

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2014.01.007

木粉含量对 PE-HD / 木粉复合材料热性能及热流变性能的影响^{*}

郭勇¹, 李大纲², 陈玉霞¹, 刘盛全¹, 熊福全¹

(1. 安徽农业大学, 合肥 230036; 2. 南京林业大学, 南京 210037)

摘要:以回收高密度聚乙烯(PE-HD)为塑料基体,以木粉作为填充料,用微型挤出成型设备制备了PE-HD/木粉复合材料,研究了高填充含量的木粉对PE-HD/木粉复合材料热性能、热流变性能的影响。结果表明,随着木粉含量的增加,PE-HD/木粉复合材料的熔融峰温度降低,结晶峰温度增加;PE-HD/木粉复合材料的热分解分两个阶段,木粉含量的增加,降低了PE-HD的分解速度和PE-HD/木粉复合材料的分解总量;随着木粉含量的增加,PE-HD/木粉复合材料的表观黏度增大、假塑性增强,对剪切的依赖性增强,可以通过提高剪切速率降低材料的表观黏度。

关键词:木粉;高密度聚乙烯/木粉复合材料;热性能;热流变性

中图分类号:TQ325.1+2 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-3539(2014)01-0031-05

Effect of Wood Flour Content on Thermo and Rheological Properties of PE-HD / Wood Composites

Guo Yong¹, Li Dagang², Chen Yuxia¹, Liu Shengquan¹, Xiong Fuquan¹

(1. Anhui Agriculture University, Hefei 230036, China; 2. Nanjing Forest University, Nanjing 210037, China)

Abstract: PE-HD / wood flour composites were prepared by mini extrusion equipment with recycled PE-HD as a plastic matrix and wood flour as a filler. The effects of highly filled wood flour content on the thermo and rheological properties of PE-HD / wood flour composites were studied. The results show that the increase of the wood flour content in the composites can lower the melting peak temperature of the composite and enhance the crystallization peak temperature. The composite decomposition can be divided in two stages. The increase of wood flour content reduce PE-HD decomposition speed and the total decomposition amount of the composite. The increase of wood flour content in the composites can increase the apparent viscosity of the composite. With the increase of wood flour content, the composite pseudoplastic property and dependence on shear enhance, which can lower the apparent viscosity of the material by increasing shear rate.

Keywords: wood flour; PE-HD / wood flour composite; thermo property; rheological property

植物纤维热塑性复合材料由于具有较好的可加工性、力学性能和环境友好性,在近二十年来得到了较快的发展,已经广泛应用于园林景观、装饰建材、家具、物流包装等相关领域。为了追求实木感和降低生产成本,目前植物纤维热塑性复合材料中植物纤维的质量分数已高达50%以上,较高的植物纤维含量,对植物纤维热塑性复合材料的性能有较大的影响。相关学者在植物纤维用量、粒径,植物纤维改性、热塑性塑料基体和偶联剂的选用、材料的物理力学性能等方面做了大量的研究^[1-3]。

影响植物纤维热塑性复合材料加工成型和制品使用性能的因素很多,其中一个重要的因素是其在加工过程及使用中的流变性能和热性能。目前,植物纤维热塑性复合材料热性能方面的研究主要包括温度条件与材料结晶度、玻璃化转变温度、熔融行

为(熔体流动速率、熔融温度等)、热稳定性(热膨胀性能、热降解等)之间的关系等,它是植物纤维热塑性复合材料的重要性质之一,对植物纤维热塑性复合材料的生产、加工及应用有着重要的指导作用。潘明珠等^[4-5]对聚丙烯/麦桔纤维复合材料的热性能、热流变性能进行了系统的研究, N. E. Marcovich等^[6]研究了聚丙烯/木粉复合材料的热流变性,研究表明,木粉含量对复合材料假塑性的影响呈现显著的正相关性。目前相关研究中,热塑性塑料基体多采用新料,植物纤维的质量分数超过50%以上的

^{*} 国家自然科学基金项目(31170514),安徽省高校木材科学与技术重点实验室资助项目(200407)

联系人: 郭勇, 讲师, 博士, 主要从事生物质复合材料的教学与研究

收稿日期: 2013-10-17

相对较少。因此,笔者主要探讨木粉添加量(质量分数为50%以上)对回收高密度聚乙烯(PE-HD)/木粉复合材料热性能和热流变性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

