

高填充竹塑包装盒盒坯注塑成型工艺及性能研究

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2018.02.009

江太君¹ 邹思敏²
曾广胜²

1. 东莞铭丰包装股份有限公司
技术研发中心
广东 东莞 523049
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
湖南 株洲 412007

摘要: 采用竹纤维与聚烯烃为主要原料, 并辅以少量改性与加工助剂, 通过同向平行双螺杆挤出造粒线, 制备高填充竹塑复合材料颗粒, 用于注塑成型包装盒盒坯。研究竹纤维填充量、润滑剂与填料对复合材料加工性能的影响, 聚烯烃树脂与填料对成型周期的影响, 以及树脂基体、模具温度对包装盒盒坯翘曲变形的影响。研究表明: 随着竹纤维含量的增加, 复合材料的熔融指数快速下降, 竹纤维质量分数超过 50% 后下降速度减缓; 润滑剂可以提高复合材料的熔融指数, 且内外润滑平衡的复合润滑剂最稳定; 滑石粉较碳酸钙更有利于改善复合材料的流动性。聚丙烯比聚乙烯基体复合材料的注塑冷却时间短, 滑石粉在缩短冷却时间方面优于碳酸钙。竹塑包装盒盒坯的翘曲变形量随着混合树脂基体中聚丙烯含量的增加而减少, 随着模具温度的变化出现波动, 最佳模具温度为 50℃ 左右。

关键词: 竹塑复合材料; 包装盒盒坯; 注塑成型; 翘曲变形

中图分类号: TQ327

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2018)02-0056-06

0 引言

竹是一种禾本科植物, 具有生长周期短、纤维强度高、抗菌、耐酸碱等优异特性。竹塑复合材料是以竹纤维为主要增强填料、热塑性树脂为基体、经过高温高压熔融混炼复合而成的一种节能环保型复合材料。在石油化工资源与森林资源日益短缺的现状下, 采用高填充竹塑复合材料代替传统塑胶及实木材料, 不但可以获得优异的力学性能, 而且不会对生态环境造成破坏, 具有重要的现实意义^[1-2]。在热塑性树脂中加入不熔不溶的竹纤维后, 其微观结构与加工流变特性发生了较大的变化^[3-4]。在加工成型过程中, 竹纤维始终以固态形式存在, 在受热受压条件下产生的物理化学反应复杂, 会释放出一些不稳定的化学物

质, 从而导致黏度升高、加工性能变差, 甚至会因植物纤维内部结合水的释放而引发熔体破裂。因此, 传统高填充竹塑复合材料成型工艺多为挤出成型, 即借助锥形双螺杆挤出机强大的轴向推力, 将复合材料挤压成型。这样可降低因复合材料流动性差而对生产设备与工艺的要求。但是挤出成型制品均为型材, 结构单一, 对于复杂的异形包装盒类产品无法实现一次成型。虽然近年来出现了少数针对竹塑复合材料注塑与模压加工成型的新工艺^[5-6], 但这类复合材料中植物纤维含量均较低。

竹塑复合材料的制备有 2 种工艺: 一是将热塑性树脂与短竹纤维进行物理混合、熔融混炼制备出质地均匀的复合材料; 二是将热塑性树脂单体通过加压渗入至竹材多孔结构内部, 再借助辐射法或触媒法制备

收稿日期: 2018-01-11

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: 江太君(1983-), 男, 湖北襄阳人, 东莞铭丰包装股份有限公司工程师, 主要研究方向为高分子材料新型加工成型工艺及设备, E-mail: jiangtaijun@126.com

出既定形状的竹塑复合材料。

本研究以干燥处理后的竹纤维为增强填料, 借助合适的相容剂、无机填料、润滑剂, 与不同的树脂基体进行共混改性^[7-11], 制备出不同性能的复合材料, 再通过注塑成型工艺生产包装盒盒坯, 最后对竹塑复合材料及包装盒盒坯的相关性能进行测试。

