

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2013.12.020

木塑复合材料转矩流变性研究

徐冬梅¹, 张琳¹, 刘太闯¹, 袁晓龙¹, 曾长春²

(1. 徐州工业职业技术学院, 江苏徐州 221140; 2. 徐州同创塑业有限公司, 江苏徐州 221006)

摘要 :用转矩流变仪分别研究了聚氯乙烯、聚丙烯、高密度聚乙烯基木塑复合材料的转矩流变行为。结果表明,木粉用量是影响复合材料流变性的主要因素,随着木粉用量的增加,木塑复合材料的最大扭矩和平衡扭矩都提高,导致体系的流动性变差;采用偶联剂处理木粉和加入增容剂有助于改善体系的流动性;加入润滑剂也有利于熔体的流动。

关键词 :聚氯乙烯;聚丙烯;高密度聚乙烯;木塑复合材料;流变性;转矩

中图分类号 :TQ325 **文献标识码** :A **文章编号** :1001-3539(2013)12-0087-04

Study on Rheology Behavior of Wood-Plastic Composites

Xu Dongmei¹, Zhang Lin¹, Liu Taichuang¹, Yuan Xiaolong¹, Zeng Changchun²

(1. Xuzhou College of Industrial Technology, Xuzhou 221140, China; 2. Xuzhou Tongchuang Plastic Co. Ltd., Xuzhou 221006, China)

Abstract :Rheology behaviors of PVC, PP and PE-HD based wood-plastic composites were investigated by torque rheometer. The results show that wood powder content is the primary factor affecting rheology behavior. With the increase of wood powder content, the maximum torsional and equilibrium torque are improved, while fluidity is decreased. Processing fluidity of composite can be improved by adding coupling agent, compatibilizer and lubricant.

Keywords :PVC; PP; PE-HD; wood-plastic composites; rheology behavior; torque

聚合物基木塑复合材料是指用经过预处理的植物纤维或粉末为主要组分,与聚合物基体复合而成的一种新型材料。这类材料具有较好的耐候性、耐微生物性、可回收、可生物降解、环境友好等优点,大量应用于园林景观、铺板、室内装修、家具、包装等领域,市场需求逐年增长^[1]。

木粉的主要成分是纤维素、半纤维素和木素,这些木质纤维含有大量的极性羟基和酚羟基官能团,所以木粉表面表现出很强的化学极性。而木粉与极性较小或非极性的塑料如聚氯乙烯(PVC)、聚丙烯(PP)、高密度聚乙烯(PE-HD)组成的复合体系面临着界面的融合、加工流动性以及热稳定性等系列问题^[2-4]。

转矩流变仪可用于测量高分子材料在塑化过程中由剪切作用引起的阻力,即与黏度相关的扭矩(转矩)来表征材料的流动特性^[5]。笔者用转矩流变仪研究了木粉与PVC、PP、PE-HD组成的复合材料的加工流动性。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PVC :SG-5,中国石化青岛炼化有限责任公司;

公司;

PP :执行标准 Q/SHPRD253-2009,中国石化青岛炼化有限责任公司;

偶联剂(KH-550) :分析纯,江苏晨光偶联剂有限公司;

加工助剂(ACR) :ZB-401,徐州恒华型材厂;

精炼石蜡 :中国石油天然气股份有限公司;

PE-HD :DFDA6098,齐鲁石化公司;

马来酸酐接枝聚乙烯(PE-g-MAH) :接枝率 0.9%,上海日升化学有限公司;

PP-g-MAH :自制;

润滑剂 ZnSt :溧阳市茅山染色助剂厂;

硬脂酸(Hst) :北京化学试剂公司;

木粉 :180 μm(80目),邳州板材厂;

顺丁烯二酸酐 :天津市福晨化学试剂厂;

轻质 CaCO₃ :徐州大黄山。

1.2 主要仪器、设备

真空干燥箱 :DZF-6210型,上海贺德实验设备有限公司;

联系人 :徐冬梅,副教授,主要研究方向为高分子材料加工与改性

收稿日期 :2013-10-22

转矩流变仪 :XSS-300 型 ,上海科创橡塑机械设备有限公司 ;

