

包装技术与工程

利乐包装废弃物/HDPE 复合材料热重动力学研究

徐长妍¹, 简伟程¹, 赵春玲², 李大纲¹, 周捍东¹, 姬安¹, 王广静¹, 熊雪平³

(1. 南京林业大学, 南京 210037; 2. 成都纺织高等专科学校, 成都 611731;

3. 海南昆仑新材料科技有限公司, 海口 570100)

摘要:目的 探讨利乐包装废弃物/高密度聚乙烯阻燃木塑材料的热重动力学。方法 以利乐包装废弃物和高密度聚乙烯为原材料,以马来酸酐接枝聚乙烯、硬脂酸金属皂和聚磷酸铵及三聚氰胺分别为偶联剂、润滑剂和阻燃剂,增强材料为玄武岩纤维;采用挤出法和注塑法制备阻燃性TPP/HDPE木塑复合材料,并采用热重分析方法,在升温速率为5,10,20℃/min的条件下,探讨TPP/HDPE复合材料在20~700℃的热降解动力学行为。结果 Kissinger法研究结果显示,与仅采用聚磷酸铵和三聚氰胺作为阻燃剂的TPP/HDPE复合材料相比,采用聚磷酸铵、三聚氰胺和玄武岩纤维作为复合阻燃剂,可以提高木塑复合材料的活化能,添加玄武岩纤维可进一步提高利乐包装/聚乙烯复合材料的热稳定性;采用Coats-Redfern方法计算聚磷酸铵、三聚氰胺和玄武岩纤维作为复合阻燃剂的TPP/HDPE复合材料的动力学参数表明,复合材料热解反应第1阶段和第2阶段的表观活化能分别为35.26,171.16 kJ/mol。结论 研究结果为解决纸/铝/塑包装废弃物污染的回收综合利用探索了一条新的途径,研制的复合材料具有良好的力学和防火性能,可用于地板、墙板等建筑领域及包装领域。

关键词: 利乐包装; 废弃物; 阻燃剂; 木塑复合材料; 热降解动力学

中图分类号: TB484.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2015)17-0001-07

Thermogravimetric Kinetics of Tetra Pak/HDPE Flame Retardant Composites

XU Chang-yan¹, JIAN Wei-cheng¹, ZHAO Chun-ling², LI Da-gang¹, ZHOU Han-dong¹, JI An¹,
WANG Guang-jing¹, XIONG Xue-ping³

(1. Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China; 2. Chengdu Textile College, Chengdu 611731, China;

3. Hainan Kunlun New Material Technology Co., Ltd., Haikou 570100, China)

ABSTRACT: The aim of this study was to discuss the thermogravimetric kinetics of Tetra pak/high-density polyethylene flame retardant composites. In this paper, a wood/plastic composite with good properties was developed by extrusion followed by injection moulding using TPP waste and high-density polyethylene as raw materials, ammonium polyphosphate and melamine as intumescent fire retardants, and basalt fiber as a reinforced phase. Dynamics of thermal degradation of the developed composites was investigated by thermogravimetric analysis at 20~700℃ in the heating rate of 5, 10 and 20℃/min under N₂ atmosphere. The Kissinger method showed that the activation energy of basalt fiber reinforced Tetra-pak/HDPE fire retardant composites was higher than that of the composites without any basalt fiber, demonstrating that the thermostability of Tetra-pak/HDPE fire retardant composites could be improved by the incorporation of basalt fiber into the Tetra-pak/HDPE matrix. The kinetic parameters and equations were also obtained by Coats-Redfern method for the basalt fiber reinforced Tetra-pak/HDPE fire retardant composites, and the results showed that the apparent activation energy

收稿日期: 2014-12-08

基金项目: 国家自然科学基金(31370567); 江苏省自然科学基金(BK20131427); 江苏省高校优势学科建设工程; 江苏省高校优秀中青年教师和校长境外研修项目; 2013年木材节约代用专题研究项目

作者简介: 徐长妍(1967—),女,土家族,湖北宜昌人,博士,南京林业大学副教授,主要研究方向为包装材料。

of the first and the second thermolysis stage was 35.26 kJ/mol and 171.16 kJ/mol, respectively. The developed composite could be used as an alternative raw material in construction, packaging and other application fields. The utilization of Tetra pak packaging waste for value added products should be considered as new approach for paper/plastic/aluminum waste management and prevention of municipal solid waste environmental pollution.