1 试验

1.1 试验材料

高密度聚乙烯, 牌号: 2911, 中国石油抚顺石化公司; 聚丙烯, 牌号: 230, 茂名石化实华股份有限公司; 滑石粉, 1 200 目, 未采用偶联剂处理, 江西广源化工有限责任公司; 碳酸钙, 1 200 目, 未采用偶联剂处理, 江西广源化工有限责任公司; 聚乙烯蜡, 牌号: LP0040P, 东莞市山一塑化有限公司; 复合润滑剂, 牌号: TPW601, 苏州联胜化学有限公司; 聚乙烯接枝马来酸酐, 牌号: 603, 美国杜邦公司; 硬脂酸, 牌号: 1801, 广州市启林化工有限公司; 竹纤维, 30 目, 江门新会伟华香料厂, 实验室微波烘干。

1.2 试验设备

微波烘干机, HQMW-B06 型, 东莞市华青微波设备制造有限公司生产; 高速混合机, SHR500A 型, 张家港高德机械有限公司生产; 65/40 同向平行双螺杆挤出造粒生产线, JMCET65/40 型, 苏州吉玛环保科技有限公司生产; 注塑机, PLj1600 型, 海天塑机集团有限公司生产。

1.3 竹塑包装盒盒坯的制备

竹塑包装盒盒坯的制备步骤如下:

1) 利用微波烘干机将竹纤维的含水质量分数控制在 1% 以内。

2) 先将竹纤维、树脂、无机填料与其它助剂按比例加入高速混合机搅拌至 100 °C, 再放入冷混锅继续搅拌, 待温度降至 40 °C 时加入润滑剂搅拌 5 min, 备用。

3) 将按步骤 2 混合好的物料加入同向平行双螺杆挤出机挤出造粒, 挤出造粒机 1-10 区的温度分别为 150, 170, 180, 190, 190, 190, 180, 190, 180, 175 °C; 造粒线采用 5 mm 大口模造粒机头, 并配置钢带风冷拉条与龙门切粒装置, 以保证颗粒密实、均匀。

4) 使用前, 将竹塑复合材料颗粒在 100 °C 下烘干, 时间不少于 3 h, 然后通过模具注塑成型, 成型的竹塑包装盒盒坯最大壁厚为 9 mm。

1.4 竹塑复合材料及盒坯性能测试与表征

1) 复合材料熔融指数测试

按标准 ASTM D1238-10 *Standard Test Method for Melt Flow Rates of Thermoplastics by Extrusion Plastometer* 测试竹塑复合材料的熔融指数, 测试条件为: 温度 190 °C, 砝码 2.16 kg。

2) 盒坯翘曲变形量测量

所研究的盒坯为改型结构, 经过多次试验研究发现, 竹塑包装盒盒坯的变形主要发生在盒底与盒短边位置。为方便监控, 选择最容易变形的盒底中心位置作为研究对象。翘曲变形量测量方法: 在盒坯底部中间位置用钢尺压平, 然后用塞尺测量盒底翘曲变形量 d , 测试示意图如图 1 所示。

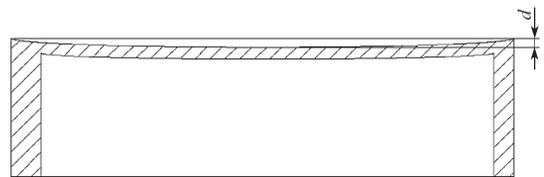


图 1 竹塑包装盒盒坯翘曲变形量测试示意图

Fig. 1 Schematic diagram of buckling deformation of the bamboo plastic composite packaging box

2 试验结果与分析

2.1 竹塑复合材料加工性能分析

2.1.1 竹纤维含量对复合材料熔融指数的影响

由于润滑剂与接枝相容剂对竹塑复合材料流动性的影响较大, 且对不同植物纤维含量的复合材料的影响不同, 因此研究竹纤维含量对复合材料的影响时, 不添加任何润滑剂与接枝相容剂, 保持滑石粉质量分数为 5% 不变, 只改变竹纤维的质量分数。试验结果如图 2 所示。

