

文章编号: 1000-3851(2013)02-0089-05

发泡废纸板纤维/LDPE 复合材料的加工流变性及泡孔形态

曾广胜^{*1, 2}, 林瑞珍^{1, 2}, 徐成^{1, 2}, 郑良杰^{1, 3}

(1. 湖南工业大学 包装新材料与技术中国包装总公司重点实验室, 株洲 412008; 2. 湖南工业大学 先进包装材料与技术湖南省普通高校重点实验室, 株洲 412008; 3. 广西大学 有色金属及材料加工新技术国家重点实验室, 南宁 530000)

摘要: 以废弃瓦楞纸板纤维和低密度聚乙烯(LDPE)为基体辅以相应的相容剂、润滑剂和发泡剂, 利用挤出发泡法制备了发泡废纸板纤维/LDPE 木塑复合材料。通过熔融指数仪研究了废纸板纤维含量、相容剂马来酸酐接枝聚乙烯(MAH-g-PE)的用量、润滑剂的种类与用量以及发泡剂偶氮二甲酰胺(AC)的用量对该复合材料加工流变特性的影响; 并利用 SEM 观察不同熔融指数的复合材料对泡孔形态的影响。结果表明: 随着废纸板纤维含量的增加, 复合材料的熔融指数(MFI)迅速下降; MAH-g-PE 增加了纤维填料与树脂基体之间的相互作用, 复合材料的熔融指数随着相容剂用量的增加先降低后升高, 其含量的转变点为 15%; PE 蜡对复合材料的综合润滑作用最明显, 复合材料的熔融指数随着 PE 蜡的含量呈近线性变化; AC 发泡剂的加入降低了复合材料的熔融指数, AC 发泡剂的含量超过 5% 将使复合材料产生明显的壁滑移; 随着熔融指数的增加, 复合发泡材料的泡孔逐渐变大, 当熔融指数为 1.5 时, 泡孔大小适中且分布均匀。

关键词: 废纸板纤维; 低密度聚乙烯; 发泡; 加工流变特性; 泡孔形态

中图分类号: TB332 **文献标志码:** A

Processing rheology properties and cell morphology of foamed recycled paperboard fiber/LDPE composites

ZENG Guangsheng^{*1, 2}, LIN Ruizhen^{1, 2}, XU Cheng^{1, 2}, ZHENG Liangjie^{1, 3}

(1. Key Laboratory of New Materials and Technology for Packaging of China National Packaging Corporation, Hunan University of Technology, Zhuzhou 412008, China; 2. Key Laboratory of Advanced Materials and Technology for Packaging of Hunan Universities, Hunan University of Technology, Zhuzhou 412008, China; 3. National Key Laboratory of Non-ferrous Metal and Materials Processing Technology, Guangxi University, Nanning 530000, China)

Abstract: The foamed recycled corrugated paperboard fiber/low density polyethylene(LDPE) composites were prepared by blending co-rotating extruder with recycled paper fiber and LDPE as the main materials, the compatilizer, lubricant, foaming agent as the additives. The processing rheology properties of above mentioned composites were investigated with industrial melt flow indexer by taking the concentration of recycled paper fiber, compatilizer, lubricant and foaming agent into consideration. And SEM was used to observe the influence of different melt index on cell morphology of foamed composites. The results show that: the melt flow index (MFI) of the composites declines with the increase of the recycled paper fiber concentration; The adding of MAH-g-PE enhances the interaction between the two main phases and the MFI of the composites drops after a ascension with the peak point of about 15%; PE wax performs the best lubricant effect herein and the MFI of the composites increases linearly with the loading of the PE wax; The AC foaming agent promotes the reduction of the MFI of the foamed composites, and the wall slipping effect occurs at the AC concentration beyond 5%; With the increase of MFI, the size of cell increases. When the MFI is 1.5, the size of cell is uniform and medium.

