

利用废旧 PE/ PP 制备木塑复合材料的研究^{*}

马建立, 赵由才, 任天斌, 倪 静

(同济大学污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092)

摘要: 利用生活垃圾中分选出的废旧塑料进行复配挤出制成聚乙烯、聚丙烯塑料合金颗粒, 通过接枝和偶联两种增容方法, 与木纤维废物共混、热压制备新型增强塑木复合材料, 并用生活垃圾中的废玻璃、废织物、废纸和废磁砖做增强填料。结果表明, 加入 KH570 硅烷偶联剂的木塑复合材料在织物短纤维的增强作用下, 力学性能指标最好, 并利用热重分析和扫描电镜分别对不同木塑比例的复合材料的物相和微观形貌等特性进行了分析, 由此提出了一种生活垃圾资源化利用的途径。

关键词: 生活垃圾; 塑料合金; 木塑复合材料; 资源化利用

中图分类号: TQ321.2; TQ320.9

文献标识码: A

文章编号: 1005-5770(2007)08-0056-04

Study of Preparation of Wood/Plastics Composite with Waste PE/PP

MA Jian-li, ZHAO You-cai, REN Tian-bin, NI Jing

(State Key Lab. for Pollution Control and Resource Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: PE/PP alloy pellets were prepared with the waste PE and PP collected from municipal solid waste (MSW) by means of blending extrusion. The prepared PE/PP alloy was then blended and thermocompressed with waste wood fiber by means of grafting and coupling to prepare a novel reinforced wood/plastics composite, in which the reinforcing fillers were the waste glass, textile, paper and ceramic from the MSW. The result showed the mechanical properties of the composite were the best when silane coupling agent and textile fiber were applied to the composite. The physical structure and micromorphology of the composites with different blending ratio of wood and plastics were analyzed by means of TGA and SEM, from which a comprehensive utilization of MSW was put forward.

Keywords: Municipal Solid Waste; Plastic Alloy; Wood/Plastic Composite; Recovery

木塑复合材料是利用木质纤维填料和塑料为主要原料, 经挤出、注塑法或压制成型而制得的复合材料, 又称为木材-热塑性塑料复合材料 (Wood Plastic Composites, WPC)。该材料既克服了木材强度低和变异性等使用局限性, 又克服了有机材料的低模量等缺点, 具有较高的力学性能、比硬度、比强度、吸音性能等优点, 是一种全新的代替木材的绿色环保材料, 在国外已得到广泛应用。目前所研究的木塑复合材料主要是各种热塑性塑料的单一体系^[1], 对木质纤维的表面处理^[2]、木材与塑料之间结合力与极性力之间的大小关系^[3]等方面的研究较多, 而对混合复杂体系的研究还没有, 对回收废旧材料制造 WPC 的研究也较少。

城市生活垃圾中的塑料组分是难降解有机物, 塑料种类以聚乙烯 (主要制品是包装袋, 薄膜制品) 和

聚丙烯 (主要制品是饮料杯瓶, 塑料容器) 为主。随着塑料使用量的日益增加, 生活垃圾中的塑料组分正在逐年增加。据调查, 城市生活垃圾中塑料组分所占比例一般为 10%~18%, 部分地区高达 20%。一直以来, 由于没有有效的利用途径, 因而造成能源资源的巨大浪费。

本研究利用生活垃圾塑料组分中的聚乙烯和聚丙烯制成塑料合金颗粒, 以弥补因材料降解产生的力学性能下降问题, 再与木纤维废物混合制备一种三元木塑复合材料, 从木材-聚苯乙烯复合材料的界面力学特征、复合材料的力学性能和热重分析 (TA) 等方面对木塑复合材料的聚合机理进行了探讨。

1 实验部分

1.1 实验材料

聚乙烯 (PE) / 聚丙烯 (PP) 塑料合金颗粒: 取

^{*} 上海市科委世博重大专项课题 (项目号: 05DZ05818)

