

DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20200224.001

活性炭/高密度聚乙烯复合材料的力学性能

张庆法, 任夏瑾, 吴娟娟, 于文凡, 徐航, 蔡红珍*

(山东理工大学 农业工程与食品科学学院 山东省清洁能源工程技术研究中心, 淄博 255000)

摘 要: 以稻壳为原料, 以 H_3PO_4 、 KOH 、 ZnCl_2 为活化剂在 600°C 条件下制备三种活性炭, 以生物炭、三种活性炭为填料填充高密度聚乙烯 (HDPE) 制备生物炭/HDPE 复合材料和活性炭/HDPE 复合材料, 并对其力学性能进行测试和分析。结果表明, 活性炭比生物炭具有更高的比表面积和发达的孔隙结构, 其中经 H_3PO_4 活化制备的活性炭比表面积最高, 为 $714.27\text{ m}^2/\text{g}$; 活性炭/HDPE 复合材料比生物炭/HDPE 复合材料具有更佳的力学性能, 相对于其他材料而言, 经 H_3PO_4 活化制备的活性炭/HDPE 复合材料具有较佳的弯曲性能、拉伸性能、刚性、弹性、抗蠕变性能及抗应力松弛能力, 其弯曲强度、弯曲模量、拉伸强度、拉伸模量分别为 38.66 MPa 、 2.46 GPa 、 32.17 MPa 、 1.95 GPa 。本研究可为活性炭的材料化利用提供有益的借鉴经验。

关键词: 活性炭; 高密度聚乙烯 (HDPE); 复合材料; 力学性能; 生物炭

中图分类号: TM332 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2020)11-2816-09

Mechanical properties of activated carbon/high density polyethylene composites

ZHANG Qingfa, REN Xiajin, WU Juanjuan, YU Wenfan, XU Hang, CAI Hongzhen*

(Shandong Research Center of Engineering and Technology for Clean Energy, School of Agricultural Engineering and Food Science, Shandong University of Technology, Zibo 255000, China)

Abstract: Three kinds of activated carbon were prepared from rice husk with H_3PO_4 , KOH , ZnCl_2 as activating agents at 600°C . The biochar and three kinds of activated carbon were used to reinforce high density polyethylene (HDPE) to prepare biochar/HDPE composites and activated carbon/HDPE composites. The mechanical properties of the composites were tested and analyzed. The results show that higher specific surface area and more developed pore structure are obtained in activated carbon than in biochar, and better mechanical properties are obtained in activated carbon/HDPE composites than biochar/HDPE composites. Besides, the highest specific surface area of $714.27\text{ m}^2/\text{g}$ is obtained in activated carbon which is activated by H_3PO_4 (activated carbon(H_3PO_4)), and better comprehensive mechanical properties are obtained for activated carbon(H_3PO_4)/HDPE composite due to its excellent flexural properties, tensile properties, rigidity, elasticity, creep resistance and anti-stress relaxation ability. The flexural strength, flexural modulus, tensile strength and tensile modulus of the activated carbon(H_3PO_4)/HDPE composite are 38.66 MPa , 2.46 GPa , 32.17 MPa and 1.95 GPa , respectively. This study can provide useful experience for utilization of activated carbon in composites.

Keywords: activated carbon; high density polyethylene(HDPE); composites; mechanical properties; biochar

生物炭通常是由生物质在缺氧和温度低于 700°C 的条件下不完全燃烧得到^[1]。生物炭具有丰富的孔隙结构、较大的比表面积及稳定的物理化学性能^[2]。生物炭凭借其独特的结构和功能特点在改

良土壤质量、应对气候变化、固碳减排、保护能源安全和维护农业生态系统稳定方面发挥了重要作用^[3]。近年来, 生物炭在作为填料增强聚合物制备生物炭/聚合物复合材料方面引起了学者的广

收稿日期: 2019-12-04; 录用日期: 2019-12-31; 网络首发时间: 2020-02-25 09:32:13
网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200224.001>
基金项目: 山东省自然科学基金 (ZR2019MEE036); 国家重点研发计划项目课题 (2018YFD1101001); 山东省泰山学者特聘专家工程专项; 山东省高等学校优势学科人才团队培育计划
通信作者: 蔡红珍, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为农业工程 E-mail: chzh666666@126.com
引用格式: 张庆法, 任夏瑾, 吴娟娟, 等. 活性炭/高密度聚乙烯复合材料的力学性能 [J]. 复合材料学报, 2020, 37(11): 2816-2824.
ZHANG Qingfa, REN Xiajin, WU Juanjuan, et al. Mechanical properties of activated carbon/high density polyethylene composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2020, 37(11): 2816-2824(in Chinese).

泛关注,并取得了一定研究进展。**Das**等^[4]将生物炭加入木粉/聚丙烯(**PP**)复合材料中进行填充增强,结果表明,生物炭的添加可改善木材/**PP**复合材料的力学性能。此外,**Ho**等^[5]采用生物炭完全代替生物质纤维增强聚乳酸(**PLA**)制备复合材料,结果发现,生物炭/**PLA**复合材料的拉伸强度和弯曲强度分别提高了43%和99%。**张庆法**等^[6]利用挤出法分别制备了稻壳/高密度聚乙烯(**HDPE**)复合材料和稻壳炭/**HDPE**复合材料,研究表明,无论是抗弯强度、拉伸强度还是抗蠕变强度,稻壳炭/**HDPE**复合材料都展现出了优势。此外,**Li**等^[7]采用生物炭增强超高分子量聚乙烯(**UHMW-PE**),其复合材料不仅具有良好的力学性能,还表现出良好的导电性和电磁屏蔽性。不仅如此,大量研究表明,生物炭/聚合物复合材料还兼有良好的耐水性^[8]、耐摩擦性^[9]及阻燃性能^[10]。除上述聚合物基体外,可用于制备生物炭/聚合物复合材料的聚合物种类也很多,如聚碳酸酯(**PC**)^[11]、聚乙烯醇(**PVA**)^[12]、环氧树脂^[13]、尼龙^[14]及乳胶^[15]等。聚合物种类的多样性选择可扩大生物炭复合材料的应用范围,在特殊情况下有助于解决许多复杂的问题。

