

混炼工艺参数对木/塑复合材料性能的影响

许民, 王清文, 宋永明, 彭广亮

(东北林业大学; 教育部生物质材料科学与技术重点实验室, 哈尔滨 150040)

摘要: 通过混炼工艺进行复合材料配方试验, 研究木/塑混和比、偶联剂种类和加入比例以及混炼时间等工艺参数对复合材料性能的影响。结果表明: 加入偶联剂可使材料的主要强度指标增加; 混炼时间对材料性能影响不显著。

关键词: 工艺参数; 木/塑复合材料; 比例; 混炼; 性能

中图分类号: TS653; TQ325 文献标识码: A 文章编号: 1001-8654(2006)03-0007-03

Effects of Milling Parameter on the Properties of Wood-Plastic Composite

XU Min, WANG Qing-wen, SONG Yong-ming, PENG Guang-liang

(Northeast Forestry University; Key Lab of Bio-based Material Science and technology of
Ministry of Education, Harbin 150040, Heilongjiang, China)

Abstract: This paper studied the formula of a wood/plastic composite as affected by a milling process. The ratio of coupling agent added, wood to plastic, and MAPP to peroxide diisopropylene benzene, and milling time were discussed as main factors. The results showed that: 1) mechanical properties of a WPC were improved by adding MAPP and they dropped to the lowest value at a wood/plastic ratio of 5 : 5; 2) when the ratio of MAPP to peroxide diisopropylene benzene was 1 : (0.075~1.0), the comprehensive properties of a WPC was acceptable; and 3) the effect of milling time on WPC properties was not significant.

Key words: process parameter; wood/plastic composite(WPC); ratio; milling; property

木塑复合材料制造中的混炼工序, 是通过机械作用, 使原料之间以及与各种偶联剂达到均匀混和, 是高分子材料加工过程中影响质量的主要工序之一。由于热塑性树脂熔融后黏度较高, 木纤维很难均匀地分散其中, 所以, 需借助炼胶机的强烈机械作用, 同时加入偶联剂, 以提高两种材料之间的相容性^[1]。混炼不充分, 材料会出现偶联剂分散不均、材料可塑度过低或过高、纤维炭化等现象, 影响后续工序的正常进行, 并导致成品力学性能下降^[2]。

双转子连续混炼机是一种能连续工作、混和性能

优越的新型橡塑混炼机械, 具有较强的分散混和能力^[3]。为了进行木塑复合材料各组分不同配方的试验, 本研究设计了不同的混和方案, 通过混炼试验, 确定适宜的混炼工艺参数, 为今后用挤出机进行木塑复合材料的中试试验提供依据。同时, 对复合材料进行性能测定, 对比分析不同混炼工艺的异同点^[4]。

1 材料和方法

1.1 试验材料

木纤维 来源于黑龙江兴隆中密度纤维板有限公司, 含水率 3%。试验前用再碎机粉碎、筛分, 粉碎后纤维的目数及比例如下:

目数	20	30	40	60	80	120 上	120 下
筛后%	19.8	20.8	11.4	16.4	13.8	3.8	13.2

聚丙烯(PP) 产自大庆石化总公司, 密度 0.89

收稿日期: 2005-11-10; 修改稿: 2006-04-19

基金项目: 国家高技术研究发展规划(863)(2002AA245141)和引进国际先进农业科技技术 948 项目(2001-01)的部分内容。

作者简介: 许民(1963—), 女, 东北林业大学材料科学与工程学院副教授, 博士。

~0.91 g/cm³,熔点 164 ℃,拉伸和弯曲强度分别为 21~39 MPa、42~56 MPa。

偶联剂 马来酸酐接枝的聚丙烯(MAPP)、马来酸酐(MAH)、过氧化二异丙苯(DCP),全部外购。

1.2 混炼原理

有别于依靠摩擦剪切产生热量熔融物料的单螺杆挤出机,也不同于依靠机筒加热器的热传导熔融物料的双螺杆挤出机,双转子混炼机中物料的熔融过程是从转子的喂料段与混炼段的交界处开始。由于两个转子混炼段螺纹的螺旋角各不相同,其对物料的作用如同两个错列的螺杆,促进了两混炼室内物料间的交换,使得已熔融的物料与未熔融的物料均匀地混和在一起,没有明显的固、液相分界面。因此,在熔融阶段,物料的混和实际上是固、液相的物料的混和过程。

1.3 试验设计

将木纤维和聚丙烯原料(W:P)按一定比例(3:7、4:6、5:5、6:4)混和均匀,再加入不同种类偶联剂(MAPP、MAH)。设定混炼机温度为 180 ℃,混炼时间 5 min,每次加料 60 g。混和均匀后立刻从混炼机中取出,将熔融状物料放入平板硫化机中热压,热压温度 200 ℃,压力 1.6 MPa,热压 5 min 后关闭热源,同时打开冷却水,冷却 3 min 后取出试件。试件尺寸:180 mm×100 mm×5 mm。

