

木塑复合材料注塑发泡成型技术的研究

张 军 何继敏

(北京化工大学塑料机械及塑料工程研究所,北京 100029)

摘要 介绍了木塑复合材料注塑发泡成型技术研究的背景和现状,详述了木塑复合材料注塑发泡成型过程中的成型原理、原料的选择及影响成型质量的主要因素。指出木塑发泡复合材料在资源综合利用与环境保护方面有明显优势,近年来受到广泛的关注。

关键词 木塑复合材料 注塑 发泡

美国材料试验协会标准 (ASTM) 对木塑复合材料 (WPC) 给出的定义是“一种主要由木材或者纤维素为基础材料与塑料(也可以是多种塑料)制成的复合材料”。由于 WPC 兼有木材和塑料的优点,所以具备一系列独特的优良性能,如比木材有更好的耐老化性、耐吸水性和耐翘曲性,有类似木材的外观和二次加工性能;比塑料硬度高,具有热塑性塑料的加工性,用一般的塑料加工设备或稍加改造后便可进行成型加工;值得一提的是, WPC 的原料可以采用废塑料和废木材,其本身也可回收再利用,因此在保护环境和森林资源等方面具有良好的社会效应和生态效应。

尽管 WPC 具有以上优点,但是诸如密度大、成本高、脆性大及韧性差等缺陷导致其在某些工业领域的应用受到限制,不能作为较好的木质替代品。近年来,随着 WPC 的工业化进展,研究者们通过在 WPC 中加入发泡剂,使其内部形成具有连续均匀分布的微孔结构的木塑发泡复合材料。因材料内部存在良好的泡孔结构可以钝化裂纹尖端,阻止裂纹的扩展,从而可有效地克服上述材料的不足之处^[1]。如今,木塑发泡复合材料出色的性价比和较好的比强度使其在汽车内饰、运动器材、航天、园林及室内装潢等方面得到了广泛的应用。

目前木塑发泡复合材料的成型方法主要有模压成型、挤出成型和注射成型等。其中模压成型和挤出成型已取得了阶段性的成果,而注射成型是一个崭新的研究领域,还处于探索阶段,目前国内外研究的人较少。但是注射成型的木塑复合发泡制品已经凸显出其优点,如与挤出成型的木塑复合发泡制品相比,其制品的外观和质感更酷似木材,具有更低的吸水率,注塑发泡成型过程中由于保压时间和冷却时间大大缩短,故生产效率较高^[1]。此外,注塑级 WPC 高温流动性能好、加工性能好、成本低、表面光泽度高,具有较好的强度及韧性,被广泛用于形状复杂的制品生产^[2]。

1 WPC 注塑发泡成型的研究现状

发泡 WPC 工艺、技术及应用历史比较短,与未发泡 WPC 一样,北美走在世界发泡 WPC 工业的前列,研究开发和工业化应用均居领先地位。最早的木塑发泡复合材料的基体树脂是聚苯乙烯 (PS)^[3],20 世纪 70 年代美国田纳西州 Shelbyville 的 Empiro 公司(现为 Sanford 公司的一部分)挤出生产

的发泡 PS 系 WPC 铅笔杆,含大量木粉(质量分数为 50%),密度降低接近 50%。20 世纪 80 年代中期,美国 Marley Moulding 公司开始生产木粉质量分数为 30% 的 PS 发泡注塑制品。近几年则出现越来越多种类的发泡 WPC,目前制品以聚氯乙烯 (PVC) 系为主,现在逐渐向 PS、聚烯烃等其它塑料的发泡 WPC 方向发展。

木塑发泡复合材料的发泡工艺就是在木质纤维和塑料的熔融料中分散气体,然后将其冷却、定型而得到具有连续均匀微孔结构制品的过程。WPC 注塑发泡成型的发泡工艺类似于其它泡沫塑料,仍可用物理发泡法和化学发泡法制得。

1.1 物理发泡法

物理发泡法是将物理发泡剂(一般为惰性压缩气体、可溶于树脂的低沸点液体或易升华固体)在一定压力下注入木质纤维与塑料混合物中,当混合物受热升温时,发泡剂挥发或升华产生大量气体,使混合物发泡^[4]。

