

HDPE/木粉复合材料性能的研究

Investigation on Rheological Properties, Morphology and Mechanical Properties of HDPE-Wood Flour Composites

王玉环, 黄汉雄, 张婧婧 Wang Yuhuan, Huang Hanxiong, Zhang Jingjing

- 华南理工大学工业装备与控制工程学院塑料橡胶装备及智能化研究中心, 广东 广州 510640

- Center for Polymer Processing Equipment and Intellectualization, College of Industrial Equipment and Control Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China

●摘 要: 本文以高密度聚乙烯(HDPE)和木粉为原料,通过同向旋转双螺杆挤出机,制备HDPE/木粉复合材料。研究了木粉含量和螺杆结构对HDPE/木粉复合材料流变-形态-性能的影响。结果表明:木粉含量的增加增大了复合材料的储能模量和复数黏度,降低了冲击强度,而厚度大和错列角大的捏合块元件的加入有助于降低复合材料的储能模量和复数黏度,增加冲击强度。

●Abstract: HDPE-wood flour composites were prepared using a melt compounding method in a twin-screw extruder. The effects of wood content and screw configurations on rheological properties, morphology and mechanical properties of HDPE-wood flour composites were investigated. The results showed that both storage modulus and complex viscosity of the composites increased with increasing wood contents, and the impact strength of the composites decreased. While adding kneading elements with wide disks and large staggering angle into screw configuration decreased storage modulus and complex viscosity of the composites, and increased the impact strength of the composites.

●关键词: 木塑复合材料; 流变; 螺杆结构

●中图分类号: TQ321.5

●文献标识码: A

●Key words: Wood-plastic composites; Rheological properties; Screw configuration

随着市场竞争的日益激烈,成本低性能好的材料将越来越有广阔的市场前景。因此木塑复合材料(WPC)作为一种新型环保材料在未来的塑料行业将占有重要的地位^[1]。由于木粉具有密度低、成本低、原料来源广泛、可生物降解、可循环回收利用、加工过程中可减少对设备的磨损和良好的加工性等优点^[2],使其作为一种价格低廉且具有增强作用的热塑性塑料的填料在近年来被广泛的研究^[3-18]。然而,木塑复合材料也具有一些缺点,如较低的冲击强度和韧性。

国内外学者在通过添加相容剂或偶联剂来提高木塑复合材料力学性能方面的研究较多^[3-7,12],Hristov等^[3]研究了PP/木纤维复合材料的力学性能和变形机理,实验中用马来酸酐改性聚丙

烯(PPMA)作为相容剂,苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)作为冲击改性剂。实验结果表明:PPMA的加入提高了复合材料的拉伸模量、屈服应力和冲击强度。SBR的加入提高了冲击强度,并且没有降低复合材料的拉伸模量和屈服应力。这是由于橡胶改性剂降低体系刚度和强度与相容剂增加界面结合能力共同作用的结果。相容剂和改性剂的加入使得复合材料的断裂形式由原来的脆性断裂行为变为韧性断裂行为。同时,Hristov等^[4]也研究了马来酸酐改性聚丙烯(PPMA)接枝率对PP/木粉复合材料断裂、变形机理和力学性能的影响。结果表明复合材料的拉伸强度、断裂伸长率和冲击强度有了显著的提高。并且PPMA的接枝率在1%时达到最佳。Li等^[13-15]主要对木塑复

合材料的流变性进行了研究。而从改变加工条件的角度来提高木塑复合材料力学性能方面的研究较少, Wang等^[18]在此方面做了一些研究。

本文研究木粉含量、螺杆结构对木塑复合材料冲击性能的影响。目的是在木粉填充量高的情况下, 通过改变螺杆结构获得性能好的材料。

1 实验部分

1.1 主要原料

HDPE, 5300B, 大庆石化总厂;
木粉, 100目, 市售;
偶联剂, 钛酸酯, 市售。

1.2 试样制备过程

将100目木粉放置在真空干燥箱内, 干燥24h, 干燥温度80℃。把钛酸酯(木粉质量的5%)均匀地喷洒在木粉表面后, 将HDPE和木粉分别按设定质量比混合均匀, 加入TSE-20同向双螺杆挤出机(南京瑞亚高聚物装备有限公司)。挤出机各段温度(从加料口至机头方向)设定为120℃、150℃、150℃、170℃, 喂料量2.4 kg/h。实验中采用了两种螺杆构型, 见图1。造好的粒料在80℃干燥24h后注射成标准冲击试样。

