

过氧化二异丙苯对竹纤维增强聚烯烃复合材料机械与流变特性的影响

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2022.01.007

徐成¹ 江太君²
胡灿³

1. 东莞铭丰生物质科技有限公司
技术研发部
广东 东莞 523049
2. 东莞铭丰包装股份有限公司
工程技术研发中心
广东 东莞 523049
3. 湖南工业大学
醴陵陶瓷学院
湖南 株洲 412007

摘要: 采用过氧化二异丙苯(DCP)对聚丙烯及聚乙烯体系进行热降解处理,以提高竹纤维增强聚烯烃复合材料的熔融指数;借助聚丙烯与聚乙烯之间的微交联结构,提升竹纤维/聚烯烃复合材料的力学性能,降低复合材料的模塑收缩率。研究表明:DCP可以很好地促进聚烯烃的降解,聚烯烃的熔融指数与DCP的质量分数呈近线性关系;竹纤维的加入会降低DCP含量变化对竹纤维/聚丙烯复合材料熔融指数的影响;当复合材料中竹纤维质量分数为45%、DCP质量分数为0.3%时复合材料的力学性能最佳。

关键词: 过氧化二异丙苯;聚烯烃;微交联;熔融指数;力学性能;模塑收缩率

中图分类号: TQ327

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2022)01-0048-05

引文格式: 徐成,江太君,胡灿.过氧化二异丙苯对竹纤维增强聚烯烃复合材料机械与流变特性的影响[J].包装学报,2022,14(1):48-52.

0 引言

天然植物纤维是一种可再生、可循环的生物质资源,是大自然通过光合作用固定游离二氧化碳的产物。将农林废弃植物纤维与热塑性塑料进行复合,制备成具有高生物碳含量的复合材料,能够有效减少石油基塑料的使用,降低终端制品的碳足迹,是降低碳排放的有效途径之一^[1-2]。在不同树脂基体的复合材料中,聚丙烯以其优异的流动性与热性能被广泛应用于注塑异型结构制品;然而聚丙烯的熔体强度较差,当加入植物纤维后复合材料的熔体强度会变得更差,直接影响复合材料与制品成型过程的稳定性以及表

面质感^[3-4]。植物纤维在热加工过程中不会熔融,无法主动流动,需要借助树脂基体的拖曳作用产生流动变形,因此随着植物纤维质量分数的增加复合材料的流动性会大大降低,从而限制了材料的加工流畅性与成型制品结构的复杂程度^[5]。

本研究采用过氧化二异丙苯(dicumyl peroxide, DCP)对聚丙烯的流动性进行调控^[6],同时通过添加聚乙烯使其与聚丙烯之间形成微交联的网状结构,使竹纤维增强聚丙烯复合材料的流动性与熔体强度同时增强,改善复合材料制品表面的浮纤现象,提升复合材料成型过程的可控性^[7]。以期对拓展该材料注塑成型制品的适用范围,增强复合材料制品的力学性

收稿日期:2021-09-20

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51973056,52173034);湖南省科技创新计划基金资助项目(2020NK2035)

作者简介:徐成(1986-),女,湖北襄阳人,东莞铭丰生物质科技有限公司,工程师,主要研究方向为高分子材料配方及成型工艺,E-mail:xuchengfamily@163.com

通信作者:江太君(1983-),男,湖北襄阳人,东莞铭丰包装股份有限公司,高级工程师,主要研究方向为高分子材料成型工艺与装备,E-mail:jiangtaijun@126.com

能, 提高成型效率有所帮助。

1 实验

1.1 实验材料与设备

1) 材料

高密度聚乙烯 (high density polyethylene, HDPE), 牌号为 2911, 熔融指数为 $19.76 \text{ g} \cdot (10 \text{ min})^{-1}$, 中国石油抚顺石化公司生产; 聚丙烯 (polypropylene, PP), 牌号为 230, 熔融指数为 $23.58 \text{ g} \cdot (10 \text{ min})^{-1}$, 茂名石化实华股份有限公司生产; 碳酸钙, 1000 目, 未做表面处理, 江西广源化工有限责任公司生产; 复合润滑剂, 牌号为 TPW601, 江苏联合化学试剂公司生产; 聚乙烯马来酸酐共聚物, 牌号为 603, 美国杜邦公司生产; 无味 DCP, 牌号为 UN3106, 阿克苏诺贝尔(宁波)化学品有限公司生产; 竹纤维, 30 目, 江门伟华木粉厂提供, 含水质量分数低于 8%。

