复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第27卷 第3期 6月 2010年
Vol. 27 No. 3 June 2010

文章编号：1000-3851(2010)03-0099-06

麦秸纤维增强聚丙烯复合材料的熔融流变性

潘明珠*[1]，张述银[2]，周定国[1]

（1. 南京林业大学 木材工业学院，南京 210037；2. FPInnovations-Forintek Division，Vancouver，BC，V6T 1W5，Canada）

摘 要： 采用挤塑模压的方法制备麦秸纤维增强聚丙烯复合材料，研究了麦秸纤维添加量、尺寸及马来酸酐接枝聚丙烯(MAPP)添加量、温度对麦秸纤维增强聚丙烯复合材料熔融流变性的影响。麦秸纤维添加量从10 wt%增加至30 wt%时，复合材料的熔融黏度增加。马来酸酐接枝聚丙烯的加入提高了体系的流动性，熔融黏度降低。麦秸纤维以长纤维和纤维束作为增强材料时，复合材料的熔融黏度降低，以细小纤维作为增强材料时，复合材料的熔融黏度增加。温度由170℃升高至190℃，剪切速率由0.01 s^{-1}增加至0.1 s^{-1}时，麦秸纤维增强聚丙烯复合材料的黏度降低。

关键词： 聚丙烯；麦秸纤维；热流变性；纤维尺寸；纤维添加量

中图分类号： TB332；TS653 **文献标志码：** A

Melt rheology of wheat straw fiber reinforced polypropylene composites

PAN Mingzhu*[1]，ZHANG Shuyin[2]，ZHOU Dingguo[1]

（1. College of Wood Science and Technology，Nanjing Forestry University，Nanjing 210037，China；
2. FPInnovations-Forintek Division，2665 East Mall，Vancouver，BC，V6T 1W5，Canada）

Abstract： Wheat straw fiber-polypropylene (PP) composites were prepared by means of the extrusion and moulded pressing process. The effects of the wheat straw fiber content，fiber size，MAPP concentration，and temperature on the melt rheological properties of PP composites were investigated. Adding wheat straw fiber to polymer matrix can increase the melt viscosity of the PP composites. The introduction of MAPP to the system increases the flow behavior of polymer and decreases the melt viscosity. The longer the wheat straw fibers，the lower the melt viscosity，and the finer the wheat straw fibers，the higher the melt viscosity. The melt viscosity of the PP composites decreases with increasing temperature from 170℃ to 190℃，and increasing shear rate from 0.01 to 0.1 s^{-1}.

Keywords： poly(propylene) (PP)；wheat straw fiber；rheological properties；fibers size；fiber content

植物纤维增强热塑性塑料复合材料由于其良好的力学性能和环境友善性，在近几十年内获得了较好的发展[1-5]。尽管植物纤维的加入可以降低复合材料的生产成本、改善其力学性能，但却限制了基体物质在挤塑、注塑等工艺过程中的流动性，与无机纤维相似[6-8]，植物纤维的加入会增加复合材料的熔融黏度[9-10]。George等研究了短菠萝纤维增强低密度聚乙烯复合材料的热流变性[11]，Nair等研究了短剑麻纤维增强聚苯乙烯复合材料的热流变性[12]，Kumar等研究了短剑麻纤维增强苯乙烯-聚丁橡胶的热流变性[13]，Marcovich等研究了木粉增强聚丙烯复合材料的热流变性，研究表明随着木粉含量的增加，系统的假塑性增加，反之，则降低[14]。本文作者曾对麦秸纤维增强聚丙烯复合材料的力学性能、热性能开展过系统的研究[15-17]，在本文中，将主要探讨麦秸纤维的添加量、尺寸和相容剂的添加量、温度对麦秸纤维增强聚丙烯复合材料热流变性能的影响。

1 材料和方法

1.1 试验材料

麦秸纤维由Forintek中密度纤维板试验工厂提供，热磨条件为蒸汽压力0.8 MPa、磨盘的转速为2500 r/min、磨盘间隙为0.1 mm、含水率为5.0%～

