

HDPE / 麦秸粉微孔发泡复合材料挤出工艺的研究

高振棠 柏雪源 蔡红珍 高巧春

(山东理工大学轻工与农业工学院, 淄博 255091)

摘要 研究了麦秸粉、AC 发泡剂、挤出温度等对高密度聚乙烯(HDPE) / 麦秸粉微孔发泡复合材料性能的影响。

结果表明, 麦秸粉用量为 30 份时, 材料的综合性能较好; AC 发泡剂用量为 2 份时, 材料的密度较小, 力学性能较好, 且随着 AC 发泡剂用量的增加, 材料的微观结构由闭孔到开孔直到泡孔破裂; 口模温度为 165℃ 时, 材料的挤出性能较好, 且随着口模温度的增加, 材料的挤出性能由差变好, 但泡孔由小到大, 甚至泡孔破裂。

关键词 木塑复合材料 高密度聚乙烯 麦秸 微孔发泡 口模温度

木塑复合材料通常是指用木纤维或植物纤维填充、增强改性的热塑性材料^[1]。木塑复合材料中使用纤维素纤维作为聚合物基体的增强填料, 虽然能够降低材料成本, 提高制品刚度, 但其它一些物理力学性能, 如材料的延展性、冲击强度等都会下降, 且纤维本身的脆性及相对于纯塑料或木材的高密度(约为实木密度的 2 倍多) 等限制了它的广泛应用^[2]。李大纲等^[3]发现木塑复合材料的弯曲性能远低于鹅掌楸和速生杨。

木塑复合材料的发展趋势之一是木塑复合材料的微孔发泡技术, 以改善木塑制品应用中存在的诸如密度大、尺寸不能满足实际需要等问题, 不断扩大木塑制品的应用领域。木塑微孔发泡复合型材是以热塑性塑料为基体, 木屑或植物纤维作为主要填充料生产的一种表面结皮、芯层发泡的低发泡挤出制品。它的表层必须形成硬皮, 所以是一种可控制发泡工艺。当熔体从口模挤出时, 发泡熔体表面受到强烈的冷却, 材料的表面形成硬皮, 截面不再增大, 发泡只在芯部进行。微孔发泡材料的泡孔密度为 $1 \times 10^9 \sim 1 \times 10^{15}$ 个 / cm^3 , 泡孔直径为 0.1 ~ 10.0 μm , 其泡孔尺寸远小于传统发泡材料, 这些小的气泡能够有效阻止材料中原有裂纹的扩展, 使裂纹尖端变钝, 因此冲击强度、韧性、疲劳周期、热稳定性等性能都显著提高, 且泡孔的存在使材料密度减小。因此对木塑复合材料进行微孔发泡能够克服物理力学性能等方面的缺陷, 增强材料的使用性能^[4]。

笔者研究了高密度聚乙烯(HDPE) / 麦秸微孔发泡复合材料的挤出工艺。

1 实验部分

1.1 主要原料

HDPE: DMD1158, 齐鲁石化公司;

石蜡: 中国石油独山子石化公司;

硬脂酸: 分子量 28447, 天津市博迪化工有限公司;

马来酸酐接枝聚乙烯(PE-g-MAH): 工业级, 市售;

AC 发泡剂: HG2096-2097-91, 山东桓台博祥化工有限公司;

麦秸粉: 自制, 分别用筛子过筛得到 120 ~ 380 μm (40 ~ 120 目) 过筛物, 使用前在 105℃ 烘箱中干燥 24 h。

1.2 主要设备

高速混合机: 自制;

组合式高速粉碎机: SF-250 型, 上海中药机械厂;

锥形双螺杆挤出机: SJZ-45/90B 型, 上海金湖挤出设备有限公司;

电子天平: FA2004N 型, 河北承德试验机有限公司;

万能试验机: WDW1020 型, 长春科新公司;

冲击试验机: XJJ-5 型, 河北承德试验机有限公司;

万能制样机: ZHY-W 型, 河北承德试验机有限公司;

