

响应曲面法优化加工工艺改善木塑复合材料抗老化性能^{*}

王林娜 薛 平

(北京化工大学塑料机械及塑料工程研究所,北京 100029)

摘要 采用单因素实验法和响应曲面法对木塑复合材料(WPC)的注塑工艺进行了研究。建立了以WPC老化表面色变程度(ΔE)为目标函数的二次多项数学模型,探讨了主要因素的影响效应及其交互作用,研究获得最佳的注塑工艺为机筒温度145℃、注塑压力65 MPa、注射速度89 mm/s。此时 ΔE 值为0.99,这一优化值比优化前的 ΔE 最小值1.45降低了32%。

关键词 响应曲面法 木塑复合材料 老化性能 加工工艺

当木塑复合材料(WPC)长期用于户外时,性能会严重降低并使其使用受到限制。为了提高WPC的抗老化性能,延长其贮存和使用寿命,除了通常采用的添加光稳定剂之外,加工工艺的控制与改进也是改善WPC抗老化性能的重要措施之一。如加工方式、加工温度、成型压力、冷却速度、材料受机械力的方向及大小等都会对制品的抗老化性能带来不同程度的影响^[1]。笔者通过单因素法和响应曲面法设计了实验,优化加工工艺以改善WPC的抗老化性能。

响应曲面法是一种优化工艺过程的统计学实验设计,采用该法建立连续变量曲面模型,对影响工艺过程的因子及其交互作用进行评价,确定最佳水平范围。设计合理的实验得到一定数据,再采用多元二次回归方程来拟合因素与响应值之间的函数关系,并通过回归方程的分析来寻求最优工艺参数,从而解决多变量问题^[2]。

1 实验部分

1.1 主要原材料

低密度聚乙烯(LDPE):112A,北京燕山石化公司;

木粉:180 μm ,北京恒通创新木塑科技发展有限公司;

加工助剂:市售。

1.2 主要设备、仪器

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;

平行双螺杆造粒机:KS-20型,昆山科信橡塑机械有限公司;

注塑机:PT-130型,力劲集团;

分光光度测色仪:Color i5型,美国爱色丽公司;
氙灯加速老化箱:自制,设备简介及结构见文献[3]。

1.3 试样制备

将木粉在100℃下干燥24 h,并与LDPE及其它加工助剂通过高速混合机混合均匀,然后将共混料用平行双螺杆造粒机造粒,再将粒料用注塑机注射成型为标准试样。

1.4 性能测试

将试样放入自制的氙灯加速老化箱进行人工加速老化实验,模拟阳光和雨水对制品的加速老化。采用光照+18 min/102 min(喷淋时间/不喷淋时间)的老化周期^[4],老化时间为48 h,共24个周期。

利用分光光度测色仪对老化前后试样的颜色变化进行测试,每个试样不同位置测试5次,取平均值。该测色仪使用L、a、b表色系统,表面颜色变化可用色变程度(ΔE)来表征,其计算公式见文献[5]。

2 结果与讨论

2.1 单因素实验

以机筒温度、注塑压力、冷却时间、注射速度为考察因素, ΔE 为指标进行WPC注塑工艺的单因素实验。

(1) 机筒温度对 ΔE 的影响

保持注塑压力100 MPa、注射速度70 mm/s、冷却时间20 s不变,分析机筒温度对 ΔE 的影响,结果如图1所示。由图1可以看出,随着机筒温度的升高, ΔE 先减小后增大,当机筒温度为140℃时,试样的 ΔE 最小。这主要是由于机筒温度较高时,LDPE流动较好,表层的LDPE可以将木粉颗粒很好地包

^{*} 2009年北京市教委共建项目

收稿日期:2010-05-21

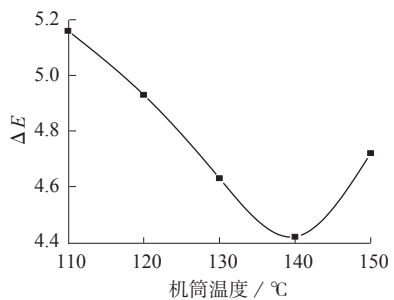


图1 机筒温度对 ΔE 的影响

裹起来,减小 WPC 的表面亲水性,延缓木粉的光降解,从而缓解 WPC 老化后的表面褪色现象。但是机筒温度过高时,会使得 LDPE 在加工过程中发生热降解,从而影响其抗老化性能。

