

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2013.05.008

挤出比对固态挤出成型自增强木塑复合材料性能的影响

蔡建臣,薛平,陈同海,杨艳峰

(北京化工大学塑料机械及塑料工程研究所,北京 100029)

摘要:采用稳定、连续的固态挤出成型装置制备了高度取向的自增强木塑复合材料棒材,考察了其性能及结构。力学性能测试结果表明,随着挤出比的增大,复合材料的弯曲弹性模量从2400 MPa提高到5800 MPa,拉伸强度从20.7 MPa提高到81.6 MPa。扫描电子显微镜观察发现,复合材料内部形成了大量沿挤出方向有序排列的微纤结构。差示扫描量热分析结果表明,与常规挤出的复合材料相比,自增强复合材料的熔融峰向高温方向漂移,结晶度随挤出比的增大而明显上升。

关键词:木塑复合材料;自增强;固态挤出;取向;微纤结构

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2013)05-0038-04

Influence of Extrusion Ratio on Properties of Self-Reinforced Wood-Polymer Composite Produced by Solid-State Extrusion

Cai Jianchen, Xue Ping, Chen Tonghai, Yang Yanfeng

(Institute of Plastics Machinery and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract : The highly oriented self-reinforced wood-polymer composite (WPC) rods were produced by stable and continuous solid-state extrusion through a conical die, whose properties and structures were researched. Mechanical properties results show that the flexural modulus of the WPC increase from 2200 MPa to 5800 MPa, and the tensile strength increase from 20.7 MPa to 81.6 MPa with the increase of extrusion ratio. The scanning electron microscopy reveals that there is a large number of microfibrils structure paralleled to the direction of extrusion within the WPC. The differential scanning calorimetry analysis shows that melting peak of the self-reinforced WPC drifts to high temperature compared to conventional extruded WPC, crystallinity of the self-reinforced WPC significantly increases with the increase of extrusion ratio.

Keywords : WPC ; self-reinforced ; solid-state extrusion ; orientation ; microfibrils structure

木塑复合材料(WPC)由于具有绿色环保、良好的加工性能、可回收循环利用、应用领域广等诸多优点使其在建筑、家具、装修等领域的应用得到迅猛的发展^[1-2]。然而WPC本身也存在着易碎、冲击强度和韧性低等缺点,难以作为结构材料使用^[3]。为了满足工程上对材料高强度、高模量和轻质的要求,旨在充分挖掘材料自身性能潜力的自增强技术成了重要的研究课题^[4]。

自增强是指利用特殊的成型方法(物理方法)控制聚合物形态,在材料内部构造有序排列的伸直链晶体和串晶结构作为自身增强相,从而大幅度提高其力学性能,达到增强效果^[5]。与纤维增强复合材料(外增强)相比,自增强材料的增强相和基体为同一化学结构,两相完全相容,不存在外增强的界面问题,此外自增强材料具有更优越的比刚度、比强度、尺寸稳定性,更好的冲击性能、耐化学腐蚀性

更低的热膨胀系数,而且更易于回收再利用,符合当前全球环境可持续发展的潮流。近年来,自增强技术的研究取得了很快的进展,目前主要分为两大类:第一类是固相形变法,它是使半晶聚合物在低于熔点 T_m 下,在外界力场的作用下发生强烈的固相变形,分子链沿外力场方向高度排列取向,从而得到高强度、高模量材料。目前已经应用的固态加工方法可分为以下几种:固态挤出、口模拉伸、辊压等;第二类是熔体加工法,主要是通过对高分子熔体施加一定的拉伸或剪切力场,如熔体拉伸,在特定的温度场、压力场和流场下的挤出、注射成型等,使其内部形成沿外力场方向高度取向排列的伸直链形态,生成伸直链晶体或串晶^[6]。

