

# 聚乙烯木塑复合材料的流变行为及阻燃性能

王 兴<sup>1</sup>, 杨 斌<sup>1</sup>, 邓双全<sup>2</sup>, 苗继斌<sup>1</sup>, 夏 茹<sup>1</sup>, 钱家盛<sup>1</sup>

(1. 安徽大学化学化工学院, 绿色高分子材料安徽省重点实验室, 安徽 合肥 230039;

2. 四川大学高分子科学与工程学院, 高分子材料工程国家重点实验室, 四川 成都 610065)

**摘要:** 采用旋转流变仪研究了聚乙烯基木塑复合材料的动态流变性能。通过与基体树脂流变行为的比较, 发现木塑复合材料呈现典型的热流变复杂行为, 木塑样品的临界频率较之聚乙烯移向更低的频率值, 且其弹性模量、损耗模量对温度敏感性均显著高于聚乙烯。Cole-Cole 曲线和扫描电镜(SEM)照片发现, 木塑复合材料呈现多相体系结构。利用锥形量热仪和极限氧指数(LOI)方法探索了木塑配方、阻燃剂用量对聚乙烯基木塑复合材料的阻燃性能的影响, 研究发现聚磷酸铵(APP)有助于促进膨胀炭层的形成, 从而显著改善复合材料的阻燃性能。

**关键词:** 聚乙烯; 木纤维; 复合材料; 热流变复杂; 膨胀阻燃体系

中图分类号: O631.2<sup>+</sup>1

文献标识码: A

文章编号: 1000-7555(2013)06-0070-04

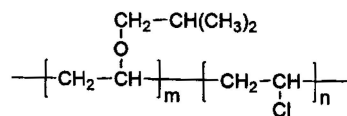
木塑复合材料(WPC)是将经过预处理的木纤维(或其它植物纤维)与塑料树脂经过复合制备的一种新型绿色环保复合材料, 它兼有塑料与木材的优点, 并具有良好的耐水性和耐腐蚀性, 近年来已经引起人们的广泛关注和研究。目前, 木塑复合材料的研究工作主要集中在对木纤维和塑料基体相容性的改进、提高界面粘接、改善力学性能以及进行阻燃改性等方面<sup>[1-3]</sup>。

木塑复合材料的常用表征手段包括电子显微镜、热分析以及各种性能测试等, 然而这些方法往往只是在宏观或微观层次上探讨复合材料的组成、结构及性能, 而对于 WPC 的熔体内部复杂缠结状况以及在实际加工条件下的粘弹响应等重要信息却表征得非常有限。木塑复合材料的性能依赖于其配方设计和工艺参数, 流变学测试方法对熔体分子结构非常敏感且不会对熔体结构造成破坏, 因此研究 WPC 的流变行为可以为 WPC 配方优化以及工艺参数选择提供依据。本文主要研究了聚乙烯基木塑复合材料的动态流变和阻燃性能, 为木塑复合材料的配方设计和研究开发提供实验基础。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料

高密度聚乙烯(HDPE): 牌号 DGDA-6098, 茂名石化公司; 木纤维: 80mesh, 安徽国风木塑科技有限公司; 聚磷酸铵(APP): 四川同力助剂有限公司; 氯化聚乙烯(CPE): 山东盛泰化工有限公司; 马来酸酐接枝聚乙烯(MAH-g-PE): 合肥安邦化工有限公司; 氢氧化铝、三聚氰胺、硬脂酸锌: 天津光复精细化工研究所; 钙锌热稳定剂 KF-1、抗氧剂 1010: 东莞市圣诺橡塑材料有限公司; 氯醚树脂: 实验室自行合成, 重均分子量( $M_w$ )约为  $5.4 \times 10^4$ , 数均分子量( $M_n$ )约为  $1.5 \times 10^4$ , 其分子结构式如 Scheme 1 所示。