收稿日期： 2009-06-22；**收修改稿日期：** 2009-12-18
基金项目： 加拿大自然科学和技术研究委员会基金项目(Natural Science and Engineering Research Council of Canada)
通讯作者： 潘明珠，博士，助理研究员，主要研究方向：木质与非木质复合材料 E-mail：panmingzhu@yahoo.cn

7.5%。经纤维质量分析仪(型号为 LDA02)测量，麦秸纤维的长度范围为 0.04～6.29 mm，平均长度为 0.3 mm。不同尺寸的麦秸纤维采用“Tyler”筛分系统产生，筛分目数分别为 9、28 和 35 目。

基体物质采用均聚聚丙烯(Polypropylene，PP)，由 Basell polyolefins 提供，产品型号为“Profax” PDC，密度为 0.90 g/cm^3，熔融指数(MFI)为 12.0 g/10 min(230℃/2.16 kg)。马来酸酐接枝聚丙烯(Maleic anhydride polypropylene，MAPP)由 Crompton 公司提供，型号为 Polybond 3000，马来酸酐的接枝浓度为 1.2%(质量比)，密度 0.91 g/cm^3(23℃)，MFI 为 400 g/10 min(190℃/2.16 kg)。

1.2　麦秸纤维/PP 的复合

麦秸纤维在 105℃下干燥至含水率为 2.0%左右，然后将麦秸纤维与 PP、MAPP 在密炼机(Thermo Haake Rheomix)上进行共混，制成麦秸纤维/PP 复合材料。共混时工艺参数分别为：温度 170℃、转数 55 r/min，共混时间 7 min。共混时，先加入 PP，后加入 MAPP 和纤维。各组分比例具体见表 1。当混合完成后，将制成的材料取出，冷却至室温。再在可以冷却的热压机上利用模具制成测试所需的试样，热压温度为 180℃，时间 4 min。

表 1　麦秸纤维/PP 复合材料各组分质量分数

Table 1　Mass fraction of the wheat straw fiber/PP composites

Sample code	Mass fraction/%		
	PP	Wheat straw fiber*	MAPP
PP	100	—	—
PPF10M2	88	10	2
PPF20M2	78	20	2
PPF30M2	68	30	2
PPF20	80	20	—
PPF20M1	79	20	1
PPF20M5	75	20	5
PPF20M10	70	20	10
<9 mesh	78	20	2
9～28 mesh	78	20	2
28～35 mesh	78	20	2
>35 mesh	78	20	2

Note: Wheat straw fiber was used without through screen system when focused on effects of fiber content and MAPP concentration on melt rheological properties of the PP composites

1.3　热流变性能测试

麦秸纤维/PP 复合材料的热流变特性在 ARES-LS 流变仪(Rheometric Scientific Inc.，美国)上进行。采用平板模式进行测试，板的直径为 25 mm，测试时两平行板间的间距为 1.3 mm。先利用逐步扫描法测试试样在 0.01、1 Hz 时的稳态黏弹性区域，然后利用稳态扫描模式测试试样在 170℃、180℃及 190℃时较低剪切频率范围内(0.01～0.1 s^{-1})黏度的变化。

1.4　表面形貌扫描

麦秸纤维/PP 复合材料的界面形貌采用 JEOL JSM-840A 电子扫描镜(日本)进行扫描。复合材料先在液氮中进行冷断，扫描前，在复合材料的断裂面上涂有钯和金。测试电压为 15 kV。

2　结果与分析

2.1　麦秸纤维添加量的影响

图 1 为温度 170℃、剪切速率 0.01～0.1 s^{-1} 时，麦秸纤维添加量对麦秸纤维/PP 复合材料黏度的影响。复合材料的熔融黏度(η)可按下式计算：

$$\eta = \sigma/\dot{\gamma} \tag{1}$$

其中：σ 为剪切应力；$\dot{\gamma}$ 为剪切速率。实验发现，许多高分子浓溶液和熔体，在通常加工过程的剪切速率范围内，在一个小区间中，剪切应力与剪切速率满足如下经验公式：

$$\sigma = K\dot{\gamma}^n \tag{2}$$

或

$$\eta = \sigma/\dot{\gamma} = K\dot{\gamma}^n/\dot{\gamma} = K\dot{\gamma}^{n-1} \tag{3}$$

