

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2014.12.008

高密度聚乙烯/植物纤维复合材料性能研究^{*}

柳峰,徐冬梅,刘琼琼,李进

(徐州工业职业技术学院材料学院,江苏徐州 221140)

摘要:采用双螺杆挤出机制备了一系列的高密度聚乙烯(PE-HD)/木粉(WF)和PE-HD/秸秆粉(SF)复合材料,研究了马来酸酐接枝聚乙烯(PE-g-MAH)及丙烯酸酯接枝聚乙烯(PE-g-AE)的用量对复合材料的拉伸性能、冲击性能和熔体流动速率(MFR)的影响,并对PE-HD/WF与PE-HD/SF复合材料的性能进行了比较。结果表明,PE-g-MAH和PE-g-AE均可增韧PE-HD/WF和PE-HD/SF复合材料,PE-g-AE的增韧效果总体上优于PE-g-MAH;PE-g-MAH和PE-g-AE降低了PE-HD/WF复合材料的拉伸强度,但对PE-HD/SF复合材料有一定的增强作用;PE-g-MAH和PE-g-AE可在一定程度上提高PE-HD/WF复合材料的MFR,而PE-HD/SF复合材料的MFR总体上随PE-g-AE用量增加而增大,随PE-g-MAH用量增加而减小;在PE-g-AE作用下,除拉伸强度外,PE-HD/SF复合材料的冲击强度、断裂伸长率、MFR总体上均高于PE-HD/WF复合材料;当PE-g-AE的用量为其与PE-HD总质量的5%时,PE-HD/SF复合材料的综合性能最佳。

关键词:高密度聚乙烯;植物纤维;木粉;秸秆粉;复合材料

中图分类号: TQ321.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2014)12-0034-05

Study on Properties of High Density Polyethylene/Plant Fiber Composites

Liu Feng, Xu Dongmei, Liu Qiongqiong, Li Jin

(Department of Material and Engineering, Xuzhou College of Industrial Technology, Xuzhou 221140, China)

Abstract: A series of high density polyethylene (PE-HD) / wood flour (WF) and PE-HD / straw flour (SF) composites were prepared in two-screw extruder. The effects of contents of maleic anhydride grafted polyethylene (PE-g-MAH) and acrylic ester grafted polyethylene (PE-g-AE) on tensile properties, impact properties and melt flow rate (MFR) of the composites were investigated and the properties of the two composites were compared. The results show that both PE-g-MAH and PE-g-AE can toughen the PE-HD / WF and PE-HD / SF composites, and overall, the toughening effect of PE-g-AE is superior to that of PE-g-MAH. PE-g-MAH or PE-g-AE decreases the tensile strength of the PE-HD / WF composite but increases the tensile strength of the PE-HD / SF composite to some extent. MFR of the PE-HD / WF composites can be improved by PE-g-MAH or PE-g-AE in some degree, but MFR of the PE-HD / SF composite increases generally with the increase of PE-g-AE content and decreases with the increase of PE-g-MAH content. Except tensile strength, the impact strength, elongation at break and MFR of the PE-HD / SF composite are higher than those of the PE-HD / WF composite in general with the addition of PE-g-AE. When the PE-g-AE content is 5% of total mass of PE-g-AE and PE-HD, the comprehensive mechanical properties of the PE-HD / SF composite is best.

Keywords: high density polyethylene; plant fiber; wood flour; straw flour; composite

我国有着丰富的秸秆资源,2013年我国的秸秆总量约为8亿t,据粗略估计2014年我国秸秆总量将突破10亿t。自20世纪80年代以来,由于农村液化气、天然气的普及,导致秸秆有大量的富余,从而使秸秆集中焚烧现象越演越烈,对环境造成严重的破坏。将秸秆应用到塑料中,不仅可以缓解其焚烧时所造成的环境问题,还可以进一步开发其使用价值。

笔者将秸秆粉(SF)和木粉(WF)等植物纤维作为高密度聚乙烯(PE-HD)的增强材料,制备了

HDPE/SF及HDPE/WF复合材料,对比两者性能,以寻求用SF替代WF的可能性,从而减少对森林木材的消耗,扩大植物秸秆的应用范围。但WF和SF分子结构中具有大量极性较强的羟基基团,与PE-HD界面相容性较差。接枝聚乙烯由于能够改善植物纤维与PE-HD两者的界面相容性,被广泛用于木塑复合材料中。为此,笔者自制了马来酸酐