美国威尔明顿机器制造公司成功开发出含质量分数 30% 木粉的聚丙烯 (PP) 注塑发泡成型制品,可代替硬质板材用作工程型材。该公司利用 3750 kN 二级压力注射技术,采用 N₂ 或 CO₂ 气体,直接气体注射和气体辅助注射成型结构泡沫,目前正在积极向家具加工行业推销其生产设备,可生产的制品有座椅、靠背、活动架、衣柜、水上游乐划艇及栏杆、扶手等^[5]。

S. Doroudiani 等^[6]将木粉与高密度聚乙烯 (HDPE) 在高速混合机中混合后,经挤出造粒并注塑成试样,然后将试样在高速加热循环中进行 CO₂ 渗透,最终制得发泡复合材料。通过测试该材料的性能发现,发泡后的材料的冲击性能有一定程度的提高,但未达到纯树脂的冲击性能;发泡后的材料的拉伸强度和弯曲弹性模量都降低;在扫描电镜下观察到木质纤维与 HDPE 基体的界面结合不好,木质纤维在发泡过程中充当了成核剂。

1.2 化学发泡法

化学发泡法是将化学发泡剂均匀地分散在木质纤维和塑料的混合物中,在一定的加工温度下,发泡剂发生化学变

化或迅速分解产生一种或多种气体,使混合物发泡^[4]。

邱桂学等^[7-8]通过塑炼、拉片、切粒、注塑的方法制备了尼龙 6(PA6)增强 HDPE/木粉泡沫复合材料。为了改善发泡后的材料在抗弯曲、抗压缩方面的不足,加入 PA6 短纤维后,发现该材料的密度变化不大,但是发泡体系冲击性能有所改善,力学强度有明显的提高,特别是弯曲强度有大幅度提高。

Centoco Plastics 公司^[9]推出了以木质填料作为芯层,面层采用不含木质纤维的白色 PP 的共注塑便池座圈。为了有利于成型件的顶出和防止产生陷坑,该公司在此生产工艺中加入了质量分数 1%~2% 的发泡剂。

Andrzej K Bledzki 等^[10]首先将木质纤维与 PP 用双螺杆挤出机混合造粒,然后与化学发泡剂等混合进行注塑发泡制得了木质纤维增强 PP 微发泡复合材料。研究发现,该材料在注射口处呈现出类似三明治的结构,这个结构的中间层分布着泡孔,表层结构紧凑,在发泡区域和表层之间存在着一个过渡层,在过渡层中沿熔体流动方向微孔被扭曲了。同时还发现,在熔体剪切力的作用下,热塑性塑料的长链分子沿流动方向排列,这种取向对该材料的结构和力学性能有很大的影响。

Andrzej K Bledzki 等^[11]通过吸水性实验还发现,未加入马来酸酐接枝 PP(P-g-MAH)的 PP/木质纤维微发泡复合材料的吸水性明显高于未发泡的 PP/木质纤维复合材料;与未加入 PP-g-MAH 的 PP/木质纤维微发泡复合材料相比,加入 PP-g-MAH 的 PP/木质纤维微发泡复合材料的吸水性明显降低,由此可见,增容剂 PP-g-MAH 的加入可以有效降低该材料的吸水性。

在 PP/木质纤维微发泡复合材料的力学性能研究中,Andrzej K Bledzki 等^[12-13]发现,随着发泡剂和木质纤维含量的增加,复合材料的拉伸强度和弯曲强度都下降了,加入 PP-g-MAH 的 PP/木质纤维微发泡复合材料的拉伸强度和弯曲强度比未加入的有所提高。复合材料的拉伸弹性模量随着发泡剂含量的增加而降低,但是当发泡剂含量一定时,拉伸弹性模量则随着材料内部微孔数量的增加而增加,这说明良好的泡孔结构有利于材料力学性能的提高。

