

废胶粉和锯末对废纸浆性能的影响

武卫莉,田磊

(齐齐哈尔大学材料科学与工程学院,黑龙江齐齐哈尔 161006)

摘要:试验研究废胶粉和锯末对废纸浆性能的影响。结果表明:废胶粉/废纸浆、锯末/废纸浆和废胶粉/锯末/废纸浆复合材料的物理性能提高,且废胶粉/废纸浆复合材料的物理性能优于废胶粉/锯末/废纸浆复合材料,因此以废胶粉改性废纸浆效果较好。废胶粉/废纸浆复合材料的最佳配方为:废纸浆 100(干基计),废胶粉 8,防老剂 D 0.2,硫黄 0.2,促进剂 M 0.2;最佳固化条件为 150 ℃/10 MPa×30 min。此时材料表面比较光滑,结构紧密,排列比较均匀,废胶粉与废纸浆的相容性较好。

关键词:废纸浆;废胶粉;锯末;复合材料

中图分类号:X783.3 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2012)05-0287-06

近年来,随着能源供需矛盾的日益加剧以及对环保要求的提高,工业和生活废弃物的处理已经越来越引起人们的重视^[1]。各种工业生产过程中排放的废弃物含有不同的污染物,如果处理不当,不仅会给环境带来严重污染,还将造成资源浪费^[2-3]。如何经济、有效、环保地回收利用这些工业废弃物,始终是全球关注的焦点问题。目前,世界各国已把工业生产的发展方向逐步转向对再生资源 and 二次能源的开发利用方面^[4-6]。

废纸浆主要来源于造纸生产中的废水纸浆沉淀物。纸浆是以某些植物为原料加工而成的,是造纸的基本原料^[7]。纸浆中构成纤维的主要成分为纤维素,还有半纤维素、木素、树脂、色素、果胶和灰分等物质,其中纤维素和半纤维素是纸浆的基本成分^[8-9]。纯废纸浆的硬度很高,易脆,主要应用于生产包装盒^[10]、环保包装袋^[11]、纸质工艺品^[12]以及低级纸张和纸浆模塑行业^[13]。目前,国内外有关废纸浆或废胶粉的研究报道比较多^[14-17],但有关废纸浆和废胶粉并用的研究报道还没有。本工作利用废胶粉增韧改性废纸浆、锯末补强废纸浆,研究废胶粉和锯末对废纸浆性能的影响。

作者简介:武卫莉(1961—),女,安徽六安人,齐齐哈尔大学教授,博士,主要从事高分子材料加工改性以及复合材料方面的研究工作。

1 实验

1.1 主要原材料

废纸浆,主要为松木废水纸浆沉淀物,块状(5~10 mm),含水率为 48%~51%,齐齐哈尔富裕纸业有限公司产品;废胶粉,主要为废旧轮胎胶粉,粒径为 0.10~0.32 mm,黑龙江省佳瑞橡胶有限公司产品;锯末,为杂木木屑,粒径为 0.40~1.00 mm,齐齐哈尔市富强木材加工厂产品;硫黄,工业级,山东淄川双沟东风化工厂产品;促进剂 M,分析纯,河南省开仓化工有限责任公司产品;防老剂 D,分析纯,佳通化学有限公司产品。

1.2 基本配方

基本配方:废纸浆 100(干基计),防老剂 D 0.2,硫黄 0.2,促进剂 M 0.2,锯末 变量,废胶粉 变量。

1.3 设备和仪器

SK-160 型开炼机,天津市电工机械厂产品;XLB-D350×350 型平板硫化机,上海市第一橡胶机械厂产品;202-B 型电热恒温干燥箱,天津市泰斯特仪器有限公司产品;CSS-2200 型电子万能试验机,中吉应用技术研究所产品;S-4300 型扫描电子显微镜(SEM),日本日立公司产品。