^{*} 江苏省教育厅高校科研成果产业化推进项目(JHZD09-58)

联系人:柳峰,讲师,主要从事高分子材料改性研究

收稿日期:2014-10-15

(MAH) 接枝聚乙烯 (PE-g-MAH) 和丙烯酸酯 (AE) 接枝聚乙烯 (PE-g-AE) 两种接枝聚乙烯, 比较其对 PE-HD/WF 及 PE-HD/SF 两种复合材料性能影响, 以确定适用于 PE-HD/植物纤维复合材料的接枝聚乙烯及其最佳用量^[1-5]。

1 实验部分

1.1 原料

回收 PE-HD: 熔体流动速率 (MFR) 1.3 g/10 min, 拉伸强度 19 MPa, 徐州聚力高分子材料科技有限公司;

WF: 粒径约为 187.5 μm , 邳州板材厂;

SF: 粒径约为 187.5 μm , 自制;

MAH, AE: 分析纯, 磐石化学有限公司;

低密度聚乙烯 (PE-LD): 1C7A, 中国石油化工有限公司北京燕山分公司;

硅烷偶联剂 KH550: 分析纯, 江苏晨光偶联剂有限公司;

过氧化二异丙苯 (DCP)、液体石蜡: 工业级, 市售。

1.2 设备及仪器

高速混合机: SHR-50 型, 张家港市亿利机械有限公司;

同向双螺杆挤出造粒机组: CTE35 型, 螺杆直径比为 44, 科倍隆 (科亚) 橡塑机械有限公司;

注塑机: 130F2V 型, 华东机械有限公司;

真空干燥箱: DZF-6210 型, 上海贺德实验设备有限公司;

MFR 仪: MTM1000 型, 深圳三四纵横科技有限公司;

电子冲击试验机: GT-7045-MDL 型, 高铁科技股份有限公司;

拉力试验机: AI-7000LA 型, 高铁科技股份有限公司。

1.3 试样制备

PE-g-MAH 及 PE-g-AE 制备: 将接枝单体 MAH 或 AE 在试剂中溶解并分散均匀, 然后按配比加入 PE-LD, DCP 等组分并搅拌均匀。将混合物放入 80℃ 真空干燥箱中干燥 6 h, 将溶剂挥发抽尽。在同向双螺杆挤出机中反应挤出, 挤出时从料斗到机头的各段温度设为 155/160/170/175/180/185/190/195℃, 螺杆转速设置为 100 r/min, 挤出造粒后将颗粒在 80℃ 真空干燥箱中干燥 4 h 备用。

称取一定量的回收 PE-HD, PE-g-MAH 或 PE-g-AE, WF 或 SF, KH550, 液体石蜡并混合均匀, 其中回收 PE-HD 与 PE-g-MAH 或 PE-g-AE 的总用量设为 100 份, 则 WF 或 SF 的用量为 40 份, KH550 和液体石蜡的用量分别为 0.5 份和 2 份, 同时将 PE-g-MAH 或 PE-g-AE 占其与回收 PE-HD 总质量的分量用接枝聚乙烯用量 (PE-g-MAH 或 PE-g-AE 用量) 表示, 分别取 5%, 10%, 15% 和 20%。将混合物在同向双螺杆挤出机中挤出造粒, 挤出时从料斗到机头的各段温度设为 145/150/155/160/170/175/180/180℃, 螺杆转速为 50 r/min; 造粒后将颗粒在 80℃ 真空干燥箱中干燥 4 h, 用注塑机制备性能测试用各种标准试样, 注塑时料筒一段到喷嘴的温度设为 170/180/185℃。

1.4 性能测试

拉伸强度及断裂伸长率按 GB/T 1040-2006 测试;

简支梁冲击强度按 GB/T 1043-2008 测试;

