



# 交联剂对 HDPE/竹粉复合发泡材料性能的影响

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2017.02.007

胡 灿 曾广胜  
黄 鹤 孙 刚

湖南工业大学  
包装与材料工程学院  
湖南 株洲 412007

**摘 要:**以高密度聚乙烯(HDPE)为基体塑料,偶氮二甲酰胺与氧化锌复配物为发泡剂,过氧化二异丙苯(DCP)为交联剂,采用两步模压发泡法制备了HDPE/竹粉复合发泡材料,并研究了交联剂对复合材料密度和回弹性能、发泡性能、力学性能的影响。结果表明:当交联剂的添加质量分数为0.6%时,HDPE/竹粉复合发泡材料的密度达最小值,为 $0.054 \text{ g/cm}^3$ ;回弹率达最大值,为90.5%;当交联剂的添加质量分数为0.4%时,复合发泡材料的泡孔分布相对多而均匀,弯曲强度达最大值,为29.3 MPa,相比未发泡材料约低8.2%,冲击强度为 $6.8 \text{ kJ/m}^2$ ,相比未发泡材料约低16%。

**关键词:**发泡材料;交联剂;高密度聚乙烯;回弹性;力学性能;发泡性能

**中图分类号:** TQ317.3

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1674-7100(2017)02-0044-06

## 0 引言

随着不可再生的石油资源不断匮乏,石油价格不断攀升,以及“白色污染”环境问题的不断严峻,低成本、可降解、可再生材料越来越受到人们的关注与利用<sup>[1-2]</sup>。木塑复合材料(wood plastic composite, WPC)是一类以木粉、稻壳、秸秆等废弃植物纤维为填料,加入基体塑料、加工助剂等,经过挤出、模压、注射成型等加工工艺制成的,具有优异性能且价格低廉的复合材料总称<sup>[3]</sup>。

木塑复合材料兼具植物纤维和塑料的双重特性:如耐用、耐腐蚀、能回收再利用、可生物降解,虽有类似木材的纹理,但无木材结疤,因而不会产生裂缝、翘曲等现象。木塑复合材料比塑料的硬度高,但具有塑料易加工成型的特点。因而被迅速广泛应用到建筑装饰、景观园林、包装运输等领域中,具有广阔的应

用前景<sup>[5-8]</sup>。

植物纤维主要由木质素、纤维素以及半纤维素等成分组成,含有大量的极性羟基和羧基,因而与塑料中的非极性分子链间的相容性较差,结合力不强,使得材料的综合性能下降<sup>[4]</sup>。同时,高密度聚乙烯(high density polyethylene, HDPE)受热熔融时,其黏度会下降,导致熔体强度降低。已有相关研究表明<sup>[9-13]</sup>,要想发泡材料具有理想的物理化学性能,则必须使材料具有良好的泡孔结构。由于发泡材料受热熔融时,其黏度会下降,熔体强度降低,导致熔体对气泡的包覆能力较差,发泡剂产生的气体容易冲破孔壁,造成泡孔并泡和坍塌现象,严重影响了泡孔的结构。加入交联剂可以使聚合物大分子发生交联作用,产生网状结构,从而提高其熔体黏度,增大熔体强度,提高熔体对气泡的包覆能力,使得发泡材料生成均匀稳定的泡孔结构。同时,交联剂对材料本身也具有一

**收稿日期:** 2016-08-08

**基金项目:** 国家科技支撑计划基金资助项目(2014BAD02B06),广东省重大科技专项基金资助项目(2014B090921006),湖南省自然科学杰出青年基金资助项目(13JJ1024)

**作者简介:** 胡 灿(1989-),男,湖南株洲人,湖南工业大学硕士生,主要研究方向为高分子材料的合成与加工,  
E-mail: 303417159@qq.com

**通信作者:** 曾广胜(1975-),男,湖南洞口人,湖南工业大学教授,博士,主要从事包装工程及高聚物加工工程方面的研究, E-mail: Guangsheng\_zeng@126.com

定的增强作用。

本研究将以 HDPE 为基体塑料, 100 目竹粉为填料, 过氧化二异丙苯 (dicumyl peroxide, DCP) 为交联剂, 偶氮二甲酰胺 (azodicarbonamide, AC) 与氧化锌 (zinc oxide, ZnO) 复配物为发泡剂, 并用铝钛复合偶联剂处理竹粉, 采用两步模压发泡法制备 HDPE/竹粉复合发泡材料。并重点研究交联剂 DCP 对复合材料密度和回弹性能、力学性能、发泡性能的影响, 以期工业化生产木塑复合材料提供一定的参考依据。

