

# 几种加工助剂在聚丙烯基木塑复合材料中的应用对比

陈福林 雷 芳 岑 兰 雷彩红

(广东工业大学材料与能源学院,广州 510006)

**摘要** 研究了3种加工助剂对聚丙烯(PP)基木塑复合材料物理力学性能和加工性能的影响,并利用扫描电子显微镜对复合材料的冲击断面进行了分析。结果表明,在一定用量范围内,芳香族碳氢化合物(S-105)和改性烷基酚醛树脂(TKM-M80)能够提高木粉在PP基体中的分散性,改善基体与木粉之间的相容性,从而提高PP基木塑复合材料的拉伸强度、冲击强度、弯曲强度、弯曲弹性模量和加工性能;脂肪醇和脂肪酸酯的混合物(Deoflow A)能够明显提高木粉在PP基体中的分散性和复合材料的加工性能,但用量较大时对复合材料的拉伸强度、弯曲强度和弯曲弹性模量有不利影响。

**关键词** 聚丙烯 木粉 木塑复合材料 加工助剂 分散性 力学性能 加工性能

木塑复合材料兼具热塑性塑料和木材的主要优点,可使废旧塑料和木材加工废弃物等再资源化,有助于环境保护和弥补森林资源不足,近年来在国内外得到了迅速发展。但是,与国外相比,我国木塑复合材料的研究起步较晚,目前还存在木塑产品的木粉填充量小、成本较高、性价比低等问题。

由于木质材料在高温下容易分解,所以用作基体的塑料必须有较低的熔点,目前研究和实际应用较多的是聚丙烯(PP)、聚氯乙烯(PVC)、聚乙烯(PE)等热塑性塑料及其废旧回收料。

木质材料主要是由纤维素组成,可以是木粉、竹粉、果壳粉或农作物秸秆粉等。木质材料结构中含有大量的羟基官能团,其表面表现出很强的化学极性,从而造成木质材料与非极性的塑料基体之间的相容性差,强烈地影响木质材料在基体中的分散性及复合材料的性能<sup>[1-2]</sup>。因此,以往许多研究主要着重于提高疏水性的塑料基体与亲水性的木质材料之间的相容性,以提高复合材料的物理力学性能<sup>[1, 3-6]</sup>。

木塑复合材料比非填充塑料需要更高的加工温度<sup>[7]</sup>。但是,在加工温度过高时木质材料易焦化,塑料基体也易热氧化分解,而且熔体温度越高,传递给木质材料的剪切力越小,越不利于木质材料的分散<sup>[8]</sup>。所以,木塑复合材料的成型加工温度范围很窄。

木粉属于轻而硬质的颗粒材料,少量填充所得的木塑复合材料制品没有木材的质感,只有在木粉用量较大时才能显示出木塑复合材料的特点和优异的性价比。但木粉用量越大,复合材料的熔体流动性越差,木粉在基体中越不易均匀分散。要实现木

粉的高填充量,并使材料具有良好的加工性能和物理力学性能,关键是在一定的加工温度范围和加工过程中使木粉能够在基体中快速而均匀地分散。

但到目前为止,木塑复合材料成型加工过程中木粉在塑料基体中的分散问题还没有引起足够重视,系统而深入的研究报道很少。笔者研究了几种加工助剂对PP基木塑复合材料的力学性能、加工性能和结构形态的影响,以期在保证PP基木塑复合材料良好的加工性能和物理力学性能前提下,提高木塑复合材料的性价比。

## 1 实验部分

### 1.1 原材料

PP: 中国石化茂名分公司;

松木粉: 粒径 150  $\mu\text{m}$  (100 目), 江西南康方舟纤粉厂;

改性烷基酚醛树脂: TKM-M80, 软化点 80 ~ 100  $^{\circ}\text{C}$ , 常州常京化学有限公司;

脂肪醇和脂肪酸酯的混合物: Deoflow A, 滴落点 93 ~ 103  $^{\circ}\text{C}$ , 广州金昌盛科技有限公司;

芳香族碳氢化合物的混合物: S-105, 软化点 99 ~ 109  $^{\circ}\text{C}$ , 广州金昌盛科技有限公司;

抗氧剂 168 [三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯]: 广州金昌盛科技有限公司。

### 1.2 主要设备与仪器

电子万能试验机: CMT4204 型, 深圳市新三思材料检测有限公司;