同向双螺杆配混挤出机 :CTE-35 型 科倍隆科亚 (南京) 机械有限公司 ;

案秤 :AGT 型 ,上海宝山衡器五分厂。

1.3 试样制备

(1) 木粉处理。

先将木粉过 80 目筛筛分 ,然后在 120 ℃ 烘干处理 3 h。将偶联剂 KH550 与无水乙醇均匀混合后 ,喷洒在已经称好的木粉里 ,搅拌 5~8 min ,放置在室温下 1~2 h 让无水乙醇尽量挥发完。

(2) 木塑复合材料制备。

PVC 基木塑复合材料 :在捏合锅中按配方依次加入 PVC ,ACR ,Hst 等混合均匀后加入 CaCO_3 混合 ,再加入经偶联剂处理过的木粉 ,混合均匀。

PE-HD ,PP 基木塑复合材料 :在捏合锅中按配方加入 PE-HD (或 PP) ,以少许的液体石蜡湿润 ,加入增容剂混合均匀 ,最后加入经偶联剂处理过的木粉 ,混合均匀。

1.4 性能测试

在一定温度和转速下用转矩流变仪测定木塑复合体系的加工性能 ,记录最大扭矩、平衡扭矩及塑化时间。

2 结果与讨论

2.1 PVC / 木粉复合材料的加工流变性

以木粉用量 (A)、KH550 用量 (B)、ACR 用量 (C)、石蜡用量 (D) 作为影响因素 ,制定因素水平表 ,如表 1 所示。并选择正交表 $L_9(3^4)$ 安排实验方案 ,考察复合材料的最大扭矩和平衡扭矩及塑化时间 ,结果如表 2 所示。

表 1 正交试验因子素平表

水平	A / 份	B / 份	C / 份	D / 份
1	15	2	4	3
2	30	3	6	4
3	45	4	8	5

由表 2 可以看出 4 个因素对复合材料混合塑化时的平衡扭矩、最大扭矩及塑化时间的影响分别是 $A > B > D > C$, $D > A > B > C$ 和 $D > C > A > B$ 。

图 1 直观示出各因素对 PVC / 木粉复合材料扭矩的影响。

由图 1a 可以看出 ,随着木粉用量的增加 ,最大扭矩和平衡扭矩逐渐上升。这是因为木纤维极性较强 ,使得木粉不易于分散 ,与极性弱的 PVC 相容性

表 2 PVC / 木粉复合材料流变性正交试验方案及测试结果¹⁾

试验号	A	B	C	D	平衡扭矩 / (N · m)	最大扭矩 / (N · m)	塑化时间 / s
1	1	1	1	1	1.0	10.9	311
2	1	2	2	2	0.9	8.4	355
3	1	3	3	3	1.1	16.0	430
4	2	1	2	3	2.0	22.7	555
5	2	2	3	1	1.1	8.3	314
6	2	3	1	2	0.8	6.9	275
7	3	1	3	2	3.5	18.8	270
8	3	2	1	3	2.3	20.6	446
9	3	3	2	1	1.4	19.8	400
K_1	3.0	6.5	4.1	3.5			
K_2	3.9	4.3	4.3	5.2			
K_3	7.2	3.3	5.7	5.4			
极差	4.2	3.2	1.6	1.9			
R_1	35.3	52.4	38.4	39			
R_2	37.9	37.3	50.9	34.1			
R_3	59.2	42.7	43.1	59.3			
极差	23.9	15.1	12.5	25.2			
Q_1	1096	1136	1032	1025			
Q_2	1144	1115	1310	900			
Q_3	1116	1105	1014	1431			
极差	48	31	296	531			

