

增塑剂对碱木质素/HDPE 复合材料性能影响研究*

周明松^{1,2} 孙章建^{1,2} 杨东杰^{1,2} 黄锦浩^{1,2} 邱学青^{1,2**}

(¹ 华南理工大学化学与化工学院 ² 广东省绿色化学产品技术重点实验室 广州 510640)

摘 要 分别采用邻苯二甲酸二辛酯(DOP)、邻苯二甲酸二丁酯(DBP)、环氧大豆油(ESO)作为增塑剂制备碱木质素/HDPE 复合材料. 研究了不同种类增塑剂对复合材料力学性能的影响, 结果表明, 3 种增塑剂都能提高复合材料的断裂拉伸率, 其中 DOP 的效果最优, 当 DOP 添加量为 7.5 phr, 复合材料的断裂拉伸率达 146.28%, 比未添加增塑剂的样品高 62.4%. 添加 DOP 制备复合材料, 研究 DOP 对复合材料力学性能、断面形貌、流变性能的影响. 复合材料的力学性能结果表明 DOP 含量的增加有利于复合材料断裂拉伸率的提高; SEM 表明 DOP 的添加使复合材料的断面变的更加粗糙, 材料韧性提高; 流变性能结果表明 DOP 能降低复合材料的表观黏度(η)和复数黏度(η^*), 并且线性黏弹区随着 DOP 含量的增加而变窄, 储能模量(G')和损耗模量(G'')也逐渐下降. 分析认为, DOP 分子吸附包覆在木质素微颗粒的表面, 抑制了木质素微颗粒在 HDPE 相中的团聚, 改善了木质素在 HDPE 中的分散状况, 同时降低了木质素分子和聚乙烯分子链之间的作用力, 从而改善了复合材料的力学性能和流变性能.

关键词 碱木质素, HDPE, 复合材料, 增塑机理, 流变行为

我国工业木质素资源十分丰富, 制浆造纸工业每年能产生大约 3000 万吨木质素副产品^[1]. 目前主要采用碱回收的方法将这些木质素副产物烧掉, 回收其中的碱和热量. 只有不到 10% 的木质素副产物^[2,3], 经过化学改性应用在水泥助磨剂^[4]、农药分散剂^[5]、水泥减水剂^[6]等工业助剂领域. 由于工业助剂领域的市场容量非常有限, 并且还面临其它石油基助剂的竞争, 因此工业助剂领域的应用潜力难以消化掉整个造纸工业的木质素副产物, 需要开拓其它应用途径. 近年来, 国内外学者尝试将木质素和塑料树脂共混制备复合材料^[7-10], 由于国民经济的各行各业对合成树脂的需求量巨大, 如果成功实施木质素在合成树脂行业中的应用, 不但可以解决大量工业木质素资源化利用的难题, 还降低了树脂工业对石油资源的依赖. 聚乙烯(PE)作为塑料工业产量最大的树脂材料, 应用十分广泛, 近年来, 将木质素引入到聚乙烯树脂中来制备全有机复合材料逐渐成为一个研究热点^[11-15]. 由于木质素分子中含有羟基、羧基等极性基团, 其分子具有一定极性, 与非极性的 PE 树脂的相容性较差, 容易在 PE 中团聚, 导致

复合材料力学性能下降. 目前解决木质素/PE 相容性、提高力学性能的方法主要集中在加入助剂^[16-18]和化学改性^[19-21]两方面, 但是对复合材料性能的提高并不显著, 而且改性成本偏高, 难以实现规模化的工业推广.

本研究团队的前期工作^[22]将聚乙烯和经过处理的木质素进行共混制备木质素-塑料复合材料, 制备的复合材料具有强度高、质轻、降解性好、绿色环保的优点, 但也存在断裂拉伸率低、韧性差、流变性能差等缺点, 无法满足吹塑工艺对材料基本力学性能的要求, 因此不具备应用价值. 本文在前期工作基础上, 通过添加增塑剂来改善木质素与 PE 树脂之间的界面相容性, 提高木质素分子和 PE 分子链之间的润滑作用, 制备兼有良好拉伸强度和断裂伸长率等综合力学性能的碱木质素/HDPE 复合材料, 能够满足于工业吹塑加工工艺对材料基本力学性能和流变性能的要求. 并且研究了复合材料的流变特性和微观界面作用机制, 提出增塑剂对木质素/PE 复合材料的增塑作用机理.

* 2013-06-09 收稿, 2013-09-16 修稿; 国家杰出青年科学基金(基金号 20925622)、国家自然科学基金(基金号 21006036)、国家重点基础研究发展计划(973 计划, 项目号 2010CB732205)和中央高校基本科研业务费专项资金资助.

