

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2013.05.002

高填充木塑复合材料热性能的研究^{*}

郭勇^{1,2}, 李大纲¹, 陈玉霞², 李晶晶¹, 邵旭¹

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

摘要:以高密度聚乙烯(PE-HD)为基体,以木粉作为填充料,用微型挤出成型设备制备PE-HD基木塑复合材料(WPC),研究高填充木粉质量分数变化对WPC热性能的影响。结果表明,随着木粉含量的增加,WPC的尺寸热稳定性得到改善,玻璃化转变温度(T_g)相应提高,玻璃化转变台阶高度减小;当木粉质量分数为60%~70%、温度低于 T_g 时,WPC的尺寸热稳定性较好,并趋于恒定,有利于其保持力学性能。

关键词:PE-HD; 木塑复合材料; 热性能

中图分类号: TQ325.1+2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2013)05-0010-04

Thermal Properties of Wood Plastic Composites with High Content of Wood Powder

Guo Yong^{1,2}, Li Dagang¹, Chen Yuxia², Li Jingjing¹, Shao Xu¹

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

Abstract: Wood plastic composites(WPC) were prepared by mini extrusion equipment with PE-HD as plastic matrix and wood flour as filler. The effects of highly filled wood flour mass fraction on the thermal properties of WPC were studied. The results show that the dimension thermal stability of WPC is improved with increasing the wood flour mass fraction. The glass transition temperatures(T_g) of WPC increase and the glass transition step height of WPS decrease with increasing the wood flour mass fraction. The dimension thermal stability of WPC under T_g is good and tend to a constant when the wood flour mass fractions are 60%~70%, which is benefit to maintaining the mechanical properties of WPC.

Keywords: PE-HD; wood plastic composites (WPC); thermal property

近年来,木塑复合材料(WPC)由于具有较好的耐候性、耐微生物性、可回收、可生物降解、环境友好等优点,受到人们的广泛关注,大量应用于园林景观、铺板、室内装修、家具、包装等领域,市场需求逐年增长。为了降低WPC的生产成本和提高其实木质感,开发高木粉填充量、高性能的WPC产品,相关学者在木粉改性、偶联剂选用、物料和助剂的混合、WPC的力学性能等方面做了大量的研究^[1]。

热膨胀是由温度变化而引起的材料尺寸和外形的变化,通常复合材料受热时都会发生膨胀^[2]。热膨胀系数是表征WPC基本性质的参数之一,对WPC的生产、加工及应用有着重要的指导作用。在实际工程应用中,WPC经常在高温、长期载荷等环境下使用,因此开展高填充WPC热膨胀性能的研究有着重要意义。

1 实验部分

1.1 主要原材料

木粉:意杨木粉,江苏泗阳木粉厂;

高密度聚乙烯(PE-HD):回收料,宜兴市华鸿

塑料制品厂;

马来酸酐接枝聚乙烯:上海日之升化学有限公司;

硬脂酸:市售。

1.2 主要仪器与设备

微量双螺杆挤出机:HAAKE Minilab II型,德国HAAKE公司;

热机械分析(TMA)仪:TMA402F1型,德国Netzsch公司;

电热恒温鼓风干燥箱:DHG-9070A型,上海精密实验设备有限公司;

游标卡尺:W0579B型,哈尔滨量具刃具有限公司;

扫描电子显微镜(SEM):S-4860型,日本

^{*} 国家自然科学基金项目(31170514)、安徽省高校省级自然科学基金项目(KJ2011Z124)

联系人:郭勇,讲师,博士,主要从事木塑复合材料的教学研究工作

收稿日期:2013-03-14

Hitachi 公司。

1.3 试样制备

将粒径为 0.177 ~ 0.420 mm 的木粉在 105℃ 下干燥 12 h,使其水分质量分数低于 1%,然后,按表 1 配比将木粉、PE-HD、相关助剂(增容剂马来酸酐接枝聚乙烯和润滑剂硬脂酸)在微量双螺杆挤出机中进行共混、挤出制得 WPC。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 WPC 试样组分分配比 %

