

碳酸钙填料对木薯秸秆/聚碳酸亚丙酯复合材料力学及热稳定性的影响

朱敬阳, 董先明, 王宁, 袁纳新, 孙宏雨

(华南农业大学材料与能源学院, 广东广州 510642)

摘要: 以木薯秸秆、聚碳酸亚丙酯(PPC)制备复合材料。通过双因素四水平试验法,探究四种碳酸钙及其添加量对复合材料力学及热稳定性的影响。结果表明:添加纳米碳酸钙(尤以添加15%纳米碳酸钙)和活性碳酸钙的试板,力学性能优于添加重质、轻质碳酸钙的试板,弯曲强度最大值达到42.1 MPa,远超GB/T 24137—2009《木塑装饰板》的要求(≥ 20 MPa);热重分析也表明,碳酸钙在一定程度上能减缓复合材料的热降解,改善其热稳定性。

关键词: 碳酸钙;木薯秸秆;聚碳酸亚丙酯;力学性能;热稳定性;流变性

中图分类号: S38; TB332; TS653 文献标识码: A 文章编号: 1001-8654 (2020) 03-0027-05

Effects of Calcium Carbonate on Mechanical Properties and Thermal Stability of Cassava Straw Flour / PPC Composites

ZHU Jing-yang, DONG Xian-ming, WANG Ning, YUAN Na-xin, SUN Hong-yu

(College of Materials and Energy, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, Guangdong, China)

Abstract: Cassava straw /polypropylene carbonate (PPC) composites samples were made at laboratory. Orthogonal array testing method with two factors and four levels was used to investigate effects of the calcium carbonates as a filler. Mechanical properties and thermal stability of the composites were evaluated. The results showed that mechanical properties of the composite samples filled with both nano-calcium carbonate and active calcium carbonate were better than that filled with heavy or light calcium carbonate. Particularly, bending strength of the composite samples filled with 15% nano-calcium carbonate presented 42.1 MPa, which exceeded the requirements (≥ 20 MPa) of China national standard GB/T24137—2009. Thermal gravimetric analysis (TGA) results further showed that thermal stability of the composite samples was improved to some extent by filling with calcium carbonates.

Key words: calcium carbonate; cassava straw; polypropylene carbonate (PPC); mechanical properties; thermal stability; rheological property

木塑复合材料不仅可代替传统木质材料,节约

资源,还可以重复利用,多次加工,因此得到广泛的发展^[1-2]。木薯秸秆/聚碳酸亚丙酯(polypropylene carbonate, PPC)复合材料作为一种新型木塑复合材料,不但具有其他木塑材料的优点,且由于分子链中含有碳酸酯键,能够在空气、水、土壤中自然降解^[3],可避免对环境造成污染,是真正的绿色环保材

收稿日期: 2019-05-17; 修改日期: 2020-03-26

基金项目: 广东省科技计划项目“PPC/木薯秸秆复合材料制备技术研究”(2013B020305002)。

作者简介: 朱敬阳(1994—),男,硕士研究生。Email: 13570266130@163.com

责任作者: 袁纳新,女,副教授。Email: nxyuan@scau.edu.cn

料。但该材料也存在材料强度不足、热稳定性不佳等问题,影响其推广应用^[4]。

有研究表明,在木塑复合材料中添加无机粒子,可在一定程度上提高聚合物的强度和热稳定,而碳酸钙是最常见的无机粒子,来源广泛、价廉易得^[5-6]。因此,笔者选择了4种碳酸钙作为填充剂,探究碳酸钙种类及其填充量对复合材料性能的影响,以期获得高强度、高稳定性的木薯秸秆/PPC复合材料,从而促进其推广应用。

1 材料与方法

1.1 试验材料

1) 木薯秸秆:选取4年生5叶木薯,产自广东清远,株高1~2 m,密度0.5~0.6 kg/m³。

2) 聚碳酸亚丙酯(PPC):乳白色颗粒,密度1.24 g/cm³,数均分子量53 100 g/mol,熔体质量流动速率为0.56 g/10 min,挥发分质量分数0.23%,外购。

