

HDPE/木粉复合材料的性能研究

熊 成 戚嵘嵘

(上海交通大学化学化工学院,上海 200240)

摘要 研究了不同种类的增容剂对高密度聚乙烯(HDPE)/木粉复合材料性能的影响,并研究了增容剂含量、木粉含量对复合材料力学性能及形态结构的影响。结果表明,HDPE/木粉复合材料的拉伸强度、弯曲强度均随马来酸酐接枝 HDPE(HDPE-g-MAH)含量的增加而增大;复合材料的缺口冲击强度随甲基丙烯酸缩水甘油酯接枝低密度聚乙烯的增加而提高;复合材料的拉伸强度、弯曲强度随木粉含量的增加而增大;而缺口冲击强度则随木粉含量的增加呈降低趋势。

关键词 高密度聚乙烯 增容剂 木粉 形态结构 性能

木塑复合材料是将一定比例的木纤维经过预处理使之与高分子树脂或其它材料混合而制备的一种新型材料。其中,热塑性木塑复合材料是以木粉、竹粉、果壳粉、秸秆粉、糠壳粉或花生壳粉等和热塑性塑料为主要原料制备的一种新型复合材料。该材料的研制缓解了石油资源、木材与林产品需求的日益增长所带来的资源和能源短缺问题,有利于环境保护和降低能耗。而且热塑性复合材料还具有耐用、尺寸稳定性好、易成型、吸水性小、耐腐蚀、可连续挤出、能够获得任意形状的横截面、可回收再利用等特点,因此成为材料领域研究的热点^[1]。另外,热塑性木塑复合材料可以采用与木材同样的方法进行加工,因此其维修费用非常低。

与木材相比,木塑复合材料具有良好的尺寸稳定性、耐候性、不怕虫蛀、耐菌、不易变形、力学性能好等优点,耐用性比单一的木材高数倍。一般来说,木塑复合材料的硬度比木材提高 2~8 倍,耐磨性可以提高 4~5 倍。此外,木塑复合材料还可以采用发泡成型,这样不仅节省原料,简化后加工工序,而且发泡制品隔音、隔热性能也较好。

木粉由纤维素、半纤维素、木质素等组成,含有大量的极性羟基官能团,表现出强烈的极性和亲水性^[2-3]。相反,聚烯烃是典型的非极性树脂,具有疏水性。因此木粉与聚烯烃树脂的相容性很差,从而使得通过两者之间的简单共混所制备的热塑性复合材料的性能不够理想^[2]。为了改善两者间的相容性,提高聚烯烃/木粉复合材料的性能,笔者采用偶联剂对木粉进行预处理,并向体系中添加不同种类的增容剂,制得了性能优良的高密度聚乙烯(HDPE)/木粉复合材料,研究了增容剂种类及用量、木粉含量等对 HDPE/木粉复合材料性能的影响。

响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

HDPE: 泽昌化工塑胶原料行;

松木粉: 180 μm , 临安市明珠竹木粉有限公司;

无水乙醇: 分析纯, 上海凌峰化学试剂有限公司;

硅烷偶联剂: KH-570, 上海耀华化工厂;

马来酸酐(MAH)接枝 HDPE(HDPE-g-MAH)、丙烯酸接枝 HDPE(HDPE-g-AA)、MAH 接枝低密度聚乙烯(LDPE)(LDPE-g-MAH)、MAH 接枝(乙烯/辛烯)共聚物(POE-g-MAH)、MAH 接枝 SBS(SBS-g-MAH)、甲基丙烯酸缩水甘油酯接枝 LDPE(LDPE-g-GMA): 自制;

(乙烯/乙酸乙烯酯)共聚物(E/VAC)、(乙烯/甲基丙烯酸)共聚物(E/MA): 陶氏化学公司。

1.2 主要设备、仪器

高速混合机: SHR-10A 型, 张家港市通沙塑料机械有限公司;

真空烘箱: DZF-6050 型, 上海一恒科学仪器有限公司;

