

包装技术与工程

加工温度及偶联剂对钙塑瓦楞材料力学性能影响的研究

高德¹, 王召霞^{1,2}, 许文才²

(1. 浙江大学宁波理工学院, 宁波 315100; 2. 北京印刷学院, 北京 102600)

摘要: 钙塑复合包装材料片材的力学性能对制品性能有显著影响, 其主要影响因素有加工工艺和材料配方。实验研究了加工温度及偶联剂的种类、添加量对片材力学性能的影响。对不同加工温度下钙塑片材的力学性能进行了测试分析, 确定了最佳挤出温度为 190 ℃。对不同种类及用量的偶联剂对钙塑复合包装材料的力学性能的影响进行了研究, 结果表明: 对钙塑材料而言, 偶联剂种类对力学性能的影响很大, 尤其是拉伸强度和弯曲强度, 硅烷偶联剂最适合用于钙塑材料的偶联剂; 偶联剂的用量对拉伸强度和冲击强度的影响很大, 当其质量分数为 2.25% 时, 拉伸强度提高了 23.24%, 冲击强度提高了近 3 倍。

关键词: 钙塑片材; 力学性能; 温度; 偶联剂

中图分类号: TB484.3; TB487 文献标识码: A 文章编号: 1001-3563(2013)01-0001-04

Effects of Processing Temperature and Coupling Agents on Mechanical Properties of Corrugated Calcium Carbonate-plastic Materials

GAO De¹, WANG Zhao-xia^{1,2}, XU Wen-cai²

(1. Ningbo Institute of Technology, Zhejiang University, Ningbo 315100, China; 2. Beijing Institute of Graphic Communication, Beijing 102600, China)

Abstract: Mechanical properties of the calcium-plastic composite have great influence on containers. The main factors influencing the mechanical properties are the process and material formulations. The influence of processing temperature and the kind and dosage of coupling agent was studied. The best processing temperature was determined to be 190 ℃ by means of mechanical properties test of corrugated calcium carbonate-plastic materials processed at different temperatures. The effects of types and dosage of coupling agents on the mechanical properties of corrugated calcium carbonate-plastic materials were studied. The results showed that the type and dosage of coupling agent has great influence on the mechanical properties of the composite, especially tensile and bending strength; the silane coupling agent is the most suitable for calcium carbonate-plastic composite packaging materials; the dosage of coupling agent has great influence on tensile and bending strength; when the mass fraction of coupling agent is 2.25%, the tensile and bending strength increase by 23.24%, and the impact strength increases by 3 times approximately.

Key words: calcium carbonate-plastic materials; mechanical properties; processing temperature; coupling agent

钙塑复合包装材料是以聚烯烃类树脂和无机填料(碳酸钙、滑石粉等)为主要原料, 并配以少量助剂(偶联剂、抗氧剂等)经混炼、挤出、压延成形制成的。利用其制备的钙塑瓦楞板强度比较高, 有较好的抗震、抗摔性, 还有一定的硬挺性, 能防水、防虫蛀, 加之其基本生产原料可以采用回收的废旧塑料, 价格也比较低廉^[1], 可以用于各种食品、药品及果蔬的包装, 无

论从成本、环保还是应用方面考虑, 钙塑复合包装材料都有着广阔的发展前景。

然而, 钙塑复合包装材料片材的力学性能对容器的性能却有很大的影响。影响力学性能的主要因素有加工工艺和材料配方, 在钙塑片材挤出过程中, 挤出温度对产品的质量起着决定性作用^[2]。由于钙塑配方的主要成分是碳酸钙和低密度聚乙烯, 一种为无

收稿日期: 2012-11-08

基金项目: 国家十二五科技支撑项目(2011BAD24B01)

作者简介: 高德(1963-), 男, 哈尔滨人, 浙江大学宁波理工学院教授, 主要研究方向为包装动力学。

机成分,一种为有机成分,两者结合的好坏将直接影响片材的力学性能。偶联剂作为一种表面处理剂,其分子结构特点是含两类性质不同的化学基团,一端是极性基团,能够与无机粒子反应形成强化学键结合力;另一端是非极性基团,能够与有机物发生物理缠结或是反应,从而将有机、无机粒子有效地结合起来^[3],因此,偶联剂的正确选择对钙塑片材力学性能来说是至关重要的^[4]。