## 1 实验与测试

### 1.1 原料

HDPE, GA 7260, 熔体流动速率为 1.8 g/min, 利安德巴塞尔工业公司生产; 竹粉, 100 目, 河北新龙木粉厂生产; 过氧化二异丙苯, 化学纯, 广东茂名化学试剂有限公司生产; 偶氮二甲酰胺, 分析纯, 上海源叶生物科技有限公司生产; 氧化锌, 工业品, 市售; 铝钛复合偶联剂, 分析纯, 湖北楚盛威化工有限公司生产; 硬脂酸, 工业品, 淄博丰森油脂化工有限公司生产; 聚乙烯蜡, 工业品, 青岛凯杰森经济发展有限公司生产。

据相关研究报道<sup>[14-17]</sup>, 发泡剂 AC 在复合材料中的分散效果良好, 其分解温度为 197 °C。但是, 当温度超过 175 °C 时, 竹粉会出现氧化变色现象, 因此采用纯 AC 发泡剂欠妥。如果按 1:1 的质量比混合 AC 和 ZnO, 其中 ZnO 可作为 AC 活化剂, 可将 AC 的分解温度下调至 156 °C。此温度低于竹粉的氧化温度, 且高于 HDPE 的熔点 (140 °C)。同时, 此复合发泡剂的分解速度较快, 发气量较大。因此, 本实验采用复配质量比为 1:1 的 AC/ZnO 复配发泡剂。

### 1.2 仪器与设备

电热恒温鼓风干燥箱, 101-4 型, 由上海跃进医疗器械厂生产; 高速混合机, SHR-10A 型, 由张家港格兰机械有限公司生产; 开炼机, 3203 型, 由浙江省瑞安市瑞日橡塑机械有限公司生产; 扫描电子显微镜, S-3000N 型, 由日本日立公司生产; 微机控制电子万能试验机, CMT600 型, 由深圳新三思材料检测有限公司生产; 电子悬臂梁冲击试验机, XJUD-5.5 型, 由承德大华试验机有限公司生产。

### 1.3 样品制备

制备 HDPE/竹粉复合发泡材料样品的具体工艺

流程如图 1 所示。

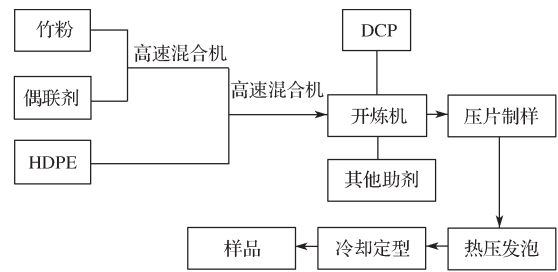


图 1 样品制备工艺流程

Fig.1 Process flow diagram of sample preparation

1) 将竹粉置于电热恒温鼓风干燥箱中, 于 95 °C 温度下干燥 12 h, 以使其含水率低于 3%; 再将铝钛复合偶联剂和干燥的竹粉放入高速混合机中, 先以 50 °C 低温快速混料 5 min, 再以 70 °C 高温快速混料 5 min, 完成对竹粉的预处理。

2) 将 HDPE、预处理的竹粉、交联剂 DCP 以及其他助剂按先后顺序放到预热好的开炼机上混炼, 开炼机双辊温度应低于发泡温度, 设定为 140~145 °C, 双辊间距 1 mm。

3) 将混炼好的试样压片裁样, 再将样片置于预热好的平板硫化机中模压发泡, 平板硫化机的上板温度设定为 175 °C, 中、下板温度设定为 170 °C, 压力设定为 10 MPa, 保压时间为 10 min。