双螺杆挤出机: ZE 25 A 型, 德国 Berstorff GmbH 公司;

注塑机: HTBH0X/1 型, 宁波海天塑料机械有限公司;

电子拉力机: Instron4465 型, 美国 Instron 公司;

简支梁缺口冲击试验机: RAY-RAN 45 型, 英国 RAY-RAN 测试仪器有限公司;

扫描电子显微镜(SEM): S-2150 型, 日本日立

公司。

1.3 试样制备

(1) 木粉预处理

将木粉置于 120℃ 真空干燥箱中干燥约 3 h, 使其中的水分质量分数低于 3%。然后将一定浓度的 KH-570 乙醇溶液与木粉在高速混合机中充分混匀, 置于 120℃ 烘箱中活化约 1 h 后再在 100℃ 下抽真空 24 h。

(2) 试样制备

将处理前后的木粉分别与一定比例的 HDPE 及不同增容剂在高速混合机中充分混合, 然后利用双螺杆挤出机在挤出温度 170℃、螺杆转速 120 r/min 下挤出造粒。然后用注塑机在 190℃ 注塑成试样。

1.4 性能测试

拉伸性能按 GB/T 1040-1992 测试;

缺口冲击性能按 GB/T 1843-1996 测试;

试样脆断面经喷金处理后, 进行 SEM 观察并拍照, 放大倍数为 3 000 倍。

2 结果与讨论

2.1 增容剂对复合材料性能的影响

木粉和 HDPE 相容性的好坏直接影响复合材料的性能。为寻找较为适宜的增韧剂, 笔者选用 8 种不同的增容剂进行试验。固定木粉 40 份, 树脂及增容剂总用量为 100 份(增容剂质量分数为 HDPE 用量的 20%), 考察了不同增容剂对材料性能的影响。

2.1.1 增容剂及偶联剂的影响

表 1 列出增容剂 HDPE-g-MAH、偶联剂对复合材料性能的影响。由表 1 可知, HDPE-g-MAH 的加入使得材料的拉伸性能和冲击性能均有大幅度的提高, 不含偶联剂的复合材料的拉伸强度由未加增容剂时的 30.312 MPa 增加到 40.628 MPa, 增幅达 34%。这是因为 HDPE-g-MAH 中含有的羧基能够与木粉中纤维素的羟基发生酯化作用, 从而降低纤维素的极性和吸湿性, 改善了其与树脂之间的相容性。因此增强了复合材料的性能。

表 1 HDPE-g-MAH、偶联剂对材料力学性能的影响

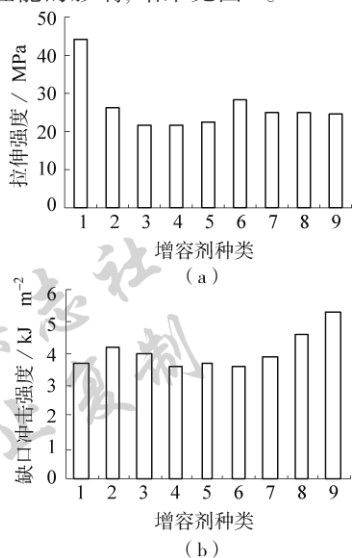
材料	拉伸强度 /MPa	缺口冲击强度 /kJ · m ⁻²
无增容剂(未处理木粉)	30.312	3.112
有增容剂(未处理木粉)	40.628	3.601
有增容剂(偶联剂预处理木粉)	44.492	3.753

由表 1 还可看出, 木粉经偶联剂处理的复合材料较未经处理的材料的力学性能有所提高。这是因为偶联剂中含有双官能团的硅烷分子通过化学键与

木粉中的纤维素分子相连, 而其有机官能团与 HDPE 连接, 从而在复合材料的界面形成由共价键连接的连续体, 因此增强了木粉与 HDPE 基体之间的界面力, 使得复合材料的力学性能增加。