编号	木粉质量分数	PE-HD 质量分数	助剂质量分数
1	40	57	3
2	50	47	3
3	60	37	3
4	70	27	3

1.4 性能测试

(1)TMA 分析。

将 WPC 裁截成 15 mm × 4.5 mm × 1 mm 的测试试样,利用 TMA 仪,采用拉伸加载模式,从 -40℃ 升温至 150℃,升温速率为 5℃/min,记录 TMA 曲线。每个配比共测试 5 个试样,取其平均值,按照下式计算线性热膨胀系数 (CLTE)^[3-4]:

$$CLTE = (\Delta L / \Delta T) \cdot (1 / L)$$

式中: $\Delta L / \Delta T$ ——温度每升高 1 K 试样长度的变化率, mm/K;

L ——试样原始长度, mm。

根据 TMA 曲线,由玻璃化转变(热效应)前、后 TMA 基线与其切线的交点计算玻璃化转变温度 (T_g) 的起点和终点,以及玻璃化转变台阶高度。

(2)SEM 观察。

将 WPC 试样先在液氮中冷却脆断,断面表面经真空镀金处理后,观察断面形貌。

2 结果与讨论

2.1 木粉含量对 WPC 尺寸热稳定性的影响

为了研究不同温度环境下 WPC 的尺寸热稳定性,分别取 3 个温度段: -40 ~ 20℃, 20 ~ 40℃ 和 40 ~ 80℃,并计算 3 个温度段内每种试样的 CLTE,结果见表 2。

表 2 WPC 的 CLTE 测试结果 K⁻¹

编号	-40 ~ 20℃	20 ~ 40℃	40 ~ 80℃
1	66.3 × 10 ⁻⁶	76.4 × 10 ⁻⁶	123.7 × 10 ⁻⁶
2	62.2 × 10 ⁻⁶	72.0 × 10 ⁻⁶	101.5 × 10 ⁻⁶
3	58.5 × 10 ⁻⁶	67.5 × 10 ⁻⁶	82.3 × 10 ⁻⁶
4	56.2 × 10 ⁻⁶	63.9 × 10 ⁻⁶	71.8 × 10 ⁻⁶

由表 2 可以看出,随着木粉含量的增加,3 个温度段内 WPC 的 CLTE 均呈现减小趋势,说明 WPC 的尺寸热稳定性随着木粉质量分数的增加而

提高,这与文献 [4-5] 的研究结果相一致。由表 2 还可以看出,在 40 ~ 80℃ 范围内,随着木粉含量的增加, WPC 的 CLTE 的变化比较显著,当木粉质量分数分别为 40%, 50% 时, WPC 的 CLTE 分别为 123.7 × 10⁻⁶, 101.5 × 10⁻⁶ K⁻¹,说明 WPC 的尺寸稳定性较差,不适宜在 40 ~ 80℃ 使用。而在 -40 ~ 20℃ 和 20 ~ 40℃ 范围内,随着木粉含量的增加, WPC 的 CLTE 变化相对比较缓和。

2.2 木粉含量对 WPC 的 T_g 的影响

聚合物由玻璃态向橡胶态转变是一个松弛过程,受动力学控制;反之亦然。因此,玻璃化转变并不是出现在某一个特定的温度,而是出现在一个较宽的温度范围。聚合物玻璃态的自由体积小于橡胶态,橡胶态中的协同重排需要额外的空间。木粉含量对 WPC 的 T_g 和玻璃化转变台阶高度的影响如图 1 和图 2 所示。

