

成型方式对不同木塑复合体系的性能影响研究

朱 娴¹, 刘 芹¹, 包玉衡¹, 雷 文^{1,2*}

(1. 南京林业大学理学院, 南京 210037; 2. 江苏省三维打印装备与制造重点实验室, 南京 210042)

摘要:以木粉为填充材料,以 PE(聚乙烯)、PP(聚丙烯)为塑料基体,分别采用混炼-模压工艺和挤出-注塑工艺制备木塑复合材料,对比研究不同复合材料的力学性能、热性能以及流变性。结果表明,混炼-模压工艺制备的 PE 基复合材料综合性能较优,而挤出-注塑工艺制备的 PP 基复合材料综合性能较优,且在 PE 塑料系列中,HDPE(高密度聚乙烯)基复合材料综合力学性能最好,LLDPE(线性低密度聚乙烯)基复合材料的冲击韧性最好,但其综合力学性能较差。

关键词:木塑复合材料; PE; PP; 加工成型方式; 力学性能; 热性能; 流变性能

引言

作为近年来兴起的一种新型的环保材料,木塑复合材料(WPC)使用废弃木材、农业废弃纤维素以及回收的废弃塑料(PE、PP、PVC 等)为主要原料,通过挤出、注塑或热挤冷压等加工手段制备而成^[1~3]。木塑复合材料产品具有原材料价廉易得,生产工艺科学高效等特点,利用废弃资源综合开发、变废为宝,是木材良好的替代品,具有良好的经济效益和社会效益。由于生产原料中废弃资源的利用高达 99% 以上,因此 WPC 的兴起对世界环境综合整治工程具有十分明显的促进作用^[4~6]。

WPC 的性能不仅仅与原料、添加剂的种类、含量等因素有关,成型加工工艺与设备也有很大影响。木塑复合材料成型工艺主要有三种:挤出成型,注射成型和模压成型^[7]。但迄今为止,有关加工工艺对不同木塑复合材料性能的影响尚无系统研究,缘于此,本文采用混炼-模压工艺和挤出-注塑工艺来制备木塑复合材料,对比分析加工工艺对不同木塑性能的影响,以供工业生产参考。

1 实验部分

1.1 主要原料

PP、PE-HD、PE-LD、LLDPE:中国石化;
木粉:60 目,实验室自制;
硬脂酸:分析纯(AR),南京化学试剂有限公司;
相容剂马来酸酐接枝聚乙烯(MAPE):中国石化。

1.2 主要仪器

挤出机:SHJ-20,南京杰恩特机电有限公司;注塑机,CWI-90BV,上海纪威机械工业有限公司;开放式炼胶机,XK,常州市东方华阳机械厂;平板硫化机,XLB-D350*350*2,上海第一橡胶机械厂;电子万能试验机,CMT4204,深圳新三思材料检测有限公司;摆锤冲击试验机,JC-25,承德精密试验机有限公司;热重分析仪,TG209F1,德国耐驰公司;转矩流变仪:RTOI-55/20,广州普同实验分析仪器有限公司。

10. 14028/j. cnki 1003-3726. 2016. 01. 010
收稿:2015-04-01;**修回:**2015-07-27;
基金项目:江苏省三维打印装备与制造重点实验室开放课题资助项目(项目编号 BM2013006);江苏省普通高校研究生科研创新计划项目基金(项目编号: KYLX15_0904);
作者简介:朱娴(1991 年—),女,硕士,主要从事生物质材料,木塑复合材料方面;
*** 通讯联系人,**E-mail: njfuleiwen@163. com.

1.3 木塑复合材料制备

(1) 混炼-模压法

木质纤维在 105℃ 下干燥至绝干, 然后按照木质纤维: 塑料基体: 相容剂: 硬脂酸质量比为 4:5:1:0.3 称取各组分并机械搅拌混合均匀。利用开放式炼胶机将混合好的物料通过热双辊的加热和剪切作用进一步塑化、混合, 混炼工艺参数为: LLDPE、LDPE 温度为 170℃, HDPE、PP 温度为 180℃, 调整辊距 1~2mm, 混炼总时间控制在 8~10min。混炼完成后, 将炼塑好的物料趁热放入模具中, 然后将模具移至平板硫化机进行模压, 热压温度: LLDPE、LDPE 为 170℃, HDPE、PP 为 180℃, 预热 30min, 再在 10MPa 压力下热压 30min, 冷却定型后取出。

