

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2020.11.06

尼龙 1212 对木粉填充聚丙烯复合材料性能的影响

伍昌维¹, 肖永超¹, 王鹏¹, 胡智²

(1. 贵州省产品质量检验检测院, 贵阳 550014; 2. 贵州省材料产业技术研究院, 贵阳 550014)

摘要: 通过熔融共混法制备尼龙 1212 / 聚丙烯 (PP) / 木粉复合材料, 并且采用差示扫描量热、动态热机械分析、扫描电子显微镜 (SEM) 和力学性能测试等方法研究了尼龙 1212 对 PP / 木粉复合材料的微观形貌、结晶性能、力学强度和流变行为的影响。结果表明: 少量的尼龙 1212 可以提高复合材料的拉伸强度, 此外尼龙 1212 改善了材料的冲击强度和韧性。SEM 显示木粉促使材料断面粗糙是韧性提高的原因。木粉的异相成核能力使材料结晶度提高, 尼龙 1212 随着组分的增加结晶度表现为先增加后降低。流变性能测试表明, 尼龙 1212 / PP / 木粉复合材料的黏度呈现典型的切力变稀特性, 黏度随着尼龙 1212 含量增加而增大。储能模量与损耗模量基本保持稳定。

关键词: 尼龙 1212; 木粉; 聚丙烯; 力学性能; 结晶性能; 流变性能

中图分类号: TQ325.1+4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2020)11-0029-04

Effect of Nylon 1212 on Properties of Wood Powder Filled Polypropylene Composites

Wu Changwei¹, Xiao Yongchao¹, Wang Peng¹, Hu Zhi²

(1. Guizhou Product Quality Inspection and Testing Institute, Guiyang 550014, China;

2. Guizhou Institute of Industrial Technology, Guiyang 550014, China)

Abstract : The effects of nylon 1212 on the morphology, crystallinity, mechanical strength and rheological behavior of wood flour / polypropylene composites were studied by differential scanning calorimetry, dynamic thermomechanical analysis, scanning electron microscope (SEM) and mechanical properties test. The results show that a small amount of nylon 1212 can improve the tensile strength of the composite, in addition, nylon 1212 can improve the impact strength and toughness of the composite. SEM shows that the rough section of wood flour is the reason for the improvement of toughness. The crystallinity of nylon 1212 increase first and then decrease with the increase of wood flour. The rheological property test show that the viscosity of nylon 1212 wood flour / polypropylene composite show typical shear thinning characteristics, and the viscosity increased with the increase of nylon 1212 content. The storage modulus and loss modulus are basically stable.

Keywords : nylon 1212 ; wood powder ; polypropylene ; mechanical property ; crystalline property ; rheological property

木塑复合材料 (WPC) 是用木纤维、木粉或植物纤维填充, 增强的改性热塑性材料, 经挤出或压制成型为型材、板材或其他制品, 具有质量轻, 成本低, 对设备磨损小等优点^[1]。木材较低的使用率产生大量的固体废弃物 (废木屑), 我国每年的费木屑就有 200 万 t。目前, 国内对 WPC 的研究主要集中在如何通过提高木质填料与树脂的相容性而提高产品性能方面^[2-3]。树脂基体多为聚乙烯^[4-5]。由于木屑 / 聚丙烯 (PP) 体系是不相容体系, 改善其相容性非常重要, 其中最有效的途径是利用聚合物中存在的端

羧基、端羟基、端胺基等反应性的官能团, 使之发生交换或缩聚反应, 在聚合物界面形成共聚物起到增容剂的作用, 降低两相界面的表面张力, 提高相间粘结力, 使性能得到提高。

尼龙具有较高拉伸强度和冲击强度, 极为优越的耐腐蚀性和耐磨性, 广泛用于汽车、机械、电子等行业, 但干态和低温冲击强度低, 吸水性大, 吸水后尺寸不稳定, 使其应用受到限制^[6-8]。与尼龙 66、尼龙 610、尼龙 1010 相比, 尼龙 1212 具有相对密度小、熔点低、力学强度高、尺寸稳定性好、吸水率低等优

通信作者: 胡智, 高级工程师, 主要从事聚合物基复合材料结构与性能研究 E-mail: 18947484@qq.com

收稿日期: 2020-09-03

引用格式: 伍昌维, 肖永超, 王鹏, 等. 尼龙 1212 对木粉填充聚丙烯复合材料性能的影响 [J]. 工程塑料应用, 2020, 48(11):29-32, 46.