Scheme 1

### 1.2 仪器设备

双螺杆挤出机(SJSH-30): 南京橡塑机械厂; 高速混合机(SHR-10A): 张家港市轻工机械厂; 平板硫化机(QLB-350): 上海第一橡胶机械厂; 旋转流变仪(Gemini-HR Nano): 英国马尔文仪器公司; 氧指数测定仪(HC-2CZ): 南京上元分析仪器公司; 锥形量热仪(Stanton Redcroft): 英国 PL 公司; 扫描电子显微镜(S-4800): 日本日立公司。

收稿日期: 2012-11-04

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51273001, 51203002); 教育部博士点基金(20113401110003); 安徽大学“211”工程资助项目

通讯联系人: 钱家盛, 主要从事聚合物纳米复合材料制备及性能研究, E-mail: qjsh@ahu.edu.cn

1.3 试样制备

先依据实验配方称取已经过干燥的木纤维、HDPE 树脂和各种加工助剂, 并置于高速混合机中于室温混合 10 min ~ 15 min, 待混合均匀后加入双螺杆挤出机中进行熔融挤出, 制得宽度 100 mm、厚度 4

mm 的片材试样, 用于性能测试及表征。动态流变测试样品采用平板硫化机压制成型的方法制备, 试样直径 25 mm、厚度 1 mm, 呈圆片状。实验配方如 Tab. 1 所示。

Tab. 1 Formulae of the WPC Samples (unit: phr)

Samples	PE	CPE	APP	MAH-g-PE	Wood flour	Laroflex MP-45	ATH	Melamine	Lubricant	LOI(%)
A	250	25	100	20	220	0	50	0	0	29
B	250	10	125	20	220	20	30	0	0	29
C	250	50	250	25	250	0	0	0	0	29
D	250	50	250	25	250	40	0	0	0	32
E1	200	20	125	10	220	0	50	25	0	32
E2	200	20	125	30	220	0	50	25	0	32
E3	200	20	125	50	220	0	50	25	0	32
F1	200	20	125	30	220	0	50	25	15	33
F2	200	20	250	30	220	0	50	25	15	36
F3	200	20	375	30	220	0	50	25	15	41
G1	200	30	320	40	250	0	0	40	40	38
G2	200	30	320	40	250	0	0	80	40	38
G3	200	30	320	40	250	0	0	120	40	41

1.4 性能测试

试样动态流变性能采用旋转流变仪测定, 分别在 190 ℃、210 ℃和 230 ℃进行频率扫描(应变值设为 1%), 扫描范围为 0.01 Hz ~ 10 Hz。极限氧指数由氧指数测试仪进行测定(GB/T 2406—2008), 燃烧性能采用锥形量热仪(CONE)测试, 试样尺寸为 100 mm×100 mm×3 mm, 燃烧热通量 50 kW/m<sup>2</sup>。

其临界频率处于 0.2 Hz ~ 0.8 Hz 之间, WPC 试样的临界频率则较之 HDPE 移向更低的频率值, 分析认为这主要由于添加木纤维之后, 体系粘弹特性发生变化, 熔体呈现出典型的流变复杂行为。

Tab. 2 Coefficients Obtained by Non-Linearly Fitting the Carreau-A Model

Materials	Temperature (℃)	$\eta_0$ (Pa·s)	$\lambda$ (s)	$n$	$E_a$ (kJ/mol)
HDPE	190	2520.1	13.8	0.805	24.2
HDPE	210	1904.3	11.7	0.815	24.2
HDPE	230	1537.5	10.2	0.814	24.2
WPC (B)	190	5912.3	42.8	0.708	39.1
WPC (B)	210	3231.4	47.2	0.715	39.1
WPC (B)	230	2682.2	71.4	0.701	39.1

2 结果与讨论

2.1 动态流变性能

Carreau-A 模型适用于对聚烯烃的动态流变行为的描述。其方程如下:

$$\eta^* = \eta_0 \cdot [1 + (\lambda\gamma)^2]^{(n-1)/2}$$
 (1)

