

不同模压成型条件下聚丙烯木塑复合材料性能

何春霞, 侯人鸾, 薛 娇, 朱栋君

(南京农业大学工学院/江苏省智能化农业装备重点实验室, 南京 210031)

摘 要: 为利用农林废弃物和环境保护, 以稻秸秆粉、稻壳粉、木粉、竹粉及稻秸秆与木粉的混合粉为填充材料, 以 PP 膜为基体材料, 采用层铺模压和混炼模压 2 种成型方法制备不同填料 PP 木塑复合材料, 对木塑复合材料力学性能和吸湿吸水性能进行测试和分析, 用体视显微镜对复合材料拉伸断面进行观察。结果表明, 混炼模压成型木塑复合材料力学性能和抗吸湿吸水性能均优于层铺模压木塑复合材料, 且混炼模压 PP 木塑复合材料填充材料与基体之间混合均匀, 两相界面之间结合良好, 层铺模压 PP 木塑复合材料有植物纤维粉和 PP 基体堆积现象。稻秸秆粉制备的 PP 木塑复合材料综合力学性能较好, 竹粉 PP 木塑复合材料力学性能较差, 模压前混炼对 PP 木塑复合材料吸湿、吸水性有较大的改善作用。该研究可为利用废旧塑料膜作基体制备木塑复合材料的研究与生产提供参考。

关键词: 农林废弃物, 复合材料, 模压成型, 力学性能, PP 膜

doi: 10.3969/j.issn.1002-6819.2012.15.023

中图分类号: S511.099

文献标志码: A

文章编号: 1002-6819(2012)-15-0145-06

何春霞, 侯人鸾, 薛 娇, 等. 不同模压成型条件下聚丙烯木塑复合材料性能[J]. 农业工程学报, 2012, 28(15): 145-150.

He Chunxia, Hou Renluan, Xue Jiao, et al. Performances of PP wood-plastic composites with different processing methods[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2012, 28(15): 145-150. (in Chinese with English abstract)

0 引 言

中国是农业大国, 植物纤维资源丰富, 价格低廉, 天然植物纤维作为增强材料潜在优势已引起人们的广泛注意, 稻秸秆粉、稻壳粉、木粉、竹粉等农林副产品的利用对环境保护有重要意义^[1]。在如今倡导低碳经济情况下, 木塑复合材料的研究越来越受到重视^[1-15]。木塑复合材料是采用木质纤维(废木粉、刨花、锯木、稻壳, 粉碎稻秆、花生壳、椰子壳、甘蔗、亚麻、泽麻、黄麻、大麻等)和热塑性塑料(PP、PE、PVC 等, 包含回收塑料), 能代替木材使用。木塑复合材料的研制和开发有助于减少塑料的“白色污染”, 也有助于减轻农林废弃物对环境带来的影响, 并充分利用自然资源。相关研究表明: PP 木塑复合材料有较好的综合力学性能^[2]; 稻壳粉可提高高密度聚乙烯的力学性能^[3], 木粉能提高聚丙烯(PP)的耐热和力学性能^[4], 提高线性低密度聚乙烯的冲击韧性, 提高聚苯乙烯弯曲强度和弹性模量^[5], 竹粉质量分数为 30~40% 时, 其增强 PP 复合材料有较好的综合力学性能^[6]。麦秸秆填充的 HDPE 复合材料具有比玉米秸秆和木粉填充的 HDPE 更好的机械性能^[7], 稻秸秆和废旧轮胎制备复合材料的防水性、吸水率、吸水厚度膨胀率弯曲性能均优于木质刨花板^[8]。麦壳、黑麦壳、软木含量分别为 45%、43%、42% 时, PP 木塑复合材料中基体和增

强体相之间有较好均匀性, 麦壳填充复合材料冲击强度比软木复合材料高^[9]。文献[16-17]研究表明: 偶联剂对木塑复合材料的界面结合有积极作用。王正等^[18]采用回收聚苯乙烯和木材纤维制备复合材料研究表明, 木塑质量比为 50:50 时复合材料性能较好。