Wu Changwei, Xiao Yongchao, Wang Peng, et al. Study on smoke suppression of intercalated hydrotalcite [J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(11):29-32, 46.

异的性能,引起人们广泛关注^[9-15]。将尼龙 1212 与 PP/木粉复合材料共混,尼龙 1212 可同时起到增强和增韧作用。国外得到广泛应用的 PP 基 WPC 在国内学者的研究还很少,而且压制成型方法效率低、工业化前景较差。因此,笔者采用挤出成型方法制备了尼龙 1212/PP/木粉复合材料,并研究了尼龙 1212 对木粉填充 PP 材料力学性能及结晶行为的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PP/木粉母粒:安徽华林新能源开发有限公司;

尼龙 1212:E45C,深圳市久烁塑胶科技有限公司。

1.2 主要设备及仪器

微型锥形双螺杆挤出机:STZS-10A 型,武汉瑞实验仪器有限公司;

微型注塑机:SZS-20 型,武汉瑞实验仪器有限公司;

电子万能试验机:WDW-10C 型,上海华龙测试仪器有限公司;

悬臂梁冲击试验机:ZBC-4B 型,深圳市新三思计量技术有限公司;

差示扫描量热(DSC)仪:Q10 型,美国 TA 公司;

旋转流变仪:HAAKE MARS 型,美国赛默飞公司;

扫描电子显微镜(SEM):KYKY-2800B 型,中国北京中科仪器有限公司。

1.3 试样制备

将 PP/木粉母粒与尼龙 1212 置于 80℃干燥 12 h,使用微型锥形双螺杆挤出机和切粒机挤出造粒,微型挤出机三段温度分别为 180,185,190℃。注塑机料筒温度 190℃,模具温度 40℃。哑铃试样尺寸:147 mm×(10±0.2) mm×(4±0.4) mm,棒状试样尺寸:79 mm×(10±0.2) mm×(4±0.4) mm。试样中木粉含量为 10%,尼龙 1212 含量分别为 0%,5%,7.5%,10%,12.5%,15%,分别标记为 1[#],2[#],3[#],4[#],5[#],6[#],纯 PP 样品标记为 0[#] 试样。

1.4 性能测试

拉伸性能:按照 ASTM D638-2014 测试,拉伸速度 50 mm/min。

弯曲性能:按照 ASTM D790-2017 测试,弯曲

速率为 2 mm/min。

冲击性能:按 GB/T 1039-1992 测试。

结晶性能:采用 DSC 仪测试,试样在 200℃下稳定 3 min,以 5℃/min 下降至 30℃,再以 5℃/min 从 30℃上升至 200℃,氮气流量保持在 60 mL/min。

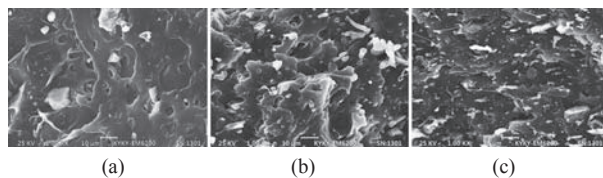
流变性能:复合材料的流变行为测试在旋转流变仪上进行,测试温度为 180℃,频率变化范围为 0.1~100 Hz,应变为 1.0%。

形貌表征:样品喷金后使用 SEM 在 25 kV 的电压下观察样品冲击断面。

2 结果与讨论

2.1 尼龙 1212 含量对 PP/木粉复合材料微观形貌的影响

由图 1a 得到木粉在 PP 基体分散较均匀,木粉粒径在 5 μm 左右。由于木粉粒径小,比表面积大,可提高木粉的比表面能,与 PP 共混过程中木粉易发生团聚现象,产生应力集中破坏复合材料的力学性能,失去了增强作用。此外,复合材料断面平整,材料的韧性较差。从图 1b、图 1c 中发现,加入尼龙 1212 后材料的断裂微观形貌发生变化。尼龙 1212 与 PP 呈现出两相结构,尼龙 1212 为分散相分布在 PP 连续相中,且分布不均匀;尼龙 1212 在断裂面上被拔出来而形成清楚的空穴,出现明显空隙,表明尼龙 1212 与 PP 结合力很差。其次,尼龙 1212 在冲击过程中发生拉丝现象,表明复合材料在受力中尼龙 1212 吸收了更多的能量,对 PP/木粉复合材料的脆性有明显改善;断面的形貌变得粗糙模糊也说明了尼龙 1212 有助于提高复合材料的冲击强度。