(2) 挤出-注塑法

木质纤维在 105℃ 下干燥至绝干, 然后按照木质纤维: 塑料基体: 相容剂: 硬脂酸质量比为 4:5:1:0.3 称取各组分并机械搅拌混合均匀。将混合均匀的物料混合物加入到挤出机中挤出造粒, 挤出机的温度为: LLDPE 155~170℃, LDPE 155~170℃, HDPE 165~180℃, PP 170~185℃, 螺杆转速为 350r/min。再将制备好的复合材料粒料用注塑机注塑成型, 注塑机的温度为: LLDPE 155~170℃, LDPE 155~170℃, HDPE 165~180℃, PP 170~185℃, 注塑压力为 75MPa。

1.4 性能测试及表征

(1) 力学性能: 按 GB/T 1040-92 测试木塑复合材料拉伸强度, 拉伸速率为 50mm/min; 按 GB/T 1043.1-2008 测试木塑复合材料简支梁无缺口冲击强度; 按 GB/T 9341-2000 测试木塑复合材料弯曲强度, 弯曲速率为 5mm/min。以上试验均在室温下进行, 试验结果为 5 个样的平均值。

(2) 热性能: 采用德国耐驰公司的 TG209F1 型热失重分析仪测试木塑复合材料, 升温速度为 20℃/min, 温度范围为室温~610℃, 氮气(20mL/min)保护。

(3) 流变性能: 利用 RTOI-55/20 型转矩流变仪测定聚物流体的转矩流变行为, 温度设定为 140℃, 转子转速为 20r/min。在测试中保持接通气源, 待扭矩稳定一定的时间后, 停止测试。

2 结果与讨论

2.1 力学性能

图 1 为 2 种成型条件下不同塑料基木塑复合材料力学性能。由图可知, 除了冲击强度外, 混炼-模压工艺制得的 PE(LDPE/HDPE/LLDPE) 基木塑复合材料拉伸强度、断裂伸长率、弯曲强度和弯曲模量均高于挤出-注塑工艺, 这是由于混炼-模压工艺制备的 WPC 是先将木质纤维粉与塑料充分混炼后再模压成型, 混炼时能使各种木质纤维与塑料均匀混合, 有着较好的结合界面; 而在挤出-注塑过程中有着高剪切应力区, 纤维被剪碎, 粒径减小, 木质颗粒变脆, 加上 WPC 在注塑成型时受到的压力和剪切力比混炼-模压成型时的大, 木材细胞壁的破裂使得木材颗粒强度降低, 木质纤维取向也随之减弱, 进而体现在 WPC 的弯曲强度、弯曲模量、拉伸强度、断裂伸长率等的降低。另一方面, 在挤出-注塑成型过程中, 纤维粒径减小、取向减弱均有利于提高冲击性能, 所以挤出-注塑工艺的冲击强度高于混炼-模压。

和 PE 基木塑复合材料相反, 混炼-模压工艺制得的 PP 基木塑复合材料所有力学性能均低于挤出-注塑工艺, 这可能是跟塑料基体本身性质有关系。聚丙烯模塑收缩率低, 有利于注塑; 且由于 PP 熔点高, 在混炼时双辊温度达到 PP 熔点的同时使木纤维有“焦化”现象^[8], 严重影响了木纤维对复合材料的填充效果, 所以混炼-模压工艺制得的 PP 基木塑复合材料所有力学性能均低于挤出-注塑工艺。

由图 1 还可以看出, 采用不同工艺成型的 PP 基木塑复合材料, 其性能彼此间相差较大, 挤出-注塑工艺制得的复合材料, 其拉伸、弯曲及冲击强度比混炼-模压产品分别提高 46.90%、62.93% 及 412.50%。而两种工艺对 PE 基木塑复合材料力学性能虽有影响, 但并不显著, 和混炼-模压产品相比, 挤出-注塑复合材料的拉伸、弯曲和冲击强度变化值分别为, HDPE 基: -11.02%、-10.24%、4.8%, LDPE 基: -