塑料膜广泛用于农业、包装、家庭日用品等方面, 塑料膜大量使用造成了严重的“白色污染”。因此, 废塑料膜利用对环境保护和资源再生循环利用具有重要的现实意义^[19-22]。目前木塑复合材料多利用木粉、稻壳粉等能和热塑性塑料原材料作基体制备, 而利用废旧塑料膜作基体制备木塑复合材料的相关研究较少, 塑料膜回收及有效利用是世界各国面临的重大难题。本研究从保护环境和自然资源利用出发, 以稻秸秆粉、稻壳粉、木粉、竹粉为填充材料, 以废弃 PP 膜为基体材料, 采用层铺模压及混炼模压 2 种成型方法制备 PP 木塑复合材料, 分析其力学性能及吸湿吸水性能, 并对其微观结构进行观察, 探讨稻秸秆粉、稻壳粉、木粉、竹粉等与 PP 膜成型木塑复合材料的较好成型方法, 以及稻秸秆粉、稻壳粉、木粉、竹粉对 PP 填充效果和界面结合情况。

1 材料与方 法

1.1 主要原料

稻秸秆粉、稻壳粉、木粉、竹粉及混合粉(稻秸秆粉、稻壳粉、木粉、竹粉质量分数均为 25%)均为自制, 粒径均为 60 目; PP 薄膜, 苏州洁利来电器有限公司; 硅烷偶联剂 KH570, 南京三派精细化工有限公司。

1.2 PP 木塑复合材料制备

将回收 PP 膜用水冲洗干净后自然晾干, 裁剪成 100

收稿日期: 2011-12-11 修订日期: 2012-06-19

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项基金项目(KYZ200921)

作者简介: 何春霞(1960-), 女, 教授, 博士生导师, 目前主要从事纳米复合材料方面的研究。南京 南京农业大学工学院/江苏省智能化农业装备重点实验室, 210031。Email: chunxiahe@tom.com

mm×100 mm, 放于烘箱中 80℃干燥 12 h。将填充材料稻秸秆粉、稻壳粉、木粉、竹粉及混合粉烘干, 用硅烷偶联剂 KH570 分别对它们进行表面处理并烘干, 偶联剂用量为填充材料质量分数的 2%, 按 2 种成型方法制备 PP 木塑复合材料(稻秸秆粉、稻壳粉、木粉、竹粉的质量分数均为 50%, 尺寸均为: 100 mm×100 mm×7 mm), 再将成型的木塑复合材料加工所要求性能测试尺寸。

1) 层铺模压木塑复合材料: 分别将处理的稻秸秆粉、稻壳粉、木粉、竹粉及混合粉和 PP 膜(按模具尺寸裁剪)放入模具内交替层铺, 置于平板硫化机上模压成型, 模压温度 180℃, 压力 12.5 MPa, 时间 12 min, 制备层铺模压 PP 木塑复合材料。

2) 混炼模压木塑复合材料: 分别将处理的稻秸秆粉、稻壳粉、木粉、竹粉及混合粉分别与 PP 膜在混炼机中混炼, 混炼温度 165℃~175℃, 混炼时间 6 min, 使稻秸秆粉、稻壳粉、木粉、竹粉及混合粉与 PP 均匀混和, 再置入平板硫化机中模压成型, 模压温度 180℃, 压力 12.5 MPa, 时间 12 min, 制备混炼模压 PP 木塑复合材料。

1.3 木塑复合材料性能测试及表征

1) 力学性能: 按 GB/T17657-1999 测试 PP 木塑复合材料拉伸强度, 拉伸速度为 50 mm/min; 按 GB/T17657-1999 测试 PP 木塑复合材料弯曲强度, 加载速度为 2 mm/min, 按照 GB/T17657-1999 测试 PP 木塑复合材料冲击强度, 以上试验均为室温条件, 结果为 3 次平均值。采用 SMZ1000 型电视显微镜观察木塑复合材料拉伸断面的微观结构。

2) 含水率: 按 GB/T17657-1999 测定木塑复合材料试件含水率, 含水率为干燥前后质量之差与干燥后质量之比。试件在温度 (103±2)℃条件下干燥至质量恒定。试件的含水率计算式