复合材料配方中聚乙烯马来酸酐共聚物用量保持恒定, 为竹纤维质量的 1%; 复合润滑剂的用量为竹纤维质量的 2%。

2) 设备

回转式真空干燥机, 常州市中盛干燥设备有限公司生产; 500 L 高速混合机, 张家港高德机械有限公司生产; 同向平行双螺杆挤出造粒机, 苏州吉玛环保科技有限公司生产; 160 T 注塑成型机, 东莞东华机械有限公司生产。其中同向平行双螺杆挤出造粒机螺杆直径为 64 mm, 长径比为 40, 造粒机的造粒模头口径为 5 mm; 采用侧喂料装置在第 5 节筒体处强制加入竹纤维, 侧喂料采用小螺距单螺杆结构。因复合材料中竹纤维质量分数较高, 易吸水, 造粒过程中料条输送采用可调速钢带。

1.2 实验方法

1.2.1 样品的制备

1) 采用回转式真空干燥机将竹纤维烘干至含水率低于 3%。

2) 先将聚丙烯树脂、碳酸钙、相容剂与其它助剂按比例加入高速混合机混合 10 min 后放出, 再转移至平行双螺杆挤出机料斗, 将竹纤维放入侧喂料机料斗。

3) 设置同向平行双螺杆挤出机各区的温度(下料区筒体不加热, 从第 2 节筒体开始加热并记为 1 区, 机头为 10 区)依次为 150, 170, 180, 190, 190, 190,

190, 190, 180, 175 $^{\circ}\text{C}$, 侧喂料不加热。先启动平行双螺杆挤出机, 待塑化后的物料到达真空口位置时启动侧喂料。制好的颗粒经筛分, 去除细粉尘后, 用铝箔袋封装备用。

4) 将制好粒的颗粒通过注塑成型机制备成标准的实验样条。

1.2.2 样品性能测试与表征

1) 熔融指数测定

根据 GB/T 3682—2000《热塑性塑料熔体质量流动速率和熔体体积流动速率的测定》, 采用体积法熔融指数测试仪, 测定材料样品的熔融指数, 测试条件为: 温度 190 $^{\circ}\text{C}$ 、砝码 2.16 kg。

2) 力学性能测试

根据 GB/T 1040.1—2006《塑料 拉伸性能的测定 第 1 部分 总则》和 GB/T 1040.2—2006《塑料 拉伸性能的测定 第 2 部分 模塑和挤塑塑料的试验条件》, 采用万能拉力试验机测定材料样品的拉伸强度。

根据 GB/T 1843—2008《塑料 悬臂梁冲击强度的测定》, 采用冲击实验仪测定材料样品的冲击强度。

3) 模塑收缩率测定

根据 GB/T 17037.4—2003《塑料 热塑性塑料材料注塑试样的制备 第 4 部分 模塑收缩率的测定》, 采用游标卡尺测定材料样品模塑收缩率。测试结果分为平行流体方向与垂直流体方向两种情形。

2 实验结果与分析

2.1 DCP 对材料熔融指数的影响

注塑成型对材料的流动性要求较高, 大量植物纤维的加入会显著降低复合材料的流动性。为了改善复合材料的流动性, 传统的方法是通过添加大量的润滑剂来实现, 但小分子润滑剂会增加基体树脂分子链间的滑移, 降低复合材料拉伸与弯曲强度。

过氧化物 DCP 可以使聚丙烯高分子链发生断裂, 降低聚丙烯的相对分子质量, 提升其流动性, 即提高熔融指数; 而且采用 DCP 热降解处理的聚丙烯的熔融指数与 DCP 的质量分数呈近线性变化关系(见图 1), 这有利于对聚丙烯流动性的控制。

