

增容剂对再生聚丙烯/木粉复合材料性能的影响

吴清鹤¹ 李永鸿² 孔 萍¹ 吴健文¹

(1. 广东轻工职业技术学院, 广州 510300; 2. 佛山塑料集团股份有限公司, 佛山 528000)

摘要 以再生聚丙烯(PP)、锯末木粉为原料,采用双螺杆挤出机挤出造粒制备了塑木复合材料。研究了增容剂马来酸酐接枝 PP(PP-g-MAH)用量对再生 PP/木粉复合材料吸水性、拉伸性能、弯曲性能、冲击性能、硬度和热变形温度等性能的影响,并采用扫描电子显微镜分析了材料的断面形态。结果表明,PP-g-MAH 可以增加木粉与 PP 的界面结合力,提高复合材料的性能,其最佳用量为 6~9 份。

关键词 再生聚丙烯 木粉 增容剂 塑木复合材料

塑木复合材料(PWC)是指采用热塑性树脂和木质纤维经塑化挤出造粒加工制成的新型绿色环保材料。塑木复合材料的开发有利于保护森林资源和生态环境,充分利用再生塑料,变废为宝,消除“白色污染”,经济效益和社会效益显著,开发前景广阔^[1]。其中将再生聚丙烯(PP)和木粉共混生产的塑木复合材料制品可以在许多场合代替木材使用,发展尤为迅速。这种塑木复合材料制品既保持了塑料制品的怕风雨侵蚀、不碎裂、无裂纹、收缩或膨胀小、不受霉菌或白蚁损害,可加工成各种形状、各种颜色的型材、板材等优点,同时也兼容了木材的易于切割、固定、粘接、天然质感、无毒环保等优良特性,因此在建材、包装、运输、装饰等领域得到了广泛的应用。

随着我国塑料工业发展和塑料制品应用的日益广泛,塑料废弃物已成为环境污染的主要来源之一。据统计,我国每年约有 1 400 万 t 废旧塑料没有得到回收利用,再生利用率只有 20%。而在废塑料制品中,以电器配件、汽车装饰、日用品、塑料编织袋等 PP 塑料占了很大比例^[2]。同时我国木材综合利用水平较低,原木制材加工中所产生的端材、木屑、刨花等占了原木的 25%~30%,仅木屑每年就约有 200 万 t 被丢弃,造成资源的极大浪费和环境污染,而我国森林覆盖率在世界上列居后位^[3]。因此如何有效处理这些废弃塑料和木料,变废为宝,节省资源,降低污染,是实施可持续发展战略的一个重要举措。

木粉中的木质素和纤维素带有强极性的羟基等官能团,使其表面表现出很强的化学极性^[4]。PP 为非极性的聚合物,两者的相容性极差。为了改善塑木复合材料界面间的相容性,通常采用两种方法:其一是对木粉或塑料表面进行改性处理,使两种材料

表面的极性和溶解度相近,如木粉酯化、酰化、接枝共聚等;其二是加入增容剂以改善两种材料的界面相容性^[5,6]。笔者采用回收再生 PP、木粉纤维(锯末)为主要原料,以马来酸酐接枝 PP(PP-g-MAH)为增容剂制备了再生 PP/木粉复合材料,研究了增容剂对其性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

再生 PP: 回收 PP 编织袋或扁丝制的粒料,佛山塑料集团股份有限公司经纬分公司;

木粉(锯末): 粒径 0.25~0.35 mm, 顺德市乐从木材加工厂;

PP-g-MAH: 工业级, 佛山市罗河腾工程塑料材料有限公司;

(乙烯/丙烯/二烯)共聚物(EPDM): 4820, 广东中山中裕橡胶有限公司;

其它加工助剂: 市售。

1.2 设备与仪器

高速混合机: GH-10 型, 北京市塑料机械厂;

同向平行双螺杆造粒机组: SHJ-35 型, 广州华新科机械有限公司;

注塑机: HTL980-F5 型, 宁波海太塑料机械有限公司;

电子万能试验机: CMT-4204 型, 深圳市新三思材料检测有限公司;