在过去几十年,生物质/聚合物复合材料的研究取得了长足进步,但其存在成本高、费时多、热稳定性差、耗能高等问题依然不可忽视^[16]。与生物质纤维相比,经过炭化得到的生物炭的亲水性被大大减弱,更容易和疏水性塑料聚合物相容,其复合材料不存在因界面不相容而导致力学性能较差的问题^[16-17]。其次,生物炭的原料来源广泛,几乎所有的有机材料,如农林业废弃物、草本植物、能源作物、骨骼及粪便等均可用来制备生物炭,丰富的原料来源可有效降低生物炭的生产成本^[18]。再次,生物炭本身稳定性良好,易于在基体中分散,可大量填充^[19],这也是生物炭/聚合物复合材料的独特优势之一。**Poulose**等^[20]认为,生物炭/聚合物复合材料的力学优势主要得益于生物炭的多孔结构和高比表面积,但并未对此问题进行深入研究。同样,上述关于生物炭/聚合物复合材料的研究主要针对生物炭种类、聚合物基体种类、生物炭含量及生物炭/聚合物复合材料的功能性等展开,并未以生物炭的孔隙为因素进行实验探究分析。本文的创新点在于利用酸、碱、盐对稻壳进行活化处理制备活性炭,并通过确定不

同活性炭对复合材料力学性能的影响规律,最终为生物炭/聚合物复合材料的工艺优化提供理论依据。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

高密度聚乙烯(**HDPE**),型号为9001,台湾聚合化学品股份有限公司;稻壳,济宁润德农产品有限公司,首先利用粉碎机将稻壳粉碎并过180 μm(80目)筛得到稻壳粉末,然后将稻壳粉末置于鼓风干燥箱中,在105℃条件下烘干24 h去除水分;**H₃PO₄**、**KOH**、**ZnCl₂**,分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

1.2 活性炭和复合材料的制备

将上述稻壳原料分别和**H₃PO₄**、**KOH**、**ZnCl₂**按照质量比(1:0.5)进行称量备样。按照稻壳质量和溶液体积比(1 g:4 mL)分别对**H₃PO₄**、**KOH**、**ZnCl₂**进行加水稀释以此来配置活化剂溶液。将稻壳粉末置于三种活化剂溶液中,在室温下进行搅拌浸渍,搅拌浸渍时间为24 h。然后将固液混合物置于烘干箱中,在温度为105℃下进行烘干,烘干时间为24 h,烘干期间每隔2 h搅拌一次防止结块。随后将烘干的物料置于箱式炉中进行活性炭烧制,箱式炉的升温速率为5℃/min,炭化终温为600℃,保持时间为2 h,**N₂**流量为200 mL/min。最后将冷却至室温的炭用去离子水冲洗至中性后进行烘干,得到三种活性炭,经**H₃PO₄**活化制备的活性炭记为**HAC**,经**KOH**活化制备的活性炭记为**KAC**,经**ZnCl₂**活化制备的活性炭记为**ZnAC**,如表1所示。

将生物炭、**HAC**、**KAC**、**ZnAC**分别与**HDPE**按照质量比1:1混合,然后将混合物料置于双运动三维高速混合机(**JHN-15**,郑州金泰金属材料有限公司)中混合10 min,得到均匀混料;将均匀混料投入到微型双螺杆挤出机(**WLG10G**,上海新硕有限公司)中进行熔融共混,然后通过微型注塑机(**WZS10D**,上海新硕有限公司)进行注塑制得生物炭/**HDPE**复合材料、**HAC**/**HDPE**复合材料、**KAC**/**HDPE**复合材料和**ZnAC**/**HDPE**复合材

表 1 活性炭编号
Table 1 Number of activated carbon

No.	Activating agent
HAC	H ₃ PO ₄
KAC	KOH
ZnAC	ZnCl ₂

料,挤出机和注塑机温度均为 175℃,模具冷却温度为 45℃。

1.3 测试与表征

采用全自动比表面积及孔隙分析仪 (ASAP, Micromeritics) 测定生物炭和三种活性炭的比表面积和孔隙特性;采用 FTIR(Nicolet 5700),利用 KBr 法测定生物炭和三种活性炭的表面官能团,扫描范围为 4 000~400 cm⁻¹;对生物炭及三种活性炭进行喷金处理后利用场发射 SEM(Sirion 200) 观察其微观形貌,扫描电压为 3.0 kV。

HDPE、生物炭/HDPE 复合材料和三种活性炭/HDPE 复合材料的亲水性均通过接触角测量仪 (OCA20, GmbH) 测试,取第 10 s 时的亲水性接触角作为测试值。

HDPE、生物炭/HDPE 复合材料和三种活性炭/HDPE 复合材料的弯曲性能和拉伸性能均通过电子万能试验机 (WDW1020, 长春科新公司) 进行测试。抗弯跨距为 64 mm,加载速度为 2 mm/min;拉伸加载速率为 10 mm/min。以上测试均在室温下进行,取 5 次平均值作为最终测试结果。

利用动态热机械分析仪 (Q800, TA) 进行动态黏弹性分析,选取双悬臂夹具,试样尺寸为 60 mm×10 mm×3 mm,扫描频率为 1 Hz,温度范围设置为-50~150℃,升温速率为 3℃/min。

利用动态热机械分析仪 (Q800, TA) 进行蠕变行为分析,采用双悬臂夹具,选择 Creep TTS 模式,恒定应力设置为 1 MPa,蠕变时间为 30 min,温度设置为 30℃,实验前预热 5 min,以保证材料内部充分受热。

利用动态热机械分析仪 (Q800, TA) 进行应力松弛行为分析,采用双悬臂夹具,选择 Stress Relaxation TTS 模式,恒定应变设置为 0.05%,应力松弛时间为 30 min,温度设置为 30℃,实验前预热 5 min,以保证材料内部充分受热。

对生物炭/HDPE 复合材料和三种活性炭/HDPE 复合材料的冲击断面进行喷金处理后利用场发射 SEM(Sirion 200) 观察其微观形貌,扫描电压为 3.0 kV。

2 结果与讨论

2.1 活性炭的孔隙特性

表 2 为生物炭和三种活性炭的比表面积、总孔容及平均孔径。可知,未经活化的生物炭比表面积为 297.36 m²/g; HAC、KAC、ZnAC 三种活性

表 2 生物炭和三种活性炭孔隙特性
Table 2 Pore characteristics of biochar and three activated carbons

Sample	$S_{BET}/(m^2 \cdot g^{-1})$	$V_{total}/(cm^3 \cdot g^{-1})$	D_{ave}/nm
Biochar	297.36	0.15	8.96
HAC	714.27	0.37	2.10
KAC	486.18	0.28	2.32
ZnAC	701.94	0.48	2.75

Notes: S_{BET} —Specific surface area; V_{total} —Total pore volume; D_{ave} —Average pore size.