3) 碳酸钙:选择了重质碳酸钙、轻质碳酸钙、活性碳酸钙和纳米碳酸钙4种,均外购;平均粒径分别为5 μm、1 μm、1.25 μm和50 nm。

1.2 试验设备

Rheomix 600 转矩流变仪, XLB-600 平板硫化机,电子万能力学试验机,悬臂梁冲击试验机,扫描电子显微镜,热重分析仪。

1.3 试验设计

采用双因素四水平试验法,考察碳酸钙种类及添加量对复合材料的力学性能及热稳定性的影响,并利用扫描电镜观察复合材料断面的微观形貌。

根据前期对木薯秸秆粒径试验的结果^[4],较适宜的粒径范围为80~140目,控制PPC树脂的添加量(占原料总质量的占比)为50%,设置四个水平的碳酸钙与木薯秸秆、PPC的质量比,分别为5:45:50;10:40:50;15:35:50和20:30:50,即碳酸钙添加量分别为5%、10%、15%、20%。每组配方重复3次。

1.4 试验方法

采用挤出造粒、热压成型的方法制得试板。木薯秸秆干燥至含水率10%以下,去髓心后粉碎、按需要的粒径范围筛选。将碳酸钙与木薯秸秆分别在103℃下干燥至含水率低于2%,备用。

将木薯秸秆、碳酸钙与PPC按设定配比放入高混机,搅拌均匀后,经双螺杆挤出机挤出造粒。

参考前期预试验,设定挤出机的三段温度与口模温度分别为:150、155、165和160℃;铺装均匀后,放入平板硫化机中热压成型。上下压板的温度均为140℃,预热8 min,热压时间为3 min,压力为2 MPa。

试板幅面规格100 mm×100 mm,厚4 mm,锯切成标准试件。

1.5 性能测试

1) 力学性能 参考GB/T 1040—2006《塑料 拉伸性能的测定》测定拉伸强度;依据GB/T 9341—2008《塑料 弯曲性能的测定》测定弯曲强度;依据GB/T 1043.1—2008《简支梁冲击性能的测定》测定缺口冲击强度。每组重复试验三次。

2) 转矩流变性能 采用转矩流变仪,选择Roller转子,温度160℃,转速60 r/min,加料量根据剩余体积和物料密度以及配方确定,测试时间10 min,取稳定后2 min的平均值为平衡转矩。

3) 热重分析 称取5~10 mg试样,在N₂保护下,以20℃/min的速度从30℃升温到800℃,记录热失重曲线。

4) 微观形貌 电镜下观察断面微观形貌。

2 结果与分析

2.1 碳酸钙对复合材料力学性能的影响

根据图1,添加碳酸钙后复合材料的拉伸和弯曲强度都有一定幅度上升,但不同种类的碳酸钙对复合材料拉伸、弯曲强度的提升效果不同。

添加重质碳酸钙和轻质碳酸钙,复合材料的拉伸、弯曲强度只有小幅提升;而添加纳米碳酸钙和活性碳酸钙的复合材料,拉伸、弯曲强度明显提升。这是由于纳米钙的粒径小,比表面积大,可以与PPC树脂充分融合,填补空穴和缺陷,整体结构较密实;活性碳酸钙的表面经过改性处理,亲油疏水,因此也能更好地与PPC树脂融合^[7-8]。

在碳酸钙添加量<15%时,复合材料的拉伸、弯曲强度随着添加量的增加呈上升趋势,在碳酸钙添加量15%时达到最高值,分别为36.6、42.1 MPa,比对照试样分别增加了11%和10%。