作者简介: 马建立, 男, 1977 年生, 在读博士, 研究方向为固体废弃物处理与资源化利用。majianguang@163.com

自同济新村生活垃圾，先进行风力分选，再将分选后的塑料组分进行手工分选复配，破碎，在双螺杆挤出机中挤出，制成不同 PE/PP 比例的颗粒；木纤维废物：取自同济大学木器厂，过 20 目筛的松木粉；废玻璃、废磁砖、废织物、废纸：均取自经风力分选后的同济新村生活垃圾，废织物、废纸破碎，过 6 mm 筛，废玻璃和废磁砖经球磨机破碎至 80 目；处理剂：KH570 硅烷偶联剂（ γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷），浙江精细化工厂；马来酸酐（MAH）：上海化学试剂总厂；其他：DCP（过氧化二特丁基）、BHT（2, 6-二叔丁基对甲酚）、硬脂酸、二盐基亚磷酸铅、三盐基硫酸铅，均为市售。

1.2 主要测试设备

高速混合机：GSX-2 型，张家港塑料机械厂；双螺杆挤出机：同向啮合型，德国 Leistritz 公司；0.5 兆牛半自动压力成型机：型号 YXC-50（D），上海西玛伟力橡塑机械有限公司；开放式炼胶（塑）机：型号 X（S）K-160×320，无锡市第一橡塑机械设备厂；万能制样机：型号 HY-W，承德试验机有限公司；组合式数显电子试验机：DXLL-5000，上海登杰机器设备有限公司；热重分析仪：TGA51 型，美国杜邦公司；扫描电子显微镜（SEM）：JSM25600LV，日本 JEOL 电子公司。

1.3 实验方法

PE/PP 塑料合金与木纤维一起在 80、1 200 r/min 的转速下共混，并加入实验助剂。将混合料在 140~160 下进行开炼机开炼，在 170~185，15~20 MPa 下加模高压 3~4 min，低压 4~6 min，制成塑木合金复合材料。

1.4 测试方法

热塑性性能测定：GB/T 3682—1983（2000），热塑性塑料熔体流动速率试验方法；拉伸性能：GB/T 1040—1992，拉伸速率 50 mm/min；冲击强度：GB/T 1843—1996；弯曲强度：GB/T 9341—2000。

2 结果与讨论

2.1 PE/PP 合金对材料力学性能的影响

PE/PP 合金共混体系力学性能变化曲线如图 1 所示。随 PP 加入比例的增加，合金共混体系的弯曲强度和拉伸强度呈先增加后下降趋势，而冲击性能逐渐提高。在 PP 质量分数为 30% 时，合金材料的力学性能最佳。生活垃圾的塑料组分中 PE 和 PP 的含量最大，但两者均易发生光、热、氧的老化，而使其基本力学性能逐渐丧失，PE 的光化一般是自由基的自氧化支化链反应过程引起的，PP 的老化是其主链叔碳

原子的氧原子被氧夺取，引发 PP 的链降解反应，因此，通过两者的共混改性，在一定比例范围内可以表现出正的协同效应^[4]。

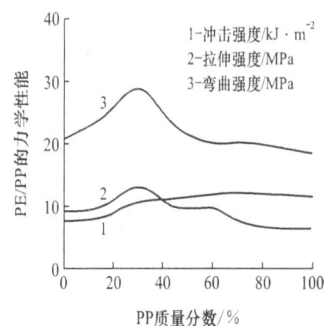


图 1 不同 PE/PP 比例的木塑材料的力学性能

Fig 1 Mechanical properties of WPC with different proportion of PE/PP

这是因为：一方面，PE 和 PP 同属聚烯烃类，其表面张力十分接近，分别为 31.59×10^{-7} N/m、 31.21×10^{-7} N/m，当采取强制机械剪切混合时，不断地产生 PE 和 PP 新的接触面，PE/PP 可以借助于其表面上的引力相互吸引，从而形成均匀的共混物体系；二是 PP 中加入 PE 可以减小 PP 球晶尺寸，增加晶体间的连接，有利于应力传递，提高了材料的强度。上述两种作用的综合效应使材料的力学性能得到了提高，其热塑性性能测定结果见表 1。可以得到较为理想的塑料合金，从而改善材料中不同组分的相间结合力，有效提高复合材料的力学性能。