MFR 按 GB/T 3682-2000 测试。

2 结果与讨论

2.1 接枝聚乙烯用量对复合材料力学性能影响

(1) 接枝聚乙烯用量对 PE-HD/WF 复合材料力学性能影响。

图 1 为两种接枝聚乙烯用量对 PE-HD/WF 复合材料拉伸强度的影响。

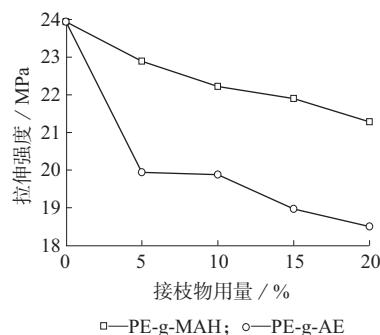


图 1 接枝聚乙烯用量对 PE-HD/WF 复合材料拉伸强度的影响

由图 1 可以看出, 无论是 PE-g-MAH 还是 PE-g-AE, 随着其用量的增加, 复合材料的拉伸强度不断下降, 但同等用量下 PE-g-MAH 造成复合材料拉伸下降的幅度小于 PE-g-AE。WF 与 PE-HD 由于极性相差较大, 因此两者相容性较差, 在加工过程中 WF 分散不均匀, 无法被树脂基体较好浸润, 界面结合较弱, 植物纤维没有起到增强作用, 加入接枝聚乙烯后, 一般情况下, WF 与树脂基体的界面相容性应得到改善, 其增强作用应得到发挥。但上述情况表

明,接枝聚乙烯加入反而降低了复合材料的强度,这是由于接枝聚乙烯本身强度低于 PE-HD,其对 WF 与 PE-HD 之间界面相容性的改善可能不足以抵消本身强度低所带来的负面效应,综合表现为复合材料拉伸强度下降。

图 2 为两种接枝聚乙烯用量对 PE-HD/WF 复合材料冲击强度的影响。

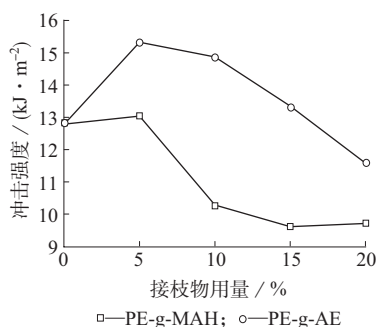


图2 接枝聚乙烯用量对 PE-HD/WF 复合材料冲击强度的影响

由图2可以看出,随着两种接枝聚乙烯用量增加,复合材料冲击强度均先升高后降低,在接枝聚乙烯用量均为5%时复合材料冲击强度最高。同等用量下添加 PE-g-AE 的复合材料冲击强度优于添加 PE-g-MAH 的,当 PE-g-MAH 用量为5%时,复合材料冲击强度为 13.04 kJ/m^2 ,而当 PE-g-AE 用量为5%时,复合材料冲击强度为 15.33 kJ/m^2 。接枝聚乙烯中的极性基团与 WF 中的羟基以共价键或氢键结合,形成了一定厚度的界面层。在复合材料基体在受到外力冲击时,结合良好的界面层能够较好地吸收外界能量,宏观表现为复合材料冲击强度升高。而当接枝聚乙烯用量超过一定范围时,接枝基团会发生自身缠绕现象,这种缠绕所能承受的外力小于 WF 与树脂基体承受的破坏力,宏观表现为复合材料冲击强度下降。

图3为两种接枝聚乙烯用量对 PE-HD/WF 复合材料断裂伸长率的影响。

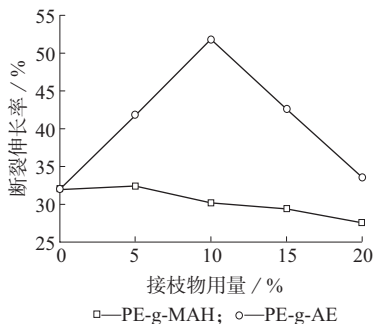


图3 接枝聚乙烯用量对 PE-HD/WF 复合材料断裂伸长率的影响

从图3可以看出,接枝聚乙烯用量对复合材

料断裂伸长率的影响趋势与冲击强度基本类似,当 PE-g-MAH 用量为5%时复合材料断裂伸长率最大,当 PE-g-AE 用量为10%时复合材料断裂伸长率最大。同等用量下添加 PE-g-AE 的复合材料断裂伸长率远高于添加 PE-g-MAH 的复合材料。