** 通讯联系人, E-mail: xueqingqiu66@163.com

doi:10.3724/SP.J.1105.2014.13204

1 实验部分

1.1 原料与配方

碱木质素由松木碱法制浆黑液酸析提纯所得,由吉林纸业股份有限公司提供;高密度聚乙烯(HDPE)5621D,中海壳牌石油化工有限公司生产;邻苯二甲酸二辛脂(DOP)、邻苯二甲酸二丁酯(DBP)、环氧大豆油(ESO)均为工业级,氢氧化钠、盐酸均为分析纯。

复合材料基本配方(以质量计,如表1所示)。HDPE 80 phr,木质素 20 phr。增塑剂种类和份数:3[#]、4[#]、5[#]分别为 2.5 phr DOP、5.0 phr DOP 和 7.5 phr DOP,6[#]、7[#]分别为 5.0 phr DBP 和 5.0 phr ESO。

1.2 碱木质素提纯

称取 100 g 碱木质素,溶解在 NaOH 溶液中,调节溶液 pH = 12,使碱木质素完全溶解,然后采用 500 目滤布过滤除去固体悬浮颗粒等杂质。过滤后的碱木质素溶液采用 HCl 调节 pH 至 4.0,抽滤后把滤渣用蒸馏水多次洗涤,直至滤液电导率低于 10 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 。将洗涤后的碱木质素放入 55 $^{\circ}\text{C}$ 下的鼓风干燥箱烘干备用。

1.3 碱木质素填料制备

利用行星式球磨机(QM-3SP2型,南京大学仪器厂)对提纯碱木质素进行球磨处理,球磨条件为:磨球 120 g,碱木质素 120 g,转速 500 r/min,球磨时间 45 min。球磨后过筛取 200~300 目的木质素颗粒备用,将球磨木质素颗粒与一定量的增塑剂在旋转破碎机上混合 1 min 后取出,放在 55 $^{\circ}\text{C}$ 鼓风干燥箱中 24 h,处理得到的碱木质素直接应用于复合材料的制备。

1.4 木质素/LDPE 复合材料的制备

预热开放式炼胶塑机(XSK型,无锡市第一橡塑机械有限公司),当温度达到 160 $^{\circ}\text{C}$,称取一定量的 HDPE,倒入双辊中进行熔融炼胶,2 min 后,将制备的木质素填料均匀倒入进行混炼,混炼时间为 5 min,制备的复合材料在平板硫化机(QLB-250/Q型,无锡市第一橡塑机械有限公司)上压制成型。

1.5 复合材料力学性能测试分析

1.5.1 力学性能测试

复合材料的断裂拉伸率、拉伸强度按照国家标准(GB/T1040.1-2006/ISO 527-1:1993)来测试,利用万能制样机(WZY-240型,无锡市第一橡

塑机械有限公司)制备测试样条,在电子万能试验机(CMT型,美特斯工业系统有限公司)上进行测试,夹具上升速率为 15 mm/min。

1.5.2 复合材料微观形貌观察

切取材料样条,在平板硫化机(QLB-250/Q型,无锡市第一橡塑机械有限公司)上压制成薄膜,利用颗粒图像处理仪(P2P 8.1型,欧美克科技有限公司)观察微观分布形态。

1.5.3 扫描电子显微镜观察

切取长条试样,在液氮中冷却 15 min 后脆断,用环境扫描电子显微镜(Quanta 200型,荷兰 FEI公司)观察复合材料断面的微观结构。

1.5.4 流变性能测试

切取 1 cm \times 1 cm 样条,在流变仪上(HAAKE MARS III型,德国 Thermo Fisher公司)测定样品的流变性能,测试温度 190 $^{\circ}\text{C}$ 。稳态剪切速率范围 0.1~100 s^{-1} ,应变扫描频率 $\omega = 10 \text{ rad/s}$,应变扫描范围 0.1%~500%;动态频率扫描的应变为 5%,范围 500~0.1 rad/s。

2 结果与讨论

2.1 不同种类增塑剂对复合材料力学性能的影响

实验研究了不同种类增塑剂对木质素/HDPE 复合材料力学性能的影响,结果如表1所示。从 1[#] 和 2[#] 可以看出,添加 20 phr 木质素制备的木质素/HDPE 复合材料,相比于 HDPE 材料,拉伸强度提高了 1.89 MPa,断裂拉伸率下降了 185%。在 HDPE 材料中,非极性聚乙烯分子链之间只有色散力作用,链段相对滑动所受摩擦阻力较小,受到外力作用时能较好的相互滑移。随着木质素的加入,木质素和聚乙烯分子链之间存在诱导力和色散力,使得聚乙烯分子链之间的作用力增强,相对滑动所受的摩擦阻力增大;另外木质素通常通过酚羟基与相邻甲氧基的分子内氢键以及羟基、甲氧基、羰基、羧基等极性基团的分子间相互作用而自聚集^[23],使得其容易在聚乙烯相中团聚,阻碍了应力的传递和聚乙烯分子链的移动;上述作用都导致加入木质素后,材料强度提高,断裂拉伸率降低。

