

文章编号:1673-9981(2010)04-0752-05

注塑级 PP 基植物纤维增强材料开发与应用

胡志华, 刘建中, 付锦锋, 王 林, 叶南颀, 蔡彤旻

(金发科技股份有限公司, 广东 广州 510520)

摘 要:采用自制相容剂制备聚丙烯(PP)基植物纤维增强材料. 结果表明, PP 基植物纤维增强材料的综合力学性能优于国内外同类产品, 流动性优良, 可以在汽车上广泛使用. 与通用 PP, HIPS 等材料相比, 注塑级 PP 基植物纤维增强材料的注塑温度降低约 40℃, 注塑时间比其他通用树脂约缩短 10%, 较大幅度地降低了能耗.

关键词:注塑级聚丙烯; 植物纤维增强; 能耗

中图分类号: Q7327.9 **文献标识码:** A

近 20 年来, 全球植物纤维增强材料的应用迅速发展. 据德国科隆举行的 2009 年木塑复合材料(WPC)大会报道, 目前全球 WPC 产量超过 150 万吨, 其中北美地区产量以 100 万吨高居榜首, 中国 20 万吨, 日本 10 万吨和德国 7 万吨. 《2010~2012 年中国塑料行业市场分析及投资咨询报告》指出, 中国的 WPC 产品比欧洲地区的适用范围更为广泛, 市场更广阔, 中国 WPC 市场年增长率为 30%. 但是中国的 WPC 主要应用于挤出型材和托盘等粗放型产品, 根据 Principia 的统计和预测, 注塑级植物纤维增强材料制品的销售在整个植物纤维增强材料产品中(不包含压制成型产品)仅占 3%. 但在近两年内, 将以每年 70% 的速度发展^[1-2].

与之同时, 绿色环保成为 21 世纪产业发展的大趋势和主旋律, 这主要由于以石油、天然气和煤炭为基础的现代工业, 对化石能源的需求和消耗的日趋严重. 国务院总理温家宝提出要加快发展低碳经济和绿色经济, 努力占领国际产业竞争的制高点. 最近, 国务院常务会议提出, 要大力发展绿色经济, 并对如何发展绿色经济做了具体部署, 包括培育以低碳排放为特征的新的经济增长点, 加快建设以低碳排放为特征的工业、建筑、交通体系等. 《国家中长期科学和技术发展规划(2006~2020 年)》明确将流程

工业绿色化作为优先主题的重要内容, 《国家“十一五”科学技术发展规划》将“绿色制造关键技术与装备”作为国家科技支撑计划重大项目. 植物纤维增强材料采用部分可再生的天然植物纤维替代石油基高分子材料, 是围绕当今世界“节约石油资源、开发绿色材料、发展低碳经济和绿色经济”主题的新型绿色材料.

1 实验部分

1.1 主要原材料和试剂

PP(通用级); 木粉(0.150 mm); 相容剂(自制).

1.2 主要仪器及设备

TSE-75A 型同向双螺杆挤出机, 南京瑞亚公司; CJ80M3V 型注塑机, 震德注塑机厂; 电子万能试验机 H10K-S, Housfield 公司; 电子显示冲击试验机 T92, Tinius Olsen 公司; 热重分析仪(TGA): 德国 NETZSCH 公司; FT-F1 型雾化测试仪: 山东济南兰光机电技术有限公司.

1.3 试样制备及测试

将木粉在 105℃ 下烘干 2 h, 然后将所有原材料

收稿日期: 2010-10-20

作者简介: 胡志华(1978—), 男, 湖北石首人, 硕士.

在高速混合机中进行混合,采用双螺杆在170℃下进行挤出造粒。所得的胶料在注塑机上注塑成各种标准的测试样条,冷却调节24 h后测试。力学性能根据ASTM标准测试。

1.4 其他测试方法及条件

1.4.1 雾化测试法

根据美国通用汽车公司雾化测试标准GMW3225,方法A,将原材料粒料分别放入特制的烧杯中,并盖上已测定光泽度的特制的雾化实验专用玻璃片,然后置于加热温度为100℃,冷却温度为21℃的雾化箱中3 h,取下玻璃片,将其放置于标准实验室中,1 h后测定光泽度,雾化指数由下式计算:

$$\text{雾化指数} = R_i / R_o \times 100 \quad (1)$$

式(1)中 R_o 为成雾前玻璃片60°的光泽度值, R_i 为成雾后玻璃片60°的光泽度值。

1.4.2 TGA测试条件

在氮气保护条件下从40℃升温至700℃,升温速率为20℃/min。

2 国内外同类产品性能对比

注塑级PP基植物纤维增强材料虽然具有优良的刚性和尺寸稳定性,但是在国内外应用的发展速度仍然十分缓慢,主要原因是缺口冲击强度和无缺口冲击强度无法满足部分制品的要求。与传统的通用塑料注塑件相比,其抗跌落能力及支撑柱受力能力较差,即使在设计过程中增加制品的壁厚来弥补其不足,但某些部位仍然无法满足力学要求,同时也增加单位制件的重量。