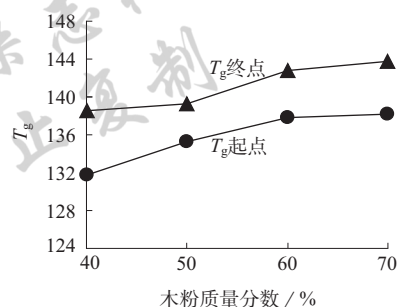


图 1 木粉含量对 WPC 的 T_g 的影响

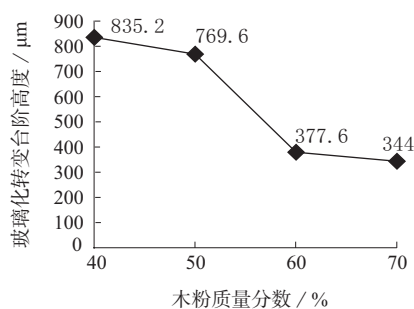


图 2 木粉含量对 WPC 的玻璃化转变台阶高度的影响

由图 1 可以看出,随着木粉含量的增加, WPC 的 T_g 起点温度和终点温度均逐渐提高,在木粉质量分数为 40% ~ 70% 范围内, WPC 的 T_g 在 131.7 ~ 143.8℃ 之间,其中木粉质量分数在 50% 以下时, WPC 的 T_g 起点温度和终点温度均在 140℃ 以下。由于 WPC 是由 PE-HD、木粉和助剂熔融共混制成,助剂的存在虽然在一定程度上可以改善 PE-HD 和木粉的相容性,但由于 PE-HD 和木粉的质量分数较高,二者之间主要还是以不相容的形式存在,即以分离相的形式存在,因此,木粉和 PE-HD 应该有各自

的 T_g 。由于 PE-HD 的软化点在 $125 \sim 135^\circ\text{C}$ 之间,木粉的 T_g 为 180°C 左右,在 PE-HD 和木粉的相互作用下,得到 WPC 的 T_g 为 $131.7 \sim 143.8^\circ\text{C}$ 。随着木粉含量的增加,WPC 的 T_g 呈现增大的趋势。

由图 2 可以看出,随着木粉含量的增加,WPC 的玻璃化转变台阶高度呈现减小趋势,即随着木粉含量的增加,玻璃化转变需要的额外空间减小。由此可以推断,在一定程度上增加木粉的含量,或许可以减小 WPC 空洞等缺陷的产生。

2.3 温度低于 T_g 时木粉含量对 WPC 的 CLTE 的影响

热膨胀系数可表征固体材料的几何特性随着温度变化而变化的规律^[6],由于聚合物或复合材料在温度低于 T_g 时可以保持其力学性能,而在高于 T_g 时将失去其力学性能,因此,当温度低于 T_g 时聚合物或复合材料的热膨胀系数对其力学性能的影响更有参考价值。在 $20^\circ\text{C} \sim T_g$ 起点温度范围内,木粉含量对 WPC 的 CLTE 的影响如图 3 所示。

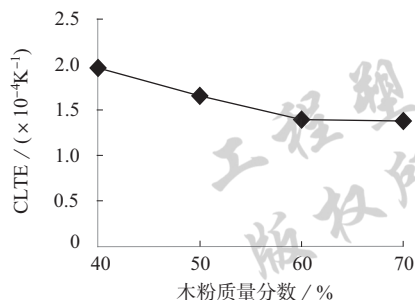


图 3 在 $20^\circ\text{C} \sim T_g$ 起点温度范围内木粉含量对 WPC 的 CLTE 的影响

由图 3 可以看出,在 $20^\circ\text{C} \sim T_g$ 起点范围内,随着木粉含量的增加,WPC 的 CLTE 呈现减小趋势;当木粉质量分数由 40% 增至 60% 时,WPC 的 CLTE 降低比较显著;当木粉质量分数由 60% 增至 70% 时,WPC 的 CLTE 变化较小,趋于平缓,说明当木粉质量分数达到 60% 以上、温度低于 T_g 时,WPC 的尺寸热稳定性趋于恒定,容易保持其力学性能。