表 1 PE、PP、PE/PP 的热塑性性能

Tab 1 Melting properties of PE, PP and PE/PP

塑料种类	MFR/g·(10min) ⁻¹	黏度/10 ³ Pa·s	熔融温度 T _m /
PE	2.08	3.75	123
PP	1.57	4.21	152
PE/PP (7/3)	1.83	3.99	157

2.2 界面改性对不同木塑比例材料性能的影响

PE/PP 是非极性共混物，其分子链不具备高反应活性的极性基团，与木纤维复合后界面强度降低。为提高聚合物和无机物的相容性，本实验采用接枝共聚法和偶联共聚法进行对比实验。以 4 份相容剂 100 份木塑混合料分别进行反应，木粉加入比例分别为 25%、35%、45%、55%、65% 的复合材料的力学性能如图 2 所示。马来酸酐接枝剂中的酸酐官能团能与木纤维表面的羟基发生酯化反应^[5]，接枝剂另一端的非极性分子链与聚合物基体发生缠结起到偶联搭桥的作用，理论上可以对木塑材料起到增强作用。但是塑料的老化现象影响了接枝效率。硅烷偶联剂为憎水浸

润剂,可以浸润填料,促进填料在塑料中分散^[6],与木质填料表面的—OH基团产生强共价键,形成氨基酯键结构,在木粉/聚合物之间建立物理和化学键交联,起到了增强木粉与基体界面黏结的作用^[7],与PE/PP界面黏结的效果更好。随着木粉填充量增加到一定程度(质量分数>55%),锯末颗粒在基体材料中的分散开始不够均匀,甚至形成局部团聚,削弱木塑界面间结合性,导致拉伸性能下降。因此当木粉质量分数为45%时,加入KH570硅烷偶联剂的塑木材料的各项力学性能较好。

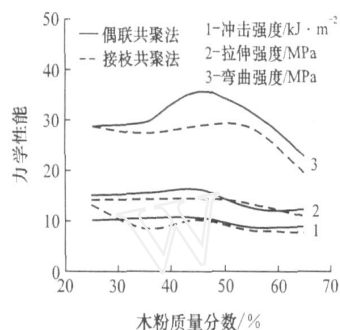


图2 相容剂对塑木材料的影响

Fig 2 Effect of compatibilizer on property of WPC

2.3 其他填充材料对木塑材料性能的增强作用

选用垃圾中分拣出的玻璃、织物、纸类和磁砖作为增强剂进行改性研究,添加比例为5:100。结果如图3所示,玻璃粉和织物纤维的添加提高了材料的冲击强度,尤其是织物纤维,对冲击强度的提高幅度达到了41%。而纸类和磁砖填充的材料冲击强度则有所下降。三种添加物都降低了复合材料的拉伸强度,其中织物纤维填充体系的拉伸性能略有提高。玻璃粉和织物纤维填充材料的弯曲性能有所提高,织物纤维填充材料提高了38%。

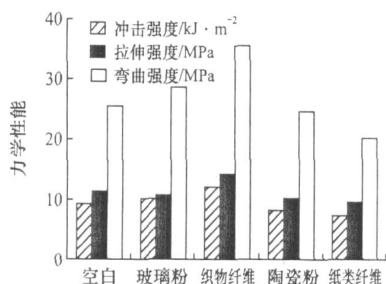


图3 不同增强填料对塑木材料的影响

Fig 3 Effects of different reinforcing fillers on property of WPC

实验结果表明:填充了玻璃粉、磁粉无机填料和纸类纤维的材料由于填料的各相异性使填料与聚合物基体的界面结合力较差,改性效果并不明显。而织物短纤维高分子材料中的极性官能团和纤维材料的羟基