周聪^[5]等人在研究中指出,温度的高低直接影响着熔体的黏度,影响挤出系统承受的压力,以致影响原料的混合,影响片材的力学性能;张延恒等人^[6]对挤出温度对 HDPE 流变行为的影响进行了研究,结果表明 HDPE 的流变行为受温度的影响很大;鲁圣军等人^[7]研究了熔融挤出温度对 PA6/CaCl₂ 复合材料结构与性能的影响,得出了复合材料的拉伸强度、冲击强度、弯曲强度随熔融挤出温度的变化趋势;Ahmet Cavdar^[8]等人研究了高温对不同复合材料力学性能的影响,研究结果表明温度过高会降低材料的力学性能;Y. C. Zhang 等人^[9]研究了温度对多壁碳纳米管的力学性能的影响,结果表明纳米管弹性模量对环境温度的变化比较敏感,所以温度对材料的力学性能起着非常重要的作用。钱欣^[10]等人对不同偶联剂对导热塑料的力学性能的影响进行了研究,发现 0.8% (质量分数,后同) 的钛酸酯类偶联剂的作用效果最佳;邓月义^[11]等人用硼酸酯偶联剂对纳米碳酸钙进行改性处理,发现硼酸酯偶联剂用量为 4%, 改性纳米碳酸钙填充量为 75% 时,材料的综合性能最好;张学毅^[12]对钛酸酯偶联剂在聚乙烯钙塑发泡材料中的应用进行了研究,发现加 0.3% 的钛酸酯偶联剂时,钙塑发泡材料的性能有所改善;Carmen Albano^[13]等人对偶联剂对 PP/HDPE 与碳酸钙的复合材料力学性能的影响进行了研究,虽然发现偶联剂对力学性能影响显著,但并未得出具体的影响情况。由此可见,国内外学者及专家对温度及偶联剂对材料力学性能影响的研究非常重视,然而对于钙塑复合包装材料性能的影响研究却非常少。笔者着重就温度及偶联剂种类和用量对钙塑复合材料力学性能的影响进行实验研究。

1 实验

1.1 材料

HDPE, DMCA-8008, 中国石油天然气股份有限公

司独山子石化分公司;工业沉淀 CaCO₃, HG/T 2226—2000,浙江常山金雄有限公司;硬脂酸锌,化学纯,国药集团化学试剂有限公司;硬脂酸钡,化学纯,中国远航试剂厂;抗氧剂 1010,化学纯,中国远航试剂厂;硅烷偶联剂 A172(乙烯基三(β 甲基乙烯基)硅烷),广州市开云化工有限公司;钛酸酯类偶联剂 NXT-201, 广州市开云化工有限公司;铝酸酯类偶联剂 Al-822, 广州市开云化工有限公司。

1.2 主要仪器及设备

双螺杆挤出机, CTE20, 科倍隆(南京)机械有限公司;单螺杆片材挤出机, SJ35, 北京泽岛机械有限公司;热压机, R3201 型, 武汉启恩科技发展有限公司;微机控制电子万能试验机, CMT6103, 深圳市新三思材料检测有限公司;液晶式塑料摆锤冲击试验机, ZBC1400-B, 美特斯工业系统(中国)有限公司;高速混合机, SHR-10A, 苏州生光塑料机械有限公司。

1.3 样品制备

温度对钙塑片材力学性能影响的实验样品制备:将原料按一定比例配好后,经高速混合机混合均匀,分别在 160, 170, 180, 190, 200, 210, 220 ℃ 下经双螺杆挤出机挤出造粒,然后将粒料在热压机上利用标准模具分别压制拉伸样条和弯曲样条,在 15 MPa 下保温保压 5 min, 通水冷却至室温,取下样条即可。