冲击试验机: ZBC-4B 型, 深圳市新三思材料检测有限公司;

电动塑料硬度计: XHRD-150 型, 山东莱州市试验机总厂;

热变形维卡软化点试验机: ZWK-4 型, 深圳市

新三思材料检测有限公司;
电热恒温鼓风干燥箱: 101 - 4 - BS 型, 上海跃进医疗器械厂;

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

1.3 试样制备

以再生 PP、木粉为主要原料, 加入 EPDM 和增容剂 PP-g-MAH, 制得塑木复合材料, 其配方见表 1。

表 1 再生 PP/木粉复合材料配方

材料	配方号			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
旧 PP	100	100	100	100
木粉	40	40	40	40
EPDM	10	10	10	10
PP-g-MAH	4	6	9	12
硬脂酸	1	1	1	1
硬脂酸钙	1	1	1	1
PE 蜡	5	5	5	5

将木粉分别过 380 μm(40 目) 筛, 放入电热恒温鼓风干燥箱(110℃) 干燥 3 h。对再生 PP 和木粉进行粉碎、清洗、干燥等预处理, 然后按一定的比例将再生 PP、木粉用高速混合机混合均匀, 再用双螺杆造粒机组在机头压力 10 ~15 MPa、机身温度 175 ~180℃、机头温度 185 ~190℃ 条件下造粒。用注塑机、标准试样模具注射成型制得试样。其制备工艺流程如图 1 所示。

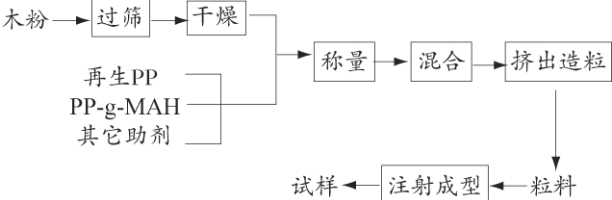


图 1 再生 PP/木粉复合材料试样制备工艺流程

1.4 性能测试及表征

拉伸性能按 GB/T 1040 - 1992 测试, 拉伸速率为 10 mm/min;

冲击性能按 GB/T 1043 - 1993 测试, 试样尺寸为 120 mm ×10 mm ×15 mm, C 型缺口;

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

洛氏硬度按 GB/T 9342 - 1988 测试, L 标尺;
热变形温度按 GB/T 1634 - 2000 测试, 升温速度为 12℃/6 min, 弯曲应力 1.8 MPa;

熔体流动速率(MFR) 按 GB/T 3682 - 2000 测试, 温度 230℃, 负荷 2 160 g。

将结构形态分析试样在液氮低温下脆断, 断面

经真空喷金后用 SEM 观察并拍照, 加速电压 15.0 kV。

2 结果与讨论

2.1 PP-g-MAH 用量对材料吸水性的影响

图 2 示出 PP-g-MAH 用量对复合材料吸水率的影响。由图 2 可知, 加入 PP-g-MAH 后复合材料的吸水率明显升高, 并且随着增容剂用量的增加而呈上升趋势。这是因为增容剂的用量增加时其本身能富集于表面, 增加了材料表面的粘着性, 从而使复合材料的吸水性增加。

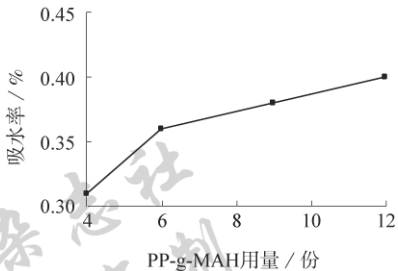


图 2 PP-g-MAH 用量对材料吸水率的影响

2.2 PP-g-MAH 用量对材料缺口冲击强度的影响

图 3 示出 PP-g-MAH 用量对复合材料缺口冲击强度的影响。从图 3 可以看出, 在增容剂用量小于 6 份时, 复合材料的缺口冲击强度随着 PP-g-MAH 用量的增加而增大, 当增容剂达到 6 份时, 其缺口冲击强度出现峰值, 而后其缺口冲击强度随着 PP-g-MAH 用量的增加而急剧下降。这是因为一定量的 PP-g-MAH 与 PP 基体有良好的相容性, 使缺口冲击强度增大, 随着 PP-g-MAH 用量的增加, 因其本身质脆, 分子链变形能力差, 受冲击时吸收的冲击能减少, 所以复合材料的冲击性能变差。