4) 将热压发泡之后的试样冷却定型即得待检测样品。

### 1.4 性能表征与测试

#### 1.4.1 密度测试

采用排水法测定发泡材料的密度。首先, 测量试样的质量, 记为  $m_0$ ; 排出水的体积记为  $V$ ; 然后, 通过公式  $\rho_{\text{foamed}} = m_0/V$  计算发泡材料的密度。

用几何法测定未发泡材料的密度。首先, 测量长方体试样的质量, 记为  $m$ ; 再测量长方体试样的长度、宽度、高度, 依次记为  $a$ ,  $b$ ,  $h$ ; 然后, 通过公式  $\rho_{\text{un-foamed}} = m/abh$  得到未发泡材料的密度。

#### 1.4.2 回弹性能测试

用万能材料力学试验机测量材料的回弹性能。首先, 用游标卡尺测量试样的初始厚度, 记为  $d_1$ ; 然后, 将试样厚度压缩至原来的 1/2, 保持 5 min, 取出静置 10 min, 再用游标卡尺测得试样的厚度, 记为  $d_2$ ; 最后, 由式 (1) 计算材料的回弹率  $R$ 。

$$R = \frac{d_2 - (d_1/2)}{d_1/2} \times 100\% \quad (1)$$

### 1.4.3 微观形态表征

将试样放入液氮中 30 min 后脆断, 对断面进行喷金处理, 然后在台式扫描电镜上对断面进行扫描, 从而得到材料断面的泡孔形态图。

### 1.4.4 弯曲强度测试

用微机控制电子万能试验机测量材料的弯曲强度, 参照 GB/T 9341—2008《塑料弯曲性能的测定》中的要求进行。试样尺寸为长 80 mm、宽 10 mm、厚 4 mm, 每组测试 5 个样条, 取平均值。

### 1.4.5 冲击强度测试

用电子悬臂梁冲击试验机测量样品材料的冲击强度, 参照 GB/T 1843—2008《塑料悬臂梁冲击强度的测定》要求进行。试样最佳为 1 型试样, 长 80 mm; 宽 10 mm。缺口采用 B 型。悬臂梁冲击样条形状如图 2 所示。