(2) 注塑压力对 ΔE 的影响

保持机筒温度 140℃、注射速度 70 mm/s、冷却时间 20 s 不变,分析注塑压力对 ΔE 的影响,结果如图 2 所示。

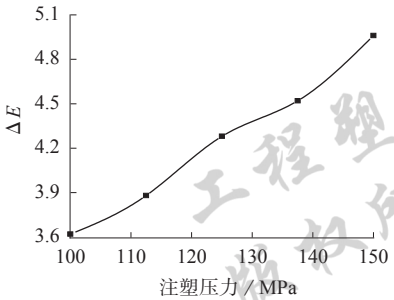


图2 注塑压力对 ΔE 的影响

由图 2 可以看出,随着注塑压力的增大, ΔE 逐渐增大。当注塑压力为 100 MPa 时,试样的 ΔE 最小。这主要是由于注塑压力较大时会增加物料与模腔的摩擦力,影响了 LDPE 熔体的流动性,使得其对表面木粉的包裹效果降低,而加速 WPC 老化后的表面褪色现象。

(3) 注射速度对 ΔE 的影响

保持机筒温度 140℃、注塑压力 100 MPa、冷却时间 20 s 不变,分析注射速度对 ΔE 的影响,结果如图 3 所示。

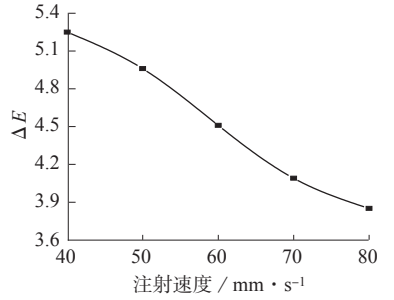


图3 注射速度对 ΔE 的影响

由图 3 可以看出,随着注射速度的增加, ΔE 逐渐减小,当注射速度为 80 mm/s 时,试样的 ΔE 最小。这主要是由于注射速度慢时,会延长熔体的充模时间,降低进入模具的熔体温度而影响熔体流动性,使得制品表面木粉含量增多,加速 WPC 老化后表面褪色现象。

(4) 冷却时间对 ΔE 的影响

保持机筒温度 140℃、注塑压力 100 MPa、注射速度 80 mm/s 不变,分析冷却时间对 ΔE 的影响,结果如图 4 所示。

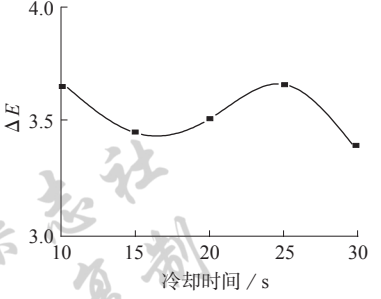


图4 冷却时间对 ΔE 的影响

由图 4 可以看出,随着冷却时间的增加, ΔE 在一定范围内波动,即冷却时间对 ΔE 的影响较小。据前人研究可知,冷却时间为 20 s 时, WPC 注塑制品的表观性能和力学性能较好^[6]。结合笔者的实验结果,将 WPC 注射成型的冷却时间设置为 20 s。

2.2 响应曲面法优化 WPC 的注射成型工艺

(1) 因素及水平的选取

由单因素实验结果可知,机筒温度、注塑压力、注射速度对 WPC 的 ΔE 影响较大。为了选择最优工艺参数,采用 Design - Expert 软件设计 Box - Behnken 响应曲面实验,对机筒温度、注塑压力、注射速度三因素进行优化。以 ΔE 为响应值,设计三因素三水平的响应曲面实验,实验因素及水平如表 1 所示。

表 1 实验因素与水平

因 素	编 码 ¹⁾	水 平 ²⁾		
		- 1	0	+ 1
机筒温度 / °C	X_1	130	140	150
注塑压力 / MPa	X_2	75	100	125
注射速度 / mm · s ⁻¹	X_3	70	80	90

注: 1) X_1 、 X_2 、 X_3 分别表示各因素的编码值,其中 $X_1 = (x_1 - 140) / 10$ 、 $X_2 = (x_2 - 100) / 25$ 、 $X_3 = (x_3 - 80) / 10$, x_1 、 x_2 、 x_3 分别表示各因素的实际值; 2) 水平 - 1、0、+ 1 分别表示因素的最低、中间、最高水平。

(2) 响应曲面分析方案及结果

响应曲面实验方案及结果如表 2 所示。

表 2 响应曲面实验方案及结果

编号	因素			ΔE
	机筒温度/℃	注塑压力/MPa	注射速度/mm·s ⁻¹	
1	130	75	80	3.65
2	150	75	80	2.90
3	130	125	80	6.75
4	150	125	80	4.50
5	130	100	70	4.60
6	150	100	70	4.50
7	130	100	90	4.80
8	150	100	90	3.86
9	140	75	70	2.25
10	140	125	70	4.40
11	140	75	90	1.45
12	140	125	90	5.00
13	140	100	80	3.70
14	140	100	80	3.85
15	140	100	80	3.80
16	140	100	80	3.65
17	140	100	80	3.90

