

EVAC 对 PE 基木塑微发泡复合材料性能影响的研究

蔡建臣 薛平 祁宗丁 筠 金晓明

(北京化工大学塑料机械及塑料工程研究所,北京 100029)

摘要 使用乙烯-乙酸乙烯酯塑料(EVAC)作为改性剂,通过锥形双螺杆成型机制备了聚乙烯(PE)基木塑微发泡复合材料。研究了 EVAC 用量对复合材料力学性能的影响,并且运用扫描电子显微镜观察了复合材料断面的微观形貌。结果表明,PE 基木塑微发泡复合材料的拉伸强度、弯曲强度、冲击强度均随 EVAC 用量的增加而增大, EVAC 可以提高 PE/木粉界面之间的相容性,其最佳用量为木粉含量的 12.5%。探讨了 EVAC 在 PE 基木塑微发泡复合材料微发泡过程中所起的作用。

关键词 乙烯-乙酸乙烯酯塑料 聚乙烯 木塑复合材料 微发泡

木塑复合材料是由木粉或木纤维与热塑性聚合物复合,通过熔融加工成型得到的新型复合材料。木塑复合材料兼备热塑性聚合物和木材的主要特点,具有防腐、防潮、防虫蛀、尺寸稳定性高、不开裂、不翘曲等优点^[1-2]。然而,木塑复合材料中木材表面具有大量亲水性的羟基和酚羟基官能团,聚合物表面具有疏水性,两者之间存在较高的界面能差。因此,在聚合物与木纤维复合过程中,其关键技术之一是如何使亲水的木材表面与疏水的聚合物大分子界面之间具有良好的相容性,从而能够复合成比单一材料性能更优良的复合体系^[3-7]。大量实验表明,如果不采用合适的表面改性剂,复合材料随着填充的天然纤维比例的增加,其冲击强度和其它力学性能都有不同程度的下降。而通过改善木塑复合材料的两相界面,可以提高木塑复合材料的力学性能^[8-10]。

笔者采用乙烯-乙酸乙烯酯塑料(EVAC)作为改性剂,在聚乙烯(PE)与木粉质量比为 100:40 的条件下,采用双螺杆造粒再成型工艺制备了 PE 基木塑微发泡复合材料,分析了不同 EVAC 含量对复合材料力学性能的影响,并通过扫描电子显微镜(SEM)对材料的微观结构进行了观察,同时还探讨了 EVAC 在木塑复合材料微发泡过程所起的作用。

1 实验部分

1.1 主要原材料

废旧再生 PE:熔体流动速率(MFR)为 0.5 g/10 min,废品回收公司;

EVAC:18-3, MFR=3 g/10 min,北京有机化工厂;

木粉:粒径为 175 μm ,河北兴龙木粉厂;

氧化锌、碳酸氢钠:分析纯,北京化学试剂公司;

偶氮二甲酰胺(AC)发泡剂、过氧化二异丙苯(DCP):市售。

1.2 主要设备、仪器

高速混合机:SHR-10A 型,张家港市亿利机械有限公司;

锥型双螺杆造粒机:SJZ80/162 型,上海金纬机械制造有限公司;

锥型双螺杆成型机:SJZ65/132 型,上海金纬机械制造有限公司;

电热恒温鼓风干燥箱:DHG-1940 型,上海精宏实验设备有限公司;

万能拉力试验机:CMT5105 型,深圳市新三思计量技术有限公司;

悬臂梁冲击试验机:XJU-5.5 型,承德金建检测仪器有限公司;

SEM:Hitachi S-4700 型,日本 Hitachi 公司。

1.3 试样制备

将木粉置于 80℃鼓风干燥箱中干燥 5 h,使其中的水分质量分数低于 5%,称取适量的 EVAC 与木粉加入高速混合机中高速混合 5~8 min。然后将表面处理过的木粉与废旧 PE、AC 发泡剂、助发泡剂氧化锌、交联剂 DCP 等按一定比例在高速混合机中充分混合。使用锥型双螺杆造粒机进行挤出造粒,再使用锥型双螺杆成型机挤出成型,制备试样。其中, EVAC 用量为木粉质量的 0.8%、10%、12.5%、15%,分别记为 A0、A1、A2、A3、A4。