式中：n 为材料的流动指数或非牛顿指数；K 是与温度有关的参数。对 Newton 流体，$n=1$，$K=\eta$；对假塑性流体，$n<1$。n 偏离 1 的程度越大，表明材料的假塑性(非牛顿性)越强；n 与 1 之差，反映了材料非线性性质的强弱[18]。

从图 1 中明显看出，流体的剪切速率-黏度曲线呈现典型的假塑性[18-19]，随着麦秸纤维含量的增加，麦秸纤维/PP 复合材料的黏度迅速增加。在低频时，当纤维的含量越高时，这种现象更为明显。纤维添加到 PP 基体中可以产生两个作用：(1)麦秸含量的增加阻碍了 PP 分子链的运动；(2)沿着管壁的熔融界面上，由于纤维的定向性，提高了基体沿管壁纵向的滑移能力，降低了黏度[12]。这两种作用对复合材料的熔融黏度交互影响，在不同的条件下，某种影响将起主导作用。在 170℃、0.01 s^{-1}

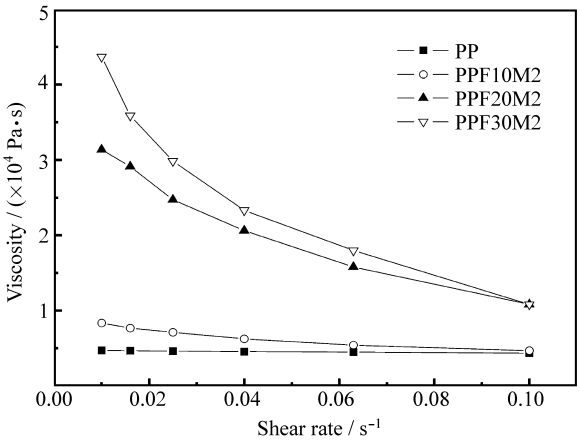


图 1　170℃时麦秸纤维添加量对复合材料熔融黏度的影响

Fig. 1　Variation of melt viscosity (η) with shear rate (γ) and fiber content at 170℃

时，当麦秸纤维含量从 10%增加至 30%，复合材料的黏度从 8.3×10^3 Pa•s 增加至4.4×10^4 Pa•s。这表明随着麦秸纤维含量的增加，纤维与基体的物理相互作用增加，纤维与基体相互缠绕作用增加，PP 的流动能力受到限制，故其黏度逐渐增加。黏度的增加不利于纤维在基体中的均匀扩散。

2.2　MAPP 添加量的影响

图 2 为麦秸纤维添加量为 20%，温度为 170℃时，MAPP 添加量对麦秸纤维/PP 复合材料黏度的影响。由于 MAPP 本身具有较高的熔融指数，其流动性很强，当添加至纤维与基体中后，整个体系的流动性能加强。在 170℃、0.01 s^{-1} 时，随着 MAPP 添加量从 2%增加至 10%时，PP 的流动能力逐步提高，复合材料的熔融黏度从 3.14×10^4 Pa•s 降低至 2.19×10^4 Pa•s。复合材料中未添加 MAPP 时，其熔融黏度为 3.05×10^4 Pa•s，低于添加了 2% MAPP 的复合材料的熔融黏度，这可能是由于麦秸纤维与 PP 未能形成较好的化学粘结，麦秸纤维对基体流动的限制作用较小，进而证明了麦秸纤维与基体之间未能形成良好的界面结合[16]。但是当 MAPP 的添加量达到 5%时，与未添加 MAPP 相比，其拉伸强度由22.06 MPa增加至33.11 MPa、拉伸模量由1331.64 MPa增加至1559.79 MPa，弯曲模量由 1767.79 MPa 增加至 1907.90 MPa[16]，尽管增加了纤维与 PP 的化学粘结作用，但是 MAPP 高的熔融指数也加快了基体 PP 的流动，故其熔融黏度仍低于未添加 MAPP 的复合材料的熔融黏度，为 2.9×10^4 Pa•s。

