

冻融循环对尿不湿边角料/聚乙烯复合材料弯曲性能的影响^{*}

郭勇^{1,2} 李大纲² 李晶晶² 陈玉霞^{1,2}

(安徽农业大学,合肥 230036; 2. 南京林业大学,南京 210037)

摘要 研究了冻融循环对于两种尿不湿边角料/聚乙烯(PE)复合材料弯曲性能的影响,冻融循环分为6个温度段: -29~23℃、-29~52℃、-29~85℃、-40~23℃、-40~52℃、-40~85℃。结果表明,两种尿不湿边角料/PE复合材料经历不同的温度段的冻融循环后,弹性模量和弯曲强度降低的幅度随着温度差的增加而增加;两种复合材料弹性模量和弯曲强度降低的幅度随着循环次数的增加而增加;与经历单纯的高温或者低温的材料的弹性模量和弯曲强度保留率进行对比,两种复合材料经历不同的温度段的冻融循环后,弹性模量和弯曲强度降低的幅度更大,说明冻融循环对材料的弯曲性能影响更大。

关键词 尿不湿边角料/PE复合材料 冻融循环 弯曲强度 弹性模量

近年来木塑复合材料得到了较快发展,作为一种可回收的环保材料越来越受到人们的喜爱,逐渐向不同领域、地域延伸,应用范围更加广阔。由于大部分木塑复合材料是在室外或潮湿条件下使用,耐老化问题越来越受到人们的关注。目前关于木塑复合材料耐紫外光、氙灯等老化性能的研究比较多^[1-2],而对冻融稳定性的研究相对较少。

木塑复合材料在不同地域使用时,面临的气候条件具有很大的差异性,季节温差达到25~70℃,并伴随着雨雪的侵蚀,这种冷冻-融化过程对木塑复合材料的使用寿命有着重要的影响^[3]。M.P. Jeanette等^[4]对聚氯乙烯(PVC)/木粉复合材料进行冻融循环处理后发现,5个冻融循环就可以显著降低其弹性模量。肖伟等人对木塑复合材料经历不同冻融循环后的材色进行了研究后发现,冻融循环对木塑材色影响也比较显著^[5]。

尿不湿在生产过程中会产生大量的废弃料,它的主要成分为优质的木纤维、聚乙烯(PE)、聚丙烯、聚氨酯人造纤维等^[6],以这些废弃料和回收PE为主要原料开发的新型木塑复合材料对于保护环境、提倡低碳经济和可持续发展具有重要意义,但是关于这种新型木塑复合材料冻融循环稳定性的研究还未见报道。笔者针对这种尿不湿边角料/PE复合材料经历不同温度段、循环周期冻融循环后的弯曲性能进行了相关研究,为该种材料在不同户外地区使用提供一定的理论依据。

1 实验部分

1.1 实验材料

实验材料为南京浩鼎复合材料有限公司生产

的新型木塑复合材料,主要成分为尿不湿边角料与回收的PE,两者按3:7比例混合,添加一定比例的分散剂和界面处理剂,采用挤出工艺制成板材。本次开发的样品有两种,根据有无添加着色剂,分为红色尿不湿边角料/PE板材和白色尿不湿边角料/PE板材,密度分别为1.248 g/cm³和1.287 g/cm³。

1.2 实验仪器

电热恒温箱:DHG-9070A型,上海精宏实验设备有限公司;

超低温冰箱:DW-FL200A型,合肥中科美菱有限责任公司;

电热恒温三用水槽:DK-B600型,上海三发科学仪器有限公司;

万能力学试验机:CMT4202型,深圳新三思公司。

1.3 实验方法

为了确定结冰/融雪环境对产品的影响,至少要有三件试件经受下述的实验周期。将制成品的完整横断面作为试件,先将试件浸于水中(用重物压住)24 h,然后,把它们放在冰冻装置中24 h,最后,将样品放入室温环境中或者高温环境中24 h,这一过程组成一个湿热周期^[7]。再重复上述过程两次,即一共经受三个浸没水中和结冻并融解的周期。在至少完成三次冻融循环之后的样品方可回到室温环境,再对材料进行弯曲性能检测。本次试验测试方法根据美国ASTM D7031、D7032和考虑国内南