通过 Design - Expert 软件对表 2 实验结果进行线性回归拟合,获得 WPC 老化表面 ΔE 的编码线性回归方程,如式(1)所示。

$$\Delta E = 3.78 - 0.51X_1 + 1.3X_2 - 0.08X_3 - 0.37X_1X_2 - 0.21X_1X_3 + 0.35X_2X_3 + 0.92X_1^2 - 0.25X_2^2 - 0.26X_3^2 \quad (1)$$

计算得到式(1)的决定系数 $\gamma^2 = 0.97$,表明该方程拟合较好,因此可用该方程代替实验真实点对实验结果进行分析。对该模型进行回归分析后所得的回归系数显著性检验结果如表3所示。

表 3 回归系数显著性检验结果

因素	显著性检验 p 值
模型	0.000 2
X_1	0.002 3
X_2	<0.000 1
X_3	0.483 7
X_1X_2	0.044 0
X_1X_3	0.212 2
X_2X_3	0.056 0
X_1^2	0.000 5
X_2^2	0.140 9
X_3^2	0.127 8

由表3可知,模型 $p = 0.0002 < 0.05$,方程具有

显著性。机筒温度、注塑压力的一次项与 ΔE 显著相关;从交互项看出,机筒温度和注塑压力的交互作用与 ΔE 相关性达到显著水平;机筒温度的二次项与 ΔE 显著相关。综合以上分析可知,在本实验条件下,机筒温度、注塑压力是决定 ΔE 的重要因素。

(3) 工艺条件优化

根据工业实际应用,LDPE 基 WPC 注射成型时,三因素的变化范围为机筒温度 110 ~150℃、注塑压力 62.5 ~125 MPa、注射速度 60 ~90 mm/s。在此变化范围内对式(1)进行优化分析计算,得到三个因素的最佳水平分别为机筒温度 145℃、注塑压力 65 MPa、注射速度 89 mm/s,此时 ΔE 值为 0.99,这一优化值比表 2 中 ΔE 的最小值 1.45 降低了 32%。

3 结论

(1) 通过单因素实验分析可知,影响 ΔE 的注塑工艺因素主要有机筒温度、注塑压力及注射速度。

(2) 由响应曲面实验分析可知,改善 WPC 老化后表面色变的最佳注塑工艺条件为机筒温度 145℃、注塑压力 65 MPa、注射速度 89 mm/s,此时 ΔE 值为 0.99,这一优化值比优化前 ΔE 的最小值 1.45 降低了 32%。

参考文献

[1] Stark N M, Matuana L M, Clemons C M. Effect of processing method on surface and weathering characteristics of wood-flour/HDPE composites[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2004, 93(3) : 1 021 - 1 030.

[2] 胡雅琴. 响应曲面二阶设计方法比较研究[D]. 天津: 天津大学, 2005.

[3] 王林娜, 蔡建臣, 薛平. 木塑复合材料加速老化性能的研究[J]. 工程塑料应用, 2010, 38(2) : 63 - 66.

[4] 化工部合成材料研究院, 金海化工有限公司. 聚合物防老化实用手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 1999: 43.

[5] Muasher M, Sain M. The efficacy of photostabilizers on the color change of wood filled plastic composites[J]. Polymer Degradation and Stability, 2006, 91(5) : 1 156 - 1 165.

[6] 王超. 聚丙烯(PP)/木粉复合材料注射成型的研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2009.

OPTIMIZATION OF PROCESSING CONDITIONS BY RESPONSE SURFACE METHODOLOGY
IN ORDER TO IMPROVE AGING PROPERTY OF WOOD PLASTIC COMPOSITE

Wang Linna, Xue Ping

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

ABSTRACT The injection conditions of wood plastic composite(WPC) were optimized by single-factor and response surface methodology experiments. A quadratic multinomial equation model which using color changes(ΔE) of WPC as the objective function

was built and the effects of main factors and their corresponding relationships were discussed. The optimal injection conditions were obtained as follows, barrel temperature was 145 °C, injection pressure was 65 MPa and injection speed was 89 mm/s. After optimizing the processing conditions, the value of ΔE of WPC was 0.99 and it decreased 32% comparing with the value of ΔE (1.45) before optimizing.