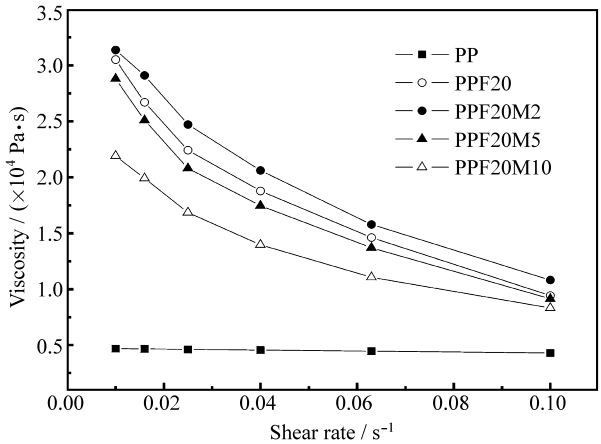


图 2　170℃时 MAPP 添加量对复合材料熔融黏度的影响

Fig. 2　Variation of melt viscosity (η) with shear rate (γ) at 170℃ and MAPP concentration

2.3　麦秸纤维尺寸的影响

图 3 为麦秸纤维添加量为 20%、MAPP 添加量为 2%时，麦秸纤维尺寸对麦秸纤维/PP 复合材料黏度的影响。在 170℃、0.01 s^{-1} 时，当以大于 35 目的麦秸纤维为增强相时，复合材料的黏度为 3.1×10^4 Pa•s，高于其他目数的纤维(频率在0.025～0.072 Hz 段除外，在此频率段复合材料的熔融黏度低于以 28～35 目的麦秸纤维为增加相的复合材料的熔融黏度)。这是由于大于 35 目的麦秸纤维主要由短纤维和粉末组成，尺寸较小。纤维尺寸越小，纤维与基体的协同运动能力越弱，导致黏度的升高[20]；随着纤维尺寸的增大，其纤维的定向作用逐渐成为影响复合材料黏度的主要因素，故随着纤维尺寸的变大，复合材料的熔融黏度逐渐降低。当以小于 9 目的麦秸纤维为增强相时，由于这一尺寸

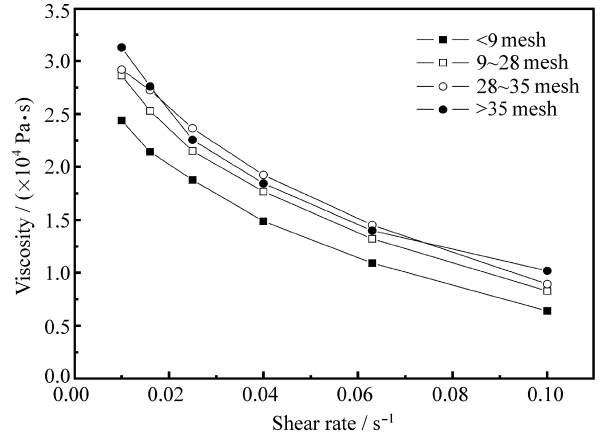
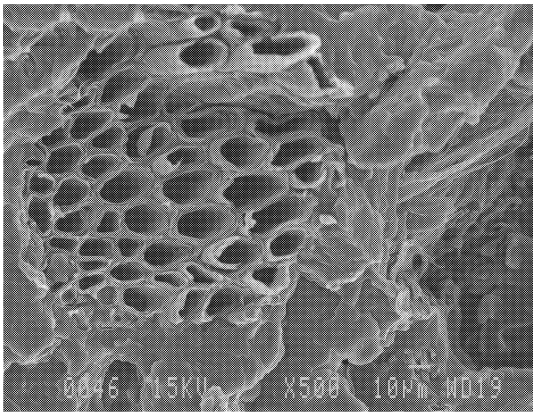
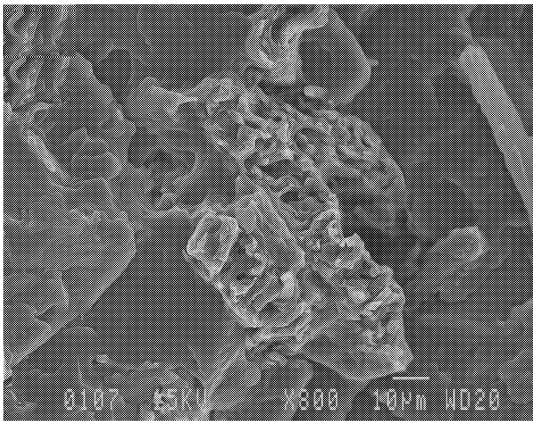