^{*} 国家自然科学基金项目(30871968)

收稿日期:2011-06-12

北方大部分地区室外最高温度与最低温度、以及 PE 材料玻璃化转变温度,选取 $-29 \sim 23^{\circ}\text{C}$ 、 $-29 \sim 52^{\circ}\text{C}$ 、 $-29 \sim 85^{\circ}\text{C}$ 、 $-40 \sim 23^{\circ}\text{C}$ 、 $-40 \sim 52^{\circ}\text{C}$ 、 $-40 \sim 85^{\circ}\text{C}$ 6 个温度段,每个温度循环段都分别经历 3 个冻融循环和 6 个冻融循环后,方可进行弯曲性能的测定。然后再与经历单纯的高温或者低温的材料的弹性模量和弯曲强度进行对比,分析材料的力学性能变化。

2 结果与讨论

2.1 冻融循环对材料弯曲性能的影响

表 1~6 列出材料经历不同冻融循环后的弯曲性能参数。

表 1 材料经历 $-29 \sim 23^{\circ}\text{C}$ 冻融循环后的弯曲性能参数

$-29 \sim 23^{\circ}\text{C}$	循环时间 /h	跨距 /mm	宽度 /mm	厚度 /mm	破坏载荷 /N	弯曲弹性模量 /MPa	弯曲强度 /MPa	弹性模量保留率 /%	弯曲强度保留率 /%
红色	0	120	37.5	8	239.92	2216.59	17.99	100	100
	3	120	37.5	8	237.34	1602.65	17.80	72.30	98.94
	6	120	37.5	8	216.94	1580.09	16.27	71.28	90.44
白色	0	120	37.5	8	237.74	2268.22	17.83	100	100
	3	120	37.5	8	234.13	1940.31	17.56	85.54	98.49
	6	120	37.5	8	226.25	1737.21	16.97	76.59	95.18

表 2 材料经历 $-29 \sim 52^{\circ}\text{C}$ 冻融循环后的弯曲性能参数

$-29 \sim 52^{\circ}\text{C}$	循环时间 /h	跨距 /mm	宽度 /mm	厚度 /mm	破坏载荷 /N	弯曲弹性模量 /MPa	弯曲强度 /MPa	弹性模量保留率 /%	弯曲强度保留率 /%
红色	0	120	37.5	8	239.92	2216.59	17.99	100	100
	3	120	37.5	8	205.22	1554.69	15.39	70.14	85.55
	6	120	37.5	8	180.43	1230.75	13.53	55.52	75.21
白色	0	120	37.5	8	237.74	2268.22	17.83	100	100
	3	120	37.5	8	156.04	840.13	10.25	37.04	57.49
	6	120	37.5	8	112.77	609.87	8.46	26.89	47.45

表 3 材料经历 $-29 \sim 85^{\circ}\text{C}$ 冻融循环后的弯曲性能参数

$-29 \sim 85^{\circ}\text{C}$	循环时间 /h	跨距 /mm	宽度 /mm	厚度 /mm	破坏载荷 /N	弯曲弹性模量 /MPa	弯曲强度 /MPa	弹性模量保留率 /%	弯曲强度保留率 /%
红色	0	120	37.5	8	239.92	2216.59	17.99	100	100
	3	120	37.5	8	151.47	1212.83	11.36	54.72	63.15
	6	120	37.5	8	92.07	698.88	6.91	31.53	38.41
白色	0	120	37.5	8	237.74	2268.22	17.83	100	100
	3	120	37.5	8	136.70	756.89	10.08	33.36	56.53
	6	120	37.5	8	89.87	567.45	6.09	25.02	34.16