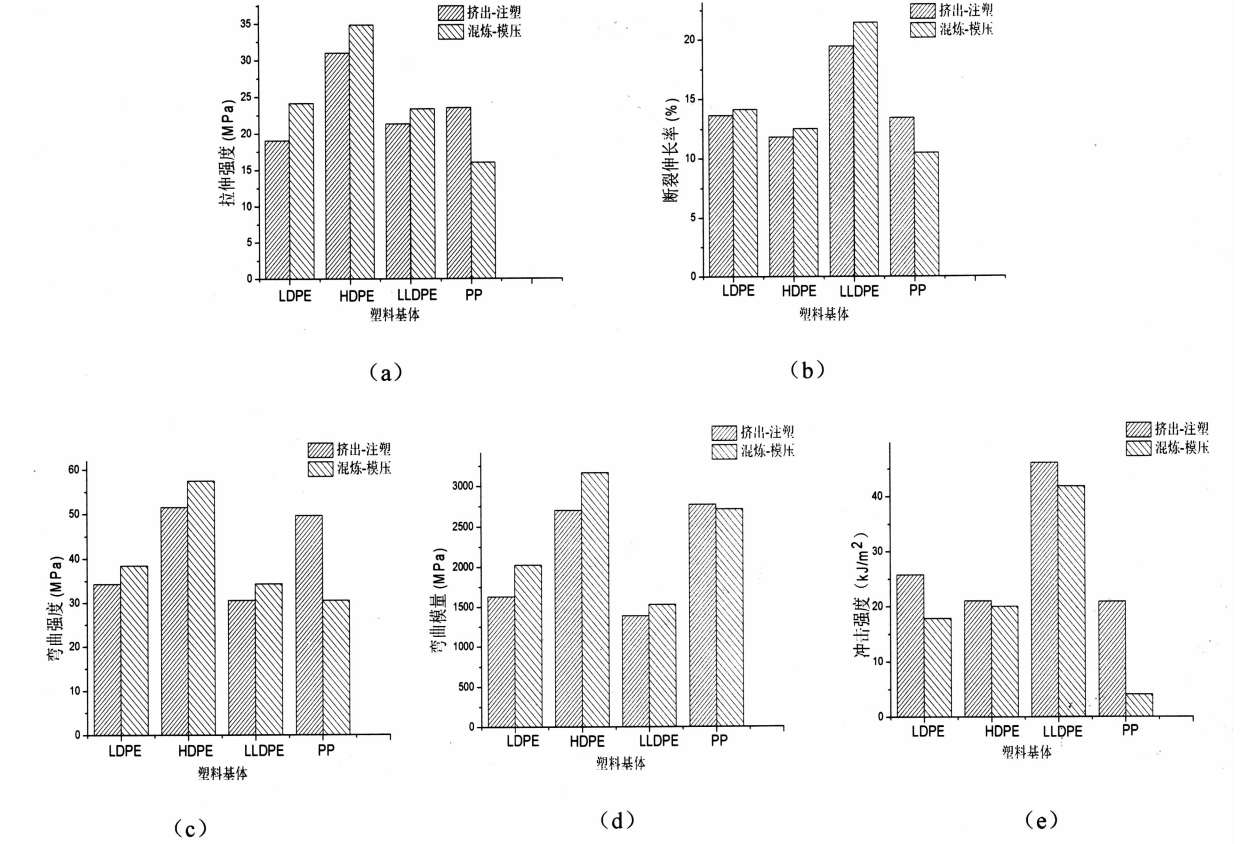


图 1 不同成型条件下不同塑料基木塑复合材料力学性能

Figure 1 The mechanical properties of different plastic-based wood plastic composites with different processing methods

21. 18%、-10. 73%、43. 91%，LLDPE 基：-8. 7%、-10. 94%、10. 25%。

综上可知,PE 基木塑复合材料对两种成型工艺都适用,但混炼-模压成型工艺更适合;而 PP 基复合材料更适合用挤出-注塑工艺制备。

2.2 热性能

图 2 是木塑复合材料挤出-注塑和混炼-模压的 TG 和 DTG 图。TG 是一种测量物质在由程序控制的温度下质量与温度关系的热分析技术,DTG 是 TG 分析技术的一个应用,是 TG 的一次微分^[9]。本次实验以材料损失 3% 的质量作为起始分解温度 T_i , T_{10} 、 T_{20} 、 T_{50} 分别代表复合材料损失 10%、20% 和 50% 质量所对应的温度。由图 2 所得到的数据列在表 1 中。