Keywords: recycled paperboard fiber; low density polyethylene; foaming; processing rheology properties; cell morphology

收到初稿日期: 2012-05-11; 收到修改稿日期: 2012-10-31; 网络出版时间: 2012-12-19 09:11:45

网络出版地址: www.cnki.net/kcms/detail/11.1801.TB.20121219.0911.012.html

基金项目: 国家自然科学基金(61174100); 湖南省科技厅科技计划项目(2010JT4039)

通讯作者: 曾广胜, 博士, 副教授, 研究方向为聚合物成型加工与流变学 E-mail: Guangsheng_zeng@126.com

木塑复合材料 (wood plastic composites, WPC) 是近年来发展起来的一种新型绿色材料。该材料不仅保留了塑料易加工成型、高韧性、耐疲劳^[1]的优点, 而且具备了植物纤维的高强度、高弹性等力学特性, 且植物纤维易降解, 不会污染环境, 是一种环保型天然材料^[2]。发泡木塑复合材料利用物理或化学发泡法可以制备得到密度更小、结构强度更高的缓冲材料。国内外对发泡木塑复合材料研究甚多^[3-5], 主要集中于力学性能^[6-8]及界面相容性^[9-11], 但对木塑复合材料中配方对熔融指数 (MFI) 以及熔融指数对泡孔形态的讨论较少。发泡木塑复合材料的加工流变行为对发泡制品的泡孔形态有着重要的影响, 熔融指数愈大, 流动性愈好, 黏度愈低, 大量理论及实际证实合适的黏度对泡孔的生长及定型十分有利。

本文作者以回收的废瓦楞纸板和低密度聚乙烯 (LDPE) 为主原材料辅以相应的相容剂、润滑剂和发泡剂制备了 LDPE 基发泡木塑复合材料, 研究了废纸板纤维的填充量、相容剂马来酸酐接枝聚乙烯 (MAH-g-PE) 的添加量、润滑剂的种类与用量以及发泡剂 (AC) 的添加量对复合材料熔融指数的影响以及熔融指数对泡孔形态的影响, 为进一步研究发泡木塑复合材料的配方和发泡工艺提供了重要的实验数据。

1 实验部分

1.1 实验原材料

LDPE: 1I2A, 燕山石化; 废纸板纤维: 长度为 2~3 mm, 自制; 马来酸酐接枝聚乙烯 (MAH-g-PE): 南京龙艾工贸有限公司; PE 蜡 (PE wax)、硬脂酸、硬脂酸锌 (ZnSt): 长沙北海化工有限公司; 偶氮二甲酰胺 (AC 发泡剂): 广州江盐化工有限公司; 氧化锌 (ZnO): 沧州杰威化工有限公司。

1.2 试样制备

1.2.1 废纸板纤维的制备

取适量回收废瓦楞纸板于水中浸泡 30 h 后挤干水分→于高速混合机 (SHR: 瑞安玲珑塑料机械厂) 中粉碎→电热恒温鼓风干燥箱 (101-4-S, 上海跃进医疗器械厂) 中于 110 °C 条件下干燥 24 h→在高速混合机中进行二次粉碎→电热恒温鼓风干燥箱中于 105~110 °C 条件下干燥 10 h→实验用废纸板纤维。

1.2.2 废纸板纤维/LDPE 复合材料的制备

将称量好的各种原材料放入高速混合机中高速混合均匀, 再将上述混合物加入同向双螺杆挤出机 (CTE-35, 科倍隆科亚 (南京) 机械有限公司) 中, 设定挤出机各区挤出温度为 105、115、130、145、155、165、175、175、170、165 °C, 挤出机转速为 15 r/min, 挤出制得木塑复合材料粒料, 并在 110 °C 条件下干燥 24 h 后得到实验用复合材料。

1.2.3 加工流变特性测试

利用熔融指数测定仪 (ZY6052, 中诺 (台湾) 质检仪器设备有限公司) 测试复合材料流变特性。测试复合材料熔融指数的条件为: 所选口模直径为 2 mm, 设定实验温度 190 °C, 砝码质量 2.16 kg。

根据 Ostwald-De Waele 幂律公式揭示剪切黏度与剪切速率之间的关系:

$$\eta_a = K\dot{\gamma}^n \quad (1)$$

熔融指数的测定实际上是保持剪切速率不变, 因此, 同一配方含量固定时, 剪切黏度不变, 即熔融指数不变。对于木塑复合发泡材料其黏度是关于废纸浆纤维、相容剂、润滑剂及发泡剂含量的函数。当配方某一组分含量变化时, 可以利用熔融指数的变化来探究其与流动性之间的关系, 从而有效控制配方各组分含量, 保证泡孔的大小。

