纤维分离情况对木纤维/高密度聚乙烯复合材料的机械物理性能的影响

摘要：纤维分离影响了木纤维的特性，因此也影响了基于木纤维材料的性能。在这个研究中，阐述了几种纤维分离情况效果对基于纤维的木塑复合材料（WPCs）的机械物理性能的影响。测试了不同种类的木塑复合材料，包括了热机械纸浆（TMPs）或者木料纸浆（GWP），连续控制材料组成（质量百分数为50%的木纤维，47%的聚合物，3%的偶联剂）和生产过程（密炼机，注射机）。试验数据显示了不同的纤维分离情况导致木塑复合材料在弯曲、拉伸和冲击性能以及吸水性上数据的极大不同。总之，在温和条件下纤维分离的GWP和TMP在基于纤维的木塑复合材料中表现最佳。因此，研磨机和炼制设备可能同样适合生产用于木塑复合材料的纸浆。作为这个研究中的副效果，纤维在弯曲和拉伸性能上面的增强效果极其显著。

关键词：木纤维，热机械纸浆（TMP),木料纸浆（GWP),木塑复合材料（WPC），纤维长度分布

绪论

木塑复合材料（WPCs）通常由木材（例如木粉）、塑料和偶联剂使用挤出机进行混合、成型来生产的。现在，对于应用木纤维作为木料组分来达到增强效果的兴趣与日俱增。许多研究考察了基于木纤维的木塑复合材料生产的主要挑战，例如寻找合适的生产工艺和材料组成。

事实证明，密炼机适合用于混合基于木纤维的木塑复合材料（WPC），由于纤维的非自由流动而不产生喂料问题。另外一种用于对纤维进行计量和复合的方法是，在使用通用挤出机加工前对纤维进行造粒。

对于材料组成，如果在密炼机中进行，将木纤维的含量提升到质量百分数40-50%，将会得到更好的的机械性能。同样将偶联剂的含量增加到质量百分数3%。

很显然，对于其他的木质基于纤维的材料（例如纤维板和纸），纤维特性或者分离条件影响产品的性能。根据于主要的纤维分离是由机械力还是由化学木质素分离剂来完成，纸浆可以大致分为机械纸浆和化学纸浆。化学纸浆由于成本高，通常不适合，然而机械纸浆的子方法被用在许多对于GPC的研究中：木料纸浆（GWP），炼制机械纸浆（RMP），热机械纸浆（TMP），

和化学热机械纸浆（CTMP）。在此之前还未清楚哪种机械纸浆或者纤维分离情况在基于纤维木塑复合材料中有更好的表现。然而，只有一小部分的研究对比了在不同纤维分离情况的基于纤维木塑复合材料，因此只评估了一小部分的纤维类型的表现。

Migneault et al.测试了包含体大小不同CTMP的WPCs，发现较高长径比对机械物理性能有利；但没有提供关于纤维尺寸对纤维分离情况影响的信息。Nygard et al.分析了基于TMP和CTMP的WPCs，并得出CTMP相比TMP能提供稍微更高的拉伸和冲击强度，可能是由于CTMP表面覆盖更少的木质素；木纤维在复合前先造粒。Zhang et la.和Zhang et al.研究了包含不同提炼状况TMPs的WPCs（蒸气压:0.75-1.5MPa；沸腾时间：3-6min），并发现纤维分离情况影响拉伸拉伸性能；但没有研究影响的方向。

总之，关于纤维分离情况对于基于纤维WPC性能的影响所知甚少。特别是仍没有任何关于GWP和TMP作为WPC中木料组分合适性的比较。然而，越来越多的不同纸业或者纤维生产产业（例如纸和纤维板产业）对木纤维在WPC产品中的表现的信息感到兴趣，因为他们有机会在一个充满希望的新市场上摆脱纸浆容量的影响。

这篇论文的目的是去证实不同的纤维分离情况对基于纤维WPC的机械物理性能的影响。为了达到这个目的，测试了四种类型的WPC，包括三种不同TMPs中的一种或者GWP。应用一种新兴发展的测量设备来决定每种纸浆纤维长度的分布。