炭的比表面积分别为 714.27 m²/g、486.18 m²/g、701.94 m²/g,均明显高于生物炭的比表面积,说明活化剂对生物炭的孔隙特性产生了重要影响,H₃PO₄、KOH、ZnCl₂ 均对生物炭产生了良好的活化效果。H₃PO₄ 的活化原理为:(1)在浸渍过程中,H₃PO₄ 分散于稻壳驱体内,活化完成后通过洗涤去除 H₃PO₄,从而在活性炭中留下孔隙;(2)H₃PO₄ 的催化降解作用使稻壳变成小分子,在热炭化的作用下变成气体释放出去,从而产生较多孔隙^[21]。在 KOH 的活化过程,C 被消耗从而生成 K₂CO₃,活化完成后通过洗涤去除 K₂CO₃、C 原子及多余的 KOH,从而在活性炭中留下孔隙^[22]。ZnCl₂ 的活化原理主要为:由于 ZnCl₂ 在活化过程的脱水作用,稻壳被催化脱水并进一步芳构化,从而产生孔隙,活化完成后通过洗涤去除 ZnCl₂ 进一步扩大了孔隙。综合比较 HAC、KAC、ZnAC 三种活性炭的比表面积发现,H₃PO₄ 的活化效果较明显^[23]。

2.2 活性炭的微观结构

图 1 为生物炭和三种活性炭的 FTIR 图谱。可见,3 400 cm⁻¹ 处的吸收峰属于 O—H 的伸缩振动吸收峰,1 608 cm⁻¹ 处属于苯环的伸缩振动峰,1 100 cm⁻¹ 处的吸收峰属于 C—O 的伸缩振动峰^[24]。800 cm⁻¹ 处的峰主要是生物炭中灰分的 Si—O 所引起,HAC、KAC、ZnAC 三种活性炭中 Si—O 的消失说明水洗作用去除了灰分。此外,HAC、KAC、ZnAC 三种活性炭 O—H 峰的强度弱于生物炭,说明活化作用降低了活性炭的亲水性。

2.3 活性炭/HDPE 复合材料的接触角

图 2 为 HDPE、生物炭/HDPE 复合材料和三种活性炭/HDPE 复合材料的接触角。可见,HDPE 的左右接触角分别为 93.25°和 92.04°,说明 HDPE 为疏水性。生物炭/HDPE 复合材料的左右接触角分别为 84.24°和 83.94°。而 HAC/HDPE、KAC/HDPE、ZnAC/HDPE 复合材料的左右接触角均大于生物炭/

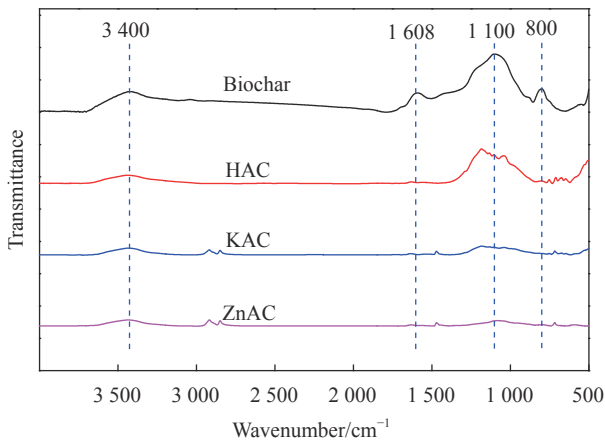


图1 生物炭和三种活性炭的 FTIR 图谱

Fig. 1 FTIR spectra of biochar and three activated carbons

HDPE 复合材料，说明三种活性炭/HDPE 复合材料的疏水性增加，活性炭和 HDPE 的界面相容性较好，有利于提高复合材料的力学性能。

2.4 活性炭/HDPE 复合材料的弯曲性能

图 3 为 HDPE、生物炭/HDPE 复合材料和三种活性炭/HDPE 复合材料的弯曲性能。可见，HDPE、生物炭/HDPE 复合材料及 HAC/HDPE、KAC/HDPE、ZnAC/HDPE 复合材料的弯曲强度分别为 14.16MPa、34.95MPa、38.66MPa、35.61MPa、38.15 MPa，弯曲模量分别为 0.88 GPa、1.76 GPa、2.46 GPa、2.37 GPa、2.72 GPa。生物炭和三种活性炭的加入均对 HDPE 的弯曲性能产生了重要影响。复合材料的弯曲性能取决于颗粒的分散、润

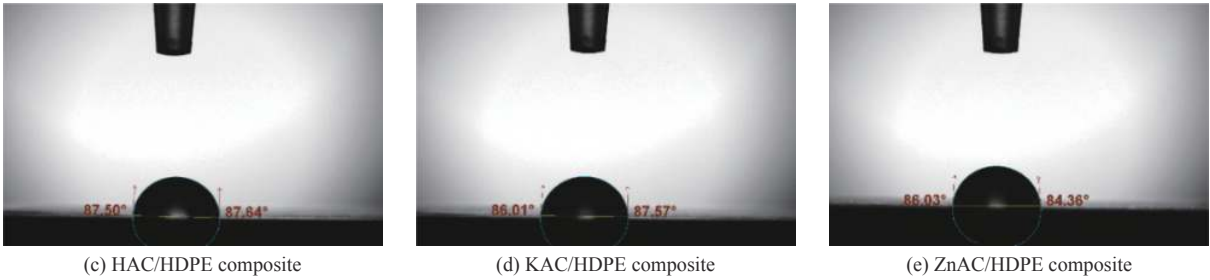
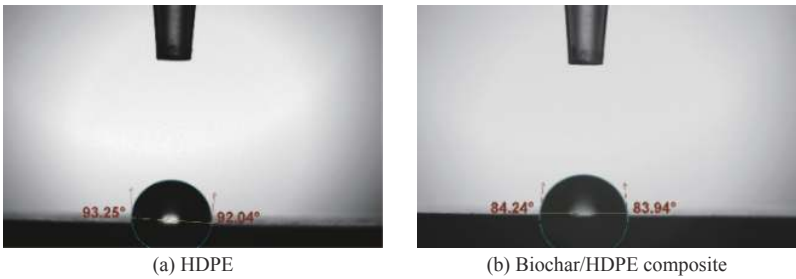