木粉:意杨木粉,粒径为0.177~0.420 mm,江苏泗阳木粉厂;

回收PE-HD:宜兴市华鸿塑料制品厂;

硬脂酸:上海延安油脂化工有限公司;

马来酸酐接枝聚乙烯(PE-g-MAH):CMG9801:上海日之升新技术发展有限公司。

1.2 主要仪器与设备

微型双螺杆挤出机:HAAKE Minilab II型,德国Haake公司;

差示扫描量热(DSC)仪:DSC 200F3型,德国Netzsch公司;

热重(TG)分析仪:TG 209F3型,德国Netzsch公司;

电热恒温鼓风干燥箱:DHG-9070A型,上海精宏实验设备有限公司。

1.3 PE-HD/木粉复合材料的制备

将粒径为0.177~0.420 mm的木粉在105℃下干燥12 h,使其水分的质量分数低于1%,然后,按表1配方,将木粉、回收PE-HD、相关助剂(增容剂PE-g-MAH和润滑剂硬脂酸)在微型双螺杆挤出机中进行共混、挤出制得PE-HD/木粉复合材料。挤出工艺参数:温度为170℃、螺杆转速为55 r/min、共混时间为5 min。

表1 PE-HD/木粉复合材料配方

编号	木粉	PE-HD	助剂
1	50	47	3
2	60	37	3
3	70	27	3

1.4 性能测试

(1) DSC分析。

采用氮气保护模式,称取约10 mg PE-HD/木粉复合材料置于铝坩埚中,进行如下操作:①消除热历史的影响。从-25℃升温至200℃,并保持5 min,升温速率为10℃/min;②测试PE-HD/木粉复合材料的结晶温度。从200℃冷却至25℃,降温速率为5℃/min;③测试PE-HD/木粉复合材料的熔融温度。从25℃升温至200℃,升温速率为10℃/min^[7]。PE-HD/木粉复合材料中PE-HD的结晶度(X_c)按式(1)进行计算:

$$X_c = \frac{\Delta H}{\Delta H_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: ΔH ——PE-HD/木粉复合材料的实际熔融焓,J/g;

ΔH_0 ——结晶度为100%的PE-HD的熔融焓,取 $\Delta H_0 = 293 \text{ J/g}$ ^[8]。

(2) TG分析。

采用氮气保护模式,称取约10 mg PE-HD/木粉复合材料,扫描温度范围为室温~750℃,升温速率为10℃/min。

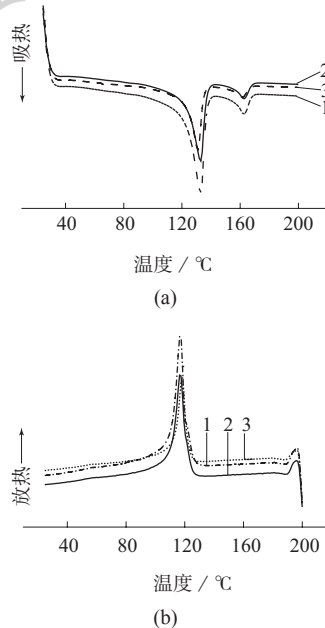
(3) 热流变性能分析。

按照表1中的配方,称取6.0 mg PE-HD/木粉复合材料,放入微型双螺杆挤出机中,温度设定为170℃,采用同向锥形双螺杆,螺杆转速设定为40~60 r/min,动态测试PE-HD/木粉复合材料的流变性能。

2 结果与讨论

2.1 DSC分析

图1为PE-HD/木粉复合材料的DSC曲线。



木粉质量分数:1—50%;2—60%;3—70%

a—熔融曲线;b——结晶曲线

图1 不同木粉质量分数的PE-HD/木粉复合材料的DSC曲线

从图1a可以看出,PE-HD/木粉复合材料从25℃至200℃过程中均有一个明显的吸热峰,峰的位置基本相同,峰值高度显著不同,各吸热峰的相关数据见表2。从表2可以看出,随着木粉质量分数的增加,PE-HD/木粉复合材料的吸热峰明显减小,即熔融焓逐渐减小。这可能是因为木粉在PE-HD