偶联剂种类及用量对钙塑片材力学性能影响的实验样品制备:在配方中加入等量 3 种不同的偶联剂(硅烷类、钛酸酯类和铝酸酯类),配好原料,经高速混合、挤出造粒后压制样条备用;然后在选好偶联剂种类后,将此类偶联剂用量(质量分数)按 0, 0.75%, 1.50%, 2.25%, 3.00%, 添加到配方中,按同样方法压制好样条备用。

1.4 性能测试

材料的拉伸强度和弯曲强度均用微机控制电子万能试验机进行测试,拉伸强度按 GB/T 1040.3—2006 进行测试,拉伸速率为 2 mm/min;弯曲强度按 GB/T 9341—2000 进行测试,测试速度为 10 mm/min。冲击强度用摆锤式冲击试验机按 GB/T 1043.1—2008 进行测试。

2 结果与讨论

2.1 挤出温度对力学性能的影响

拉伸强度-温度拟合曲线见图 1, 可以看出,随着

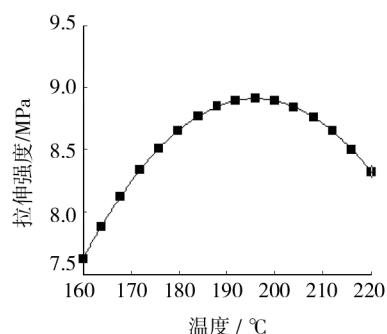


图1 拉伸强度-温度拟合曲线

Fig. 1 Fitting curve of tensile strength-processing temperature

挤出温度的升高,钙塑复合包装材料的拉伸强度呈先升后降的趋势,在约195℃时达到最大值,此时的拉伸强度比160℃时提高了17.1%。弯曲强度-温度拟合曲线见图2,可以得出材料的弯曲强度随着温度的

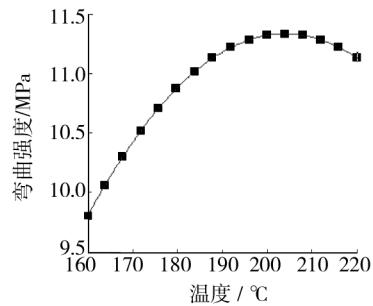


图2 弯曲强度-温度拟合曲线

Fig. 2 Fitting curve of bending strength-processing temperature

升高而增强,在200℃时达到最大值,而后趋于平缓并有略微下降的趋势。将两者综合考虑,由于拉伸强度的最大值出现在约195℃,弯曲强度的最大值出现在200℃,温度过高原料在机筒中易发生氧化,且能量消耗高,而190℃与195℃时拉伸强度相差甚微,

与200℃时弯曲强度相差不大,因此选择190℃为最佳挤出温度。

通过Matlab数学分析软件,采用二次拟合方法对拉伸强度的试验数据进行拟合,得到钙塑片材拉伸强度与加工温度之间的数学模型为:

$$Y = -0.001X^2 + 0.39X - 30 \quad (1)$$

弯曲强度与加工温度之间的数学模型为:

$$Y = -0.00079X^2 + 0.32X - 22 \quad (2)$$

通过残差分析,得到拟合误差在±0.2之间,因此,加工温度与拉伸强度及冲击强度之间的数学模型是成立的。可以通过此数学模型来计算预测产品的性能,减少不必要的试验,节约时间和资源,对挤出机工艺参数的调节具有重要的指导意义,为建立人机交互界面奠定了基础^[14]。

2.2 偶联剂种类及用量对力学性能的影响

2.2.1 偶联剂种类对力学性能的影响

采用单因素试验的方差分析法研究偶联剂种类对材料力学性能的影响^[15],具体流程如下:

计算平均值→计算离差平方和→计算自由度→计算均方→F→查正态分布表→比较,得出结论。

通过计算得出 $F(\text{拉伸}) = 37.033 > F(\text{弯曲}) = 18.773 > F_{0.01}(df_A, df_e)$, $F(\text{冲击}) = 3.413 < F_{0.05}(df_A, df_e)$ 。说明偶联剂的种类对钙塑复合包装材料的拉伸强度的影响最大,其次是弯曲强度,对冲击强度影响并不大,可以忽略。