材料

木纤维

三种TMP和一种GWP作为样本准备。TMPs在Institut fur Holztechnologie Dresden gGmbH（IHD）（Dresden,Germany）使用实验室精炼机生产的，未添加任何助剂和树脂。所有TMPs的木材种类（苏格兰松树-Pinus sylvestris）和研磨缝隙距离（0.15mm）都保持一致。为了获得不同种类的TMP，TMP A（tB：8min，TB：200℃，pB：1.6MPa）、TMP B（tB：8min，TB：200℃，pB：1.6MPa）和TMP C（tB：8min，TB：200℃，pB：1.6MPa）的沸腾时间（tB）、沸腾温度（TB）和沸腾压力（pB）都不相同。

GWP由Papierfabrik Utzenstorf AG（Utzenstork,Switzerand）所提供。在用于纸业的工业研磨机中进行原木混合，主要包含云杉（Picea abies）和冷杉（Abies alba）。

在样本准备之前，所有纤维在105℃下烘干，直到质量恒定。

聚合物

高密度聚乙烯（HDPE），品牌为Hostalen GC7260（Lyondellbase Industries），作为复合准备。其密度为0.960g/cm3，熔融指数为8g/10min（190℃，2.16kg），由UltraPolymers Deutschland GmbH（Augsburg，Germany）提供。

添加剂

马来酸酐改性的高密度聚乙烯（MA-HDPE），品牌为Bondyram 5108（Polyram Ram-On Industries L.P.，Ram-On,Israel），作为复合准备的偶联剂。其密度为0.950g/cm3，熔融指数为8g/10min（190℃；2.16kg），由Velox GmbH（Hamburg，Germany）提供。

方法

纤维表征

运用一个纤维分析系统来表征纤维，该系统现如今由作者所在的机构所维护，并得到Congnitive System Laboratory（LOGS）（Hamburg University，Hamburg，Germany）和Fagus-GreCon Greten GmbH & Co. KG（GreCon）（Alfeld，Germany）的贡献。该测量系统可以归类为干燥图像分析系统：在空气传播态进行纤维的分离，一旦纤维进入玻璃平板中就立马得到图像。结果根据图像记录，每条被捕捉到的纤维其长度由纤维追踪软件显示出来。关于这个自动测试系统的更多技术细节已经由Benthien et al.所出版。

每次用大约0.5g纤维进行表征，重复三次。每一条被检测并且已经测量过长度的纤维由特殊的分析工具分为655个长度等级。这个工具最后输出各个纤维等级中纤维的数量和纤维长度平方的平均值（l2）。基于这些数据，作为纤维表征，计算并绘制出双倍长-重相关频率的折线图。计算出的双倍长-重纤维长度（LW）与Robertson et al.对每种类型的纤维（TMP A,TMP B,TMP C）所计算出来的一致（）。此外，由于对纤维品质控制缺少合适的测量系统，纤维长度和颜色只能通过只能像工业生产木基板（例如中密度纤维板）一样通过触觉和视觉进行估计。

偶联和注射成型

对于所有生产的WPC样品，生材的复合保持连续：50wt%的木纤维，47%的聚合物（HDPE）和3wt%的添加剂（MA-HDPE）。为了得到不同的WPCs，改变木纤维的种类。准备好的WPCs根据设计的木纤维含量进行记录：WPC A（TMP A），WPC B（TMP B），WPC C（TMP C），WPC GWP（GWP）。除了以上的四种WPC类型，还有纯HDPE样品作为参照。

在一个温度为160℃转速为50r/min品牌为Haak Rheomix OS（Thermo Electron Corporation（Thermo Fischer Scientific），Karlsruhe，Germany）的实验室密炼机中，将木纤维、高聚物和添加剂进行偶联。在注册转矩显示聚合物与添加剂熔融到一个稳定状态时，再将木纤维加入。再木纤维加入十五分钟后，再将混合物从密炼机中移出去并冷却到室温，手动将其破碎为直径大约1cm适合进行注射成型的碎片。