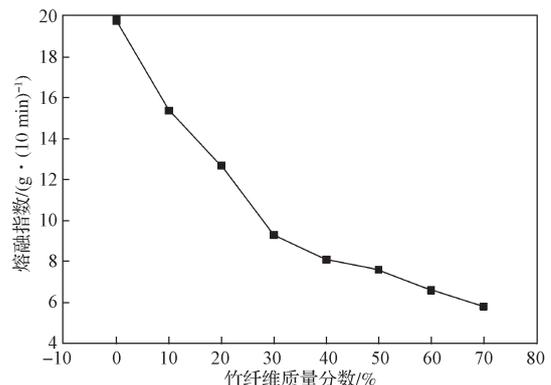


图 2 复合材料熔融指数与竹纤维含量的关系曲线
Fig. 2 Relation curve of composite melt flow index with bamboo fiber content

从图2中可以看出,竹纤维的加入对复合材料流动性影响非常大,随着竹纤维含量的增加竹塑复合材料熔融指数逐渐下降。当竹纤维的质量分数不超过50%时,随着竹纤维含量的增加复合材料的熔融指数下降较快;竹纤维的质量分数达到50%时,复合材料的熔融指数由纯聚丙烯的19.8 g/(10 min)降至7.6 g/(10 min),降幅高达61.6%。当竹纤维的质量分数超过50%之后,随着竹纤维含量的增加,复合材料的熔融指数下降速度减缓。

竹塑复合材料熔融指数随着竹纤维的填充而下降的原因:一方面是竹纤维作为不熔不溶的组分加入到复合材料体系中,其压力流动行为必须依靠聚丙烯熔体的推动,增加了聚丙烯树脂的流动阻力;另一方面竹纤维的加工过程会释放出一定量的结合水蒸汽,水蒸汽的引入会增加体系的热耗散,并使聚丙烯熔体产生紊流的机率升高,从而降低复合材料体系在相同压力条件下的流速。

2.1.2 不同润滑剂及其含量对复合材料熔融指数的影响

为研究润滑剂对竹塑复合材料熔融指数的影响,在复合材料中分别加入不同质量分数(0.5%, 1.0%, 1.5%, 2.0%, 2.5%, 3.0%)、不同种类的润滑剂(聚乙烯蜡、硬脂酸、复合润滑剂),而保持竹纤维质量分数为50%、滑石粉质量分数为5%、聚乙烯接枝马来酸酐质量分数为2%不变。试验结果如图3所示。

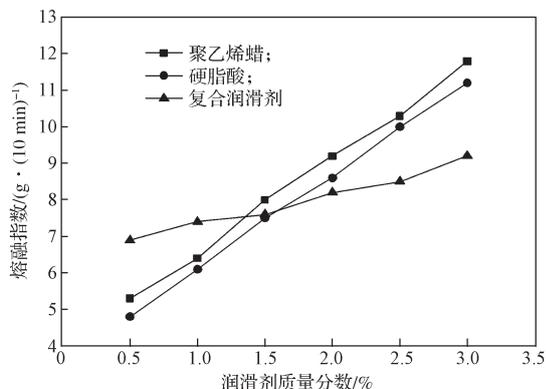


图3 复合材料熔融指数与不同润滑剂含量的关系曲线
Fig. 3 Relation curve of composite melt flow index with lubricant content

从图3可以看出,所选用的3种润滑剂对竹塑复合材料熔融指数影响程度由大到小依次为聚乙烯蜡、硬脂酸、复合润滑剂。

润滑剂的主要作用机理包括两方面:一方面是润

滑剂小分子与树脂基体相容性好,可分散于聚合物分子或复合材料各组分之间,减少分子或组分之间的摩擦,称为内润滑;另一方面润滑剂小分子与树脂基体相容性差,在加工过程中小分子因不相容而逐渐析出至材料表面与加工设备之间,从而减少材料与设备之间的摩擦,称为外润滑。聚乙烯蜡主要表现为内润滑作用,它能削弱聚丙烯分子间的作用力,减少聚丙烯的流动阻力,从而提高复合材料的熔融指数。硬脂酸主要表现为外润滑作用,它与聚丙烯相容性较差,通过析出到材料表面发挥润滑作用,所以当添加量不足时,润滑剂析出表面需要一段时间,润滑效果具有一定的时间依赖性。通过试验发现,用硬脂酸作为润滑剂,当添加量超过一定极限时,复合材料的流动性会大大提高;但随着时间的延长,制品表面会析出白色物质而影响其外观。市购的复合润滑剂是专门针对木塑复合材料的特性、按照一定的内外润滑平衡原则复配而成,在既保证所需润滑效果的同时,又能保证制品表面不析出小分子成分而影响其外观。从图中可以看出,复合润滑剂的稳定性更好。