1.4 试样制备

将废纸浆和锯末在辊距为 4 mm 的开炼机上进行混炼,然后将辊距逐渐调小至 1 mm,辊温控

制在 40~60 ℃, 然后加入废胶粉, 混炼均匀后, 依次加入防老剂 D、硫黄和促进剂 M 进行混炼, 待混炼均匀后将其放入平板硫化机上固化成型, 条件为 150 ℃/9 MPa×30 min。

1.5 测试分析

邵尔 A 型硬度按 GB/T 531—1999《橡胶袖珍硬度计压入硬度试验方法》进行测定, 拉伸强度按 GB/T 528—2009《硫化橡胶或热塑性橡胶 拉伸应力应变性能的测定》进行测定。采用 SEM 对废胶粉/废纸浆复合材料拉断表面进行观察分析。

2 结果与讨论

2.1 废胶粉用量对废纸浆物理性能的影响

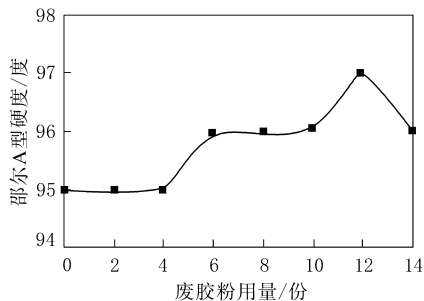
废胶粉用量对废胶粉/废纸浆复合材料物理性能的影响如图 1 所示。

从图 1 可以看出: 随着废胶粉用量的增大, 废胶粉/废纸浆复合材料的邵尔 A 型硬度变化不大, 拉伸强度和拉断伸长率呈现先升高后降低的趋势, 并在废胶粉用量为 8 份时达到最大值。这说明废胶粉用量为 8 份时废胶粉/废纸浆复合材料的物理性能较好。分析原因认为, 废胶粉是废旧橡胶制品(废旧轮胎和胶鞋等)经粉碎加工处理而得到的粉末状橡胶材料, 其主要成分为橡胶和填料, 其在增大废纸浆韧性的同时填充了废纸浆纤维间的空隙, 因此废胶粉/废纸浆复合材料的邵尔 A 型硬度变化不大, 而拉伸强度和拉断伸长率提高; 但废胶粉用量超过 8 份时, 大量废胶粉使木纤维间隙增大, 纤维间的抱合力降低, 导致废胶粉/废纸浆复合材料的物理性能下降。因此, 废胶粉用量以 8 份为宜。

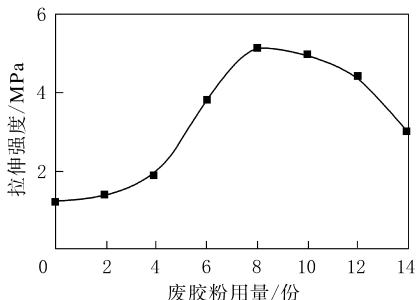
2.2 锯末用量对废纸浆物理性能的影响

锯末用量对锯末/废纸浆复合材料物理性能的影响如图 2 所示。

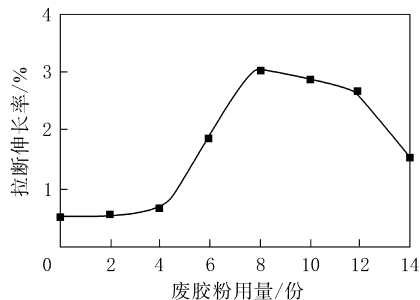
从图 2 可以看出: 随着锯末用量的增大, 锯末/废纸浆复合材料的邵尔 A 型硬度变化不大, 拉伸强度和拉断伸长率呈现先提高后降低的趋势, 且在锯末用量为 30 份时达到最大值。分析原因认为, 由于锯末是木材加工时散落下来的粉状木屑^[18], 其和废纸浆属于同类, 因此锯末/废纸浆复合材料的邵尔 A 型硬度变化不大; 但由于锯末