2 结果与讨论

2.1 发泡废纸板纤维/LDPE 复合材料加工流变性

2.1.1 废纸板含量对废纸板纤维/LDPE 的 MFI 的影响

图 1 为未添加润滑剂和发泡剂, MAH-g-PE 用量为 2% (质量分数), 废纸板纤维 (无表面处理) 含量对废纸板纤维/LDPE 复合材料的 MFI 的影响。可见, 随着废纸板纤维含量的递增, 熔融指数迅速下降, 表明废纸板纤维/LDPE 复合材料熔体的流动性降低。一方面由于具有强极性的废纸板纤维作为一种填充剂加入到无极性的 LDPE 中, 在不作表面处理的情况下使复合材料在加工过程中形成了两个互不相容的相, 整体上削弱了 LDPE 的流动性; 另一方面, 废纸板纤维作为一种特殊填料在整个加工过程中并不发生熔解, 以固体的形式存在于整个复合体系中, 其流动主要是依靠 LDPE 熔体的拖曳作用来完成的。

2.1.2 相容剂含量对废纸板纤维/LDPE 的 MFI 的影响

图 2 为废纸板纤维含量分别为 40%、50%、

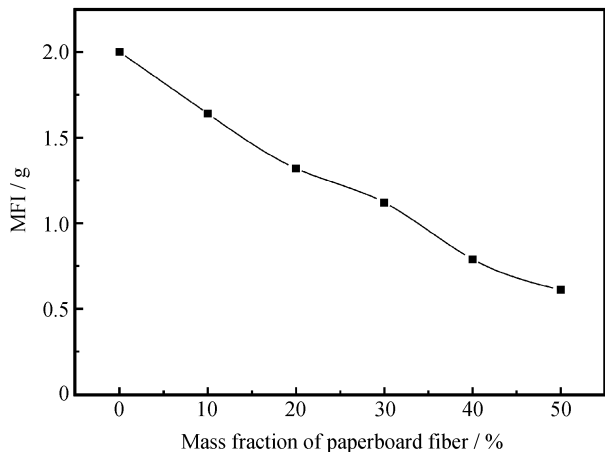


图1 废纸纤维含量对废纸纤维/低密度聚乙烯(LDPE) 熔融指数(MFI)影响(废纸纤维未做任何表面处理, 未添加润滑剂和发泡剂, MAH-g-PE 的质量分数为 2%)

Fig.1 Effect of mass fraction of paperboard fiber on the melt flow index (MFI) of the recycled paperboard/LDPE composites (without treated fiber, 2% mass fraction of MAH-g-PE and without lubricant and foamer)

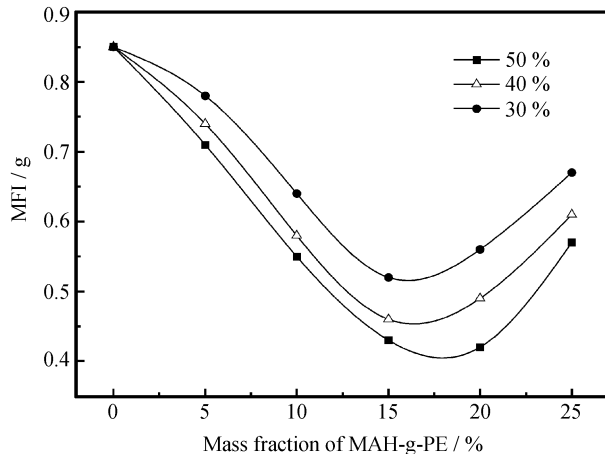


图2 MAH-g-PE 用量对废纸纤维/LDPE 复合材料 MFI 的影响

Fig.2 Effect of compatibilizer LDPE-g-MAH mass fraction on the MFI of the recycled paperboard/LDPE composites

60%时, 相容剂 MAH-g-PE 含量对废纸纤维/LDPE 复合材料的 MFI 的影响。可以看出, 相容剂 MAH-g-PE 对复合材料 MFI 的影响比较复杂。当 MAH-g-PE 含量低于 15% 时, 废纸纤维/LDPE 的 MFI 随着 MAH-g-PE 含量的增加直线下降, 其主要原因是相容剂的加入增强了植物纤维与树脂基体两相之间的相互作用, 使复合材料的综合黏度增加, 流动性变差。当 MAH-g-PE 含量超过 15% 时, 随着 MAH-g-PE 含量的增加复合材料的 MFI 反而增加, 这说明 MAH-g-PE 对上述两相的增强作用已经达到了平衡, 再增加 MAH-g-PE 的含量并不能进一步增强两相的相互作用, 此时过量的 MAH-g-PE 仅起到通用树脂的作用, 进而提高复合材料的流动性。