2.1.3 不同无机填料及其含量对复合材料熔融指数的影响

为研究不同无机填料对竹塑复合材料熔融指数的影响,在复合材料中分别加入不同质量分数(2%, 4%, 6%, 8%, 10%)的碳酸钙或滑石粉,而保持竹纤维质量分数为50%、聚乙烯接枝马来酸酐质量分数为2%、复合润滑剂质量分数为2%不变。试验结果如图4所示。

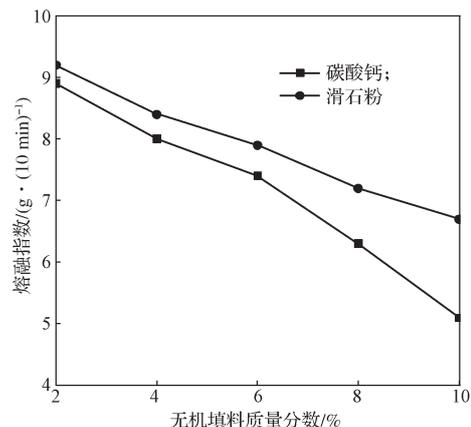


图4 复合材料熔融指数与不同填料含量的关系曲线
Fig. 4 Relation curve of composite melt flow index with inorganic filler content

从图4可以看出,在填料含量相同的情况下,以碳酸钙为填料比以滑石粉为填料的复合材料熔融指

数要低, 其主要原因是碳酸钙与滑石粉的结构不同。碳酸钙是圆球形, 而滑石粉为片状结构, 在相同含量下, 片状结构的滑石粉会产生层间滑移, 具有一定的自润滑作用, 从而促进复合材料的流动。

2.2 竹塑包装盒盒坯注塑成型效率分析

2.2.1 树脂基体配比对包装盒盒坯冷却时间的影响

在竹塑复合材料的配方中, 可以用作基体的树脂需要满足纯树脂加工温度不高于 200 °C 的条件, 以避免竹纤维在较高的加工温度下发生碳化、分解。由于材料价格的原因, 价格相对较低的聚烯烃成为树脂基体的最佳选择。

为研究不同树脂基体配比的复合材料在注塑成型过程中对包装盒盒坯冷却时间的影响, 保持复合材料中竹纤维质量分数为 50%、滑石粉质量分数为 5%、聚乙烯接枝马来酸酐质量分数为 2%、复合润滑剂质量分数为 3%、聚烯烃质量分数为 40% 不变, 只改变聚烯烃中聚丙烯与聚乙烯的质量比。试验结果如图 5 所示。

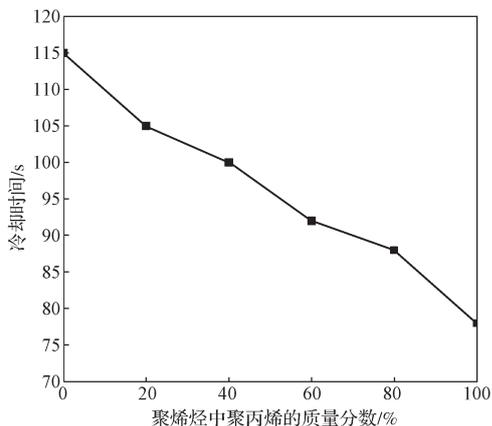


图 5 包装盒盒坯冷却时间与树脂基体配比的关系曲线

Fig. 5 Relation curve of cooling time of packaging box with base resin ratio

从图 5 可以看出, 树脂基体中随着聚丙烯含量的增加, 包装盒盒坯注塑成型的冷却时间减少。这主要是因为聚烯烃均为结晶聚合物, 其在冷却定型过程中除了要散发加工过程中热传导的热量, 还要释放冷却定型过程中因结晶作用产生的热量。而聚丙烯的结晶度比聚乙烯的结晶度更低, 因结晶而释放的热量更少。