场发射扫描电子显微镜(SEM): Sirion200 型, 荷兰 FEI 公司。

1.3 试样制备

(1) 试验配方

由 100 份 HDPE, 20 ~ 100 份麦秸粉及 1 ~ 6 份 AC 发泡剂构成。

(2) 麦秸粉表面处理及与 HDPE 的混合

先把麦秸粉与增容剂 PE-g-MAH 在 80℃ 下搅

拌 10 min, 使 PE-g-MAH 很好地包覆麦秸粉, 将经干燥的麦秸粉装入带加热装置的高速混合机中, 然后将 HDPE 粉料和其它助剂加入, 继续搅拌 10 min。

(3) 复合材料的挤出成型

将混合好的物料放入锥形双螺杆挤出机中, 控制挤出机主机螺杆转速为 5.5 r/min 左右, 进料螺杆转速为 3 r/min, 主机真空为 $-0.10 \sim -0.15$ MPa, 机筒一段、二段、三段、合流芯段、机头段挤出温度分别设定为 155、170、180、160、165 $^{\circ}\text{C}$, 挤出成型尺寸为 15 mm $\times$ 55 mm 的片材, 冷却, 切割加工成测试所需试样。图 1 所示为其制备工艺流程。

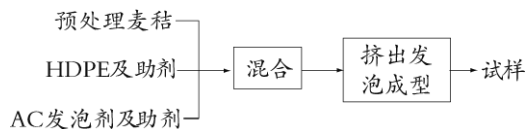


图 1 复合材料试样制备工艺流程

1.4 性能测试

密度按 GB/T 1463 - 2005 测试;

弯曲性能按 GB/T 9341 - 2000 测试;

冲击性能按 GB/T 1043 - 1993 测试;

将试样在液氮中脆断, 对断面进行镀金处理, 用 SEM 观察断面形态并拍照。

2 结果与讨论

2.1 麦秸粉用量对复合材料性能的影响

HDPE 与经表面处理的麦秸粉的混合要充分。若混合时间太短, 麦秸粉在 HDPE 中分散不均匀; 混合时间越长, 麦秸粉填料越均匀地粘附在 HDPE 上, 但过长的混合时间会使麦秸纤维遭到破坏, 适宜的混合时间为 20 ~ 30 min^[5]。图 2、图 3 示出在 100 份 HDPE 中加入 2 份 AC 发泡剂, 口模温度为 165 $^{\circ}\text{C}$ 时, 麦秸粉用量对发泡复合材料密度及力学性能的影响。

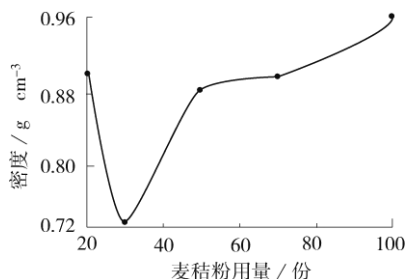
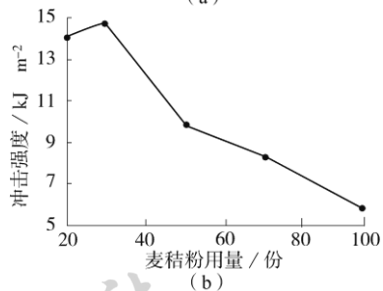
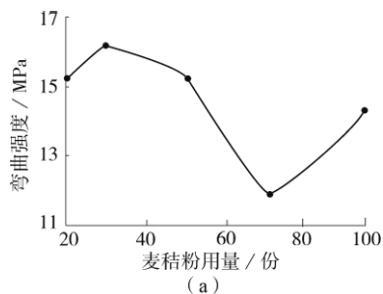


图 2 麦秸粉用量对材料密度的影响

由图 2 可知, 随着麦秸粉用量的增加, 所得复合材料的密度呈先下降后上升趋势, 在麦秸粉用量为 20 ~ 30 份时材料的密度下降趋势比较明显, 麦秸粉用量为 30 ~ 70 份时材料的密度上升趋势比较明显,



a—弯曲强度; b—冲击强度

图 3 麦秸粉用量对材料力学性能的影响

70 ~ 100 份时材料的密度上升趋势缓慢。这是因为一方面由于麦秸粉密度较小, HDPE 密度较大, 随着麦秸粉用量的增加, 复合材料的密度下降。另一方面在麦秸粉用量较少时, 物料中以 HDPE 为主, 麦秸粉只占据其小部分的空间, 对其发泡程度没多大影响, 发泡剂有发泡空间可以实现自由发泡; 在麦秸粉用量较多时, 因物料占据空间较大, 减小了发泡剂的发泡空间, 降低了发泡程度, 从总体上反而增加了制品的密度。