(2) 接枝聚乙烯用量对 PE-HD/SF 复合材料力学性能的影响。

图4为两种接枝聚乙烯用量对 PE-HD/SF 复合材料拉伸强度的影响。

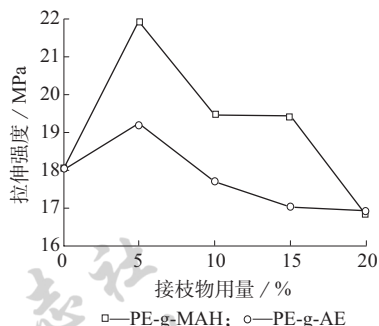


图4 接枝聚乙烯用量对 PE-HD/SF 复合材料拉伸强度的影响

由图4可以看出,无论是 PE-g-MAH 还是 PE-g-AE,随着其用量的增加,复合材料的拉伸强度先升高后降低,在接枝聚乙烯用量均为5%时复合材料拉伸强度达到最大值。这点不同于 PE-HD/WF 复合材料,表明适量的接枝聚乙烯能够更好地改善 SF 与 PE-HD 的界面相容性,这种界面相容性的改善能克服接枝聚乙烯本身强度低带来的负面影响,从而极大程度地发挥了 SF 的增强作用。当接枝物用量较大时,由于接枝物本身强度低及较多极性基团阻碍了大分子浸润,综合表现为复合材料拉伸强度下降。当接枝聚乙烯用量小于20%时,同等用量下,添加 PE-g-MAH 的复合材料拉伸强度比添加 PE-g-AE 的复合材料高。

图5为两种接枝聚乙烯用量对 PE-HD/SF 复合材料冲击强度的影响。

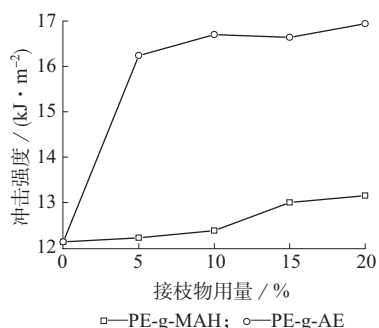


图5 接枝聚乙烯用量对 PE-HD/SF 复合材料冲击强度的影响

由图5可以看出,随着接枝聚乙烯用量增加,复

合材料冲击强度总体呈升高趋势,再次表明接枝聚乙烯对 SF 与 PE-HD 的界面相容性改善效果较优。同等用量下添加 PE-g-AE 的复合材料的冲击强度远高于添加 PE-g-MAH 的复合材料。

图 6 为两种接枝聚乙烯用量对 PE-HD/SF 复合材料断裂伸长率的影响。

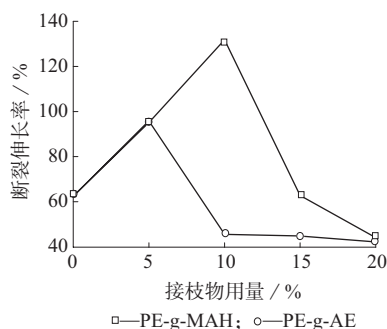


图 6 接枝聚乙烯用量对 PE-HD/SF 复合材料断裂伸长率的影响

从图 6 可以看出,随着接枝聚乙烯用量的增加,复合材料的断裂伸率先升高后降低,这基本与 PE-HD/WF 复合材料断裂伸长率变化的规律相似。但也可以看出,添加 PE-g-AE 的 PE-HD/SF 复合材料的断裂伸长率总体上反而不如添加 PE-g-MAH 的复合材料,不过前者的冲击强度远高于后者,且在接枝聚乙烯用量为 5% 时,两者的断裂伸长率也相差不大,故总体上仍可确定,PE-g-AE 对复合材料的增韧效果优于 PE-g-MAH。

2.2 接枝聚乙烯用量对复合材料 MFR 影响

图 7 为两种接枝聚乙烯用量对 PE-HD/WF 复合材料 MFR 的影响。

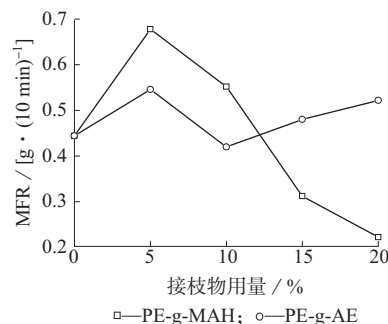


图 7 接枝聚乙烯用量对 PE-HD/WF 复合材料 MFR 的影响

由图 7 可以看出,在接枝聚乙烯用量为 0~10% 的范围内,随着 PE-g-MAH 或 PE-g-AE 用量的增加,复合材料的 MFR 均先升高后降低,当两种接枝聚乙烯用量均为 5% 时,复合材料的 MFR 最大,分别为 0.678, 0.546 g/10 min。这表明,接枝聚乙烯在适当用量时,可以有效浸润植物纤维,降低复合材料内部摩擦,从而改善复合材料熔体流动性。当接

