

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2017.02.009

GF及偶联剂改性PVC/稻壳木塑复合材料*

袁杰,路琴,唐健锋

(南京农业大学工学院,南京 210000)

摘要:采用模压成型的方式、通过实验探索玻璃纤维(GF)含量及偶联剂处理对聚氯乙烯(PVC)/稻壳木塑复合材料的力学特性和耐磨性的影响。实验结果表明:PVC/稻壳木塑复合材料的硬度随GF含量增加呈现先减小后增大的趋势。GF含量在15%以下时,随着GF用量的增大,木塑复合材料的拉伸强度与冲击强度总体上随之变大,超过15%则随GF含量增大而减小。而弯曲强度出现先减后增的趋势,弯曲弹性模量则与之相反。木塑复合材料的耐磨损性在GF含量为15%时最佳,摩擦系数在10%时最大。合适的偶联剂处理能增强木塑复合材料的力学性能和耐磨性。其中 γ -氨基丙基三乙氧基硅烷(KH550)的增强效果比较好,钛酸酯不能提高PVC/稻壳木塑材料的力学性能和耐磨性。

关键词: 玻璃纤维; 聚氯乙烯; 木塑复合材料; 偶联剂; 力学性能; 耐磨性

中图分类号: TQ325.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2017)02-0042-04

PVC/Rice Husk Wood Composites Modified with Glass Fiber and Coupling Agent

Yuan Jie, Lu Qin, Tang Jianfeng

(College of Industry, Nanjing Agriculture University, Nanjing 210000, China)

Abstract: With the method of molding press experiments, the effect of glass fiber (GF) content and coupling agent dispose on the mechanical properties and friction and wear properties of the PVC/rice husk wood-plastic composites were explored. Experimental results show that the hardness of material appear a trend of reducing first then increasing with GF content increase. When GF content is below 15%, with the increase of the content of GF, the tensile strength and impact strength of PVC/rice husk wood-plastic composites increase. With the increase of GF content, when it is more than 15%, the bending strength appear a trend of reducing first then increasing, and the flexural modulus is the opposite. The wear resistance of composites is best at GF content is 15%, the friction coefficient is biggest at GF content is 10%. The suitable coupling agent dispose can significantly improve the mechanical behavior and friction and wear properties of PVC/rice husk wood-plastic composites. 3-Aminopropyltriethoxysilane (KH550) has cracking effect. Titanate can not improve mechanical behavior and friction and wear properties of the composites.

Keywords: glass fiber; polyvinyl chloride; wood-plastic composite; coupling agent; mechanical property; abrasion resistance

聚氯乙烯(PVC)木塑复合材料是以PVC和木质纤维为主要原料制成的复合材料,兼具有木质材料的使用性能和塑料的热塑加工性能,主要可用作天然木材的替代而广泛使用^[1]。其自身的强度高、阻燃性能强、抗有害生物特性和耐腐蚀性能好成为用作结构材料的首选^[2-4],但是该材料同样因为具备弯曲强度、冲击强度差,热变形温度低及抗蠕变性差等缺点而降低了实用性^[5]。传统PVC增韧改性通常是在树脂中加入橡胶类弹性体,是以降低材料宝贵的刚性、耐热性、尺寸稳定性为代价的^[6]。目前,国际上较热门的方式是通过加入刚性的增韧纤维既增强力学性能又不影响综合性能^[7]。利用玻璃纤维(GF)增强木塑复合材料不仅可以让其拥有较好力

学性能与摩擦磨损性能^[8],还能兼具良好的耐疲劳特性。

在PVC复合材料中加入一定偶联剂或成型剂等可以在一定程度上提高复合材料的稳定性^[9]。同时能增强界面相容性从而提高材料的力学强度,很明显地让GF较多地保留在PVC当中,从而提高GF在PVC中保留的长径比^[10-11]。GF没有经过处理时不溶性的物质容易附着到GF表面,使得GF与PVC不能充分湿润。这两个原因直接导致处理后材料的耐磨性及力学性能大幅度增加。

*南京农业大学SRT项目(201610307098)

联系人:路琴,副教授,主要从事新型工程材料及应用的研究

收稿日期:2016-12-02

笔者通过在 PVC / 稻壳木塑复合材料中加入不同含量的 GF 及偶联剂 γ - 氨丙基三乙氧基硅烷 (KH550) 与钛酸酯,采用模压成型方法来探究 GF 及偶联剂含量对木塑复合材料的力学性能及摩擦磨损性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

