

聚乙烯/木粉复合材料热性能研究

赵娟¹, 李文鹏²

(1. 青岛理工大学, 山东 青岛 266033; 2. 青岛科技大学, 山东 青岛 266042)

摘要: 研究了木质填料的种类和用量对木塑复合材料性能的影响。实验发现: 随木粉、竹粉用量的提高, 聚乙烯基复合材料维卡软化温度提高幅度不大, 熔体流动速率有所下降。DSC 实验数据分析表明, 木粉、竹粉用量的变化使复合材料的熔融温度增加, 耐温性提高, 当木粉、竹粉用量超过 40% 时, 体系熔融温度反而降低。

关键词: 聚乙烯; 木粉; 竹粉; 热性能

Study on Thermal Property of PE/Wood Flour Composite

ZHAO Juan¹, LI Wen-peng²

(1. Qingdao University of Sci. and Eng., Qingdao 266033, China;

2. Qingdao University of Sci. and Tech., Qingdao 266042, China)

Abstract: The effect of the content and type of wood flour on the thermal property of wood/plastics composite (WPC) were studied. The results showed with the increase of the content of wood flour and bamboo flour, the Vicat softening temperature of PE/wood flour composite rose little, but the MFR decreased. The result of DSC showed the melting temperature of the composite rose with the increase of the content of wood flour or bamboo flour, and the heat resistance of the composite was improved; when the contents of wood flour or bamboo flower was more than 40%, the melting temperature of the composites reduced on the contrary.

Keywords: PE; Wood Flour; Bamboo Flour; Thermal Property

木塑复合材料具有一系列优于木材和塑料的特殊性能: 有木质外观以及类似木材的二次加工性, 但尺寸稳定性比木材好, 且吸水性小, 不怕虫蛀、不会像木材那样产生裂缝和翘曲变形; 具有热塑性塑料的良好加工性, 但硬度比塑料高, 耐磨、耐老化、耐腐蚀。各种助剂的加入可以赋予其更多特殊性能; 如抗菌性、阻燃性、抗强酸强碱性等。加入着色剂、覆膜或复合表层可制成具有各种色彩和花纹的美观制品。尤为值得一提的是, 木塑复合材料不但加工原料可采用回收的废塑料和废木材, 其本身也可回收再利用, 对减少环境污染、保护森林资源意义重大^[1]。木塑复合制品可以在许多场合替代天然木材和其他化学建材, 是新世纪的新型环保材料, 对保护环境和森林资源的合理利用将起到非常积极的促进作用, 具有广阔的市场前景。

以聚乙烯为基体树脂制备木塑复合材料的研究非常广泛。Marcovich^[2]研究了 LLDPE 在挤出机中有过氧化物存在的条件下接枝马来酸酐, 同时和未处理的木

粉复合, 制得复合材料。朱晓群^[3]用木粉与高密度聚乙烯 (HDPE) 复合制备了能代替木材的复合材料。本实验以不同的木粉种类与聚合物 HDPE 混合制成系列木塑复合材料, 并对木塑复合材料的耐热性、熔体流动速率和熔融温度等热性能进行了研究。

1 实验部分

1.1 主要原材料

高密度聚乙烯 (HDPE): NMD5140, $MFR = 0.03$ g/10min 齐鲁石化公司; HDPE: HD5070, $MFR = 7.2$ g/10min, 盘锦乙烯有限公司; HDPE: F600, $MFR = 0.08$ g/10min, 大韩油化; HDPE: $MFR = 0.02$ g/10min, 上海金菲石油化工有限公司; HDPE: 500S, DH0978, $MFR = 1.2$ g/10min, 扬子石油化工公司; 线性低密度聚乙烯 (LDPE): $MFR = 8.2$ g/10min, 齐鲁石化公司。