2 WPC 注塑发泡成型原理

木塑发泡复合材料的设计思想来源于泡沫塑料的成型原理。塑料的发泡成型,首先应在塑料熔体中形成大量均匀细密的气泡核,然后再膨胀为具有所要求的泡体结构,最后,通过冷却固化定型将泡体结构固定下来,最终得到泡沫塑料制品。在 WPC 的注塑发泡成型过程中,木质纤维和塑料混合物在注塑机中由于外热和螺杆剪切的联合作用而熔融塑化并混合,混合物中的化学发泡剂受热分解产生的气体或直接从机筒注入的物理发泡剂在高压下溶解在混合物熔体中并达到饱和状态,进一步混合均匀,最后从喷嘴射出,因压力骤降而发泡,在材料内部形成均匀细密的泡孔结构,最后通过冷却固化定型,得到最终发泡制品。

类似于一般泡沫塑料的成型过程,WPC 的注塑发泡过程基本可分为 3 个阶段:气泡核的形成、泡孔的增长、泡孔的稳定^[14]。

2.1 气泡核的形成

所谓气泡核,就是发泡气体分子最初聚集的地方,它是生成泡孔的原始单元。因此,在 WPC 注塑发泡过程的初始阶段,能否形成大量的气泡核,对成型泡体的质量起着至关重要的作用。理论上,泡孔的成核数量决定泡孔的密度,在温度和压力一定的情况下决定泡孔的直径,最终决定制品的密度和发泡倍率。存在于木质纤维和塑料混合物中的发泡剂在外界条件作用下产生饱和气体,由于热点的存在,饱和气体开始向成核点聚集,当聚集的气体分子能量足以克服相变过程中的自由能垒时,气体就会从混合物中逸出形成气相,即气泡核。

2.2 泡孔的增长

气泡核形成后接着进入生长阶段,此时体系属于热力学不稳定体系,当气泡内的压力大于混合物熔体的压力和表面张力的合力时,气泡壁附近形成浓度梯度,熔体中的气体就向气泡扩散,气泡开始膨胀,内压也随之下降。在木塑发泡复合材料中,由于木质纤维的存在使得气泡容易破裂,这就要求基体的熔体强度要高,而且要求木质纤维与树脂基体相容性良好,减少形成热量集中的部位,均匀分散气泡。

2.3 泡孔的稳定

泡孔的稳定是在达到控制的发泡倍数时,使泡体得到及时冷却,终止泡孔膨胀的过程。一般通过冷却使熔体的粘度上升,流动性逐渐下降,从而固化定型。在木塑发泡复合材料的泡孔冷却过程中,由于木质纤维的导热系数大于塑料的导热系数,故其冷却装置的冷却强度和冷却效率一般低于普通发泡塑料制品的同类装置,但高于非发泡塑料制品的同类装置。

3 注塑木塑发泡复合材料的原料选择

3.1 木质纤维的选择

木质纤维主要包括木纤维和植物纤维,由于其来源丰富、价格低廉、能生物降解等优点,被广泛作为塑料的增强或填充填料^[15]。木纤维有木粉、刨花、锯末、竹子等;植物纤维包括粉碎处理过的各种树叶、树皮、稻秆、麦秸秆、玉米秸秆、花生壳、甘蔗渣、亚麻、黄麻、剑麻^[15-16]等。与挤出发泡成型用木质纤维相比,注塑发泡成型用木质纤维尺寸更加细密,一般要求在 177 μm 以下,木质纤维含量也比较少,质量分数一般为 20%~35%,这主要是因为木质纤维的粒径越大,加入的量越多,混合物熔体的流动性就越差,而注塑制品需要熔料具有较好的流动性^[10]。同时,注塑发泡成型对木质纤维的种类要求也比较苛刻,适用于注塑发泡成型的木质纤维相对来说比较少。

3.2 塑料基体的选择

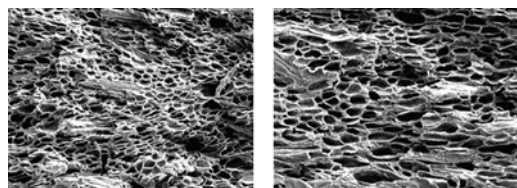
受木质纤维热稳定性的影响,用于注塑发泡成型的 WPC 的塑料基体一般为熔点 200℃ 以下或在 200℃ 以下可被加