图 2 高密度聚乙烯 (HDPE)、生物炭/HDPE 复合材料和三种活性炭/HDPE 复合材料的接触角

Fig. 2 Contact angles of high density polyethylene (HDPE), biochar/HDPE composite and three activated carbon/HDPE composites

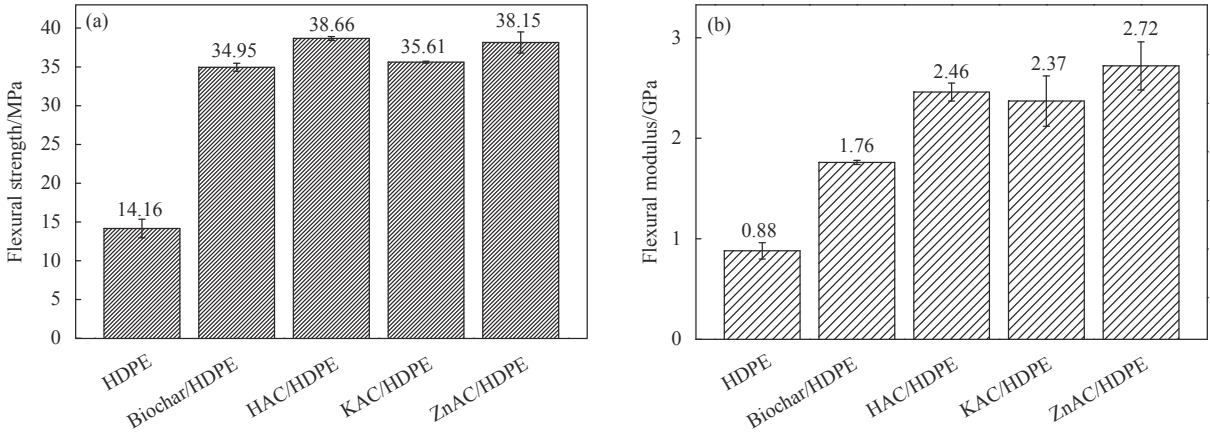


图 3 HDPE、生物炭/HDPE 复合材料和三种活性炭/HDPE 复合材料的弯曲性能

Fig. 3 Flexural properties of HDPE, biochar /HDPE composite and three activated carbon/HDPE composites

湿和聚合物在颗粒中的渗透等因素。在本研究中，生物炭和活性炭与 HDPE 的比例适中，炭颗粒均匀地分散在 HDPE 基体中，生物炭/HDPE 复合材料和三种活性炭/HDPE 复合材料内部并未产生团聚现象，是生物炭/HDPE 复合材料和活性炭/HDPE 复合材料较 HDPE 弯曲性能好的重要原因之一。此外，生物炭本身具有较高的比表面积及多孔结构，在复合材料熔融制备过程中，HDPE 在高温下变为流体状态，并在螺杆的挤压作用下流入到生物炭的孔隙中，形成了特殊的界面结构，这种特殊的结构可以有效传递应力，是生物炭/HDPE 复合材料弯曲性能较好的另一重要原因^[10]。而由表 2 可知，与生物炭相比，HAC、KAC、ZnAC 三种活性炭的比表面积更大，孔隙更佳，使 HAC/HDPE、KAC/HDPE、ZnAC/HDPE 复合材料的界面结构更加稳定和致密，因此三种活性炭/HDPE 复合材料表现出较生物炭/HDPE 复合材料更佳的弯曲性能。综合比较三种活性炭/HDPE 复合材料的弯曲性能，尽管 ZnAC/HDPE 复合材料的弯曲模量最大，但对于弯曲强度，HAC/HDPE 复合材料更具有优势，与表 2 结果一致。

2.5 活性炭/HDPE 复合材料的拉伸性能

图 4 为 HDPE、生物炭/HDPE 复合材料和三种活性炭/HDPE 复合材料的拉伸性能。可见，HDPE、生物炭/HDPE 复合材料及 HAC/HDPE、KAC/HDPE、ZnAC/HDPE 复合材料的拉伸强度分别为 23.54 MPa、26.25 MPa、32.17 MPa、31.59 MPa、30.89 MPa，拉伸模量分别为 1.33 GPa、1.87 GPa、1.95 GPa、1.79 GPa、1.91 GPa。生物炭和三种活性炭的加入均对 HDPE 的拉伸性能产生了重要影

响。由之前的研究可知^[25]，相对于木质纤维而言，经过高温炭化得到的生物炭和活性炭的极性官能团大量减少，亲水性被大大减弱，使生物炭和活性炭更容易与疏水性的 HDPE 结合，较好的界面结合是生物炭/HDPE 复合材料和三种活性炭/HDPE 复合材料拉伸强度强于 HDPE 的原因之一。生物炭具有发达的炭骨架结构，该结构有效阻止了 HDPE 基体的分子运动，降低了 HDPE 的变形能力，从而在生物炭/HDPE 复合材料接受拉伸负载时传递应力，因此表现为较好的拉伸强度^[5]。而由表 2 可知，经过活化改性后得到的活性炭比表面积和孔结构被进一步扩大，炭骨架结构阻碍 HDPE 变形的能力也进一步增强，因此活性炭/HDPE 复合材料的拉伸强度也进一步提高。文献 [26] 表明，生物炭的加入可以有效提高聚合物基体的拉伸模量，主要是由于生物炭颗粒作为一种刚性粒子有效增加了聚合物的刚度，进而增加了聚合物的拉伸模量，生物炭起到了刚性增强体的作用。赵玲等^[27]的研究表明，适宜的活化剂浓度获得的活性炭拥有比生物炭更佳的吸附稳定性和强度。因此，活性炭对 HDPE 的刚性增强作用较生物炭更加有效，活性炭作为填料与 HDPE 制备的复合材料的刚度也更大。综合比较生物炭/HDPE 复合材料和三种活性炭/HDPE 复合材料的拉伸性能，HAC/HDPE 复合材料的拉伸性能最佳，说明活性炭的比表面积同样对生物炭/HDPE 复合材料的拉伸性能具有重要影响。