稻壳: 60 ~ 80 目 (180 ~ 250 μm), 自制;
PVC : DG-1000K, 天津大沽化工有限公司;
GF : 市售, 东海县富彩矿物制品有限公司;
KH550 : 分析纯, 广州惠欣化工有限公司;
钛酸酯: 化学纯, 广州泰瑞新材料有限公司;
酒精: HY95, 新泰市华源医疗卫生用品有限公司;

蒸馏水: 分析纯, 自制。

1.2 实验仪器

电子天平: UTP-313 型, 上海花湖电器有限公司;

平板硫化机: XLB-0 型, 潮州顺力橡胶机械有限公司;

台锯: GTS10 J 型, 博士集团 (中国) 有限公司;
电动振筛机: 8411 型, 浙江省上虞市道墟星峰仪器厂;

电热恒温鼓风干燥箱: DG101-4 型, 南京盈鑫实验仪器有限公司;

万能试验机: CMT-6104 型, 美特斯工业系统 (中国) 有限公司;

洛氏硬度计: XHR-150 型, 上海联尔试验设备有限公司;

简支梁冲击试验机: XJJ-5 型, 承德金键检测仪器有限公司;

高速混料机: FP3010 型, 德国博朗电器公司。

1.3 木塑复合材料的制备

工艺流程图如图 1 所示。

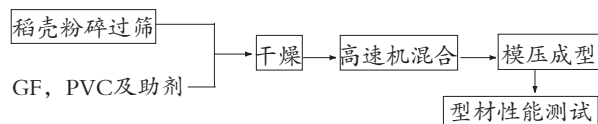


图 1 GF 增强 PVC / 稻壳木塑复合材料制备工艺流程图

制备步骤如下: 分别将 60 目 (250 μm) 稻壳粉在 90 $^{\circ}\text{C}$, PVC 与 GF 在 80 $^{\circ}\text{C}$ 下烘干 12 h, 然后装在密封袋中。将酒精和偶联剂按照 1 : 5 的比例进行稀释。然后把稻壳粉、PVC、GF 与偶联剂放在搅拌机中混合, 将混料在 90 $^{\circ}\text{C}$ 下烘干 24 h 后装

入密封袋。将混料放到 10 cm $\times$ 12 cm 的模具中后将模具放到平板硫化机中, 设置温度为 160 $^{\circ}\text{C}$, 压力为 5 ~ 10 MPa, 保压 3 次, 每次 5 min 进行模压成型。然后将成型的样板切割成 1 cm $\times$ 10 cm 和 0.7 cm $\times$ 3 cm 的长条, 以便进行后续各项性能测试。表 1 为试验原材料配比及试样编号。

表 1 试验原材料配比及试样编号

编号	PVC 含量	稻壳含量	GF 含量	KH550 含量	钛酸酯含量
1 [#]	60	40	5	2	0
2 [#]	60	40	10	2	0
3 [#]	60	40	15	2	0
4 [#]	60	40	20	2	0
5 [#]	60	40	10	0	0
6 [#]	60	40	10	2	0
7 [#]	60	40	10	0	2

1.4 性能测试

采用洛氏硬度计进行硬度测试。按照 GB / T 1447-2005 采用万能试验机进行拉伸性能测试。按照 GB / T 17657-1999 采用万能试验机进行弯曲性能测试。按照 GB / T 17657-1999 采用冲击试验机进行冲击性能测试。采用 GB5763-2008 进行耐磨性测试。以上所有实验均在常温下进行。

2 结果与分析

2.1 GF 用量对 PVC 木塑复合材料的影响

(1) 力学性能分析。

图 2 为不同 GF 用量时 PVC 木塑复合材料的硬度。如图 2 所示, 随 GF 含量增加, 材料的硬度呈现先减后增的趋势。GF 含量在 10% 时 (2[#] 样品), PVC 复合材料硬度最低, 这是因为 GF 的硬度相对来说比较大, 当其含量增多时, 使得试样的整体硬度也会有所上升。而 GF 含量为 5% 时 (1[#] 样品) 硬度也较大, 可能是因为 GF 较少时对材料的割裂破坏较小, 所以 PVC 复合材料整体的硬度也会较高。