表 4 材料经历 $-40 \sim 23^{\circ}\text{C}$ 冻融循环后的弯曲性能参数

$-40 \sim 23^{\circ}\text{C}$	循环时间 /h	跨距 /mm	宽度 /mm	厚度 /mm	破坏载荷 /N	弯曲弹性模量 /MPa	弯曲强度 /MPa	弹性模量保留率 /%	弯曲强度保留率 /%
红色	0	120	37.5	8	239.92	2216.59	17.99	100	100
	3	120	37.5	8	224.56	1559.62	16.84	70.36	93.61
	6	120	37.5	8	214.80	1309.59	16.11	59.08	89.55
白色	0	120	37.5	8	237.74	2268.22	17.83	100	100
	3	120	37.5	8	227.07	1690.74	17.03	74.54	95.51
	6	120	37.5	8	210.19	1342.5	15.76	59.19	88.39

表 5 材料经历 $-40 \sim 52^{\circ}\text{C}$ 冻融循环后的弯曲性能参数

$-40 \sim 52^{\circ}\text{C}$	循环时间 /h	跨距 /mm	宽度 /mm	厚度 /mm	破坏载荷 /N	弯曲弹性模量 /MPa	弯曲强度 /MPa	弹性模量保留率 /%	弯曲强度保留率 /%
红色	0	120	37.5	8	239.92	2216.59	17.99	100	100
	3	120	37.5	8	194.89	1266.49	14.62	57.14	81.27
	6	120	37.5	8	135.22	1334.84	10.15	51.20	56.42
白色	0	120	37.5	8	237.74	2268.22	17.83	100	100
	3	120	37.5	8	180.53	1488.3	13.54	65.62	75.94
	6	120	37.5	8	156.89	881.36	11.77	38.86	66.07

表 6 材料经历 $-40 \sim 85^{\circ}\text{C}$ 冻融循环后的弯曲性能参数

$-40 \sim 85^{\circ}\text{C}$	循环时间 /h	跨距 /mm	宽度 /mm	厚度 /mm	破坏载荷 /N	弯曲弹性模量 /MPa	弯曲强度 /MPa	弹性模量保留率 /%	弯曲强度保留率 /%
红色	0	120	37.5	8	239.92	2216.59	17.99	100	100
	3	120	37.5	8	137.89	1061.76	10.34	47.90	57.48
	6	120	37.5	8	92.21	533.15	6.92	24.05	38.47
白色	0	120	37.5	8	237.74	2268.22	17.83	100	100
	3	120	37.5	8	146.37	1045.35	10.98	46.09	61.58
	6	120	37.5	8	95.27	528.31	7.15	23.29	40.10

表 1~6 数据反映了两种尿不湿边角料 /PE 复合材料经历 3 个和 6 个不同的温度段的冻融循环后的弯曲性能的变化。从这些数据可以看出,经历 3 个和 6 个冻融循环后,材料的弹性模量和弯曲强度都有一定程度的损耗和降低,只是在不同的温度段降低的幅度不同。这与 M.P. Jennette^[4] 的研究结论基本一致,冷冻对木塑复合材料弯曲强度的影响主要取决于木粉的含量,木粉所占组分比例较大时,塑料不能很好地包裹木粉,材料容易吸湿,对弯曲强度的影响较显著。

根据实验数据,高低温的温度差越大,对两种材料的弯曲弹性模量和弯曲强度影响也越大,如从表 1~6 中红色尿不湿边角料 /PE 复合材料的数据可以看出,在 $-29 \sim 23^{\circ}\text{C}$ 的温度范围内,3 个冻融循环后,弯曲弹性模量和弯曲强度保留率分别为 72.30%、98.94%,在 $-29 \sim 52^{\circ}\text{C}$ 的温度范围内,三个冻融循环后,弯曲弹性模量和弯曲强度保留率分别为 70.14%、85.55%,在 $-29 \sim 85^{\circ}\text{C}$ 的温度范围内,三个冻融循环后,弯曲弹性模量和弯曲强度保留率分别为 54.72%、63.15%,表明高低温的温差越大,材料的弯曲性能降低也越厉害。这说明温度对于材料的力学性能有显著的影响,随着温度的增加,复合材料中起粘结作用的 PE 热运动剧烈,内摩擦减小^[8],从而导致复合材料的刚性降低,塑性增加。白色尿不湿边角料 /PE 复合材料也符合这种规律。