之间在酯化反应时产生了化学键,使材料性能得到提升。

2.4 木塑复合材料热重分析(TG)

在氮气氛围内物质的热变化状况能反映物质内所含不同组分的热分解性能。选取不同木塑比例的复合材料经真空干燥预处理得到的样品,升温速率10 / min, N₂ 气速 100.0 mL/min,测定TG曲线的变化状况。从图4的TG曲线可以看出:三个样品从大约200 开始失重,中间有两个比较明显的失重阶段,在第一阶段,样品中的有机物开始分解,至第二阶段,样品中的木纤维全部分解,由于塑料中含有杂质较多,所以第一阶段较第二阶段的失重率低,如表2所示,到500 左右时分别有80.61%,87.61%,90.83%的样品分解。

表2 木塑复合材料热重实验结果

Tab 2 TG data of WPC

样品号	塑木质量比	热氧化分解起始温度/°C	第一阶段		第二阶段	
			温度范围/°C	失重率/%	温度范围/°C	失重率/%
1#	45:55	224.1	273.8~425.5	18.2	425.5~498.5	55.5
2#	50:50	210.8	243.5~411.3	32.6	411.3~498.5	50.9
3#	55:45	204.7	235.2~409.8	38.4	409.8~493.7	45.6

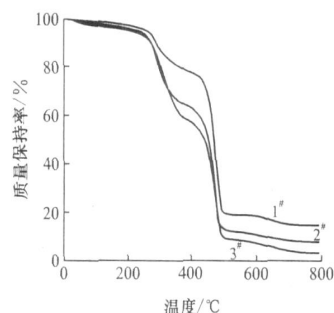
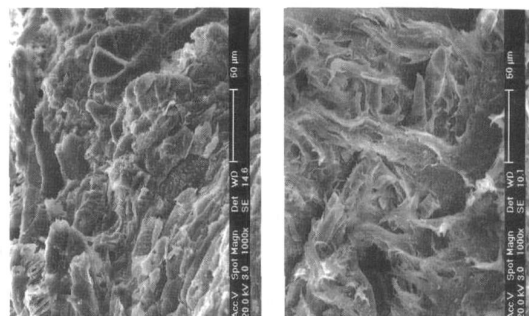


图4 不同木塑比例的WPC的TG曲线

Fig 4 TG curve of WPC with different proportion of wood to plastics

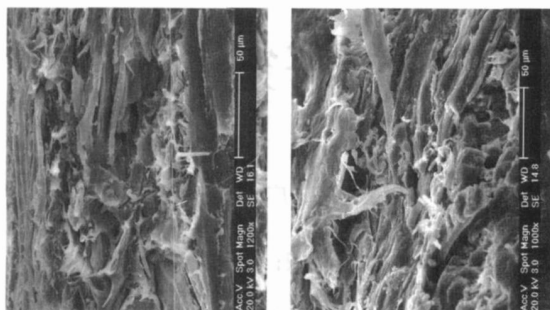
2.5 木塑复合材料的微观结构

图5是木塑复合材料的SEM图。在图5a中,由于没有木纤维填充,断面整齐均匀;在图5b中,塑



a - PE/PP 质量比 70:30

b - 木塑比为 55:45 的接枝聚合



c - 木塑比为 55 45 的偶联聚合
d - 木塑比为 55 45 的添加
织物纤维增强聚合

图 5 木塑复合材料的 SEM 图

Fig 5 SEM photograph of WPC

料合金与木纤维质量比为 55 45 时的接枝聚合，可以明显看出，断面上由于木纤维断裂拔出所造成的空穴和留在断面上的木纤维残余，原因是木粉在体系中的团聚现象造成的；图 5c 是采用偶联聚合后，较图 5b 的聚合效果有所改善，断面的空穴也明显减少，塑料合金与木粉之间具有明显的缠结偶联搭桥现象；图 5d 中的由于织物纤维的加入，残留的断纤维聚体明显增加。