冲击试验机: X CJ-4 型, 河北省承德市材料试验机厂;

万能制样机: ZHY - W 型, 河北省承德市材料试验机厂;

开放式炼塑机: SK - 160B 型, 上海橡胶机械厂;

平板硫化机: QLB - 400 × 400 型, 上海橡胶机械厂;

扭矩流变仪: Rheomix 600 型, 德国 Haake 公司;

扫描电子显微镜 (SEM): XL - 30FEG 型, 荷兰 Philips 公司。

1.3 试样制备

先将木粉置于 120℃ 烘箱中干燥 2 h, 按 PP 100 份、木粉 100 份、抗氧剂 168 0.5 份、加工助剂 0 ~ 10 份配料。将 PP 在 170 ~ 180℃ 的炼塑机上熔融塑化, 依次加入抗氧剂、木粉和加工助剂, 薄通 6 次后出片。在 170 ~ 180℃ 的平板硫化机上预热 3 min, 加压 10 MPa 保持 3 min, 再置于常温平板硫化机上冷压 4 min, 压力为 10 MPa, 得到厚约 4 mm 的片材, 最后在万能制样机上制成标准试样。

1.4 性能测试

拉伸强度按 GB/T 1040 - 1992 测试, 拉伸速率 50 mm/min;

冲击强度按 GB/T 1842 - 1996 测试, 采用无缺口试样;

弯曲性能按 GB/T 9341 - 2000 测试;

加工性能在扭矩流变仪上测试, 温度 180℃, 转子转速 30 r/min, 加料量 65 g;

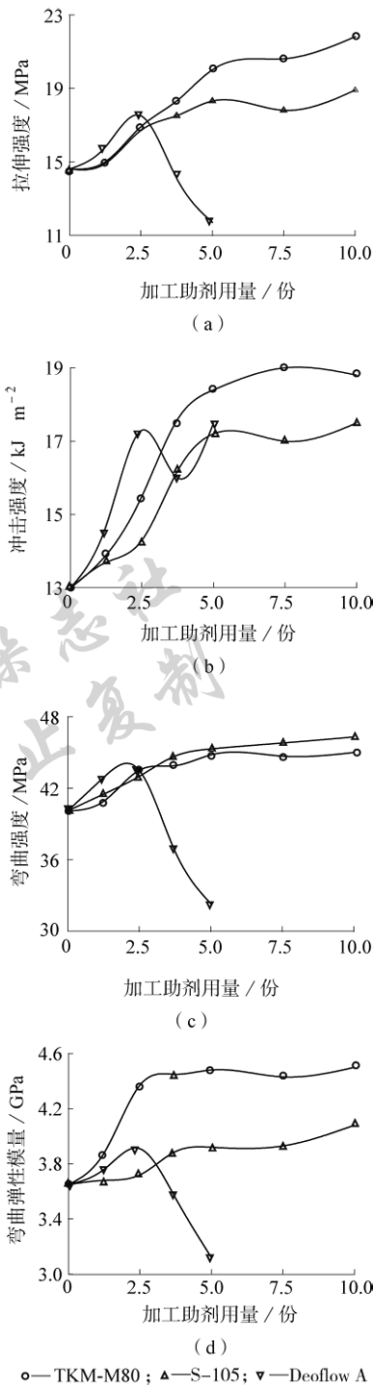
SEM 分析: 将冲击试样冲断面真空镀金处理后用 SEM 观察并拍照。

2 结果与讨论

2.1 加工助剂对复合材料力学性能的影响

不同加工助剂对复合材料力学性能的影响如图 1 所示。从图 1 可以看出, 随着 S - 105 或 TKM - M80 的用量增加, 复合材料的拉伸强度、冲击强度、弯曲强度和弯曲弹性模量均先提高然后趋于稳定; 在 0 ~ 5.0 份用量范围内, 随着 Deoflow A 的用量增加, 复合材料的拉伸强度、弯曲强度和弯曲弹性模量均呈先提高后降低趋势, 而冲击强度先提高然后趋于窄幅振荡。在相同用量情况下, 加入 TKM - M80 时复合材料的拉伸强度、冲击强度和弯曲弹性模量稍高。

熔点低于加工温度的具有特定结构的热塑性树脂或混合物称为均化剂, 其在熔融状态下具有独特的粘性及其均化、增塑和增粘作用<sup>[9-10]</sup>。S - 105 树脂是具有特定结构的热塑性芳香族碳氢化合物的混