由表中数据还可以发现,在每个温度段下,两

种材料经历 6 个冻融循环后的弯曲弹性模量和弯曲强度的下降幅度都要大于经历三个冻融循环后的弯曲弹性模量和弯曲强度的下降幅度,说明材料经历的冻融时间越长,经历的考验越久,力学强度的损耗也越大。例如对于红色尿不湿边角料/PE 复合材料来说,在 $-29 \sim 23^{\circ}\text{C}$ 的温度范围内,经历 3 个冻融循环后的弯曲弹性模量和弯曲强度的保留率分别为:72.30%、98.94%,经历 6 个冻融循环后的弯曲弹性模量和弯曲强度的保留率分别为 71.28%、90.44%;白色材料经历 3 个冻融循环后的弯曲弹性模量和弯曲强度保留率分别为 85.54%、98.49%、经历 6 个冻融循环后的弯曲弹性模量和弯曲强度保留率分别为 76.59%、95.18%;在 $-29 \sim 52^{\circ}\text{C}$ 的温度范围内,红色材料经历 3 个冻融循环后的弯曲弹性模量和弯曲强度的保留率分别为 70.14% 和 85.55%,经历 6 个冻融循环后的弯曲弹性模量和弯曲强度的保留率分别为 55.52% 和 75.21%;白色材料经历 3 个冻融循环后的弯曲弹性模量和弯曲强度的保留率分别为 37.04% 和 57.49%,经历 6 个冻融循环后的弯曲弹性模量和弯曲强度的保留率分别为 26.89% 和 47.45%,表明经历的冻融时间越长,对材料的力学强度影响也就越大。王清文^[3]发现 5 个冻融循环后就可以显著降低复合材料的弯曲弹性模量。这是因为浸水和冻融循环处理削弱了纤维和塑料之间的结合,使纤维容易脱离塑料的粘结而与之分离。

同时发现添加着色剂的红色尿不湿边角料/PE 复合材料和未添加着色剂的白色材料相比,在经历不同温度段和不同时间周期的冻融循环后,弯曲弹性模量和弯曲强度的保留率相当,说明着色剂对新型木塑复合材料耐冻融性能的影响不明显。

2.2 冻融循环与单纯的高低温环境对材料弯曲性能的影响

表 7 列出材料在不同的温度环境中处理 30 天后的弯曲性能参数,与经历单纯的高温或者低温材料的弯曲弹性模量和弯曲强度保留率进行对比。从表 7 可以看出,红色材料在 52°C 的环境中处理 30 天后,弯曲弹性模量和弯曲强度保留率分别为 55.64%、72.76%,而在 $-29 \sim 52^{\circ}\text{C}$ 的环境中经历 6 个冻融循环后(即 18 天),弯曲弹性模量和弯曲强度保留率分别为 55.52%、75.21%,在 $-40 \sim 52^{\circ}\text{C}$ 的环境中经历 6 个冻融循环后,弯曲弹性模量和弯曲强度保留率分别为 51.20%、56.42%;红色材料在 85°C

的环境中处理 30 天后,弯曲弹性模量和弯曲强度保留率分别为 20.87%、31.08%,在 $-29^{\circ}\text{C} \sim 85^{\circ}\text{C}$ 的环境中经历 6 个冻融循环后,弯曲弹性模量和弯曲强度保留率分别为 31.53%、38.41%,在 $-40^{\circ}\text{C} \sim 85^{\circ}\text{C}$ 的环境中经历 6 个冻融循环后,弯曲弹性模量和弯曲强度保留率分别为 48.98%、51.68%;说明材料经历 30 天高低温的考验后,与经历 18 天的冻融循环后的弯曲弹性模量和弯曲强度损耗相当,白色材料也符合该规律,从而表明冻融循环对于材料的破坏更明显,即单纯的冰冻对材料力学性能的影响不如冻融循环处理过程中浸水的影响显著。