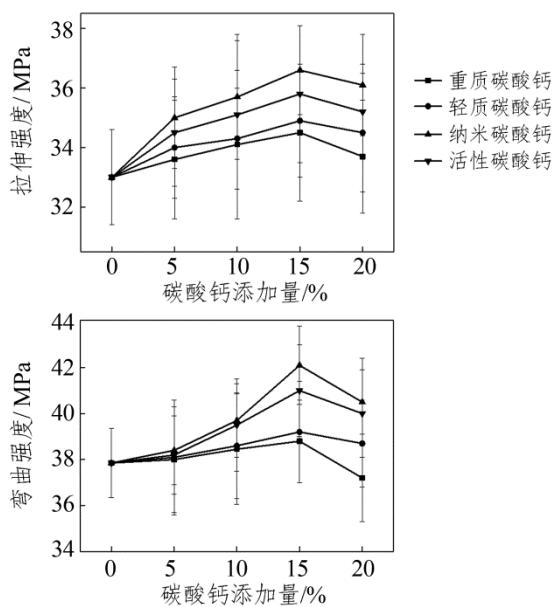


图1 碳酸钙种类及添加量对复合材料拉伸、弯曲强度的影响

Fig.1 Effects of types and dosage of calcium carbonate on tensile and flexural strength of composite samples

当碳酸钙添加量 $>15\%$ 时,复合材料的拉伸、弯曲强度反而呈现下降趋势,这是由于过多的碳酸钙影响了秸秆粒子被PPC树脂的包裹,粒子之间形成应力缺陷集中点,在宏观上表现为复合材料表面容易形成裂缝,从而导致其整体力学性能下降^[9]。

图2显示,复合材料试样的冲击强度稳定在 $2.7\sim 3.0\text{ kJ/m}^2$ 之间,表明碳酸钙的添加与否无明显影响。这是因为冲击强度体现的是材料的韧性,碳酸钙作为刚性粒子加入,并不能提高复合材料的韧性。

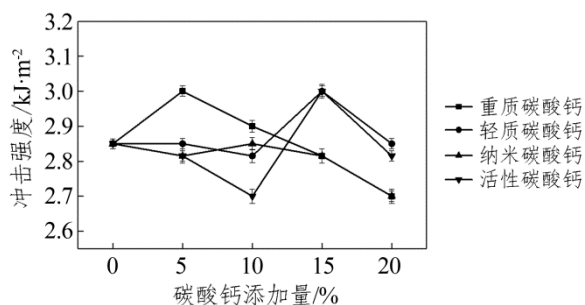


图2 碳酸钙种类及添加量对复合材料冲击强度的影响

Fig.2 Effects of types and dosage of calcium carbonate on impact strength of composite samples

2.2 碳酸钙对复合材料流变性能的影响

材料的转矩流变性反映其可加工特性,不同碳酸钙制备复合材料的流变性能测试结果,列于表1。

表1 碳酸钙种类及添加量对复合材料流变性能的影响
Tab.1 Effects of types and dosage of calcium carbonate on rheological properties of composite samples

碳酸钙种类	用量/%	最大扭矩/ N·M	平衡转矩/ N·M	碳酸钙种类	用量/%	最大扭矩/ N·M	平衡转矩/ N·M
重质	0	38.6	12.2	纳米	0	38.6	12.2
	5	40	15.3		5	41.4	16.5
	10	37.7	18.7		10	40.2	13.5
	15	37.8	17.4		15	38.1	12.4
	20	39.5	13.4		20	41.7	13.0
轻质	0	38.6	12.2	活性	0	38.6	12.2
	5	38.5	15.8		5	40.7	13.4
	10	37.6	17.5		10	41	18.7
	15	39.9	13.6		15	44.6	14.5
	20	39.4	13.6		20	40	14.5

表1结果表明,在添加碳酸钙后,复合材料的最大扭矩和平衡转矩均有不同程度的增加,说明碳酸钙作为刚性粒子,其加入阻碍了PPC分子链的运动,从而降低了复合材料的流动性^[11-12]。