联系人:薛平,教授,博士生导师,主要从事聚合物基复合材料成型工艺的研究

收稿日期:2013-03-07

目前国内外学者对 WPC 自增强技术的研究主要集中在单一的口模拉伸方面^[7-8],由于口模拉伸是间歇式生产,需要二次加热,存在耗时耗电、牵引速度难以控制等缺点,从根本上制约着自增强技术的发展。笔者采用固态挤出与口模拉伸相结合的自增强方法(如图 1 所示),在固态挤出的同时对挤出物施加轴向牵引力,使高分子链在外界力场的作用下变形取向,从而使 WPC 的力学性能得到极大提高,挤出过程稳定、连续。研究了挤出比对自增强 WPC 力学性能的影响,并采用差示扫描量热分析(DSC)仪、扫描电子显微镜(SEM)等对其进行表征分析。

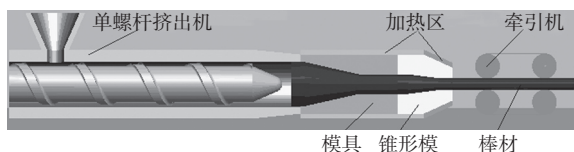


图 1 WPC 自增强工作原理图

1 实验部分

1.1 主要原材料

聚丙烯(PP):熔体流动速率(MFR)为 2.4 g/10 min,加拿大巴塞尔公司;

木粉:粒径为 180 μm,浙江省江山市贺昌木业有限公司;

偶联剂、聚乙烯蜡、无机填料:市售。

1.2 主要仪器及设备

电热恒温鼓风干燥箱:SFG-02.400 型,黄石市恒丰医疗器械有限公司;

高速混合机:SHR-50A 型,张家港市三兴江帆机械厂;

锥形双螺杆挤出机:KS20 型,昆山科信橡塑机械有限公司;

木塑专用单螺杆挤出机:SJ-45 型,上海三垒塑料机械制造有限公司;

牵引机:500 型,皮带式,海瑞嘉精密挤出机械有限公司;

口模:入口端直径为 20 mm,口模锥角为 10°,挤出比分别为 1,3,5,6,8,自制;

万能材料试验机:MODEL 1185 型,英国 Instron 公司;

DSC 仪:Pyrus I 型,美国 PE 公司;

SEM:Hitachi 510 型,日本 Hitachi 公司。

1.3 试样制备

将木粉置于 105℃鼓风干燥箱中干燥 24 h,使其中的水分质量分数低于 5%。将 PP、木粉、无机填

料按质量比 50:40:10 与一定量的加工助剂一同加入高速混合机中均匀混合。将共混料用同向双螺杆挤出机造粒,挤出机温度控制在 190~200℃之间,造粒过程在相同条件下重复进行一次,以使木粉在 PP 中更好地分散。将挤出颗粒用单螺杆挤出机挤出成型,在成型过程中要严格控制好专用模具各段加热温度,确保挤出速度与牵引速度相匹配。在不同口模挤出比下进行试样的制备,试样为圆形棒材。挤出比 R 的计算采用(1)式计算。

$$R=(d_0/d_1)^2 \quad (1)$$

式中: R 为拉伸比; d_0 为口模入口端横截面直径; d_1 为口模出口端横截面直径。

1.4 性能测试

DSC 分析:测试在氮气保护下进行,以 10℃/min 升温速率从室温升至 200℃,恒温 3 min 后,以 10℃/min 的速率降温至 40℃;

SEM 观察:将试样在液氮中冷冻、脆断,表面喷金后在 SEM 下观察截面微观形貌并拍照;

拉伸性能按 GB/T 1040-2006 测试,拉伸速率为 10 mm/min;

弯曲性能按 GB/T 1042-2006 测试,弯曲速率为 10 mm/min。

2 结果与讨论

2.1 DSC 分析

对普通挤出与自增强挤出 WPC 棒材试样进行 DSC 分析,图 2 为其熔融曲线。

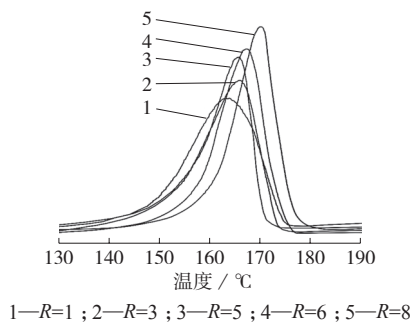


图 2 WPC 试样的 DSC 曲线

从图 2 可以看出,相对于普通挤出试样($R=1$),自增强试样的熔融峰明显向高温方向漂移,当挤出比为 3 时,熔融温度从普通挤出时的 163.2℃提高到 165.4℃。当挤出比为 8 时,熔融温度提高到 169.5℃,说明经过自增强挤出的试样晶片厚度明显增厚。同时随着挤出比的增大,熔程变得越来越窄,说明自增强后的试样晶体尺寸更为均一。