$$H = \frac{m_v - m_o}{m_o} \times 100\%$$

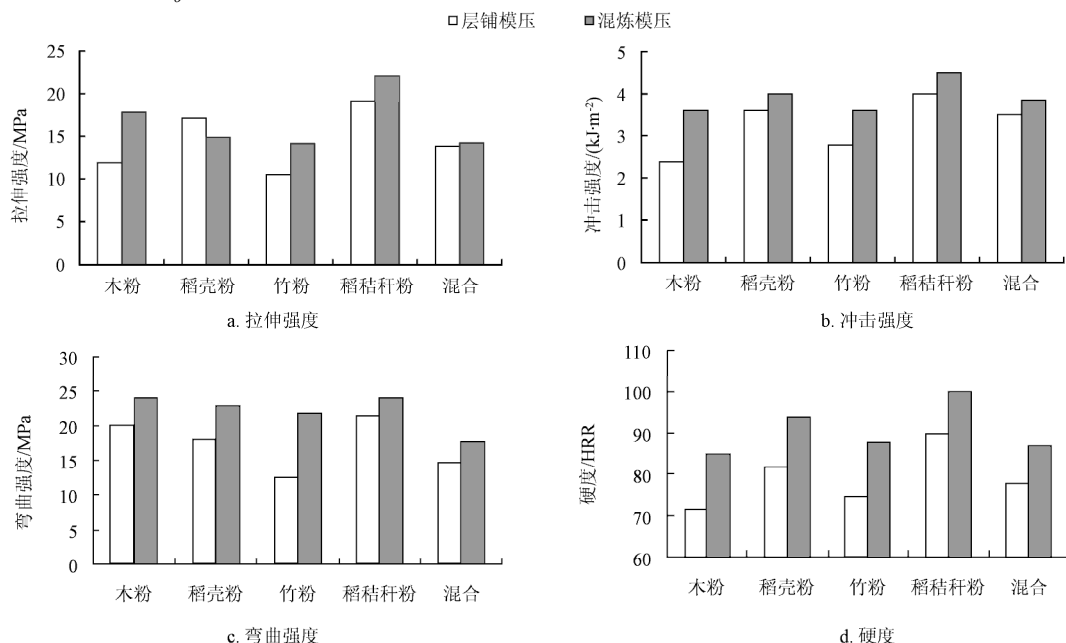


图 1 2 种成型条件下不同 PP 木塑复合材料力学性能

Fig.1 Mechanical properties of different PP composites with two kinds of processing methods

式中, H 为试件的含水率, %; m_v 为试件干燥前质量, g; m_o 为试件干燥后质量, g。结果为 5 次平均值。

3) 吸水性能: 参照 GB/T17657-1999 对 PP 木塑复合材料试件放入水槽完全浸泡, 水温为室温。浸泡时间 24 h, 取出时用滤纸擦干。测量试样 24 h 吸水率, 按下式计算

$$W = \frac{M_1 - M_0}{M_0} \times 100\%$$

式中, W 为试件 24 h 吸水率, %; M_0 为试件浸水前的质量, g; M_1 为试件 24 h 浸水后的质量, g。结果为 5 次平均值

4) 吸湿率: 将 PP 木塑复合材料试件放入恒温恒湿箱内容器隔板上, 按吸湿时间 6、18、42、66、114、282 h 取出称质量, 当质量几乎不变化时可视为吸湿平衡。某一时刻吸湿率按下式计算

$$Q = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100\%$$

式中, Q 为某一时刻的吸湿率, %; m_1 为试件干燥时质量, g; m_2 为吸湿后试件质量, g。结果为 5 次平均值。

2 结果与讨论

2.1 不同木质纤维 PP 木塑复合材料在 2 种成型条件下力学性能

图 1 为 2 种成型条件下不同 PP 木塑复合材料力学性能。由图可知, 混炼模压 PP 木塑复合材料力学性能均高于层铺模压 PP 木塑复合材料, 这是由于混炼模压 PP 木塑复合材料成型是先将木质纤维粉与 PP 膜混炼后再模压成型, 混炼时能使各种木质纤维与 PP 材料均匀混合, 并有较好的界面结合, 而层铺模压木塑复合材料是各种纤维粉与 PP 膜交替铺层后模压成型, 各种木质纤维与 PP 材料不能充分均匀混合, 也没有较好的界面结合, 故层铺模压木塑复合材料力学性能低于混炼模压 PP 木塑复合材料。