聚丙烯接枝马来酸酐 (PP-g-MAH), 沈阳四维高聚物有限公司; 木粉: 60 ~ 100 目, 浙江明珠木粉厂; 竹粉: 60 目, 浙江明珠木粉厂。

作者简介: 赵娟, 女, 1971 年生, 硕士, 主要从事高分子材料改性与塑料模具设计与制造的教学科研工作。

zhaojuanidc@126.com

1.2 加工设备及测试仪器

双辊开炼机: SK160B, 上海橡胶机械厂; 平板硫化机: LB-DG 型, 上海橡胶机械厂; 万能裁样机: ZHY-W 型, 河北承德试验机厂; 电热鼓风干燥箱: 101-U, 天津市泰斯特仪器有限公司; 差热扫描量热 (DSC) 分析仪: DSC-7 型, Perking-Elmer 公司; 熔体流动速度仪: XRL-400A/B/C/D 型, 承德精密试验机有限公司; 维卡软化温度测试仪: GT-HV2000 型, 台湾高铁试验仪器厂。

1.3 加工工艺

1.3.1 木粉烘干

由于木粉中含水率较高, 如不烘干, 将会影响最终复合材料的力学性能, 因而在使用前要进行烘干处理。在查阅文献及前期试验的基础上, 确定烘干的条件为 100 ℃ 下烘干 3 h。

1.3.2 木塑复合材料的制备

将树脂与木粉以及各种添加剂在 170 ℃ 下在双辊开炼机上进行混炼、下片, 加料顺序为先加树脂及各种添加剂, 当树脂和添加剂混合均匀后加入木粉; 在 175 ℃ 下, 用平板硫化机将混炼好的材料压制成标准厚度的片材; 在万能裁样机上将制得的片材按国家标准裁得标准试样, 用于进行性能测试。

1.4 性能测试与表征

熔体质量流动速率 (*MFR*): 按 GB/T 3682—1983 进行, 测试条件为 190 ℃/2.16 kg; 维卡软化温度: 按 GB/T 1633—2000 进行, 升温速率 50 ℃/h。

差热扫描量热 (DSC) 分析: 试样从室温升温至 200 ℃, 升温速率为 10 ℃/min, 记录升温曲线。

2 结果与讨论

2.1 木粉、竹粉用量对木塑复合材料软化温度的影响

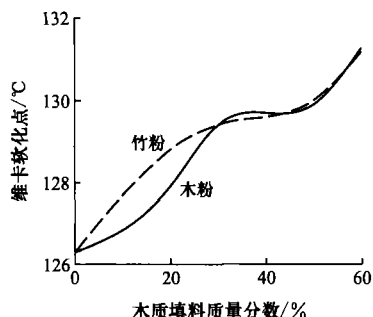


图 1 木粉、竹粉用量对复合材料维卡软化温度的影响

由图 1 可以看到, 木塑复合材料的软化温度随着木粉、竹粉用量的提高呈逐渐上升的趋势, HDPE 纯料的维卡软化温度为 126.3 ℃, 当木粉、竹粉用量达

到 60% 时木塑复合材料的维卡软化温度分别达到 131.3 ℃ 和 131.2 ℃, 分别提高了 5.0 ℃ 和 4.9 ℃。从图 1 也可以看到, 在木粉、竹粉用量在 30% ~ 60% 区间范围内, 复合材料的维卡软化温度增加的幅度并不大, 约 2 ℃, 说明在此范围内木质填料的种类对复合材料的耐热性稍有提高, 其影响不大。