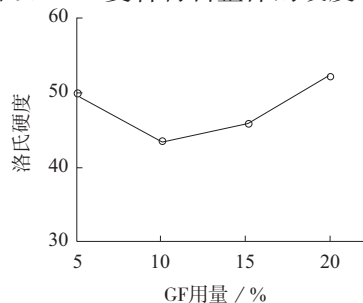


图 2 不同 GF 用量时 PVC 木塑复合材料的硬度

图 3 为不同 GF 用量时 PVC 复合材料的拉伸强度和冲击强度。从图 3 可以看出, GF 的用量在 15% 以下时, 随着 GF 密度的增加, 试样的拉伸强度逐渐变大冲击强度总体上也会增大。当 GF 用量

超过 15%, 拉伸强度跟冲击强度都将有所降低。当 GF 含量达到 15% 的时候 (3[#] 样品), PVC 木塑复合材料拉伸强度和冲击强度分别达到最佳状态。这是因为当 GF 用量较少时, 能较好地与 PVC 基体结合, 当 GF 用量变大, 超过 15% 时, 达到饱和状态, 与 PVC 基体结合性变差, 游离 GF 会割裂 PVC 基体, 从而使复合材料的结合面产生缺陷导致其拉伸强度下降。

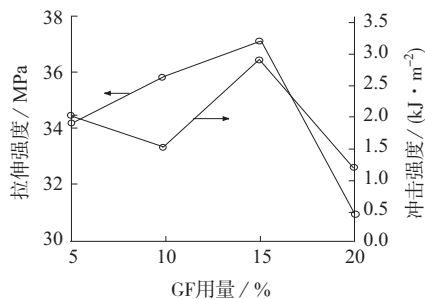


图3 不同GF用量时PVC木塑复合材料的拉伸和冲击强度

图4为不同GF用量时PVC复合材料的弯曲强度和弯曲弹性模量。

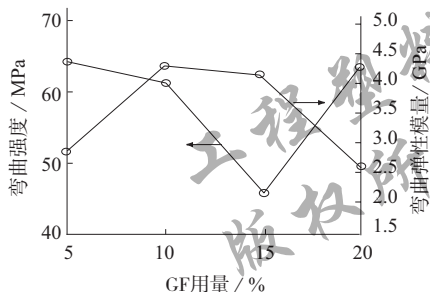


图4 不同GF用量时PVC木塑复合材料的弯曲强度及其弹性模量

从图4可以看出, 材料的弯曲强度在 GF 含量 15% 时 (3[#] 样品) 最低, 弯曲弹性模量随着 GF 用量的增多呈现先增大后降低的规律, 这是因为 GF 是刚性粒子, 所以 GF 含量的增多会导致试样的弯曲强度下降, 当超过 15% 的时候, GF 对材料产生破坏, 导致试样的硬度下降而韧性增加。从图4可以看出, 试样弯曲弹性模量的变化跟弯曲强度的变化是相反的, 也证明了上述观点。

(2) 摩擦磨损性能分析。

图5为不同GF用量时PVC复合材料的磨损量。从图5看出, 随着GF用量的增加, PVC复合材料磨损量出现先减后增的趋势, 在GF用量为15%时磨损量最低。复合材料中的GF具有分散和传递载荷的作用, 使加在其上的力分散到周围基体上, 同时GF均匀分布在材料中与周围基体相互之间有力的作用使得材料难以被磨损。而这种作用在GF含量占15%时 (3[#] 样品) 最佳, 此时GF耐磨损性最好。

图6为不同GF用量时复合材料的摩擦系数。从图6可看出, 随着GF用量的增加, 复合材料的摩擦系数呈现先增后减的趋势, 在GF用量为10%时 (2[#] 样品) 摩擦系数最高。摩擦力是受到剪切而产生的, 由于材料的界面粘着非常牢固, 所以剪切一般发生在复合材料的基体上。因此复合材料的整体强度决定了摩擦力的大小, 在GF含量占10%时, 复合材料的整体强度最小, 此时材料的摩擦系数最大。