试样编号:a—1[#];b—2[#];c—3[#]

图1 尼龙 1212/PP/木粉复合材料冲击断面微观形貌

2.2 尼龙 1212 含量对 PP/木粉复合材料结晶性能的影响

结晶度计算公式^[1]: $X_c = (\Delta H_m / \varepsilon \Delta H_0) \times 100\%$ 。 X_c 是相对结晶度, ε 是复合材料中 PP 的质量分数, ΔH_m 是 DSC 测试曲线中的熔融焓, ΔH_0 是 PP 的标准熔融焓,数值为 209 J/g。图 2 和表 1 是复合材料的 DSC 曲线及数据。由图 2 和表 1 发现,

在 PP 里加入木粉复结晶温度向高温偏移,提高了 7℃,结晶度上升。主要原因是木粉填料的加入会使 PP 产生异相成核效应,非均相成核作用能够提高成核速度且可在较高温度下成核,提高结晶度。随着尼龙 1212 的加入,复合材料的结晶度先升高后降低。这个现象是因为少量的尼龙 1212 分子链存在与 PP 分子链之间,增大 PP 分子链的距离,降低 PP 分子链的相互作用力,促进 PP 分子链的运动更易排列堆砌结晶;但是当尼龙 1212 的含量过高时,体系的熔融黏度增大,尼龙 1212 分子链会相互缠结在一起,阻碍 PP 分子链的运动,结晶速率下降,导致结晶度降低。尼龙 1212 提高了复合材料的熔点,大约在 2℃。

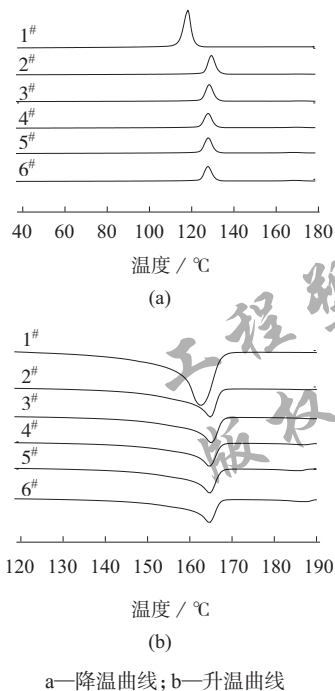


图 2 尼龙 1212 /PP /木粉复合材料 DSC 曲线

表 1 尼龙 1212 /PP /木粉复合材料的 DSC 数据

材料	$T_c / ^\circ\text{C}$	$T_m / ^\circ\text{C}$	$\Delta H_c / (\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$	$\Delta H_m / (\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$	$X_c / \%$
0 [#]	120.52	163.30	99.0	90.73	43.4
1 [#]	122.58	162.21	86.27	87.51	46.5
2 [#]	131.05	165.59	96.63	88.96	50.1
3 [#]	130.61	165.71	90.61	79.55	46.1
4 [#]	130.08	165.38	87.88	71.94	43.0
5 [#]	130.10	165.39	82.57	69.63	42.9
6 [#]	130.00	165.26	75.94	66.06	42.1

2.3 尼龙 1212 含量对 PP / 木粉复合材料力学性能的影响

图 3 是尼龙 1212 /PP / 木粉复合材料的拉伸强度和冲击强度。图 3a 表明, PP / 木粉复合材料拉伸强度低,原因主要是木粉与 PP 相容性差,混合