1.4 性能测试

拉伸性能按 GB/T 1040-1992 测试,拉伸速率为 20 mm/min;

弯曲性能按 GB/T 9341-2000 测试,弯曲速率为 2 mm/min;

冲击性能按 GB/T 1043-1993 测试,采用无缺口试样;

SEM 分析: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。

2 结果与讨论

2.1 EVAC 用量对复合材料力学性能的影响

图 1 为 EVAC 用量对 PE 基微发泡复合材料拉伸强度的影响。从图 1 可以看出,在添加 EVAC 后复合材料的拉伸性能得到了较大的提高。随着 EVAC 用量的增加,复合材料的拉伸强度呈近似线性增长。

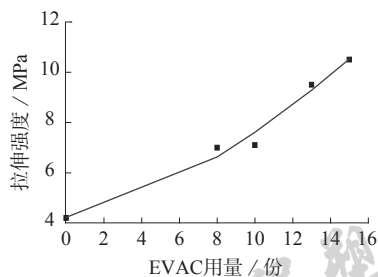


图1 EVAC 用量对复合材料拉伸强度的影响

图 2 是 EVAC 用量对 PE 基微发泡复合材料弯曲强度的影响。从图 2 可以看出,在添加 EVAC 后复合材料的弯曲性能得到了较大的提高。当 EVAC 用量从 8% 增至 12.5% 时,复合材料的弯曲强度提升幅度较大,但当 EVAC 用量超过 12.5% 以后,其弯曲强度提升幅度有所降低。

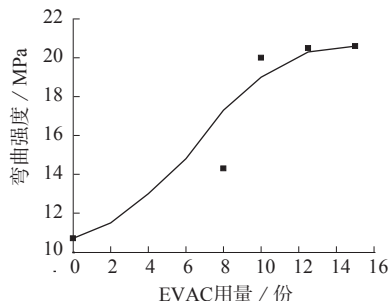


图2 EVAC 用量对复合材料弯曲强度的影响

图 3 是 EVAC 用量对 PE 基微发泡复合材料冲击强度的影响。从图 3 可以看出,在添加 EVAC 后复合材料的冲击性能得到了较大的提高。当 EVAC 用量从 8% 增至 12.5% 时,材料的冲击强度提升幅度最大,但当 EVAC 用量超过 12.5% 以后,其冲击强度提高幅度也有所降低。

综合分析图 1~图 3,表面改性剂 EVAC 的加入使复合材料的力学性能得到提高。各项性能指标的

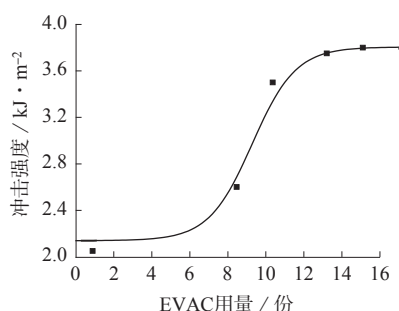


图3 EVAC 用量对复合材料冲击强度的影响

变化均随 EVAC 用量的增加而增大。但是当 EVAC 用量超过 12.5% 时,复合材料的弯曲强度和冲击强度增加趋缓。其原因是,木粉表面覆盖过多的 EVAC,形成较厚的界面过渡层,造成木粉与树脂之间界面结构的不均匀性。而且 EVAC 的力学性能弱于树脂基体,其用量过多会造成复合材料的力学性能不能随 EVAC 的用量增加而增加;当 EVAC 用量太少时,木粉表面没有被完全包覆,难以形成良好的过渡分子层,起不到有效的改善界面相容性的效果,复合材料的力学性能不能得到较大的提高。