2.4 温度高于 T_g 时木粉含量对 WPC 的 CLTE 的影响

在 T_g 终点温度 ~ 热分析曲线终点温度的范围内,木粉含量对 WPC 的 CLTE 的影响如图 4 所示。由图 4 可以看出,在 T_g 终点温度 ~ 热分析曲线终点温度范围内,随着木粉含量的增加,WPC 的 CLTE 呈现减小趋势。与温度低于 T_g 时相同,当木粉质量分数达到 60% 以上时,WPC 的 CLTE 减小趋势趋于平缓。与温度低于 T_g 时的 WPC 的 CLTE 相比,

温度高于 T_g 时 WPC 的 CLTE 显著增大。WPC 的 CLTE 增大可提高其流动性,使其易于成型^[7]。当温度高于 T_g 时,由于木粉含量的增加会使 WPC 的 CLTE 降低,因此,木粉含量的增高不利于 WPC 的成型。

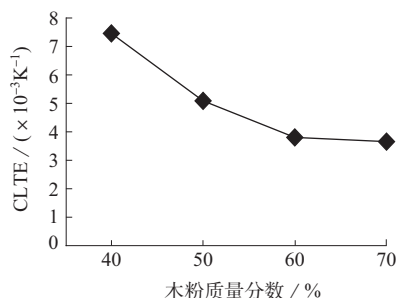
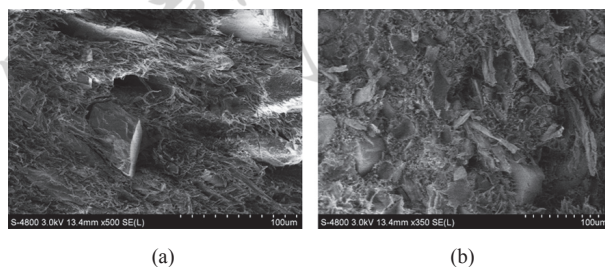


图 4 在 T_g 终点温度 ~ 热分析曲线终点温度范围内木粉含量对 WPC 的 CLTE 的影响

2.5 WPC 断面的 SEM 分析

图 5 为 WPC 断面的 SEM 照片。



a—木粉质量分数为 50%; b—木粉质量分数为 70%

图 5 WPC 断面的 SEM 照片

由图 5 可以看出,添加少量具有弱极性的增容剂和润滑剂,可以提高木粉与 PE-HD 界面的相互作用。由图 5a 可知,木粉均匀分布在 PE-HD 基体中,断裂面较为平整,但有少量空洞。由图 5b 可知,大部分木粉均匀分布在 PE-HD 基体中,少部分木粉有团聚现象,断裂面较为粗糙。

3 结论

(1) 随着木粉含量的增加,可以改善 WPC 尺寸的热稳定性,当木粉质量分数低于 50% 时,WPC 不宜在 $40 \sim 80^\circ\text{C}$ 环境中使用。

(2) 当木粉质量分数为 40% ~ 70% 时,WPC 的 T_g 在 $131.7 \sim 143.8^\circ\text{C}$ 之间。随着木粉含量的增加,WPC 的 T_g 也相应提高。