KEY WORDS: Tetra-pak packaging waste; wood plastic composite; intumescent fire retardant; basalt fiber; dynamics of thermal degradation

利乐包装材料是一种典型的多层纸/铝/塑复合包装材料,以其优良的阻隔性能在食品、药品和其他产品包装领域中独占鳌头^[1-2]。利乐包装材料通常由纸板(75%)、低密度聚乙烯(LDPE)(20%)和铝箔(5%)构成,这种多层结构在保证利乐包装材料具备优良的阻氧、阻水蒸汽和阻光性能的同时,也使得利乐包装被废弃后难以高效回收综合利用。目前,很多国家仍然将焚烧和填埋作为处理以利乐包装为代表的纸/铝/塑复合包装废弃物。随着利乐包装在全球范围内越来越广泛的应用,利乐包装废弃物造成的环境负担也越来越重。利乐公司首先推出水力制浆技术(Hydropulping technique),即首先将纸质材料从利乐包装废弃物中分离出来,然后重新制浆。由于该技术容易造成二次水污染,而且废料流中的塑料仍然会对环境造成危害^[2],因此另一项引起国内外研究人员浓厚兴趣的相关技术是热压技术,即将利乐包装废弃物直接粉碎,并作为建筑、包装及其他应用领域应用的人造板原材料^[3-5]。徐长妍等^[6]利用利乐包装废弃物为主要原料,采用平板热压技术,制备了利乐包装废弃物板材、利乐包装废弃物/杨木纤维复合板材及利乐包装废弃物/杨木纤维/杨木单板复合板材,还以铜纤维及铜粉和铜网、铁纤维及铁粉为导电材料,采用平板热压技术制备了利乐包装废弃物/聚乙烯电磁屏蔽复合板材^[7-11]。关于采用利乐包装废弃物为主要原料制备木塑复合材料的研究报道很少。当采用利乐包装废弃物制备木塑复合材料时,首先要解决的问题就是如何使其同时具备足够的防火性能和力学性能。因为在该体系中,利乐包装废弃物和塑料对热均十分敏感,受热时都极易发生降解反应,而且防火剂的加入在提高复合材料阻燃性能的同时,或多或少会降低复合材料的力学性能^[12-14]。向复合体系中引入阻燃剂是最典型的阻燃方法,近年来膨胀型阻燃剂逐步替代了卤素阻燃剂,因为在其热降解过程中一般不会产生烟雾及有毒气体^[15]。

木塑复合材料的燃烧机理十分复杂,木塑复合材料燃烧时的热释放速率高于木材,但低于塑料^[12]。膨胀型阻燃剂主要通过被阻燃材料在燃烧时形成的

多孔泡沫炭层在凝聚相中起作用^[16]。Camino G. 等将焦磷酸二胺/季戊四醇/聚丙烯体系燃烧时膨胀层的形成过程分为:P-O-C的水解和C-C键的断裂,形成烯;磷酸类物质的形成;交联导致聚芳香结构;脱氢导致炭骨架的形成^[13]。可见,木塑复合材料的阻燃性能与其热分解反应具有密切关系,研究其热分解动力学对理解其热分解行为及阻燃机理具有十分重要的意义。为此,采用利乐包装废弃物和高密度聚乙烯(HDPE)为主要原材料,以PE-g-MAH为耦联剂,以硬脂酸金属皂为润滑剂,研制利乐包装废弃物/聚乙烯复合材料,同时,通过Kissinger法和Coats-Redfern法研究了利乐包装废弃物/HDPE复合材料的热降解动力学。

1 实验

1.1 材料

利乐包装废弃物、马来酸酐接枝聚乙烯(KT-12B)及玄武岩纤维分别由内蒙古伊利实业集团股份有限公司和海南昆仑木业有限公司提供。高密度聚乙烯(5000S)、聚磷酸铵和三聚氰胺分别购买于中国石油化工股份有限公司、江苏省镇江星星阻燃剂有限公司和天津市恒兴化学试剂有限公司。

1.2 试样制备

将利乐包装废料水洗后置于电热恒温鼓风干燥箱(DHG-9070A,上海精宏实验设备有限公司),在90℃条件下干燥3h,使其含水率达到3%~5%,并经碎纸机初步粉碎和微型植物粉碎机(FZ102,天津泰斯特科技有限公司)再粉碎,成为粒径为40~100目的粉料。该粉料在110℃条件下进一步干燥8h,直至其含水率小于2%。

实验试样原材料各组分配方见表1。称取一定量的利乐粉、HDPE、PE-g-MAH及阻燃剂等,置于高速搅拌机(SHR-10A,张家港震雄塑料机械厂)中,在转速为85 r/min条件下混合5 min后排料,即预混料。将

预混料加入平行双螺杆挤出机(SHJ 20B,南京杰恩特机电有限公司)中挤出塑化造粒,制得塑化料。双螺杆挤出机螺旋轴长细比为40,转速为250 r/min,4个区的温度分别为155,160,165,170 ℃。塑化料在75 ℃条件下干燥12 h,然后加入到注塑成型机(CWI-90BII,上海纪威机械工业有限公司)中,排料磨具口尺寸为10 mm×4.5 mm,流程压力和保压压力分别为130,120 MPa。

表1 实验试样配方及性能
Tab.1 Formulations and properties of manufactured samples

试样 编号	配方(质量分数)/%					氧指数/%	弯曲强度/MPa	拉伸强度/MPa
	TPP	DPE	IFR	BF	助剂			
1	54	20	23	0	3	28.1±1.62	43.61±2.03	19.23±0.87
2	54	20	22.5	0.5	3	31.3±4.38	55.46±3.74	26.50±2.91