(a) 邵尔 A 型硬度



(b) 拉伸强度



(c) 拉断伸长率

无锯末。

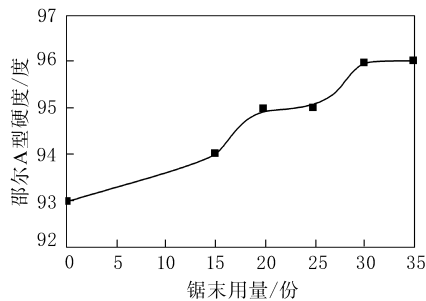
图 1 废胶粉用量对废胶粉/废纸浆复合材料物理性能的影响

的粒径远小于废纸浆, 因此锯末可以填充废纸浆纤维的间隙, 起到了填充补强作用。此外, 锯末质地疏松, 当其用量超过 30 份时, 过多的锯末会导致锯末/废纸浆复合材料的密度下降, 废纸浆纤维间的物理缠结减少, 物理性能下降。因此锯末用量以 30 份为宜。

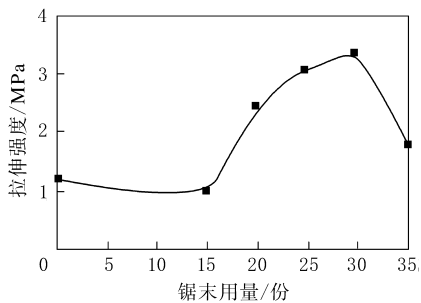
2.3 锯末和废胶粉对废纸浆物理性能的影响

锯末和废胶粉对废胶粉/锯末/废纸浆复合材料物理性能的影响如图 3 所示。

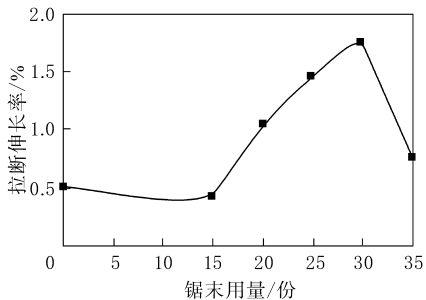
从图 3 可以看出: 随着废胶粉用量的增大, 废胶粉/锯末/废纸浆复合材料的邵尔 A 型硬度变化不大, 拉伸强度和拉断伸长率呈现先降低后升高再降低的趋势, 且在废胶粉用量为 10 份时出现



(a) 邵尔 A 型硬度



(b) 拉伸强度



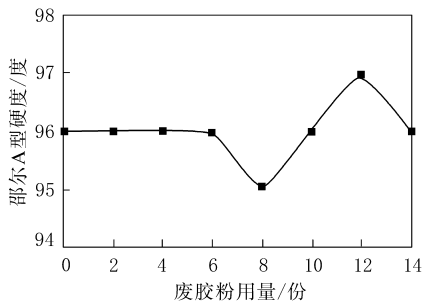
(c) 拉断伸长率

无胶粉。

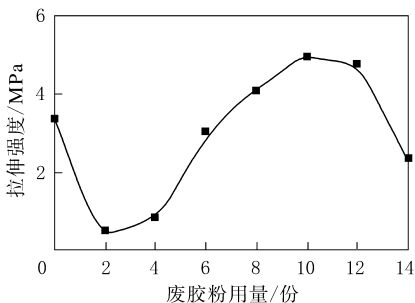
图 2 锯末用量对锯末/废纸浆复合材料物理性能的影响

了最大值。这与前面废胶粉对废纸浆性能影响的原因相同,由于锯末和废纸浆属于同类,锯末用量增大相当于废纸浆的量增大,因此废胶粉/锯末/废纸浆复合材料的拉伸强度和拉断伸长率达到最大值对应的废胶粉用量相应增大。锯末用量为 30 份、废胶粉用量为 10 份时废胶粉/锯末/废纸浆复合材料的物理性能较好。