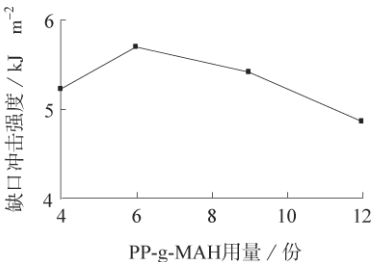


图 3 PP-g-MAH 用量对材料缺口冲击强度的影响

2.3 PP-g-MAH 用量对材料拉伸、弯曲性能的影响

PP-g-MAH 用量对复合材料拉伸、弯曲性能的影响分别如图 4、图 5 所示。由图 4、图 5 可知, 随着增容剂用量的增加, 复合材料的拉伸性能和弯曲性能明显增大, 并呈先增加后降低的趋势。当增容剂用量为 6 份时, 拉伸强度出现最大值; 增容剂用量为 9 份时拉伸弹性模量和弯曲性能出现最大值。这是

因为 PP-g-MAH 分子链上接枝的酸酐基团与木粉表面纤维素的羟基在受热时更易生成酯键, 二者通过化学键相结合, 加之 PP-g-MAH 与 PP 基体有良好的相容性, 通过其与 PP 分子的缠结作用使木粉与 PP 有很强的结合作用, 从而使材料具有更好的拉伸性能和弯曲性能; 当增容剂用量继续增加时, 其拉伸性能和弯曲性能反而下降, 这是因为增容剂本身的拉伸性能和弯曲性能不及 PP, 且添加的增容剂相对较少, 所能提供的酸酐基团相对于羟基较少, 使其对 PP 界面的改善能力下降。

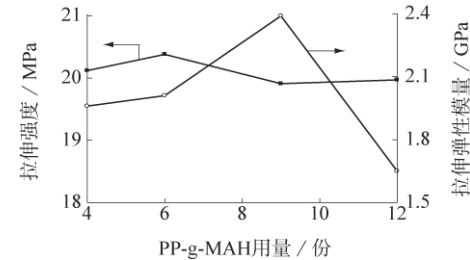


图 4 PP-g-MAH 用量对材料拉伸性能的影响

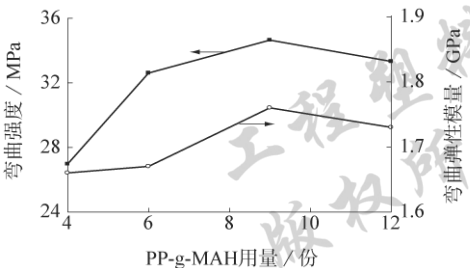


图 5 PP-g-MAH 用量对材料弯曲性能的影响

2.4 PP-g-MAH 用量对材料热变形温度的影响

图 6 示出 PP-g-MAH 用量对复合材料热变形温度的影响。由图 6 可看出, 随着 PP-g-MAH 用量的增加, 复合材料的热变形温度升高, 当增容剂达到 9 份时其热变形温度出现最大值, 而后热变形温度随着 PP-g-MAH 用量的不断增加而逐渐下降。这是因为增容剂逐渐增加时增强了木粉与 PP 之间的粘接性, 使材料的热变形温度不断提高, 但过量的 PP-g-MAH 密集部分成为应力集中点, 表现为材料的分子间作用力变小, 造成玻璃化转变温度下降, 使材料的

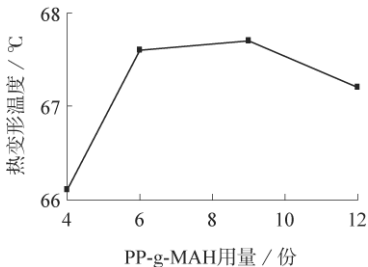


图 6 PP-g-MAH 用量对材料热变形温度的影响

热变形温度降低。

2.5 PP-g-MAH 用量对材料洛氏硬度的影响

图 7 示出 PP-g-MAH 用量对复合材料洛氏硬度的影响。由图 7 可以看出, 随着增容剂用量的增加, 其硬度增大, 但当增容剂用量超过 6 份时, 硬度反而下降。这表明适量的增容剂才可改善复合材料的硬度。