工的塑料, 生产中常用的多为热塑性塑料, 主要包括聚乙烯 (PE)、PP 和 PVC 等, 既可以是新料, 也可以是回收料或二者的混合料。对塑料基体的选择主要是从它自身的性能、产品要求、供给情况、成本及加工设备等几方面来考虑。例如, PP 主要用于汽车制品和日用生活品等; PVC 主要用于建筑门窗、铺盖板等。此外, 塑料的熔体流动速率 (MFR) 对 WPC 的性能也有一定影响, 在相同加工工艺条件下, 树脂的 MFR 越高, 木质纤维的总体浸润性越好, 木质纤维的分布也越均匀, 而木质纤维的浸润性和分布影响 WPC 的力学性能, 尤其是冲击强度^[17]。

3.3 发泡剂及发泡助剂的选择

用于木塑发泡复合材料的发泡剂依据发泡过程中产生气体的方式不同, 一般分为物理发泡剂和化学发泡剂, 这里主要讨论化学发泡剂的选择。化学发泡剂的选择的主要依据为分解温度和发气量, 据文献报道^[18], 若要获得泡孔比较均匀的发泡材料, 首要条件是使发泡剂的分解温度与树脂的熔融温度接近, 其次是发泡剂应在树脂达到适宜粘度的温度范围内均匀放气。

理论上, 采用吸热型发泡剂通常能得到良好的泡孔结构, 但在木塑发泡复合材料中化学发泡剂的类型对气泡形态结构的影响有所不同, 因为木质纤维的加入使得复合材料呈现较高的刚性, 改变了熔体的流动性, 同时在加工过程中木质纤维释放的水分和其它挥发物也使木塑发泡复合材料的发泡机理与一般泡沫塑料的发泡机理不同。Andrzej K Bledzki 等^[12]研究还发现, 发泡剂的种类对 PP/木质纤维微发泡复合材料的密度和空隙率几乎没有影响, 但复合材料内部的泡孔形态受发泡剂种类和含量的影响显著, 随着发泡剂含量的增加, 泡孔尺寸随之增大, 泡孔形态由圆形变为椭圆形, 其结构如图 1 所示。与其它发泡剂相比, 放热型发泡剂呈现出良好的泡孔结构和形态。



(a)

(b)

a—发泡剂质量分数为 2%；b—发泡剂质量分数为 3%

图 1 放热型发泡剂含量对木质纤维质量分数为 30% 的 PP/木质纤维微发泡复合材料的泡孔结构的影响

发泡助剂是调节发泡剂分解温度和分解速度、改进发泡工艺、稳定泡沫结构和提高泡沫质量的一类助剂。常用化学发泡剂偶氮二甲酰胺 (AC) 的发泡助剂多为氧化锌、硬脂酸铅、硬脂酸镉、联二脲等。由于硬脂酸铅、硬脂酸镉作为 AC 的发泡助剂均有一定的毒性, 联二脲则有特殊的气味。因而, 无毒无异味的氧化锌是很有应用前景的 AC 发泡助剂。

3.4 界面改性剂的选择

木质纤维材料由纤维素、半纤维素、木质素及抽提物等

组成, 是一种不均匀的各向异性天然高分子材料, 其表面含有大量的羟基和酚羟基等极性官能团, 具有很强的吸水性和化学极性。而热塑性树脂多数为非极性的, 基体表面能低, 具有疏水性, 所以两者之间的相容性较差, 界面的粘结力较小。因此, 需加入界面改性剂来提高界面的相容性, 常用的界面改性剂有铝酸酯、钛酸酯、硅烷偶联剂及马来酸酐接枝聚合物等, 用量一般为木质纤维的 1% ~8% (质量分数)。