所有的样品通过一个品牌为Haake MiniJet II（Thermo Electron Corporation（Thermo Fischer Scientific），Karlsruhe，Germany）的注射机进行注塑成型。不同的WPC混合物（TPC：200℃，TM：100℃，P1：60MPa，P2：30MPa）与纯HDPE（TPC：160℃，TM：90℃，P1：50MPa，P2：30MPa）其注塑条件、料筒预热温度（TPC）、模具温度（TM）、第一压力（P1，持续15分钟）和第二压力（P2，持续15分钟）都各不相同。

样品边缘存在的毛刺用磨砂纸（grid P180）小心地除去。样品的表层不再进行其他操作。

样品性能的决定因素

样品放置7天再在20℃和60%的相对湿度下进行测量。哑铃状的试样（75×10×2mm3）利用DIN EN IOS 527-2（2012）标准进行抗张强度的测试。杆状试样（80×10×5mm3）用作其他的测试。

机械性能：

根据DIN EN ISO 178(2011)标准使用64mm的支座跨距和2mm/min的测试速度，测试每个配方10条试样的弯曲强度和弯曲模量。

根据DIN EN ISO 527-2(2012)标准使用25mm的测量长度和1mm/min的测试速度，测试每个配方10条试样（类型：1BA）的抗张强度和拉伸模量。

根据DIN EN ISO 179-1(2010)标准使用缺口冲击方向和4J摆锤，测试每个配方10条无凹槽试样的弯曲强度和弯曲模量。

物理性能:

根据DIN EN ISO 323(1993)标准测试每种WPC30条试样和20条纯HDPE试样的密度。

根据E DIN EN 15534-1（2012）标准，将每个配方5条样本浸没在沸水中5个小时，来测其吸水厚度膨胀率。此外，在同样的测试条件下，在沸水中中浸没1个小时，将每个配方5条样品进行测试，测其吸水厚度膨胀率。

统计分析

为了估计HDPE和WPC A、WPC B、WPC C之间的均值的不同，使用SAS JMP分析工具，来进行单因素变量分析（ANOVA）和Tukey HSD测试。如果P值超过α=0.05的水平，就接受无效假设。

结果和讨论

纤维表征

触觉和视觉质量估计的结果根据纤维分离情况与预期的相符合：从高温和较长时间沸腾获得的纤维，表征为“短和暗”（TMP A）。而从低温和较短时间沸腾获得的纤维，则表征为“长和亮”（TMP C）。TMP B的纤维长度和颜色表征为“中等”，处在TMP A和TMP C之间。GWP则比TMP A好，比TMP C亮。纤维在触觉和视觉上长度估计的结果如图1所示。

纤维表征的结果如图2所示。所有的TMPs纤维尺寸分布都很小。然而，其不同之处可以区别出来三种类型的TMP。首先注意到TMPs的双倍长重相对频率，在TMP A中可以发现长度在0.5和3mm之间的纤维有最高的频率。在TMP C中可以找到短纤维的频率最低。通过寻找长度超过3mm的纤维来揭示TMPs的顺序。在这个例子中，TMP C有最高的频率，其后是TMP B和TMP A，在长度超过3mm的纤维的例子中，纤维的频率随着沸腾温度和沸腾时间的增加而升高。TMPs的双倍长重纤维长度分别为2.6mm(TMP A)、2.9mm(TMP B)和3.3mm(TMP C)。因此，这显示了纤维长度随着沸腾温度和沸腾时间的增加而增加。GWP的纤维尺寸分布与TMPs相比之下有所不同。长度1mm左右的纤维有最高的频率。并且其长纤维的频率比TMPs更低。GWP的双倍长重纤维长度为1.7mm。在3次重复中所探测到的纤维数量为710,000（TMP A），720,000（TMP B），610,000（TMP C）和110,000（GWP）。