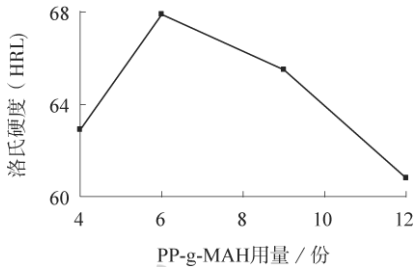


图 7 PP-g-MAH 用量对材料硬度的影响

2.6 再生 PP/木粉复合材料的形态分析

图 8 为不同 PP-g-MAH 用量的塑木复合材料脆断面的 SEM 照片。从图 8a 可见, PP-g-MAH 用量较少 (2 份) 时, 试样断面平整, 没有拉扯形态, 木粉脱落形成的凹坑光滑, 为脆性断裂行为。这表明木粉中仍带有极性较强的羟基, 形成分子内氢键, 使木粉团聚; 木材表面与 PP 之间的相容性差, 两相间的作用力很小, 未能形成良好的粘合分子层, 复合材料的力学性能和热变形温度较低。而在图 8b 中, 木粉颗粒与 PP 界面相对模糊, 有明显的拉扯现象, 表明增容剂增加到一定量时增强了木粉与 PP 之间的粘接性, PP 能有效地附着于木粉表面, 在宏观上表现为复合材料的力学性能和热性能有较大提高。由图 8c 可见, 试样断面虽然没有明显的木粉脱落, 但过量的 PP-g-MAH 积聚形成了应力集中点, 表现为弱性断裂形态。这可能是由于 PP 或木粉刚性分子的

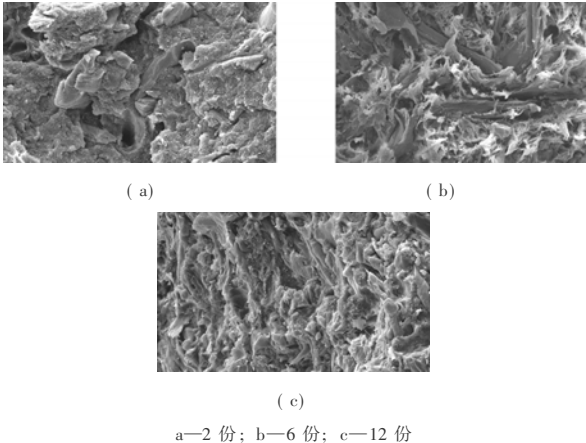


图 8 PP-g-MAH 不同用量的塑木复合材料脆断面的 SEM 照片

阻碍作用只能使木粉中一部分羟基与 PP-g-MAH 发生酯化反应,当 PP-g-MAH 增加到一定量时则在复合材料中积聚过剩的增容剂,使其成为应力集中点;同时 PP-g-MAH 的分子量较小,强度比 PP 低,过量加入则会使复合材料的力学性能下降,这表明增容剂用量有一个饱和的临界值。

3 结论

PP-g-MAH 能改善塑木复合材料的相容性,提高材料的力学性能和热变形温度。在 100 份再生 PP 料中加入 40 份木粉、10 份 EPDM、6 份 PP-g-MAH 时,复合材料的缺口冲击强度最高,拉伸强度最好,硬度最大;而在该体系中加入 9 份增容剂时,弯曲性能和拉伸弹性模量最好,热变形温度最高;增容剂用量超过 9 份后,复合材料的性能均有下降趋