1.4 试验方法

参照 GB/T 1040-1992《塑料拉伸性能试验方法》、GB/T 1043-1993《硬质塑料简支梁冲击试验方法》等,检测材料的力学性能指标。

2 结果与分析

2.1 偶联剂 MAPP 添加比例的影响

设定混炼温度 180 ℃、混炼时间 5 min,考察偶联剂 MAPP 不同加入量对试件力学性能指标(MOR、抗拉强度、冲击强度和 MOE)的影响,结果见表 1。

表 1 表明:在 4 种木/塑比的情况下,加入偶联剂 MAPP 均可以提高复合材料的力学性能;随着偶联剂 MAPP 用量的增加,MOR 增加的幅度最大;冲击强度变化不显著;MOE 在 MAPP 加入量为 2%时达到最大值,随着 MAPP 加入量的继续增加,MOE 反而减小,但仍高于未添加 MAPP 的对照情况。说明偶联剂 MAPP 通过接枝共聚,可改善聚合物基体对木纤维的浸润性,改善木塑之间的相容性,增加了二者的结合,使得材料的力学性能提高。但其变化规律也表明,并不是 MAPP 的加入量越多,材料性能提高幅度越大。加入量过少,起不到接枝改性作用;反之

表 1 MAPP 添加量、木塑比对木塑复合材料力学性能的影响
Tab. 1 Effects of MAPP addition and W/P ratio on properties of WPC

MAPP 加量/ %	木塑比 W:P	力学性能指标			
		MOR/ MPa	抗拉强度/ MPa	冲击强度/ (KJ·m ⁻²)	MOE/ GPa
0	30:70	44.17	18.80	6.78	0.3
	40:60	40.47	17.20	4.85	0.5
	50:50	30.49	8.32	4.85	0.17
	60:40	37.90	10.51	4.55	0.23
2	30:70	44.52	18.87	11.75	0.39
	40:60	44.33	19.60	5.96	0.43
	50:50	30.13	11.57	2.98	0.23
	60:40	57.02	16.38	4.76	0.48
5	30:70	63.49	25.50	9.94	0.32
	40:60	59.87	36.30	12.63	0.74
	50:50	56.49	15.82	9.85	0.33
	60:40	69.50	22.93	4.55	0.63
8	30:70	65.30	25.87	9.52	0.32
	40:60	58.13	26.68	10.30	0.46
	50:50	55.46	24.90	4.06	0.52
	60:40	83.71	29.41	5.82	0.78

则使生产成本增加。以木塑比 4:6 为例,随着 MAPP 用量的增加,材料的几项力学性能都呈现出增强的趋势,并在 MAPP 加入量为 5%时达到最大;而在木塑比 5:5 和 MAPP 加入量 2%时,材料力学性能指标出现最低值,可能是试验误差所致,有待进一步试验。由此可见,加入 MAPP 有明显改善材料力学性能的作用,但是一种比例不能使 MOR、MOE、抗拉强度、冲击强度等几项性能同时达到最优。

2.2 木/塑混和比的影响

由表 1 可见,当木纤维比例由 30%增加到 50%时,无论 MAPP 加入量如何,木塑复合材料的力学性能均呈下降趋势,在木塑比为 5:5 时达到最低;当木纤维比例继续增加到 60%(木塑比为 6:4)时,材料的力学性能开始增加。原因是在木纤维比例低于 50%时,复合材料中以塑料为主体,木纤维只是作为一种增强材料,材料的力学性能主要取决于塑料基体的性能;当木纤维比例达到 50%时,木纤维分散了塑料之间的连接,木塑之间又没有形成很好的结合界面,导致力学性能下降;木纤维比例超过 50%后,此时的复合材料是以木纤维为主体,复合材料的主要力学性能开始增加,但冲击强度除外。这是因为随着木纤维的增加及塑料用量的减少,材料的韧性下降,导致冲击强度降低。

2.3 偶联剂马来酸酐(MAH)与过氧化二异丙苯(DCP)添加比例的影响

回收利用废旧塑料,既可减少污染,又降低偶联

剂的成本,因此,本研究还进行了利用 MAH 对回收聚丙烯接枝改性。试验接枝与木纤维的复合一次完成,并且接枝量可以控制,达到与 MAPP 同样的效果。

以 DCP 作引发剂,与 MAH 共同作偶联剂,可以产生良好的复合效应。本研究通过混炼机进行不同的配方试验,探索其间最合适的比例,为复配偶联剂试验奠定基础。根据前期试验,确定木塑混和比为 5 : 5,固定引发剂 DCP 的用量为 0.1%,改变偶联剂 MAH 的用量,检测复合材料力学性能的变化(表 2)。

表 2 MAH,DCP 添加量对复合材料性能的影响
Tab. 2 Effects of MAH and DCP addition on properties of WPC