3.5 润滑剂的选择

在 WPC 注塑发泡成型过程中, 要求熔体具有较好的流动性, 但是木质纤维内含有较强的分子氢键, 使得木质纤维易聚集成团, 造成分散性不佳、团聚还有可能恶化气泡结构, 故必须在原料中加入一定量的润滑剂以达到降低树脂熔融粘度、改善熔融流动性的目的。润滑剂对模具、机筒、螺杆的使用寿命、制品表面的粗糙度及低温冲击性能都有一定的影响。润滑剂用量太大时, 造成塑化困难, WPC 的力学性能下降, 使熔体流动变得不稳定, 处于过度润滑状态。润滑剂用量太少, 体系润滑不足, 流动性差, 物料阻力增大。常用的润滑剂有硬脂酸锌、聚酯蜡、硬脂酸、硬脂酸铅、聚乙烯蜡、石蜡、氧化聚乙烯蜡等^[19]。

4 影响 WPC 注塑发泡成型的主要因素

4.1 木质纤维中的水分

由于木质纤维的特殊性质, 在加工前必须对其进行干燥, 干燥后木质纤维中的含水量一般不超过其质量的 2%^[20]。在注塑发泡成型中所用的木质纤维的干燥程度比采用其它成型方法的要高, 主要是因为一般注塑机没有排气系统, 如果水分过多, 有可能会对机筒和模具造成腐蚀。同时, 木质纤维中含有的游离水和结合水在加工过程中会因温度的升高而部分失去, 这就不可避免地在 WPC 中产生空隙和内部应力缺陷。

4.2 配方

配方是决定木塑发泡复合材料性能的关键因素, 配方中各组分及用量与材料的加工流变性 & 最终发泡制品的性能密切相关, 如化学发泡剂 AC 用量的不同, 得到的发泡制品中的泡孔密度也不同, 因此必须在实验的基础上确定各组分的最优用量^[21]。

4.3 加工工艺条件

(1) 注射速度

注射速度是获得连续均匀微孔结构的关键所在, 在一定程度上影响了泡孔的大小和分布均匀程度。较高的注射速度有利于提高制品的质量, 但过高的注射速度会使熔料与型腔发生强烈的剪切作用而使得表面质量变差, 同时熔料流经喷嘴等处产生的摩擦热可能使木粉烧焦或变色。如果注射速度过慢, 熔料难以充满型腔, 沿型腔表面流动的熔料提前固化, 从而增加了流动阻力和能耗, 降低了材料的发泡率, 造成制品密度不均、内应力较大等问题。

(2) 注塑压力

气体在熔料中的溶解度一般随着压力的升高而增加, 故

改变压力可有效地改变气体在熔料中的溶解度,进而影响发气量。注塑压力过高时,带有应力的熔体流经流道时会生成较多的泡孔,注塑压力小则生成的泡孔大,且分布不均匀^[22]。

(3) 加工温度

注塑机各段温度的恰当设置对发泡行为有很大的影响,这是因为气泡的生长主要由发泡温度决定,发泡温度影响熔体强度和气体的扩散速度,从而最终影响泡孔结构。过高的温度会使木质纤维变焦或使发泡剂提前分解,同时使熔体的粘度下降,气体容易逃逸,气泡数量减少。如果温度过低,熔体的粘度增加,使气体在熔体中的扩散系数降低,阻止气泡的生长。

(4) 模具温度

模具温度对制品的表面质量、表层厚度及生产周期都有较大的影响。模具温度高,制品的表面质量好,表层较薄,但冷却时间长,从而生产周期延长。Andrzej K Bledzki 等^[23]在研究工艺参数对 PP/木质纤维微发泡复合材料的影响时发现,当模具的温度从 80℃ 上升到 120℃ 时,复合材料的密度降低了 11%,空隙率增加了大约 172%,同时,复合材料的表面粗糙度等级降低了 70%。

5 结语

目前,注射成型技术已经开始应用于 WPC 的生产,采用注射成型方法制成的木塑发泡复合材料能够改善现有木塑制品应用中存在的诸如表面质量差、尺寸形状不能满足实际使用要求等缺陷,可以进一步节约能源,降低生产成本,能够开发具有更高附加值和功能性的新一代木塑产品,从而促进 WPC 新一轮发展高潮的到来。

参考文献

- [1] mar Fanik, et al. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2007, 292(2): 113 - 127.
- [2] 王超,等. *工程塑料应用*, 2008, 36(6): 81 - 84.
- [3] Schut J H. *Plastics Technology*, 2001, 47(7): 58 - 65.