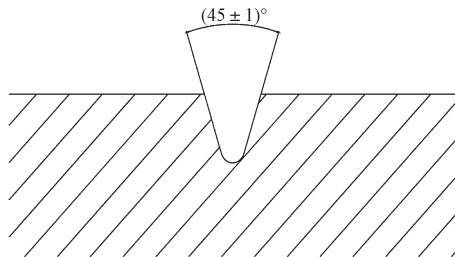


图 2 悬臂梁冲击样条形状

Fig.2 Cantilever beam impact spline shape

## 2 结果与讨论

### 2.1 交联剂对发泡复合材料密度和回弹性能的影响

图 3 所示为实验所得 DCP 添加量对复合发泡材料的密度和回弹性能影响结果。

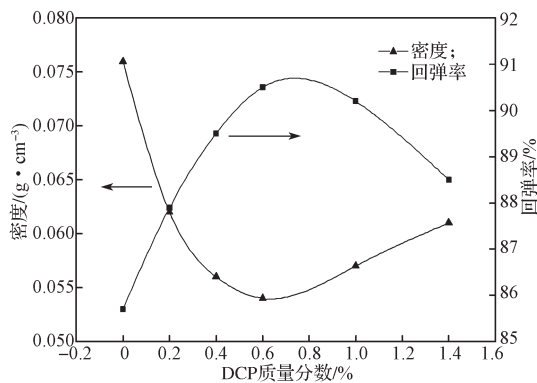


图 3 DCP 添加量对复合发泡材料的密度和回弹性能的影响

Fig.3 The influence of DCP content on composite density and rebound resilience

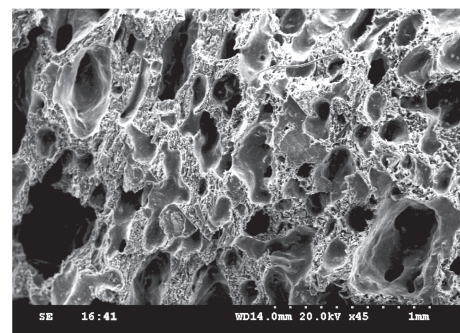
由图 3 可知, 随着交联剂 DCP 添加质量分数的

增加, 复合材料的密度呈现出先减小后增大的变化趋势: 当 DCP 的添加质量分数为 0.6% 时, 复合材料的密度达最小值, 为 0.054 g/cm<sup>3</sup>; 此后, 随着 DCP 添加质量分数的进一步增大, 复合材料的密度开始增大。复合材料的回弹率则呈现出先增大后减小的变化趋势。同样, 在 DCP 的添加质量分数为 0.6% 时, 复合材料的回弹率达最大值, 为 90.5%, 其后, 随着 DCP 添加质量分数的进一步增加, 复合材料的密度反而开始减小。

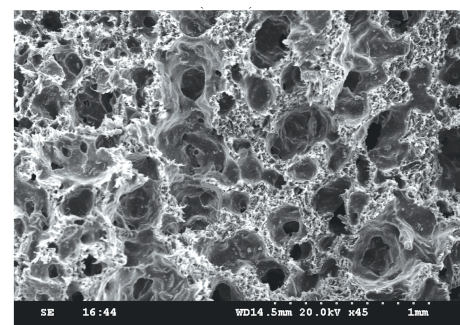
出现以上结果的可能原因是, 在交联剂 DCP 添加质量分数为 0.6% 之前, 随着 DCP 的增加, HDPE 大分子间发生交联, 产生网状交联结构, 熔体黏度增大, 复合材料的强度提高, 从而提高了熔体对发泡气体的包覆能力, 有效地防止出现大范围泡孔并泡和坍塌现象<sup>[10]</sup>, 使得复合材料内部形成大量均匀稳定的泡孔结构, 从而达到降低复合材料密度、提高其回弹率的目的。但当 DCP 的添加量继续增加时, HDPE 大分子过度交联, 熔体黏度和强度大到阻碍了材料内部泡孔的生成和长大, 从而使得复合材料内部泡孔减少, 孔壁增厚, 结构不均匀, 最终导致复合材料密度增大, 回弹率减小。

### 2.2 交联剂作用下的微观形貌观察

添加不同量交联剂 DCP 后的发泡复合材料的微观形貌如图 4 所示。



a) w(DCP)=0.2%



b) w(DCP)=0.4%

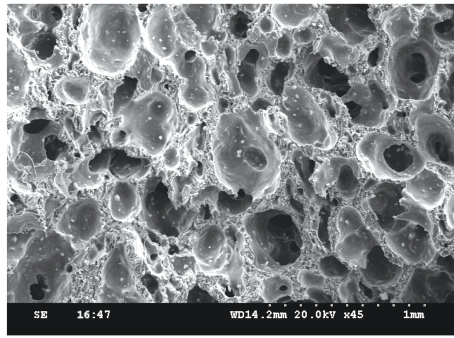
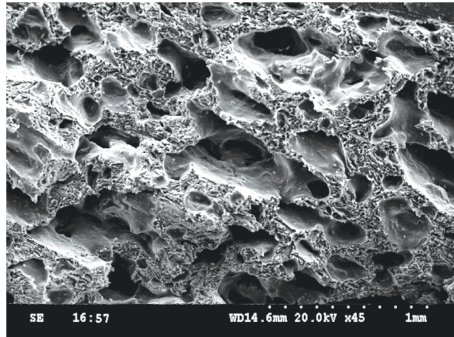
c)  $w(\text{DCP})=0.6\%$ d)  $w(\text{DCP})=1.0\%$ 

图 4 添加不同量交联剂后的发泡复合材料微观形貌

Fig.4 The composite microstructure observation after adding cross-linking agent DCP

由图 4 可知,随着交联剂 DCP 添加质量分数的增加,复合发泡材料的泡孔尺寸先增大后减小,泡孔数量先增多后减少,泡孔间隙先减小后增大,宏观表现为复合发泡材料的密度先减小后增大,与前文 2.1 所论述的结果相对应。

这是因为,交联剂 DCP 的加入,使得高分子聚合物产生交联,增加了熔体的黏度,提高了熔体对气泡的包覆能力,大量避免了泡孔并泡、坍塌的现象。但当 DCP 添加质量分数继续增加,超过 0.6% 时,高分子聚合物交联程度更高,熔体黏度更大,反而在一定程度上阻碍了泡孔的生成和长大。