图 3　170℃时麦秸纤维尺寸对复合材料熔融黏度的影响

Fig. 3　Variation of melt viscosity (η) with shear rate (γ) and fiber size at 170℃



(a) Fiber less than 9 mesh



(b) Fiber more than 35 mesh

图 4　麦秸纤维小于 9 目下复合材料的形貌图

Fig. 4　SEM images of the PP composites with the wheat straw fiber of less than 9 mesh

的麦秸纤维多以纤维束的形式存在于体系内，如图 4 所示，其定向作用增强，基体沿着纤维纵向的滑移能力增强，体系的黏度降低，为2.4×10^4 Pa•s。

2.4　温度的影响

麦秸纤维/PP 复合材料在共混和成型过程中，温度会随之发生变化，故研究温度对黏度的影响有利于制定较好的生产工艺。图 5 为 10%、20%、30%的纤维含量时麦秸纤维/PP 复合材料在 170℃、180℃、190℃时的黏度变化。很明显，随着温度的升高，纯 PP 材料及复合材料的黏度均明显下降。温度越高，分子热运动加速，麦秸纤维与基体相互缠绕的几率降低，复合材料的黏度随之下降[11]。麦秸纤维的添加量越低，麦秸纤维/PP 复合材料的流变性质越接近于纯 PP 材料，呈规律性变化；随着麦秸纤维含量的增加，麦秸纤维/PP 复合材料黏度变化规律不明显。

熔体黏度与温度(T)的关系可以用 Arrhenius 等式来表达：

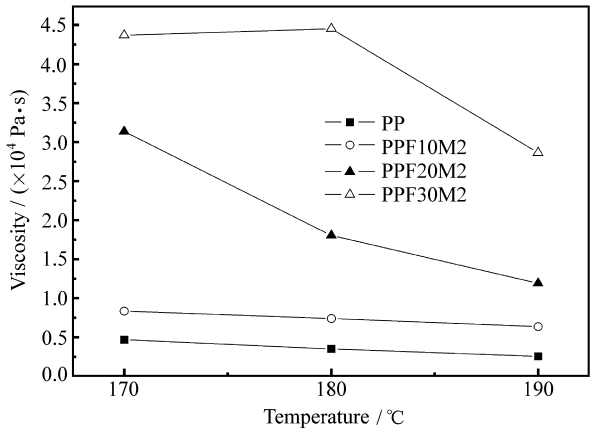


图 5　温度对麦秸纤维/PP 复合材料熔融黏度的影响

Fig. 5　Variation of melt viscosity (η) with temperature (T)

$$\eta = A\exp(\Delta E/RT) \tag{4}$$

式中：A 为聚合物的特征常数；R 为普适气体常数 8.314 J(mol・K^{-1})；ΔE 为活化能，与温度有关，ΔE 越高，材料对热的敏感性越高[1, 11]。图 6 为 0.01 s^{-1}时麦秸纤维/PP 复合材料的 Arrhenius 曲线，横轴为绝对温度的倒数，纵轴为熔融黏度的对数。从 Arrhenius 曲线的斜率可以计算出复合材料的活化能，数值见表 2。与纯 PP 材料相比，复合材料对热的敏感性降低，这是由于复合体系内仅 PP 组分会产生自由容积变化。但是，麦秸纤维的添加量为 20%时，复合材料的活化能却高于纯 PP 材料，这可能是由于两者形成的界面结合强度较高所致[16]。当剪切速率由 0.01 s^{-1}升高至 0.1 s^{-1}，复合材料对热的敏感性增加。通过对麦秸纤维/PP 复合材料在不同温度、不同频率下的热流变特性研究可以优化共混过程中的工艺参数，调整温度、转数