表 1 复合材料的热重分析数据

Table 1 The thermogravimetric analysis data of WPC

样品	$T_i/^\circ\text{C}$	$T_{10}/^\circ\text{C}$	$T_{20}/^\circ\text{C}$	$T_{50}/^\circ\text{C}$	DTG	
					峰 1/ $^\circ\text{C}$	峰 2/ $^\circ\text{C}$
LDPE(挤注)	230. 91	303. 91	349. 91	457. 91	357. 5	473. 5
(模压)	239. 49	310. 49	351. 49	460. 49	361. 9	473. 9
HDPE(挤注)	217. 65	296. 65	342. 65	459. 65	352. 6	474. 6
(模压)	238. 21	329. 21	417. 21	472. 21	361. 2	480. 2
LLDPE(挤注)	239. 95	308. 95	352. 95	461. 95	360	474
(模压)	267. 68	317. 68	353. 68	463. 6	361. 7	476. 7
PP(挤注)	241. 05	315. 53	361. 53	456. 53	362. 5	467. 5
(模压)	238. 53	308. 05	351. 05	451. 05	362	464

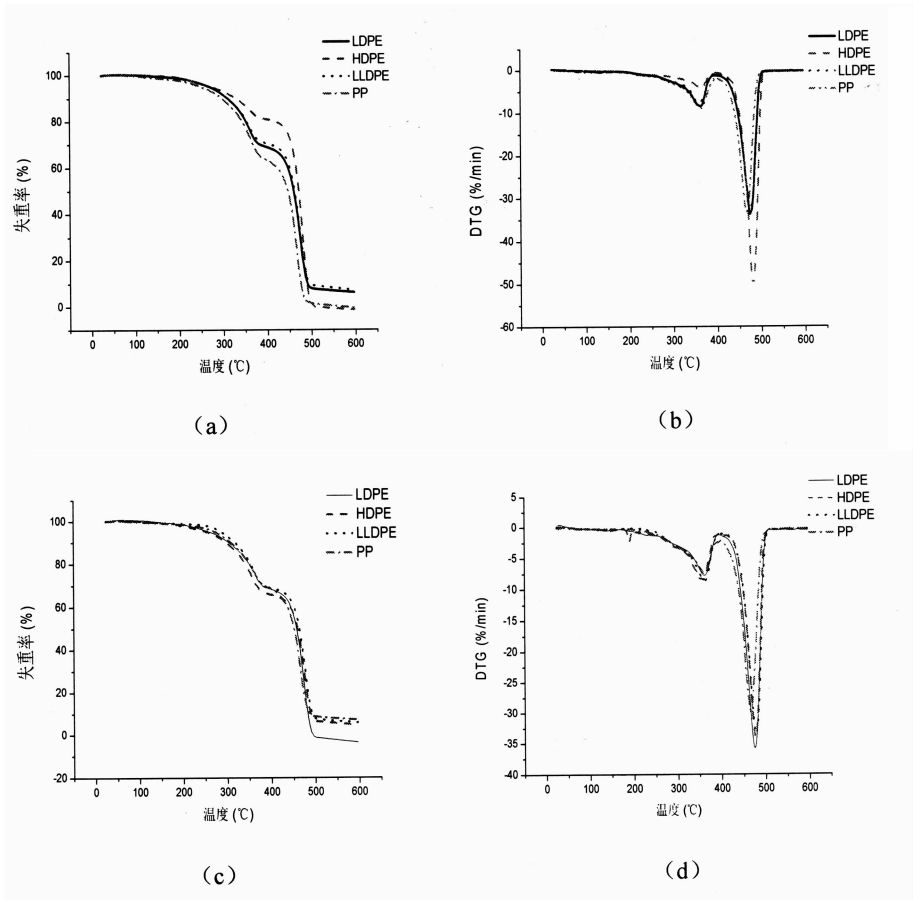


图 2 木塑复合材料的 TG 和 DTG 图

(a)不同塑料基复合材料挤出-注塑的 TG 曲线;(b)不同塑料基复合材料挤出-注塑的 DTG 曲线;
(c)不同塑料基复合材料混炼-模压的 TG 曲线;(d)不同塑料基复合材料混炼-模压的 DTG 曲线