当 EVAC 用量超过 12.5% 时,复合材料综合力学性能的提高已经不明显,所以确定 EVAC 与木粉的最佳质量比为 0.125:1。

2.2 SEM 及泡孔孔径分析

图 4 为含不同 EVAC 用量的复合材料试样断面 SEM 照片。

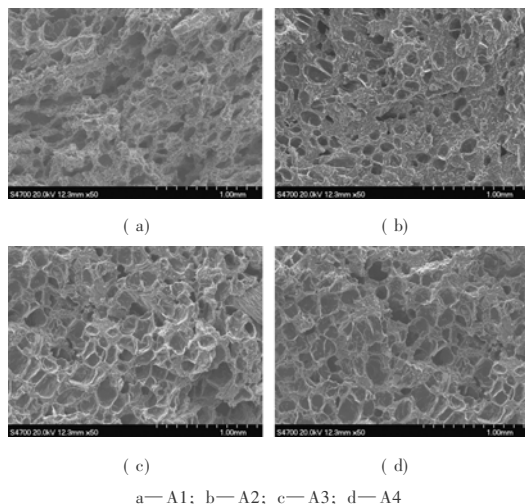
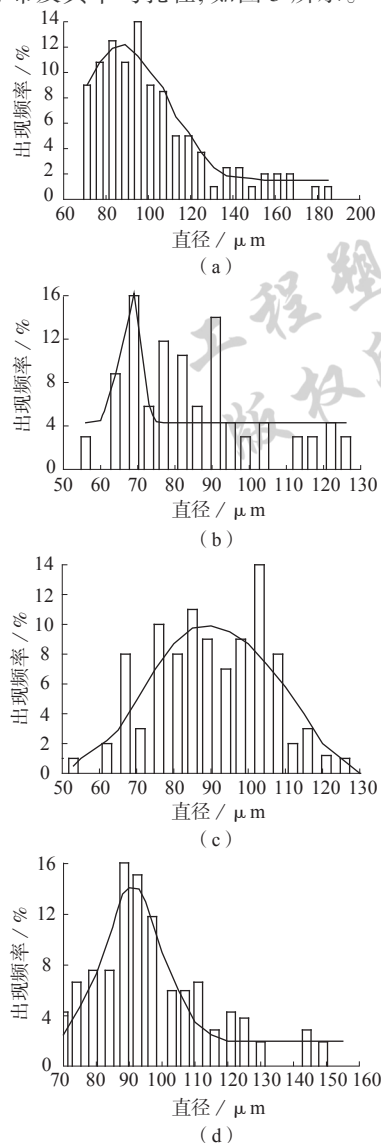


图4 含不同用量EVAC的复合材料试样断面SEM照片

从图 4a 可以看到,试样出现孔径较大的泡孔且泡孔呈长椭圆形。这种现象是由于泡孔合并引起的,在发泡过程中,由于使用放热型发泡剂(AC),使得泡孔周围的聚合物熔体由于温度过高导致熔体黏度下降,不能很好地包覆气体,进而发生泡孔合并现

象。而且在断面上泡孔所占面积较小,断面的大部分被聚合物基体所占据。从图 4b 同样可以看到泡孔合并的现象,而且存在泡孔孔径分布不均匀的现象。从图 4c 可以看到泡孔覆盖了试样断面的大部分面积,基本未发现聚合物基体连接成片的现象,泡孔孔径较大,泡孔合并的现象仍然存在,但泡孔孔径分布不均匀的现象已有所减缓。从图 4d 可以看到,试样中的大部分泡孔形状基本正常,虽然仍存在泡孔合并的现象但泡孔孔径分布也较为均匀。从图 4 还可以发现,木粉基本被聚合物基体包覆,没有出现木粉“扎破”泡孔现象。