2.6 活性炭/HDPE 复合材料的动态黏弹性

图 5 为 HDPE、生物炭/HDPE 复合材料和三种活性炭/HDPE 复合材料的储能模量和损耗因子。

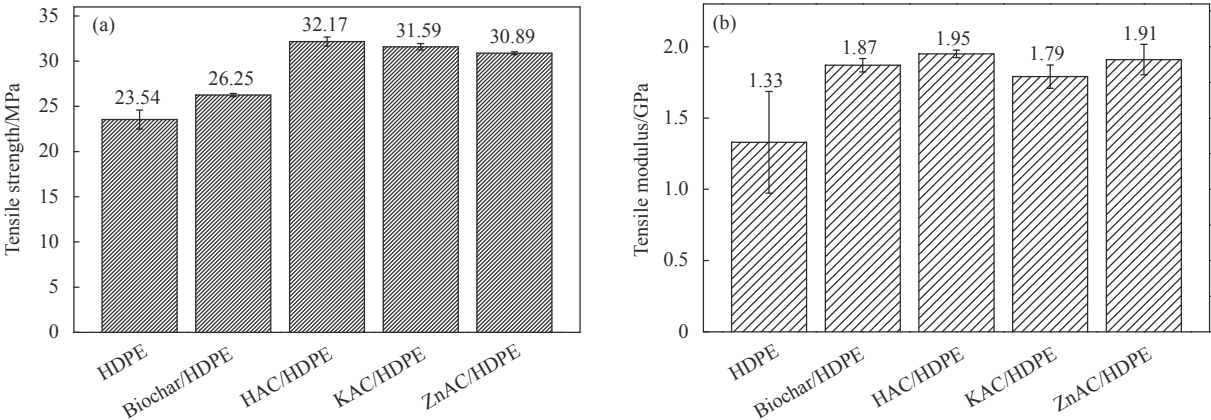


图 4 HDPE、生物炭/HDPE 复合材料和三种活性炭/HDPE 复合材料的拉伸性能

Fig. 4 Tensile properties of HDPE, biochar/HDPE composite and three activated carbon/HDPE composites

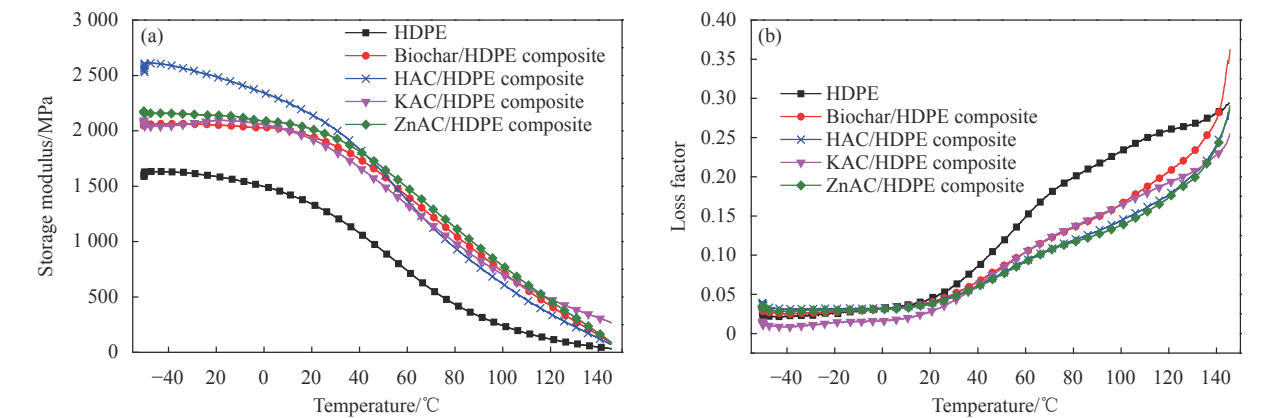


图5 HDPE、生物炭/HDPE 复合材料和三种活性炭/HDPE 复合材料的动态黏弹性

Fig. 5 Dynamic visco-elasticity of HDPE, biochar /HDPE composite and three activated carbon/HDPE composites

可见，在温度较低时，HDPE、生物炭/HDPE 复合材料和三种活性炭/HDPE 复合材料的储能模量较大，而随着温度的升高，储能模量均呈下降趋势。这是由于随着温度的升高，HDPE、生物炭/HDPE 复合材料和三种活性炭/HDPE 复合材料内部的分子运动逐渐变大，进而导致其储能模量减小。同样，随着温度的升高，HDPE、生物炭/HDPE 复合材料和三种活性炭/HDPE 复合材料的损耗因子呈上升趋势，这是由于温度的升高加剧了材料内部的热运动，进而增加材料的柔性^[28]。此外，生物炭/HDPE 复合材料和三种活性炭/HDPE 复合材料的储能模量曲线均在 HDPE 上方，表明生物炭和活性炭的加入提高了 HDPE 的刚性。生物炭的孔隙结构有效限制了 HDPE 的流动，并在 HDPE 基体中起到刚性增强作用。而相对于生物炭，活化改性后得到的活性炭孔隙结构被进一步扩大，其自身强度也进一步强化，因此活性炭对 HDPE 的增强作用更为明显，这也是三种活性炭/HDPE 复合材料的储能模量高于生物炭/HDPE 复合材料的原因。而生物炭/HDPE 复合材料和三种活性炭/HDPE 复合材料的损耗因子曲线均在 HDPE 下方，表明生物炭和活性炭的加入降低了 HDPE 的黏性，提高了 HDPE 的弹性，且活性炭对 HDPE 弹性的增强效果比生物炭更加显著。综上所述，与生物炭相比，在改善 HDPE 刚性和弹性方面，活性炭更具有优势。

2.7 活性炭/HDPE 复合材料的抗蠕变性能

图 6 为 HDPE、生物炭/HDPE 复合材料和三种活性炭/HDPE 复合材料在 30℃ 下的蠕变柔量曲线。可见，生物炭/HDPE 复合材料和三种活性炭/HDPE 复合材料在 30 min 内的蠕变行为主要表现为

