	红色	2.0	-3.5	0.2	4.04	可识别	20.04
	白色	7	-0.5	-4.2	8.18	大	70.14
户外自然干湿	红色	-4.6	-4.1	-0.7	6.20	大	-46.09
	白色	-7.4	0.7	0.5	7.45	大	-74.15
氙灯照射	红色	7.9	-1.4	-2.2	8.32	大	79.16
	白色	8.7	1.1	-4.6	9.90	大	87.17

对于阳光曝晒和户外自然干湿环境, 强烈的日光照射和雨水冲刷都应该是褪色及色调变化的原因。而在实验室紫外(UV)加速老化过程中, 凝露主要是模拟夜晚无光照、气温下降的状况, 虽然不能完全体现雨水作用结果, 但潮湿环境也对板材带来一定的影响^[4]。木塑复合材料在环境作用下发生的褪色和黄变过程可分为两个阶段: 一为木塑复合材料中木质成分的木质素在 UV 照射下, 前 250 h 氧化产生大量对苯醌生色基团; 二为对苯醌结构的减少及具有光致褪色能力的对苯二酚的生成^[5]。另外, 水的存在能加剧木塑复合材料产生褪色现象^[6], 表

明褪色现象是不同环境因素综合作用的结果。

从表 1 还可以看出, 添加着色剂的红色材料与未添加着色剂的白色材料相比, 在阳光曝晒环境下的 ΔE^* 值分别为 4.04 和 8.18, 在户外环境下的 ΔE^* 值分别为 6.20 和 7.45, 在氙灯耐气候老化试验箱中的 ΔE^* 值分别为 8.32 和 9.90, 表明在任何环境下, 红色材料的颜色变化都小于未添加着色剂的白色材料。R. H. Falk 等^[7]研究了颜料(光屏蔽剂)对木塑复合材料在加速老化条件下褪色和弯曲性能的影响, 发现颜料能有效地减少褪色和力学性能下降, 但没有确定使复合物光稳定的有效颜料浓度。N. M. Stark 等^[8]对质量分数 50% 的木粉填充高密度聚乙烯复合材料光降解方面进行了多因子试验设计, 研究了低相对分子质量受阻胺类光稳定剂(HALS)、高相对分子质量 HALS、紫外光吸收剂(UVA)和颜料对该复合材料在加速 UV 照射老化试验 2 000 h 的影响, 结果表明只有 UVA 和颜料明显缓解了复合材料褪色和力学性能的降低。因此为了减少紫外光降解及提高木塑复合材料制品的光稳定性, 添加光稳定剂是普遍采用的一种有效方式。

2.2 老化对材料弯曲性能的影响

图 2、图 3 为弹性模量保留率和弯曲强度保留率的变化曲线。从图 2 和图 3 可以看出, 三种材料在阳光曝晒和户外环境中 6 个月后, 弹性模量和弯曲强度均随着时间的推移呈先下降后上升趋势, 只

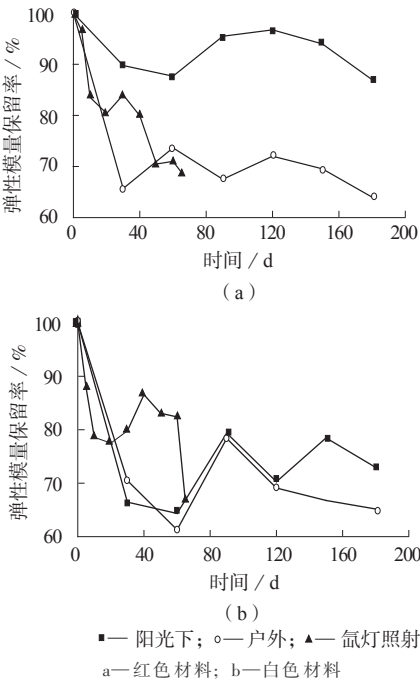


图2 弹性模量保留率变化曲线

是变化幅度不同。这是因为前两个月, 太阳辐射强度比较大, PE 受到高温紫外线的辐射发生部分的氧化降解, 材料的弯曲强度降低。三个月后, 气温降低, 导致材料变硬, 弯曲强度增加。