将一些干燥粒料在模压机上压制尺寸为 $\phi 25 \times 1\text{mm}$ 的圆形薄片, 作为动态流变性能测试试样。模压机温度设定为170℃, 压力为10MPa。



图1为实验中采用的两种螺杆构型。从图1可以看出, 螺杆 II 与螺杆 I 相比, 在熔融段和均化段加入了厚度大和错列角大的捏合块元件和小螺距输送元件。增加捏合块厚度会增加物料沿下游螺槽的有效轴向取向表面, 分散混合增加; 增大

错列角时宏观分流混合和各区域互换物料的机会也增大, 有利于分布混合; 小螺距输送元件可增加物料填充螺槽的程度, 从而增加泵送压力。

1.3 性能测试

冲击性能测试: 仪器型号XJU-22冲击试验机, 按GB/T1843-1996进行。

动态流变性能测试: 仪器型号Bohlin Gemini 200旋转流变仪, 采用直径为25 mm的不锈钢平行板, 平行板间距1mm, 扫描频率范围为0.01~1001/s⁻¹, 测量温度为170℃。

冲击断面形态: 仪器型号Philips XL-30 ESEM扫描电镜, 用来观察复合材料的冲击断面形态, 扫描之前对断面进行喷金处理。

2 结果与讨论

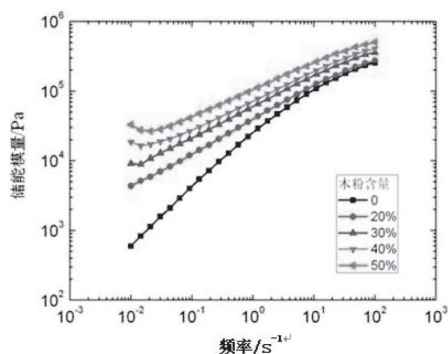
2.1 木塑复合材料的流变性能

2.1.1 木粉含量的影响

图2和图3分别为不同木粉含量复合材料的储能模量-频率与复数黏度-频率曲线。从图2可以看出, 木塑复合材料的储能模量随着木粉含量和扫描频率的增加而增加。在低频段, 木粉含量从0增大到20%时, 材料的储能模量增加较大, 而在频率较高时增加幅度不大。

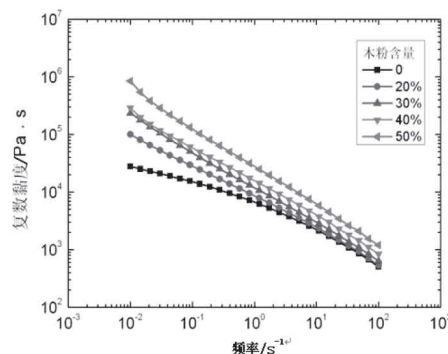
图3表明, 木塑复合材料的复数黏度随着木粉含量的增加而增加, 随着扫描频率的增加而降低。在低频段, 材料的复数黏度随含量增加而增加的幅度较明显。

随着木粉含量的增加, 复合材料的流变性能将主要取决于填料-填料间的作用力。这一作用力的增加阻碍了熔体的流动, 从而增大材料的复数黏度。而扫描频率的增加, 破坏了这一作用力, 降低材料的复数黏度。