由于偶联剂的种类选择对拉伸强度的影响最大,所以选择拉伸强度作为目标参数,来改变偶联剂的种类,寻找适合用于钙塑材料的偶联剂。

偶联剂种类对片材力学性能的影响见表1和图3,可以看出,加入硅烷类偶联剂材料的拉伸强度要远

表1 偶联剂种类对片材力学性能的影响

Tab. 1 The influence of coupling agents types on mechanical property of the materials

试验 次数	拉伸强度/MPa			弯曲强度/MPa			冲击强度/(kJ·m ⁻²)		
	A	B	C	A	B	C	A	B	C
1	9.919	6.981	7.687	10.152	8.462	10.443	3.066	4.477	2.724
2	9.228	7.367	8.465	10.850	8.855	11.782	3.925	3.318	2.324
3	9.250	7.592	7.472	11.026	9.175	10.690	3.381	3.732	3.860
4	9.519	6.945	7.345	10.748	8.894	10.117	3.668	3.828	2.941

注:A,B,C分别代表硅烷类偶联剂、钛酸酯类偶联剂、铝酸酯类偶联剂

大于钛酸酯类和铝酸酯类的,加入铝酸酯类偶联剂、硅烷类偶联剂的材料弯曲强度相差甚微,但比加入钛酸酯类偶联剂时弯曲强度高近2 MPa。综合考虑,在

钙塑复合材料的制备中添加硅烷类偶联剂是最为合适的。

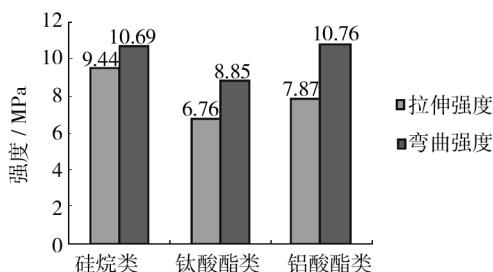


图3 偶联剂种类对拉伸强度和冲击强度的影响

Fig. 3 Effects of the types of coupling agents on tensile strength and bending strength

2.2.2 偶联剂用量对力学性能的影响

从以上试验得出,硅烷类偶联剂是最适用于钙塑复合材料的添加剂,而且偶联剂的添加对钙塑复合材料的拉伸强度影响最大,因此下面通过改变偶联剂的用量来研究其对钙塑复合材料力学性能的影响情况。

通过单因素的方差分析法,经计算得 $F_{0.05}(df_A, df_e) < F = 7.204 < F_{0.01}(df_A, df_e)$,说明偶联剂的用量对拉伸强度的影响比较显著,见图4。由图4可以看出,

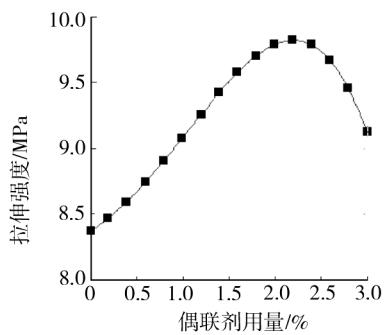


图4 偶联剂用量对拉伸强度的影响

Fig. 4 Influence of dosage of coupling agent on tensile strength

钙塑复合材料的拉伸强度先是随着偶联剂用量的增加而先增大后减小,当偶联剂用量为 2.25% 时拉伸强度达到一个峰值,此时材料的拉伸强度能提高 23.24%。对钙塑材料来说,用 2.25% 的硅烷偶联剂,其力学性能最佳。

3 结论

1) 当加工温度为 190 °C 时,所得钙塑复合包装材料的力学性能最好。在 160 ~ 220 °C 温度范围内建立拉伸强度、弯曲强度与挤出温度之间的数学模型,误差较小,可以从一定程度上对产品的力学性能进行

预测,为准确调节挤出温度提供了科学依据。

2) 与钛酸酯类、铝酸酯类偶联剂相比较,硅烷类偶联剂改性碳酸钙的效果最佳,偶联剂的添加能够很好地提高钙塑复合材料的拉伸强度和弯曲强度。

3) 当硅烷偶联剂的用量为 2.25% 时,钙塑复合材料的综合力学性能最佳,能将其拉伸强度提高 23.24%。

参考文献:

- [1] 肖荔人,陈庆华,钱庆荣.含碳酸钙的塑料包装材料的综合环保性能初探[J].包装工程,2004,25(1): 22-25.
XIAO Li-ren, CHEN Qing-hua, QIAN Qing-rong. Elementary Study on Environmental Protecting Capability of Plastic Packaging Material Containing Calcium Carbonate [J]. Packaging Engineering, 2004, 25(1): 22-25.
- [2] 杨洁.表面改性纳米碳酸钙及其填充改性 HDPE 力学性能的研究[D].镇江:江苏科技大学,2011.
YANG Jie. Surface Modification of Aano-CaCO₃ and Effects on Properties of HDPE [D]. Zhenjiang: Jiangsu University of Science and Technology, 2011: 22-24.
- [3] 王兆霞,徐文才,高德.加工温度对钙塑复合材料力学性能的影响[J].应用力学和材料,2012,200:369-372.
WANG Zhao-xia, XU Wen-cai, GAO De. Effects of Processing Temperature on the Mechanical Properties of Calcium Carbonate-plastic Composite Packaging Materials [J]. Applied Mechanics and Materials, 2012, 200: 369-372.
- [4] 王兆霞,高德,徐文才.偶联剂对钙塑复合材料力学性能的影响[J].应用力学和材料,2012,200:321-324.
WANG Zhao-xia, GAO De, XU Wen-cai. Effects of Coupling Agents on the Mechanical Properties of Calcium Carbonate-plastic Composite Packaging Materials [J]. Applied Mechanics and Materials, 2012, 200: 321-324.
- [5] 周聪,王美珍,吴智华.加工参数对 PP/木粉复合材料结构和性能的影响[J].现代塑料加工应用,2009,21(1):1-4.
ZHOU Cong, WANG Mei-zhen, WU Zhi-hua. Effect of Processing Parameter on Structure and Properties of PP/Wood Powder Composites [J]. Modern Plastics Processing and Applications, 2009, 21(1): 1-4.
- [6] 张延恒,唐跃,綦黎明.HDPE 在挤出温度条件下流变行为的研究[J].工程塑料应用,2003,31(8):26-28.
ZHANG Yan-heng, TANG Yue, QI Li-ming. Study on the Rheological Behaviors of HDPE under the Condition of the Extrusion Temperature [J]. Engineering Plastics Application, 2003, 31(8): 26-28.
- [7] 鲁圣军,甘华华,何敏,等.熔融挤出温度对 PA6/CaCl₂ 复合材料结构与性能的影响[J].中国塑料,2011,25(11):70-73.

(下转第 11 页)