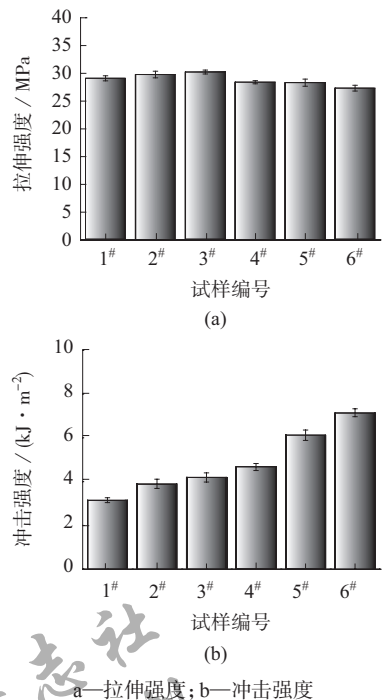
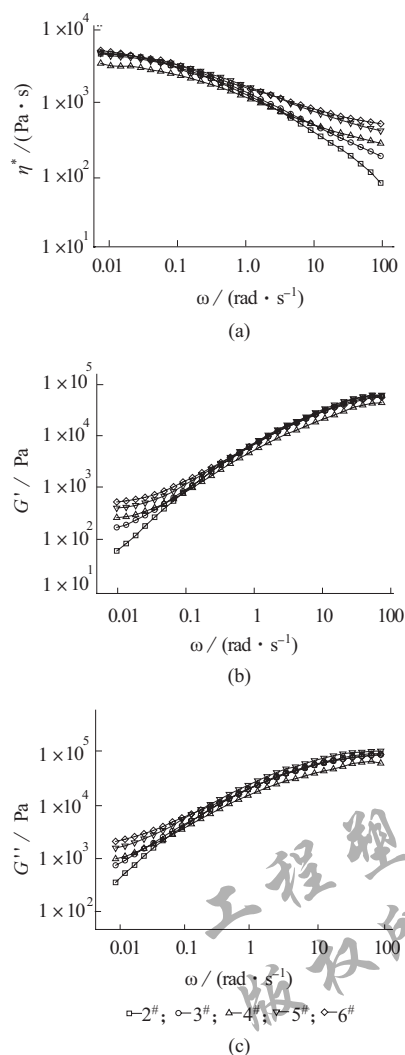


图 3 尼龙 1212 /PP /木粉复合材料力学性能

会降低 PP 与木粉之间的界面粘合效果;其次木粉密度较小,在体系中所占体积比增大, PP 相对含量减小,承力部分减少,材料的拉伸强度降低;此外木粉会产生团聚现象,引起应力集中,使材料产生缺陷的几率增大。加入尼龙 1212 复合材料的拉伸强度先升高后减低,由于尼龙 1212 属于强韧性材料,少量加入会改善材料的相容性、提高相界面结合,有助于提高材料的强度。但是当尼龙 1212 含量超过 10%,复合材料的拉伸强度有一定的下降趋势。图 3b 显示在 PP 中加入木粉,材料的冲击强度下降,因为木粉的加入会使团聚现象加剧,材料容易受到破坏,使复合材料的韧性下降;木粉受到冲击时不易变形,不能终止裂纹或产生银纹吸收冲击能,因此材料表现出脆性。尼龙 1212 的分子链柔顺性好,冲击受力后能够发生构象转变吸收冲击能量,提高材料的冲击强度,随着尼龙 1212 含量的提高, PP / 木粉复合材料的韧性逐渐提高,提升 2 倍。

2.4 尼龙 1212 含量对 PP / 木粉复合材料流变行为的影响

图 4 是尼龙 1212 对木粉填充 PP 复合材料黏度、储能模量 G' 、损耗模量 G'' 的影响。图 4a 中随着剪切频率 ω 的增加,分子链的解缠结和取向作用增加,复数粘度 η^* 都表现出下降趋势,显示出典型的切力变稀特性。尼龙 1212 分子链开始时含量低,存在



a—黏度; b—储能模量 (G'); c—损耗模量 (G'')

图4 尼龙1212 / PP / 木粉复合材料流变性能

于PP分子链之间,降低分子链的相互作用力,运动能力增强,复合材料的黏度减小,当尼龙1212含量增加,分子链开始缠结在一起,阻碍了剪切下分子链的相互运动,复合材料的黏度逐渐增大,高频区域($\omega > 1 \text{ rad/s}$)显现突出。