Figure 2 The TG and DTG curves of wood plastic composites

- (a)The TG curves of different plastic-based wood plastic composites by extrusion-injection molding process;
(b)The DTG curves of different plastic-based wood plastic composites by extrusion-injection molding process;
(c)The TG curves of different plastic-based wood plastic composites by calendaring-molding process;
(d)The DTG curves of different plastic-based wood plastic composites by calendaring-molding process

从图 2 可以看出,无论是挤出-注塑工艺制备还是混炼-模压工艺制备的木塑复合材料,其热失重均为双阶失重过程。从表 1 中可以看出,混炼-模压工艺制备的 LDPE、HDPE、LLDPE 基复合材料的 T_i 分别比挤出-注塑工艺制备的高 8.6℃、20.6℃和 27.73℃,且混炼-模压工艺制备的 PE 基复合材料的 T_{10} 、 T_{20} 、 T_{50} 均高于挤出-注塑工艺,这是因为混炼-模压工艺制备的 PE 基复合材料能使木纤维与 PE 均匀混合,有着较好的结合界面,因此相容性好,热稳定性好;与此相反,用混炼-模压工艺制备的 PP 基复合材料的 T_i 比挤出-注塑工艺制备的要低 2.52℃,且其 T_{10} 、 T_{20} 、 T_{50} 均低于挤出-注塑工艺,这是因为 PP 模塑收缩率低,有利于注塑,且由于 PP 熔点高,在混炼时双辊温度达到 PP 熔点的同时使木纤维有“焦化”现象,严重影响了木纤维对复合材料的填充效果,所以相容性变差,热稳定性变差。热稳定性研究结果再次验证了上述关于力学性能的分析结果。

2.3 流变性分析

转矩流变仪是一种模拟真实生产过程的相对流变仪,通过测量合成树脂产品在塑化过程中由剪切作用引起的阻力(即与粘度相关的扭矩(转矩))来表征合成树脂产品的流动特性,可用于测量转矩与温度,

转速和时间的关系,转矩值的大小直接反映了物料的粘度和消耗的功率^[10]。若转矩大,则加工中将消耗更多电力,导致成本提高^[11]。

用挤出-注塑工艺加工制成的木塑复合材料粒料来进行转矩流变分析。由图 3 和表 2 可看出,在挤出-注塑工艺以及配方相同的情况下,PP 基复合材料的最大扭矩最大,其次是 HDPE、LLDPE,LDPE 最小;PE 基复合材料的平衡转矩较大,其中 HDPE 的平衡转矩最大,其次是 LLDPE、PP,LDPE 最小。这是因为 PP 的结晶度高,结构规整^[12],一开始熔融过程中转子对其剪切阻力大,所以最大扭矩最大,但在挤出-注塑工艺下 PP 与木粉能够很好地相容,故 PP 基复合材料相容性好,经过一段时间转子对其剪切力减小,故平衡转矩较小;HDPE 的支链化程度最小,结晶度达 80%~90%,分子能紧密地堆砌,再加上挤出-注塑工艺制备的 HDPE 基复合材料相容性不如混炼-模压,木粉颗粒絮凝成团产生应力集中,导致剪切阻力较大,使体系熔融后的粘度上升^[13],故最大扭矩和平衡转矩较大;LLDPE 分子链中存在短侧基内的线型分子链,结晶度低,LDPE 分子链上有长短支链,结晶度较低,在加热混合时容易分散,剪切阻力相对变小,其体系熔融后的粘度相对小一些,故其最大扭矩和平衡转矩较小。在实际生产过程中,峰值扭矩不宜太大,否则会影响加工,笔者在实验过程中也有所体会,这也是木塑复合材料中塑料基体更多是 PE 系列的塑料的缘故。