- Packaging Paper Box [J]. Shanghai Paper Making, 2009, 40(3): 62–66.
- [2] 李宁, 熊晓莉. 铝塑纸复合包装的分离研究 [J]. 包装工程, 2008, 29(12): 56–58.
- LI Ning, XIONG Xiao-li. Study on the Separation of Aluminu-m-plastic-paper Composite for Packaging [J]. Packaging Engineering, 2008, 29(12): 56–58.
- [3] 刘耦耕. 利乐包装废料的利用与再开发 [J]. 中国包装工业, 2002(5): 73–74.
- LIU Ou-geng. To Develop and Make Use of Waste Material of the Tetra Pak Package [J]. China Packaging Industry, 2002(5): 73–74.
- [4] 张天昊, 张求慧, 李建章. 木塑复合材料改性研究进展及应用前景 [J]. 包装工程, 2009, 29(2): 188–190.
- ZHANG Tian-hao, ZHANG Qiu-hui, LI Jian-zhang. Research Progress and Application Prospect of Wood-plastic Composites [J]. Packaging Engineering, 2009, 29(2): 188–190.
- [5] 伍波, 张求慧, 王永波. 木塑复合材料界面化学改性研究进展 [J]. 化工新型材料, 2010, 38(5): 28–30.
- WU Bo, ZHANG Qiu-hui, WANG Yong-bo. Research Situation of Interface Chemical Modification of Wood Plastics Composites [J]. New Chemical Materials, 2010, 38(5): 28–30.
- [6] 马卫静, 陈满儒, 李强. “利乐包”塑木托盘的有限元分析 [J]. 包装工程, 2011, 32(3): 76–79.
- MA Wei-jing, CHEN Man-ru, LI Qiang. Finite Element Analysis of "Tetra Pak" Plastic-wood Pallet [J]. Packaging Engineering, 2011, 32(3): 76–79.
- [7] 张俊俊, 邓玉和. 木塑复合板主要工艺对材料性能的影响 [J]. 林产工业, 2008, 35(2): 13–15.
- ZHANG Jun-jun, DENG Yu-he. Influence of Preparation Technology for WPC on Its Main Properties [J]. China Forest Products Industry, 2008, 35(2): 13–15.
- [8] 杨文斌, 刘一星, 李坚, 等. 木刨花与再生塑料复合材的物理力学性能 [J]. 福建林学院学报, 2002, 22(4): 299–303.
- YANG Wen-bin, LIU Yi-xing, LI Jian, et al. Physics and Mechanical Properties of Composites Made with Wood Particle and Recycled EPS Plastic [J]. Journal of Fujian College of Forestry, 2002, 22(4): 299–303.
- [9] 喻云水, 申明倩, 李本贵. 配料比对木塑复合刨花板性能影响的探讨 [J]. 木材加工机械, 2002(6): 15–17.
- YU Yun-shui, SHEN Ming-qian, LI Ben-gui. Investigated with Effects of Mixture Ratio on Properties of Wood Particle/Plastic Composite Particleboard [J]. Wood Processing Machinery, 2002(6): 15–17.

(上接第4页)

- LU Sheng-jun, GAN Hua-hua. Effect of Processing Temperature on Structure and Properties of PA6/CaCl₂ Composites [J]. China Plastics, 2011, 25(11): 70–73.
- [8] CAVDAR Ahmet. Composites: Part B [Z]. 2011: 1–12. (余不详)
- [9] ZHANG Y C, CHEN X, WANG X. Composites Science and Technology, 2008, 68: 572–581. (余不详)
- [10] 钱欣. 偶联剂对导热塑料力学性能的影响 [J]. 塑料, 1992(3): 20–22.
- QIAN Xin. Effect of Coupling Agents on Mechanical Properties of Heat Conductive Plastics [J]. Plastics, 1992(3): 20–22.
- [11] 邓月义. 丁腈橡胶/硼酸酯偶联剂改性纳米碳酸钙复合材料的性能 [J]. 合成橡胶工业, 2007(5): 365–368.
- DENG Yue-yi. Properties of Nitrile Rubber/nano-calcium Carbonate Modified with Borate Coupling Agent Composites [J]. China Synthetic Rubber Industry, 2007(5): 365–368.
- [12] 张学毅. 钛酸酯偶联剂在聚乙烯钙塑发泡材料中的应用 [J]. 塑料工业, 1981(5): 41.
- ZHANG Xue-yi. The Application of Titanate Coupling Agent in Calcium Plastic Foam Materials of Polyethylene [J]. China Plastics Industry, 1981(5): 41.
- [13] ALBANO Carmen, ICHAZO Miren. Effects of Coupling Agents on Mechanical and Morphological Behavior of the PP/HDPE Blend with Two Different CaCO₃ [J]. European Polymer Journal, 2002, 38: 2465–2475.
- [14] 王召霞, 许文才, 高德, 等. 钙塑双螺杆挤出机工作参数对片材拉伸强度影响研究 [J]. 包装工程, 2012, 33(13): 1–4.
- WANG Zhao-xia, XU Wen-cai, GAO De, et al. Research on Effect of Operating Parameters of Calcium Carbonate-plastic Twin-screw Extruder on Tensile Strength of Sheet Material [J]. Packaging Engineering, 2012, 33(13): 1–4.
- [15] 李云雁, 胡传荣. 试验设计与数据处理 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- LI Yun-yan, HU Chuan-rong. Experiment Design and Data Processing [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005.