### 2.3 交联剂对发泡复合材料力学性能的影响

交联剂的添加量对发泡复合材料力学性能的影响结果如图 5 和 6 所示。

由图 5 可知,HDPE/竹粉复合材料的弯曲强度随着 DCP 添加质量分数的增加呈现出先上升后下降的变化趋势。当复合材料中未添加 DCP 时,未发泡材料的弯曲强度为 20.2 MPa,发泡材料的弯曲强度为 21.8 MPa。随着 DCP 的加入,复合材料的弯曲强度逐渐增加,当 DCP 的添加质量分数为 0.4% 时,复合材料的弯曲强度均达到最大值:未发泡材料的弯

曲强度为 31.9 MPa,发泡材料的为 29.3 MPa。此后,随着 DCP 添加质量分数的继续增大,复合材料的弯曲强度呈下降趋势,相对而言,发泡材料的弯曲强度下降得更快。这是因为,DCP 的持续增加使高分子聚合物交联过度,结晶度下降,增加了熔体固化能力,降低了材料的弹性,导致材料弯曲强度下降。由于泡孔结构对弯曲强度也有一定的影响,所以发泡材料的弯曲强度下降得更快。

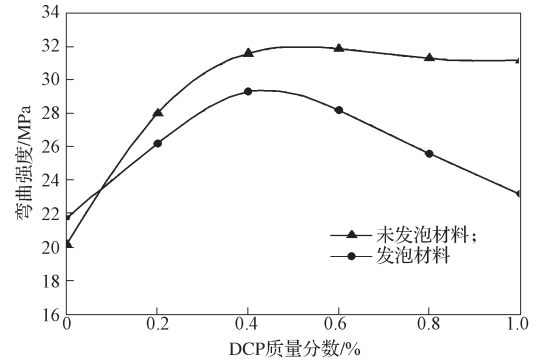


图 5 DCP 添加量对复合发泡材料弯曲强度的影响

Fig.5 The influence of DCP content on composite bending strength

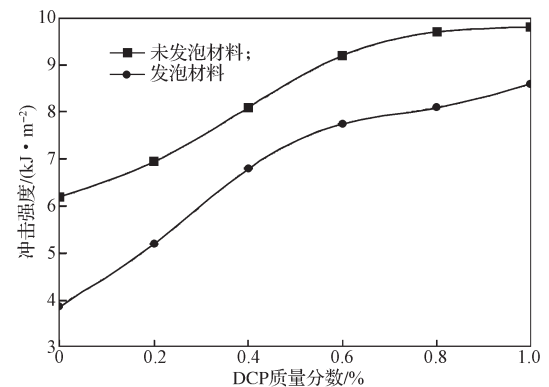


图 6 DCP 添加量对复合发泡材料冲击强度的影响

Fig.6 The influence of DCP content on composite impact strength

由图 6 可知,复合材料的冲击强度随 DCP 添加质量分数的增加呈持续增高的趋势,这是因为交联剂在线型分子间起架桥作用,使多个线型分子相互键合,交联成网状结构,从而大大提高了高分子聚合物的强度。发泡材料由于内部部分泡孔分布不均,容易出现应力集中现象,从而导致其冲击强度比未发泡材料的低。

## 3 结论

本研究通过以 HDPE 为基体塑料、100 目竹粉为

填料、DCP 为交联剂、AC 与 ZnO 复配物为发泡剂, 采用两步模压发泡法制备了 HDPE/竹粉复合发泡材料, 研究了交联剂 DCP 对复合材料密度和回弹性能、力学性能、发泡性能的影响, 可得出如下结论:

1) HDPE/竹粉复合发泡材料的密度随着交联剂添加量的增加先减小后增大, 在 DCP 添加质量分数为 0.6% 时, 密度达到最小值, 为  $0.054 \text{ g/cm}^3$ ; 回弹率则先增大后减小, 在 DCP 添加质量分数为 0.6% 时, 回弹率达最大值, 为 90.5%。