利用 DSC 熔融峰面积计算试样的结晶度[采

用(2)式],结果见表1。从表1可知,自增强 WPC 棒材的结晶度随着挤出比的增大而不断上升,由普通挤出时的 38.2% 提高到 47.8%($R=8$),表明固态挤出获得的自增强试样具有更紧密的内部排列结构。

$$X_c = [\Delta H_f / (\lambda \Delta H_u)] \times 100\% \quad (2)$$

式中: X_c ——试样结晶度, %;

ΔH_f ——结晶熔融热焓, J/g;

λ ——复合材料中高聚物的百分比;

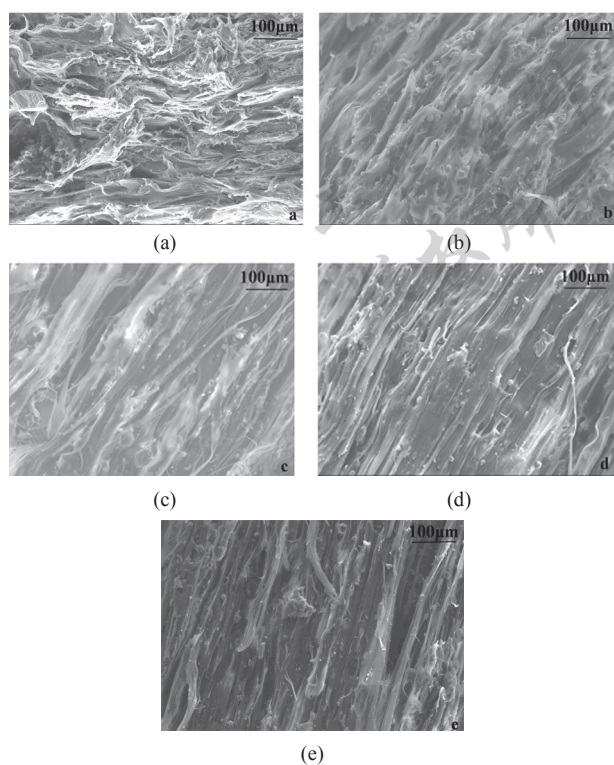
ΔH_u ——结晶度为 100% 的相同高聚物的标准熔融热焓(PP 为 209 J/g^[9]), J/g。

表 1 WPC 试样在不同挤出比下的结晶度

项目	挤出比				
	1	3	5	6	8
熔融热焓/(J·g ⁻¹)	39.9	43.0	45.8	47.4	49.9
结晶度/%	38.2	41.1	43.8	45.4	47.8

2.2 微观结构

为了研究自增强 WPC 结晶形态的变化,采用 SEM 观察材料的断面微观结构。图 3 为 WPC 在不同挤出比时的断面 SEM 照片。

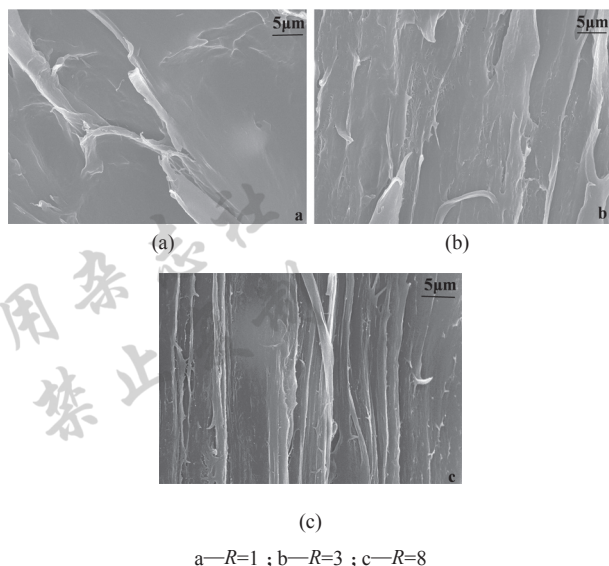


a— $R=1$; b— $R=3$; c— $R=5$; d— $R=6$; e— $R=8$

图 3 不同挤出比下 WPC 试样断面的 SEM 照片(放大 500 倍)