中起到了“稀释”作用^[9],从而影响 PE-HD 的熔融性能。随着木粉质量分数的增加,熔融起始温度基本不变,熔融终止温度逐渐减小,熔融峰温度从 132.9℃降低至 130.9℃。主要是因为木粉的熔融温度高于 PE-HD 和 PE-HD/木粉复合材料的熔融温度,在低木粉质量分数下,一部分木粉均匀分散在 PE-HD 基体中,起到了异相成核的作用,熔融峰温度较高,但随着木粉质量分数的继续增加,木粉易发生团聚现象,导致熔融峰温度降低。

表 2 PE-HD/木粉复合材料的熔融曲线特征数据

木粉质量 分数 %	熔融起始 温度 / °C	熔融峰 温度 / °C	熔融终止 温度 / °C	熔融焓 / (J · g ⁻¹)
50	122.3	132.9	136.8	48.97
60	122.7	132.8	135.9	32.67
70	122.9	130.9	134.8	24.27

在聚合物加工过程中,当聚合物熔体冷却时,熔体中的某些有序区域冷却结晶。聚合物结晶的不完全性,通常用结晶度表示。随着结晶度的增加,聚合物材料的屈服强度、弹性模量、密度和尺寸稳定性都有所提高,而塑性、吸湿性降低^[10]。从图 1b 可以看出,PE-HD/木粉复合材料从 200℃冷却至 25℃过程中均有一个明显的放热峰(结晶峰),随着木粉含量的增加,PE-HD/木粉复合材料的热特性和结晶性能均发生变化,相关数据见表 3。

表 3 PE-HD/木粉复合材料结晶曲线的特征数据

木粉质量 分数 %	结晶起始 温度 / °C	结晶峰 温度 / °C	结晶终止 温度 / °C	结晶焓 (J · g ⁻¹)	结晶 度 / %
50	121.0	116.9	111.0	48.93	16.70
60	121.4	117.0	112.0	38.26	13.06
70	122.0	118.1	113.2	27.98	9.55

从表 3 可以看出,随着木粉质量分数的增加,

表 4 PE-HD/木粉复合材料的 TG 分析特征数据

纤维质量 分数 %	第一分解阶段				第二分解阶段			
	结晶起始 温度 / °C	结晶峰 温度 / °C	结晶终止 温度 / °C	质量保 持率 / %	结晶起始 温度 / °C	结晶峰 温度 / °C	结晶终止 温度 / °C	质量保 持率 / %
50	292.3	355.8	370.2	83.95	448.8	474.5	489.6	58.67
60	292.5	355.7	370.1	80.90	450.2	474.3	490.4	64.29
70	296.0	355.6	369.6	78.00	451.8	474.1	490.9	75.06

从图 2 及表 4 可以看出,PE-HD/木粉复合材料的热失重分两部分完成,第二分解阶段的质量保持率显著小于第一个分解阶段。PE-HD/木粉复合材料的第一个分解阶段的温度在 290~370℃之间,其中 355℃左右的分解峰为木粉的热分解峰;第二个分解阶段的温度在 440~490℃之间,其中 474℃左右的分解峰为 PE-HD 的热分解峰,PE-HD 的热分解峰温度高于木粉。木粉质量分数的增加,降低了 PE-HD 的分解速度和 PE-HD/木粉复合材料的

PE-HD/木粉复合材料的结晶峰温度明显提高,但结晶度和结晶焓却显著递减。这是由于结晶过程是一个分子链段排列的过程,随着木粉质量分数的增加,导致聚合物的黏度增大,分子链段运动受阻,使得分子结晶度下降,结晶焓明显减小。

2.2 TG 分析

图 2 和图 3 分别为 PE-HD/木粉复合材料在室温~750℃燃烧形成的 TG 和微分热重 (DTG) 曲线,表 4 为 PE-HD/木粉复合材料的 TG 分析特征数据。