注: IFR为聚磷酸铵和三聚氰胺的总称,其中聚磷酸铵和三聚氰胺的质量比为3:1;助剂为PE-g-MAH和硬脂酸金属皂的混合物。

1.3 试样性能测试

采用XZT-100 氧指数测试仪(承德试验机有限责任公司),参照GB/T 2406.1—2008/ISO 4589—1:1996和GB/T 2406.2—2009/ISO 4589—2:1996,在室温下测试试样的氧指数(LOI)。试样尺寸为130.0 mm×10.0 mm×4.5 mm。表1中数据为试样重复测试次数为5时的平均值。

试样的拉伸强度和弯曲强度采用万能力学实验机(CMT 4204,深圳新三思材料检测有限公司),分别参照ASTM D 638和ASTM D 790在室温下进行测试。加载速率分别为5,1 mm/min。试样尺寸为100.0 mm×10.0 mm×4.5 mm。表1中数据为3次重复试验的平均值。

试样的热失重分析采用TGAQ5000热重分析仪(NETZSCH-Ger tebau GmbH,德国),在氮气保护环境中进行。升温速度分别为5,10,20 ℃/min,温度为20~700 ℃,试样质量为5 mg。

1.4 热重动力学分析方法

根据非等温动力学理论,结合Arrhenius 方程^[17],物质的热分解动力学可表示为:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{A}{\beta} \exp(-E/(RT))(1-\alpha)^n \tag{1}$$

式中: α 为失重率,即样品在时间 t 时已经反应的质量分数; β 为升温速率(K/min); A 为指前因子(s^{-1}); E 为活化能(kJ/mol); R 为气体常数(8.315 J/(mol·K)); T 为热力学温度(K); n 为化学反应级数。

热分解动力学的基础公式见式(2),采用不同的数学处理方法,就会得到不同热分解动力学计算方

法,热解动力学通常有微分和积分形式,即 Kissinger法和 Coats-Redfern法。

Kissinger法^[18-19]方程为:

$$\ln\left(\frac{\beta_i}{T_p^2}\right) = \ln\left(\frac{RA_k}{E_k} - \frac{E_k}{RT_{pi}}\right) \quad i=1,2,\cdots,4 \tag{2}$$

式中: β_i 为第 i 种升温速率(K/min); T_p 为峰值温度(K)。

对不同升温速率下的 $\ln(\beta/T_p^2)$ 与 $1/T_p$,以 $1/T_p$ 为横坐标, $\ln(\beta/T_p^2)$ 为纵坐标作图,得到一条斜率为 $-E/R$ 的直线,从而求得反应活化能 E ,由截距 $\ln(AR/E)$ 求出指前因子 A 。可见, Kissinger 法只需通过不同的升温速率,就可以在不知道具体反应机理的情况下求得反应活化能。

对于固体分解反应来说,可能的反应机理是多种多样的,函数 $f(\alpha)$ 根据反应机理的不同具有不同的

形式^[20]。定义 $g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)}$, 则有:

$$g(\alpha) = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T \exp[-E/(RT)] dT \tag{3}$$

式中: T_0 为初始温度。式(3)右端的温度积分是不可解析求积, Coats-Redfern 通过对温度积分的近似推导,得出当 $n=1$ 时的近似积分型方程^[17,21]:

$$\ln\left[\frac{g(\alpha)}{T^2}\right] = \ln\left[\frac{AR}{\beta E}\left(1 - \frac{2RT}{E}\right)\right] - \frac{E}{RT} \tag{4}$$

式(4)中,对于一般的反应温区和大部分的 E 值而言,式(4)右端第1项一般都是常数。对于正确的 $g(\alpha)$ ^[19]而言, $\ln[g(\alpha)/T^2]$ 对 $1/T$ 作图,都能拟合成直线,其斜率为 $-E/R$,而截距中包含指前因子 A 。由此,可求得动力学参数活化能和频率因子。

2 实验结果与讨论

2.1 试样的阻燃性能和力学性能

利乐包装废弃物/聚乙烯复合材料的阻燃性能和力学性能见表1。当玄武岩纤维加入利乐粉/HDPE 复合材料时,材料的氧指数达到31%以上,说明玄武岩纤维与由利乐包装废弃物、聚磷酸铵和三聚氰胺构成的膨胀阻燃剂体系有协效阻燃作用,二者在燃烧过程中相互影响,会产生致密的炭层,促进阻燃效果。在利乐包装废弃物/聚乙烯复合材料中加入聚磷酸铵和三聚氰胺,构成了膨胀型阻燃剂体系,对复合材料的阻燃性能具有显著改善。向该体系中加入玄武岩纤维,进一步促进了阻燃性能的提高,这种协效阻燃作用应归功于玄武岩纤维的耐高温特性^[17-19]。

另外,玄武岩纤维的加入还显著改善了利乐包装废弃物/聚乙烯复合材料的弯曲强度和拉伸强度。当向利乐包装废弃物/聚乙烯/聚磷酸铵/三聚氰胺体系中加入质量分数为0.5%的玄武岩纤维时,复合材料的弯曲强度和拉伸强度分别增大27%和38%。玄武岩纤维含量较低时,玄武岩纤维以随机取向的单丝全部分散均匀分布于复合材料基体中,每根纤维都可以充分发挥其作用,并且复合材料性能呈各向同性,能更大程度地分散弯曲应力。同时,纤维断裂或者被拔出时都要消耗能量,从而使复合材料的弯曲强度得到明显提高。