表1 各种注塑级植物纤维增强材料的性能对比^[3]

| 测试方法 | 拉伸强度 /MPa | 伸长率 /% | 弯曲强度 /MPa | 弯曲模量 /MPa | 缺口冲击强度 /(J·m ⁻¹) | 无缺口冲击强度 /(J·m ⁻¹) | 密度 /(g·cm ⁻³) | 熔融指数 /(g·10 min ⁻¹) | 热变形温度 /℃ |
|------------------|--------------|-----------|--------------|--------------|---------------------------------|----------------------------------|------------------------------|------------------------------------|------------------|
| ASTM | D638 | D638 | D790 | D790 | D256 | D256 | D792 | D1238 (190℃/2.16kg) | D648 (1.8MPa) |
| NWP4040-62 | 26.6 | 6.2 | 54.4 | 3800 | 27 | 93.9 | 1.02 | 0.5 | 96 |
| UNIFill-60 40-PP | 21.2 | 2.3 | 43 | 2730 | 32 | 200 | 1.05 | 0.5 | 69.4 |
| 材料(KINGFA) | 29 | 12 | 38 | 2200 | 50 | 305 | 1.05 | 3.5 | 130 |

从表1可见,当植物纤维填充量均为40%时,与国外同类产品相比,本工作所开发的植物纤维增强材料(KINGFA)在综合力学性能和热学性能上均具有明显优势,缺口冲击强度比国外同类材料高出60%~80%;UNIFill-60 40-PP产品的无缺口冲击强度仅为200 J/m,本工作开发的材料高达305 J/m,比国外同类材料高出50%;本工作所开发的植物纤维增强材料的流动性要比同类国外同类产品提高6倍以上,这有利于缩短注塑时间、改善产品外观和提高材料的力学性能。

3 植物纤维增强材料的优势

金发科技股份有限公司自主开发研制的注塑级PP基植物纤维增强材料除了在力学和流动性方面相比同类材料具有明显优势外,在相容性、耐热氧老

化、挥发气味及能耗等方面均具有其他产品不可比拟的优势。

3.1 基材和纤维的界面结合

图1为加入市售普通相容剂的PP基植物纤维增强材料的扫描电镜照片,图2为加入自制相容剂的PP基植物纤维增强材料的扫描电镜照片。从图可以看出,加入市售普通相容剂后,纤维与PP基体的相容性有所改善,但是纤维与PP基体的界面仍然清晰(图1)。加入自制相容剂后,植物纤维增强材料中的纤维和PP基体界面变得模糊,PP树脂完全包覆了植物纤维,表明纤维与基体之间的相容性良好。

3.2 热氧老化性能

注塑级PP基植物纤维增强材料主要应用于家电市场,材料在使用过程中的局部温度可能达到70~80℃,因此对注塑级PP基植物纤维增强材料进行了

80 ℃,1000 h 的老化试验,研究老化条件对力学性能的影响.结果表明,老化前后材料的力学性能无明显

变化,保持良好,具备了在 80 ℃条件下长期使用的可能性,能满足家电市场的要求.老化结果见图 3.

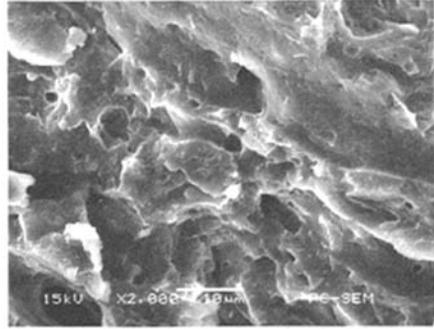
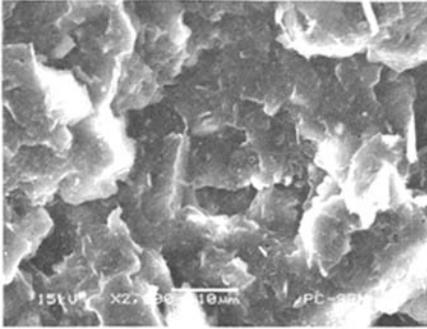