2.2 木粉、竹粉用量对复合材料流动性的影响

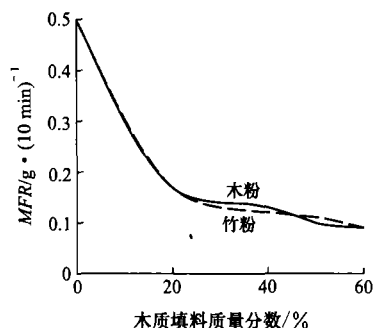


图 2 木粉、竹粉用量对复合材料熔体质量流动速率的影响

塑料熔体质量流动速率 (*MFR*) 可以表征高分子材料熔体的流动性能, 而熔体的流动性是影响高分子材料加工性能和表面性能的主要因素之一。材料的 *MFR* 大, 成型流动比高, 加工流动性能好, 生产效率高, 工艺控制比较方便, 还可成型薄壁制品或用于流动性要求较高的注塑工艺。由图 2 可以看到, 木粉、竹粉用量的变化对木塑复合材料 *MFR* 有一定的影响。随木粉、竹粉用量的提高, 复合材料的 *MFR* 是呈不断下降的趋势, 即复合材料的流动性下降。木质填料用量较低时, 材料的 *MFR* 下降很快, 在木粉或竹粉的用量为 20% 时, *MFR* 由 HDPE 纯料的 0.5 g/10min 下降到了 0.17 g/10min, 下降幅度达到 66%。随着木粉、竹粉用量进一步增大, 材料的 *MFR* 下降缓慢, 在木粉、竹粉用量达到 50% 时仍可分别达到 0.10 g/10min 和 0.11 g/10min, 下降幅度高达 80%。影响了复合材料的加工性能。

如上实验主要研究了以齐鲁石化产 HDPE (*MFR* = 0.5 g/10min) 为基体树脂, 与木质填料复合制备的复合材料。但不同牌号或种类的聚乙烯具有不同的 *MFR*, 在此选用了不同生产厂家的 5 种高密度聚乙烯 (HDPE) 和 1 种线性低密度聚乙烯 (LLDPE), 考察以不同聚乙烯作为基体树脂与木粉混合制备复合材料的流动性能。实验过程中固定各种聚乙烯与木粉 (100 目) 的总量为 100 质量份, PE 与木粉的质量比为 1:1, 在此基础上加入 6 份 PP-g-MAH 为相容剂, 分别制得复合材料。从表 1 可看到, 复合材料的 *MFR* 与纯料相比, 在 PE 本身 *MFR* 较高的情况下,

添加了木粉后都大幅的下降,但其熔体流动性要好于以 *MFR* 小的基体树脂制备的复合材料;但 PE 本身熔体速率低,所制得的复合材料 *MFR* 没有下降,甚至还有提高,HDPE5# 的 *MFR* = 0.03 g/10min,在添加了木粉后,为 0.04 g/10min,HDPE3# 的 *MFR* = 0.02 g/10min,添加木粉后复合材料的 *MFR* = 0.02 g/10min。因此可以根据所需材料性能的不同、加工条件的不同,选择不同的 PE 为基体树脂来制备木塑复合材料。

表 1 不同聚乙烯及其木塑复合材料的性能¹⁾

聚乙烯材料种类	纯聚乙烯 <i>MFR</i> /g·10min ⁻¹	木塑复合材料 <i>MFR</i> /g·10min ⁻¹
LLDPE	8.2	0.2
HDPE1#	7.2	0.31
HDPE2#	1.2	0.08
HDPE3#	0.02	0.02
HDPE4#	0.08	0.02
HDPE5#	0.03	0.04

注: 1) HDPE1#, 盘锦乙烯有限公司; HDPE2#, 扬子石化化工公司; HDPE3#, 上海金菲石油化工有限公司; HDPE4#, 大韩石化; HDPE5#, 齐鲁石油化工有限公司。