从图 2 还可以看出, 随着废纸纤维含量的增加, 相容剂的饱和用量(相容剂的作用极点, 亦即图中的拐点)逐渐增加。

2.1.3 润滑剂对废纸纤维/LDPE 的 MFI 的影响

图 3 为废纸纤维含量为 40% 时, PE wax、ZnSt、硬脂酸三种不同润滑剂含量对废纸纤维/LDPE 的 MFI 的影响。可知, 润滑剂的加入可以大大改善木塑复合材料的流动性。在本文所考察的三种润滑剂中 PE 蜡对废纸纤维/LDPE 复合材料的降黏效果最佳, 硬脂酸次之, ZnSt 稍差。PE 蜡

在聚烯烃塑料加工过程中通常作为内外润滑剂使用, 一方面其可以与大部分高分子链相容, 分子量并不高的 PE 蜡就作为一种内润滑剂发生作用; 另一方面在高温加工过程中, 部分 PE 蜡分子会迁移(分解出来的蜡也会发生迁移)到复合材料的表面, 在塑料成型设备的螺杆或模具的表面形成一层低分子层, 从而减少复合材料与金属之间的摩擦而起到外润滑的作用。在木塑复合材料的加工过程中, 只有当内外润滑达到一个平衡时才能生产出质量和性能优良的制品, 而单独的硬脂酸与 ZnSt 的效果却没有这么明显。

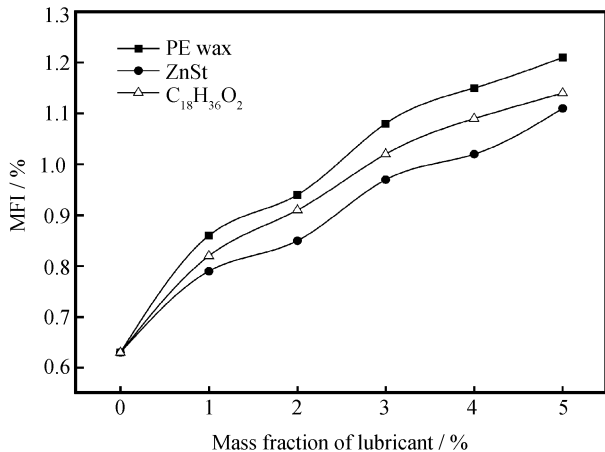


图3 不同润滑剂对废纸纤维/LDPE 复合材料 MFI 的影响(废纸纤维含量为 40%)

Fig.3 Effect of lubricant on the MFI of the recycled paperboard/LDPE composites (with 40% mass fraction of paperboard fiber)

2.1.4 AC发泡剂对废纸浆纤维/LDPE的MFI的影响

图4为废纸板纤维含量为40%时,AC发泡剂含量对废纸浆纤维/LDPE的MFI的影响。可知,发泡剂的加入可以有效提高木塑复合材料的熔融指数,改善其流动性。AC发泡剂的分解温度在190~200℃,通过控制ZnO的含量可以将其分解温度控制在本实验范围内,保证复合材料在150~175℃的造粒过程中不会过早发生分解,而在190℃的温度下刚好可以发生分解。因而AC发泡剂的用量可以直接反应复合材料的发泡程度。随着AC发泡剂添加量的增加,木塑复合材料中泡孔增加,单位体积内植物纤维与树脂基体的含量减少,其流动阻力也相应减少,黏度自然降低,熔融指数升高。但是当AC发泡剂的含量增加到一定程度时,发泡过程就很难控制,泡孔可能会不断地发生破裂、重生,严重地会导致复合材料在成型过程中产生壁滑移(图中MFI迅速上升点)。

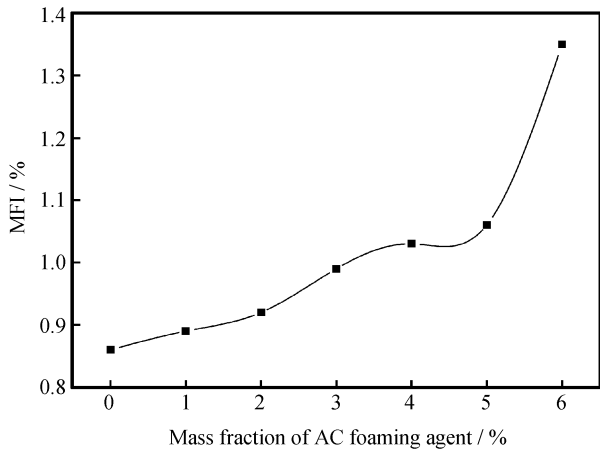


图4 AC发泡剂用量对废纸板纤维/LDPE复合材料MFI的影响(废纸板纤维含量为40%)