○—TKM-M80; ▲—S-105; ▼—Deoflow A  
a—拉伸强度; b—冲击强度  
c—弯曲强度; d—弯曲弹性模量

图 1 加工助剂对复合材料力学性能的影响

合物, 而 TKM - M80 树脂是以不同结构的烷基酚与甲醛和改性剂缩合而得的热塑性树脂。在加工温度下, S - 105 和 TKM - M80 是具有天然粘性的熔体, 起到了均化剂的作用<sup>[11]</sup>, 其在混合过程中对木粉进行粘附、分割和包覆, 能加快塑料基体与木粉之间的渗透与扩散。脂肪类化合物在高分子材料加工过程

中作为加工助剂使用较普遍<sup>[12]</sup>。加工助剂 Deoflow A 是脂肪醇和脂肪酸酯的混合物,具有天然的润滑性,在高于其滴落点的加工温度下,容易被吸附在木粉粒子上起到隔离、润滑、增塑的作用。这些加工助剂中,尽管 S-105、TKM-M80 和 Deoflow A 对复合材料的作用机理不同,但都能够起到防止木粉团聚、降低复合材料熔体粘度、促进木粉在较短时间内混入基体中并均匀分散的作用。很显然,加工助剂用量越大,这种作用越明显。

填充聚合物的力学性能是基体分子之间、基体与填料之间相互作用力的综合反映。在没有加工助剂或加工助剂用量较小时,木粉不能被基体完全包覆而存在较多的团聚点,当承受外力时,这些团聚点很容易引起应力集中,应力不能在界面有效传递,导致复合材料的力学性能差;随着加工助剂用量的增加,促进了木粉在基体中的分散,木粉的团聚点越来越少,复合材料的拉伸强度、冲击强度、弯曲强度和弯曲弹性模量随之增加。

主要起润滑作用的加工助剂在促进填料分散的同时,有可能降低复合材料的力学性能<sup>[13]</sup>。这是因为其较大的化学惰性和润滑作用有可能削弱聚合物基体之间、基体与填料之间的相互作用。从图 1 可以看出,加工助剂 Deoflow A 用量较大时(大于 2.5 份),其对复合材料的拉伸强度、弯曲强度和弯曲弹性模量产生较大的不利影响。当复合材料受到冲击时,基体与木粉之间的滑移有利于吸收冲击能,因此 Deoflow A 用量较大时对冲击强度的影响不明显。

TKM-M80 除了具有促进木粉在基体中的分散作用外,还具有增容剂的作用。这是因为 TKM-M80 在化学结构上有以下 3 个特点:一是烷基处于酚羟基的对位并以对位烷基封端,使其在加工温度下不能产生热反应,性能稳定<sup>[14]</sup>;二是烷基上存在叔碳原子,使烷基成支化结构,与 PP 的相容性较好;三是树脂中存在酚羟基强极性结构,可以与木粉之间形成氢键。

与 TKM-M80 相比,S-105 分子中没有强极性基团,不能与木粉之间形成氢键,所以其提高基体与木粉相容性的作用较小。但是 S-105 的芳香烃结构的极性处于 PP 和木粉之间,所以其在促进木粉在基体中分散的同时,使得 PP 和木粉两相界面之间的粘接性得到一定的改善。另外,S-105 和 TKM-M80 在常温下呈固态,本身的力学强度和模量较高。因此,随着 S-105 或 TKM-M80 的用量增加,

复合材料的力学性能先提高然后趋于不变。

从图 1 还可以看出,TKM-M80 和 S-105 的较佳用量范围为 3.0~7.5 份,Deoflow A 为 1.5~3.5 份。在相同用量情况下,含 TKM-M80 的复合材料的拉伸强度、冲击强度和弯曲弹性模量稍高些;而加入 Deoflow A 的复合材料的拉伸强度、弯曲强度和弯曲弹性模量低得多,但冲击强度差别不大。

## 2.2 加工助剂对复合材料加工性能的影响

高弹态及粘流态物料在剪切力作用下阻碍转动形变而产生的最大转矩反映了物料形变的难易程度,转矩越大,物料产生形变的难度越大,加工性能越差。平衡转矩反映了熔体表现粘度的大小,平衡转矩越小,流动性越好<sup>[7,15]</sup>。