式中:  $\eta_0$ ——零切黏度;  $\lambda$ ——特性松弛时间;  $\gamma$ ——切变速率;  $n$ ——非牛顿指数。根据阿累尼乌斯方程可以计算材料的粘流活化能( $E_a$ )。不同温度的流变参数如 Tab. 2 所示。在 3 个测试温度下, 木塑复合材料(WPC)的  $\eta_0$ 、特性松弛时间  $\lambda$  和粘流活化能  $E_a$  均显著高于树脂基体, 由此说明 WPC 内分子链运动变得更加困难, 流动性变差, 在实际加工过程中需要施加更高的剪切作用(增大螺杆转速)以降低熔体黏度。

Fig. 2 为不同温度下 HDPE 和 WPC (试样 B) 的弹性模量、损耗模量对频率的作图(图中实心标记为弹性模量, 空心标记为损耗模量)。WPC 的弹性模量对温度敏感性明显高于 HDPE, 这说明温度变化对于 WPC 熔体内部分子间键合强度影响更大。对于损耗模量而言, WPC 的损耗模量对温度较敏感, 随着温度升高, 由于粘性形变(不可逆)而损耗的能量明显减少。

Fig. 1 为不同温度下 HDPE 和木塑复合材料(试样 B)复数黏度  $\eta^*$  的频率依赖性曲线。HDPE 基体树脂在低频区域, 黏度值呈现出一个明显的平台现象, 而 WPC 却没有出现。HDPE 在 190 ℃ ~ 230 ℃变化时,

Fig. 3 为 HDPE 与 WPC (试样 B) 的 Cole-Cole 曲线的比较。HDPE 样品呈现出弯弧特性, 而 WPC 样品却没有出现弯弧。由此可以证实, WPC 中存在着复杂的多相结构, 并呈现相分离(主要来自树脂基体与木纤维)。相分离现象的发生会对加工过程中的熔体流

动特性以及制品的物理力学性能造成显著影响。

## 2.2 形貌观察

Fig.4 是木塑试样 #B 的冲击断面的 SEM 照片。从图中可以看出, WPC 在冲击断面上呈现出复杂多相

结构, 其中明亮区域为 PE 基体, 暗色区域为 CPE 和 MAH-g-PE(相容剂)等非结晶区域, 而棒状孔穴为木纤维冲击剥离后所留下。观察发现, 相容剂的加入可以有效地改善木纤维与树脂基体之间的界面结合。

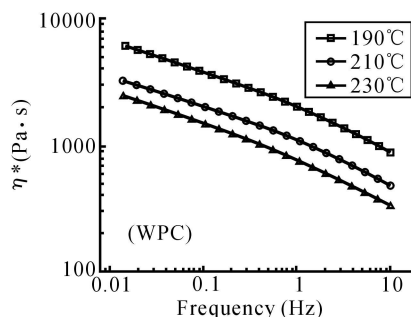
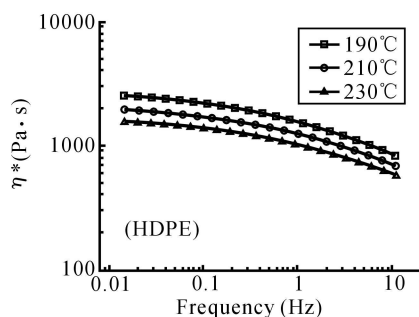


Fig 1 Frequency Dependency of Complex Viscosity for Neat Resin and WPC (B)