表 7 材料在不同的温度环境中处理 30 天后的弯曲性能参数

材料	温度/ $^{\circ}\text{C}$	原始弹性模量/ MPa	原始弯曲强度/ MPa	剩余弹性模量/ MPa	剩余弯曲强度/ MPa	弹性模量保留率/%	弯曲强度保留率/%
红色	52	2216.59	17.99	1233.31	13.09	55.64	72.76
	85	2216.59	17.99	462.54	5.59	20.87	31.08
	-29	2216.59	17.99	4395.27	33.58	198.29	186.66
	-40	2216.59	17.99	4872.75	35.78	204.66	197.57
白色	52	2268.22	17.83	1299.91	11.20	57.31	62.81
	85	2268.22	17.83	452.03	6.82	19.93	38.25
	-29	2268.22	17.83	4036.51	31.07	177.96	174.26
	-40	2268.22	17.83	4898.45	33.62	215.96	188.56

这是因为一方面材料吸水后体积膨胀,产生了内应力;另一方面是因为木塑复合材料吸水后改变了其微观结构,木纤维吸收水分,使其体积膨胀,同时水分子破坏了木纤维与基体之间的界面结合,使界面剪切强度下降,木纤维原有的增强作用减弱,导致弯曲强度、弯曲弹性模量下降^[9]。

因此,尿不湿边角料/PE 复合材料配比中可以适当提高塑料组分的含量,使塑料可以很好地包裹木纤维,提高木纤维与塑料之间的界面结合性能,减小水分对材料的破坏。可以考虑添加一定比例的偶联剂,避免冰冻和熔化导致的刚性显著下降等问题^[10]。在后续的试验中将对不同配方的尿不湿边角料/PE 复合材料冻融循环试验进行深入研究。

3 结论

(1) 两种尿不湿边角料/PE 复合材料经历不同的温度段的冻融循环后,弯曲弹性模量和弯曲强度降低的幅度随着温度差的增加而增加;

(2) 两种尿不湿边角料/PE 复合材料经历不同的温度段的冻融循环后,弯曲弹性模量和弯曲强度降低的幅度随着循环次数的增加而增加;

(3) 与经历单纯的高温或者低温的材料弯曲弹性模量和弯曲强度保留率进行对比,两种尿不湿

边角料/PE复合材料经历不同的温度段的冻融循环后,弹性模量和弯曲强度降低的幅度更大,说明冻融循环对材料的弯曲性能影响更大。

参考文献

- [1] 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.
- [2] 付自政.HDPE/木粉复合材料的制备及其紫外加速老化性能研究[D].武汉:华中农业大学,2009.
- [3] 王清文,王伟宏.木塑复合材料与制品[M].北京:化学工业出版社,2007.
- [4] Jeanette M P, Matuana L M. Durability of wood flour-plastic composites exposed to accelerated freeze-thaw cycling. Part I. Rigid PVC matrix[J]. Journal of Vinyl & Additive Technology, 2005, 11(1): 1-8.
- [5] 肖伟,李大纲,吴正元.冻融循环对两种木塑复合材料材色和质量的影响[J].塑料工业,2010,38(2):50-53.
- [6] 郭勇,李大纲,李晶晶,等.回收纸塑材料/聚乙烯复合材料耐老化性能的研究[J].工程塑料应用,2010,38(11):72-75.
- [7] 王伟宏,王清文,宋永明.木塑复合材料的老化性能研究进展[J].林业科学,2008(5):143-149.
- [8] 何曼君.高分子物理[M].上海:复旦大学出版社,2000.
- [9] 雷彩红,雷芳,陈福林.户外木塑复合材料的研究进展[J].塑料,2007,36:22-26.
- [10] Rowell R M. Challenges in biomass-thermoplastic composites[J]. Polymers and the Environment, 2007, 15(4): 229-235.