从图 3a 可以看出,普通挤出试样内部结构无序排列,这是由于当成型温度在熔点以上时,聚合物分子和链段有足够的运行能力使已经取向的分子发生解取向,也就是说沿应力场方向的链段和分子并没有完全保留下来,因此普通挤出制品并没有获得较

高的强度和模量。从图 3b ~ 3e 可以看出,在挤出应力和拉伸应力的共同作用下,自增强试样内部形成规则排列的微纤结构,并且沿挤出方向取向。表明在自增强挤拉工艺条件下,通过应力可以强迫分子链沿流动方向伸展并在高压下诱导晶体生长和固定取向成纤,从而破坏原有分子的排列结构,使分子链整齐规则地沿轴向平行排列,这种微纤结构成为 WPC 的增强相,因此极大提高了产品的力学性能^[10]。为了更加清晰地观察试样的形态结构,图 4 为放大 10 000 倍的 SEM 照片。从图 4 可以看出,随着挤出比的增加,微纤结构越来越明显。



a— $R=1$; b— $R=3$; c— $R=8$

图 4 不同挤出比下 WPC 试样断面的 SEM 照片(放大 10 000 倍)

2.3 力学性能

图 5 示出挤出比对 WPC 试样拉伸强度和拉伸弹性模量的影响。

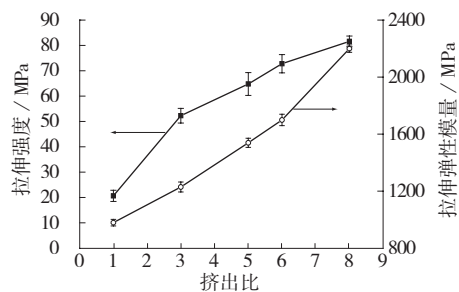


图 5 不同挤出比对 WPC 试样拉伸强度和拉伸弹性模量的影响

从图 5 可以看出,材料的拉伸强度和拉伸弹性模量随挤出比的增大均明显增大,当挤出比为 8 时,拉伸强度达到 81.6 MPa,是普通挤出时的 4 倍,拉伸弹性模量达到 2 200 MPa,是普通挤出时的 2 倍。

图 6 示出挤出比对 WPC 试样弯曲强度和弯曲弹性模量的影响。从图 6 可以看出,随着挤出比的

增大,弯曲性能得到大幅度提高。当挤出比从1增加到8时,弯曲强度从30.2 MPa上升到76.4 MPa,提升了1.5倍,弯曲弹性模量从2400 MPa提升到5800 MPa,提升了1.4倍。

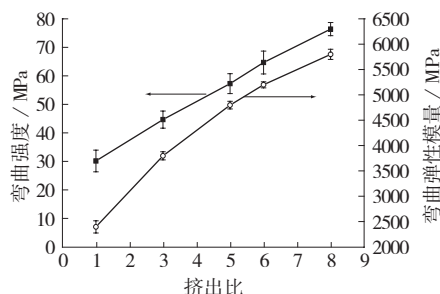


图6 不同挤出比对材料弯曲强度和弯曲弹性模量的影响

图7是不同口模挤出比对WPC试样断裂伸长率的影响。从图7中可以看出,挤出比的增大引起试样断裂伸长率的大幅度下降,其中拉伸断裂伸长率从原先普通挤出时的56.7%下降到挤出比为8时的27.2%,下降幅度超过一半,同时弯曲断裂伸长率也从12.2%下降到5.8%。