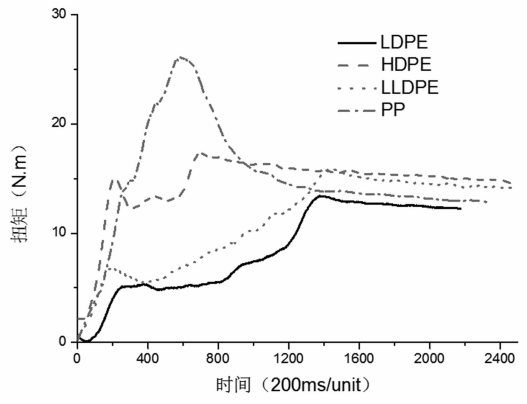


图 3 不同塑料基木塑复合材料的转矩流变曲线

Figure 3 Torque rheological curve of different plastic-based WPC

表 2 不同塑料基木塑复合材料的转矩流变数据

Table 2 Torque rheological data of different plastic-based WPC

样品	平衡转矩/(N·m)	最大扭矩/(N·m)
HDPE	14.94	17.31
LDPE	12.36	13.36
LLDPE	14.22	15.88
PP	12.95	26.17

3 结论

(1)挤出-注塑 PP 木塑复合材料力学性能和热稳定性好于混炼-模压复合材料,混炼模压 PE 木塑复合材料的力学性能和热稳定性总体上略好于挤出-注塑复合材料,故 PP 基复合材料更适用挤出-注塑成型,PE 基复合材料的制备可以在挤出-注塑和混炼-模压成型工艺中根据情况作出选择;

(2)使用混炼-模压工艺制备的 PE 基复合材料,HDPE 基复合材料综合力学性能最好,LLDPE 基复合材料的冲击韧性最好,但其综合力学性能较差。

参考文献：

[1] Gu R, Kokta B V, Michalkova D, et al. J Reinf Plast Compos, 2010, 29:3566~3586.

[2] 刘涛, 何慧, 洪浩群, 等. 绝缘材料, 2008, 41(2): 38~41.

[3] 何春霞, 侯人鸾, 薛娇等. 农业工程学报, 2012, (15):145~150.

[4] 李芳. 木粉预处理对木塑复合材料性能的影响. 北京:北京林业大学硕士学位论文, 2010.

[5] 《中国塑料》杂志社. 中国塑料, 2009, (10):97~100.

[6] 高华. 木粉/马来酸酐接枝聚烯烃共混物复合材料. 哈尔滨:东北林业大学博士学位论文, 2011.

[7] 王爱梅. PVC 基木塑复合材料的制备及其性能研究. 天津:河北工业大学硕士学位论文, 2013.

[8] 姜洪丽, 林晓辉, 张昌军等. 塑料, 2011, 40(2):41~42.

[9] Li P, Wang Q, Xu Q, Yu W, Yue Y, et al. Asia-Pacific J Chem Eng, 2012: S209~S215.

[10] 尤成宏, 王晓敏, 张昕等. 当代化工, 2013, (6):775~778.

[11] 杨万泰. 聚合物材料表征与测试. 北京:中国轻工业出版社, 2011, 1~244.

[12] 张玉龙, 孙敏等. 塑料品种与性能手册. 第二版. 北京:化学工业出版社, 2012, 1~549.

[13] 徐冬梅, 张琳, 刘太闯等. 工程塑料应用, 2013, (12):87~90.

Comparatively Studies on Characteristics of Different Plastic-based Wood Plastic Composites with Different Processing Methods

ZHU Xian¹, LIU Qin¹, BAO Yu-heng¹, LEI Wen^{1,2*}

(1. College of Science, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China;

2. Jiangsu Key Laboratory of 3D Printing Equipment and Manufacturing, Nanjing 210042, China)

Abstract: Using wood powder as filler and polyethylene(PE) and polyprolene(PP) as matrix, wood plastic composites (WPC) were prepared by calendaring-molding process and extrusion-injection molding process respectively. The properties of the composites were comparatively studied by mechanical property, thermal property and rheological property. The results indicated that the calendaring-molding process was more suitable for the production of PE-based WPC, while the extrusion-injection molding process for that of PP-based WPC. And the PE-HD composites had the best comprehensive mechanical properties, the PE-LD composites had the best impact toughness, but the worst comprehensive mechanical properties.

Key words: Wood plastic composite; PE; PP; Processing method; mechanical property; thermal property; rheological property