从图 1 还可以看出，在 2 种成型条件下稻秸秆粉/PP 木塑复合材料拉伸强度、冲击强度、弯曲强度、硬度等力学性能均较高，而木粉、竹粉填充的 PP 木塑复合材料力学性能较差，特别是层铺模压复合材料力学性能更差，混炼模压成型时，木粉、竹粉/PP 木塑复合材料拉伸强度和冲击强度比层铺模压提高较多，拉伸强度分别提高了 50%、35%，木粉/PP 木塑复合材料冲击强度提高了 50%，竹粉填充 PP 的木塑复合材料弯曲强度提高 73%。综上可知，稻秸秆粉填充的 PP 木塑复合材料力学性能较好，稻壳粉、木粉填充的 PP 木塑复合材料次之，而竹粉填充的 PP 木塑复合材料力学性能较差。由于稻壳粉中纤维素含有大量多极性羟基和酚羟基等官能团，且稻壳粉外表覆盖有光滑、角质化的二氧化硅膜，形成一种非极性表层结构，使稻壳粉与基体 PP 较好地界面结合，使木塑复合材料力学性能得到提高较多。竹纤维表面有椭圆型空隙、凹槽，边缘有裂纹，在成型过程中容易吸收和蒸发水分，

在材料内部产生气孔、空洞，从而使木塑复合材料力学性能较低。

2.2 不同木质纤维 PP 木塑复合材料在 2 种成型条件下吸湿吸水性能

图 2 为不同木质纤维/PP 木塑复合材料的含水率、24 h 吸水率及随时间吸湿率，从图中可知，层铺模压木塑复合材料含水率、24 h 吸水率及随时间吸湿率均较大，混炼模压的木塑复合材料含水率、24 h 吸水率及随时间吸湿率均比层铺模压木塑复合材料小得多，说明模压前混炼对 PP 木塑复合材料吸湿吸水性能有较大的改善作用。这可能是混炼模压使木质纤维粉与 PP 混合均匀，木质纤维粉能有效被 PP 包裹，PP 是非极性物质，不易吸湿吸水，而层铺模压木塑复合材料中有较多木质纤维粉堆积，木质纤维粉易吸湿吸水，这导致层铺模压木塑复合材料含水率、24 h 吸水率及随时间吸湿率均较混炼模压的木塑复合材料大得多。