2.2 试样热重分析

试样在不同升温速率下的TG和DTG曲线见图1和图2。由图1和图2可见,TPP/HDPE/APP/MEL和TPP/HDPE/APP/MEL/BF在不同温度下的TG及DTG曲线形状相似,都具有2个热分解失重区域,DTG图上均有2个失重峰。材料热分解可分为2个阶段^[22-23]:第1阶段为272~440℃,此阶段主要是由于阻燃剂和纤维素的分解,膨胀阻燃剂在该温区发生分解,产生磷酸、偏磷酸并释放出大量 NH_3 所致,阻燃剂分解温度为19~300℃,这段温度比利乐粉纸质纤维的分解稍低,且阻燃剂分解出的酸性物质能促使纸质纤维脱水,促进木粉提前分解,因此阻燃剂和纸质纤维的热失重叠加重合;第2阶段为440~510℃,是阻燃剂和PE共同分解的过程,是主分解阶段,到560℃左右时分解趋于稳定,800℃的残炭量均超过22%,良好的成炭性有助于增强WPC的阻燃性能。在不同的升温速率下,失重

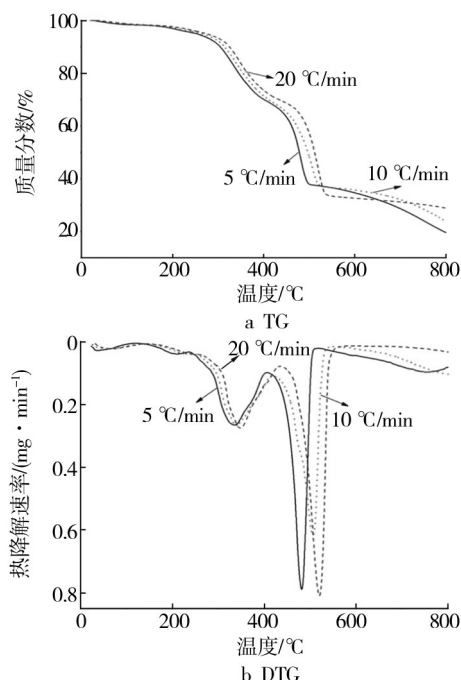


图1 TPP/PE/APP/MEL 复合材料试样在不同升温速率下的TG和DTG曲线

Fig.1 TG and DTG curves of the TPP/PE/APP/MEL samples

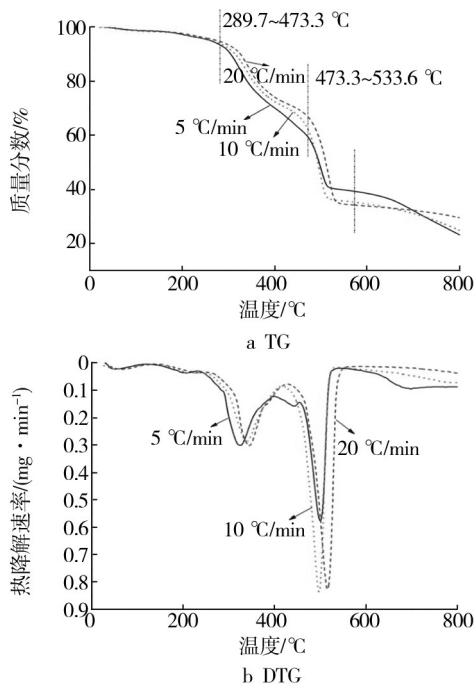


图2 TPP/PE/APP/MEL/BF 复合材料试样在不同升温速率下的TG和DTG曲线

Fig.2 TG and DTG curves of the TPP/PE/APP/MEL/BF samples

程度的微小改变是由于在不同升温速率下,发生二次反应的机会不同、反应历程不同所致。由于在热解过程中,升温速率不同,所生成挥发的组分不同,逸出的速率也不同,因而会影响残炭的生成过程,使生成的

残炭颗粒内部结构和物理形态有一定的差别,从而导致残炭的燃烧反应性有一定差别。该研究结果与 Abu Bakar M.B.等人的发现相一致^[24]。

2.3 试样的热解反应动力学

2.3.1 Kissinger 法

在图 1 和图 2 中,根据 Kissinger 公式作图,计算复合材料 TPP/PE/APP/MEL 和 TPP/PE/APP/MEL/BF 的活化能 E_k 和指前因子为 A_k ,相关数据见表 2。

表 2 Kissinger 分析方法的动力学基础数据
Tab.2 Dynamic data of the samples in the Kissinger method

样品	$\beta/(^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1})$	$t_p/^{\circ}\text{C}$	$t_{p2}/^{\circ}\text{C}$
TPP/PE/APP/MEL	5	330.55	480.38
	10	339.36	505.55
	20	348.85	519.64
TPP/PE/APP/MEL/BF	5	321.84	496.42
	10	339.58	498.94
	20	344.99	515.36