KEYWORDS response surface methodology, wood plastic composite, aging property, processing condition

生物塑料成为化工业走低碳产业的“新宠”

近年来,人们对低碳一词越来越熟悉了,衣食住行都可以找到低碳的“身影”,因而人们对原材料的可持续供应能力给予了越来越多的关注,对于一些常见的可再生的资源,如谷物、织物、木材、甘蔗、甜菜等,把这些原料变成聚合物是一种理想的解决资源再生的办法。

生物塑料产量高涨

由 HelmutKaiser 顾问公司完成的一个有关生物塑料市场的报告指出,全球生物塑料市场将快速增长,预计年均增速可达 8%~10%,将由 2007 年的 10 亿美元增加到 2020 年的 100 亿美元。其中汽车和电子行业应用广泛,到 2025 年,亚洲将是生物塑料市场的领导者,约占 32% 的市场份额,其次是欧洲占 31%,美国占 28%。亚洲将占据市场领先地位主要是因为基于转基因植物将得到快速发展。欧洲生物塑料协会秘书长哈拉尔·卡伯日前表示,受生物聚乙烯装置开始运转的刺激,2013 年全球生物塑料产量应该是当前产量的近 4 倍,至 146 万 t。

生物塑料产量日益高涨,在化工行业也得到普遍推广,同时在低碳时期,也是必不可少的产品。

可耐高温生物塑料

上海石化研制的一种新型生物降解聚酯,其耐热性大大提高,热变形温度超过 100 °C,可广泛用于一次性餐饮用具、一次性医疗用品等一次性器具、电子器件等产品的包装,以及农用薄膜、农药及化肥缓释材料等农用领域。

这种可生物降解聚酯,经国家塑料制品质量监督检验中心测试,经过 94 d 其降解率即达到 62.1%,符合国家标准对生物可降解塑料的定义。该生物塑料可按一定比例与淀粉等生物原料共混、制成各种用品。这些用品废弃之后,便成为土壤中微生物的“食物”,从而实现无害化分解。

“生物塑料”强企欲扩军中国

全球第一种可大规模商业化生产、“原料 100% 来自可再生资源而非石油”的生物塑料正试图分享中国低碳经济的大蛋糕。近日,全球最大商业化量产聚乳酸(PLA)生物塑料的 NatureWorks 的高层们造访中国相关部门官员,推进 PLA 生物塑料在中国建厂的愿望。

强耐耗性生物塑料

英国生物塑料开发商 NetComposites 领军开发了一项名为 Combine 的研究计划,此项计划开发了一种耐耗性强的塑料。这种塑料不仅坚硬、质轻,而且环保,可以用作汽车门、船壳、婴儿保育器及类似的产品。此计划研究的塑料原料采用的是植物,其半衰期短,是一种无害的合成塑料,也是利用

可再生资源制造的结构材料和产品。

可见,化工企业对生物塑料的研发做了充分的准备,相对普通塑料而言,目前生物塑料的市场还很小。在它普及之前,热衷使用环保产品的消费者可能会遭遇无处丢弃生物塑料垃圾的尴尬。回收生物塑料是未来化工行业着手要解决的问题。

(慧聪网)

高端工程塑料军转民遇阻

作为国防军工的关键配套材料,高性能聚合物在我国从最初的核潜艇、航空航天、水陆战车、导弹装备等开始,应用范围与规模不断扩大。但是,除了聚氨酯、聚四氟乙烯等少数品种外,多数高性能材料在民用领域的推广比较缓慢,在军转民的过程中遇到了不同程度的困难。有关专家呼吁,国家应采取相关措施扶持先进材料在民用工业的推广。

高性能聚合物又称特种工程塑料或第三代塑料,是 20 世纪 70 年代基于通用塑料和工程塑料发展起来的新一代高性能塑料。在国家多个专项的支持下,众多研究机构经过艰苦攻关打破了西方国家的技术封锁,满足了国防工业发展对于高端工程塑料的需求。但与国外先进材料在民用领域的快速推广不同,我国的高性能聚合物品种基本都停留在百吨级的中试规模,离产业化应用还有很大差距。

以代表性产品聚芳醚酮为例,与在国防工业广泛用于潜艇、飞机、坦克等不同,民用领域形成规模的只有压缩机和磁力泵的部件,年销量一直徘徊在 10~15 t 的低水平。究竟是因为产品质量不过关还是价格没有竞争力?事实上,聚芳醚酮多年来在军工领域获得稳定应用,自主创新产品价格仅为进口产品的一半左右。

那到底是什么妨碍了聚芳醚酮的大规模应用?与国外情况对比之后可发现部分症结所在。首先,西方发达国家为降低噪声危害,在 20 世纪就大力推动聚芳醚酮在气体压缩机上的应用,而国产压缩机至今仍未更新换代;其次,聚芳醚酮在汽车业的第三次以塑代钢进程中起了很大作用,但外国企业的零部件不用中国产品,国产汽车则迟迟没有付诸行动;再次,高技术的军转民离不开政策支持,我国在高性能聚合物领域的扶持措施相对缺乏。

有关专家建议,在国家大力提倡军工转民用的背景下,希望相关管理部门能够设立一个专项,像支持国防军工所需的新材料开发那样,对于经考核证明能够批量化生产的国产高性能材料,通过提供资金与政策的支持,鼓励其在民用领域的技术开发与市场推广,使这些已经投入大量人力物力、具有巨大应用潜力的创新成果早日为国民经济发展做出更大贡献。

(中华新闻网)