从 4[#]、6[#]、7[#] 可看出,加入 5.0 phr 增塑剂后,木质素/HDPE 复合材料的断裂拉伸率得到了不同程度的提高,而拉伸强度有所降低;其中 DOP 的增塑效果最优,添加 5.0 phr DOP 的复合材料,相比于不添加增塑剂的复合材料,断裂拉伸率提

Table 1 The mechanical properties of composites with different kinds of plasticizers

Sample	HDPE (phr)	Lignin (phr)	Plasticizer (phr)	Elongation at break (%)	Tensile strength (MPa)
1 [#]	100	0	0	269.10	22.33
2 [#]	80	20	0	83.81	24.02
3 [#]	80	20	2.5 DOP	105.21	19.39
4 [#]	80	20	5.0 DOP	125.26	18.27
5 [#]	80	20	7.5 DOP	146.28	16.88
6 [#]	80	20	5.0 DBP	93.49	20.64
7 [#]	80	20	5.0 ESO	89.29	17.49

高了 41.4%；DBP 的增塑效果比 DOP 差,这主要是由于它挥发度大,耐久性差^[24],在混炼制备过程中易损失,导致增塑效果不如 DOP;而 ESO 由于含有环氧基等较强极性的集团,整体的容度参数和 HDPE 相差大,两者间的相容性差,导致其增塑剂效果不如 DOP 和 DBP^[25]. 选取的 3 种增塑剂中,DOP 对于复合材料力学性能的改善最优,选取 DOP 作为增塑剂研究对象,添加不同含量

DOP 制备复合材料,力学性能结果如表 1 中 3[#]、4[#]、5[#] 所示,从中可以看出,随着 DOP 含量增加,复合材料的断裂拉伸率逐渐上升,拉伸强度有所下降,提高了综合力学性能.

2.2 复合材料的 SEM 分析

将不同 DOP 含量的木质素/HDPE 复合材料用液氮脆断,对材料断面进行 SEM 分析,如图 1 所示.

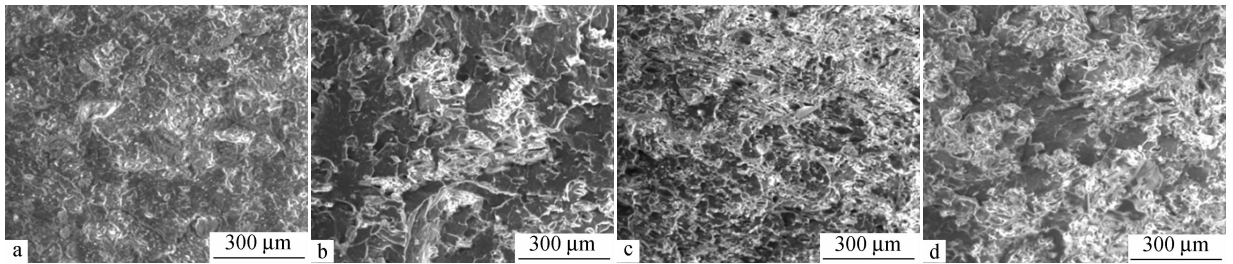


Fig. 1 SEM photos of composites with different contents of DOP: (a) without DOP, (b) 2.5 phr DOP, (c) 5.0 phr DOP and (d) 7.5 phr DOP

从图 1(a) 可以看出,未添加 DOP 的复合材料的断面较为平整,属于脆性断裂;而加入 2.5 phr DOP(图 1(b))后,复合材料的断面变得粗糙,表明材料韧性增加;当加入 5.0 phr DOP(图 1(c))后,体系断面更加粗糙,韧性进一步提高,这说明 DOP 的加入能改善复合材料的韧性,提高断裂拉伸率,具有较好的形变能力.但加入 7.5 phr DOP(图 1(d))所制备材料,相比于 5.0 phr DOP 制备材料断面,粗糙程度有所下降,这主要是由于加入 7.5 phr DOP,材料的拉伸强度下降较多(表 1 所示),导致整体的韧性不如添加 5.0 phr DOP 的复合材料,可以看出,添加 5.0 phr DOP 的整体力学性能最好.