2.2.2 不同填料及其含量对包装盒盒坯冷却时间的影响

为研究不同无机填料含量的复合材料在注塑成型过程中对包装盒盒坯冷却时间的影响, 保持复合

材料中竹纤维质量分数为 50%、聚乙烯接枝马来酸酐质量分数为 2%、复合润滑剂质量分数为 3% 不变, 改变无机填料(滑石粉或碳酸钙)的质量分数(2%, 4%, 6%, 8%, 10%) 和基体聚丙烯(不含聚乙烯)的质量分数(43%, 41%, 39%, 37%, 35%)。试验结果如图 6 所示。

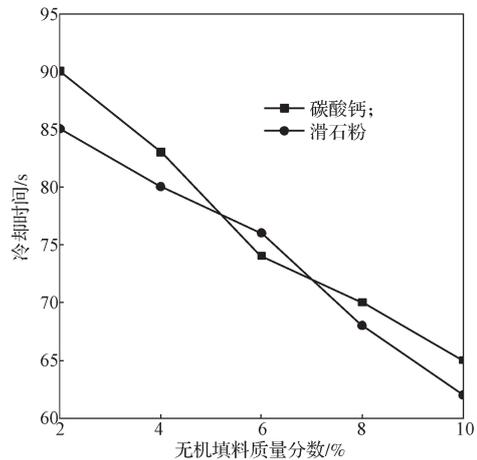


图 6 包装盒盒坯冷却时间与无机填料含量的关系曲线

Fig. 6 Relation curve of cooling time of packaging box with organic filler content

从图 6 可以看出, 随着无机填料含量的增加, 竹塑包装盒盒坯的冷却时间缩短。无机填料应用于塑料及其复合材料的加工成型, 一方面是为降低成本, 另一方面是为提高材料的加工性能, 降低制品的变形收缩率。因为无机填料相对于高分子树脂具有更大的热传导系数, 可以加快制品内部热量的传导与释放。

2.3 竹塑包装盒盒坯翘曲变形量分析

2.3.1 树脂基体配比对包装盒盒坯翘曲变形的影响

为研究不同树脂基体配比的复合材料对注塑成型包装盒盒坯翘曲变形的影响, 保持复合材料中竹纤维质量分数为 50%、滑石粉质量分数为 5%、聚乙烯接枝马来酸酐质量分数为 2%、复合润滑剂质量分数为 3%、聚烯烃质量分数为 40% 不变, 只改变聚烯烃中聚丙烯与聚乙烯的质量比。试验结果如图 7 所示。

从图 7 可以看出, 包装盒盒坯翘曲变形量随着聚丙烯含量的增加而减少。如前所述, 聚丙烯与聚乙烯均为结晶聚合物, 包装盒盒坯在冷却定型过程中的结晶行为一直存在。结晶过程是分子重新排列的过程, 制品会因尺寸收缩而产生内应力, 引发包装合盒盒坯形变。聚乙烯的结晶度比聚丙烯更高, 结晶度越高的树脂基体, 盒坯冷却定型的时间越长, 变形量越大。

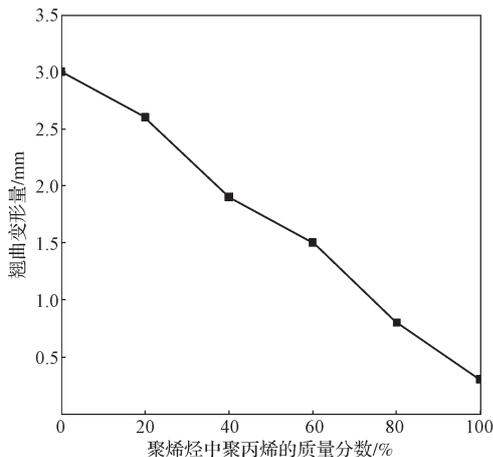


图7 包装盒盒坯变形量与树脂基体配比的关系曲线

Fig. 7 Relation curve of buckling deformation of packaging box with base resin ratio