由图4b、图4c可知,储能模量 G' 与损耗模量 G'' 随频率 ω 增加呈现出上升趋势,并且在较低的 ω 下表现明显。到达高频区当 $\omega > 1 \text{ rad/s}$ 时,呈现出典型的牛顿平台,体系分子链的松弛时间小于实验时间,表现为黏性行为占优;在低频区($\omega < 1 \text{ rad/s}$)聚合物分子链的松弛逐渐跟不上剪切力的变化,分子链的运动能力逐渐增强,较小的 ω 增幅使PP分子链的松弛跟上剪切力的变化,体系刚性增加显著, G' 上升。强韧性的尼龙1212分子链对体系的储能模量和损耗模量影响较低,基本保持不变。

3 结论

(1) SEM显示木粉在PP中易发生团聚现象,断面平整,脆性增强;加入尼龙1212材料的断面发生变化,粗糙模糊,表明韧性提高。

(2) DSC表明木粉促进异相成核能力使结晶度提高,尼龙1212随着组分的增加结晶度表现为先增加后降低。

(3) 力学强度显示木粉使材料产生缺陷,强度较低,少量的尼龙1212可以提高复合材料的拉伸强度;此外尼龙1212改善了材料的冲击强度,韧性提高。

(4) 尼龙1212 / 木粉 / PP复合材料的黏度呈现典型的切力变稀特性,黏度随着尼龙1212含量增加而增大。储能模量与损耗模量基本保持稳定。

参考文献

- [1] Adrián J Nuñez, Sturm P C, José M Kenny, et al. Mechanical characterization of polypropylene-wood flour composite[J]. J Appl Polym Sci, 2003, 88: 1420-1428.
- [2] 李东方, 李黎, 李建章. 木塑复合材料概述[J]. 林业机械与木工设备, 2013(7): 7-16.
- [3] Li Dongfang, Li Li, Li Jianzhang. Overview of wood-plastic composite materials[J]. Forestry Machinery and Woodworking Equipment, 2013(7): 7-16.
- [4] 王清文, 易欣, 沈静. 木塑复合材料在家具制造领域的发展机遇[J]. 林业工程学报, 2016, 1(3): 1-8.
- [5] Wang Qingwen, Yi Xin, Shen Jing. Development opportunities of wood-plastic composite materials in the field of furniture manufacturing[J]. Journal of Forestry Engineering, 2016, 1(3): 1-8.
- [6] 王伟宏, 李春桃, 王清文. 木塑复合材料产业化现状及制造关键技术[J]. 现代化工, 2010(1): 6-10.
- [7] Wang Weihong, Li Chuntao, Wang Qingwen. The status quo of the industrialization of wood-plastic composite materials and key manufacturing technologies[J]. Modern Chemical Industry, 2010(1): 6-10.
- [8] 王鹏. 高填充木塑复合材料流变行为与结晶性质研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2011.
- [9] Wang Peng. Research on rheological behavior and crystalline properties of high-filled wood-plastic composites[D]. Shanghai: Shanghai Jiaotong University, 2011.
- [10] Song Yongming, Wang Qingwen. Research progress on rheological behavior of wood-plastic composites[J]. Entia Silvae Sinicae, 2012, 48(8): 143-149.
- [11] 邸明伟, 王清文. 木塑复合材料的表面处理与胶接[M]. 北京: 科学出版社, 2016.
- [12] Di Mingwei, Wang Qingwen. Surface treatment and bonding of wood-plastic composites[M]. Beijing: Science Press, 2016.