为三个阶段。第一阶段为蠕变柔量曲线的急剧上升阶段，代表复合材料的弹性变形；第二阶段为蠕变柔量曲线的上升由快逐渐变慢阶段，代表复合材料的黏弹性变形；第三阶段为蠕变柔量曲线逐渐趋于平缓阶段，代表复合材料的黏滞变形^[29]。可知，随着生物炭和活性炭的加入，生物炭/HDPE 复合材料和三种活性炭/HDPE 复合材料的蠕变柔量降低，表明生物炭和活性炭的加入提高了 HDPE 的抗蠕变性能。作为一种刚性粒子，生物炭的加入有效增加了 HDPE 的刚度，而生物炭的多孔结构有效提高了 HDPE 的抗变形能力，进而提高复合材料的尺寸稳定性^[30]，这是生物炭提高复合材料抗蠕变性能的主要原因。尽管生物炭/HDPE 复合材料和三种活性炭/HDPE 复合材料的蠕变柔量曲线差别不大，但依然可以观察到三种活性炭/HDPE 复合材料的抗蠕变性能强于生物炭/HDPE 复合材料，说明活化改性后的活性炭较生物炭更有利于提高复合材料的尺寸稳定性。

2.8 活性炭/HDPE 复合材料的抗应力松弛能力

图 7 为 HDPE、生物炭/HDPE 复合材料和三种活性炭/HDPE 复合材料在 30℃ 下的应力松弛模量曲线。与蠕变柔量一样，应力松弛模量也常用来表征材料的尺寸稳定性，应力松弛模量越大，表明材料的抗应力松弛能力越大，材料的尺寸稳定性就越好。可见，随着加载时间的增加，生物炭/HDPE 复合材料和三种活性炭/HDPE 复合材料的应力松弛模量迅速减小，然后逐渐趋于平缓，即达到了应力松弛极限^[31]。此外，随着生物炭和活性炭的加入，HDPE 的应力松弛模量大大提高，表明生物炭和活性炭的加入大大提高了 HDPE 的抗应力松弛能力。在高温条件下，熔化为流体的

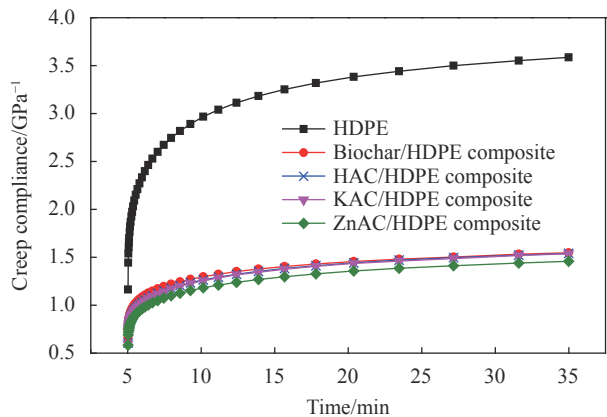


图6 HDPE、生物炭/HDPE 复合材料和三种活性炭/HDPE 复合材料的蠕变行为

Fig. 6 Creep behavior of HDPE, biochar/HDPE composite and three activated carbon/HDPE composites

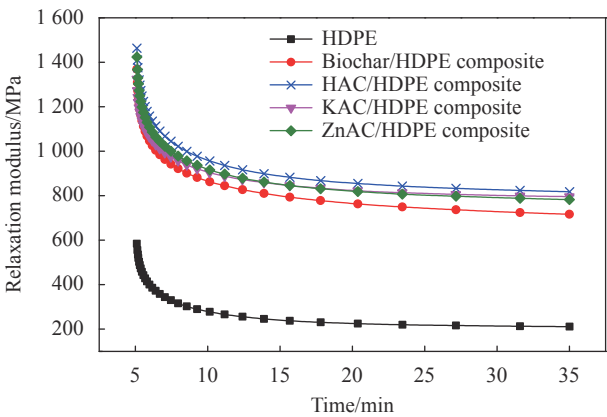


图7 HDPE、生物炭/HDPE 复合材料和三种活性炭/HDPE 复合材料的应力松弛行为

Fig. 7 Stress relaxation behavior of HDPE, biochar /HDPE composite and three activated carbon/HDPE composites

HDPE 基体在螺杆的作用下被挤压进生物炭的孔隙中，遇冷形成一种结构稳定、结合致密的界面结构，这种界面结构有效提高了复合材料的抗应力松弛能力，进而提升复合材料的尺寸稳定性。除此之外，三种活性炭/HDPE 复合材料的抗应力松弛能力强于生物炭/HDPE 复合材料，再次证明活性炭在增强复合材料尺寸稳定性方面的优势。良好的刚性和特殊的多孔结构是生物炭有效增强复合材料尺寸稳定性的主要原因^[32]，活性炭的刚性和多孔结构经过活化剂的改性进一步强化，其对复合材料的尺寸稳定性也进一步提高。

2.9 活性炭/HDPE 复合材料的微观形貌

图8 为生物炭、HAC、KAC、ZnAC、生物炭/HDPE 复合材料、HAC/HDPE 复合材料、KAC/HDPE 复合材料、ZnAC/HDPE 复合材料的 SEM 图

像。可见，生物炭和三种活性炭均显示了清晰的多孔骨架结构，这些孔主要是稻壳内部的有机物在炭化过程中挥发析出所致^[33]。但生物炭和三种活性炭的微观结构存在差别。相比生物炭，活性炭的孔隙结构更加密集、均匀、发达，也是活性炭的比表面积比生物炭高的原因之一。生物炭/HDPE 复合材料的断面界面结构显示，HDPE 渗透进入到生物炭的孔中，说明生物炭和 HDPE 的相容性较好，二者形成了特殊的界面结构，这种结构是生物炭/HDPE 复合材料弯曲性能较好的主要原因，与其他学者的研究内容基本一致^[34-35]。生物炭/HDPE 复合材料和三种活性炭/HDPE 复合材料的微观界面结构也存在差异，活性炭更高的比表面积和更丰富的孔隙结构使其更容易和 HDPE 进行熔融混合，因此，三种活性炭/HDPE 复合材