另外从图 1 可看出,未添加 DOP 的复合材料断面看不到细微空洞,而添加了 DOP 的复合材料断面出现了细微空洞,这些细微空洞是在材料断裂时木质素脱落而留下的空隙,由于 DOP 的加入减小了木质素颗粒和聚乙烯分子链之间的作用力,因此在拉伸断裂过程中,木质素更容易从聚乙

烯分子链之间脱落下来从而形成空洞.

2.3 复合材料的稳态流变行为

研究不同 DOP 含量制备的复合材料的稳态流变行为,其表观黏度(η)随剪切速率($\dot{\gamma}$)的变化曲线如图 2 所示.

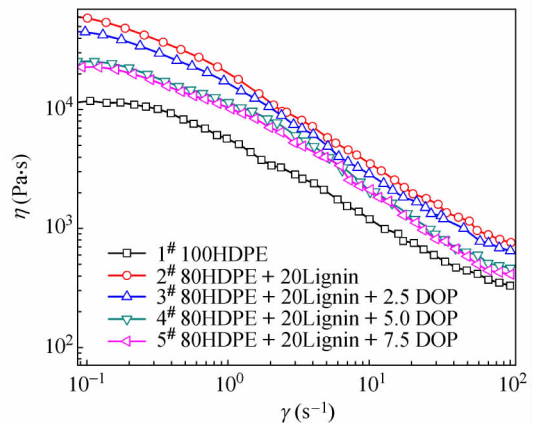


Fig. 2 Apparent viscosity of composites

由图 2 可见,在低剪切速率下($0.05 \text{ s}^{-1} < \dot{\gamma} < 0.2 \text{ s}^{-1}$),几种木质素/HDPE 复合材料的表观黏度几乎不变,当剪切速率增加,表观黏度逐渐减小,表现出“剪切变稀”的流变行为,复合材料熔体是假塑性流体;未加增塑剂的木质素/HDPE 复合材料的流动性比 HDPE 差,添加 DOP 增塑剂能改善木质素/HDPE 复合材料的流动性,降低复合材料熔体的表观黏度,并且加入量越多,改善效果越显著。

Table 2 The Carreau index of composites

Sample	HDPE(phr)	Lignin(phr)	DOP(phr)	η_0 (Pa·s)	n	λ	R^2
1 [#]	100	0	0	1.268×10^4	0.32	3.22	0.9982
2 [#]	80	20	0	6.318×10^4	0.30	5.47	0.9984
3 [#]	80	20	2.5	4.577×10^4	0.33	4.91	0.9982
4 [#]	80	20	5.0	2.548×10^4	0.38	4.17	0.9982
5 [#]	80	20	7.5	2.297×10^4	0.42	4.13	0.9982

材料的 η_0 增加到 $6.261 \times 10^4 \text{ Pa}\cdot\text{s}$,木质素的加入提高了 HDPE 的 η_0 ,降低了流动性;而 DOP 的加入能降低复合材料体系的 η_0 ,且复合材料的 η_0 随着 DOP 添加份数的增加而降低;同时 DOP 含量增大,复合材料熔体的 n 增大,非牛顿性减弱,说明随着 DOP 的加入,熔体 η 对 $\dot{\gamma}$ 的依赖性减弱。

分析认为,木质素的加入降低了 HDPE 熔体的流动性,一方面是由于木质素颗粒的极性较大,表面粗糙,并且木质素的熔点和玻璃态转化温度较高,作为热塑性分子,木质素的运动被冻结成为玻璃状固态^[26],在 HDPE 熔体中未能形成熔体而缩小接触相界面,因此木质素颗粒和 HDPE 相界面的摩擦力很大;另一方面木质素颗粒和 HDPE 分子链之间具有较强的作用力,加剧了 HDPE 分子链之间的相互缠结,增加了复合材料熔体的流动阻力,宏观上体现为木质素/HDPE 复合材料的表观黏度比 HDPE 大。而 DOP 的加入吸附在粗糙的木质素颗粒表面上,降低了木质素颗粒和 HDPE 相界面上的摩擦力,并且减弱了木质素分子和聚乙烯分子链之间的相互作用力,降低流动阻力,起到润滑作用,从而改善了木质素/HDPE 复合材料的流动性,降低了复合材料的表观黏度。

2.4 复合材料的动态流变行为

研究不同 DOP 含量制备的复合材料的动态流变行为,图 3 是不同 DOP 含量复合材料的应变扫描曲线。由图 3 可以看出,在小应变区域,储能模量 (G') 基本不随应变的改变而改变,这一区域通常被称为线性黏弹区;但当应变增加到一个临