▲ 图2 HDPE/木粉复合材料储能模量-频率曲线

Fig.2 Elastic modulus-frequency curves of HDPE/wood flour composites

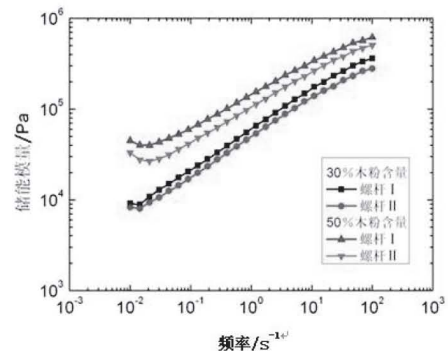


▲ 图3 HDPE/木粉复合材料复数黏度-频率曲线

Fig.3 Complex viscosity-frequency curves of HDPE/wood flour composites

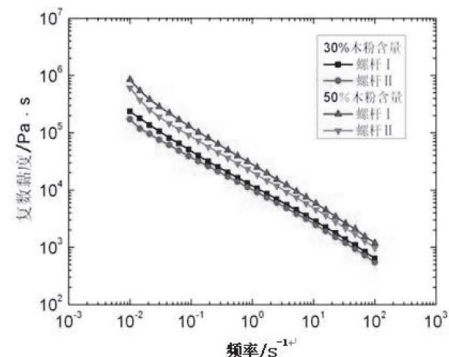
2.1.2 螺杆结构的影响

图4和图5分别为不同螺杆结构制得复合材料的储能模量-频率与复数黏度-频率曲线。从图4和图5可以看出, 螺杆Ⅱ加工的复合材料的储能模量和复数黏度均低于螺杆Ⅰ加工的。这是由于螺杆Ⅱ较强的分散混合作用将木粉均匀地分散在塑料中, 减弱了填料-填料间的作用力, 从而降低了复数黏度。



▲ 图4 HDPE/木粉复合材料储能模量-频率曲线

Fig.4 Elastic modulus-frequency curves of HDPE/wood flour composites

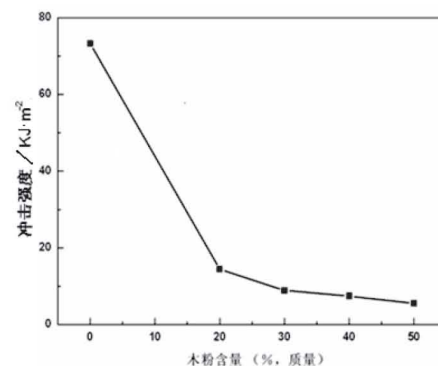


▲ 图5 HDPE/木粉复合材料复数黏度-频率曲线

Fig.5 Complex viscosity-frequency curves of HDPE/wood flour composites

2.2 木塑复合材料的冲击性能与冲击断面形态

2.2.1 木粉含量的影响



▲ 图6 HDPE/木粉复合材料冲击强度曲线

Fig.6 Impact strength curves of HDPE/wood flour composites

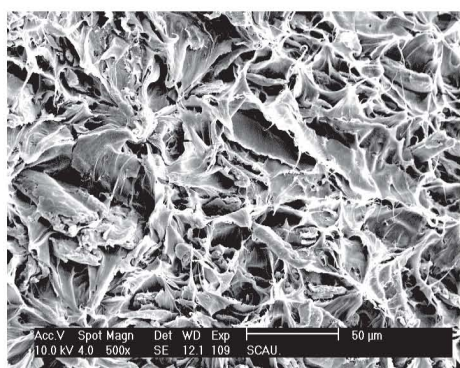
图6为不同木粉含量复合材料冲击强度曲线。从图中可以看出, 复合材料的冲击强度与纯料的冲击强度相比, 下降幅度很大。随木粉含量增加, 材料的冲击强度有所降低, 但是降低幅度不大。为了进一步分析其原因, 对复合材料的冲击断面形态进行了观察。

图7和图8分别为木粉含量为20%和30%时复合材料的冲击断面扫描电镜形态图。

从图7可以看出, 复合材料的冲击断面相对模糊, 有明显的拉扯现象, 木粉脱落形成凹坑不光滑, 并且凹坑小而少。说明木粉含量低时材料表现出韧性断裂行为, 且木粉在塑料基体内聚集的情况较少。流变性能上表现为材料的储能模量较低, 动态黏度较低。

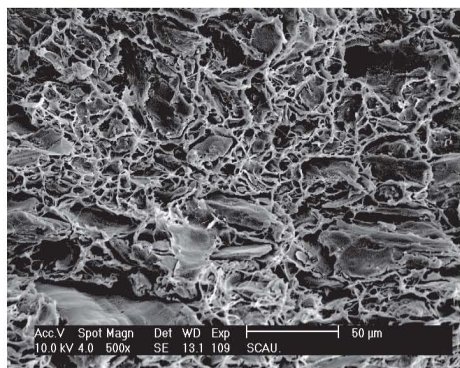
从图8可以看出,冲击断面比较平整,没有明显的拉扯现象。木粉脱落形成凹坑光滑,并且断面的凹坑增多增大。表明木粉在塑料基体中出现聚焦现象,分散不够均匀。随着木粉含量的增加,复合材料表现出脆性断裂行为,流变性能上表现为储能模量和动态黏度较大。