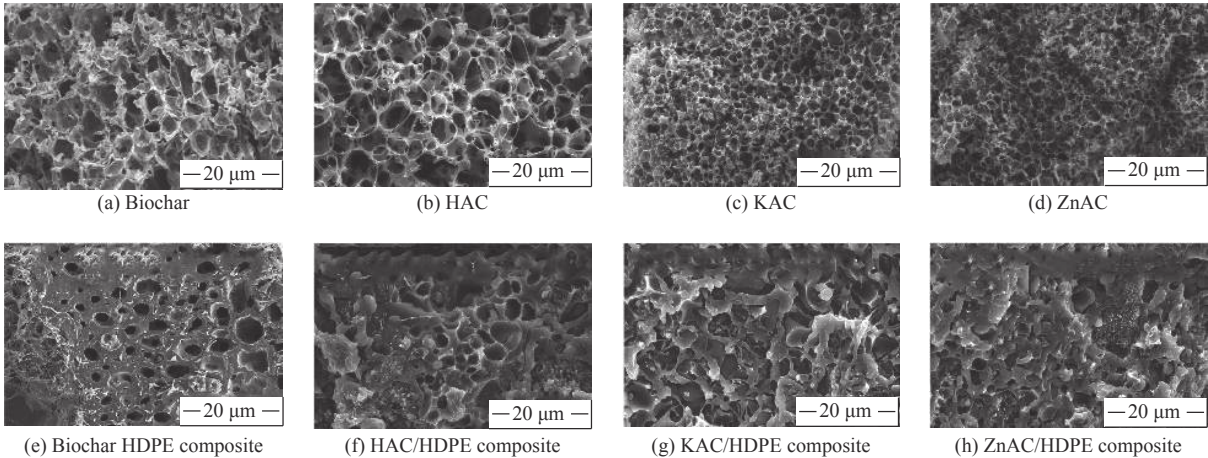


图8 生物炭、三种活性炭、生物炭/HDPE 复合材料和三种活性炭/HDPE 复合材料的 SEM 图像

Fig. 8 SEM images of biochar, three activated carbons, biochar /HDPE composite and three activated /HDPE composites

料的界面结构更加致密和均匀。此外,三种活性炭/HDPE 复合材料中 HDPE 基体的拉出和炭孔的空化现象弱于生物炭/HDPE 复合材料,说明活性炭和 HDPE 的界面相容性优于生物炭。特殊的界面结合结构和良好的界面相容性是三种活性炭/HDPE 复合材料力学性能较佳的主要原因之一,与力学性能的分析结果基本一致。

3 结论

(1) 以稻壳为原料,以 H_3PO_4 、KOH、 $ZnCl_2$ 为活化剂,在 600℃ 条件下制备了 H_3PO_4 活性炭(HAC)、KOH 活性炭(KAC)、 $ZnCl_2$ 活性炭(ZnAC),三种活性炭具有较高的比表面积和发达的孔隙结构。

(2) 以生物炭、HAC、KAC、ZnAC 为填料填充高密度聚乙烯(HDPE),制备了生物炭/HDPE 复合材料及 HAC/HDPE、KAC/HDPE、ZnAC/HDPE 复合材料。微观结构表明,HDPE 基体渗透进入到生物炭和活性炭的孔中,形成了一种特殊的界面结构。

(3) 红外光谱和接触角测试结果表明,三种活性炭/HDPE 复合材料比生物炭/HDPE 复合材料的界面结构更加致密,疏水性更强,界面容性更加良好。

(4) 相对 HDPE 和生物炭/HDPE 复合材料,三种活性炭/HDPE 复合材料具有更佳的力学性能。综合而言,三种活性炭/HDPE 复合材料中 HAC/HDPE 复合材料的力学性能最佳。

参考文献:

[1] LEHMANN J, GAUNT J, RONDON M. Bio-char sequestration in terrestrial ecosystems: A review[J]. *Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change*, 2006, 11(2): 403-427.

[2] PAZ-FERREIRO J, NIETO A, MÉNDEZ A, et al. Biochar from biosolids pyrolysis: A review[J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2018, 15(5): 956-972.

[3] 陈温福, 张伟明, 孟军, 等. 生物炭应用技术研究[J]. *中国工程科学*, 2011, 13(2): 83-89.

CHEN W F, ZHANG W M, MENG J, et al. Researches on biochar application technology[J]. *Engineering Science*, 2011, 13(2): 83-89(in Chinese).

[4] DAS O, SARMAH A K, BHATTACHARYYA D. A novel approach in organic waste utilization through biochar addition in wood/polypropylene composites[J]. *Waste Management*, 2015, 38: 132-140.

[5] HO M P, LAU K T, WANG H, et al. Improvement on the properties of polylactic acid (PLA) using bamboo charcoal particles[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2015, 81: 14-25.

[6] 张庆法, 杨科研, 蔡红珍, 等. 稻壳/高密度聚乙烯复合材料与稻壳炭/高密度聚乙烯复合材料性能对比[J]. *复合材料学报*, 2018, 35(11): 3044-3050.

ZHANG Q F, YANG K Y, CAI H Z, et al. Comparison of properties between rice husk/high density polyethylene and rice husk biochar/high density polyethylene composites[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2018, 35(11): 3044-3050(in Chinese).

[7] LI S, LI X, DENG Q, et al. Three kinds of charcoal powder reinforced ultra-high molecular weight polyethylene composites with excellent mechanical and electrical properties[J]. *Materials and Design*, 2015, 85: 54-59.

[8] QIAN S, ZHANG H, YAO W, et al. Effects of bamboo cellulose nanowhisker content on the morphology, crystallization, mechanical, and thermal properties of PLA matrix biocomposites[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2018, 133: 203-209.

[9] RICHARD S, RAJADURAI J S, MANIKANDAN V. Effects of particle loading and particle size on tribological properties of biochar particulate reinforced polymer composites[J]. *Journal of Tribology*, 2017, 139(1): 012202.

[10] DAS O, BHATTACHARYYA D, HUI D, et al. Mechanical and flammability characterisations of biochar/polypropylene biocomposites[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2016, 106: 120-128.

[11] ANDRZEJEWSKI J, MISRA M, MOHANTY A K. Polycarbonate biocomposites reinforced with a hybrid filler system of recycled carbon fiber and biocarbon: Preparation and thermomechanical characterization[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2018, 135(28): 46449.