2.3 聚乙烯/木粉复合材料的 DSC 分析

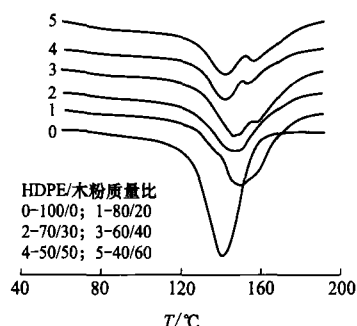


图 3 HDPE/木粉复合材料的 DSC 曲线

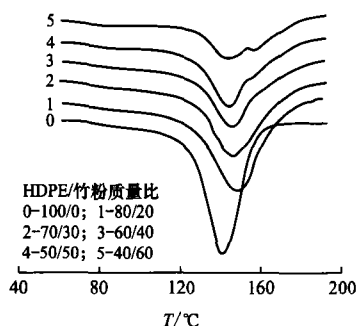


图 4 HDPE/竹粉复合材料的 DSC 曲线

聚乙烯/木粉复合材料的熔融温度不但对制品的耐热性又影响同时也对挤出加工的工艺参数有重要的影响。图 3 和图 4 是以不同用量木粉(100 目)和竹粉(100 目)与 HDPE 复合制备所得材料的 DSC 熔融

曲线。

由图 3 和图 4 及表 2 可见,木粉、竹粉的加入使复合材料体系的熔融温度(T_m)发生了明显改变。HDPE 纯料的 T_m 为 140.8 °C,当 HDPE 分别与木粉、竹粉以 80:20 比例混合,同时加入 6 份 PP-g-MAH 作为相容剂,复合材料的 T_m 分别为 149.5 °C 和 148.5 °C,比未加填料提高了 8.7 °C 和 7.7 °C。有两种原因导致复合材料 T_m 的提高:一是 PP-g-MAH 的 T_m 要高于 HDPE,此时由于基体树脂用量高,相容剂的加入并未表现出单独的熔融峰,却使复合材料的熔融峰变宽,结果表现为复合材料体系 T_m 的提高;二是由于填料用量较低,易于在 HDPE 基体中分散,均匀分散的填料可能起到了异相成核的作用,也会导致材料 T_m 的提高。

表 2 不同用量木塑复合材料的熔融温度¹⁾

木质填料质量分数/%	0	20	30	40	50	60
WFC 熔融温度/°C						
主峰	140.8	149.5	148.1	145.5	140.9	141.2
副峰				158.7	154.1	157
BFC 熔融温度/°C						
主峰	140.8	148.5	145.8	145.3	142.7	141.3
副峰				155.5	155.8	156.8

注: 1) WFC 为 HDPE/木粉复合材料; BFC 为 HDPE/竹粉复合材料。

当木粉、竹粉的用量进一步提高,复合材料的 T_m 开始逐渐下降,用量超过 40% 后,材料的熔融峰开始在 154~158 °C 间出现一个副峰,填料用量越高,副峰越明显,且复合材料的主熔融峰也随填料用量的提高变得越来越宽。这是由于复合体系中 PP-g-MAH 添加量是固定不变的,均为 6 份,填料用量的提高使得相容剂的用量与基体树脂 HDPE 相比相对提高,由于相容剂 PP-g-MAH 的 T_m 要高于 HDPE,副峰是 PP-g-MAH 的熔融峰,所以会随填料用量的提高而表现的越加明显。同时填料用量的提高使木粉、竹粉在 HDPE 基体中的分散越来越困难,会有一些小尺寸的颗粒团聚形成比初始填料尺寸大的颗粒,这样不但不能起到异相成核的作用,相容性亦差,因此,复合材料的 T_m 随填料的提高逐渐下降,填料用量达到 50% 后, T_m 已与 HDPE 纯料的 T_m 接近。

3 结论

1) 木粉、竹粉用量的变化对复合材料的维卡软化温度有一定的影响,在木质填料质量分数低于 20% 时,维卡软化温度增幅较大,但超过 30% 后,其维卡软化温度的变化基本稳定。

(下转第 248 页)