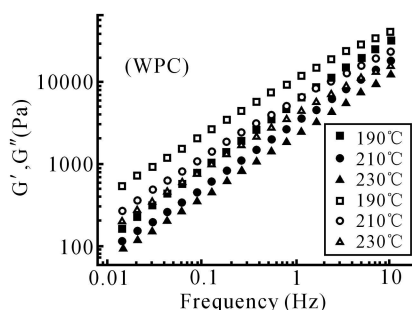
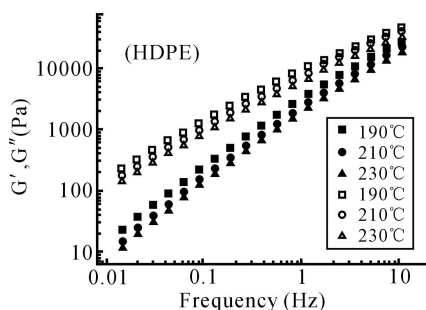


Fig 2 Comparison of  $G'$  (Solid) and  $G''$  (Hollow) as a Function of Frequency

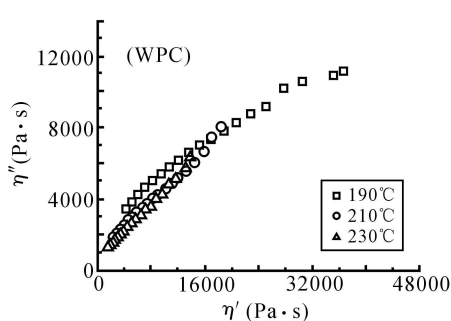
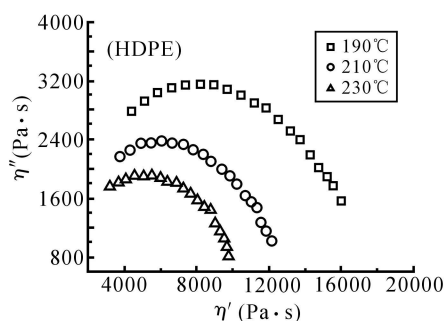


Fig 3 Comparison of Cole-Cole Plots Between Neat Resin and WPC (B)

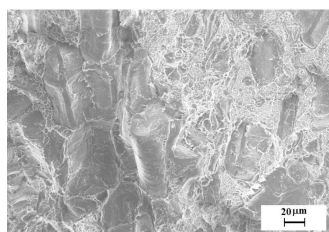


Fig 4 SEM Micrograph for the Impact Fracture Surface of WPC (B)

## 2.3 阻燃性能

不同试样的 LOI 测试值如 Tab. 1 所示。随着 APP 含量逐渐增大, 试样 F1~F3 的 LOI 值由 33 提高到 41, 说明 APP 对 WPC 具有显著的阻燃效果, APP 通过使复合材料脱水炭化形成炭层, 且燃烧时释放出的氨气等气体使炭层发生膨胀, 从而实现隔热、抑烟和阻隔空气的效果<sup>[4~6]</sup>。随着三聚氰胺含量的增加, G1~G3 的 LOI 值有所增加, 但增加幅度很小。E1~E3 的 LOI 差别很小, 说明 MAH-g-PE 含量对 LOI 没有明显影响。

Tab. 3 列出了试样 A~D 的 CONE 测试数据。尽

管 LOI 值差别不大, 但试样 C、D 比试样 A、B 具有更低的总热释放量、释热速率和有效燃烧热以及更高的成炭率, 这说明样品 C、D 的阻燃性能更好, 这主要由于含有更多膨胀阻燃剂的试样 C、D 在燃烧过程中形成了更厚的膨胀阻燃炭层结构所致。

Tab. 3 CONE Calorimeter Testing Results

Samples	A	B	C	D
Time to ignition (s)	16	22	16	22
THR (MJ/m <sup>2</sup> )	115.5	116.4	103.0	93.4
HRR (kW/m <sup>2</sup> )	200.9	175.0	166.0	165.3
Peak HRR (kW/m <sup>2</sup> )	545.7	516.3	471.9	430.5
EHC (MJ/kg)	27.1	26.1	23.9	23.3
Peak EHC (MJ/kg)	74.1	75.3	71.8	80.0
Char residue (%)	13.5	12.4	21.1	25.8
Carbon monoxide (CO) (kg/kg)	0.05	0.05	0.06	0.06
Carbon dioxide (CO <sub>2</sub> ) (kg/kg)	1.74	1.65	1.50	1.42