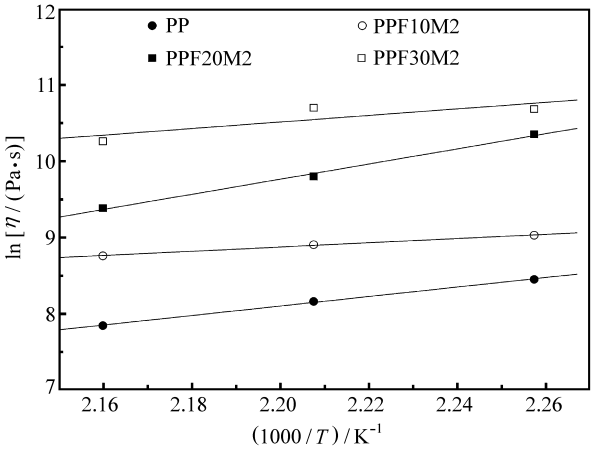


图 6　$\ln\eta - 1000/T$ 曲线

Fig. 6　Plot of $\ln\eta$ versus $1000/T$

表 2　麦秸纤维/PP 复合材料的活化能

Table 2　Activation energy of PP composites

Sample	Activation energy/ (kJ·mol^{-1})	
	0.01 s^{-1}	0.1 s^{-1}
PP	12.37	11.12
PPF10M2	5.50	14.86
PPF20M2	19.73	48.51
PPF30M2	8.54	34.50

和压力，从而使体系的流动状态保持在一个较为稳定的范围，有利于提高产品的性能，降低对设备的损耗。

3　结　论

（1）麦秸纤维的加入增加了麦秸纤维/PP 复合材料的黏度，随着麦秸纤维含量从 10%增加至 30%，PP 在流动过程中分子链的形变进一步被限制，在 170℃、0.01 s^{-1}时，复合材料的黏度从 8.3×10^3 Pa•s 增加至 4.4×10^4 Pa•s。

（2）当 MAPP 添加至麦秸纤维与基体中后，由于本身具有较高的熔融指数，其流动性能很强，整个体系的流动性能加强，麦秸纤维/PP 复合材料的黏度为 2.2×10^4～3.1×10^4 Pa•s。

（3）以大于 28 目的麦秸纤维作为增加相，复合材料的黏度较大，达到 2.9×10^4 Pa•s 以上。

（4）随着温度由 170℃升高至 190℃，剪切速率由 0.01 s^{-1}增加至 0.1 s^{-1}，麦秸纤维/PP 复合材料的黏度降低。

致谢：感谢 FPInnovations-Forintek Division 的 Deng James 研究员和 Antoine Henry 技术员提供麦秸纤维；感谢 Laval 大学化工系 Mosto Bousmina 教授和助理研究员 Marlaine Rousseau 提供的技术帮助。

参考文献：

[1] Mohanty A K, Misra M, Drzal L T. Natural fibers, biopolymers and their biocomposites[M]. New York: CRC Press, 2005: 1-36.

[2] Nuñez A J, Sturm P C, Kenney J M, Aranguren M I, Marcovich N E, Reboredo M M. Mechanical characterization of polypropylene - wood flour composites [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2003, 88: 1420-1428.

[3] Panthapulakkal S, Sain M. Injection molded wheat straw and corn stem filled polypropylene composites [J]. Journal of Polymers and the Environment, 2006, 14: 265-272.