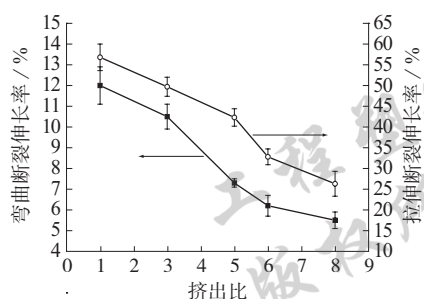


图7 不同挤出比对WPC棒材试样断裂伸长率的影响

综合分析图5~图7,说明固态挤出成型自增强方法能显著提高材料的力学性能。这主要是由于通过传统加工方法得到的材料中由于聚合物材料内部大分子链的无序排列,使分子链本身的高强度并没有转化为制品的高强度。而在固态挤出过程中,在挤出应力和外力场的作用下,分子链沿挤出方向有序排列并在高压下诱导晶体生长和固定取向成纤,这种微纤结构作为材料的增强相,有助于材料的强度和模量大幅度提升。而试样断裂伸长率的下降是由于晶体的模量非常大,以至于变形或延长只能发生在非晶区,随着挤出比的增大,结晶度增大,非晶区的比例下降,因此断裂伸长率下降。

3 结论

(1) 通过连续、稳定的固态挤出技术及装备制备了具有高度微纤排列结构及优异物理、力学性能的自增强WPC棒材。

(2) DSC分析表明,WPC的熔融温度和结晶度随着挤出比的增大而增大。SEM照片显示自增强WPC内部的高分子链沿挤出方向高度排列取向,形成微纤结构,并且随着挤出比的增大,微纤结构排列更加紧密。

(3) 随着挤出比的增大,WPC力学性能有大幅度提高,在挤出比为8时,拉伸强度达到81.6 MPa,拉伸弹性模量达到2200 MPa,弯曲强度达到76.4 MPa,弯曲弹性模量达到5800 MPa。

参考文献

- [1] 谭寿再,孔萍,吴健文,等.再生聚丙烯/木粉复合材料性能研究[J].木材工业,2006,11(6):14-17.
Tan Shouzai, Kong Ping, Wu Jianwen et al. Properties of recycled polypropylene/wood powder composites[J]. China Wood Industry, 2006, 11(6): 14-17.
- [2] 薛平,丁筠.木塑复合材料发展现状及前景[J].建材工业信息,2003(12):6-8.
Xue Pin, Ding Yun. The present development situation and prospects of WPC[J]. Building Materials Industry Information, 2003(12): 6-8.
- [3] Pilarski J M, Matuana L M. Durability of wood-flour plastic composites exposed to accelerated freeze-thaw cycling. Part I: Rigid PVC matrix[J]. Journal of Vinyl and Additive Technology, 2005, 11(1): 1-8.
- [4] Prox M, Pornnimit B, Varga J, et al. Thermoanalytical investigations of self-reinforced polyethylene[J]. Journal of Thermal Analysis Calorimetry, 1990, 36(5): 1675-1684.
- [5] 李忠明,马劲.加工过程中高分子材料形态控制的进展[J].中国科学基金,2004(3):154-157.
Li Zhongming, Ma Jin. Advance in controlling of polymer materials' morphology during processing[J]. Chinese Science Fund, 2004(3): 154-157.
- [6] Coates P D, Ward I M. Drawing of polymers through a conical die[J]. Polymer, 1979, 20: 1553-1560.
- [7] Polec I, Hine P J, Bonner M J. Die drawn wood polymer composites. I. Mechanical properties[J]. Composites Science and Technology, 2010, 70: 45-52.
- [8] Kim Y S, Guo G, Park C B. Processing / structure / property relationships for artificial wood made from stretched PP / wood-fiber composites[J]. Polymer Engineering and Science, 2009, 249(2): 397-402.
- [9] Cheng H S, Wunderlich B. Addendum to the thermal-properties of polypropylene[J]. Macromolecular Rapid Communications, 1988, 2: 75-77.
- [10] Zhao X W, Ye L. Structure and properties of highly oriented polyoxymethylene produced by hot stretching[J]. Materials Science and Engineering: part A, 2011, 528: 4585-4591.