不同加工助剂对复合材料加工性能的影响如图 2 所示。从图 2 可以看出,随着 TKM-M80 或 S-105 用量的增加,复合材料的最大转矩和平衡转矩先减小然后趋于稳定;而随着 Deoflow A 用量的增加,复合材料的最大转矩和平衡转矩直线下降。

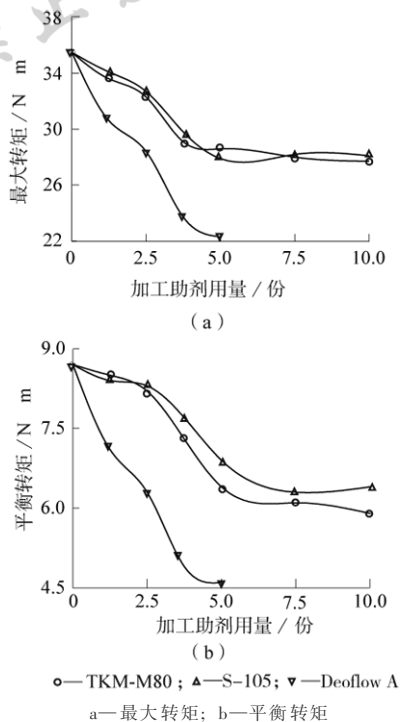


图 2 加工助剂对复合材料加工性能的影响

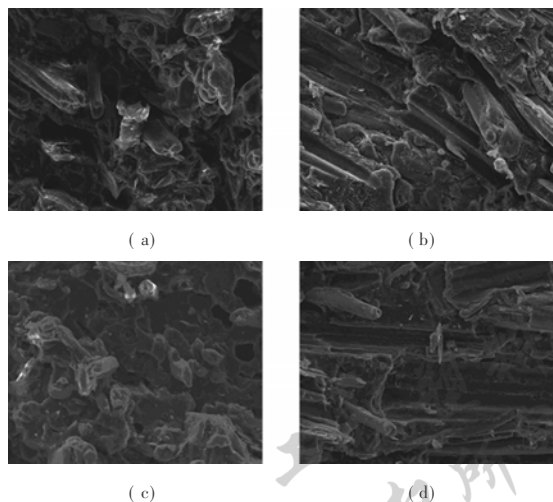
在加工温度下,S-105 和 TKM-M80 是处于粘流态的熔体,能加快基体与木粉之间的渗透与扩散;Deoflow A 在加工过程中起到隔离、润滑、增塑作用。它们都能够防止木粉的团聚,降低复合材料熔体的粘度,促进木粉的分散和基体分子链的解缠结,提高熔体的流动性。但在 TKM-M80 或 S-105 用量较

大时,其特有的粘性使复合材料熔体的粘度不能继续下降,复合材料的最大转矩和平衡转矩趋于不变。

Deoflow A 对复合材料的隔离、润滑、增塑作用比 S-105 和 TKM-M80 更明显,所以,在相同用量时,复合材料的最大转矩和平衡转矩随着 Deoflow A 用量的增加而减小的幅度更大。因此,从改善复合材料加工性能的作用来看,Deoflow A 比 S-105 和 TKM-M80 更好。

### 2.3 复合材料的 SEM 分析

图 3 为复合材料冲断断面的 SEM 照片。



a—无加工助剂; b—5.0 份 S-105;  
c—5.0 份 TKM-M80; d—2.5 份 Deoflow A

图 3 复合材料的 SEM 照片

从图 3a 可以看出,未加入加工助剂时,木粉与 PP 基体间存在清晰的相界面,木粉被拔出后留下较大的空穴,表明木粉呈不规则团聚,木粉与 PP 基体的相容性差;从图 3b~3d 可以看出,分别加入 5.0 份 S-105、5.0 份 TKM-M80 和 2.5 份 Deoflow A 后,冲击断面没有大的空穴,说明 3 种加工助剂均能够促进木粉分散。

图 3b 中木粉与基体间仅存在少量的清晰相界面,图 3c 中基体与木粉之间的界面模糊,木粉与基体浑然一体,图 3d 中木粉与基体的相界面很光滑。这说明 S-105 和 TKM-M80 起到了提高基体与木粉之间相容性的作用,而 TKM-M80 的作用更明显,Deoflow A 不能改善木粉与基体之间的相容性。

### 3 结论

在一定用量范围内,TKM-M80 和 S-105 能够提高木粉在 PP 基体中的分散性,并改善基体与木粉之间的相容性,从而提高 PP 基木塑复合材料的拉伸强度、冲击强度、弯曲强度、弯曲弹性模量和加