图 1 加入市售普通相容剂的 PP 基植物纤维增强材料断面的扫描电镜照片

图 2 加入自制相容剂的 PP 基植物纤维增强材料断面的扫描电镜照片

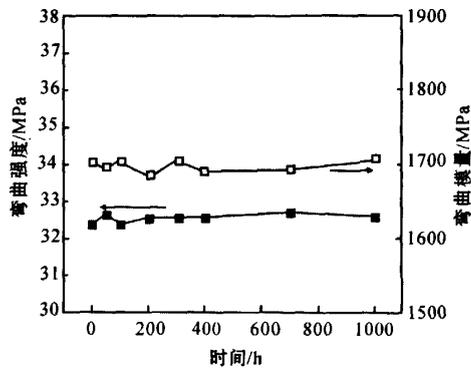
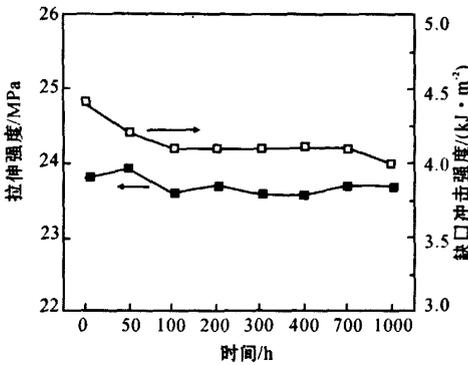


图 3 80 ℃条件下热氧老化化学性能变化趋势(植物纤维质量分数 30%)

由于注塑级 PP 基植物纤维增强材料的热变形温度高达 135 ℃,因此测试其在高温长时间使用情况下的热氧老化性能.从图 4 可以看到,在 120 ℃、相对湿度 90% 的条件下,选择适当的抗氧化体系,老

化后力学性能保持良好,均在 80% 以上,因此说明注塑级植物纤维增强材料的耐热氧老化性能优异,可以在高温下较长时间使用,进一步扩展了材料的使用范围.

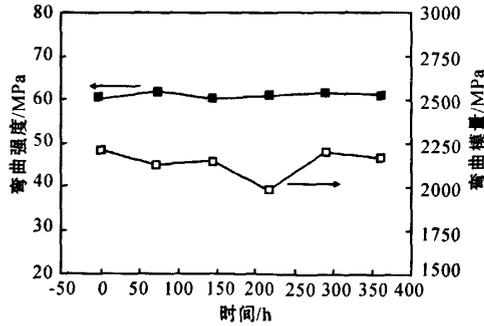
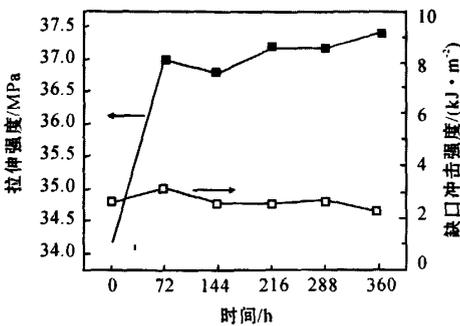


图 4 120 ℃下热氧老化化学性能变化趋势(植物纤维质量分数 40%,抗氧化剂质量分数 0.5%)

3.3 低挥发气味性

本工作采用了 TGA 和汽车材料上所采用的雾化测试法测试在注塑过程中或受热时挥发份,研究在使用过程中和注塑过程中出现表面析出等问题. 这些表面问题主要是由于植物纤维的耐热性较差所造成. 以马尾松木材纤维为例,低分子有机物和水分在 100 ℃ 开始分解,半纤维素和纤维素在 200~70 ℃ 开始剧烈分解,木质素在 310 ℃ 开始缓慢分解^[4]. 而这些热解的产物将对制件外观和挥发份产生重要影响. 从图 5 中可看出植物纤维添加量为质量分数 10%~40% 时,PP 基植物纤维增强材料在 220 ℃ 左右出现 0.1% 的热失重损失,结果明显要低于普通植物纤维的低分子含量. 结合扫描电镜照片的观察表明,在相容剂 A 和 MPP 的共同作用下,PP 已经完全包覆了植物纤维,使得植物纤维的低分子产物较难挥发,从而大大降低了植物纤维增强材料的挥发份.

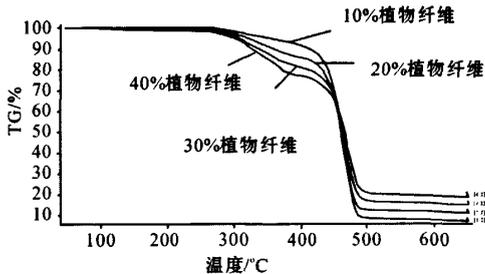


图 5 10%~40% 不同植物纤维含量的注塑级 PP 基增强材料的 TGA 曲线

表 2 雾化测试数据

| 雾化指数 | 10% | 20% | 30% | 40% |
|------|------|------|------|------|
| | 植物纤维 | 植物纤维 | 植物纤维 | 植物纤维 |
| 1 | 73.1 | 69.7 | 60.3 | 59.8 |
| 2 | 74.9 | 65.2 | 61.7 | 55.6 |
| 3 | 77.4 | 67.6 | 59.4 | 56.1 |
| 平均值 | 75.1 | 67.5 | 60.4 | 57.2 |

从表 2 还可以看出,虽然随着植物纤维含量的增加,其雾化指数越来越小,但是均能够满足一般使用要求. 这也证明在高温使用过程中,有机挥发份较少,同时也避免了采用普通润滑体系造成有机挥发

份大、非植物纤维自身气味明显的弱点.