通过对 SEM 照片分析,同时还可以获得照片中孔径的分布及其平均孔径,如图 5 所示。



a—A1; b—A2; c—A3; d—A4

图 5 不同试样的孔径分布示意图

从图 5 可看出,在添加 EVAC 后,木塑微发泡复合材料断面中泡孔的孔径分布为 50 ~ 200 μm 。从图 4 和图 5 可看到,当 EVAC 用量为 12.5% 和 15% 时,复合材料断面的泡孔分布较均匀,平均孔径变化不明显。而当 EVAC 用量低于 12.5% 时,复合材料断面的泡孔分布及孔径均匀程度都有所下降。这可能是由于木粉表面没有完全被 EVAC 包覆,在复合发泡体系中出现木粉-无机加工助剂-聚合物或木粉-气体-聚合物等三相界面,降低了发泡效率。

结合图 4 和图 5,当 EVAC 用量低于 12.5% 时,复合材料力学性能较低的现象可以进一步解释为,泡孔孔径较小且泡孔在断面占据面积较少,而聚合物在断面占据大部分面积。此时材料发生断裂,聚合物断裂吸收能量占主导因素,而泡孔受外力变形所吸收能量较小,是材料抵抗破坏过程中对外界能量吸收的次要因素,并且这时在聚合物基体中,由于填充物木粉表面的 EVAC 覆盖层不完整,与聚合物基体的结合力较弱,使得木粉与聚合物界面成为材料破坏的引发点,从而影响复合材料的力学性能。

2.3 EVAC 在木塑微发泡复合材料中的作用分析

图 6 是传统木塑发泡复合材料发泡过程的理论模型示意图。其中,木粉首先与偶联剂作用,偶联剂与木粉表面的亲水基团反应,形成表面化学极性较低的改性木粉。在此过程中,木粉表面与聚合物基体之间的界面结合力得到提高,改善了界面相容性。但是用这种方法改性的木粉表面有较大的空隙,而且表面粗糙,容易在聚合物发泡过程中,引起气泡沿木粉表面尖锐部分产生应力集中点,致使出现泡孔破裂等现象,从而导致发泡过程失败,即出现木粉“扎破”聚合物泡孔的现象。

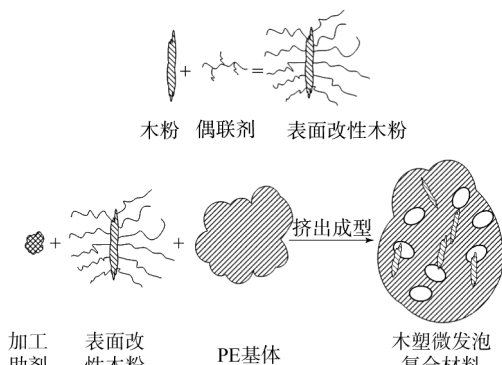


图 6 传统木塑发泡复合材料发泡过程的理论模型示意图

图 7 是添加 EVAC 后木塑微发泡复合材料的发泡模型示意图。木粉首先与 EVAC 作用,使得木粉表面被 EVAC 完全包覆,降低木粉的表面化学极性,

增加了木粉与聚合物基体的相容性。这种 EVAC 包覆层将木粉表面的粗糙、空隙等缺陷进行包裹。在聚合物发泡过程中,由于存在 EVAC 的包覆层,气泡壁遇到木粉后,气体仍然被聚合物基体包裹,不会引起木粉破坏气泡壁的现象,从而提高了发泡效率,并保证了泡孔的稳定生长。