木粉的加入产生了两种作用力:聚合物-填料间作用力和填料-填料间作用力。随着木粉含量的增加,填料-填料间作用力增大,而聚合物-填料间作用力减小,这不利于能量的传递和扩散,降低了树脂基体吸收冲击能量和变形的能力,使得复合材料韧性变差;同时,流变性能测量的结果表明:含量的增加使得复合材料的储能模量增加。这意味着含量增加时,复合材料较难变形,因此受到冲击作用时表现出脆性断裂。



▲ 图7 20%木粉含量复合材料冲击断面的SEM照片

Fig.7 SEM micrographs of the impact fractured surface of composites with 20% wood flour content



▲ 图8 30%木粉含量复合材料冲击断面的SEM照片

Fig.8 SEM micrographs of the impact fractured surface of composites with 30% wood flour content

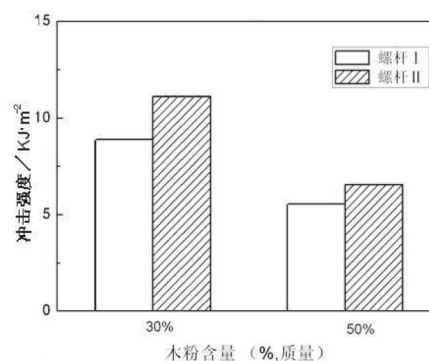
2.2.2 螺杆结构的影响

图9为不同螺杆结构制得复合材料的冲击强度图。从图中可以看出,螺杆Ⅱ加工制得复合材料的冲击性能较螺杆Ⅰ有所提高。为了更深入分析其原因,对复合材料的冲击断面形态进行了观察。

图10与图11分别为木粉含量为30%时螺杆Ⅰ和螺杆Ⅱ加工制得的复合材料冲击断面扫描电镜形态图。

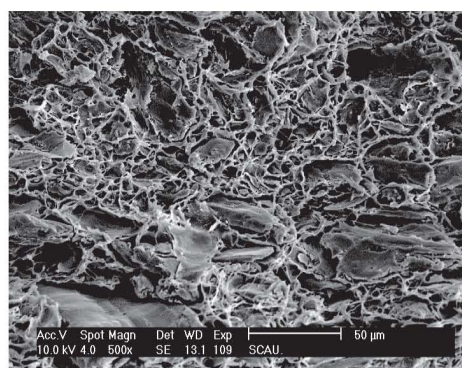
由图10可以看出,冲击断面比较平整,没有明显的拉扯现象。木粉脱落形成凹坑光滑,并且断面的凹坑较多。这是由于螺杆Ⅰ制备的试样填料间作用力较大,聚合物-填料间作用力较小,当有外力作用时,较小的聚合物-填料间作用力不利于应力的传递,因此,裂纹在弱界面上很快发展直至断裂。复合材料表现出脆性断裂行为,流变性能上表现为储能模量和动态黏度较大。

由图11可以看出,复合材料的冲击断面相对模糊,有明显的拉扯现象,木粉脱落形成凹坑不光滑,并且凹坑小而少。说明螺杆Ⅱ较强的分散混合能力增强了聚合物-填料间作用力,木粒子被一层塑料包覆,受到冲击作用时,应力可从塑料传递到木粒子中,塑料包裹着木粒子在应力作用下产生变形,被拉成细丝直至断裂。材料表现出韧性断裂行为,流变性能上表现为材料的储能模量较低,动态黏度较低。宏观上表现为提高了复合材料的冲击性能。



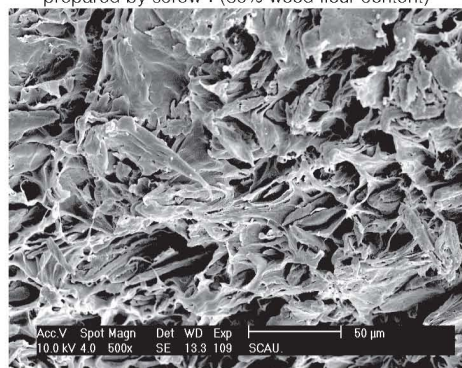
▲ 图9 螺杆结构对冲击强度影响图

Fig.9 Effect of screw configurations on impact strength of composites



▲ 图10 螺杆 I 制备复合材料冲击断面SEM照片
(木粉含量为30%)

Fig.10 SEM micrographs of the impact fractured surfaces of composites prepared by screw I (30% wood flour content)