枝聚乙烯用量超过 10% 时,复合材料的 MFR 随着 PE-g-MAH 用量增加一直降低,但随着 PE-g-AE 用量增加反而又有所提高。这说明 PE-g-AE 在其高含量下可对复合材料起到一定的润滑作用。

图 8 为两种接枝聚乙烯用量对 PE-HD/SF 复合材料 MFR 的影响。

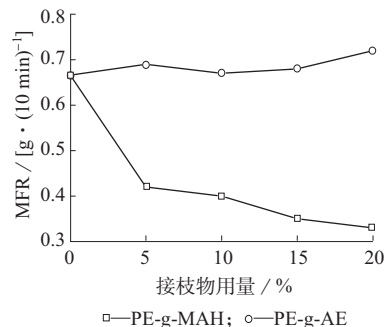


图 8 接枝聚乙烯用量对 PE-HD/SF 复合材料 MFR 的影响

由图 8 可以看出,随着 PE-g-MAH 用量增加,复合材料的 MFR 不断降低,表明 PE-g-MAH 对 PE-HD/SF 复合材料无润滑作用。而随着 PE-g-AE 用量的增加,复合材料的 MFR 总体呈升高趋势,表明 PE-g-AE 对 PE-HD/SF 复合材料有着良好的润滑效果,可有效改善其熔体流动性。

2.3 添加 PE-g-AE 的 PE-HD/WF 与 PE-HD/SF 复合材料性能比较

综上所述,PE-g-AE 对 PE-HD/WF 与 PE-HD/SF 复合材料的增韧效果总体上较 PE-g-MAH 更好,且能改善 PE-HD/SF 复合材料的熔体流动性。因此,最终确定 PE-g-AE 作为两种复合材料的改性剂,然后对比了不同 PE-g-AE 用量下两种复合材料的力学性能和 MFR,结果如图 9~图 12 所示。

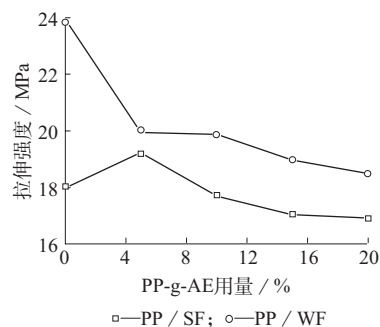


图 9 不同 PE-g-AE 用量下 PE-HD/WF 和 PE-HD/SF 复合材料的拉伸强度

由图 9~图 12 可以看出,在 PE-g-AE 的作用下,除拉伸强度外,PE-HD/SF 复合材料的冲击强度、断裂伸长率和 MFR 总体上均高于 PE-HD/WF 复合材料。当 PE-g-AE 用量为 5% 时,PE-HD/SF 复

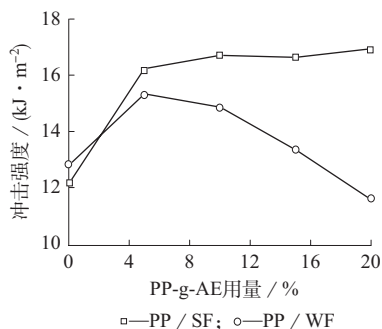


图 10 不同 PE-g-AE 用量下 PE-HD/WF 和 PE-HD/SF 复合材料的冲击强度

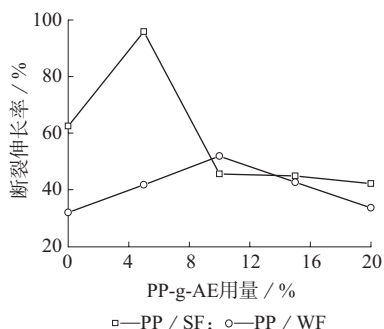


图 11 不同 PE-g-AE 用量下 PE-HD/WF 和 PE-HD/SF 复合材料的断裂伸长率

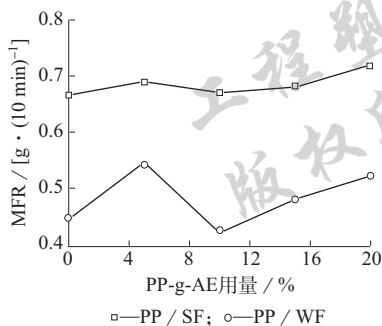


图 12 不同 PE-g-AE 用量下 PE-HD/WF 和 PE-HD/SF 复合材料的 MFR

合材料的拉伸强度和断裂伸长率最大,冲击强度大幅提高, MFR 也有所提升,且随着 PE-g-AE 用量继续增加,冲击强度和 MFR 的提升幅度较小。由此可以确定当 PE-g-AE 用量为 5% 时, PE-HD/SF 复合材料具有最佳的综合性能。