以表 2 中 $\ln(\beta/t_p^2)$ 对 $1/t_p$ 作图,并采用最小二乘

法得到线性拟合曲线,即可得到 Kissinger 法的动力学参数,见表 3。

活化能是决定反应速率的一个重要因素。活化能越低,指定温度下活化分子数越多,反应就越快;反之活化能越大,反应越慢。由表 3 可知,第 1 区域的失重主要是由阻燃剂和纸质纤维素的分解引起的,阻燃剂在该温度区域分解产生磷酸、偏磷酸,并释放出大量 NH_3 ,此时 2 种样品活化能相差不大。第 2 区域的失重则主要是由复合材料中高聚物的分解引起的,TPP/PE/APP/MEL/BF 体系的活化能明显高于 TPP/PE/APP/MEL 体系,活化能增加,表明添加玄武岩纤维提高了复合材料的热稳定性,增加了热分解难度,增强了火灾安全性能。这是因为玄武纤维本身耐高温,且玄武岩纤维与利乐包装废弃物、聚磷酸铵和三聚氰胺构成的膨胀阻燃剂共同作用,形成了一种 Al-P 结构的炭层,这种炭层更为稳定,从而使得样品 TPP/PE/APP/MEL/BF 具有更好的热稳定性,表现出较高的活化能。

2.3.2 Coats-Redfern 法

由图 1 和图 2 可见,复合体系 TPP/PE/APP/MEL 和

表 3 Kissinger 法动力学参数
Tab.3 Dynamic parameters of the samples by Kissinger analysis

样品	失重阶段	斜率 $-E/R$	截距 $\ln(AR/E)$	活化能 $E_k/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	指前因子 A_k/s^{-1}	相关性 R^2
TPP/PE/APP/MEL	第 1 阶段	-7990.8	14.22	66.4435	11 974 511	0.999
	第 2 阶段	-7501.5	4.82	62.374 97	929.9241	0.973
TPP/PE/APP/MEL/BF	第 1 阶段	-5360.8	6.67	44.575 05	4226.431	0.885
	第 2 阶段	-14 920.1	19.49	124.0606	4.35E+09	0.833

TPP/PE/APP/MEL/BF 的热解过程相似,因此,此处选用 TPP/PE/APP/MEL/BF 复合材料为研究对象,探讨复合材料的阻燃机理。

在图 2 中,复合材料的热解过程分为 289.7~473.3 $^{\circ}\text{C}$,473.3~533.6 $^{\circ}\text{C}$ 等 2 个阶段。在分析热力学参数时,首先将各阶段的失重率转化为转化率,然后代入机理函数(见表 4)中,进而得出 $g(\alpha)/T^2$ 和 $1/T$ 的数值,并通过线性拟合得到各阶段的常用动力学机理函数的拟合参数^[19]。复合材料热解过程第 1 阶段不同模型的比较结果见图 3,线性回归分析所得到的各动力学方程的拟合参数见表 5。可见,第 1 阶段热解过程与化学反应级数模型 $R_0(2)$ 最为相符,相关系数 R 达 0.9608,此时表观活化能 E 为 35.26 kJ/mol 。在这一阶段,阻燃剂分解产生磷酸、偏磷酸,并释放大量的 NH_3 。另外,纸质纤维素也会发生分解,所产生的偏磷酸还能造成纤维素的脱水,因此此阶段的活化能较低。

复合材料热解过程第 2 阶段不同模型的比较见图 4。线性回归分析所得到的各动力学方程拟合参数见表 5。可见,第 2 阶段热解过程与化学反应级数模型 $R_0(1)$ 最为相符,相关系数 R 达 0.9854,此时直线的斜率 $-E/R$ 为 -20 639.08, $\ln(AR/\beta E)$ 为 27.77,表观活化能 E 为 171.62 kJ/mol 。在这个阶段,阻燃剂促进聚乙烯交联成炭,并形成更加稳定的膨胀炭层,发挥出凝聚相的阻燃作用,阻止可燃气体和热量的扩散。此外,复合材料中的玄武岩纤维可与 APP 共同作用产生 Al-P 结构的炭层,进一步增强了材料大分子链间的连接力,减缓了 PE 分子链断裂及分解的速度,从而提高了材料的热稳定性,因此该段的活化能高于第 1 阶段。另外,复合材料的活化能呈现先增大后减小的趋势,这与复合材料的热失重分析结果一致。