[4] 王　瑞，王春红. 亚麻落麻纤维增强可降解复合材料的拉伸强度预测[J]. 复合材料学报，2009，26(1)：43-47.
Wang Rui, Wang Chunhong. Prediction of tensile strength of flax noil fibers reinforced biodegradable composite [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2009, 26(1): 43-47.

[5] 谭祥军，杨庆生. 纤维束分布对复合材料有效性能的影响[J]. 复合材料学报，2009，26(3)：188-194.
Tan Xiangjun, Yang Qingsheng. Influence of microstructure on effective properties of fiber bundle reinforced composites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2009, 26(3): 188-194.

[6] Fujiyama M, Kawasaki J. Rheological properties of polypropylene/high density polythene blend melts Ⅱ: Dynamic visco - elastic properties [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1991, 42: 481-488.

[7] Crown J, Folkes M J, Bright P F. Rheology of short glass fiber-reinforced thermoplastics and its application to injection moulding Ⅰ: Fiber motion and viscosity measurement [J]. Polymer Engineering and Science, 1980, 20: 925-933.

[8] Czarnecki L, White J L. Shear flow rheological properties, fiber damage and mastication characteristics of aramid, glass and cellulose-fiber-reinforced polystyrene melts [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1980, 25: 1217-1244.

[9] Geethamma V G, Ramamurthy K, Jenardhanan R, Thomas S. Melt flow behavior of short coir-fiber-reinforced natural rubber composites [J]. International Journal of Polymeric Materials, 1996, 32: 147-161.

[10] Murthy V M, Gupta B R, De S K. Rheological behavior of natural rubber filled with short jute fibers [J]. Plastics Rubber and Composites Processing and Applications, 1985, 5: 307-311.

[11] George J, Janardhanan R, Anand J S, Bhagawan S S, Thomas S. Melt rheological behavior of short pineapple - fiber - reinforced low density polyethylene composites [J]. Polymer, 1996, 37: 5421-5431.

[12] Nair K C M, Kumar R P, Thomas S, Schit S C, Ramamurthy K. Rheological behavior of short sisal fibre - reinforced polystyrene composites [J]. Composites Part A, 2000, 31: 1231-1241.

[13] Kumar R P, Nair K C M, Thomas S, Schit S C, Rammurthy K. Morphology and melt rheology behaviour of short-sisal-fibre-reinforced SBR composites [J]. Composites Science and Technology, 2000, 60(9): 1737-1751.

[14] Marcovich N E, Reboredo M M, Kenny J, Aranguren M I. Rheology of particle suspensions in viscoelastic media: Wood flour-polypropylene melt [J]. Rheologica Acta, 2004, 43(3): 293-303.

[15] Pan M Z, Zhou D G, Mei C T, Deng J, Wang X M, Zhang S Y. Effects of thermomechanical refining conditions on the

morphology and thermal properties of wheat straw fibre [J]. Holzforschung, 2008, 62: 338-343.

[16] Pan M Z, Zhou D G, Bousmina M, Zhang S Y. Effects of wheat straw fiber content and characteristics, and coupling agent concentration on the mechanical properties of wheat straw fiber-polypropylene composites [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2009, 113: 1000-1007.

[17] 潘明珠，周定国，张述垠，Bousmina M. 麦秸纤维/聚丙烯复合材料的热力学性能研究[J]. 北京林业大学学报：自然版，2009，31(6)：97-102.
Pan Mingzhu, Zhou Dingguo, Zhang Shuyin, Bousmina M. Effects of MAPP on the dynamic mechanical and thermal properties of wheat straw fiber polypropylene composites[J]. Journal of Beijing Forestry University, 2009, 31(6): 97-102.

[18] Brydson J A. Flow properties of polymer melts [M]. 2nd. London: George Godwin, 1981: 22-24.

[19] Lightsey G R. Organic fillers for thermoplastic polymers and application of renewable resource materials [M]. New York: Plenum Press, 1983: 193.

[20] Maiti S N, Hassan M R. Melt rheologycal properties of polypropylene-wood flour composites [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1989, 37: 2019-2032.