Fig. 4 Effect of compatibilizer AC loading on the MFI of the recycled paperboard/LDPE composites (with 40% mass fraction of paperboard fiber)

2.2 发泡废纸板纤维/LDPE的MFI对泡孔形态的影响

根据Kokini等^[12]建立的简单发泡模型(如图5)可知,泡孔的大小与原动力——蒸汽压 P_{vs} ,阻力——熔体黏度(G)两者的相互作用效果有关。当熔体从挤出机到挤出机头过程中, $P_{vs} > G$ 时,泡孔向外膨胀生长,逐渐增大,甚至破裂合并;当 $P_{vs} = G$ 时,泡孔停止生长,稳定固化;当 $P_{vs} < G$ 时,泡孔塌陷。

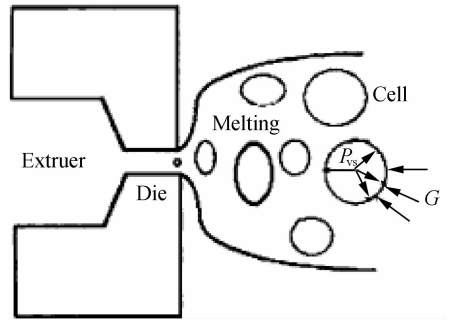


图5 模口处气泡在熔体中的生长

Fig. 5 Growth of the bubbles at the die place in melt

再根据经典成核理论,气泡临界半径公式:

$$r^* = \frac{2\sigma}{\Delta P} \quad (3)$$

可知,气泡临界半径大小与气泡内外压 $\Delta P = P_{vs} - G$,气-熔界面张力 σ 有关。当 $P_{vs} = G$ 时,气泡半径达到最大值。

图6为不同MFI对废纸浆纤维/LDPE泡孔形态的影响。可知,当MFI=0.5时,熔体黏度较大, $P_{vs} < G$,不利于气泡向外膨胀生长,因此,泡孔较小且分布不均匀;随着MFI不断增大,熔体黏度降低,当MFI=1.5时,熔体黏度适中, $P_{vs} > G$,提供了气泡向外膨胀生长的原动力,直到 $P_{vs} = G$,此时,熔体冷却,泡孔稳定固化,泡孔半径达到最大值,且分布较为均匀;但是当MFI=2时,熔体黏

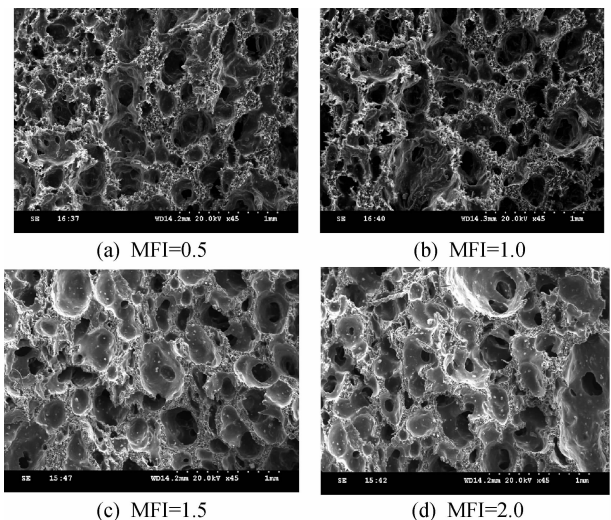


图6 MFI对废纸浆纤维/LDPE泡孔形态的影响(废纸板纤维含量为40%)

Fig. 6 Effect of MFI on the cell morphology of the recycled paperboard/LDPE composites (with 40% mass fraction of paperboard fiber)

度降低, 此时 P_{vs} 远大于 G , 部分泡孔发生破裂和合并现象。

3 结 论

(1) 废纸板纤维/低密度聚乙烯(LDPE)复合材料的熔融指数随着废纸板纤维含量的增加迅速下降。

(2) 马来酸酐接枝聚乙烯(MAH-g-PE)增加了纤维填料与树脂基体之间的相互作用, 废纸板纤维/LDPE 复合材料的熔融指数随着相容剂用量的增加而下降, 当其质量分数超过 15% 时反而上升。