EFFECT OF FREEZE-THAW CYCLE ON DIAPERS SCRAP/PE COMPOSITES ABOUT BENDING PROPERTIES

Guo Yong^{1,2}, Li Dagang², Li Jingjing², Chen Yuxia^{1,2}

(1. Anhui Agriculture University, Hefei 230036, China; 2. Nanjing Forest University, Nanjing 210037, China)

ABSTRACT The effect of freeze-thaw cycle on two diapers scrap/PE composites about bending properties was studied, and temperature of freeze-thaw cycle was $-29 \sim 23^{\circ}\text{C}$, $-29 \sim 52^{\circ}\text{C}$, $-29 \sim 85^{\circ}\text{C}$, $-40 \sim 23^{\circ}\text{C}$, $-40 \sim 52^{\circ}\text{C}$ and $-40 \sim 85^{\circ}\text{C}$. It showed that the MOR and MOE of two diapers scrap/PE composites decreased more as the increase of temperature difference after undergoing different freeze-thaw cycle; The MOR and MOE of two diapers scrap/PE composites decreased more as the increase of cycle time; Compared to diapers scrap/PE composite which undergoing only temperature test, the MOR and MOE decreased more undergoing freeze-thaw cycle, and it showed the effect of freeze-thaw cycle on diapers scrap/PE composites about bending properties was more obvious.

KEYWORDS diapers scrap/PE composite, freeze-thaw cycle, bending strength, modulus

2010年我国塑料机械总产值和销售产值创新高

2010年,我国塑料机械行业工业总产值、工业销售产值、新产品价值和出口交货值的同比增幅均在60%以上,远远超过全国机械工业34%的平均增幅。

塑料机械的进出口贸易逆差状态仍未转变,2010年贸易逆差近9亿美元。不过,进出口设备的平均单价比已由2009年的7:1,缩小为2010年的5:1,这表明我国推进塑料机械产业结构调整、产品转型升级已取得初步成效。

根据国家统计局对564家规模以上塑料机械制造企业的统计,2010年我国塑料机械工业总产值和销售产值均已超过400亿元,创历史新高;我国塑料机械行业的龙头企业,也在产量和销售收入方面首次位居世界第一。由塑料机械生产的塑料制品年产值高达1.5万亿元,刷新历史纪录。

2010年,我国塑料机械制造工业总产值达421.06亿元,同比增长63%,同期全国机械工业总产值增长率为34%;塑料机械制造工业销售产值400.65亿元,同比增长60%,同期全国机械工业销售产值增长率为34%。

而塑料机械制造工业出口交货值为59.57亿元,同比增长63%,同期全国机械工业出口交货值增长率为34%。此外,塑料机械制造工业新产品产值59.86亿元,同比增长84%,同期全国机械工业新产品产值增长率为33%。

2010年,国内塑机市场容量由2008年的349亿元增至

479亿元,增长37%,其中国产设备的占比增加到72%。而2008年,国产塑机设备在国内市场的容量占比仅为49%。

我国塑料机械工业2010年贸易逆差近9亿美元。2010年我国塑机设备出口44020台,出口额为114031.46万美元;进口塑机设备15064台,进口额为200769.68万美元。

目前,我国塑机进口来源地主要为日本、德国、台湾地区,三地累计占进口总额的80%。出口主要针对发展中国家,如巴西、伊朗、印度、土耳其、印尼、越南、泰国等。注塑机是塑机行业的主力产品,占全部塑机进出口额的一半左右。

近年来,我国塑机工业自主创新能力有所增强,但具有国际竞争力的品牌少的问题依然存在。出口的塑机产品大多是贴牌产品,仍处于国际产业分工价值链的低端,附加值不高,导致利润大量流失。

我国塑料机械行业存在的主要问题是中高档产品与国外先进水平相比具有较大差距,主要表现在生产效率、精密化、微型化、大型化装备及自动控制水平上;科技创新能力不强,核心技术和关键技术较少,自我开发能力不足。

此外,企业科技创新投入不高,高层次的创新型人才缺乏;粗放式的发展方式还没有得到根本转变,结构性矛盾比较突出;在高新技术与传统制造业改造的结合方面力度不够,信息化程度不高;在实施专利、标准和品牌战略,创建全国乃至世界品牌方面着力不够。

(慧聪网)