从图 3 可知, 随着麦秸粉用量的增加, 所得复合材料的弯曲强度、冲击强度呈先上升后下降趋势, 当麦秸粉的用量较少时麦秸粉起到了一定的增强作用, 复合材料的弯曲强度、冲击强度上升。当麦秸粉的用量超过 30 份时, 复合材料的力学性能下降, 这是因为麦秸粉和 HDPE 的相容性较差, 两者的界面结合力较弱, 所以随着麦秸粉用量的增加, 颗粒引起的应力集中及产生缺陷的几率增大, 当材料受到冲击作用后不能很好地分散外应力; 另外随着麦秸粉用量的增加, 麦秸纤维中较多的分子内氢键使麦秸粉凝聚现象加剧, 使其不能在 HDPE 基体中均匀分散, 从而影响复合材料的力学性能。

综上所述, 麦秸粉用量在 30 份时, 复合材料的密度最小, 力学性能最好, 且在偏光显微镜下可以看到泡孔比较均匀。

2.2 AC 发泡剂对复合材料性能的影响

图 4 ~ 图 6 分别示出在 100 份 HDPE 中加入 30 份麦秸粉, 口模温度为 165 $^{\circ}\text{C}$ 时, AC 发泡剂用量对

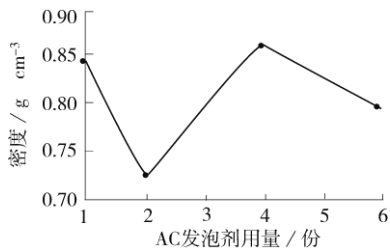


图 4 AC 发泡剂用量对材料密度的影响

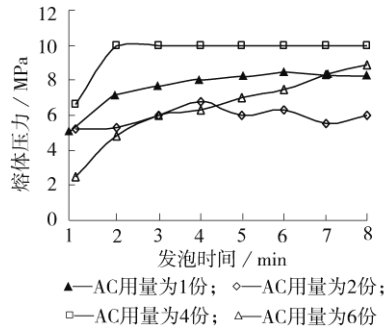
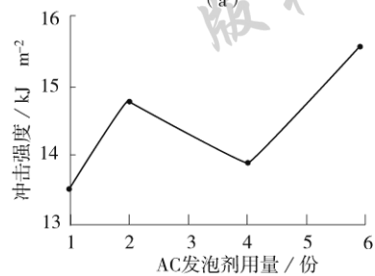
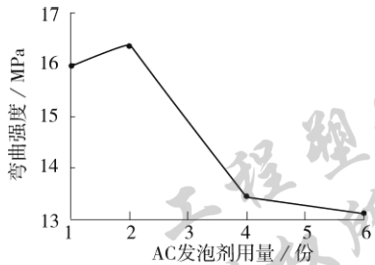


图 5 AC 发泡剂用量对材料熔体压力的影响



a—弯曲强度; b—冲击强度

图 6 AC 发泡剂用量对材料力学性能的影响

发泡复合材料的密度、挤出熔体压力及力学性能的影响。

从图 4 可知,随着 AC 发泡剂用量的增加,复合材料的密度先降低后增加再降低。由图 5 可知,当 AC 发泡剂用量为 1、2、4 份时,熔体压力分别为 8、6、10 MPa,并且比较平稳;AC 发泡剂为 6 份时,熔体压力不稳定,加工困难。这是因为当 AC 用量为 1~4 份时,HDPE 能够溶解发泡剂分解的全部 N_2 、 CO 、 CO_2 ,并且随着 AC 发泡剂的增多,熔体压力增大,当 AC 发泡剂为 6 份时,熔体已经不能溶解下多余的气体,所以熔体破裂形成大的缺陷。一方面由于复合