2.1.2 不同增容剂的影响

选用经偶联剂处理的木粉与 HDPE 制备 HDPE/木粉复合材料, 考察不同增容剂对所制复合材料力学性能的影响, 结果见图 1。



1—HDPE-g-MAH; 2—E/VAC; 3—E/MA; 4—HDPE-g-AA;
5—LDPE-g-MAH; 6—POE-g-MAH; 7—SBS-g-MAH;
8—LDPE-g-GMA; 9—无增容剂
a—拉伸强度; b—缺口冲击强度

图 1 不同增容剂复合材料力学性能的影响

由图 1 可知, HDPE-g-MAH 对材料拉伸强度的改善最为明显, 在木粉含量、增容剂含量均相同的条件下用其增容的复合材料的拉伸强度由纯 HDPE 的 24.53 MPa 增加到 44.49 MPa, 增幅达 81.37%。而对于其它增容剂而言, 拉伸强度的变化不大。这是因为 HDPE-g-MAH 增容剂的接枝主体与复合材料的基体均为 HDPE, 两者的相容性很好, 同时 MAH 与木粉之间的相容性也较好, 从而增强了 HDPE/木粉体系的相容性^[4]; 另一方面, E/VAC、E/MA 等其它增容剂本身就是非常柔性的树脂, 再加上增容效果较差, 因此材料的拉伸强度不高甚至低于纯 HDPE。

由图 1 还可以看出, 不同 HDPE/木粉复合材料的冲击性能较 HDPE 普遍下降; 在所用的 8 种增容剂中, 由于增容剂 LDPE-g-GMA 的柔性好, 其在塑化过程中与木粉、HDPE 基体缠结在一起, 因此 LDPE-g-GMA 的增容效果最好, 而 HDPE-g-MAH 相

对于其它增容剂的刚性高, 因此具有最低的缺口冲击强度。

2.1.3 增容剂含量的影响

鉴于 LDPE-g-GMA 对材料冲击性能及 HDPE-g-MAH 对材料拉伸性能的改善效果, 笔者选用以上 2 种增容剂来研究不同增容剂含量对复合材料力学性能的影响, 见图 2。其中木粉用量固定为 40 份, HDPE 与增容剂总量为 100 份。

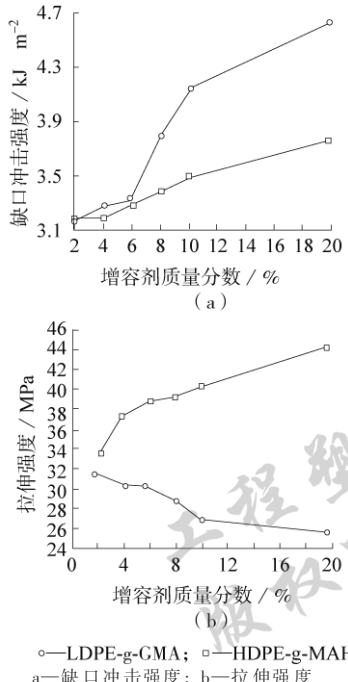


图 2 增容剂含量对复合材料力学性能的影响

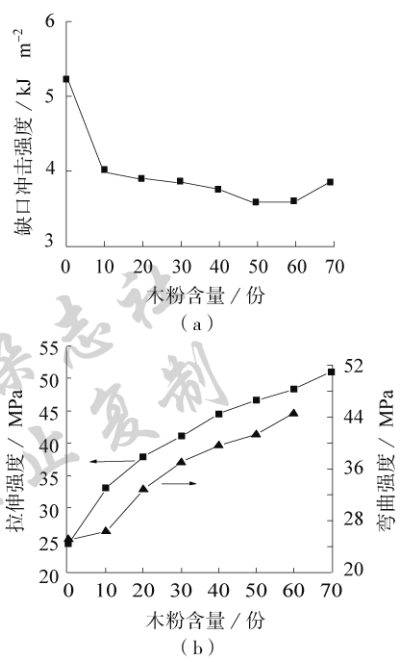
从图 2 可以看出, 随着增容剂含量的增大, 复合材料的缺口冲击强度均有所增加, 当增容剂含量较低时, 增容效果不是很明显, 但当增容剂的质量分数高于 10% 时, 缺口冲击强度得以大幅提高。这是因为当增容剂的含量太低时, 相对于高含量的木粉来说, 增容剂的量是不够的, 因此表现为相容性不好。