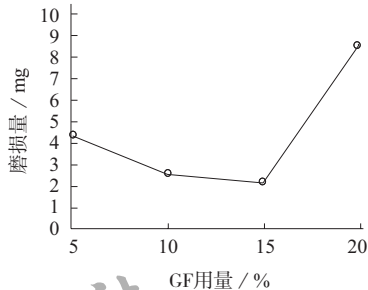


图5 不同GF用量时PVC木塑复合材料的耐磨性

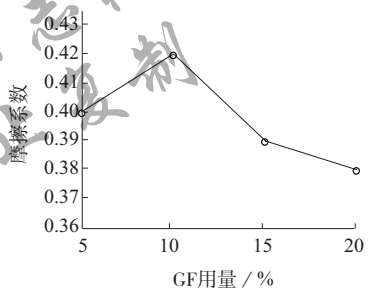


图6 不同GF用量时PVC木塑复合材料的摩擦系数

2.2 偶联剂对PVC复合材料的影响

(1) 力学性能分析。

表2为加入2%偶联剂和未添加偶联剂时PVC木塑复合材料的力学性能。

表2 不同偶联剂添加量时PVC木塑复合材料的力学性能

试样种类	拉伸强度 / MPa	弯曲强度 / MPa	弯曲弹性模量 / GPa	冲击强度 / (kJ·m ⁻²)	洛氏硬度
添加偶联剂	35.9179	60.0674	4.2120	1.46	42.3
未添加偶联剂	24.6574	45.6209	1.9610	2.76	40.3

从表2能比较清晰地看到, 加了2%的偶联剂后, 试样的拉伸强度、弯曲强度、弯曲弹性模量、洛氏硬度都有明显提高。这可能是因为KH550偶联剂的加入可显著提高GF在PVC基体内的保留长度。GF没有经过处理时不溶性的物质容易附着到GF表面, 使得GF与PVC不能被充分湿润。这两个原因直接导致处理后性能大幅度增加。此外, 如果GF没有经过处理, 则会因为其光滑的表面和PVC的结合能力较差, 而使得PVC复合材料很容易便在GF与PVC的结合面部分产生破坏性裂纹, 使材料失

效。然而 GF 经处理之后,能够与 PVC 较为紧密结合在一起,这时的 GF 可以看做一个一个的“位垒”,只有所承受的破坏能量超过“位垒”高度时,材料才会被破坏。而偶联剂的加入能增加位垒的高度。

表 3 不同偶联剂类时 PVC 木塑复合材料的力学性能

偶联剂种类	拉伸强度 / MPa	弯曲强度 / MPa	弯曲弹性模量 / GPa	冲击强度 / (kJ · m ⁻²)	洛氏硬度
KH550	35.917 9	60.067 4	4.212 0	1.46	42.3
钛酸酯	18.354 8	37.337 1	1.130 3	4.35	44.0

从表 3 可以看到,加 KH550 后,材料的拉伸强度、弯曲强度及弯曲弹性模量都明显高于加钛酸酯的。这是因为用 KH550 处理的复合材料界面结合性比用钛酸酯处理的更好。用含有氨基硅烷的偶联剂和成膜剂处理的 GF 增强 PVC 复合材料,是因为使其界面层的结合得到改善而使得材料的力学性能得到了提高。

(2) 摩擦磨损性能分析。

图 7、图 8 分别为不同偶联剂类型时 PVC 木塑复合材料的耐磨性和摩擦系数。

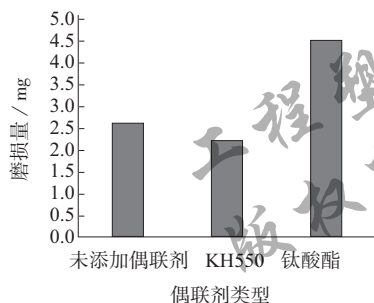


图 7 不同偶联剂时 PVC 木塑复合材料的耐磨性

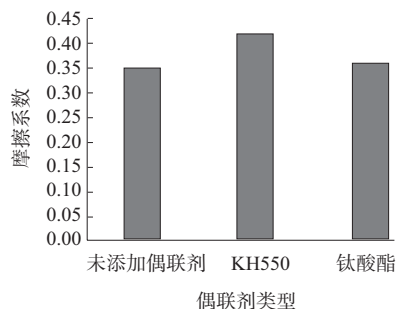


图 8 不同偶联剂时 PVC 木塑复合材料的摩擦系数

从图 7 可以看出,用 KH550 处理过的 PVC 材料的耐磨性高于未经过偶联剂处理的材料。这是因为 KH550 偶联剂增强了无机高分子填料跟树脂之间的结合面黏合强度,在摩擦过程中,GF 不易从树脂中脱落,降低了材料的磨粒磨损,从而增强了耐磨性能。同时可以看到,用钛酸酯处理过的 PVC 材料的耐磨性高于未经过偶联剂处理的材料。这是由于实验添加的钛酸酯物理性状为黏稠状黄色液体,而

且其在复合材料中的添加量较少,只有 2%,导致钛酸酯偶联剂在材料中分布不均使其复合材料的耐磨性能下降。同时这也说明不是所有的偶联剂都能增强材料的耐磨性能。

从图 8 可以看出,经过 KH550 处理的材料的摩擦系数远大于未经过偶联剂处理的材料。这是由于 KH550 增强了材料的力学性能导致复合材料在测量摩擦系数的过程中抗剪切能力的提高,增大了摩擦系数。