在现有的研究中，纤维的不同似乎是由于纤维分离情况不同所引起的，即TMPs之间的沸腾时间和沸腾温度，以及TMPs与GWP之间的纤维机理的不同。

样品视觉表征

样品的视觉评估显示，所选的生产过程和所用的材料组成适合生产精确的纤维基WPCs，然而可以注意到两个明显的特征：（1）样品的颜色取决于所使用的木纤维种类；（2）样品的两端之间纤维的含量较少；特别是哑铃状样条，尾端的可见的纤维或者纤维束的数量有所上升，这与尾端的开模有关，同样也与模具低端有关（图3）。

样品性能的测定

机械性能：在表1中显示了所有的样品的机械性能。在WPC之间弯曲、拉伸和冲击性能有很大的不同。尽管WPCs之间只在木纤维的纤维分离情况有所不同，但是数据上的极大不同几乎是由于纤维分离情况所引起。普遍上的结论是，木纤维的种类和纤维分离情况能影响纤维基WPC的机械性能，这与之前的研究一致。

在包括多种类型的TMP的三种WPCs中，WPC C的机械性能总是有最高的的平均值。TMP C表征中作为拥有最长纤维长度的纤维材料，其结果与之前的研究一致，在之前的研究中发现了长纤维长度对纤维基WPC的机械性能有正面的影响。

对于所有的被测试的WPCs来说，WPC C和WPC GWP在所有的机械性能上分别拥有最高和第二高的数值（图4 a-d）。作为其假设的结果，至少在测试的机械性能的范围内，在WPC中WPC C和GWP都比其他纤维种类要更好。尽管GWP表征中其作为最短纤维长度的纤维材料，这些结果表明纤维长度的影响不能作为唯一的影响因素。

然而，除了纤维尺寸外，对纤维材料的其他性能进行表征，例如纤维分离情况。对TMP C和GWP的研究而得到最后的性能结果，分别将其置于中等沸腾条件和为沸腾条件下得到。在纤维分离中，关于对于温度的影响有两种可能的解释，将在下面给出。

众所周知，对于热改性木材（TMT）提升处理温度将会导致木材颜色变成暗和更多的木材热降解，将导致其机械性能下降。在这个研究中，样品颜色的不同意味着在复合及注射成型期间，木纤维颜色及木纤维热分离由于纤维分离期间的热处理，并没有完全地进行。因此，可以得出结论，在这个研究中不同类型纤维在纤维分离时，木材热降解越少，机械性能越好。

众所周知，对于中等密度纤维板产品（MDF），木质素处在细胞之间的薄片层中，越高的纤维分离温度软化木质素，则在纤维分离中细胞损坏越少，机械纤维分离力越小。与高纤维分离温度相反，更低的温度使得木质素不能充分软化及更大的机械纤维分离力，而且在中间薄层之间的破裂造成细胞损坏。这种破裂包含了更高组成的纤维素和半纤维素，在纤维表面更少组成的木质素。因此，可以在认为在这个研究中性能表现更好的纤维表面，TMP C和GWP有更多组成的纤维素和半纤维素和更少组成的木质素。包含纤维表面的不同会影响HDPE或者MA-HDPE的粘合性。这与Nygard et al.的假定相一致，即纤维表面覆盖的木质素越少则纤维基WPC的机械性能越好。Nygard et al.解释其假定，认为尽管木质素与高聚物的有相容性，但是这一层表面的存在，在某种程度上同样会影响到纤维表面的羟基基团与偶联剂的酸酐基团的反应。

然而，需要更多的研究去验证木质素对WPCs中的化学键的影响及纤维分离温度对其普遍的影响等假设。

作为这个研究的副效果，纤维应用对弯曲与拉伸性能的增强效果极其明显。木纤维和偶联剂的加入纯HDPE中使得WPC C的弯曲强度、弯曲弹性模量和拉伸弹性模量分别提升了159%、260%和330%（图4）。大致比较一下，在之前的研究中木纤维加入高聚物中使得弯曲强度、弯曲弹性模量及拉伸弹性模量分别提升了34-125%、84-186%和40-225%。这种很高的增强效果意味着，在这个研究中生成过程和材料的复合过程的结合适合于生产精确的WPCs，并且可以作为进一步研究的向导。