MAH 加量/ %	力学性能指标				备注
	MOR/ MPa	抗拉强度/ MPa	冲击强度/ (KJ · m ⁻²)	MOE/ GPa	
0.75	37.46	19.26	9.38	0.49	DCP 加量为 0.1%
1.00	53.10	16.62	7.45	0.49	
1.25	65.35	21.68	12.79	0.38	
1.50	48.49	9.79	12.59	0.18	
DCP 加量/%					
0	24.41	10.25	3.97	0.23	MAH 加量为 1.0%
0.075	62.81	15.28	11.00	0.44	
0.100	53.10	16.62	7.45	0.49	
0.125	43.60	13.21	5.13	0.33	

由表 2 可见,MAH 的添加量在 0.75%~1.5 % 范围内时,材料的 MOR、抗拉和冲击强度等指标随 MAH 用量的增加呈增加的趋势,当 MAH 用量为 1.25%时达最高值;MOE 在 MAH 用量为 0.75%~1.0 %时最高,随 MAH 用量的继续增加反而降低。主要原因是 MAH 发生均聚的几率增大,削弱了 MAH 与聚丙烯塑料的接枝共聚,反而不能起到偶联的作用。

在同样木塑混和比(5 : 5)下,固定 MAH 加入量为 1%,改变 DCP 的用量,测定其对材料力学性能的影响。由表 2 可见,MAH 在没有引发剂作用时,试样的强度很低,说明偶联剂未起作用。DCP 的加入量在 0.075%~0.1%时,材料的各项综合指标比较好。引发剂加入量过多,材料的力学性能又降低,主要是 DCP 引起了塑料高分子链的断裂,导致基体的强度降低。MAH 与 DCP 共同作用能够改善力学性能的原因是:MAH 与木纤维反应的同时,和塑料的聚合物缠绕在一起,DCP 起到促进反应的引发作用。

2.4 混炼时间的影响

选择 MAPP 偶联剂,设定 MAPP : PP : W 三者之间比例 5 : 45 : 50,测定混炼时间对材料力学性能的影响(见表 3)。通过傅里叶红外光谱分析,MAPP 中接枝的聚丙烯数量很少,主要仍为聚丙烯,所以认

表 3 混炼时间对木塑复合材料力学性能的影响 Tab. 3 Effects of milling time on properties of WPC				
混炼时间/ min	力学性能指标			
	MOR/ MPa	抗拉强度/ MPa	冲击强度/ (KJ · m ⁻²)	MOE/ GPa
3	63.50	32.37	8.73	0.69
5	57.90	26.68	8.04	0.66
7	66.71	21.48	9.04	0.54
9	66.88	31.99	4.94	0.68

定,3 者比例可近似为木塑比 5 : 5。

随着混炼时间的改变,复合材料力学性能的变化均不显著,在 3 min 和 9 min 时,MOR、MOE 和抗拉强度的变化规律基本一致,说明对于强度指标起主要作用的是偶联剂与聚合物的接枝反应,偶联剂的作用是针对基体物质相容性的改善而不是反应时间;冲击强度随混炼时间的增加(9 min)有比较明显的降低。分析其原因是,长时间在高温作用下,木纤维发生炭化降解所致。由此可见,混炼时间不宜过长,否则既浪费能源、降低生产率,又使材料的力学指标下降。

3 结论

- 1) 采用混炼工艺可以进行木塑之间的配方试验,快捷、准确,混炼平压与挤出工艺配合使用,可以节省原料和时间,起到事半功倍的作用。
- 2) 已接枝的偶联剂(MAPP)用量增加,复合材料的力学性能提高;用 MAH 与 DCP 以适合的比例复配使用,可以起到良好的改性效果。
- 3) 在相同混炼工艺和偶联剂用量固定的情况下,木塑混和比对材料力学性能有显著的影响,混炼时间影响不显著。可以针对材料不同的应用要求,通过改变工艺条件和偶联剂用量,以实现单纯提高某项或几项强度的目的,进行复合材料性能的设计。
- 4) 利用 MAH 对回收塑料接枝,既可减少污染、制作了偶联剂,又简化生产工艺和降低成本,为木塑复合材料的中试和产业化奠定了前期基础。

参考文献:

[1] 王贵恒. 高分子材料成型加工原理[M]. 北京:化学工业出版社,1982:214-217.

[2] 唐辉,徐兴伟. 木塑复合材的生产及应用[J]. 中国塑料,1999, 13(7):63-67.

[3] 许民,姜晓冰,王克奇. 木塑复合材料的研究现状与应用前景[J]. 林业科技. 2004,29(3):41-43.

[4] 许民. 木材纤维-热塑性聚合物复合技术研究[D]. 哈尔滨:东北林业大学博士学位论文,2005:73-79.

(责任编辑 姜 征)