3 结论

(1)WPC 熔体呈现出流变复杂行为, 其复数黏度的临界频率移向更低值; 与 HDPE 树脂基体相比, WPC 呈现出典型的热流变复杂行为, 其弹性模量、损耗模量随温度变化更为敏感; Cole-Cole 曲线和 SEM 结果表明, WPC 存在着复杂的多相结构。

(2)随着 APP 用量的增加, WPC 氧指数显著提高; 锥形量热测试结果表明, APP 具有良好的阻燃以

及促进膨胀炭层形成的作用。

参考文献:

[1] Zhang Z X, Zhang J, Lu B X, *et al.* Effect of flame retardants on mechanical properties, flammability and foamability of PP/wood-fiber composites [ J ]. Composites Part B: Engineering, 2012, 43(2): 150-158.

[2] Aynilmis N, Benthien J T, Thoemen H, *et al.* Properties of flat-pressed wood plastic composites containing fire retardants [ J ]. Journal of Applied Polymer Science, 2011, 122(5): 3201-3210.

[3] 邵博, 张志军, 王清文, 等. APP 对木纤维/HDPE 复合材料阻燃和力学性能的影响 [ J ]. 高分子材料科学与工程, 2008, 24(4): 93-100.

Shao B, Zhang Z J, Wang Q W, *et al.* Effect of APP on the fire-retardant and mechanical properties of wood flour/HDPE composite [ J ]. Polymer Materials Science & Engineering, 2008, 24(4): 93-100.

[4] Zhou L, Guo C G, Li L P. Influence of ammonium polyphosphate modified with 3-(methacryloyl) propyltrimethoxy silane on mechanical and thermal properties of wood flour/polypropylene composites [ J ]. Journal of Applied Polymer Science, 2011, 122(2): 849-855.

[5] 李珊珊, 吕群, 张清锋, 等. APP 在 PE 基木塑复合材料中的阻燃作用研究 [ J ]. 塑料工业, 2009, 37(12): 60-63.

Li S S, Lv Q, Zhang Q F, *et al.* Study on effect of APP on flame retardancy of wood-plastic based PE composite [ J ]. China Plastics Industry, 2009, 37(12): 60-63.

[6] Garcia M, Hidalgo J, Garmendia I, *et al.* Wood-plastics composites with better fire retardancy and durability performance [ J ]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2009, 40(11): 1772-1776.

Rheological Property and Flame Retardance of Polyethylene/ Wood Composites

Xing Wang<sup>1</sup>, Bin Yang<sup>1</sup>, Shuangquan Deng<sup>2</sup>, Jibin Miao<sup>1</sup>, Ru Xia<sup>1</sup>, Jiasheng Qian<sup>1</sup>

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Key Laboratory of Environment-Friendly Polymeric Materials of Anhui Province, Anhui University, Hefei 230039, China; 2. College of Polymer Science & Engineering, State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

**ABSTRACT:** Dynamic rheological properties of polyethylene/ wood composites (WPCs) were extensively studied using a rotary rheometer. Compared with the neat HDPE resin, WPCs show complex thermorheological behavior. The Core-Core plots and SEM results show that WPCs have multi-phase structure. The critical frequency in shear-thinning phenomenon of the melt WPC viscosity is found to shift toward lower value. The temperature dependence of both elastic and loss modulus becomes more serious with the addition of wood flour(WF). In addition, the effects of the WPC formulae and the content of intumescent flame retardant on the flame retardant property of WPCs were also investigated using cone calorimeter and limited oxygen index (LOI) measurements. The results show that ammonium polyphosphate (APP) contributes to the formation of the intumescent carbon layer, which can significantly improve the flame retardancy of the composites.

**Keywords:** polyethylene; wood fiber; composites; thermorheological complexity; intumescent flame retardant