工性能,其中 TKM-M80 的作用比 S-105 更为明显;Deoflow A 能够明显提高木粉在 PP 基体中的分散性和复合材料的加工性能,但在用量较大时对复合材料的拉伸强度、弯曲强度和弯曲弹性模量有不利影响。

### 参考文献

- [1] Zhang Cheng, Li Kaichang, Simonsen John. Improvement of interfacial adhesion between wood and polypropylene in wood-polypropylene composites[J]. Journal of Adhesion Science and Technology, 2004, 18(14): 1603-1612.
- [2] La Mantia F P, Morreale M. Improving the properties of polypropylene-wood flour composites by utilization of maleated adhesion promoters[J]. Composite Interfaces, 2007, 14(7): 685-698.
- [3] 陈广汉,陈福林,雷彩虹,等. POE-g-MAH 在木粉/PVC 复合材料的应用研究[J]. 塑料, 2007, 36(1): 43-46.
- [4] Mansour S H, El-Nashar D E, Abd-El-Messieh S L. Effect of chemical treatment of wood flour on the properties of styrene butadiene rubber/polystyrene composites[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 102(6): 5861-5870.
- [5] Guo C G, Wang Q W. Compatibilizing effect of maleic anhydride grafted styrene-ethylene-butylene-styrene (MAH-g-SEBS) on the polypropylene and wood powder composites[J]. Journal of Reinforced Plastics and Composites, 2007, 26(17): 1743-1752.
- [6] Correa C A, Razzino C A, Hage J E. Role of maleated coupling agents on the interface adhesion of polypropylene-wood composites[J]. Journal of Thermoplastic Composite Materials, 2007, 20(3): 323-339.
- [7] Matuana L M, Kim J W. Fusion characteristics of rigid PVC/wood-flour composites by torque rheometry[J]. Journal of Vinyl and Additive Technology, 2007, 13(1): 7-13.
- [8] Burke J. Fixing the mixing in wood-plastic profiles[J]. Plastics Technology, 2006, 52(2): 47-48.
- [9] Jurkowska B, Jurkowski B, Nadolny K, et al. Influence of fluorine-containing lubricant on properties of NR/BR rubber[J]. European Polymer Journal, 2006, 42(7): 1676-1687.
- [10] 赵素合,隋刚. 均匀-分散剂的作用机理[J]. 合成橡胶工业, 2001, 24(4): 215-218.
- [11] 山西省化工研究所. 塑料橡胶加工助剂[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002: 973-982.
- [12] Li T Q, Wolcott M P. Rheology of wood plastics melt, part 2: Effects of lubricating systems in HDPE/maple composites[J]. Polymer Engineering and Science, 2006, 46(4): 464-473.
- [13] 陈福林,王志远,岑兰,等. 加工助剂对炭黑填充丁腈橡胶性能的影响[J]. 合成橡胶工业, 2007, 30(4): 280-285.
- [14] 朱嘉,李花婷,王宇翔,等. 胶料自粘性的测定方法及增粘树脂 TKM 系列的性能评价[J]. 橡胶工业, 2000, 47(12): 734-737.
- [15] 李杰,郑德. 塑料助剂与配方设计技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 272-275.

## COMPARISON OF SEVERAL PROCESSING AIDS IN PP WOOD-PLASTICS COMPOSITES

Chen Fulin, Lei Fang, Cen Lan, Lei Caihong

(Faculty of Material and Energy, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China)

**ABSTRACT** The effects of three processing aids on the mechanical and processing properties of polypropylene (PP) /wood powder composites were investigated. SEM was used to monitor the fracture surfaces of the samples after impact tests. The results showed that addition of the aromatic hydrocarbon resin (S-105) or the modified alkyl phenolic resin (TKM-M80) in certain contents improved the dispersion of the wood powder in PP matrix and amended the compatibility between PP matrix and wood powder, producing higher properties of the composites, i.e. tensile strength, impact strength, flexural strength, flexural modulus and processing property. The processing aid (Deoflow A) containing fatty alcohol and fatty acid ester could obviously enhance the dispersion between components and the processing property of the composites, however, too higher content impaired some properties such as tensile strength, flexural strength and flexural modulus.