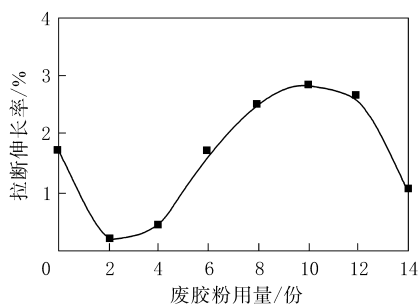
从图 1~3 还可以看出:纯废纸浆的物理性能不如废胶粉/废纸浆、锯末/废纸浆和废胶粉/锯末/废纸浆复合材料的物理性能,且废胶粉/废纸浆复合材料的物理性能优于废胶粉/锯末/废纸浆



(a) 邵尔 A 型硬度



(b) 拉伸强度



(c) 拉断伸长率

锯末用量为 30 份。

图 3 锯末和废胶粉对废胶粉/锯末/废纸浆复合材料物理性能的影响

复合材料,因此以废胶粉改性废纸浆效果较好。

2.4 固化条件对废胶粉/废纸浆复合材料物理性能的影响

复合材料的加工中固化是必需的,且对其性能有重要的影响。本研究中,由于硫化剂的熔点为 140 ℃左右,纸的燃点是 130 ℃,废纸浆的燃点高于纸,因此固化温度取 130~155 ℃,以避免温度过高导致纸浆烧焦或者温度过低试样不能固化。固化条件对废胶粉/废纸浆复合材料(废胶粉用量为 8 份)物理性能的影响如表 1 所示。

从表1可以看出,当温度为150 ℃时废胶粉/

表 1 固化条件对废胶粉/废纸浆复合材料物理性能的影响

固化条件	邵尔 A 型硬度/ 度	拉伸强度/ MPa	拉断伸长率/ %
温度 ¹⁾ /℃			
130	96	2.5	1.2
135	94	2.9	1.4
140	93	3.4	1.8
145	96	2.3	1.0
150	96	5.2	3.0
155	94	2.6	1.1
时间 ²⁾ /min			
20	95	3.3	1.7
25	94	1.0	0.4
30	96	5.2	3.0
35	94	3.5	1.8
40	96	2.5	1.1
压力 ³⁾ /MPa			
7	96	4.4	2.6
8	96	4.9	2.8
9	96	5.2	3.0
10	97	5.8	3.5
11	95	3.6	2.0

注:1)9 MPa×30 min;2)150 ℃/9 MPa;3)150 ℃×30 min。

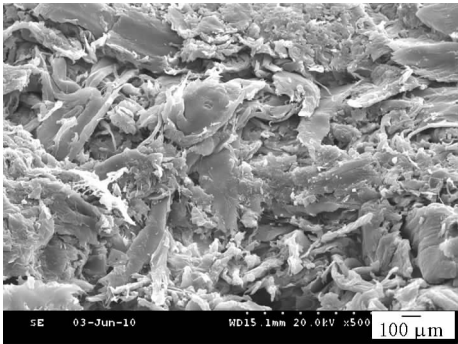
废纸浆复合材料的物理性能最好。可以理解为当固化温度低于 150 ℃时,硫化剂没有充分分解,部分废胶粉没有固化;当固化温度高于 150 ℃时,可能达到了废纸浆的燃点,部分废纸浆在硫化过程中发生了炭化,使材料的物理性能下降。因此,废胶粉/废纸浆复合材料的最佳固化温度为 150 ℃。同理,含水量多的废纸浆需要一定的时间干燥,固化时间相应较长,当固化时间不足 30 min 时废胶粉和硫化剂没有完全固化成型,材料物理性能较差;当固化时间超过 30 min 时,部分干燥的废纸浆发生了炭化,导致材料的物理性能下降。因此,本试验的最佳固化时间为 30 min。此外,当固化压力小于 10 MPa 时,废纸浆和废胶粉不能紧密地压在一起,结构松散,有缝隙;当固化压力大于 10 MPa 时,一是使废纸浆和废胶粉颗粒紧紧地贴在一起,不利于热量扩散,导致局部过热发生炭化;二是较大的压力会使纸浆纤维发生断裂,两者都会导致材料的物理性能降低。因此,本试验的最佳固化条件为 150 ℃/10 MPa×30 min。