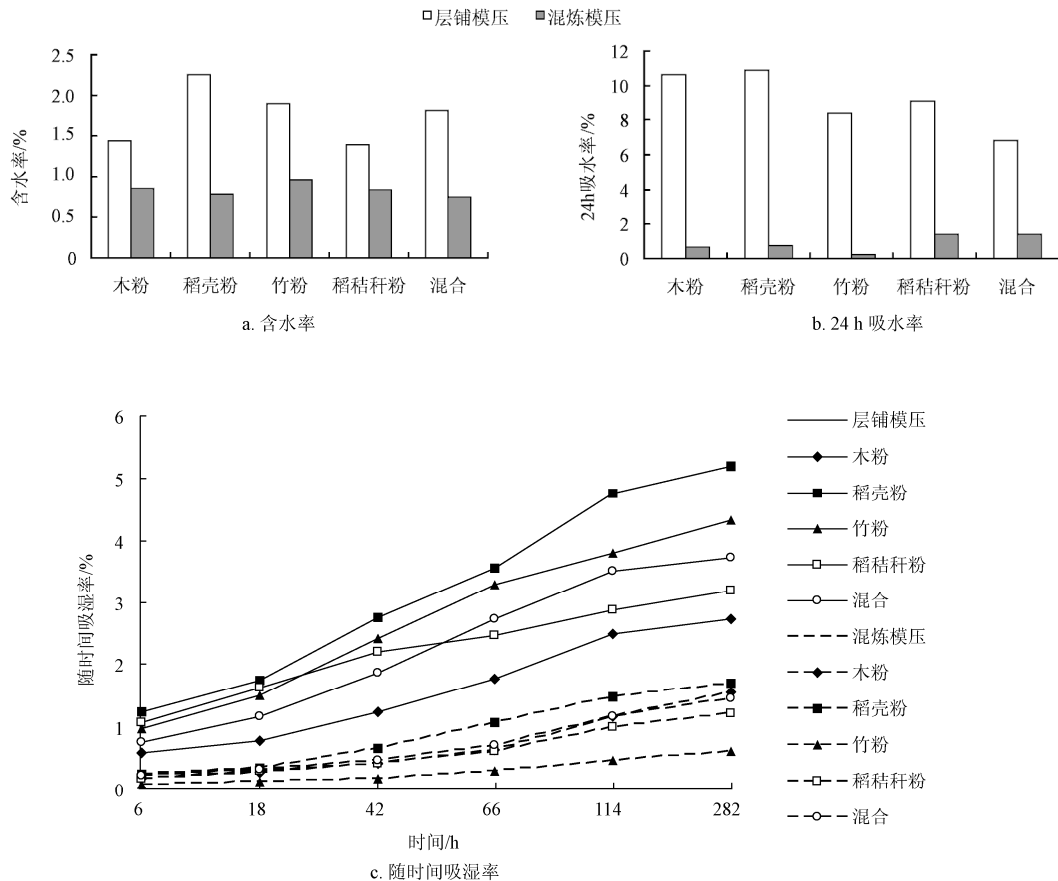


图 2 2 种成型条件下不同 PP 木塑复合材料吸湿吸水性能

Fig.2 Moisture absorption of different PP composites with two kinds of processing methods

从图 2 还可知，层铺模压稻壳粉/PP 木塑复合材料含水率、24 h 吸水率及随时间吸湿率均比其他木塑复合材料大，其含水率为 2.3%。混炼模压的几种 PP 木塑复合材料含水率均小于 1%。从图 2 还可知，混炼模压竹粉填充的 PP 木塑复合材料 24 h 吸水率较小，为 0.2%，稻秸秆粉、混合粉填充 PP 木塑复合材料为 1.4%。竹粉/PP 木塑复合材料吸湿率最小，为 0.6%，而其他 4 种木塑复合材料吸湿率分别为 1.2%、1.4%、1.5%、1.7%。

2.3 在 2 种成型条件下不同木质纤维 PP 木塑复合材料微观结构

图 3 和图 4 分别为层铺模压、混炼模压 PP 木塑复合材料微观结构图。从图可知，混炼模压 PP 木塑复合材料中填充材料与基体之间混合均匀，界面形成较深的界面扩散和机械互锁，两相结合致密，层铺模压 PP 木塑复合材料中填充材料与 PP 基体之间混合不均匀，有填充材料和 PP 基体堆积现象，还有纤维拔出形成的空洞和缺陷，

由于 PP 膜与木质纤维粉之间的界面扩散不够, 有相界面存在, 这导致层铺模压制备的木塑复合材料各种性能比

混炼模压的木塑复合材料差。

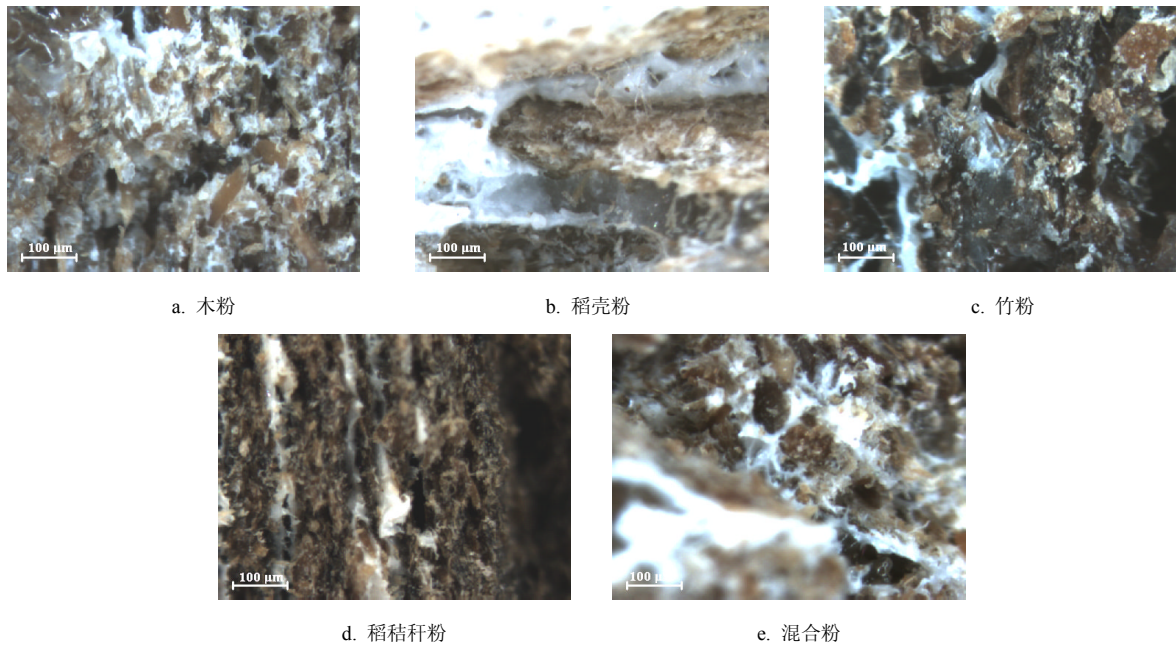


图 3 层铺模压 PP 复合材料微观结构

Fig.3 Microstructure surface of composites reinforced by different fillers with layer compression molding