2.3.2 模具温度对包装盒盒坯翘曲变形的影响

为研究注塑成型过程中模具温度对包装盒盒坯翘曲变形的影响,选取竹纤维质量分数为50%、聚丙烯质量分数为40%、滑石粉质量分数为5%、聚乙烯接枝马来酸酐质量分数为2%、复合润滑剂质量分数为3%的复合材料进行试验。试验结果如图8所示。

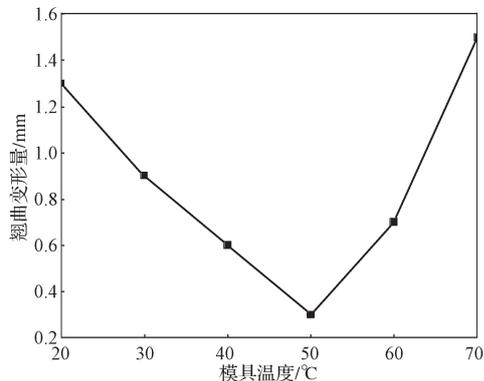


图8 包装盒盒坯翘曲变形量与模具温度的关系曲线

Fig. 8 Relation curve of buckling deformation of packaging box with mould temperature

从图8可以看出,模具温度对包装盒盒坯翘曲变形影响很大,随着模具温度的升高,翘曲变形量先减小后增大。这是因为竹塑复合材料树脂基体为聚烯烃,是结晶聚合物,在冷却过程中需要完成结晶行为。当模具温度过低时,制品快速冷却,制品表面温度虽然已下降,但是内部还未完全冷却,产生了强大的内应力,导致制品后续变形。当模具温度升高至理想值时,可以保证制品内外冷却均匀,内应力减小,翘曲变形量也降低。当模具温度继续升高,制品出模时整体温度也会升高,再在自然条件下冷却时,外表

面的冷却速度更快,又会出现因冷却不均匀产生内应力的现象。

3 结论

采用熔融共混的方法制备了竹纤维增强聚烯烃复合材料,并用于注塑成型包装盒盒坯,经过上述试验研究可得如下结论:

1) 随着竹纤维含量的增加,复合材料的熔融指数快速下降,当质量分数超过50%后下降速度减缓。

2) 润滑剂可以有效提高竹塑复合材料的熔融指数,提高效果以聚乙烯蜡最优,但以内外润滑平衡的复合润滑剂最稳定。

3) 用滑石粉填充聚烯烃复合材料,较碳酸钙更有利于改善复合材料的流动性;滑石粉对缩短冷却时间的作用优于碳酸钙。

4) 聚丙烯比聚乙烯基体复合材料注塑冷却时间短;包装盒盒坯的翘曲变形量随着混合树脂基体中聚丙烯含量的增加而减少。

6) 包装盒盒坯的翘曲变形量随着模具温度的变化出现波动,最佳模具温度为50℃左右。

使用以聚烯烃树脂为基体的竹塑复合材料,可以节约大量石油化工资源,但该材料不能完全降解;若改用聚乳酸、聚羟基脂肪酸酯、聚-β-羟基丁酸等生物塑料作为树脂基体,可以制备出全降解竹塑复合材料,这将成为研究和发展的新方向。

参考文献:

- [1] 斯泽泽,曹积微,盛清泉,等.可生物降解木塑复合材料的国内外研究进展[J].安徽农业科学,2016,44(2):101-103.
SI Zeze, CAO Jiwei, SHENG Qingquan, et al. Research Progress of Biodegradable Wood Plastic Composite at Home and Aboard[J]. Journal of Anhui Agricultural Sciences, 2016, 44(2): 101-103.
- [2] 王光照,郝建秀,王伟宏.高附加值生物质复合材料研究现状[J].中国人造板,2017,24(7):11-16.
WANG Guangzhao, HAO Jianxiu, WANG Weihong. Research Achievements on High Value-Added Biomass Composites[J]. China Wood-Based Panels, 2017, 24(7): 11-16.
- [3] 宋永明,王青文.木塑复合材料流变行为研究进展[J].林业科学,2012,48(8):143-149.
SONG Yongming, WANG Qingwen. Research Progress