(3) 随着木粉含量的增加,WPC 的玻璃化转变台阶高度减小,因此,在一定程度上增加木粉的含量,可能会减少 WPC 中空洞等缺陷的产生。

(4) 当木粉质量分数为 60% ~ 70%、温度低于 T_g 时,WPC 的尺寸热稳定性较好,并趋于恒定,有利于

保持其力学性能。

参考文献

- [1] 伍波,张求慧,李建章.木塑复合材料的研究进展及发展趋势[J].材料导报,2009,23(13):62-64.
Wu Bo, Zhang Qiuhui, Li Jianzhang. Research status and development trend of wood-plastics composites[J]. Materials Review, 2009, 23(13):62-64.
- [2] 江磊,沈烈,郑强.聚合物的热膨胀[J].功能材料,2004,35(2):142-144.
Jiang Lei, Shen Lie, Zheng Qiang. The thermal expansion of polymer[J]. Journal of Functional Materials, 2004, 35(2):142-144.
- [3] Singh S, Mohanty A K. Wood fiber reinforced bacterial bioplastic composites: Fabrication and performance evaluation[J]. Composites Science and Technology, 2007, 67(9):1 753-1 763.
- [4] 黄润州, Wu Qinglin, 张洋.木塑复合材料热膨胀性能与弯曲性能研究[J].西南林业大学学报,2011,31(6):67-69.
- [5] 蔡培鑫,吕群,梁梦杰,等.木塑复合材料配方组成对其线性热膨胀系数的影响[J].塑料,2011,40(6):79-82,86.
Cai Peixin, Lu Qun, Liang Mengjie, et al. Effect of main components on the linear thermal expansion coefficient of wood-plastic composite [J]. Plastics, 2011, 40(6):79-82, 86.
- [6] 赫玉欣,张丽,朱仲兵,等.核壳聚合物粒子对环氧树脂热膨胀系数的影响[J].热固性树脂,2012,27(1):5-8.
He Yuxin, Zhang Li, Zhu Shenbing, et al. Effect of core-shell polymer particles on the coefficient of thermal expansion of epoxy resin [J]. Thermosetting Resin, 2012, 27(1):5-8.
- [7] 陆立明.热分析应用基础[M].上海:东华大学出版社有限公司,2011.
Lu Liming. Thermal analysis in practice[M]. Shanghai: Donghua University Press Co. Ltd., 2011.

优惠销售 2000~2012年中国工程塑料复合材料技术研讨会《论文集》及论文集光盘

中国合成树脂供销协会加工与应用分会为了配合2000~2012年先后召开的中国工程塑料加工应用技术研讨会共编辑、出版了13本《论文集》。其内容涉及工程塑料及通用塑料的合成与改性、加工、应用、测试、模具、设备新技术,以及文献综述、评论等,突出了我国工程塑料行业发展规划、热点分析。现尚有部分《论文集》,以及应广大读者要求加工制作的论文集光盘,以优惠价格(含邮费)销售,欢迎订阅。

1.《论文集》,优惠价为330元/套,单册价格如下:

《2012年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》,论文75篇,正文290页,50元/册;
《2011年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》,论文100篇,正文369页,50元/册;
《2010年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》,论文100篇,正文371页,45元/册;
《2009年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》,论文100篇,正文351页,40元/册;
《2008年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》,论文100篇,正文351页,35元/册;
《2007年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》,论文100篇,正文343页,30元/册;
《2006年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》,论文100篇,正文346页,25元/册;
《2005年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》,论文100篇,正文338页,20元/册;
《2004年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》,论文100篇,正文337页,20元/册;
《2003年塑料助剂和塑料加工应用技术研讨会论文集》,论文105篇,正文373页,20元/册;
《2002年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》,论文100篇,正文351页,20元/册;
《2001年中国工程塑料加工及模具技术研讨会论文集》,论文80篇,正文270页,20元/册;
《2000年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》,论文100篇,正文339页,20元/册。

2.论文集光盘,优惠价为230元/盘。

本光盘除收录上述13本《论文集》的全部内容外,还包括约2500人次的会议代表通讯录。

凡需购买《论文集》或论文集光盘的读者,请尽快办理邮购手续。汇款时请注明“论文集”或“论文集光盘”。

邮编汇款

收款单位:山东济南市田庄东路3号杂志社 邮编:250031

电话:(0531)85878223 85878057

85878278

传真:(0531)85947355

银行汇款

户名:中国兵器工业集团第五三研究所

开户银行:济南市工商银行经十一路支行

帐号:1602001229014425546

网上订购: <http://www.epa1973.com>