[12] NAN N, DEVALLANCE D B, XIE X, et al. The effect of biocarbon addition on the electrical, mechanical, and thermal properties of polyvinyl alcohol/biochar composites[J]. *Journal of Composite Materials*, 2016, 50(9): 1161-1168.

[13] GIORCELLI M, KHAN A, PUGNO N M, et al. Biochar as a cheap and environmental friendly filler able to improve polymer mechanical properties[J]. *Biomass and Bioenergy*, 2019, 120: 219-223.

[14] CODOU A, MISRA M, MOHANTY A K. Sustainable biocarbon reinforced nylon 6/polypropylene compatibilized blends: Effect of particle size and morphology on performance of the biocomposites[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2018, 112: 1-10.

[15] SHE D, DONG J, ZHANG J, et al. Development of black and biodegradable biochar/guttapercha composite films with

- high stretchability and barrier properties[J]. *Composites Science and Technology*, 2019, 175: 1-5.
- [16] 王海莹, 余晓, 李穗奕, 等. 热塑性塑料/生物炭复合材料研究进展[J]. *工程塑料应用*, 2018, 46(12): 139-142.
WANG H Y, YU X, LI S Y, et al. Research progress of thermoplastic/biomass charcoal composites[J]. *Engineering Plastics Application*, 2018, 46(12): 139-142(in Chinese).
- [17] DAS O, SARMAH A K, BHATTACHARYA D. A sustainable and resilient approach through biochar addition in wood polymer composites[J]. *Science of the Total Environment*, 2015, 512-513: 326-336.
- [18] BEHAZIN E, MISRA M, MOHANTY A K. Sustainable biocarbon from pyrolyzed perennial grasses and their effects on impact modified polypropylene biocomposites[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2017, 118: 116-124.
- [19] LI S, HUANG A, CHEN Y J, et al. Highly filled biochar/ultra-high molecular weight polyethylene/linear low density polyethylene composites for high-performance electromagnetic interference shielding[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2018, 153: 277-284.
- [20] POULOSE A M, ELNOUR A Y, ANIS A, et al. Date palm biochar-polymer composites: An investigation of electrical, mechanical, thermal and rheological characteristics[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 619-620: 311-318.
- [21] YANG Q, WANG X, LUO W, et al. Effectiveness and mechanisms of phosphate adsorption on iron-modified biochars derived from waste activated sludge[J]. *Biore-source Technology*, 2018, 247: 537-544.
- [22] SPESSATO L, BEDIN K C, CAZETTA A L, et al. KOH-super activated carbon from biomass waste: Insights into the paracetamol adsorption mechanism and thermal regeneration cycles[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 371: 499-505.
- [23] XING X, JIANG W, LI S, et al. Preparation and analysis of straw activated carbon synergetic catalyzed by $\text{ZnCl}_2\text{-H}_3\text{PO}_4$ through hydrothermal carbonization combined with ultrasonic assisted immersion pyrolysis[J]. *Waste Management*, 2019, 89: 64-72.
- [24] HUANG Y, MA E, ZHAO G. Thermal and structure analysis on reaction mechanisms during the preparation of activated carbon fibers by KOH activation from liquefied wood-based fibers[J]. *Industrial Crops and Products*, 2015, 69: 447-455.
- [25] 张庆法, 蔡红珍, 周亮, 等. 含炭量对木炭/聚丙烯复合材料性能的影响[J]. *农业工程学报*, 2018, 34(23): 254-259.
ZHANG Q F, CAI H Z, ZHOU L, et al. Effect of charcoal content on properties of charcoal/polypropylene composites[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2018, 34(23): 254-259(in Chinese).
- [26] DAS O, HEDENQVIST M S, JOHANSSON E, et al. An all-gluten biocomposite: Comparisons with carbon black and pine char composites[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2019, 120: 42-48.
- [27] 赵玲, 严兴, 尹平河, 等. 甘蔗渣制取活性炭的强度和稳定性研究[J]. *农业环境科学学报*, 2009, 28(6): 1298-1301.
ZHAO L, YAN X, YIN P H, et al. Strength and stability study on activated charcoal abstracted from bagasse[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2009, 28(6): 1298-1301(in Chinese).
- [28] ZHANG Q, CAI H, REN X, et al. The dynamic mechanical analysis of highly filled rice husk biochar/high-density polyethylene composites[J]. *Polymers*, 2017, 9(11): 628-638.
- [29] HUNG K C, WU T L, CHEN Y L, et al. Assessing the effect of wood acetylation on mechanical properties and extended creep behavior of wood/recycled-polypropylene composites[J]. *Construction and Building Materials*, 2016, 108: 139-145.
- [30] DAVIS A M, HANZLY L E, DEBUTTS B L, et al. Characterization of dimensional stability in flax fiber reinforced polypropylene composites[J]. *Polymer Composites*, 2019, 40(1): 132-140.
- [31] OBAID N, KORTSCHOT M T, SAIN M. Predicting the stress relaxation behavior of glass-fiber reinforced polypropylene composites[J]. *Composites Science and Technology*, 2018, 161: 85-91.
- [32] GEZAHEGN S, LAI R, HUANG L, et al. Porous graphitic biocarbon and reclaimed carbon fiber derived environmentally benign lightweight composites[J]. *Science of The Total Environment*, 2019, 664: 363-373.
- [33] YANG X, KANG K, QIU L, et al. Effects of carbonization conditions on the yield and fixed carbon content of biochar from pruned apple tree branches[J]. *Renewable Energy*, 2020, 146: 1691-1699.
- [34] LI S, LI X, CHEN C, et al. Development of electrically conductive nano bamboo charcoal/ultra-high molecular weight polyethylene composites with a segregated network[J]. *Composites Science and Technology*, 2016, 132: 31-37.
- [35] 姚文超, 钱少平, 盛奎川, 等. 超微竹炭增强聚丙烯复合材料的制备与性能[J]. *复合材料学报*, 2017, 34(12): 2661-2667.
YAO W C, QIAN S P, SHENG K C, et al. Fabrication and properties of polypylene matrix composites reinforced by ultrafine bamboo-char[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2017, 34(12): 2661-2667(in Chinese).