从图 1 中还可以看出, 将质量分数为 20% 的 HDPE 加到 PP 中后, 当高密度聚乙烯/聚丙烯 (PP+20%HDPE) 体系中 DCP 质量分数较低(不超过 0.25%)时, 体系的熔融指数高于纯聚丙烯的; 当 DCP 质量分数超过 0.25% 后, PP/HDPE 体系的熔

融指数低于纯热降解聚丙烯的。这是由于过氧化物 DCP 在高温条件下可以使聚烯烃的分子链发生断裂, 相对分子质量降低, 流动性得到改善。在过氧化物 DCP 质量分数较低的区间内, 复合体系熔融指数的升高说明 DCP 更容易使聚乙烯的分子链发生断裂; 随着 DCP 质量分数的增加, 断裂的聚乙烯与聚丙烯分子链会再次结合, 形成微交联的网状结构, 使体系的综合熔融指数低于纯聚丙烯的^[8]。

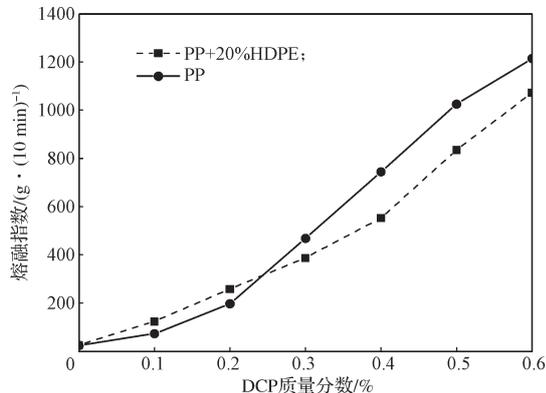


图1 DCP含量变化对高密度聚乙烯/聚丙烯复合材料熔融指数的影响

Fig. 1 Effects of DCP concentration on melt flow index of HDPE/PP composite

过氧化物 DCP 含量变化对不同竹纤维含量的复合材料熔融指数的影响情况如图 2 所示。

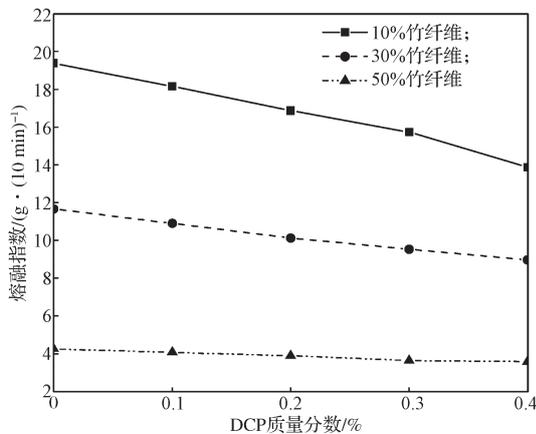


图2 DCP含量变化对不同竹纤维含量的高密度聚乙烯/聚丙烯复合材料熔融指数的影响

Fig. 2 Effects of DCP concentration on melt flow index of bamboo fiber reinforced HDPE/PP composite with different bamboo fiber concentrations

由图 2 可知, 当 PP+20%HDPE 体系中加入竹纤维后, DCP 具有显著地降低复合材料熔融指数的作用; DCP 含量增加对竹纤维含量不同的复合材料熔

融指数降低幅度具有显著性差异; 竹纤维含量越高的, 其熔融指数降低的幅度越小。主要原因是 DCP 的有效作用对象是聚烯烃高分子链, 当竹纤维质量分数升高时, 聚烯烃的质量分数减少, 因热降解产生的熔融指数下降幅度也会减少, 流动性的变化幅度收窄。

2.2 DCP 对材料力学性能的影响

植物纤维的加入会增强聚丙烯的刚性, 提升复合材料的模量, 但是会降低复合材料的韧性, 表现为冲击强度的显著下降^[9]。如 2.1 节所述, 在采用 DCP 调控聚丙烯熔融指数过程中, 分子链会断裂缩短, 力学强度降低。为了提升复合材料的综合力学性能, 可以通过柔性更佳的聚乙烯来增韧。一方面聚乙烯可以提高复合材料的韧性, 另一方面线性结构的聚乙烯在过氧化物 DCP 作用下发生分子链断裂后, 可以与聚丙烯分子链发生微交联, 从而提升复合材料的综合力学性能。