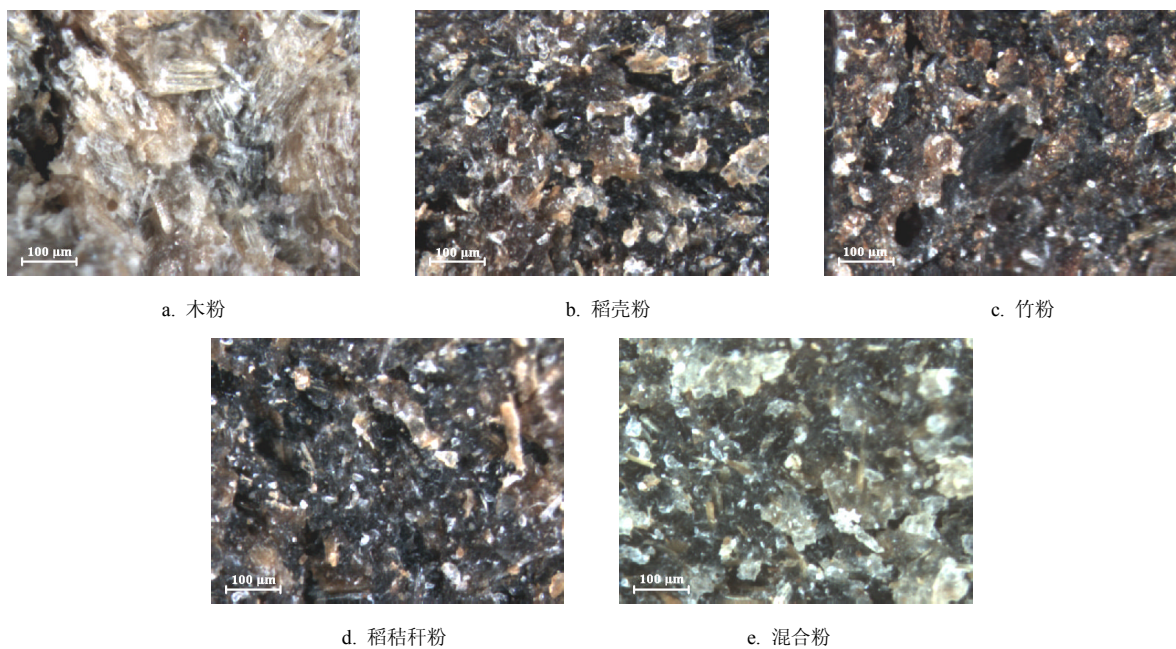


图 4 混炼模压 PP 木塑复合材料微观结构

Fig.4 Microstructure surface of composites reinforced by different fillers with mixing compression molding

从图 3 和图 4 还可知, 2 种成型条件下竹粉、木粉填充的 PP 木塑复合材料拉伸断面上有较多的空洞和缺陷, 表明竹粉与基体 PP 之间相容性较差。稻秸秆粉、稻壳粉填充的 PP 木塑复合材料表面有大片 PP 呈云状将纤维包裹, 表明稻壳纤维、稻秸秆纤维与 PP 之间有良好的界面结合, 这也使其在宏观上力学性能较高。

3 结论

1) 混炼模压成型 PP 木塑复合材料力学性能和吸湿吸水性能均优于层铺模压复合材料, 混炼模压制备的木塑复合材料两相分布均匀, 两相界面之间结合良好, 层铺模压 PP 木塑复合材料两相分布不均匀, 有填充材料和

PP 基体堆积现象, 且有纤维拔出形成的空洞和缺陷。

2) 稻秸秆粉填充的 PP 木塑复合材料力学性能较好, 稻壳粉、木粉填充的 PP 木塑复合材料次之, 竹粉填充的 PP 木塑复合材料力学性能较差。

3) 层铺模压 PP 木塑复合材料含水率、24 h 吸水率及随时间吸湿率均较大, 混炼模压对 PP 木塑复合材料含水率、24 h 吸水率及随时间吸湿率均有较大的改善作用。