不同碳酸钙对复合材料的阻碍程度不同,轻质碳酸钙和重质碳酸钙的阻碍程度,略大于纳米碳酸钙和活性碳酸钙。原因是这两种碳酸钙的粒径较大,且表面未经活化改性,在热塑过程中,不易与复合材料充分融合,从而导致复合材料有较多的应力薄弱点,也是致使复合材料力学强度偏低的原因。

总体来看,添加碳酸钙会使复合材料流动性变差,能耗增加,加工变得困难。

2.3 热重分析

由表2和图3可以看出,在质量损失率 $5\%\sim 75\%$ 阶段,未添加碳酸钙的试样热降解温度普遍低于添加碳酸钙的,说明碳酸钙的加入,使得复合材料的热降解发生延后。原因是碳酸钙降解难且热膨胀系数小,并在秸秆与PPC树脂之间均匀分散,在一定程度上阻碍了秸秆与PPC树脂的热降解,且最终残炭率也普遍高于对照试样^[13],在一定程度上起到延缓热降解的作用。

2.4 微观形貌

图4a所示为未添加碳酸钙的对照试样,图4b~4c为添加 15% 纳米碳酸钙的复合材料试样。

同样放大500倍可以看到,图4b中秸秆纤维与PPC树脂之间分散均匀,但在低温脆断后也存在较多空隙和孔洞,却并未观察到碳酸钙的存在,这是

表2 碳酸钙种类及添加量对复合材料热稳定性的影响
Tab.2 Thermal stability of composite samples filled with different types and dosages of calcium carbonate

碳酸钙种类	用量/%	$\theta_{5\%}/^{\circ}\text{C}$	$\theta_{\text{Max}}/^{\circ}\text{C}$	残炭率/%
重质	0	216	287	8.26
	5	210	289	8.69
	10	227	289	12.40
	15	261	292	14.40
	20	255	290	13.82
轻质	0	216	287	8.26
	5	224	291	8.27
	10	245	290	11.63
	15	253	292	12.07
	20	257	291	13.62
纳米	0	216	287	8.26
	5	242	291	8.65
	10	248	290	10.36
	15	256	292	11.75
	20	258	292	13.75
活性	0	216	287	8.26
	5	242	290	9.47
	10	245	287	12.50
	15	248	288	12.74
	20	258	292	13.32