纯HDPE的简支梁冲击强度不能由标准DIN EN ISO 179-1(2010)来测出。不能测定简支梁冲击强度的理由是，使用无缺口样条不会使纯HDPE样条破裂而只是变形。然而，可以在这个测试中使用缺口样条来避免这个问题。

拉伸强度不能根据标准DIN EN ISO 527-2(2012)来测出。不能测量的理由是，样条与夹具接触部分所致。可能是由于较高的测试速度（1 mm/min）和较小的样条尺寸（类型：1BA），最重要的是纤维在哑铃状样条上不均一的分布。40条的待测WPCs样条中有将近33条与夹具接触部分失效，并且它们都是由于尾端含有大量的长纤维（或纤维束）。因此，很明显尾端含有太多的长纤维是哑铃状样条的一个弱点。可以这样认为，由于长条形取向而导致力取向使得纤维并不能起到增强作用。然而，可以通过改进注射成型过程来避免这个问题。

物理性能

所有样条已或得的物理性能数据的概览在表2中给出。WPC密度范围在1091-1104之间，WPCs之间并没有很大的不同。与纯HDPE相比，WPC的密度大约高22%。很有可能，这种密度的上升，是由于木纤维的压缩所引起（细胞壁密度大约1500kg/m3），在之前的研究已有报道。

对于厚度膨胀和吸水性，在沸水中浸没5h得到同样的结果：WPC GWP总是得到最小的均值，排在WPC C、WPC A和WPC B之后（图5a-b）。吸水性能的差异比厚度膨胀的差异更明显，则可能是由于厚度膨胀测量精度太低所致。然后，厚度膨胀及吸水性的不同解释了纤维分离情况对WPC物理性能的影响。普遍认为木纤维种类和纤维分离情况会影响纤维基WPC的物理性能，则与之前的研究一致。

Migneault et al.在之前发现纤维长度越长纤维基WPC的吸水性和体积膨胀就越高，然而与其发现相反的是，纤维长度并不适合用来解释这个研究中的结果。事实上，纤维长度只能用来解释WPC GWP的结果，因为最短的纤维使得厚度膨胀和吸水性最小，但是对于WPC B却不是这样；中等纤维长度是得最高的厚度膨胀和吸水性。在所有可能性中，不知为何出现纤维块，特别是在WPC B中，在浸没水中之后，水的高渗透性导致了很高的厚度膨胀和吸水性。

对于厚度膨胀和吸水性，在沸水中浸没1h与浸没5h有同样的趋势，然而依旧可以找到二者之间的很微小的不同之处（图5a和5b）。但是，如果需要大致估计或者比较WPC的性能，那么应尽可能比根据标准E DIN EN 15534-1(2012)的沸水测试快地去估计厚度膨胀性和吸水性。

结论

这个研究主要是为了探索纤维分离情况对纤维基WPC的机械性能和物理性能的影响。这个实验的数据解释了不同的纤维分离情况导致了WPC在弯曲、拉伸、冲击及吸水性性能的不同。总之，在纤维基WPCs中，TMP C和GWP表现最好。这意味着并不是纤维长度越长就越好，而是温和的纤维分离情况更有优势，因为其木材热降解更低并且表面木质素覆盖更少。纤维应用对WPCs的弯曲和拉伸性能起到极大的增强作用，证明了生产过程和材料复合过程的结合，并验证了纤维基WPCs的普遍应用。根据这个研究的结果，TMP和GWP生产工业在提供纤维基WPCs生产者的方面，都有优势，因为研磨工和精炼工似乎都合适。因此，可以这样认为参与进新的有前景的纤维基市场不仅仅主要取决于纸浆合适性，而且也取决于纸浆生产成本和价格。