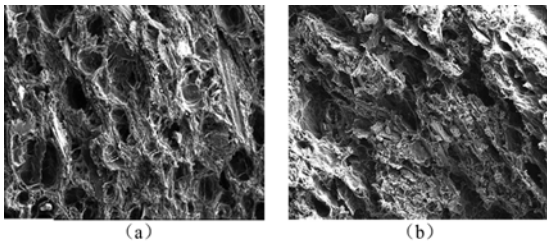
材料的密度与材料分子间距有关,当熔体受到压力时,其分子间距减小,分子间的作用力增大,以致于熔体的剪切粘度增大,密度增大。另一方面随着 AC 发泡剂用量的增加,泡孔的数量逐渐增加,从稀疏到密集。这说明泡孔密度与发泡剂用量有很大的关系,即泡孔密度随着发泡剂用量的增加而增大,复合材料的密度减小;但是当发泡剂含量为 6 份时,泡孔开始互相结合,由闭孔逐渐转为开孔,甚至泡孔可以连成片,造成泡孔规则性变差,这样气泡很容易逃逸,所以随着 AC 发泡剂含量的增加,木塑复合材料的密度不再下降。

由图 6 可知,随着 AC 发泡剂用量的增加,材料的弯曲强度下降,冲击强度增加不大。这是因为随着复合材料内的泡孔增多,单位体积材料所能承受的压力减小,但是由于泡孔的增多,复合材料所能吸收的能量增多,从而复合材料的冲击强度有所增加。分析认为,AC 发泡剂用量为 2 份时,复合材料的密度最小,综合力学性能最好^[6]。

2.3 口模温度对挤出工艺的影响

在 100 份 HDPE 中加入 30 份麦秸粉、2 份 AC 发泡剂,改变口模温度分别为 160、165、170、175℃。当口模温度为 160℃时挤出速度很慢,螺杆转速最大为 2 r/min,熔体压力为 10 MPa,挤出的型材微观结构为闭孔;当口模温度为 165℃时挤出速度较慢,螺杆转速最大为 4 r/min,熔体压力 9 MPa,挤出的型材微观结构为闭孔较多;当口模温度为 170℃时挤出速度较快,螺杆转速最大为 5.5 r/min,熔体压力 8 MPa,挤出的型材微观结构为开孔较多;当口模温度为 175℃时挤出速度较快,螺杆转速最大为 5.5 r/min,熔体压力 5 MPa,挤出的型材表面出现大量的凹凸不平,熔体已大量破裂。

图 7 示出在口模温度为 165、170℃下试样断口的 SEM 照片。



a—口模温度为 165℃; b—口模温度为 170℃

图 7 不同口模温度下挤出型材的微观结构

由图 7 可以看出,随着口模温度的升高,挤出型材的泡孔变得不均匀,而且出现大的合并泡孔,从而

降低了材料的强度。因此从材料的微观结构和挤出效率来看,口模温度以 165℃ 为最合适。

3 结论

(1) 当麦秸粉用量为 30 份时,材料的综合性能较好。

(2) 随着 AC 发泡剂用量的增加,材料的微观结构由闭孔到开孔直到泡孔破裂;AC 发泡剂用量为 2 份时密度较小、力学性能较好。

(3) 随着口模温度的增加,材料的挤出性能由差到好,但泡孔由小到大,最后泡孔破裂,口模温度为 165℃ 时挤出性能较好。

STUDY ON EXTRUSION PROCESS OF HIGH DENSITY POLYETHYLENE/WHEAT STRAW MICROCELLULAR FOAMING COMPOSITES

Gao Zhen-tang, Bai Xue-yuan, Cai Hong-zhen, Gao Qiao-chun

(School of Light Industry and Agricultural Engineering, Shandong University of Technology, Zibo 255091, China)

ABSTRACT The effects of wheat straw, AC foaming agent, extrusion temperatures on the properties of high density polyethylene/wheat straw microcellular composites were studied. The experimental results showed that wheat straw powder content, AC foaming agent content and the extrusion temperature had significant effects on the physical and mechanical properties of the composites. The optimal physical and mechanical properties were obtained when the wheat straw powder content was 30 phr, AC foaming agent content was 2 phr and the die temperature was 165℃. With the increase of AC content and die temperature, the microstructure of the composites changed and the microcellular sizes of the composites increased and even broke.