3 结论

(1) PE-g-MAH 和 PE-g-AE 均对 PE-HD/WF

绝热用模塑聚苯乙烯泡沫塑料需求量不断增加

我国的绝热材料市场起步较晚,特别是有机类的绝热材料市场开发更是滞后。近十年来,国家积极倡导发展节能建筑,降低能源消耗,使得膨胀聚苯乙烯板薄抹灰外墙外保温技术得到广泛的应用,绝热用模塑聚苯乙烯 (PS) 泡沫塑料 (EPS) 需求量不断增加,带动了 EPS 生产企业的快速发展。

EPS 是以 PS 树脂为主体,加入发泡剂等添加剂制成,它

和 PE-HD/SF 复合材料有增韧作用,其中 PE-g-AE 的增韧效果总体上优于 PE-g-MAH。

(2) PE-g-MAH 和 PE-g-AE 均会使 PE-HD/WF 复合材料的拉伸强度降低,但两者对 PE-HD/SF 复合材料有一定的增强作用。

(3) PE-g-MAH 或 PE-g-AE 均可在一定程度上提高 PE-HD/WF 复合材料的 MFR。PE-g-MAH 使 PE-HD/SF 复合材料的 MFR 降低,而 PE-g-AE 会使 PE-HD/SF 复合材料的 MFR 有所提高。

(4) 在 PE-g-AE 的作用下,除拉伸强度外, PE-HD/SF 复合材料的冲击强度、断裂伸长率、MFR 值总体上均高于 PE-HD/WF 复合材料。

(5) 当 PE-g-AE 用量为 5% 时, PE-HD/SF 复合材料的综合性能最佳。

参考文献

- [1] Qu Jinping, Liu Liming, Tan Bin, et al. Effect of dynamical converging channels on fiber organization and damage during vane extrusion of sisal fiber-reinforced polypropylene composites[J]. Polym Compos, 2012, 33(2):114-119.
- [2] 聂恒凯,柳峰,徐冬梅,等.回收聚丙烯/木粉复合材料性能研究[J].工程塑料应用,2010,38(5):25-27.
Nie Hengkai, Liu Feng, Xu Dongmei. Study on properties of recycled PP/wood flour composites[J]. Engineering Plastics Application, 2010, 38(5):25-27.
- [3] 杨绮云,冯鹏.木塑复合材料生产工艺、设备及应用[J].哈尔滨商业大学学报:自然科学版,2008,24(6):730-732.
Yang Qiyun, Feng Peng. Production technology, equipment and application of wood plastic composite[J]. Journal of Harbin University of Commerce:Natural Sciences Edition, 2008, 24(6):730-732.
- [4] 侯秀英,黄祖泰,杨文斌,等.植物纤维在塑料中的应用与发展[J].纤维素科学与技术,2005,13(4):55-58.
Hou Xiuying, Huang Zutai, Yang Wenbin, et al. Application and development of the plant fibre in compound material[J]. Journal of Cellulose Science and Technology, 2005, 13(4):55-58.
- [5] 刘丽妍,王瑞.麻纤维复合材料及其应用[J].产品用纺织品,2004(2):37-40.
Liu Liyan, Wang Rui. Linen fibres-reinforced composites and their applications[J]. Technical Textiles, 2004(2):37-40.

是目前使用最多的一种缓冲材料。目前,我国 EPS 生产企业约为 2000 家,主要集中在东北、江浙及北京、天津、河北,其中以中小型企业为多,大型企业数量较少。(慧聪塑料网)

2014 年 10 月我国出口塑料制品 81 万 t

据海关总署最新数据显示,2014 年 10 月我国出口塑料制品 81 万 t,较上月增加 1 万 t,同比增加 5.26%;1~10 月塑料制品累计出口 783 万 t,同比增加 6.6%。(慧聪塑料网)