经过钛酸酯处理的材料与未经过偶联剂处理的材料的摩擦系数相差不大,这说明钛酸酯对 PVC / 木塑复合材料的摩擦系数影响不大。

3 结论

(1) GF 作为增韧剂,其含量对 PVC 木塑复合材料具有较大影响:材料的硬度随着 GF 用量的增多呈现先减后增的规律,10% 时最低。GF 含量在 15% 以下时,随着 GF 含量的增加木塑复合材料的拉伸强度与冲击强度总体上随之增加,超过 15% 则随 GF 含量增大而减小。弯曲强度出现先减后增的趋势,在 15% 时最小。弯曲弹性模量呈现先减后增的规律,在 10% 时最大。材料的耐磨损性在 GF 含量占 15% 时最佳,摩擦系数在 15% 时最大。

(2) 用合适的偶联剂处理能提升木塑复合材料的硬度、拉伸强度、弯曲强度、弯曲弹性模量和耐磨性。其中 KH550 的增强效果比较好,钛酸酯不能提高材料的力学性能和耐磨性。

参考文献

- [1] 王宝云,陈伟,杨柳,等. PVC/PE 基本塑复合材料性能研究[J]. 塑料工业,2011,32(6):29-32,36.
Wang Baoyun, Chen Wei, Yang Liu, et al. Study on the property of PVC / PE wood-plastics composites[J]. China Plastics Industry, 2011,32(6):29-32,36.
- [2] Yong Shengqiao, La Zhenshen, Tao Dou. Polymerization and characterization of high conductivity and good adhesion polypyrrole films for electromagnetic interference shielding[J]. Chinese Journal of Polymer Science, 2010,28(6):923-930.
- [3] 徐开蒙,李凯夫,曹馨蕾,等. PVC 基本塑复合材料界面结合改性研究进展[J]. 塑料工业,2014,42(2):9-14,19.
Xu Kaimeng, Li Kaifu, Cao Xinlei, et al. Research progress of interfacial bonding modification of PVC-based wood plastic composites[J]. China Plastics Industry, 2014,42(2):9-14,19.
- [4] 陈韶辉,宋义虎,都佩华,等. PVC/CPE/CaCO₃ 复合材料的力学性能[J]. 材料科学与工程学报,2011,29(6):829-832,845.
& Engineering, 2011,29(6):829-832,845.

弯曲强度: $Y_2 = +63.37 - 0.93A + 0.074B + 2.08C - 0.17AB - 0.53AC - 0.20BC - 2.05A^2 - 2.45B^2 - 3.22C^2$ 。