2.5 SEM 分析

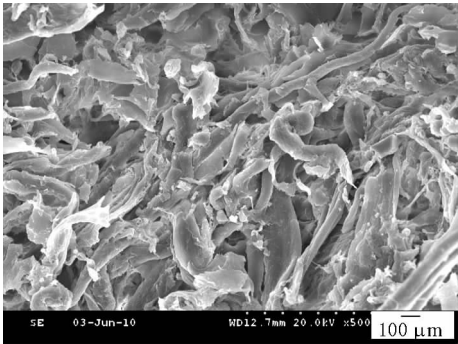
图 4 示出了纯废纸浆以及废胶粉/废纸浆、锯末/废纸浆和废胶粉/锯末/废纸浆复合材料的 SEM 照片。从图4可以看出:纯废纸浆纤维与纤



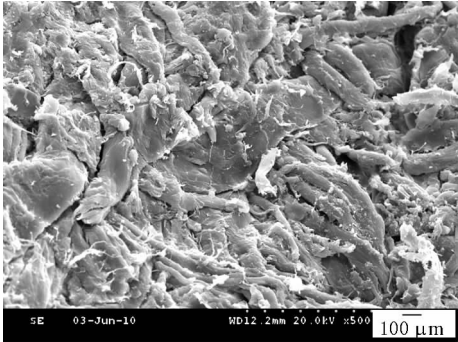
(a)纯废纸浆



(b)废胶粉/废纸浆(废胶粉用量为 8 份)



(c)锯末/废纸浆(锯末用量为 30 份)



(d)废胶粉/锯末/废纸浆(锯末和废胶粉用量分别为 30 和 8 份)
固化条件为 150 ℃/10 MPa×30 min。放大 500 倍。

图 4 纯废纸浆以及废胶粉/废纸浆、锯末/废纸浆和废胶粉/锯末/废纸浆复合材料的 SEM 照片

维之间杂乱排列,存在较大缝隙,排列松散;废胶粉/废纸浆复合材料结构紧密,排列均匀,木纤维相互缠结在一起;锯末/废纸浆复合材料中存在大小不一的锯末块,排列松散,断裂面参差不齐,存在小缝隙,较脆;废胶粉/锯末/废纸浆复合材料排列松散,存在小缝隙。由此可见,废胶粉/废纸浆复合材料中废胶粉和废纸浆的相容性较好。分析原因认为,在废胶粉/废纸浆复合材料中废纸浆的纤维比较长,发生的物理缠结杂乱无章,产生的空隙多而大,而废胶粉的粒径比较小,废胶粉颗粒填充了废纸浆纤维空隙,在纤维与纤维之间起到了交联的作用,使得材料结构紧密,排列均匀,物理性能显著提高。锯末/废胶粉/废纸浆复合材料中,锯末的粒径比废胶粉大,又和废纸浆属同类,因此相互间的相容性稍差。

3 结论

纯废纸浆的物理性能不如废胶粉/废纸浆、锯末/废纸浆和废胶粉/锯末/废纸浆复合材料的物理性能,且废胶粉/废纸浆复合材料的物理性能优于废胶粉/锯末/废纸浆复合材料,因此以废胶粉改性废纸浆效果较好。废胶粉/废纸浆复合材料的最佳配方为:废纸浆 100(干基计),废胶粉 8,防老剂 D 0.2,硫黄 0.2,促进剂 M 0.2;最佳固化条件为 150 °C/10 MPa×30 min。此时材料表面比较光滑,结构紧密,排列比较均匀,废胶粉与废纸浆相容性较好。

参考文献:

- [1] 袁利伟,陈玉明,李旺. 高分子材料的循环利用技术[J]. 攀枝花学院学报,2003,20(5):65-68.
- [2] 张新昌,卢桂成,孙玲. 代木包装:资源循环利用的重要途径[J]. 包装工程,2009,30(1):25-27.
- [3] 张钦发,向红,何新快,等. 用废纸浆制备的缓冲纤维材料

- 的性能研究[J]. 材料科学与工程学报,2005,23(3):380-383.
- [4] 耿鑫,韦静,夏季. 浅析废旧橡胶粉的再生利用[J]. 北方交通,2008,11(6):74-76.
 - [5] Wu W L, Chen D J. Mechanical and Thermal Properties of Fly Ash/Reclaimed Rubber Powder Composites Improved by KH-550 Coupling Agent[J]. Int. Polym. Process. , 2008, 23 (2):223-227.
 - [6] 张春红,王荣华,孙可伟. 废纸在材料领域中的再利用研究进展[J]. 材料导报,2008,36(1):144-147.
 - [7] 吴开丽,徐清华,杨博. 废纸浆漂白技术的研究与应用现状[J]. 华东纸业,2010,41(3):22-26.
 - [8] Huang F, Li K C, Kulachenko. Measurement of Interfiber Friction Force for Pulp Fibers by Atomic Force Microscopy [J]. J. Mater. Sci. , 2009, 21(44):3770-3776.
 - [9] 黄静,刘泽华. 环境友好型废纸浆漂白技术的研究进展[J]. 天津造纸,2007,21(4):99-101.
 - [10] Keum Garp Ryu, Young Gon Kim. Effects of Surfactants on the Enzymatic Bleaching of Kraft Pulp by Xylanase[J]. Biotechnol. Bioprocess Eng. , 1997, 2(5):94-96.
 - [11] 李晓瑞. 化妆品的环保包装[J]. 日用化学品科学,2010,31 (12):15-19.
 - [12] Matthew R, Auer. Better Science and Worse Diplomacy Negotiating the Clean up of the Swedish and Finnish Pulp and Paper Industry[J]. International Environmental Agreements Politics Law and Economics, 2006, 10(1):116-123.
 - [13] 黄六莲,陈礼辉,马晓娟. 在纸浆模塑中填加白泥的研究[J]. 华东纸业,2010,41(1):31-33.
 - [14] 李岩,张勇,张隐西. 等离子体改性废橡胶胶粉及其与 PVC 共混复合材料的研究[J]. 高分子材料科学与工程,2005,21 (3):239-242.
 - [15] 陈楚容,吴今今,吴俊杰. 废旧塑料与锯末资源综合利用[J]. 广东科技,2009,19(7):54-55.
 - [16] 卢金龙,张晋伟. 废胶粉改性沥青改性机理及性能的研究[J]. 山西建筑,2009,35(9):170-171.
 - [17] 王淑霞. 一种纸用增强剂及其制备方法[J]. 中华纸业, 2010,31(2):38-39.
 - [18] 杜玉辉,吕松,袁斌,等. 改性锯末对水中 Cr(VI)和 Cu(II) 的吸附性能实验研究[J]. 河南化工,2010,27(4):27-29.

收稿日期:2011-11-28

Influence of Waste Rubber Powder and Sawdust on Physical Properties of Waste Paper Pulp

WU Wei-li, TIAN Lei

(Qiqihar University, Qiqihar 161006, China)

Abstract: The influence of waste rubber powder and sawdust on the physical properties of waste paper pulp was investigated. The results showed that, the physical properties of waste rubber powder/waste paper pulp, sawdust/waste paper pulp and waste rubber powder/sawdust/waste paper pulp

composite were enhanced, and the physical properties of waste rubber powder/waste paper pulp composite were superior to those of waste rubber powder/sawdust/waste paper pulp composite. So the effect of waste rubber powder on the modification of waste paper pulp was better. The optimum formulation of waste rubber powder/waste paper pulp composite was as follows: waste paper pulp 100 (calculated on dry material), waste rubber powder 8, antioxidant D 0.2, sulphur 0.2, accelerator M 0.2. The optimum cure condition was 150 °C/10 MPa×30 min. Under this condition, the surface of waste rubber powder/waste paper pulp composite was smooth, the structure was compact and uniform, and the arrangement was even, and the compatibility between waste rubber powder and waste paper pulp was good.