将上述 2 个阶段的热力学参数代入式(1),即可得到各阶段的热解动力学方程,结果见表 6。通过利乐

表 4 常用动力学机理函数
Tab.4 Common used kinetic mechanism functions

模型	Kissinger 法 $f(\alpha)$	Coats-Redfern 法 $g(\alpha)$
化学反应级数模型 $R_0(1)$	$1-\alpha$	$-\ln(1-\alpha)$
化学反应级数模型 $R_0(1.5)$	$(1-\alpha)^{1.5}$	$2(1-\alpha)^{-1/2}-2$
化学反应级数模型 $R_0(2)$	$(1-\alpha)^2$	$(1-\alpha)^{-1}-1$
二级化学反应模型 F_2	$(1-\alpha)^2$	$(1-\alpha)^{-1}$
相界反应圆柱形对称模型 R_2	$2(1-\alpha)^{-1/2}$	$1-(1-\alpha)^{1/2}$
相界反应球形对称模型 R_3	$3(1-\alpha)^{2/3}$	$1-(1-\alpha)^{1/3}$
随机成核模型(Avrami 方程 I) A_2	$2(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1/2}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{1/2}$
随机成核模型(Avrami 方程 II) A_3	$3(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{2/3}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{1/3}$
一维扩散模型 D_1	$1/(2\alpha)$	α^2
二维扩散模型 D_2	$[- \ln(1-\alpha)]^{-1}$	$(1-\alpha)\ln(1-\alpha)+\alpha$
三维扩散模型 D_3	$3/2(1-\alpha)^{2/3}[1-(1-\alpha)^{1/3}]^{-1}$	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$

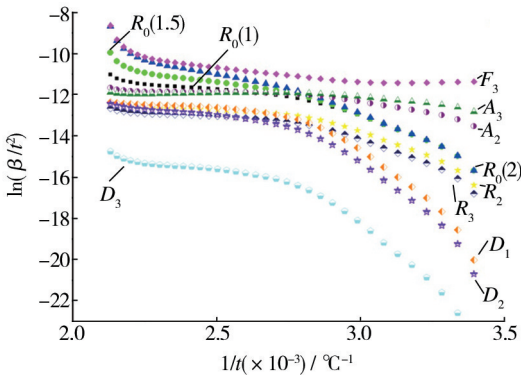


图 3 试样热解第 1 阶段各模型的拟合曲线
Fig.3 Fitting curves of pyrolysis in the first stage

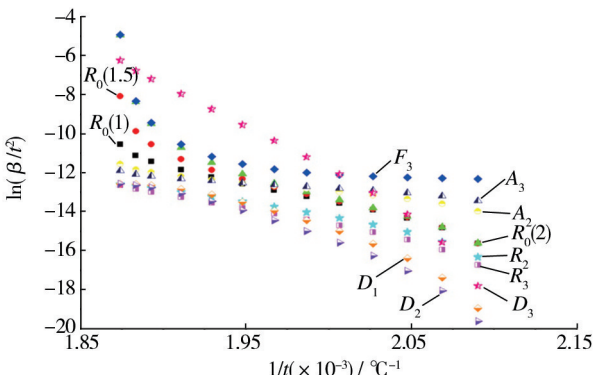


图 4 试样热解第 2 阶段各模型的拟合曲线
Fig.4 Fitting curves of pyrolysis in the second stage

表 5 热解常用动力学机理函数拟合参数
Tab.5 Fitting data of kinetic mechanism functions

模型	第 1 阶段			第 2 阶段		
	截距 $\ln(AR/\beta E)$	斜率 $(-10^3 E/R)$	R^2	截距 $\ln(AR/\beta E)$	斜率 $(-10^3 E/R)$	R^2
化学反应级数模型 $R_0(1)$	-4.67	-2.87	0.8795	27.77	-20.64	0.9854
化学反应级数模型 $R_0(1.5)$	-2.7	-3.5	0.9347	42.49	-27.86	0.914
化学反应级数模型 $R_0(2)$	-0.39	-4.24	0.9608	60.87	-36.89	0.8186
二级化学反应模型 F_2	-6.64	-1.54	0.7687	34.18	-22.88	0.5565
相界反应圆柱形对称模型 R_2	-7	-2.36	0.7994	17.48	-15.95	0.9717
相界反应球形对称模型 R_3	-6.91	-2.52	0.828	19.75	-17.25	0.9833
随机成核模型(Avrami 方程 I) A_2	-9.27	-1.07	0.7871	6.65	-9.81	0.9839
随机成核模型(Avrami 方程 II) A_3	-10.79	-0.43	0.5902	-0.38	-6.21	0.9822
一维扩散模型 D_1	-1.36	-4.66	0.7815	38.93	-27.11	0.9277
二维扩散模型 D_2	-0.49	-5.14	0.8217	44.82	-30.31	0.9554
三维扩散模型 D_3	-13.81	-5.36	0.828	39.51	-34.5	0.9834

粉/HDPE 阻燃木塑复合材料热解反应动力学分析可知,在 HDPE 分解的主要阶段,阻燃剂与玄武岩纤维的并用,对利乐粉/HDPE 复合材料的活化能 E 有较大的提升,说明阻燃剂配合使用具有明显的协同作用,提

表6 各阶段热解反应动力学参数及方程

Tab.6 Kinetic parameters and equations in each stage of pyrolysis reaction

阶段	动力学模型	动力学方程	活化能/(kJ·mol ⁻¹)
第1阶段	化学反应级数模 $R_0(2)$	$d\alpha/dt=(1-\alpha)^2 \times 2.87 \times \exp(-4.24 \times 10^3/T)$	35.26
第2阶段	化学反应级数模 $R_0(1)$	$d\alpha/dt=(1-\alpha)^2 \times 27.77 \times \exp(-20.64 \times 10^3/T)$	171.61