- on Rheological Behavior of Wood-Plastic Composite[J]. *Scientia Silvae Sinicae*, 2012, 48(8): 143-149.
- [4] 朱明源, 易红玲, 林珩, 等. 木塑复合材料的力学性能、微观结构与流变性能的研究 [J]. *塑料工业*, 2013, 41(2): 74-78.
ZHU Mingyuan, YI Hongling, LIN Heng, et al. Research on Mechanical Properties, Microstructure and Rheological Properties of Wood-Plastic Composites[J]. *China Plastics Industry*, 2013, 41(2): 74-78.
- [5] GARDNER D J, HAN Y S, WANG L. Wood-Plastic Composite Technology[J]. *Current Forestry Reports*, 2015, 1(3): 139-150.
- [6] GUPTA R, NORAZIAH A, GUPTA A, et al. Overview of Simulation in Wood Plastic Composites Manufacturing[J]. *Indian Journal of Science & Technology*, 2017, 10(7): 1-5.
- [7] 李正印, 王伟宏. 高木材纤维含量聚丙烯基复合材料的制备及其性能 [J]. *林业工程学报*, 2017, 2(2): 9-15.
LI Zhengyin, WANG Weihong. Preparation and Properties of Polypropylene Based Composites with High Wood Fibers Content[J]. *Journal of Forestry Engineering*, 2017, 2(2): 9-15.
- [8] 赵忠玉. 浅谈木塑复合材料挤出加工工艺参数对成型性能的影响 [J]. *橡塑技术与装备*, 2017, 43(2): 50-52.
ZHAO Zhongyu. Effect of Extrusion Process Parameters on the Molding Properties of Wood Plastic Composite Materials[J]. *China Rubber/Plastics Technology and Equipment*, 2017, 43(2): 50-52.
- [9] GWON J G, LEE S Y, CHUN S J, et al. Physical and Mechanical Properties of Wood-Plastic Composites Hybridized with Inorganic Fillers[J]. *Journal of Composite Materials*, 2012, 46(3): 301-309.
- [10] ASHRAFI M, VAZIRI A, NAYEB-HASHEMI H. Effect of Processing Variables and Fiber Reinforcement on the Mechanical Properties of Wood Plastic Composites[J]. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 2011, 30(23): 1939-1945.
- [11] HE C X, HOU R L, XUE J, et al. Performances of PP Wood-Plastic Composites with Different Processing Methods[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2011, 28(15): 145-150.

Injection Moulding Process and Performance of Highly Filled Bamboo Plastic Composite Packaging Box

JIANG Taijun¹, ZOU Simin², ZENG Guangsheng²

(1. Research and Development Center, Dongguan Mingfeng Packaging Co., Ltd., Dongguan Guangdong 523049, China;

2. Key Laboratory of Advanced Materials and Technology for Packaging of Hunan Colleges and Universities, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China)

Abstract: With the bamboo fiber and polyolefin as the major raw materials plus small amount of modified processing agent, highly filled bamboo plastic composite pellets were prepared by co-rotating parallel twin screw granulate line and further molded into packaging boxes by injection. The effects of fiber content, resin, lubricant and filler on processing performance and molding cycle and the effects of resin composition and mould temperature on packaging box buckling deformation were studied. The results showed that melt flow rate of the composite experienced a sharp decrease with the increase in bamboo fiber content, and the descent rate slowed down after the content exceeded 50%. Lubricant promoted the flowability of the composite and the complex lubricant brought about a more stable performance. Talcum could improve the melt flow index of the composite better than calcium carbonate. Buckling deformation of the bamboo composite packaging box declined with the increase of polypropylene share in the resin and fluctuated with mould temperature. The best mould temperature for the least buckling deformation was about 50 °C .

Keywords: bamboo plastic composite; packaging box; injection moulding; buckling deformation