由图 2 还可看出, 材料的拉伸强度随 HDPE-g-MAH 含量的增加而增大, 而随 LDPE-g-GMA 含量的增加呈下降趋势。

增容剂的含量对材料力学性能的影响很大, 用量太少, 则对木粉包覆得不完全, 难以起到有效改善界面相容性的效果, 且木粉表面大量存在的羟基基团易使材料吸湿变形; 增容剂用量过多, 则木粉表面会因覆盖过多的增容剂而形成多分子层, 易造成木粉与 HDPE 之间界面结构的不均匀性, 且一般增容剂的力学性能都低于树脂基体, 故用量过多反而会造成材料力学性能的降低^[5]。

2.2 木粉含量对复合材料性能的影响

木粉的加入既可在某种程度上提高复合材料的某些力学性能, 又可大大降低材料的成本, 因此在不影响材料性能的前提下提高木粉的含量具有非常重要的意义。因此, 将增容剂与 HDPE 固定为 100 份 (增容剂质量分数为 HDPE 用量的 20%), 木粉含量对复合材料力学性能的影响见图 3。



a—缺口冲击强度; b—拉伸强度、弯曲强度

图 3 木粉含量对复合材料力学性能的影响

从图 3 可以看出, 复合材料的缺口冲击强度随着木粉含量的增加而先迅速下降, 后又略有上升。与纯 HDPE 的缺口冲击强度相比, 最多下降了 33.2%。这可能是由于 HDPE 具有优异的冲击性能, 而木粉是各向异性的填料, 冲击性能较纯 HDPE 低, 按照复合物加合原理, 它们复合后的冲击性能应该介于两者之间, 故冲击性能会比纯 HDPE 有所降低; 另外, 由于木粉的极性和 HDPE 的非极性, 两者间的相容性不好, 导致界面粘合力差, 且随着木粉填充量的增加, 木粉聚集现象加剧, 颗粒引起的应力集中及产生缺陷的几率增大, 当材料受到冲击时, 应力不能很好地被分散, 从而对材料的韧性造成较大的影响。由图 3 还可看出, 复合材料的拉伸强度及弯曲强度均随着木粉含量的增加而增大。当木粉含量增至 60 份时, 复合材料的拉伸强度比纯 HDPE 增加了 96.8%, 弯曲强度也增加了 77%。这是因为木粉中有一定长径比和较高强度的纤维束状木纤维对基体 HDPE 起到了增强作用。因此复合材料的拉伸强

度及弯曲强度均随着木粉的增加而有所增大。

2.3 复合材料的形态结构

2.3.1 增容剂的影响

图4为增容剂使用前后复合材料的SEM照片。在不使用增容剂时,由于木粉与基体的相容性较差,HDPE基体不易浸润木粉和向木粉的蜂窝状结构中渗透,两者界面处的粘合力很差,并且易形成空洞缺陷(图4a),因此复合材料的力学性能较差。

使用增容剂之后,HDPE能很好地覆盖在木纤维表面(图4b),两者之间的粘合作用较强,而且界面没有明显的孔洞。由于材料的力学性能主要取决于其缺陷情况,这进一步说明了增容剂对材料力学性能的影响。

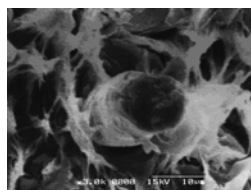
2.3.2 木粉含量的影响

图5为不同木粉含量时复合材料的SEM照片。由图5看出,当木粉含量较少时(图5a),体系具有较好的相容性。但是当木粉含量增加到70份时,材料内部出现明显的分层、孔隙等现象(图5b)。这说明当木粉含量增加时,需要更多的增容剂才能使木粉与基体获得良好的复合。