3 结论

利用生活垃圾中可资源化的材料通过高混、开炼、热压工艺制备木塑三元复合材料的实验研究表

明，通过 PE 和 PP 共混挤出形成的塑料合金基本克服了由于老化降解造成的材料性能下降的缺陷，采用 PE/PP 塑料合金与木粉以 55 45 的质量比进行硅烷偶联聚合制备的复合材料各项力学性能较好，可以达到国家挤压木塑板材的行业标准要求；加入少量废织物纤维的复合材料的力学性能还有所提高。

本研究所用的材料主要取自生活垃圾，加工过程不会产生二次污染，不仅可以大量消纳生活垃圾中可资源化利用的组分，与其他处理方式如焚烧，热解和填埋相比，还能使这些材料再次进入物质循环链中，并创造一定的经济效益。为生活垃圾的资源化利用探索了一条新的途径。

参 考 文 献

- 1 Hsu C K, Jaane M H, Chen C M M, et al. *Plast Rubber Compos*, 2003, (32): 122
- 2 安彦杰, 纪春怡, 柳春山. *塑料工业*, 2005, 33 (5): 63
- 3 田野春, 杨其, 曾邦禄等. *塑料工业*, 2003, 31 (8): 25
- 4 Gul B S, Mohammad F, Jamil A. *J Appl Polym Sci*, 2004, 92 (3): 3796
- 5 Magnus B, Kristiina O. *Compos Sci Technol*, 2006, 10 (66): 2177
- 6 Xu M C Z. *J Forest Res*, 2004, 15 (1): 77
- 7 滕国敏, 张勇, 万超瑛等. *化工新型材料*, 2005, 33 (5): 7

(本文于 2007 - 05 - 25 收到)

(上接第 55 页)

参 考 文 献

- 1 郭义明主编. *植物纤维化学*. 北京: 中国轻工业出版社, 2000. 2
- 2 盛旭敏, 张卫勤, 黄锐等. *中国塑料*, 2005, 19 (9): 77
- 3 陈桂兰, 张英光. *中国塑料*, 1999, 13 (12): 58
- 4 冯绍华, 刘国清. *现代塑料加工应用*, 1998, 10 (3): 26
- 5 巩桂芬, 陈德忠, 张玉军等. *工程塑料应用*, 2004, 32 (12): 28
- 6 李镇江. *金山油化纤*, 1994, (3): 45
- 7 根赫特 R, 米勒 H 主编. *塑料添加剂手册*. 成国祥, 姚康德等译. 北京: 化学工业出版社, 2000. 694

(本文于 2007 - 05 - 31 收到)

华安瑞模塑在武汉开设高性能热塑材料厂

总部设在美国马萨诸塞州匹兹菲尔德市的华安瑞模塑 (China Array Plastics) 公司, 最近在武汉的沌口工业园新开设了一家国际先进的注塑成型工厂。该公司是最早在中国专门致力于提供高性能热塑性塑料定制注塑服务的公司, 产品主要针对于聚砜 (PSU)、聚醚酰亚胺 (PEI) 和聚醚醚酮 (PEEK) 等应用于苛刻要求的高科技领域的塑料注塑。华安瑞模塑为在中国经营的跨国 OEM 厂商提供了极大的优越性, 包括快速交货、降低制造成本、训练有素的美国和中国当地技术团队等, 同时也提供了高品质的进口零部件。

瑞安模塑武汉新厂彰显了华安瑞模塑的成长策略, 即把自己作为高性能热塑性材料注塑成型的市场领导者和创新者来区别于其他企业。一些高端的特殊产品领域, 例如医疗、电子、流体处理、航空航天工业等, 对应用材料的需求特点是少量而质优。该公司目前正服务和针对于这些对高性能热塑性材料的需求日益增长的应用领域。除了世界一流的注塑成型专业技术以外, 华安瑞模塑还为客户提供了先进的工程、模具设计、应用开发和测试服务, 以进一步帮助客户成长和创新。