醋酸丁酯液滴到被泡沫碎屑堵塞的泡沫模具的汽塞上,这样溶剂会立即将堵在汽塞小孔上的泡沫碎屑融化掉,汽塞小孔堵塞的问题马上就解决了。

2.4 废泡沫粉碎料用于生产包装材料或隔音保温材料的经济效益测算

现以一个年产 3 000 t 包装材料的聚苯乙烯泡沫塑料加工厂为例,该工厂每年产生的废次泡沫制品在 90 t 左右,如果将这些废泡沫当作废品出售的话,则可以获利 45 万元 ($90 \times 5\,000 = 450\,000$ 元,废泡沫售价为 5 000 元/t),而将这些废泡沫粉碎后用于生产包装材料或隔音保温材料的话,则每年可以获利 135 万元 ($90 \times 15\,000 = 1\,350\,000$ 元,废泡沫粉碎料替代了 EPS 预发料,其材料价格为 15 000 元/t),剔除废泡沫粉碎料的加工费和人员工资以及设备折旧费等等费用(约 8 万元/年),每年可以增加效益达 82 万元 ($135 - 45 - 8 = 82$ 万元),由此可见,废聚苯乙烯泡沫用于生产包装材料或隔音保温材料不但可以解决环境污染问题,而且还可以取得很好的经济效益。

3 结论

1) 废聚苯乙烯泡沫经粉碎、旋风分离和振动筛振动处理后可以掺到 EPS 预发料中用于生产泡沫包装制品和隔音保温制品。

2) 废聚苯乙烯泡沫粉碎料在 EPS 预发料中的掺用量在 3%~5% 时,其制成品的力学性能与用纯 EPS 预发料生产制品的力学性能相差无几。

3) 废聚苯乙烯泡沫粉碎料的粒径对生产泡沫包装制品和隔音保温制品的力学性能影响不大。但对废聚苯乙烯泡沫粉碎料与 EPS 预发料掺混后物料的输送有影响,会造成物料输送不均匀或者造成物料输送通道堵塞。

4) 掺混在 EPS 预发料中的废聚苯乙烯泡沫粉碎料的量和密度对制品的力学性能影响较大。如果掺混粉碎料的密度越高、用量越大,则制成品的力学性能就越好,掺混粉碎料的密度越低、用量越大,则制成品的力学性能就越低。一般来说,掺混在 EPS 预发料中的废聚苯乙烯泡沫粉碎料的密度应 \geq EPS 预发料的密度,这样就不会影响制成品的性能。

5) 废聚苯乙烯泡沫用于生产包装制品和隔音保温材料的关键是要将废聚苯乙烯泡沫粉碎料中的碎屑清除干净。否则,在泡沫成型过程中,碎屑可能堵塞泡沫模具上汽塞上的小孔。

6) 如果泡沫成型机模具上汽塞小孔被废聚苯乙烯泡沫粉碎料中的碎屑堵塞,可以用醋酸乙酯或醋酸丁酯滴在模具汽塞上去除掉。

7) 将废聚苯乙烯泡沫用于生产包装材料或隔音保温材料不但可以解决环境污染问题而且还可以取得很好的经济效益。

参 考 文 献

- [1] 王崇高,废聚苯乙烯泡沫的综合利用[J].现代化工,1989,(2):62-63.

(上接第 242 页)

2) 木质填料的加入总体使得复合体系的 MFR 明显下降,熔体流动性能变差,基体树脂 MFR 越大制得复合材料的熔体流动性越好。

3) DSC 分析表明木粉、竹粉用量的变化对复合材料体系的熔融温度有影响。当木粉、竹粉质量分数低于 40% 时,可使体系熔融温度提高 8.7℃ 和 7.7℃,用量继续升高,体系熔融温度反而降低。

参 考 文 献

- [1] 温安华,薛平.微发泡木塑复合材料的研究进展[J].塑料工业,2006,34(6):1-4.
- [2] MARCIVICH N E, VILLAR M A. Thermal and mechanical characterization of linear low density polyethylene/wood flour composites[J]. J Appl Polym Sci, 2003, 90(10): 2775-2784.
- [3] 朱晓群,周亨近,魏浩,等.木粉/HDPE 复合材料的力学性能与流动性能[J].北京化工大学学报,2001,28(1):56-58.