**KEYWORDS** polypropylene, wood powder, wood-plastic composite, processing aid, dispersion, mechanical property, processing property

## REACH 法规正式实施对中国化工企业影响巨大

从6月1日起,欧盟化学品注册、评估、授权、许可法规(以下简称REACH法规)正式接受全球企业预注册。

根据权威调查数据,目前我国约有1600多家出口欧盟的化学品生产企业,约占国内化学品企业总数的30%;同时还有超过1400种化学品品种,约占国内化学品种类的一半,REACH法规对中国化工企业的影响不言而喻。

根据REACH法规,注册分为预注册和正式注册,预注册时间从2008年6月1日至11月30日,正式注册时间从2008年12月1日开始。按照规定,每年超过1t的生产商/进口商在注册前必须进行预注册。换言之,超过预注册期后,没有预注册的企业不能将其产品出口到欧盟市场;11月30日以后,欧盟一旦发现未经预注册的物质进入市场,将向2008年6月1日至11月30日期间进口过该物质的进口商追溯并进行处罚。

中国检验检疫科学研究院的周新博士提醒,在REACH法规预注册过程中,一个很重要的步骤是分阶段物质的预注册。所谓分阶段物质,是指欧盟指令67/548/EEC中所定义的现有物质,即1981年9月前投放欧盟市场的物质。

REACH法规明确,参加预注册的企业可以享受一定期限的过渡期并维持既有的正常贸易,从而在过渡期内争取时间为正式注册做准备,注册过渡期也将因为注册吨位不同而不尽相同:每年向欧盟出口需要注册物质超过1000t的进口商或出口商,正式注册截止日期为2010年12月1日;需注册物质吨位在100~1000t之间的进口商或出口商,正式注册截止日期为2013年6月1日;注册吨位在1~100t之间的进口商或出口商,正式注册截止日期为2018年6月1日。

据周新介绍,企业在进行预注册时需要提供如下资料:一是注册物质的名称、CAS号(美国化学文摘登记号)和EC号(欧洲现有商业化学品目录号)。二是注册人及联系方式,非欧盟境内企业指定的唯一代表及联系方式。三是注册物质吨位以及注册吨位对应的注册截止日期。

谈及企业进行预注册的益处,周新表示:预注册不仅可以共享数据,避免诸多企业的重复劳动,而且所有注册同一物质的注册人都可以参加物质信息交流论坛,收集和共享已有数据,并了解其它注册人的情况。”他建议,除了生产商/进口商之外,下游用户、贸易商及相关组织亦可已参与分阶段物质预注册。(中聚网)

## 最新环保PE/PVC单壁波纹管生产线青岛问世

日前,一种可生产直径为6~110mm的环保型聚乙烯/聚氯乙烯(PE/PVC)单壁波纹管的生产线在青岛科丰源塑料机械有限公司研制成功。该生产线中的内穿铁丝技术属国内首创,其生产的环保型PE/PVC单壁波纹管耐高温、耐腐蚀、抗老化、强度高,成为替代传统管材的理想产品,一推向市场就受到用户普遍欢迎。

该公司自主研发的可内穿铁丝的环保型PE/PVC单壁波纹管生产线,由于采用了设计合理的特殊螺杆、模具,具有生产速度快、操作灵敏、自动化程度高等诸多优点,有效解决了螺杆机简易磨损及物料成型困难等问题。(中聚网)

## 德国开发水下切料新技术快速切粒和干燥WPC

由于塑木复合材料(WPC)的吸水性,一般水下切料工艺不能成功用于WPC造粒,德国Xaten的Gala塑料和塑料机械公司开发的“内热工艺”特点为连续进行WPC的水下切料和干燥,即利用挤出WPC粒料本身的热量来更好地地完成干燥。这种内热工艺过程中,挤出WPC先在完全充满水的切粒室内切断成粒料,粒料表面被水冷却,防止粒子间彼此粘接,粒子和水混合进入出料管,再依靠注入出料管的气体或空气,输送和进一步冷却粒子,在出料管前段WPC粒料与大部分水分离,然后以比现有WPC造粒工艺更快的速度进入离心式粒料干燥器,利用离心力脱除粒料表面剩余水分。目前标准WPC干燥系统粒子表面最高温度为85℃,最终WPC粒子水分含量为0.1%。而新工艺中,由于WPC粒料快速进入干燥器,仍有“内热”,粒子表面温度达110℃,促使WPC粒子大部分剩余水分挥发,水分含量低至小于0.05%。(中聚网)