Key words: waste paper pulp; waste rubber powder; sawdust; composite

2012年合成橡胶产能过剩矛盾将显现

中图分类号: TQ333 文献标志码: D

2012年是“十二五”规划的关键之年, 国民经济将持续发展, 橡胶工业对合成橡胶(SR)的需求量也将继续增长。但中国合成橡胶工业协会预测2012年SR过剩矛盾将显现。

首先, 原料方面, 受世界乙烯原料轻质化影响, 从国际市场进口丁二烯的成本将会上升。其次, 产能方面, 国内原有SR装置将进一步发挥能力, 年内还将有70万t左右的新装置陆续建成, 丁苯橡胶(SBR)、聚丁二烯橡胶的能力过剩矛盾将会显现。

未来市场对SR产品的品质和服务要求将日益提升, 尤其是欧洲、美国的轮胎标签化, 对原材料提出更高要求。开发自有技术、形成具有特色的核心技术、推进产品结构调整、多生产高价值的专用牌号, 仍是“十二五”期间行业技术进步的主要方向。回顾2011年的SR市场, 主要特点如下。

产量增长低于产能增长。2011年, 全国又有7家企业进入SR产业, 共有8套生产装置投产建成, 新增生产能力57万t。全国主要SR(不包括胶乳和特种橡胶, 下同)装置能力达339万t, 增长20%。全国主要SR产量为266万t, 比2010年增加25万t, 同比增长10.6%。2011年SR产量与能力相比, 装置能力发挥率为: SBR 88%, 聚丁二烯橡胶 79.5%, 苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SBS) 68%, 丁腈橡胶 59%。

表观消费量增长趋缓, 国产橡胶市场占有率上升。2011年, 全国SR表观消费总量为382万t, 增长2.3%, 增速比2010年下降9.6个百分点; 其中, 七大基本胶种表观消费量为304万t, 同比增长

9.2%, 略高于上年的8.8%。七大基本胶种的国产SR市场占有率上升至69%, 同比上升6.9%。

不过, 由于近几年建成投产的SBS新装置多, 国产SBS市场占有率不断提升, 外资、台资企业新建装置投产后使进口量减小, 出口量增大。2011年, 国产SBS系列产品总体市场占有率高达96%, 上升5个百分点。全国SBS装置年产能已达82万t, 而年消费量仅为60万t左右, 装置能力已大大高于国内消费能力, 产能利用率仅为68%, 已成为国内SR产业第一个能力过剩的产品。

国内丁二烯供应出现紧张, 影响装置正常开工率。2011年全国共生产丁二烯208万t, 较2010年增加10万t, 仅增长4.9%, 与2010年产量增长37%差距明显。

2011年, 由于境外多套乙烯装置停工检修和日本大地震的影响, 国内外丁二烯市场价格大幅上扬, 使国内丁二烯市场价格升降幅度创下历史新高。国内丁二烯每吨价格从2011年5月的1.7万元飚升至2011年8月的3万元。因丁二烯的高价传导至SR市场, 国内大部分合成橡胶厂被迫降低生产负荷, 甚至提前进入年度检修, 以规避高价丁二烯对生产经营的影响。而SBS市场的疲软致使中国石化巴陵石化分公司、燕山石化分公司和中国石油独山子石化公司都主动降低了生产负荷。

上述因素叠加, 导致2011年6—11月这段时间内, 国内SR月度总产量出现明显下降。SR市场价格的高位运行对下游加工行业提高SR使用率产生了负面影响, 从而使SR产能过剩的问题进一步显现。

(摘自《中国化工报》, 2012-03-20)