[参 考 文 献]

- [1] 张冰, 江波, 许澍华, 等. 废旧塑料/木质纤维复合材料的一步法生产技术与装备[J]. 塑料, 2002, 31(4): 15—19.
Zhang Bing, Jiang Bo, Xu Shuhua, et al. One step processing technology and equipment of waste plastic-wood fiber composite[J]. *Plastics*, 2002, 31(4): 15—19. (in Chinese with English abstract)
- [2] 郭文静, 王正, 黑须博司. 三种塑料与木纤维复合性能的研究[J]. 木材工业, 2005, 19(2): 8—11.
Guo Wenjing, Wang Zheng, Kurosu Hiroshi. A study of the properties of three different wood fiber-plastic composites[J]. *China Wood Industry*, 2005, 19(2): 8—11. (in Chinese with English abstract)
- [3] 彭思来, 蔡红珍, 柏雪源, 等. 稻壳粉/聚乙烯复合材料性能的研究[J]. 林产工业, 2007, 34(1): 24—26.
Peng Silai, Cai Hongzhen, Bai Xueyuan, et al. Studies of mechanical properties of rice hull flour/PE composite[J]. *China Forest Products Industry*, 2007, 34(1): 24—26. (in Chinese with English abstract)
- [4] Taividi M, Falk RH, Hermanson, JC. Effect of natural fibers on thermal and mechanical properties of natural fiber polypropylene composites studied by dynamic mechanical analysis[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2006, 101(6): 4341—4349.
- [5] 李正红. 竹纤维增强聚丙烯复合材料的研究[J]. 福建林学院学报, 2005, 25(3): 197—201.
Li Zhenghong. Study on bamboo's fiber reinforced polypropylene composite[J]. *Journal of Fujian College of Forestry*, 2005, 25(3): 197—201. (in Chinese with English abstract)
- [6] 何春霞, 顾红艳, 薛盘芳. 四种植物纤维粉/聚丙烯复合材料应用性能[J]. 农业工程学报, 2010, 26(2): 381—384.
He Chunxia, Gu Hongyan, Xue Panfang. Performances of polypropylene composite material filled with four kinds of plant fiber powders[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE)*, 2010, 26(2): 381—384. (in Chinese with English abstract)
- [7] Panthapulakkal S, Sain M. Injection molded wheat straw and corn stem filled polypropylene composites[J]. *J. Polym. Environ*, 2006, 14: 265—272.
- [8] Han Seung Yang, Dae Jun Kim, Young Kyu Lee. Possibility of using waste tire composites reinforced with rice straw as construction materials[J]. *Bioresource Technology*, 2004, 95: 61—65.
- [9] Xuan Kuang, Rui Kuang, Xiaodong Zheng. Mechanical properties and size stability of wheat straw and recycled LDPE composites coupled by waterborne coupling agents[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2010, 80: 927—933.
- [10] Andrzej K. Bledzki, Abdullah A. Mamun, Jürgen Volk. Physical, chemical and surface properties of wheat husk, rye husk and soft wood and their polypropylene composites[J]. *Composites: Part A*, 2010, 41: 480—488.
- [11] Yang H S, Kim J K, Son J, et al. Effect of compatibilizing agents on rice husk flour filled polypropylene composites[J]. *Compos Struct*, 2007, 77: 45—55.
- [12] 蔡红珍, 柏雪源, 高巧春, 等. 稻壳及硅烷添加量对木塑复合材料力学性能的影响[J]. 农业工程学报, 2007, 23(11): 176—179.
Cai Hongzhen, Bai Xueyuan, Gao Qiaochun, et al. Influences of rice hull and silane contents on the mechanical properties of wood plastic composites[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE)*, 2007, 23(11): 176—179. (in Chinese with English abstract)
- [13] 于旻, 何春霞, 刘军军, 等. 不同表面处理麦秸秆对木塑复合材料性能的影响[J]. 农业工程学报, 2012, 28(9): 171—177.
Yu Min, He Chunxia, Liu Junjun, et al. Effects of different surface treatment for wheat straw on performances of wood-plastic composites[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE)*, 2012, 28(9): 171—177. (in Chinese with English abstract)
- [14] 朱栋君, 何春霞. 不同填料及不同塑料基木塑复合材料的力学性能[J]. 塑料, 2011, 40(2): 89—91.
Zhu Dongjun, He Chunxia. Mechanical properties of different fillers and different plastic-based wood plastic composite[J]. *Plastics*, 2011, 40(2): 89—91. (in Chinese with English abstract)
- [15] 秦特夫. 木粉加入量对木/塑复合材料性能影响的研究[J]. 木材工业, 2002, 16(5): 17—20.
Qin Tefu. Effect of wood powder content on properties of wood powder-polypropylene composites[J]. *China Wood Industry*, 2002, 16(5): 17—20. (in Chinese with English abstract)
- [16] Magnus Bengtsson, Paul Gatenholm, Kristiina Oksman. The effect of crosslinking on the properties of polyethylene/wood flour composites[J]. *Composites Science and Technology*, 2005, 65(10): 1468—1479.
- [17] Magnus Bengtsson, Kristiina Oksman. Silane crosslinked wood plastic composites: Processing and properties[J]. *Composites Science and Technology*, 2006, 66(13): 2177—2186.
- [18] 王正, 赵行志, 郭文静. 回收塑料-木材纤维复合材料的工艺及性能[J]. 北京林业大学学报, 2005, 27(1): 1—5.
Wang Zheng, Zhao Xingzhi, Guo Wenjing. Process factors and performances of recycled plastic-wood fiber composites[J]. *Journal of Beijing Forestry University*, 2005, 27(1): 1—5. (in Chinese with English abstract)
- [19] 王勋林. 废旧聚丙烯编织袋回收料改性应用研究[J]. 塑料科技, 2010, 38(7): 69—71.
Wang Xunlin. Modification and application of recycled material from waste PP woven bag[J]. *Plastics Science and Technology*,