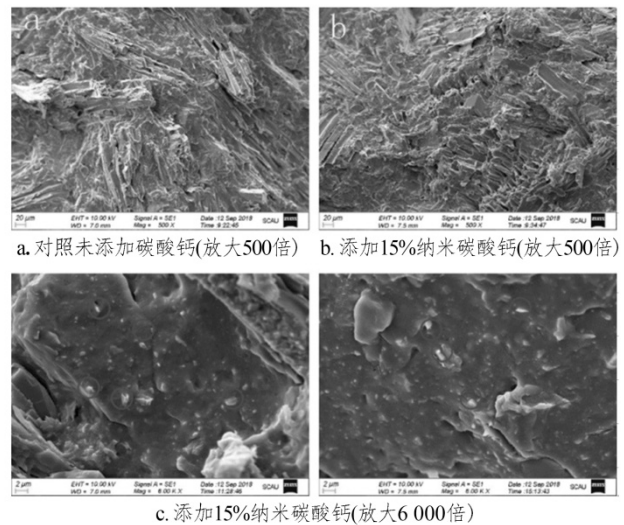


图4 复合材料扫描电子显微照片

Fig.4 Scanning electron micrograph images

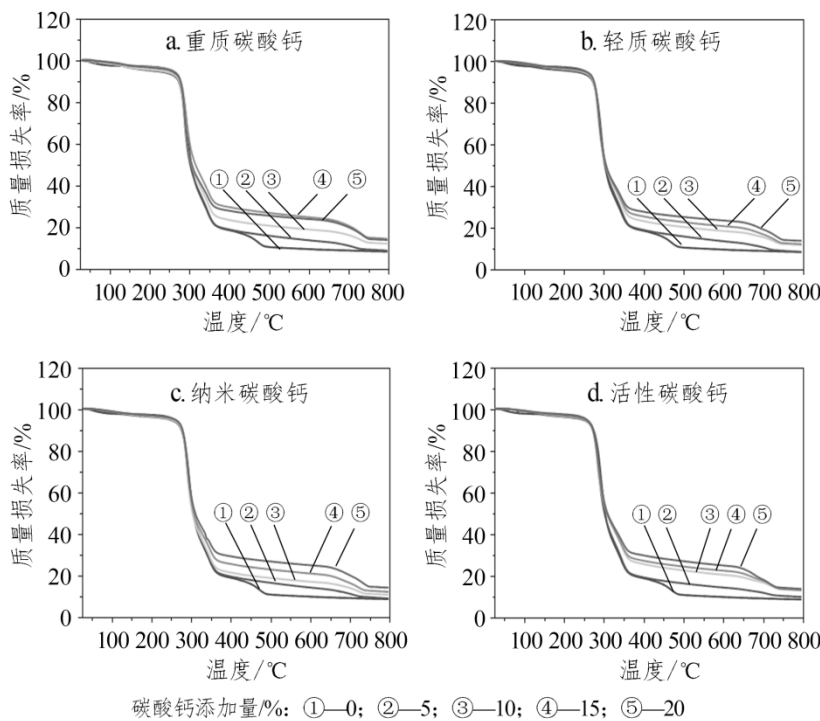


图3 碳酸钙种类及添加量对复合材料流变性能的影响

Fig.3 Effects of types and dosage of calcium carbonate on rheological properties of composite samples

由于碳酸钙粒径较小，在500倍下很难观察到。

而放大到6000倍(图4c)即可清晰地看到，碳酸钙粒子在中间区域均匀地分布在PPC树脂之中，填补了一些孔洞和空隙，使复合材料整体的空隙和孔洞减少。在微观层面上说明了碳酸钙粒子的填充作用，使材料整体变得更密实，强度增加^[14-15]。

3 结论

1) 试验所选的四种碳酸钙均能一定程度上提升复合材料的力学强度，以纳米碳酸钙的填充效果最好，试样的拉伸、弯曲强度均增加约10%。

2) 电镜下观察到的微观形貌，纳米碳酸钙粒子与PPC树脂之间相容性较好，整体的空隙和间隙变少，在宏观上体现出复合材料的强度提升。

3) 该复合材料具有生物降解性，可用于一次性包装材料，绿色环保。木薯秸秆与PPC的界面结合问题有待研究，以进一步提升其强度，从而拓展其应用领域。

参考文献:

- [1] 李东方, 李黎, 李建章. 木塑复合材料概述[J]. 林业机械与木工设备, 2013, 41(7): 7-13.
- [2] 沈凡成, 贾润礼. 木塑复合材料的研究进展与发展前景[J]. 塑料助剂, 2010(1): 5-9.
- [3] SHEN F C, JIA R L. Research progress and prospect of wood-plastic composites[J]. Plastic Additives, 2010(1): 5-9.
- [4] 安晶晶, 柯毓才, 曹新宇, 等. 环境友好材料-聚碳酸亚丙酯热降解和稳定性研究进展[J]. 塑料, 2014, 43(4): 60-64.
- [5] AN J J, KE Y C, CAO X Y, et al. Research progress on thermal degradation and stability of eco-friendly material poly (propylene carbonate)[J]. Plastics, 2014, 43(4): 60-64.
- [6] 朱敬阳, 郭旭建, 王宁, 孙宏雨, 袁纳新. 粒径及填充量对木薯秸秆