采用 Carreau 模型来拟合图 2 的 η - $\dot{\gamma}$ 流变曲线,其表达式如下:

$$\eta = \frac{\eta_0}{[1 + (\lambda\dot{\gamma})^2]^{\frac{1-n}{2}}}$$

得到 Carreau 模型的拟合参数,零剪切黏度 η_0 、流动指数 n 、松弛时间 λ 、相关系数 R^2 ,如表 2 所示。

由表 2 的样品 1[#]、2[#] 可见,纯 HDPE 的 η_0 为 $1.404 \times 10^4 \text{ Pa}\cdot\text{s}$,加入 20 phr 木质素制备的复合

界值时,应变增加使 G' 大幅度减小,这种储能模量随应变增加而突然急剧减小的现象称为“Payne”效应^[27,28],这种非线性黏弹行为通常被认为与分子链的解缠、粒子团聚网络结构的破坏有关,体系熔体模量的改变通常能反映熔体结构的变化^[29-31]。

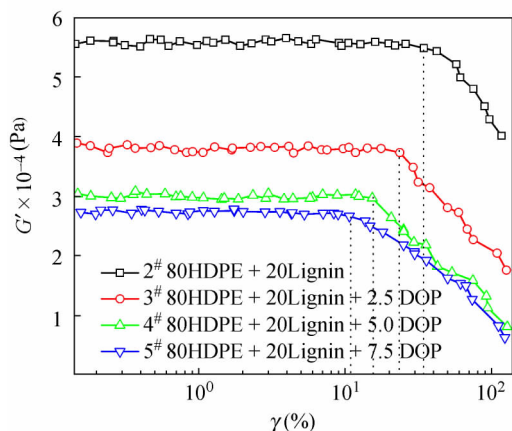


Fig. 3 Strain amplitude scan of composites

DOP 的加入改变了复合材料的应变依赖性,随着 DOP 含量增加,体系线性黏弹区的临界应变(图 3 中垂直虚线对应的应变值)逐渐减小,线性黏弹区变窄。在复合材料中,木质素表面吸附聚乙烯分子链而形成聚合物壳层,该部分聚乙烯分子链发生缠结,同时木质素填料也形成稳定的粒子团聚结构。随应变的增加,聚合物层产生解吸附(剥离),粒子团聚结构被破坏,储能模量 (G') 开始下降,出现“Payne”效应。加入 DOP 后,DOP 的

润滑作用减小了聚乙烯分子链的滑动摩擦力,减小了聚乙烯分子链的缠结作用,使粒子网络结构越容易被破坏,较小的 γ 就能使 G' 开始下降,使线性黏弹区变窄。

储能模量 (G') 和损耗模量 (G'') 是表征聚合物熔体在剪切流动中黏弹特性的重要参数,研究了复合材料体系在 190 °C 时 G' 和 G'' 随频率 (ω) 的变化趋势,如图 4 所示。

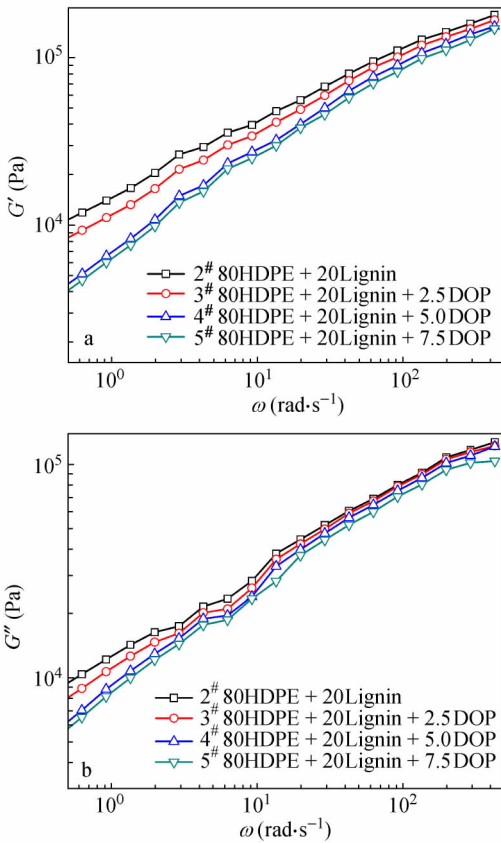


Fig. 4 Frequency (ω) dependence of G' (a) and G'' (b) for composites

由图 4 可知,随着 DOP 含量增加,复合材料的 G' 和 G'' 逐渐降低,在低频率区尤为明显。储能模量 G' 与复合材料内部分子缠结有关^[32],其降低源于 DOP 的加入降低了聚乙烯分子链间、分子链和木质素、木质素与木质素间的相互作用,降低了缠结作用,从而使 HDPE 分子链松弛变快,表现在动态黏弹性质上即为 G' 降低;同时 DOP 在分子链和木质素、木质素与木质素间起到的润滑作用,使得复合材料流动阻力减小,黏性流动消耗的能量减小,因此损耗模量 G'' 也随着 DOP 含量增加而减小。