- 2010, 38(7): 69—71. (in Chinese with English abstract)
- [20] 魏京华. 聚烯烃塑料废弃物的回收再生利用[J]. 塑料工业, 2005, 33(1): 40—45.
Wei Jinghua. Recycling of polyolefin plastics waste[J]. China Plastics Industry, 2005, 33(1): 40—45. (in Chinese with English abstract)
- [21] 孙小红, 那天海, 宋春雷, 等. 废旧塑料回收再生利用技术的新进展[J]. 高分子通报, 2006(4): 29—34.
Sun Xiaohong, Na Haitian, Song Chunlei, et al. Progress of the reusing and recycling technologies of the waste plastics[J]. Chinese Polymer Bulletin, 2006(4): 29—34. (in Chinese with English abstract)
- [22] 付丹丹, 陈德珍, 周恭明, 等. 回收废旧 PP 和 PE 塑料生产防滑板的工艺开发[J]. 中国资源综合利用, 2006, 24(8): 15—19.
Fu Dandan, Chen Dezhen, Zhou Gongming, et al. Development a anti-slip panel production technology for recycling waste PE and PP plastic films[J]. China Resources Comprehensive Utilization, 2006, 24(8): 15—19. (in Chinese with English abstract)

Performances of PP wood-plastic composites with different processing methods

He Chunxia, Hou Renluan, Xue Jiao, Zhu Dongjun

(College of Engineering, Nanjing Agricultural University/Key Laboratory of Intelligence Agricultural Equipment, Jiangsu Province, Nanjing 210031, China)

Abstract: In order to utilize agricultural and forestry wastes and environmental protection, the PP wood-plastic composites were prepared filled with rice straw powder, rice husk powder, wood powder and bamboo powder and mixing powder with two kinds of processing methods (mixing compression molding and layers compression molding). The mechanical properties, water absorption and moisture absorption performance of the PP wood-plastic composites were investigated. The tensile sections of the composites were observed by stereo microscope. The results showed that the mechanical properties, water absorption and moisture absorption performance of the PP composites with mixing compression molding excelled that with layers compression molding, and the filler well-distributed in PP matrix and two phases had good interface combination. The PP composites filled with straw powder had good mechanical properties, and bamboo powder with PP composites had poor performance, and its mechanical properties was low, and mixing compression molding had an important role to improved water absorption and moisture absorption performance of the PP wood-plastic composites.

Key words: agricultural wastes, composite materials, compression molding, mechanical properties, PP film