- 粉末/PPC复合材料力学性能的影响[J]. 木材工业, 2019, 33(3): 5-8.
- ZHU J Y, GUO X J, WANG N, SUN H Y, YUAN N X. Effect of cassava straw powder size and usage on mechanical properties of cassava straw / PPC composites[J]. China Wood Industry, 2019, 33(3): 5-8.
- [5] 赵永生, 孙泉, 王克俭. 添加纳米碳酸钙对木粉/PVC复合材料的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2013(2): 66-69.
- ZHAO Y S, SUN Q, WANG K J. Effects of nano calcium carbonate on properties of wood/PVC composites[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2013(2): 66-69.
- [6] 梅绮文. 关于不同品种碳酸钙填充PVC性能的探讨[J]. 轻工科技, 2015, 31(9): 37-38.
- [7] WANG C, WANG S, CHENG H, et al. Mechanical properties and prediction for nano calcium carbonate-treated bamboo fiber/high-density polyethylene composites[J]. Journal of Materials Science, 2017, 52(19): 11482-11495.
- [8] Juan Hu, Zhong WuWang, Shan MingYan, et al. The Morphology and tensile strength of high density polyethylene/nano-calcium carbonate composites prepared by dynamic packing injection molding[J]. Journal of Macromolecular Science: Part D - Reviews in Polymer Processing, 2012, 51(11): 1127-1132.
- [9] JIA S, QU J, ZHAI S, et al. Effects of dynamic elongational flow on the dispersion and mechanical properties of low-density polyethylene/nano precipitated calcium carbonate composites[J]. Polymer Composites, 2014, 35(5): 884-891.
- [10] WANG Y, Yeh F C, LAI S M, et al. Effectiveness of functionalized polyolefins as compatibilizers for polyethylene/wood flour composites [J]. Polymer Engineering & Science, 2010, 43(4): 933-945.
- [11] ZOU W, CHEN R, ZHANG G, et al. Mechanical, thermal and rheological properties and morphology of poly (lactic acid)/poly (propylene carbonate) blends prepared by vane extruder[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2016, 27(11): 1430-1437.
- [12] HAO Y, YANG H, ZHANG H, et al. Effect of an eco-friendly plasticizer on rheological, thermal and mechanical properties of biodegradable poly(propylene carbonate)[J]. Polymer Degradation & Stability, 2016, 128: 286-293.
- [13] 韩瑞芹, 陈宁, 王琪. 碳酸钙高填充聚乙烯醇复合材料热塑加工性能研究[J]. 塑料工业, 2014, 42(9): 96-100.
- HAN R Q, CHEN N, WANG Q. Study on thermal processability of highly filled PVC/CaCO₃ composites[J]. China Plastics Industry, 2014, 42(9): 96-100.
- [14] 袁华, 丁峰, 葛芳芳, 任杰. 碳酸钙高填充聚乳酸复合材料的制备及性能[J]. 塑料, 2011, 40(4): 40-43.
- YUAN H, DING F, GE F F, REN J. Preparation of poly(lactic acid)composite with high calcium carbonate content and its properties[J]. Plastics, 2011, 40(4): 40-43.
- [15] 艾青, 彭鹤松, 王光硕. 不同原矿加工的重质碳酸钙改性聚丙烯的综合研究[J]. 山东化工, 2017, 46(6): 43-47.
- AI Q, PENG H S, WANG G S. A comparative study of polypropylene modified by heavy calcium carbonates originated from different raw minerals[J]. Shandong Chemical Industry, 2017, 46(6): 43-47.
- (本文编校 向 琴)

(上接第26页)