注 :1) K_i 为平衡扭矩 i 水平均值 , R_i 为最大扭矩 i 水平均值 , Q_i 为塑化时间 i 水平均值。

较差 ,填充量增加使凝聚现象加剧 ,木粉颗粒絮凝成团产生应力集中^[6]。木粉用量的增加导致体系相容性下降 ,从而使最大扭矩与平衡扭矩也逐渐升高。

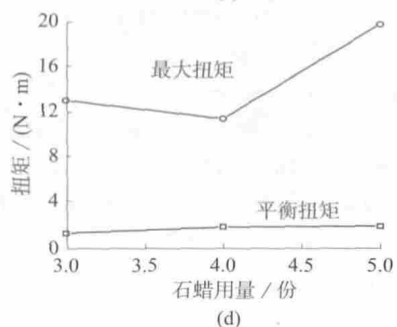
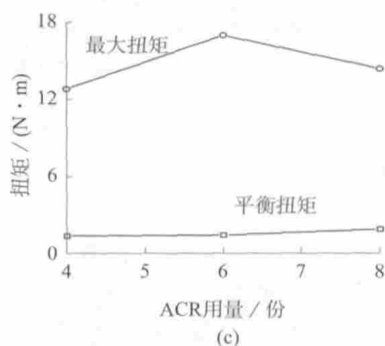
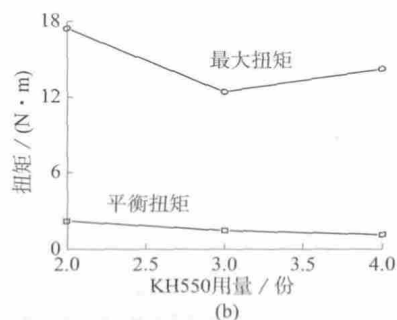
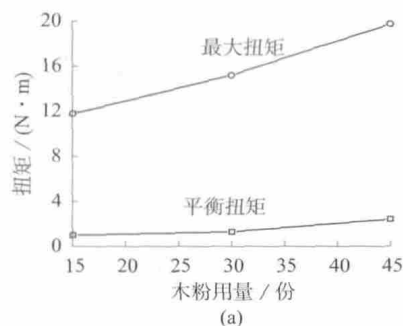
由图 1b 可以看出 ,随着 KH550 用量的增加平衡扭矩逐渐下降 ,最大扭矩也基本呈下降趋势。这是因为木粉经 KH550 处理后 ,KH550 成功接枝在木粉表面 ,使木粉表面的亲水性降低 ,有效改善了木粉与 PVC 之间的相容性。

由图 1c 可以看出 ,ACR 用量对木塑复合材料的平衡扭矩影响较小 ,最大扭矩则出现了先增加再下降的趋势。ACR 能改善 PVC 颗粒之间的粘附性能 ,增大接触面积 ,使内摩擦阻力增大从而使 PVC 粒子更容易破碎 ,形成更均匀的熔体。

由图 1d 可以看出 ,石蜡用量对木塑复合材料的平衡扭矩影响不大 ,最大扭矩有先降低后增大的趋势。这是因为石蜡是 PVC 的外润滑剂 ,可降低 PVC 熔体与加工设备间的摩擦 ,有助于熔体的流动 ,但如果添加量过多 (超过了铺展在加工设备表面的量) 反而会影响熔体的流动性 ,导致扭矩变大。