高了复合材料的热稳定性和阻燃性。另外,该复合材料阻燃隔热过程的2个阶段都表现为化学反应级数模式,且反应级数分别为2和1。

3 结语

利用利乐包装废弃物能够制备出具有良好阻燃性能和力学性能的高附加值复合材料,技术路线及方案可行,是纸/铝/塑类复合包装废弃物综合利用的有效途径。当将玄武岩纤维加入利乐粉/HDPE 复合材料时,材料的氧指数达到31%以上,说明玄武岩纤维与由利乐包装废弃物、聚磷酸铵和三聚氰胺构成的膨胀阻燃剂体系有协效阻燃作用。另外,玄武岩纤维的加入,显著改善了利乐包装废弃物/聚乙烯复合材料的弯曲强度和拉伸强度,具有良好的增强效果。在分析利乐包装废弃物/聚乙烯复合材料的热降解动力学和阻燃机理时,Kissinger法表明玄武岩纤维的引入能提高复合材料的活化能,进而提高复合材料的热稳定性。采用Coats-Redfern法研究利乐包装废弃物/聚乙烯/玄武岩纤维复合材料的热解动力学结果为:第1阶段的反应模型为 $d\alpha/dt=(1-\alpha)^2 \times 2.87 \times \exp(-4.24 \times 10^3/T)$,表观活化能为35.26 kJ/mol;第2阶段的热解反应模型为 $d\alpha/dt=(1-\alpha) \times 27.77 \times \exp(-20.64 \times 10^3/T)$,表观活化能为171.16 kJ/mol。

参考文献:

[1] 吴青. 基于可持续性发展的复合纸包装的回收与再利用研究——以利乐包装为例[J]. 轻工科技,2012(11):111—112.
WU Qing. Study on Recycling and Reusing of the Compound Wrapper in View of the Sustainable Development——Take Tetra Packs For Example[J]. Light Industry Science and Technology,2012(11):111—112.

[2] LOPES C M A, FELISBERTI M I. Composite of Low-density Polyethylene and Aluminum Obtained From the Recycling of Postconsumer Aseptic Packaging[J]. Journal of Applied Polymer Science,2006,101(5):3183—3191.

[3] HWANG G S, WANG E I C, SU Y C. Preparation of Composite Board Using Foil-laminated and Plastic-laminated Liquid Packaging Paperboard as Raw Materials[J]. Wood Sci,2006,

52(3):230—235.

[4] AYRILMIS N, CANDAN Z, HIZIROGLU S. Physical and Mechanical Properties of Cardboard Panels Made from Used Beverage Carton with Veneer Overlay[J]. Materials and Design,2008,29:1897—1903.

[5] LOPES C M A, FELISBERTI M I. Composite of Low-density Polyethylene and Aluminum Obtained from the Recycling of Postconsumer Aseptic Packaging[J]. Appl Polym,2006,101:3183—3191.

[6] 徐长妍,朱旭东,雷响,等. 一种地板基材及制作方法:中国,201110028554[P]. 2012-11-21.
XU Chang-yan, ZHU Xu-dong, LEI Xiang, et al. A Floor Substrate and Fabrication Methods: China, 201110028554[P]. 2012-11-21.

[7] 徐长妍,刘杰,雷响,等. 一种电磁屏蔽板及制作方法:中国,201110028545[P]. 2012-7-25.
XU Chang-yan, LIU Jie, LEI Xiang, et al. An Electromagnetic Shieldingplate and Fabrication Methods: China, 201110028545[P]. 2012-7-25.

[8] 徐长妍,朱燕玲,刘杰,等. 电磁屏蔽箱:中国,201220276987-06[P]. 2012-12-19.
XU Chang-yan, ZHU Yan-ling, LIU Jie, et al. Electromagnetic Shielding Box: China, 201220276987.6[P]. 2012-12-19.

[9] XU Chang-yan, LIU Jie, ZHU Xu-dong, et al. Electromagnetic Interference Shielding Boards Produced using Tetra Paks Waste and Iron Fiber[J]. Mater Cycles Waste Manag, 2014:1—8.

[10] XU Chang-yan, LIU Jie, ZHU Xu-dong. Electromagnetic Shielding Boards Produced with Tetra Paks Waste & Metal Fibers[J]. Advanced Materials Research, 2012, 518—523:3349—3357.

[11] XU Chang-yan, LIU Jie, ZHU Xu-dong. Production of Electromagnetic Shielding Boards UsingPaper/Plastic/Aluminum Packaging Waste and Copper Fibers[J]. Advanced Materials Research,2012(200):254—258.

[12] STARK N M, MUELLER S A, WHITE R H, et al. Effect of Fire Retardants on Heat Release Rate of Wood Flour-polyethylene Composites[C]// 10th International Conference on Wood & Biofiber Plastic Composites and Cellulose Nanocomposites Symposium. Madison,2010:11—13.