参考文献

- [1] 郝静, 刘钢, 左福元. 木薯渣的饲用价值及应用[J]. 饲料研究, 2007(11):64-66.
Hao Jing, Liu Gang, Zuo Fuyuan. Feeding value and its application of cassava residues[J]. Feed Research, 2007(11):64-66.
 - [2] 刘平. 木薯渣饲料资源化开发研究[J]. 养殖与饲料, 2009(1):55-59.
Liu Ping. Study on development of cassava residues feed[J]. Animals Breeding and Feed, 2009(1):55-59.
 - [3] 苏小建, 谢丽霞, 曹子慧, 等. 木薯渣的发酵工艺研究[J]. 粮油加工, 2010(10):127-129.
Su Xiaojian, Xie Lixia, Cao Zihui, et al. Study on the fermentation of cassava residues[J]. Cereals and Oils Processing, 2010(10):127-129.
 - [4] 浦跃武, 刘坚. 木薯渣厌氧发酵制沼气的研究[J]. 安徽农业科学, 2009, 37(29):14 308-14 310.
Pu Yuewu, Liu Jian. Study on biogas production of cassava dregs by anaerobic fermentation[J]. Journal of Anhui Agricultural Sciences, 2009, 37(29):14 308-14 310.
 - [5] 容元平, 廖兰, 伍时华, 等. 木薯渣残余淀粉提取与发酵酒精工艺研究[J]. 安徽农业科学, 2010, 38(6):2 793-2 794.
Rong Yuanping, Liao Lan, Wu Shihua, et al. Study on starch extraction from cassava residues and alcohol fermentation process[J]. Journal of Anhui Agricultural Sciences, 2010, 38(6):2 793-2 794.
 - [6] 刘琨. 木薯淀粉渣的干燥特性探讨[J]. 广西大学学报: 自然科学版, 2001, 26(03):165-167.
Liu Kun. Research in drying characteristic of cassava starch dregs[J]. Journal of Guangxi University: Natural Science Edition, 2001, 26(3):165-167.
 - [7] Zhang Jianfeng, Sun Xiuzhi. Mechanical properties of poly(lactic acid) / starch composites compatibilized by maleic anhydride[J]. Biomacromolecules, 2004, 5(4):1 446-1 451.
 - [8] 王春红, 任子龙, 李娜, 等. 苧麻织物表面改性对其增强热固性聚乳酸复合材料力学及阻燃性能的影响[J]. 复合材料学报, 2015, 32(2):444-450.
Wang Chunhong, Ren Zilong, Li Shan, et al. Effect of surface modification on properties of mechanical and flame retardant of ramie fabrics reinforced thermosetting polylactic acid composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2015, 32(2):444-450.
 - [9] 覃宇奔, 蒋婷, 胡华宇, 等. 机械活化对 PVC / 木薯酒糟复合材料力学性能的影响[J]. 塑料科技, 2014, 42(1):78-82.
Qin Yuben, Jiang Ting, Hu Huayu, et al. Influence of mechanical activation pretreatment on mechanical properties of PVC / cassava lees composites[J]. Plastics Science and Technology, 2014, 42(1):78-82.
 - [10] 蒋婷. 木薯酒糟的机械活化偶联改性及其制备木塑复合材料[D]. 南宁: 广西大学, 2013.
Jiang Ting. Mechanical activation-assisted coupling modification of cassava lees and preparation of wood plastic composites[D]. Nanning: Guangxi University, 2013.
 - [11] Kohli A, Singh H. Optimization of processing parameters in induction hardening using response surface methodology[J]. Sadhana, 2011, 36(2):141-152.
 - [12] 吕萍. 三种竹笋加工及竹资源综合利用[D]. 合肥: 安徽农业大学, 2013.
Lyu Ping. Three types of bamboo shoots processing and comprehensive utilization of bamboo resources[D]. Hefei: Anhui Agricultural University, 2013.
-
- (上接第 45 页)
- Chen Shaohui, Song Yihu, Du Peihua, et al. Mechanical properties of PVC / CPE / CaCO₃ composites[J]. Journal of Materials Science & Engineering, 2011, 29(6):829-832, 845.
 - [5] Crawford E, Lesser A J. Mechanics of rubber particle capitations in toughened polyvinyl chloride polymer (PVC)[J]. Polymer, 2000, 41(15):5 865-5 870.
 - [6] 胡圣飞. 纳米级 CaCO₃ 粒子对 PVC 增韧增强研究[J]. 中国塑料, 1999, 13(6):25-28.
Hu Shengfei. Nanometric CaCO₃ toughened and reinforced PVC[J]. China Plastics, 1999, 13(6):25-28.
 - [7] 罗杨云. 纤维增强聚氯乙烯复合材料的研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2004.
Luo Yangyun. Study on fiber-reinforced PVC composites[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2004.
 - [8] 黄金贵, 王琪, 孔祥安, 等. 玻璃纤维增强聚乙烯复合材料力学及摩擦性能的研究[J]. 复合材料学报, 1997, 14(4):19-25.
Huang Jingui, Wang Qi, Kong Xiangnan, et al. Study on the mechanical and tribological properties of glassfiber reinforced polyethylene composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 1997, 14(4):19-25.
 - [9] 万正龙, 熊舟翼, 熊汉国. 钛酸酯偶联剂对竹粉 / PVC 性能影响[J]. 现代塑料加工应用, 2010, 22(3):25-27.
Wan Zhenglong, Xiong Zhouji, Xiong Hanguo. Effect of titanate coupling agent on properties of bamboo flour / PVC composites[J]. Modern Plastics Processing and Applications, 2010, 22(3):25-27.
 - [10] Davidow Steven. Development of design values for wood-plastic wood / PVC composite material[J]. Journal of Materials in Civil Engineering, 2003, 15(5):415-419.
 - [11] 郑玉涛, 陈就记, 王东山, 等. 偶联剂与甘蔗渣 / PVC 复合材料性能的研究[J]. 中国塑料, 2005, 19(6):94-98.
Zheng Yutao, Chen Jiujie, Wang Dongshan, et al. Effects of coupling agents on properties of bagasse fiber / PVC composite[J]. China Plastics, 2005, 19(6):94-98.