- Wang Baochun, Zheng Wei, Yuan Xiumei, et al. Study on the synthesis and properties of new epoxy foam plastic[J]. Application of Engineering Plastics, 2010, 38(4):30-32.
- [8] Stefani P M, Barchi A T, Sabugal J, et al. Characterization of epoxy foam[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2003, 90: 2992-2996.
- [9] 陈欢庆, 郑水蓉, 孙曼灵. 环氧泡沫塑料的研究与应用[J]. 粘接, 2009(2):71-75.
- Chen Huanqing, Zheng Shuirong, Sun Manling. Research and application of epoxy foam plastics[J]. Adhesion in China, 2009(2):71-75.
- [10] 解娜, 焦清介, 臧充光, 等. LDPE-Ni / 多晶铁纤维电磁屏蔽包装材料研究[J]. 包装工程, 2006, 27(1):10-12.
- Xie Na, Jiao Qingjie, Zang Chongguang, et al. Study on the properties of LDPE-nickel / crystal iron fiber electromagnetic shielding packaging materials[J]. Packaging Engineering, 2006, 27(1):10-12.
- [11] 周馨我. 功能材料[M]. 北京: 北京理工大学出版社, 2002:234-267.
- Zhou Xinwo. Journal of functional materials[M]. Beijing: Beijing Institute of Technology Press, 2002:234-267.
- [12] 黄远, 李家俊, 马铁军, 等. 利用碳纤维毡制备结构吸波材料的研究[J]. 复合材料学报, 2000, 17(1):28-31.
- Huang Yuan, Li Jiajun, Ma Tiejun, et al. Study on the structural microwave absorbing material made with carbon-felt[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2000, 17(1):28-31.
- [13] 赵乃勤, 曹婷, 师春生, 等. 碳纤维(碳毡)/树脂复合材料的研究[J]. 复合材料学报, 2003, 20(5):63-67.
- Zhao Naiqin, Cao Ting, Shi Chunsheng, et al. Microwave absorbing properties of carbon fiber(carbon fiber felt) / epoxy composites[J]. Acta Material Composite Sinica, 2003, 20(5):63-67.
- [14] 阮颖铮. 雷达截面与隐身技术[M]. 北京: 国防工业出版社, 1998.
- Ruan Yingzheng. Radar cross section and stealth technology[M]. Beijing: National Defence Industry Press, 1998.
- [15] 周永江, 程海峰, 曹义, 等. 单层雷达吸波材料研究[J]. 材料工程, 2006(4):8-11.
- Zhou Yongjiang, Cheng Haifeng, Cao Yi, et al. Study of single layer radar wave absorbing materials[J]. Journal of Materials Engineering, 2006(4):8-11.
- [16] 马科峰, 张广成, 刘良威, 等. 夹层结构复合材料的吸波隐身技术研究进展[J]. 材料开发与应用, 2010, 25(6):53-57.
- Ma Kefeng, Zhang Guangcheng, Liu Liangwei, et al. Research progress of technology for sandwich structural absorbing stealthy composite materials[J]. Development and Application of Materials, 2010, 25(6):53-57.

.....

(上接第32页)

- [8] 张海敏. 基于木塑复合材料的现代家居造型设计与工艺分析[J]. 塑料工业, 2017, 45(12):98-101.
- Zhang Haimin. Modern home furnishing design and process analysis based on wood-plastic composite materials[J]. Plastic Industry, 2017, 45(12):98-101.
- [9] Xiong Zhu, Li Chao, Ma Songqi, et al. The properties of poly(lactic acid) / starch blends with a functionalized plant oil: tung oil anhydride[J]. Carbohydrate Polymers, 2013, 95(1):77-84.
- [10] Jones N A, Atkins E D T, Hill M J J. Polym. Sci., Part B (Polym. Phys), 2000, 38: 1209-1221.
- [11] Jones N A, Atkins E D T, Hill M J. Macromolecules, 2000, 33: 2642-2650.
- [12] Zhang Yang, Xue Ping, Ding Yun, et al. Improvement of mechanical properties of wood-plastic composite floors based on the optimum structural design[J]. Acta Mechanica Solida Sinica, 2016, 29(4):444-454.
- [13] Ray S S, Bousmina M. Effect of organic modification on the compatibilization efficiency of clay in an immiscible polymer blend[J]. Macromol Rapid Commun, 2005, 26: 1639-1646.
- [14] 于杰, 严伟, 秦舒浩, 等. SMA、OMMT 对 PA6 / ABS 合金聚集态结构及性能影响的研究[J]. 高分子学报, 2009(9):896-902.
- Yu Jie, Yan Wei, Qin Shuhao, et al. Study on the influence of SMA and OMMT on the aggregate structure and properties of PA6 / ABS alloy[J]. Acta Polymerica Sinica, 2009(9):896-902.
- [15] Sheshmani S, Ashori A, Fashapoyeh M A. Wood plastic composite using graphene nanoplatelets[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2013, 58(7):1-6.

欢迎投稿、欢迎订阅、欢迎刊登广告