2) 随着交联剂 DCP 添加量的增加, 复合材料的泡孔数量先增多后减少, 泡孔尺寸先增大后减小, 泡孔间隙先变薄再变厚, 当 DCP 添加质量分数为 0.4% 时, 泡孔分布相对多而均匀。

3) HDPE/竹粉复合发泡材料的弯曲强度, 随着交联剂 DCP 含量的增加, 呈现出先上升后下降的变化趋势, 当 DCP 的添加质量分数为 0.4% 时, 复合材料的弯曲强度均达最大值, 其中未发泡材料的为 31.9 MPa, 发泡材料的为 29.3 MPa, 相比未发泡材料的约低 8.2%。与此同时, 未发泡材料的冲击强度为  $8.1 \text{ kJ/m}^2$ , 发泡材料的冲击强度为  $6.8 \text{ kJ/m}^2$ , 相比未发泡材料约低 16%。

#### 参考文献:

- [1] BAE K, SHIM J H. Economic and Environmental Analysis of a Wind-Hybrid Power System with Desalination in Hong-Do, South Korea[J]. International Journal of Precision Engineering and Manufacturing, 2012, 13(4): 623-630.
- [2] LUNDIN T. Effect of Accelerated Weathering on the Physical and Mechanical Properties of Natural Fiber Thermoplastic Composites[D]. Madison: University of Wisconsin Madison, 2002: 45-53.
- [3] 陈 华, 赖沛铭, 江太君, 等. 竹纤维增强聚氯乙烯发泡复合材料的制备与性能[J]. 包装学报, 2014, 6(3): 14-19.  
CHEN Hua, LAI Peiming, JIANG Taijun, et al. Preparation and Properties of Bamboo Fiber Reinforced PVC Composites[J]. Packaging Journal, 2014, 6(3): 14-19.
- [4] 何 文, 阮氏香江, 蒋身学, 等. 偶联剂对 HDPE 基竹塑复合材料性能的影响[J]. 南京林业大学学报(自然科学版), 2014, 38(6): 110-114.  
HE Wen, NGUYEN THI Huong Giang, JIANG Shexue, et al. Effect of MAN-g-PP on Properties of Bamboo Flour(BF) /High Density Polyethylene(HDPE) Composites[J]. Journal of Nanjing Forestry University (Natural Science Edition), 2014, 38(6): 110-114.
- [5] 伍 波, 张求慧, 李建章. 木塑复合材料的研究进展及发展趋势[J]. 材料导报, 2009, 23(7): 62-64.  
WU Bo, ZHANG Qiuhui, LI Jianzhang. Research Status and Development Trend of Wood-Plastics Composites[J]. Materials Review, 2009, 23(7): 62-64.
- [6] 芦 涛. HDPE/木粉复合发泡材料的制备与性能研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2009.  
LU Tao. Preparation and Properties Study of HDPE/Wood Foamed Composite[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2009.
- [7] 黄 成. 高熔体强度聚丙烯研究进展[J]. 现代塑料加工应用, 2001, 13(5): 38-41.  
HUANG Cheng. Research Advances in High Melt Strength Polypropylene[J]. Modern Plastics Processing and Applications, 2011, 13(5): 38-41.
- [8] 刘容德, 李 祝. 聚丙烯熔体强度的改进方法[J]. 塑料科技, 2003(5): 44-47, 53.  
LIU Rongde, LI Zhu. Methods of Improving Melt Strength of Polypropylene[J]. Plastics Science and Technology, 2003(5): 44-47, 53.
- [9] 曾广胜, 孙 刚. 化学助剂对淀粉/EVA 复合发泡材料力学性能的影响[J]. 材料保护, 2014, 47(1): 102-104.  
ZENG Guangsheng, SUN Gang. The Impact of Chemical Additives on the Mechanical Properties of the Starch/EVA Foam Composite Materials, 2014, 47(1): 102-104.
- [10] 曾广胜, 黄 鹤, 张 礼. HDPE/杨木粉复合发泡材料的制备及其性能研究[J]. 塑料工业, 2015, 43(10): 66-70.  
ZENG Guangsheng, HUANG He, ZHANG Li. Preparation and Characterization of HDPE/ Poplar-Wood Foamed Composites[J]. China Plastics Industry, 2015, 43(10): 66-70.
- [11] 杨金才, 刘丽娜, 冯 威, 等. LDPE/EPDM 共混料发泡工艺探讨: I. 发泡剂 AC、交联剂 DCP 对发泡工艺的影响[J]. 合成树脂及塑料, 1998, 15(3): 30-33.  
YANG Jincai, LIU Lina, FENG Wei, et al. Study on LDPE/EPDM Blend Foam Forming Technology: I. The Effect of Chemical Blowing Agent AC, Cross-Link Agent DCP on Forming Technology[J]. China Synthetic Resin and Plastics, 1998, 15(3): 30-33.
- [12] 谢克磊, 曲春艳, 马瑛剑, 等. 交联剂对 PMI 泡沫塑料结构与性能的影响[J]. 材料工程, 2009(4): 23-27, 30.