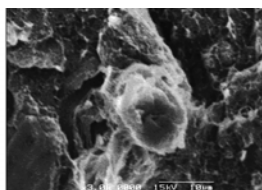
3 结论

(1) 增容剂能很好地改善HDPE/木粉复合材料的界面形态,从而改善复合材料的力学性能。

(2) HDPE/木粉复合材料的拉伸强度及弯曲强度随HDPE-g-MAH含量的增加而相应提高。而增容剂LDPE-g-GMA对复合材料冲击性能的改善效果最好,且随其含量的增加而增大。



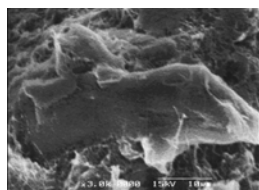
(a)



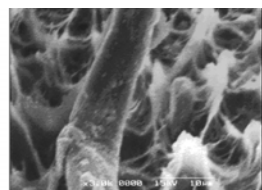
(b)

a—未使用增容剂; b—使用增容剂

图4 使用增容剂前后复合材料的SEM照片



(a)



(b)

a—40份; b—70份

图5 不同木粉含量时复合材料的SEM照片

(3) HDPE/木粉复合材料的拉伸强度、弯曲强度随木粉含量的增加而增大;而缺口冲击强度则随木粉含量的增加呈降低趋势。

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] 钟鑫, 薛平, 丁筠. 木塑复合材料性能的关键问题[J]. 工程塑料应用, 2002, 31(1): 67-70.
- [3] 郭义明. 植物纤维化学[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2000.
- [4] 秦特夫. 改善木塑复合材料界面相容性的途径[J]. 世界林业研究, 1998, 11(3): 46-51.
- [5] 吴远楠, 武军. HDPE基木塑复合材料力学性能的研究[J]. 北京印刷学院学报, 2006, 14(5): 10-12.

STUDY ON PROPERTIES OF HIGH DENSITY POLYETHYLENE/WOOD FLOUR COMPOSITES

Xiong Cheng, Qi Rongrong

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240, China)

ABSTRACT The effect of compatibilizers and wood flour content on the mechanical properties and morphology of HDPE/wood composites was studied. The results showed that the tensile and flexural strength of the composite increased with the increase of HDPE-g-MAH content. Moreover, the impact strength of the composite increased with the increase of LDPE-g-GMA content. On the other hand, the content of wood flour also had a positive effect on the tensile and flexural strength but a negative effect on the impact strength.

KEYWORDS HDPE, compatibilizer, wood flour, morphology, property

DSM 工程塑料公司推出电器连接器无卤材料

DSM 工程塑料公司最近推出一种专门用于自动家用电器连接器的无卤材料 Arnite XG PBT, 该材料符合 IEC 60335-1 的要求。

IEC 60335-1 标准中列明了对自动家用电器, 如洗衣机、干燥机和洗碗机等这些在高电流 (>0.2A) 下工作的电器的要求, 其中包括 850℃下的灼热丝燃烧指数 (GWFI) 试验 (IEC 60695-2-12) 和成品 750℃下的灼热丝 (GWT) 试

验 (IEC 60695-2-11)。750℃下的 GWT 试验要求装配部件熄灭时间小于 2 s。

Arnite XG 制品在装配件上通过了 GWT 750℃、GWFI 850℃和针焰试验。与 PA6 和 PA66 相比, 该材料除了具有很高的 CTI (600V) 外, 还拥有极好的耐热性能、良好的成型性能和极低的吸湿性。此外, 与其它材料相比, Arnite XG PBT 对环境的影响较小, 因为其所采用的阻燃体系中含卤素和红磷, 阻燃等级可达到 UL 94 V-2 级。 (锐)