(3) 与硬脂酸和 ZnSt 相比, PE 蜡对废纸板纤维/LDPE 复合材料的综合润滑作用最好, 复合材料的熔融指数随着 PE 蜡的含量呈近线性变化。

(4) AC 发泡剂的加入降低了废纸板纤维/LDPE 复合材料的熔融指数, AC 发泡剂的含量超过 5% 会使复合材料产生明显的壁滑移。

(5) 随着熔融指数的增加, 废纸板纤维/LDPE 复合发泡材料的泡孔逐渐变大, 当熔融指数为 1.5 时, 泡孔大小均匀适中, 超过 1.5 时, 部分泡孔发生破裂合并现象。

参考文献:

- [1] 李兴艳, 吴康章. 木塑复合材料生产工艺与发展前景[J]. 林业建设, 2008, 38(5): 32-34.
Li Xingyan, Wu Kangzhang. Technique of production and the prospects of development for wood plastic composites [J]. Forestry Construction, 2008, 38(5): 32-34.
- [2] 刘涛, 何慧, 洪浩群, 等. 木塑复合材料研究进展[J]. 绝缘材料, 2008, 41(2): 38-41.
Liu Tao, He Hui, Hong Haoqun, et al. Process in study on wood-plastic composites [J]. Insulating Materials, 2008, 41(2): 38-41.
- [3] 周持兴, 王鹏, 郑泓, 等. 木塑复合材料流变行为的研究[C]//中国流变学研究进展(2010). 杭州: 浙江大学出版社, 2010.
Zhou Chixing, Wang Peng, Zheng Hong, et al. Study on the rheological behavior of wood plastics composites[C]//Progress on Rheology (2010). Hangzhou: Zhejiang University Press, 2010.
- [4] Rajabian M, Dubois C, Grmela M, et al. Effect of polymer-fiber interactions on rheology and flow behavior of suspension

of semi-flexible fibers in polymeric liquids[J]. Rheologica Acta, 2007, 47(7): 701-717.

- [5] Li T Q, Wolcott M P. Rheology of HDPE-wood composites. I. Steady state shear and extensional flow[J]. Composites Part A, 2003, 35(3): 303-311.
- [6] 关苏军, 万春风, 汪丽娜, 等. 玄武岩纤维增强木塑复合材料的力学性能[J]. 复合材料学报, 2011, 28(5): 162-167.
Guan Sujun, Wan Chunfeng, Wang Lina, et al. Mechanical properties of basalt fiber reinforced wood-plastic composites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2011, 28(5): 162-167.
- [7] 赵永生, 王克俭, 朱复华, 等. 蒙脱土/硅烷改性木粉/PVC 复合材料[J]. 复合材料学报, 2007, 24(3): 63-71.
Zhao Yongsheng, Wang Kejian, Zhu Fuhua, et al. Properties of montmorillonite/silane-modified wood flour/PVC composites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2007, 24(3): 63-71.
- [8] 程羽, 郭成, 景成芳, 等. 木塑复合材料疲劳性能的研究[J]. 复合材料学报, 2001, 18(4): 119-122.
Cheng Yu, Guo Cheng, Jing Chengfang, et al. Fatigue properties of wood plastic composites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2001, 18(4): 119-122.
- [9] 宋永明, 李春桃, 王伟宏, 王清文, 谢延军. 硅烷偶联剂对木粉/HDPE 复合材料力学与吸水性能的影响[J]. 林业科学, 2011, 47(6): 122-128.
Song Yongming, Li Chuntao, Wang Weihong, Wang Qingwen, Xie Yanjun. Coupling effects of silane on the mechanical properties and water absorption of wood flour / HDPE composites [J]. Scientia Silvae Sinicae, 2011, 47(6): 122-128.
- [10] 李永峰, 刘一星, 于海鹏, 等. 甲基丙烯酸缩水甘油酯改善木塑复合材料性能[J]. 复合材料学报, 2009, 26(5): 1-4.
Li Yongfeng, Liu Yixing, Yu Haipeng, et al. Property improvement of wood polymer composites with glycidyl methacrylate [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2009, 26(5): 1-4.
- [11] 郑玉涛, 陈就记, 曹德榕. 改进植物纤维/热塑性塑料复合材料界面相容性的技术进展[J]. 纤维素科学与技术, 2005, 13(1): 45-54.
Zheng Yutao, Chen Jiujie, Cao Derong. Technology development on improving compatibility of thermoplastics/natural fibers composites [J]. Journal of Cellulose Science and Technology, 2005, 13(1): 45-54.
- [12] Kokini J L, Chang C N, Lai L S. The role of rheological properties on extrudate expansion[M]//Kokini J L, Ho C T, Karwe M V. Food extrusion, science and technology. New York: Marcel Dekker, 1992.