DCP 含量变化对竹纤维质量分数为 45% 的 PP+20%HDPE 复合材料力学性能的影响如图 3 所示。从图 3 中可以看出, 随着 DCP 质量分数的增加, 复合材料的拉伸强度与冲击强度均迅速上升, 达到峰值以后又缓慢下降, 其中拉伸强度峰值拐点对应的 DCP 质量分数要比冲击强度的略低。这说明在 DCP 含量的增加, 会促进聚丙烯与聚乙烯之间发生微交联作用, 微交联可以有效提升复合材料的力学强度; 当 DCP 含量超过某一阈值后, 对聚烯烃高分子链的热降解作用会超过微交联作用, 主要表现出分子链的降低, 力学强度发生衰减。

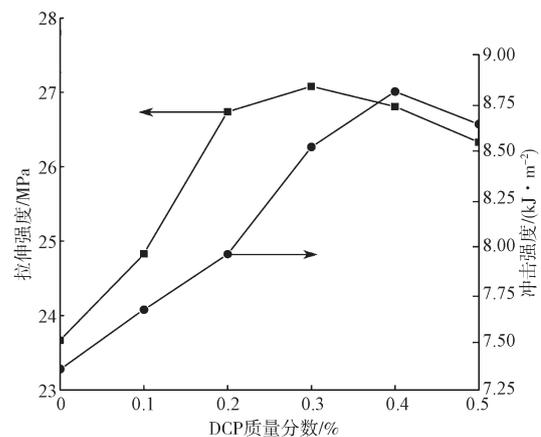


图3 DCP含量变化对竹纤维增强高密度聚乙烯/聚丙烯复合材料力学性能的影响

Fig. 3 Effects of DCP concentration on mechanical properties of bamboo fiber reinforced HDPE/PP composite

2.3 DCP 对模塑收缩率的影响

模塑收缩率决定了复合材料在加工成型过程中制品内部残余应力与翘曲变形的大小, 直接关系到制品尺寸的精度与稳定性。

DCP 含量变化对竹纤维质量分数为 45% 的 PP+20%HDPE 复合材料平行于与垂直于流动方向模塑收缩率的影响如图 4 所示。从图中可以看出, DCP 对竹纤维复合材料的模塑收缩率具有显著影响。DCP 引发的聚丙烯与聚乙烯分子链间的微交联作用, 增加了聚丙烯与聚乙烯分子链间的复杂性, 形成的网状结构使分子链的运动能力降低; 在热成型冷却定型过程中, 分子链的拉伸与回缩运动幅度减少, 分子链不均匀回缩产生的残余应力与物理收缩显著降低。

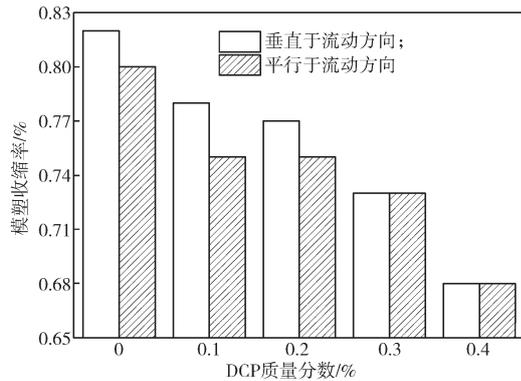


图 4 DCP 含量变化对竹纤维增强高密度聚乙烯 / 聚丙烯复合材料模塑收缩率的影响

Fig. 4 Effects of DCP concentration on moulding shrinkage of bamboo fiber reinforced HDPE/PP composite

3 结论

综上所述, 可得如下结论:

1) 过氧化物 DCP 可以引发聚丙烯与聚乙烯的热降解, 实现熔体流动性的改善。在聚乙烯存在的条件下, DCP 可以引发聚丙烯与聚乙烯之间的微交联反应而提升复合材料物理机械性能。

2) 发生热降解的聚丙烯熔融指数与 DCP 的质量分数呈近线性关系; 竹纤维的加入会降低 DCP 含量变化对竹纤维复合材料熔融指数的影响。

3) 对于竹纤维质量分数为 45% 的竹纤维复合材料, 当 DCP 质量分数为 0.3% 时, 其力学强度达到最佳值。

参考文献:

- [1] JIANG T J, ZENG G S. An Online Extrusion-Compression Molding Method to Produce Wood Plastic Composite Packaging Boxes[J]. *Fibers and Polymers*, 2019, 20(4): 804-810.
- [2] 江太君, 邹思敏, 曾广胜. 高填充竹塑包装盒盒坯注塑成型工艺及性能研究 [J]. *包装学报*, 2018, 10(2): 56-61.
JIANG Taijun, ZOU Simin, ZENG Guangsheng. Injection Moulding Process and Performance of Highly Filled Bamboo Plastic Composite Packaging Box[J]. *Packaging Journal*, 2018, 10(2): 56-61.
- [3] MURAYAMA K, UENO T, KOBORI H, et al. Mechanical Properties of Wood/Plastic Composites Formed Using Wood Flour Produced by Wet Ball-Milling Under Various Milling Times and Drying Methods[J]. *Journal of Wood Science*, 2019, 65(1): 1152-1161.
- [4] SIDDIKUR RAHMAN K, ISLAM M N, RATUL S B, et al. Properties of Flat-Pressed Wood Plastic Composites as a Function of Particle Size and Mixing Ratio[J]. *Journal of Wood Science*, 2018, 64(3): 279-286.
- [5] JIANG T J, ZENG G S, HU C. Fabrication of Highly Filled Wood Plastic Composite Pallets with Extrusion-Compression Molding Technique[J]. *Polymer Composites*, 2020, 41(7): 2724-2731.
- [6] JIANG T J, ZENG G S, HU C, et al. Optimization of Processing Parameters for Particle Filtration Efficiency of Polypropylene Melt-Blown Fabric[J]. *Fibers and Polymers*, 2021, 22(4): 957-963.
- [7] ZHAO J, CHEN M, WANG X, et al. Triple Shape Memory Effects of Cross-Linked Polyethylene/Polypropylene Blends with Cocontinuous Architecture[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5(12): 5550-5556.
- [8] 王益龙, 杨威, 王宁. 反应挤出微交联聚丙烯的熔体和力学性能研究 [J]. *塑料科技*, 2018, 46(4): 58-62.
WANG Yilong, YANG Wei, WANG Ning. Study on Melt and Mechanical Properties of Slightly Cross-Linked PP Prepared by Reactive Extrusion[J]. *Plastics Science and Technology*, 2018, 46(4): 58-62.
- [9] WANG X Q, YU Z M, MCDONALD A G. Effect of

Different Reinforcing Fillers on Properties, Interfacial Compatibility and Weatherability of Wood-Plastic Composites[J]. Journal of Bionic Engineering, 2019,

16(2): 337–353.

(责任编辑: 邓光辉)

Effects of Dicumyl Peroxide on Mechanical and Rheological Properties of Bamboo Fiber Reinforced Polyolefin Composite

XU Cheng¹, JIANG Taijun², HU Can³

(1. Research and Development Department, Dongguan Mingfeng Biomass Technology Co., Ltd., Dongguan Guangdong 523049, China; 2. Engineering Research Center, Dongguan Mingfeng Packaging Co., Ltd., Dongguan Guangdong 523049, China; 3. College of Liling Ceramic, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China)

Abstract: Dicumyl peroxide (DCP) was used to improve the melt flow index of polypropylene and polyethylene composite by thermal degradation in order to enhance the melt flow index of bamboo fiber reinforced polypropylene and polyethylene composite. The micro-crosslinking induced by DCP greatly enhanced the mechanical property and reduced the moulding shrinkage of bamboo fiber reinforced polypropylene and polyethylene composite. The results show that DCP could greatly promote the degradation of polyolefin and the melt flow index of polypropylene and polyethylene composite correlate linearly with DCP concentration. The addition of bamboo fiber could narrow the variation of melt flow index induced by DCP concentration. The composite with bamboo fiber concentration of 45% could obtain the best mechanical property at the optimum DCP concentration of 0.3%.

Keywords: dicumyl peroxide; polyolefin; micro-crosslinking; melt flow index; mechanical property; moulding shrinkage