- XIE Kelei, QU Chunyan, MA Yingjian, et al. Effect of Cross-Linking Agent to Structure and Properties of PMI Foams[J]. Journal of Materials Engineering, 2009(4): 23-27, 30.
- [13] 张婧婧, 黄汉雄, 黄耿群. 交联剂对聚乳酸流变性能及其发泡材料泡孔结构的影响 [J]. 化工学报, 2015, 66(10): 4252-4257.
- ZHANG Jingjing, HUANG Hanxiong, HUANG Gengqun. Effects of Crosslinking Agent on Rheological Properties of Poly(Lactic Acid) and Cellular Structure of Its Microcellular Foams[J]. CIESC Journal, 2015, 66(10): 4252-4257.
- [14] 周 琼, 王甲坤, 吴俊涛, 等. AC 发泡剂的分解活化机理及其突发性的表征 [J]. 中国塑料, 1999, 13(5): 78-82.
- ZHOU Qiong, WANG Jiakun, WU Juntao, et al. Activation Mechanism of Azodicarbamide and Its Paroxysm Representation[J]. China Plastics, 1999, 13(5): 78-82.
- [15] 李福枝, 欧阳龙, 王 露, 等. AC/ZnO 复合发泡剂对 EVA/杨木粉复合发泡材料性能的影响 [J]. 塑料科技, 2014, 42(1): 120-123.
- LI Fuzhi, OUYANG Long, WANG Lu, et al. Effect of AC/ZnO Composite Foaming Agent on Properties of EVA/Poplar Wood Powder Foaming Composites[J]. Plastics Science and Technology, 2014, 42(1): 120-123.
- [16] FARUK O, BLEDZKI A K, MATUANA L M. Microcellular Foamed Wood-Plastic Composites by Different Processes: A Review[J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2007, 292(2): 113-127.
- [17] HANSEN R H, RUSSELL C A, BENEDICITIS T D, et al. Inhibition of the Copper-Catalyzed Oxidation of Polypropylene[J]. Journal of Polymer Science Part A General Papers, 2003, 2(2): 587-609.

## Effects of Cross-Linking Agent on Properties of HDPE/Bamboo Powder Composite Foam Material

HU Can, ZENG Guangsheng, HUANG He, SUN Gang

(School of Packaging and Materials Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China)

**Abstract:** Foamed HDPE/bamboo powder composites were prepared by two step molding foaming method with HDPE as plastic matrix, Azodicarbonamide (AC) and zinc oxide (ZnO) compound as foaming agent and oxidation of Dicumyl Peroxide (DCP) as cross-linking agent. The effects of cross-linking agent on the density, rebound resilience, foaming property and mechanical property of the composites were studied. The results indicated that with the cross-linking agent content being 0.6wt%, the density of foamed HDPE/bamboo powder composites reached the minimum value of 0.054 g/cm<sup>3</sup>, and the rebound resilience ratio reached the maximum value of 90.5%. With the cross-linking agent content being 0.4wt%, the pore distribution of the foamed composite was relatively more intensive and uniform, and the bending strength reached the maximum value of 29.3 MPa, about 8.2% lower than that of non foamed composite, while the impact strength was 6.8 kJ/m<sup>2</sup>, about 16% lower than that of non foamed composite.

**Keywords:** foam materials; cross-linking agent; high density polyethylene; rebound resilience; mechanical property; foaming property