2.2 PE-HD / 木粉复合材料的流变性

以木粉用量、PE-g-MAH 用量、偶联剂 KH550 用量、润滑剂 ZnSt 用量等 4 个因子作为影响因素 ,通过正交实验考察复合材料的最大扭矩 ,平衡扭矩

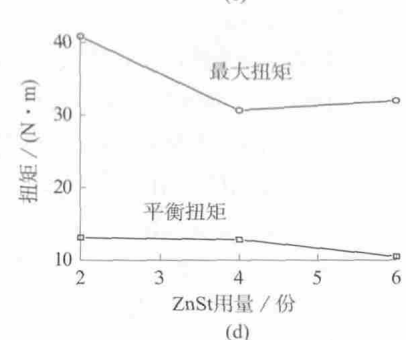
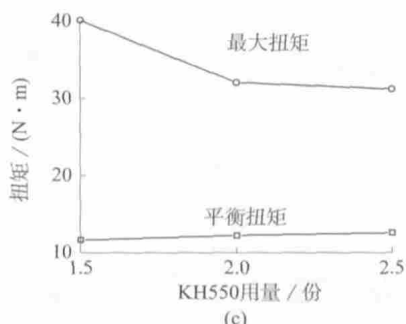
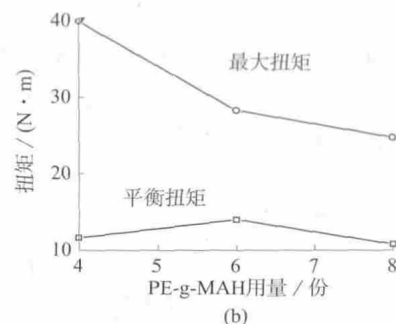
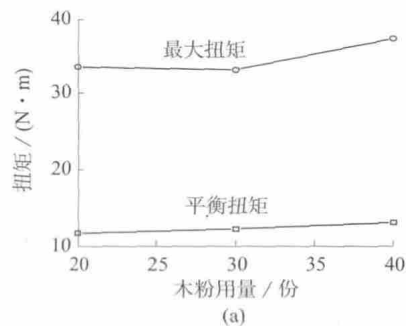


a—木粉用量;b—KH550用量;c—ACR用量;d—石蜡用量

图1 各因素对PVC/木粉复合材料扭矩的影响

及塑化时间的变化情况,结果发现4个因子对复合体系混合塑化时的最大扭矩、平衡扭矩的影响分别是PE-g-MAH用量>润滑剂ZnSt用量>偶联剂KH550用量>木粉用量、PE-g-MAH用量>润滑剂ZnSt用量>木粉用量>偶联剂KH550用量。

各因素对PE-HD/木粉复合材料扭矩的影响如图2所示。由图2a可以看出,随着木粉用量的增加,PE-HD/木粉复合材料的最大扭矩和平衡扭矩逐渐上升。这是由于随着木粉用量的增加,木粉分



a—木粉用量;b—PE-g-MAH用量;c—KH550用量;d—ZnSt用量

图2 各因素对PE-HD/木粉复合材料扭矩的影响

散困难,极性较强的木纤维与非极性的PE-HD相容性差,填充量增加使木粉凝聚现象加剧,木粉颗粒絮凝成团产生应力集中,导致剪切阻力增加。

由图2b可以看出,随着PE-g-MAH用量的增大,最大扭矩、平衡扭矩变小。这是因为PE-g-MAH的酸酐基与木粉的羟基发生了酯化反应,另一端PE长链与PE-HD基体缠结,改善了木粉与PE-HD基体间的相容性,在加热混合时容易分散,导致剪切阻力下降,即降低最大扭矩和平衡扭矩。

由图 2c 可以看出,随着 KH550 用量的增加,最大扭矩逐渐下降。这是因为 KH550 成功接枝在木粉表面,使木粉表面的亲水性降低,有效改善了木粉与 PE-HD 之间的相容性。

由图 2d 可以看出,润滑剂 ZnSt 有效降低了扭矩。ZnSt 有润滑和促进木粉分散的作用,在加工过程中,ZnSt 的分子间作用力较小,容易被吸附在木粉粒子上,起到隔离、润滑、增塑作用。

2.3 PP/木粉复合材料的流变性

图 3 示出木粉用量对 PP/木粉复合材料扭矩和塑化时间的影响。由图 3 可看出,随着木粉用量的增加,复合材料的最大扭矩和平衡扭矩增大,加工流动性变差;塑化时间则增长。这是因为木粉用量较少时,木粉很容易分散在基体中,所以对体系的平衡扭矩影响不大。继续增加木粉用量时,严重阻碍了链段的运动,大大增加了熔体的黏度,致使材料的流动性下降^[7]。