KEYWORDS wood-plastic composites, high density polyethylene, wheat straw, microcellular foaming, die temperature

超高分子量聚乙烯薄膜需求将日益增长

超高分子量聚乙烯(UHMWPE)薄膜是以 UHMWPE 板材为基础,经切削加工而成的厚度在 1 mm 以下的薄膜。UHMWPE 以其无之与比的耐磨性而成为用途广泛的工业原材料,被广泛用在煤矿开采、造船、脚垫等多种场合及产品中。而随着我国工业近几年的迅猛发展,对 UHMWPE 的需求也日益见长。据市场调查显示,目前 UHMWPE 薄膜 90% 的客户都来自脚垫加工代工厂。相比较传统鼠标脚垫所用的材料铁氟龙(聚四氟乙烯),UHMWPE 更加耐磨,而 UHMWPE 的自润滑性又仅次于铁氟龙材料。同时,从成本方面考虑,UHMWPE 密度较小,按平方换算 UHMWPE 比铁氟龙低 50%。因此,UHMWPE 已经逐渐代替铁氟龙成为代工厂的首选脚垫原材料。

(工程塑料网)

庞巴迪开发全新全复合材料里尔 85 型喷气飞机

航空领域的领军企业庞巴迪宇航公司(Bombardier Aerospace)近期宣布,该公司已经选择格罗布航宇公司(Grob Aerospace)开发全新的全复合材料结构里尔喷气机的新一代机型——里尔 85 型喷气机。格罗布航宇公司将为完成该计划生产首批 3 架原型机。里尔 85 型喷气机将是庞巴迪宇航公司推出的第一架全复合材料结构的飞机,同时也将成为第一架符合《联邦航空法规》第 25 部分机型认定规定的全复合材料结构公务机。

(中聚网)

参考文献

- [1] 闻狄江,秦治国.热塑性木塑复合材料的性能及应用[J].化学建材,2004,20(12):47-48.
- [2] 方晓钟,薛平.木塑复合材料的研发与产业发展[J].化学建材,2006,22(2):13-14.
- [3] 李大纲,周敏,范丽君.木塑复合材与木材主要力学性质的比较研究[J].包装工程,2004,25(3):152-153.
- [4] 国明成,王洪,彭玉成.PVC/木纤维木塑微孔发泡技术的研究[J].塑料,2002,31(4):20-23.
- [5] 高振棠,柏雪源,彭思来.麦秸粉/聚乙烯复合材料性能的研究[J].塑料工业,2007,35(10):64-66.
- [6] 王澜,董洁,卜雅萍.聚氯乙烯/稻壳粉木塑发泡制品的研究[J].塑料,2005,34(5):1-6.

泰山玻纤被认定山东省首批科技兴贸出口创新基地

近日,山东省外经贸厅和省科技厅联合下发文件,认定了山东省第一批共 6 个科技兴贸出口创新基地。泰山玻纤成为被认定的基地之一,并将获得省财政奖励资金 30 万元。建设科技兴贸出口创新基地是深入贯彻落实山东省委、省政府关于建设创新型省份的决定,鼓励自主创新,加快实施科技兴贸战略的重要举措。泰山玻纤被认定为特种纤维材料出口创新基地后可获得相关优惠政策支持,对于进一步优化产业结构,提高产业核心竞争力具有重要意义。

(中聚网)

可生物降解聚合物市场年均增长 17.3%

据美国 BCC 研究公司日前发表的预测显示,到 2012 年全球可生物降解聚合物市场年均增长率为 17.3%。2007 年需求量达到了 5.41 亿磅(24.5 万 t),预计到 2012 年市场将增加到超过 12 亿磅(54.6 万 t)。混配塑料袋是这一市场需求最大的领域,2007 年达近 2.42 亿磅,预计 2012 年对可生物降解塑料袋的需求将达到 5.86 亿磅,年增长率为 19.4%;其它包装,包括医药卫生产品、农业应用和纸张涂料,目前用量为 8100 磅,预计到 2012 年将达到 2.32 亿磅,年增长率为 23.4%。另外,北美的可生物降解聚合物市场不如欧洲和亚洲发展得快,但具有发展潜力。美国市场的主要驱动力是环境法规的推动,近年来可生物降解聚合物代替石油基塑料的用量正在增长。

(中化网)