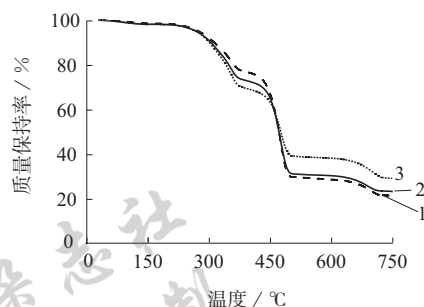


图 2 PE-HD/木粉复合材料的 TG 曲线

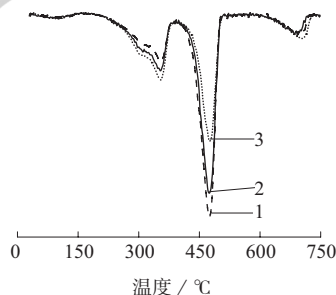


图 3 PE-HD/木粉复合材料的 DTG 曲线

分解总量,当木粉质量分数从 50% 增加至 70% 时,PE-HD/木粉复合材料的质量保持率从 58.67% 上升至 75.06%。在第一分解阶段,随着木粉质量分数的增加,PE-HD/木粉复合材料的质量保持率逐渐减小;在第二分解阶段,随着木粉质量分数的增加,PE-HD/木粉复合材料的质量保持率却逐渐增大。这主要是因为在第一分解阶段主要是木粉的分解,故随着木粉质量分数的增加,PE-HD/木粉复合材料的质量保持率逐渐减小;在第二分解阶段主要是

PE-HD 的分解,故 PE-HD / 木粉复合材料的质量保持率呈现逐渐增大的趋势。由图 2 和图 3 可以看出,随着木粉质量分数的增加,木粉分解的速度逐渐提高,而 PE-HD 分解的速度逐渐降低。主要是因为,在第一分解阶段分解的是木粉,故随着木粉质量分数的增加,木粉的分解速度逐渐加快;在第二分解阶段,随着木粉质量分数的增加,PE-HD 对木粉的包裹性逐渐降低,而由于碳化的木粉降低了 PE-HD 的分解速度。

2.3 热流变性能分析

图 4 为 PE-HD / 木粉复合材料熔体的表观黏度随剪切速率变化的关系曲线。

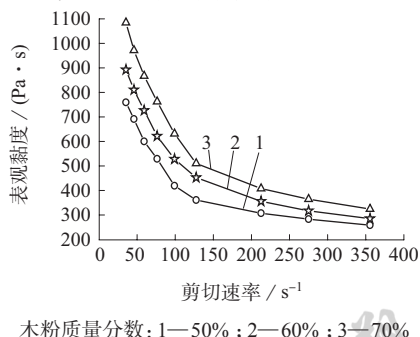


图 4 PE-HD / 木粉复合材料表观黏度的影响

由图 4 可以看出, PE-HD / 木粉复合材料熔体的表观黏度随着剪切速率的增加而降低,表明 PE-HD / 木粉复合材料为假塑性流体,呈现出“剪切变稀”的效应。随着木粉质量分数的增加,表观黏度迅速增大,特别是剪切速率较小时尤为明显。这主要是因为随着木粉质量分数的增加,木粉纤维团聚缠结越严重,解缠的阻力较大,由于无法使木粉纤维有效解缠,严重缠结的木粉纤维对 PE-HD 的流动阻力较大,故 PE-HD / 木粉复合材料表现出较高的表观黏度。随着剪切速率的增大,木粉纤维在剪切力的作用下,发生解缠的程度随之增大。同时,木粉纤维被剪断的程度越高,并沿剪切方向取向的木粉纤维分布在 PE-HD 的分子链间,减弱了 PE-HD 分子链之间的缠结,表现为表观黏度随着剪切速率的增大而减小。

由 HAAKE Minilab II 型微型双螺杆挤出机自带分析软件分析可知, PE-HD / 木粉复合材料的表观黏度对剪切速率的关系曲线符合幂律公式:

$$\eta = K\dot{\gamma}^{n-1} \quad (2)$$

式中: η ——剪切速率;

K ——材料参数;

$\dot{\gamma}$ ——表观黏度;

n ——非牛顿指数。

式 (2) 中, n 反映了材料剪切变稀的能力, n 偏离 1 的程度越大,表明材料的假塑性越强, n 与 1 之差反映了材料非线性性质的强弱。 n 与 PE-HD / 木粉复合材料中木粉含量的关系如图 5 所示。