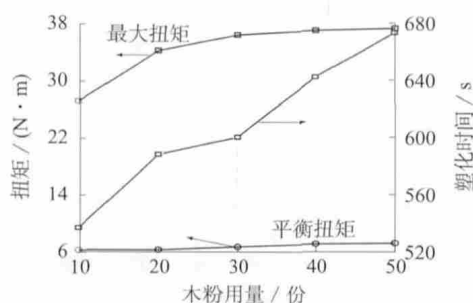


图 3 木粉用量对 PP/木粉复合材料扭矩和塑化时间的影响

图 4 示出 Hst 用量对 PP/木粉复合材料扭矩的影响。由图 4 可看出,随着 Hst 用量的增加,复合材料的最大扭矩、平衡扭矩均降低,流动性变好,塑化时间变短。其原因可能是 Hst 作为润滑剂可以加速熔融,降低黏度,改善流动性,改善物料的加工性能。另外 Hst 能够防止木粉的团聚,降低复合材料熔体的流动性,促进木粉混入基体中和塑料分子链解缠结,提高熔体的流动性。

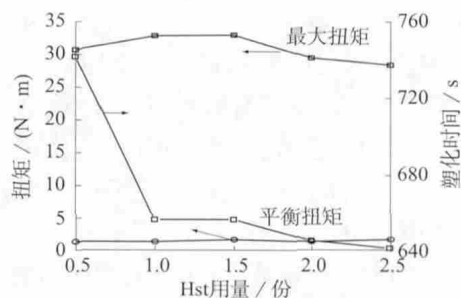


图 4 Hst 用量对 PP/木粉复合材料扭矩和塑化时间的影响

3 结论

(1) 以 PVC,PE-HD,PP 为基体的复合材料中,随着木粉用量的增加,体系的最大扭矩和平衡扭矩都会增加,导致流动性变差。

(2) 改变界面结合力的偶联剂、增容剂能降低体系的最大扭矩和平衡扭矩,改善加工流动性。

(3) 润滑剂用于木塑复合材料,可以降低体系的扭矩,改善体系流动性。

参考文献

- [1] 郭勇,李大纲,陈玉霞,等.高填充木塑复合材料热性能的研究[J].工程塑料应用,2013,41(5):10-13.
Guo Yong, Li Dagang, Chen Yuxia, et al. Thermal properties of wood plastic composites with high content of wood powder[J]. Engineering Plastics Application, 2013, 41(5):10-13.
- [2] 柴希娟,孙可伟.增容处理对废 PE 木塑复合材料性能和结构的影响[J].林业机械与木工设备,2009,37(4):33-36.
Chai Xijuan, Sun Kewei. The effect of capacity increase treatment on the property and structure of waste PE wood-plastic composite[J]. Forestry Machinery & Woodworking Equipment, 2009, 37(4):33-36.
- [3] 张清锋,吕群,李珊珊.偶联剂对木塑复合材料热稳定性的影响[J].杭州师范大学学报:自然科学版,2009,8(6):440-443.
Zhang Qingfeng, Lv Qun, Li Shanshan. The effect of coupling agents on the thermal stability of polyolifen composites with bamboo flour[J]. Journal of Hangzhou Normal University: Natural Science Edition, 2009, 8(6):440-443.
- [4] 李自强,王传名,孙恒,等.木塑复合材料的成型加工及影响因素[J].工程塑料应用,2009,37(7):35-38.
Li Ziqiang, Wang Chuanming, Sun Heng, et al. Molding process and influencing factors of wood plastic composite[J]. Engineering Plastics Application, 2009, 37(7):35-38.
- [5] 尤成宏,王晓敏,张昕,等.矩流变仪在合成树脂产品开发中的应用[J].当代化工,2013,42(6):775-778.
You Chenghong, Wang Xiaomin, Zhang Xin, et al. Application of torque rheometer in development of synthetic resin products[J]. Contemporary Chemical Industry, 2013, 42(6):775-778.
- [6] 刘荣榕.PVC/木粉复合材料的制备及其性能的研究[D].上海:上海交通大学,2008.
Liu Rongrong. A study on the preparation and properties of PVC/wood flour composites[D]. Shanghai: Shanghai Jitao Tong University, 2008.
- [7] 郝智,尹宏,伍玉娇,等.木粉预处理对 PP 木塑复合材料性能影响[J].现代塑料加工应用,2012,24(5):24-27.
Hao Zhi, Yin Hong, Wu Yujiao, et al. Influence of wood flour pretreatment on properties of PP wood plastic composite materials[J]. Modern Plastics Processing and Applications, 2012, 24(5):24-27.