[13] CAMINO G, COSTA L, TROSSARELLI L. Study of the Mech

(下转第34页)

- GUO Xiao-hong, GUO Hong-ge. Preparation of Quick Drying Oxidized Starch Adhesive[J]. Packaging Engineering, 2007, 28(5): 48—50.
- [11] 杨晓清, 任龙梅. 淀粉粘合剂的研制及纸张复合性能的测定与分析[J]. 包装工程, 2008, 29(12): 50—53.
- YANG Xiao-qing, REN Long-mei. Development of Corn Starch Adhesive and Analysis of the Compounded Papers' Properties[J]. Packaging Engineering, 2008, 29(12): 50—53.
- [12] 周龙昌, 龙云飞, 杨克迪. 新型快干氧化淀粉粘合剂的研制[J]. 广西大学学报(自然科学版), 2008, 33(3): 285—288.
- ZHOU Long-chang, LONG Yun-fei, YANG Ke-di. Study on New Fast-dry Oxidized Starch Adhesive[J]. Journal of Guangxi University (Natural Science Edition), 2008, 33(3): 285—288.
- [13] YANG Li, LIU Jun-jun, DU Cheng-chao, et al. Preparation and Properties of Cornstarch Adhesives[J]. Advance Journal of Food Science and Technology, 2013, 5(8): 1068—1072.
- [14] 王传霞, 杨慧, 曹长青, 等. 聚丙烯酸酯乳液改性干酪素啤酒标签胶的研制[J]. 青海大学学报(自然科学版), 2012, 30(4): 7—11.
- WANG Chuan-xia, YANG Hui, CAO Chang-qing, et al. Preparation of Casein Beer Label Adhesive Modified Using Novel Polyacrylate Emulsion[J]. Journal of Qinghai University (Natural Science Edition), 2012, 30(4): 7—11.
- [15] 黄应敏, 岑锦常, 钟飞燕. 一种强耐水易碱洗的纳米改性水性环保贴标粘合剂及制法: 中国, 102618192[P]. 2012-08-01.
- HUANG Ying-min, CEN Jin-chang, ZHONG Fei-yan. An Strong Water-resistant and Easy Clear environmental Label Adhesive Modified by Nano-material and Its Preparation Method: China, 102618192[P]. 2012-08-01.

(上接第 15 页)

- anism of Intumescence in Fire Retardant Polymers: Part II—Mechanism of Action in Polypropylene-ammonium Polyphosphate-pentaerythritol Mixtures[J]. Polymer Degradation and Stability, 1984, 7(1): 25—31.
- [14] HOROWITZ H H, METZGER G. A new Analysis of Thermogravimetric traces[J]. Analytical Chemistry, 1963, 35(10): 1464—1468.
- [15] LEE Y H, KUBOKI T, PARK C B, et al. The Effects of Clay Dispersion on the Mechanical, Physical, and Flame-Retarding Properties of Wood Fiber/Polyethylene/Clay Nanocomposites[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 118(1): 452—461.
- [16] 欧育湘. 实用阻燃技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- OU Yu-xiang. Practical Flame Retardant Technology[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2002.
- [17] 赵巍, 汪琦, 刘海啸, 等. 塑料燃烧热重动力学与热力学分析[J]. 材料与冶金学报, 2012, 11(1): 70—74.
- ZHAO Wei, WANG Qi, LIU Hai-xiao, et al. Study on Thermogravimetry Kinetics and Thermokinetics of Plastic Combustion[J]. Journal of Materials and Metallurgy, 2012, 11(1): 70—74.
- [18] 谢尔盖, 李中鄂. 玄武岩纤维材料的应用前景[J]. 纤维复合材料, 2003(3): 17—20.
- XIE Er-gai, LI Zhong-ying. Application Prospect of Basalt Fiber[J]. Fibercomposites, 2003(3): 17—20.
- [19] RAMACHANDRAN B E, VELPAPI V, BASLASUBRAMANIAN N. Chemical Durability Studies on Basalt fibers[J]. Journal of Materials Science, 1998(16): 3393—1258.
- [20] 鲍治宇, 董延茂. 膨胀阻燃技术及应用[M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 2005.
- BAO Zhi-yu, DONG Yan-mao. Intumescent Flame Retardant Technology and Application[M]. Harbin: Harbin Institute of Technology Press, 2005.
- [21] 沈晓梅, 刘华武, 刘长雷. 玄武岩纤维的发展及其应用[J]. 山东纺织科技, 2007(3): 48—51.
- SHEN Xiao-mei, LIU Hua-wu, LIU Chang-lei. The Development and Application of Basalt Fiber[J]. Shandong Textile Science & Technology, 2007(3): 48—51.
- [22] 徐建中, 宿磊, 谢吉星, 等. PVC 木塑复合材料热解动力学[J]. 化学工程师, 2010(1): 68—71.
- XU Jian-zhong, SU Lei, XIE Ji-xing, et al. Pyrolysis Kinetics of Wood-plastic Composite Materials about PVC[J]. Chemical Engineer, 2010(1): 68—71.
- [23] TURI, EDITH A. Thermal Characterization of Polymeric Materials[M]. Academic: Academic Press, 1981.
- [24] ABU BAKAR M B, MOHD ISHAK Z A, MAT TAIB R, et al. Flammability and Mechanical Properties of Wood Flour-Filled Polypropylene Composites[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2007, 104: 1058—1063.