势;PP-g-MAH 的最佳用量为 6 ~9 份,但是随着 PP-g-MAH 用量的增加,塑木复合材料的吸水率呈上升趋势。

参考文献

- [1] 刘玉春,苑志伟,张国立,等.木粉填充改性多组分废旧塑料专用相容剂的研究[J].化工新型材料,2001,29(9):54-56.
- [2] 胡志鹏,江鸿.再生塑料应用的良好形势及存在的问题[J].广西节能,2004(4):25-27.
- [3] 曾珊琪,刘春燕,王文中,等.塑木材料发展前景的探讨[J].包装工程,2005,26(4):23-24.
- [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):26-28.
- [5] 揣成智,李树,蔺艳琴.聚丙烯/接枝木纤维复合材料相容性及性能的研究[J].中国塑料,2000,14(5):23-28.
- [6] 李思远,杨伟,史伟,等.木粉/聚丙烯复合材料力学性能及结晶行为研究[J].塑料工业,2005,33(5):146-147.

EFFECT OF COMPATIBILIZER ON PROPERTIES OF MATERIAL COMPOSITED BY RECYCLED POLYPROPYLENE AND WOOD

Wu Qinghe¹, Li Yonghong², Kong Ping¹, Wu Jianwen¹

(1. Guangdong Industry Technical College, Guangzhou 510300, China; 2. Foshan Plastics Group Co. Ltd., Foshan 52800, China)

ABSTRACT The wood-polymer composite (WPC) was manufactured by twin-screw extruder with recycled polypropylene (PP) and wood powder as material. The effects of compatibilizer (PP-g-MAH) on water-absorbing property, tensile property, flexural property, impact property, hardness and heat distorting temperature of WPC were studied. The fracture surfaces of WPS with different PP-g-MAH contents were analyzed with SEM photograph. The results showed that PP-g-MAH could increase the interfacial combination between PP and wood powder, improved the properties of WPC and the suitable content was 6-9 phr.

KEYWORDS recycled polypropylene, wood powder, compatibilizer, wood-polymer composite (WPC)

诚邀 2007 年中国工程塑料加工应用技术研讨会共同主办单位

中国工程塑料工业协会加工应用专业委员会隶属于中国工程塑料工业协会,是一个跨地区、跨部门、跨行业、跨学科的,本着自愿原则,以工程塑料加工应用为纽带,集工程塑料原料生产、加工、应用,仪器设备及模具制造的企事业单位于一体的社团组织。其宗旨是贯彻为行业、为企业服务的原则,产学研相结合,通过经济技术研讨、新产品开发、技术改造、难题招标等多种交流形式,推动我国工程塑料行业的发展,同时促进大专院校、科研院所与生产企业之间的相互了解和合作。

中国工程塑料工业协会加工应用专委会自 1999 年 12 月在上海成立以来,每年均举办一次技术研讨会,历届研讨会参会代表均在 200 多人。参会代表既有从事塑料生产加工应用、设计的工程技术人员,又有相关管理人员及市场开拓、销售人员,参会单位覆盖塑料行业的上、中、下游的相关企事业单位及大中专院校。专委会召开的历届研讨会均已成为塑料行业人士进行技术、信息交流,产品宣传推介及技术转让等活动的平台,得到了塑料行业人士的广泛认可。

中国工程塑料工业协会加工应用专委会的卓有成效的工作和影响力及研讨会的广告宣传效应一致被塑料行业的相关企事业单位所看重,许多单位要求同专委会共同举办中国工程塑料加工应用技术研讨会。事实也证明,研讨会的召开对宣传共同主办单位的产品、扩大其在塑料行业内影响力及知名度等均起到了极大的作用。例如专委会已分别同北京福田建材机械有限责任公司、郑州大学橡塑模具国家工程研究中心、余姚市人民政府、四川大学、泰山玻璃纤维股份有限公司、承德市金建检测仪器有限公司等单位密切合作过,效果良好。

为高质、高效地举办好 2007 年中国工程塑料加工应用技术研讨会,中国工程塑料工业协会加工应用专业委员会拟于 2007 年起公开邀请并优选共同主办单位,有意向的单位请尽快与我们联系。

联系人:李桂珍 张 锐 孙安垣

电 话:0531-85878057,85878278

传 真:0531-85947355,85878224

E-mail: epa@epa1973.com 网址: www.epa1973.com