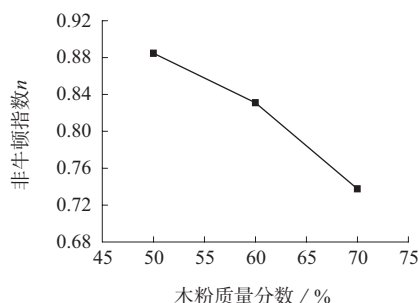


图 5 非牛顿指数 n 与 PE-HD / 木粉复合材料中木粉含量的关系曲线

由图 5 可知,随着木粉含量的增加, n 显著减小。表明木粉质量分数较高时, PE-HD / 木粉复合材料的假塑性较强, PE-HD / 木粉复合材料对剪切力具有较强的依赖性,剪切特性比较明显。因此,当木粉质量分数增加时,可以通过增加剪切速率来降低 PE-HD / 木粉复合材料的表观黏度,增加复合材料的流动性,降低生产能耗,提高生产效率。

3 结论

(1) 木粉质量分数的增加,降低了 PE-HD / 木粉复合材料的熔融温度,提高了复合材料的结晶温度;

(2) PE-HD / 木粉复合材料的热分解分两个阶段,第一阶段为木粉分解阶段,温度在 290 ~ 370 °C 之间,第二阶段为 PE-HD 分解阶段,温度在 440 ~ 490 °C 之间;木粉质量分数的增加,降低了 PE-HD 的分解速度和 PE-HD / 木粉复合材料的分解总量;

(3) 随着木粉质量分数的增加, PE-HD / 木粉复合材料的表观粘度增大, PE-HD / 木粉复合材料的假塑性增强,对剪切的依赖性增强,可以通过提高剪切速率降低材料的表观黏度。

参考文献

- [1] Sain M, Suhara P, Law S, et al. Interface modification and mechanical properties of natural fiber-polyolefin composite products[J]. Journal of Reinforced Plastics and Composites, 2005, 24(2):121-130.
- [2] Awal A, Ghosh S B, Stain M. Thermal properties and spectral characterization of wood pulp reinforced bio-composite fibers[J]. J Therm Anal Calorim, 2010, 99(2):695-701.
- [3] Klyosov A A, Klesov A A. Wood-plastic composites [M]. Hoboken, New Jersey: Wiley-Interscience, 2007.
- [4] Pan Mingzhu, Zhou Dingguo, Mei Changtong, et al. Effects of thermomechanical refining conditions on the morphology and

- thermal properties of wheat straw fibre[J]. Holzforschung, 2008, 62(3):338–343.
- [5] Pan Mingzhu, Zhou Dingguo, Bousmina M, et al. Effects of wheat straw fiber content and characteristics, and coupling agent concentration on the mechanical properties of wheat straw fiber-polypropylene composites[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2009, 113(15):1 000–1 007.
- [6] Marcovich N E, Reboredo M M, Kenny J, et al. Rheology of particle suspensions in viscoelastic media: Wood flour-polypropylenemelt [J]. Rheologica Acta, 2004, 43(3):293–303.
- [7] Herrera-Franco P J, Valadez-Gonzalez A. Mechanical properties of continuous natural fibre-reinforced polymer composites[J]. Composites A, 2004, 35(3):339–345.
- [8] Liang Guangdong, Xu Junting, Bao Suping, et al. Polyethylene maleic anhydride grafted polyethylene organic-montmorillonite nanocomposites. I. Preparation, microstructure, and mechanical properties [J]. J Appl Polym Sci, 2004, 91(6):3 974–3 980.
- [9] Amash A, Zugenmaier P. Morphology and properties of isotropic and oriented samples of cellulose fibre-polypropylene composites[J]. Polymer, 2000, 41 (4):1 589–1 596.
- [10] 王贵恒. 高分子材料成型加工原理 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1991.
- Wang Guiheng. Polymer processing principles [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1991.