有研究表明^[33], $\lg G' - \lg \omega$ 曲线斜率的大小可

以表征复合体系的均相程度,斜率越大,均相度越大。通过图 4 (a) 可以看出,随着 DOP 含量增大, $\lg G' - \lg \omega$ 曲线斜率也增大,说明复合体系的均相程度越好,木质素越分散。

图 5 是复合材料体系的复数黏度 (η^*) 随频率 (ω) 的变化曲线。由图可见,随着 ω 的不断增大,复合材料的 η^* 不断变小,呈现剪切变稀现象; η^* 随着 DOP 含量的增大而减小,在低 ω 区域 ($0.1 \text{ rad/s} < \omega < 10 \text{ rad/s}$) 尤其明显;复合体系 $\lg \eta^* - \lg \omega$ 曲线都偏离牛顿行为,表现出强烈的非牛顿行为,而随着 DOP 含量增加, η^* 对 ω 的依赖性减弱,复合材料体系的非牛顿性有所减弱,上述这些现象与稳态流变实验分析结果一致。

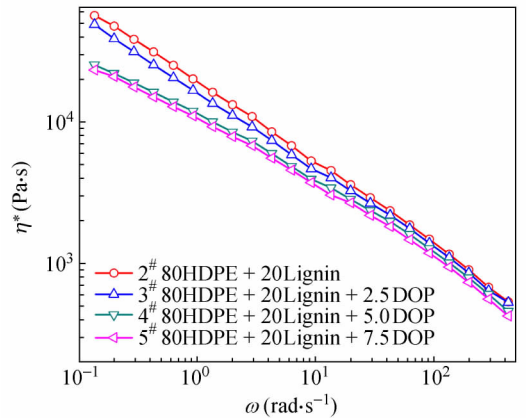


Fig. 5 Frequency (ω) dependence of η^* for composites

2.5 DOP 作用机理研究

DOP 的加入改善了复合材料的断裂拉伸率和流变性能,DOP 对木质素的增塑作用机理如图 6 所示。DOP 的极性基团能和木质素颗粒表面的极性基团作用,而非极性基团裸露在木质素颗粒的表面,从而降低木质素之间的相互作用力,抑制木质素颗粒的团聚。图 7 是添加不同含量 DOP 后,HDPE/木质素复合材料薄膜的微观图像。从图像上可以看出,未添加 DOP 的复合材料试样中木质素部分团聚,形成大颗粒,且分布不均匀;而添加 DOP 后,木质素的分散和分布有明显改善,添加越多,分散效果越好,充分说明了 DOP 对木质素团聚行为的抑制。

木质素在 HDPE 中分散均匀,有利于应力的传递和聚乙烯分子链的移动,使复合材料受到拉伸作用时,有较好的形变性能;与此同时,DOP 的非极性基团分布在木质素颗粒的外表面,起到润滑作用,使木质素颗粒与非极性聚乙烯分子链相

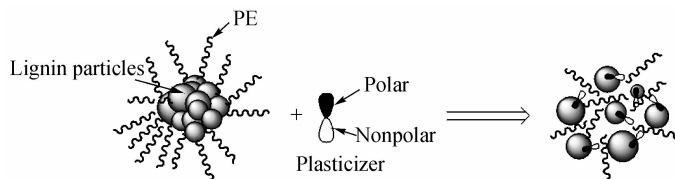


Fig. 6 The function mechanism of plasticizer in composites

互间的作用力降低,摩擦阻力降低,木质素/HDPE 复合材料受到拉伸作用时,链段能较好移动. 所以随着 DOP 的加入,复合材料的断裂拉伸率提高,韧性增强.

DOP 的润滑作用,使得复合材料在熔融状态下,受到剪切作用时,聚乙烯分子链流动阻力减

小,所以复合材料的 η 和 η^* 随着 DOP 的加入逐渐降低; DOP 的润滑作用降低了复合材料分子链的缠结作用,使体系中的物理缠结点减少,从而使储能模量 G' 下降;同时, DOP 也使复合材料熔体流动消耗的能量减小,所以损耗模量 G'' 随着 DOP 的加入逐渐下降.