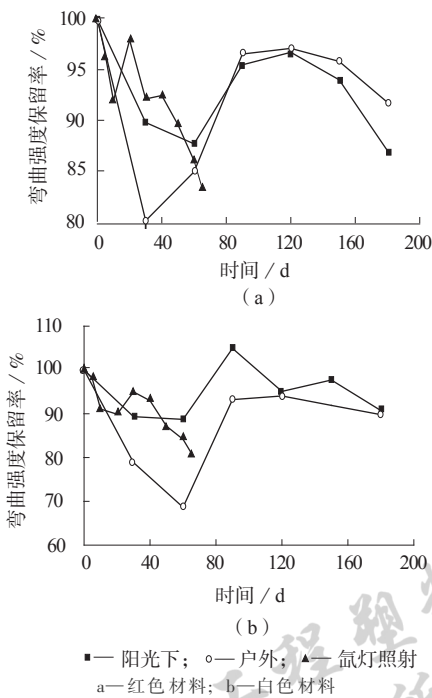


图3 弯曲强度保留率变化曲线

表2为两种材料在三种环境中试验前后的弯曲性能参数。从表2可以看出, 红色材料在阳光环境中曝晒6个月后, 弹性模量和弯曲强度分别下降了28.58%、13.01%, 在户外自然干湿环境中放置6个月后, 弹性模量和弯曲强度分别下降了36.01%、8.23%; 白色材料在阳光环境中曝晒6个月后, 弹性模量和弯曲强度分别下降了27.06%、9.25%, 在户外自然干湿环境中放置6个月后, 弹性模量和弯曲强度分别下降了34.82%、10.21%, 说明阳光环境和户外自然干湿环境对两种新型木塑复合材料弯曲性能的影响程度大致相同。阳光曝晒环境中材料的弯曲性能降低是因为阳光引起材料表面产生光降解, 同时因为木纤维中羰基的存在, 进一步加速了PE的链引发速率, 进而加速了PE链的断裂, 进而

表2 两种材料在三种环境中试验前后的弯曲性能参数

环境	材料	原始弹性模量 / MPa	原始弯曲强度 / MPa	剩余弹性模量 / MPa	剩余弯曲强度 / MPa	弹性模量保留率 / %	弯曲强度保留率 / %
阳光曝晒	红色	2216.59	17.99	1583.09	15.65	71.42	86.99
	白色	2268.22	17.83	1654.51	16.18	72.94	90.75
户外自然干湿	红色	2216.59	17.99	1418.39	16.51	63.99	91.77
	白色	2268.22	17.83	1478.41	16.01	65.18	89.79
氙灯照射	红色	2216.59	17.99	1526.79	14.99	68.88	83.32
	白色	2268.22	17.83	1512.05	14.45	66.66	81.04

使复合材料的力学性能出现下降^[9]; 户外自然干湿环境中材料的弯曲性能降低是因为受到热和雨水的冲击发生老化, 塑料包裹着的纤维受到雨水的作用而产生膨胀, 从而使得木纤维和塑料之间的界面产生裂隙, 导致更多的水分渗入到材料中, 材料刚度降低^[10]。

与材料自然老化后的弯曲性能相比, 两种材料在氙灯耐气候老化试验箱中放置1500 h后, 经过UV光和水分的交替作用, 弹性模量和弯曲强度明显降低。在开始试验的240 h内, 弹性模量和弯曲强度下降幅度较大, 之后下降趋势比较平缓。从表2还可以发现, 两种材料在氙灯耐气候老化试验箱中试验1500 h后的弹性模量和弯曲强度的保留率与在阳光曝晒环境和户外自然干湿环境中放置6个月后相当。关于UV老化对木塑复合材料力学性能的影响, 研究结论也不尽相同, T. Lundin^[11]认为最初的1000 h力学性能下降幅度最大, 与笔者的研究结果相符。而N. M. Starket^[8]认为在1000 h以后力学性能才明显下降。王伟宏等^[4]发现尽管紫外加速老化和自然老化对稻壳/聚乙烯复合材料的颜色都具有显著影响, 但是并没有显著破坏其力学性能。

与未添加着色剂的白色材料相比, 添加着色剂的红色材料在阳光和户外环境中放置6个月后, 弹性模量和弯曲强度的保留率相当, 说明着色剂对于两种复合材料老化后弯曲性能的影响不明显。M. S. Nicole等^[12]发现复合材料经过老化后发生褪色, 弯曲强度和弯曲弹性模量均有所下降, 并且随着木粉含量的增加, 材料的耐老化性能下降; 当复合材料中添加紫外线吸收剂和颜料后, 复合材料抵抗破坏的能力得到提高。这又与本实验结论有所差别, 可能与辐射条件、试样成分等有关。

3 结论

(1) 两种材料在三种环境中都发生褪色现象, 影响了材料的美观; 三种老化环境中, 对材料颜色影响最大的是氙灯耐气候老化箱, 其次是户外自然干湿环境, 最后是阳光曝晒环境; 添加着色剂的红色材料的颜色变化在任何一种环境下都小于未添加着色剂的白色材料的颜色变化。