▲ 图11 螺杆 II 制备复合材料冲击断面SEM照片
(木粉含量为30%)

Fig.11 SEM micrographs of the impact fractured surfaces of composites prepared by screw II (30% wood flour content)

3 结论

(1)随着木粉含量的增加复合材料的储能模量和复数黏度增加,同时冲击强度下降。

(2)厚度大和错列角大的捏合块元件有助于降低HDPE/木粉复合材料的储能模量和复数黏度,同时增加复合材料的冲击强度。

参考文献:

- [1] Kim ,Y.S.;Guo,G.; Wang,K.H.; Park,C.B. F.W.Maine.. Processing/structure/property relationships for artificial wood made from stretched PP/wood-fiber composites [J] .ANTEC,2004 ,1 608-1 613.
- [2] Albano,C..M; Ichazo N. Effect of the filler size and composition on the properties of injection molded PP and PP/HDPE-wood flour composites [J] .ANTEC, 1999.
- [3] Hristov,V.N.; Vasileva,S.T.; Krumova,M.; Lach,R; Michler,G. H. Deformation mechanisms and mechanical properties of modified polypropylene/wood fiber composites [J]. Polymer Composites, 2004, 25(5):521-526.

- [4] Hristov,V.N; Krumova,M;Vasileva,St; Michler,G.H. Modified Polypropylene Wood Flour Composites. II. Fracture, Deformation, and Mechanical Properties [J].Journal of Applied Polymer Science, 2004, 92(2):1 286-1 292.
- [5] Hristov,V.N.; Lach,R.; Grellmann,W. Impact fracture behavior of modified polypropylene/wood fiber composites [J].Polymer Testing, 2004, 23(5):581-589.
- [6] Balasuriya, P.W; Ye, L.;Mai, Y.-W; Wu, J. Mechanical properties of wood flake-polyethylene composites. II. Interface modification [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2002, 83(12):2 505-2 521.
- [7] Li,Qingxiu. ;Matuana, Laurent M. Surface of cellulosic materials modified with functionalized polyethylene coupling agents [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2003, 88(2):278-286
- [8] Hristov, Velichko.;Takacs, Elizabeth; Vlachopoulos, John. Viscoelastic behavior of highly filled HDPE/wood flour composites [J]. ANTEC, 2005, 72-76.
- [9] Jiang, Haihong ; Kamdem, D. Pascal. Development of poly(vinyl chloride)/wood composites. A literature review [J]. Journal of Vinyl and Additive Technology, 2004, 10(2):59-69.
- [10] Matuana, Laurent M. Mechanisms of adhesion in wood fibers filled PVC matrix [J]. Vinyltec 2004, 2004, 211-216.
- [11] Kuan,Hsu-Chiang; Huang, Jaine-Ming; Ma, Chen-Chi M.;Wang, Feng-Yih. Processability, morphology and mechanical properties of wood flour reinforced high density polyethylene composites [J]. Plastics, Rubber and Composites, 2003, 32(3):122-126.
- [12] Matuana, Laurent M. Influence of interfacial interactions on the properties of PVC/cellulosic fiber composites [J]. Polymer Composites, 1998, 19(4):446-455.
- [13] Li, T.Q. ;Wolcott ,M.P. Rheology of wood plastics melt. Part 1: Capillary rheometry of HDPE filled with maple [J].Polymer Engineering and Science, 2005, 45(4):549-559
- [14] Li, T.Q.; Wolcott ,M.P. Rheology of wood plastics melt, Part 2: Effects of lubricating systems in HDPE/maple composites [J]. Polymer Engineering and Science, 2006, 46(4):464-473
- [15] Li, T.Q.; Wolcott ,M.P. Rheology of wood plastics melt, part 3: NonLinear nature of the flow [J].Polymer Engineering and Science, 2006, 46(1):114-121.
- [16] 苑会林,李运德,等.木粉填充聚氯乙烯发泡体系的力学性能研究[J].聚氯乙烯,2002(6):29-32.
- [17] 薛平,张明珠,何亚东,等.木塑复合材料及挤出成型特性的研究[J].中国塑料,2001(8):53-59.
- [18] Wang, Y.; .Chan,H.-C; Lai,S.-M; Shen,H.-E. Twin screw compounding of PE-HD wood flour composites [J].Intern. Polymer Processing,2001,16(2):100-107.