2013 年 12 月份塑料市场点评

在美联储削减 QE 的靴子落地之后,市场对美元中长期看涨的心态加重。从美国公布的经济数据看,目前美国经济增长的势头不错,这也将加快美联储削减 QE 的步伐,商品未来还将继续承压。而临近年末,国内资金紧张的局面将持续,虽然央行已通过 SLO 操作向市场注入流动性。目前,国内暂无刺激性经济政策出台,经济面临的下行压力较大,且资金紧张的局面将对商品形成拖累,预计近期商品或呈震荡调整的格局。

表 1 2013 年 12 月份塑料市场涨跌榜

产品	月初价格 / (元·t ⁻¹)	月末价格 / (元·t ⁻¹)	涨跌幅 / %
薄膜级 PE-LD	14 350	13 700	-4.53
拉丝级 PP	12 250	11 800	-3.67
注塑级 PP	12 300	12 000	-2.44
通用塑料 注塑级 PE-HD	12 300	11 750	-4.47
拉丝级 PE-HD	12 450	12 200	-2.01
薄膜级 PE-LLD	12 050	11 800	-2.07
电石法 5 型 PVC	6 335	6 310	-0.39
ABS	14 200	14 300	0.70
PS	12 800	12 900	0.78
PA66	23 100	23 150	0.22
工程塑料 PMMA CM205	16 600	16 600	0
PA6	19 300	19 350	0.26
PC1100	17 250	17 150	-0.58
POM M90	9 700	9 700	0
PET	9 500	9 500	0

1 PVC

在原料电石价格走高的带动下,12月初国内 PVC 市场延续上月底的良好走势,低价继续减少,部分报价小幅上涨。然而随着天气的转冷,需求持续走软,但 PVC 企业开工稳定,供应充足, PVC 上涨不足,价格陷入整理状态。月底下游及贸易商忙于清理库存回笼资金,且对后市不看好,不着急备货, PVC 市场交投持续走淡,其价格也窄幅下探。截止 24 日收盘, PVC 市场均价 6 310 元 /t 左右。

2 聚烯烃

本月聚烯烃市场价格出现下跌,其中以 PE-LD 跌幅最大。石化企业陆续下调出厂价格,挫伤市场交投信心,贸

易商多跟跌报盘,让利走货为主。从供应面看,目前社会库存压力并不大,市场下跌的压力主要源自石化库存的上升,进口量也有所增加;需求方面,下游工厂开工率维持在 50%~60%,部分工厂已开始陆续放假,虽非主流,但后期范围将逐步扩大,需求会继续下降,工厂接盘意向偏弱,谨慎观望心态浓厚,致使市场货源流通缓慢,实盘成交量有限。

3 PC

本月 PC 市场震荡起伏,观望气氛浓厚。月初上游原料市场强劲上扬,幅度高达 600~700 元 /t,而 PC 外盘及需求偏弱,加之年关回笼资金,市场重心继续下挫。月中旬现货市场阶段性去库存接近尾声,华南借助原料涨势试探上行,其中拜耳、奇美、湖石涨势明显,幅度在 200~400 元 /t。单成本支撑华东华北尚无反应,华南涨势昙花一现随即回落进入盘整期。临近月末场内现货紧俏支撑,低端料市场窄幅商谈,幅度在 100 元 /t 上下,截止 12 月 24 日收盘,华东主流注塑级低端商谈 16 800~17 200 元 /t,中、高端商谈 17 200~20 000 元 /t,较上月跌幅 100~200 元 /t,跌幅 0.54%~1.07%,较去年均价同比跌幅 3.1%~10.7%。当前 1 月份船货报价尚不明朗,业者略表迷茫,而下月即将迎来中国传统春节,部分仍看空需求面,预料节前市场或维持低位震荡格局。

(卓创资讯)

重庆千亿级塑料产业基地正式启动

2013 年 12 月 25 日,中国塑料加工工业协会、市经信委、梁平县政府签署三方战略合作协议。标志着重庆千亿级塑料产业基地——中国西部塑料生态产业园正式在梁平启动。

据介绍,三方将力争用 5~7 年时间,打造出集研发、生产、模具及装备制造、检测、物流仓储、商贸、再生利用于一体,产业链完整、创新能力强、生产工艺和装备先进、低碳环保的千亿级塑料产业集群,成为西部地区最大的塑料制品生产基地和集散地。

梁平县有关负责人表示,梁平作为生态涵养发展区,将立足引进科技含量高、生态型的企业在保护中发展。将启动塑料产业园规划的编制,高起点、高标准地规划塑料产业园。在发展好现有塑料企业的同时,瞄准高端的新技术、新材料,力争几年后实现爆发式增长。

(工程塑料网)