3.4 低能耗高效率

以注塑电视机后壳为例,注塑级植物纤维增强材料的注塑温度在 180~200 ℃,而 HIPS 的注塑温度在 230~245 ℃,仅注塑温度就降低 40 ℃ 以上;在同一台注塑机,以 32 吋液晶电视机后壳为例,以 HIPS 作为基材,注塑周期为 48~50 s,而采用注塑级植物纤维增强材料注塑周期为 42~44 s,注塑时间缩短了近 10%. 由此可见,采用注塑级植物纤维增强材料不仅仅减少石油基树脂的使用,同时注塑过程中的能耗比通用树脂低.

4 注塑级 PP 基植物纤维增强材料在汽车上的应用

较多文献报道了注塑级 PP 基植物纤维增强材料在汽车、栏杆帽和花盆等制品上的应用^[1,5],但是由于其力学性能、外观和气味方面劣于 PP、HIPS 等通用塑料,因此限制了其应用范围. 金发科技股份有限公司自主开发的注塑级 PP 基植物纤维增强材料完全克服该类材料的弱点,采用了自制的相容剂之后,注塑级 PP 基植物纤维增强材料的力学性能近似或高于通用级 PP,气味比目前市场上的注塑级 PP 基植物纤维增强材料要小,同时耐热性大大提高,热变形温度达到 130 ℃ 以上. 目前,金发注塑级植物纤维增强材料注塑而成的汽车门已经通过力学试验、耐热测试、耐老化试验、气味测试及装配测试等一系列通用塑料所必需具备的测试,结果表明该材料完全可以代替普通的 PP 树脂和 PP 玻璃纤维增强材料,适用于汽车工业.

5 结论

(1) 通过与国外不同牌号的植物纤维增强材料对比,金发科技采用自制相容剂制备的 PP 基植物纤维增强材料在力学方面特别是缺口和无缺口冲击强度方面比同类产品高出约 50%;流动性是同类产品的 6 倍以上.

(2) 扫描电镜的观察结果表明,采用自制相容剂制备的 PP 基植物纤维增强材料中植物纤维与基体树脂呈现完全相容体系;从 TGA 和雾化测试上可以进一步证明采用新配方生产的植物纤维增强材料

PP树脂已经完全包覆植物纤维。

(3)采用自制相容剂制备的PP基植物纤维增强材料经过80℃,1000h热氧老化试验后,其力学性能保持率均在80%以上,在经过120℃,360h热氧老化试验后,力学性能保持率仍在80%以上。

(4)与通用树脂PP和HIPS相比,采用自制相容剂制备的PP基植物纤维增强材料的注塑温度降低40℃以上,成型周期缩短约10%,在减少使用石油基高分子材料的同时又进一步节省能耗。

(5)采用自制相容剂制备的PP基植物纤维增强材料在汽车的应用上得到认可,已通过了相关测试。

参考文献:

- [1] SCHUT J H. 现代塑料编辑社,译.注射、压制成型用木质复合材料[J].现代塑料,2004(8):48-52.
- [2] 王超.聚丙烯PP/木粉复合材料注射成型的研究[D].北京:北京化工大学,2009.
- [3] I DES, 2010, <http://www.ides.com/PWeb/obds.aspx?E=33195>.
- [4] 余玮,吴新华.八种原料及其主成分热解的研究——木材热解机理初探[J].林产化学与工业,1989(3):13-22.
- [5] 黄锐,何阳,钱玉英,等.塑木复合材料发展历史和现状[C]//中国塑协改性塑料专委会七届理事会会议论文集.沈阳:中国塑协改性塑料专委会七届理事会,2010.

Development and application of injection moulded nature fiber reinforced polypropylene composites

HU Zhi-hua, LIU Jian-zhong, FU Jin-feng, WANG Lin, YE Nan-biao, CAI Tong-min
(Kingfa Sci. & Tech. Co. Ltd., Guangzhou 510520, China)

Abstract: Injection moulded nature fiber reinforced polypropylene(PP)composites (IMNFRPC) were prepared by a home-made compatibilizer. The results showed that compared with similar products at home and abroad, IMNFRPC had excellent mechanical properties, and can be widely used in automobile. The injection moulding temperature of IMNFRPC is about 40℃ lower than that of PP or HIPS, and injection cycle is about 10% shorter than that of the general resins, so that it can greatly reduce energy consumption for the production.

Key words: injection moulded polypropylene; nature fiber reinforcement; energy consumption