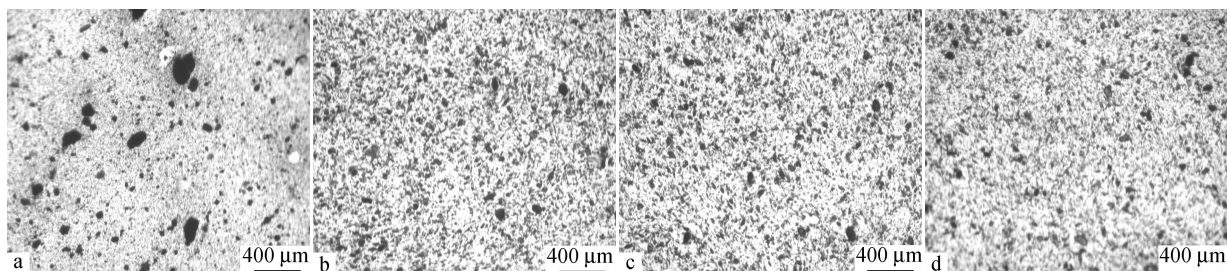


Fig. 7 Digital photomicrographs of composite films with different contents of DOP: (a) without DOP, (b) 2.5 phr DOP, (c) 5.0 phr DOP and (d) 7.5 phr DOP

3 结论

(1) DOP、DBP、ESO 都能改善复合材料的力学性能,提高断裂拉伸率,增强韧性;3 种增塑剂中, DOP 的效果最优,随着 DOP 添加量的增加,复合材料的断裂拉伸率逐渐提高. 复合材料断面 SEM 表明,不添加 DOP 复合材料的断面较为平整,属于脆性断裂;随着 DOP 的加入,材料断面变粗糙,属韧性断裂;随着 DOP 含量增加,复合材料的断面变得越加粗糙.

(2) 未添加增塑剂的木质素/HDPE 复合材料流变性能较差,表观黏度大. 添加 DOP 后,改善了

复合材料的流变性能,表观黏度下降,且 DOP 含量越高,作用效果越好. 动态流变测试表明随着 DOP 含量的增加,复数黏度 η^* 、体系储能模量 G' 和损耗模量 G'' 呈下降趋势.

(3) DOP 的作用机理研究表明, DOP 屏蔽了木质素表面的极性基团,能抑制木质素颗粒的团聚行为,改善木质素在 HDPE 中的分散状况;同时降低木质素颗粒和聚乙烯分子链之间的作用力,在木质素颗粒和聚乙烯分子链间起到了润滑作用,提高了材料的断裂拉伸率和流变性能,但同时也降低了材料的拉伸强度.