- [4] 张桂兰,等. *中国人造板*, 2006, 13(12): 8 - 11.
- [5] 盛旭敏,等. *现代塑料加工应用*, 2005, 17(6): 61 - 64.
- [6] Doroudiani S, et al. *Annual Technical Conference 2-ANTEC* [C]. Toronto: society of plastics engineers, 1997: 2046 - 2 050.
- [7] 邱桂学,等. *高分子材料*, 1997, 4(3): 1 - 3.
- [8] 邱桂学,等. *现代塑料加工应用*, 1995, 7(3): 37 - 40.
- [9] Schut J H. *现代塑料*, 2004, 16(8): 48 - 52.
- [10] Andrzej K Bledzki, et al. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2006, 37(9): 1 358 - 1 367.
- [11] ndrzej K Bledzki, et al. *Holzals Robund Werkstoff*, 2005, 63(1): 30 - 37.
- [12] ndrzej K Bledzki, et al. *Journal of Cellular Plastics*, 2006, 42(1): 63 - 76.
- [13] ndrzej K Bledzki, et al. *Journal of Cellular Plastics*, 2006, 42(1): 77 - 88.
- [14] Rachtanapun P, et al. *Journal of Applied Polymer Science*, 2003, 88(12): 2 843 - 2 850.
- [15] Alireza Ashori. *Bioresource Technology*, 2008, 99(11): 4 661 - 4 667.
- [16] Dabade B M, et al. *Proceeding of 3rd International Conference on Advanced Fiber/Textile Materials at Ueda* [C]. Japan: Shinshu University (Faculty of Textile Science and Technology), 2005: 175 - 176.
- [17] Balasuriya P W, et al. *Composites PartA: Applied Science and Manufacturing*, 2001, 32(5): 619 - 629.
- [18] 黄锐,等. *塑料成型工艺学* [M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1997: 270.
- [19] David H, et al. *Composites PartA: Applied Science and Manufacturing*, 2004, 35(3): 385 - 394.
- [20] Otto Rothlin. *Plastics Additives and Compounding*, 2007, 9(4): 36 - 39.
- [21] 薛平,等. *工程塑料应用*, 2004, 32(12): 66 - 70.
- [22] 薛盘芳. *工程塑料应用*, 2007, 35(8): 36 - 38.
- [23] Andrzej K Bledzk, et al. *Journal of Applied Polymer Science*, 2005, 97(3): 1 090 - 1 096.

DEVELOPMENT OF INJECTION FOAMING PROCESSING OF WOOD-PLASTIC COMPOSITES

Zhang Jun, He Jimin

(Institute of Plastic Machinery and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

ABSTRACT The present situation and background of injection foaming processing of wood-plastic composites were introduced. The principle of foaming technology, properly selecting the raw material and the major facts of forming quality in injection foaming processing of wood-plastic composites were introduced in details. It was point out that the foamed wood-plastic composites had obvious advantages in the comprehensive utilization of natural resources and environmental protection, which had been received extensive attentions in resent years.

KEYWORDS wood-plastic composites, injection, foaming

青岛顺德塑机产环保型煤灰塑料建筑模板受欢迎

日前,由青岛顺德塑料机械有限公司研制的环保型煤灰塑料建筑模板生产线受到用户欢迎,前往该公司考察订货的企业络绎不绝。煤灰塑料建筑模板生产线操作简单,生产速

度快,其生产的煤灰塑料建筑模板具有使用次数多、可回收再利用、成本低等特点,有效克服了传统产品易生锈、成本高、不能反复使用的不足,是替代钢制模板和木制模板等传统模板的首选产品。(中聚网)