(2) 在阳光曝晒环境和户外自然干湿环境中放置6个月后, 两种材料的弹性模量和弯曲强度均随着时间的推移呈现先下降后上升趋势; 在氙灯耐气候老化试验箱中放置1500 h后, 弹性模量和弯曲强度均明显降低, 且弹性模量和弯曲强度的保留率与

在阳光曝晒环境和户外自然干湿环境中放置6个月
后相当;着色剂对于材料老化后弯曲性能的影响不
明显。

参 考 文 献

[1] 崔忠伟. 无菌纸包装的回收[J]. 中华纸业, 2006, 27(4): 80 - 81.
[2] 石光, 秦炜, 林少全等. 木塑复合材料老化性能研究进展[J]. 包装工程, 2009, 30(1): 120 - 123.
[3] 胡满青. 樟子松热处理材的材性研究[D]. 南京: 南京林业大学, 2009.
[4] 王伟宏, 王清文, 张证明. 稻壳/聚乙烯复合材的自然老化与紫外光加速老化[J]. 林业科学, 2008(8): 90 - 94.
[5] Muasher M, Sain M. The efficiency of photo stabilizers on the color change of wood filled plastic composites[J]. Polymer Degradation and Stability, 2006, 91(5): 1156 - 1165.
[6] Stark N M. Effect of weathering cycle and manufacturing method on performance of wood flour and high-density polyethylene composites[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 100(4): 3131 - 3140.

[7] Falk R H, Lundin T, Felton C. The effects of weathering on wood-themoplastic composites intended for outdoor applications, proceedings durability and disaster mitigation in wood-frame housing [C]. Madison, WI: Forest Products Society, 2000: 175 - 179.
[8] Stark N M, Matuana L M. Ultraviolet weathering of photo stabilized wood-flour-filled high-density polyethylene composites[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2003, 90(10): 2609 - 2617.
[9] 党文杰. 紫外加速老化对木纤维/聚丙烯复合材料性能的影响[D]. 哈尔滨: 东北林业大学, 2007.
[10] 周吓星. 环境因子对木塑地板耐久性能影响的研究[D]. 南京: 南京林业大学, 2009.
[11] Lundin T. Effect of accelerated weathering on the physical and mechanical properties of natural-fiber[D]. Madison: University of Wisconsin, 2001.
[12] Nicole M S, Laurent M M. Surface chemistry and mechanical property changes of wood flour/high density polyethylene composites after accelerated weathering[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2004, 94(6): 2263 - 2273.

STUDY ON ANTI-AGING PROPERTIES OF RECYCLED PAPER-PLASTIC MATERIAL/PE COMPOSITES

Guo Yong^{1,2}, Li Dagang², Li Jingjing², Chen Yuxia^{1,2}

(1. Anhui Agriculture University, Hefei 230036, China; 2. Nanjing Forest University, Nanjing 210037, China)

ABSTRACT The color change and bending properties of two kinds of recycled paper-plastic material /PE composites put in the sun environment, the dry and wet environment, and the Xenon Weathering resistant box environment were studied. It showed that the surface color of composites changed greatly in three environments, and their appearances were affected, the surface color change of red composites added coloring agent was smaller than it of white composites without coloring agent in any environment. The elastic modulus and bending strength initially showed decreased trend and then showed an upward trend after test in the sun environment and the dry and wet environment for about six months, The elastic modulus and bending strength decreased a lot after put in the Xenon weathering resistant box environment for 1500h; and coloring agent had little effect on bending properties of composites after aging test.

KEYWORDS recycled paper-plastic material/PE composite, sun environment, dry and wet environment, Xenon weathering resistant box environment, fading, bending property

欢迎查询有关广告

对于在我刊刊登的所有广告,如读者需要查询更详细的资料或了解情况,请填写《读者查询广告资料服务卡》后寄回或来函。本杂志社将为您提供或转请有关单位提供资料,以满足您的要求。如需购买任何广告单位的材料、设备、仪器及配件等产品,我社将帮助您联系,以保证产品质量,争取优惠价格。欢迎各单位在我刊刊登广告。刊登办法函索即寄。

《工程塑料应用》读者查询广告资料服务卡

No. _____

读者姓名 _____ 单位 _____ 邮政编码 _____

通讯地址 _____ 电话 _____ E-mail: _____

欲获得《工程塑料应用》 _____ 年第 _____ 期第 _____ 页 _____

广告中有关 _____ 的详细资料。

如空位不够,请另附纸。填好后请寄回。

山东省济南市 108 信箱杂志社

邮政编码: 250031