REFERENCES

- 1 Xue Jiao(薛娇). Chinese University Technology Transfer(中国高校科技与产业化),2008,(10):78~80
- 2 Chahar S,Dastidar M G,Choudhary V,Sharma D K. J Adhes Sci Technol,2004,18(2):169~179
- 3 Dizhbite T,Zakis G,Kizim A,Lazarevab E,Rossinskayaa G ,Jurkjanee V ,Telyshevaa G ,Viestursa U. Bioresour Technol,1999,67(8):221~228
- 4 Zhou Mingsong(周明松),Zhou Lili(周莉莉),Wu Silong(伍思龙),Yang Dongjie(杨东杰),Pan Bing(潘兵),Qiu Xueqing(邱学青). Fine Chemicals(精细化工),2011,28(10):1014~1018
- 5 Li Z L,Pang Y X,Lou H M,Qiu X Q. Bioresources,2009,4(2):589~601
- 6 Amel K,Ahmed J,Moncef C. Cem Concr Res,2003,33(7):995~1003
- 7 Wu Wenzang(武文赞),Pang Lihua(庞立华),Wang Tangchi(王汤池),Tian Jie(田洁),Wang Yongfang(王永芳),Di Mingwei(邸明伟). China Plastics Industry(塑料工业),2009,37(6):1~5
- 8 Liu Feiyue(刘飞跃),Xu Linli(许林利),Zheng Qiukai(郑秋凯),Xu Kai(许凯),Chen Mingcai(陈鸣才). CIESC Journal(化工学报),2009,60(9):2372~2376
- 9 Yu Y M,Fu S Y,Song P A,Luo X P,Jin Y M,Lu F Z,Wu Q,Ye J W. Polym Degrad Stabil,2012,97(4):541~546
- 10 Guo Jianguo(郭建国),Sun Yanfeng(孙岩峰),Zhang Yucang(张玉苍),He Lianfang(何连芳). Plastics Science and Technology(塑料科技),2010,39(9):97~101
- 11 Alexy P,Kosikova B,Podstranska G. Polymer,2000,41(13):4901~4908
- 12 Pouteau C,Baumberger S,Cathala B,Dole P. C R Biol,2004,327(9):935~943
- 13 Pucciariello R,Villani V,Bonini C,D'Auria M,Vetere T. Polymer,2004,45(12):415~4169
- 14 Zhou Jian(周建),Luo Xuegang(罗学刚). CIESC Journal(化工学报),2007,58(7):1834~1839
- 15 Sailaja R. Polym Int,2005,54(10):1589~1598
- 16 Li Xianfa(黎先发),Luo Xuegang(罗学刚). CIESC Journal(化工学报),2005,56(12):2429~2433
- 17 Alexy P,Košiková B,Črkonová G,Gregorová A,Martiš P. J Appl Polym Sci,2004,94(5):1855~1860
- 18 Kharade A ,Kale D. J Appl Polym Sci,1999,72(10):1321~1326
- 19 Luo Jihong(罗继红),Tang Zhigang(汤志刚),Zhou Jidong(周继东). China Synthetic Resin and Plastics(合成树脂及塑料),2006,7(2):39~42
- 20 Sailaja R,Deepthi M. Mater Design,2010,31(9):4369~4379
- 21 Yue Xiaopeng(岳小鹏),Chen Fangeng(谌凡更). Modern Chemical Industry(现代化工),2010,30(3):22~26
- 22 Zhou Mingsong(周明松),Sun Zhangjian(孙章建),Huang Jinhao(黄锦浩),Yang Dongjie(杨东杰),Qiu Xueqing(邱学青). Polymer Materials Science and Engineering(高分子材料科学与工程),2013,29(7):39~43
- 23 Huang Jin(黄进),Zhou Ziyan(周紫燕). Polymer Bulletin(高分子通报),2007,1(1):50~57
- 24 Li Yulong(李玉龙). Polymer Additives(高分子材料助剂),Beijing(北京):Chemical Industry Press(化学工业出版社),2008. 23~30
- 25 He Manjun(何曼君),Zhang Hongdong(张红东),Cheng Weixiao(陈维孝). Polymer Physics(高分子物理). 3rd ed(第三版). Shanghai(上海):Fudan University Press(复旦大学出版社),2011. 51~56
- 26 Jiang Tingda(蒋挺大). Lignin(木质素). 2nd ed(第二版). Beijing(北京):Chemical Industry Press(化学工业出版社),2008. 48~50
- 27 Payne R. J Appl Polym Sci,1962,6(19):57~63
- 28 Payne R,Whitaker E. Rubber Chem Technol,1971,44(2):440~479
- 29 Cassagnau P, Polymer,2003,44(8):2455~2462
- 30 Gauthier C,Reynaud E,Vassoille R,Ladouce-Stelandre L. Polymer,2004,45(8):2761~2771
- 31 Lion A,Kardelky C. Inter Jour Plast,2004,20(7):1313~1345
- 32 Wang Xin(王新),Wang Xuyun(王许云),Wu Qiye(吴其晔),Qi Zongneng(漆宗能). Acta Materiae Compositae Sinica(复合材料学报),2004,21(1):124~128
- 33 Gao H,Song Y M,Wang Q W,Zhen H,Zhang M L. J Forest Res,2008,19(4):315~318

The Effect of Plasticizer on the Properties of Alkali Lignin/HDPE Composites

Ming-song Zhou^{1,2}, Zhang-jian Sun^{1,2}, Dong-jie Yang^{1,2}, Jin-hao Huang^{1,2}, Xue-qing Qiu^{1,2*}

(¹School of Chemical and Energy Engineering, ²Guangdong Provincial Laboratory of Green Chemical Technology, South China University of Technology, Guangzhou 510640)

Abstract Alkali lignin/HDPE composites were prepared respectively with dioctyl phthalate (DOP), dibutyl phthalate (DBP) and epoxidised soybean oil (ESO). The influence of plasticizer on mechanical properties of composites was studied. The results showed that these plasticizers could increase the elongation at break of composites and DOP had the best effect. With adding 7.5 phr DOP, the elongation at break of composites was 146.28%, much higher than that (83.8%) of composites without DOP. Composites were prepared with different contents of DOP to study the influence of DOP on mechanical properties, fracture morphology and rheological properties of composites. The mechanical properties of composites showed that the increasing DOP content was beneficial to the increasing of elongation at break. The SEM showed that the fracture surfaces of composites became coarser with the addition of DOP, and the toughness of composites increased. The rheological properties showed that the addition of DOP can lower the apparent viscosity (η) and complex viscosity (η^*) of the composites, and the linear viscoelastic region turned narrow, the storage modulus (G') and the loss modulus (G'') also gradually declined with the increasing DOP content. According to the analysis it was concluded that DOP can adsorb on the surface of lignin particles and suppress the agglomeration of lignin particles in HDPE, which may improve the dispersion of lignin particles in HDPE and reduce the interaction force between the lignin molecules and the molecular chains of PE, thus the mechanical properties and rheological properties of the composites were improved.

Keywords Alkali lignin, HDPE, Composite, Plasticizing mechanism, Rheological behavior

* Corresponding author: Xue-qing Qiu, E-mail: xueqingqiu66@163.com