- CHENG L P, YUAN G, TIAN Y Z, et al. Study on the preparation and properties of flame-retardant PP /MPOP /TPP composites[J]. China Plastics Industry, 2012, 40(9): 92-95.
- [8] 刘会阳, 彭治汉. 改性聚磷酸铵在阻燃聚丙烯中的性能研究[J]. 塑料科技, 2017, 45(9): 37-40.
- LIU H Y, PENG Z H. Study on properties of modified ammonium polyphosphate in flame retardant polypropylene[J]. Plastics Science and Technology, 2017, 45(9): 37-40.
- [9] 钟志强, 胡志, 梅青. 三聚氰胺聚磷酸盐的合成及其阻燃聚丙烯的性能[J]. 工程塑料应用, 2018, 46(3): 122-127.
- ZHONG Z Q, HU Z, MEI Q. Synthesis of melamine polyphosphate and properties of flame retardant polypropylene[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(3): 122-127.
- [10] 刘姝君. 阻燃竹基纤维复合材料的制造与性能评价[D]. 北京: 中国林业科学研究院, 2013.
- [11] 靳肖贝. 阻燃竹集成材的制造与性能评价[D]. 北京: 中国林业科学研究院, 2015.
- [12] 李晖, 吕黄飞, 陈美玲, 等. 阻燃处理竹丝装饰材的热解及燃烧特性[J]. 林业工程学报, 2018, 3(3): 12-17.
- LI H, LV H F, CHEN M L, et al. Pyrolysis and combustion characteristics of fire retardant treated decorative bamboo filament[J]. Journal of Forestry Engineering, 2018, 3(3): 12-17.
- [13] 唐启恒, 方露, 郭文静. 聚磷酸铵对竹/聚丙烯纤维复合毡增强酚醛树脂基复合材料性能的影响[J]. 林业工程学报, 2018, 3(2): 77-81.
- TANG Q H, FANG L, GUO W J. Effects of ammonium polyphosphate on properties of bamboo/polypropylene mats reinforced phenolic resin composites[J]. Journal of Forestry Engineering, 2018, 3(2): 77-81.
- [14] 周巍, 姚斌. 基于锥形量热仪的几种防火布燃烧性能研究[J]. 火灾科学, 2018, 27(1): 23-29.
- ZHOU W, YAO B. Research on combustion performance of several kinds of fireproof fabric using cone calorimeter[J]. Fire Safety Science, 2018, 27(1): 23-29.
- [15] 徐艳英, 张蕾, 王志. 基于锥形量热法的典型碳纤维/环氧复合材料燃烧特性[J]. 复合材料学报, 2017, 34(8): 1674-1682.
- XU Y Y, ZHANG L, WANG Z. Combustion characteristics of typical carbon fiber/epoxy composites based on the method of CONE[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2017, 34(8): 1674-1682.
- [16] Arao Y, Nakamura S, Tomita Y, et al. Improvement on fire retardancy of wood flour/polypropylene composites using various fire retardants[J]. Polymer Degradation and Stability, 2014, 100: 79-85.
- [17] Lai X, Zeng X, Li H, et al. Synergistic effect between a triazine-based macromolecule and melamine pyrophosphate in flame retardant polypropylene[J]. Polymer Composites, 2012, 33(1): 35-43.
- [18] Pang J, Mo X, Liu Y, et al. Flame retardation of banana fiber reinforced epoxy composites using melamine pyrophosphate and pentaerythritol as intumescent flame retardants[J]. Advanced Materials Research, 2015, 1096: 429-434.
- [19] 黄俊, 彭红梅, 胡斌, 等. 三聚氰胺聚磷酸盐与金属氧化物协效阻燃聚丙烯研究[J]. 塑料工业, 2018, 46(9): 93-96.
- HUANG J, PENG H M, HU B, et al. Study of synergistic flame retardant of melamine pyrophosphate and metallic oxide modified polypropylene[J]. China Plastics Industry, 2018, 46(9): 93-96.
- [20] 徐盼盼, 陈永祥, 李丽萍, 等. 三聚氰胺聚磷酸盐/笼状季戊四醇磷酸酯协效阻燃聚丙烯/稻壳复合材料的研究[J]. 化工新材料, 2018, 46(4): 173-176.
- XU P P, CHEN Y X, LI L, et al. Influence of melamine polyphosphate and cage-like pentaerythritol phosphate synergistic flame retardant on polypropylene/rice husk composite[J]. New Chemical Materials, 2018, 46(4): 173-176.
- (本文编校 孟凡丹、向 琴)