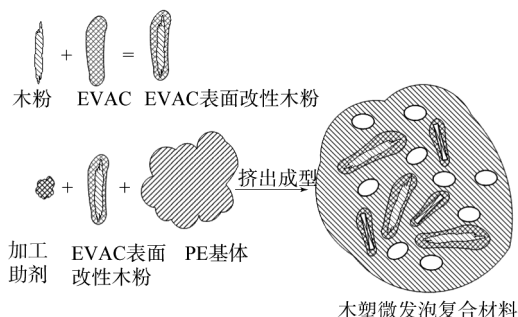


图7 EVAC在木塑微发泡复合材料中的作用模型示意图

综合以上分析可以认为, EVAC 在木塑微发泡复合材料中起到以下作用: ①EVAC 在木粉表面形成包覆层,降低了木粉表面极性,从而增加了其与非极性 PE 基体的相容性。②EVAC 属于弹性体,其在 PE 基体与木粉之间,可以起到界面过渡作用。当复合材料受到外力作用时,由 EVAC 充当的界面层通过弹性变形吸收一部分能量,而后才会将外力传递给木粉。③EVAC 可将木粉表面完全包覆,在发泡过程中形成的气体不会与木粉表面接触,所形成的泡孔只能在聚合物基体中生长,避免出现聚合物中的泡孔被木粉“扎破”的现象。

3 结论

(1) 当 EVAC 用量为 12.5% 时, PE 基木塑微发

泡复合材料具有较好的力学性能。

(2) EVAC 在木粉表面形成包覆层,增加了木粉与基体的相容性,起到了界面过渡作用,避免了聚合物泡孔被木粉“扎破”现象的出现。

参考文献

- [1] 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.
- [2] 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.
- [3] 刘文鹏,李炳海. 不同相容剂对 PP/木粉复合材料力学性能的影响[J]. 塑料, 2005, 34(5): 21-24.
- [4] 殷小春,任鸿烈. 对改善木塑复合材料表面相容性因素的探讨[J]. 塑料, 2002, 31(4): 25-28.
- [5] Brandt, Fridley. Effect of load rate on flexural properties of wood plastic composites[J]. Wood and Fiber Science, 2003, 35(1): 135-147.
- [6] Bledzki, Andrzej K, Farnk, et al. Physico-mechanical studies of wood fiber reinforced composites[J]. Polymer-Plastics Technology and Engineering, 2002, 41(3): 435-451.
- [7] 张明珠,薛平,周甫萍. 木粉/再生热塑性塑料复合材料性能的研究[J]. 塑料, 2000, 29(5): 39-40.
- [8] George J, Sreekala M S. A review of interface modification and characterization of natural fiber reinforced plastics composites[J]. Poly Eng Sci, 2001, 41(9): 1471-1484.
- [9] Bonini C, D'Auria M, Emanuele L, et al. Polyurethanes and polyesters from lignin[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2005, 98(3): 1451-1456.
- [10] Zafeiropoulos N E, Dijon G G, Baillie C A. A study of the effect of surface treatments on the tensile strength of flax fibers: Part I. Application of gaussian statistics[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2007, 38(2): 621-628.

INFLUENCE OF EVAC ON PROPERTIES OF PE BASED WOOD PLASTIC MICRO-FOAMED COMPOSITE

Cai Jianchen, Xue Ping, Qi Zong, Ding Yun, Jin Xiaoming

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

ABSTRACT PE based wood plastic micro-foamed composite was prepared with EVAC as modifier by a conical twin screw extruder. The effect of different EVAC content on the mechanical properties were studied, combined with SEM observation of cross-section morphology of composite materials. The results showed that the tensile strength, bending strength and impact strength of the PE based wood plastic micro-foamed composite increased with the increase of EVAC content. EVAC can improve the interfacial compatibilization between the wood flour and polymer, the optimum dosage of EVAC was 12.5% of wood flour content. In addition, this paper discussed the role of EVAC in the micro-foamed process of PE based wood plastic composite.

KEYWORDS EVAC, PE, wood plastic composite, micro-foamed

塑料基底晶体管在美国研制成功

晶体管制造一般用玻璃作基底材料,这有利于在多变的环境下保持稳定,从而保证用电设备所需的电流。

据美国物理学家组织网报道,美国佐治亚理工大学研究

人员开发出一种双层界面新型晶体管,其性能极为稳定,还能在可控的环境中,以低于 150℃ 的条件在塑料基底上大量生产,因此可用于柔韧可弯曲的塑料电子设备。

(科技日报)