

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2017.04.009

PVC 木塑复合材料的耐热增强改性

史振苇, 丁筠, 薛平, 胡蝶, 乔辉

(北京化工大学, 北京 100029)

摘要: 采用模压成型制备了一系列聚氯乙烯(PVC)/氯化聚氯乙烯(CPVC)配比不同、无机刚性粒子含量不同的木塑复合材料。通过力学性能测试、热变形温度测试、扫描电子显微镜观察等手段对上述木塑复合材料的耐热性及力学性能进行了研究。结果表明, CPVC和无机刚性粒子均显著改善了PVC木塑复合材料的耐热性和力学性能。与PVC木塑复合材料相比, 当PVC/CPVC配比为50/50, 白云母或凹凸棒土的用量为3份时, 改性木塑复合材料的热变形温度分别提高了14.3℃和19.7℃, 且力学性能较好。凹凸棒土对木塑复合材料的耐热增强改性效果优于白云母。

关键词: 木塑复合材料; 聚氯乙烯; 氯化聚氯乙烯; 凹凸棒土

中图分类号: TQ325.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2017)04-0044-05

Improvement of Mechanical and Thermal Properties on PVC Based Wood-plastic Composites

Shi Zhenwei, Ding Yun, Xue Ping, Hu Die, Qiao Hui

(Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029)

Abstract: A series of wood-plastic composites with different PVC/CPVC proportion and muscovite and attapulgite content were prepared by compression molding. The heat resistance and mechanical properties of the wood-plastic composites were studied by means of mechanical properties analysis, heat-distortion test and scanning electron microscope etc. The results show that the addition of CPVC and inorganic rigid particles significantly improves the thermal resistance and mechanical properties of PVC based wood-plastic composites. Compared with PVC based wood-plastic composites, when the PVC/CPVC proportion is 50/50, muscovite and attapulgite content is 3phr, the heat-distortion temperature of modified composites increases by 14.3℃ and 19.7℃ respectively, moreover, modified composites have good mechanical properties. The improvement of mechanical and heat-resistance properties of attapulgite on wood-plastic composites is better than that of muscovite.

Keywords: wood-plastic composites; PVC; CPVC; attapulgite

木塑复合材料是以木质纤维作为填料, 与热塑性塑料如聚丙烯(PP)、聚乙烯(PE)、聚氯乙烯(PVC)等混合, 再配合多种添加剂, 经过混炼、挤出、注塑等加工方法而制得^[1-5]。作为一种绿色环保材料, 木塑复合材料的开发和应用近年来成为研究热点, 其中PVC基木塑复合材料广泛用来生产户外栈道板、建筑外墙、遮阳板等产品^[6-10]。虽然PVC木塑复合材料优点众多, 但其作为户外外墙、模板等结构材料应用存在受热易变形、力学强度等偏低等缺点, 这在一定程度上限制了其应用拓展^[11-13]。因此进一步制备高强度、高模量、耐热变形温度高的PVC基木塑复合材料成为研究热点和难点^[14-17]。

氯化聚氯乙烯(CPVC)为PVC进一步氯化后的产物, 相比PVC有更好的耐热及力学性能, 可用作PVC的共混改性剂^[18]。再配合适量无机矿物填

料, 如碳酸钙、凹凸棒土、白云母等, 可进一步提高复合材料的强度、模量和耐热性等^[19]。笔者首先用CPVC树脂对PVC木塑复合材料进行改性, 得到PVC/CPVC的优化配比。在此基础上用白云母、凹凸棒土两种无机刚性粒子对PVC/CPVC木塑复合材料进行改性, 基于耐热性、力学性能测试结果, 结合微观形态分析, 评价两种粒子对PVC/CPVC木塑复合材料的改性效果。

1 实验部分

1.1 主要原料

PVC: DP1000, 天津乐金大沽化学有限公司;

CPVC: 挤出级, 上海氯碱有限公司;

联系人: 丁筠, 博士, 主要从事聚合物功能改性材料研究

收稿日期: 2017-01-17

超细白云母:微米级,苏州申威非金属材料有限公司;

凹凸棒土:微米级,市售;

木粉:80目,市售;

偶联剂:KH-560,市售;

稳定剂及其它助剂均为市售。

1.2 主要仪器与设备

热压机:SYE-L32H型,万达液压装置制造有限公司;

冷压机:400×400,郑州鑫和机器制造有限公司;

高速混合机:SHR-50A型,张家港市三兴江帆机械厂;

双辊筒开炼机:XH-401B型,东莞锡华精密检测仪器有限公司;

万能材料试验机:1122型,美国Instron公司;

热变形温度测定仪:WKW-300型,长春智能仪器有限公司;

扫描电子显微镜(SEM):JSM-6360LV型,日本电子株式会社。

1.3 试样制备

(1) CPVC改性PVC木塑复合材料的制备。

预先按0/100,10/90,30/70,50/50,70/30,90/10和100/0的质量比将CPVC与PVC称量混合好。CPVC与PVC混合物合计100份,木粉15份,其它助剂20份。在双辊筒开炼机中先加入PVC,CPVC以及其它助剂混炼约5 min,然后加入经偶联剂处理的木粉,待所有物料塑化均匀,出片标记。上述制得的片材用热压机在185℃,10 MPa条件下热压5 min,然后用冷压机冷却定型,得到PVC/CPVC木塑复合板材。

(2) 无机刚性粒子改性PVC/CPVC木塑复合材料的制备。

固定CPVC与PVC配比为50/50,合计100份,木粉15份,其它助剂20份,再在其中分别加入0份、1份、3份、5份、7份、9份无机刚性粒子,制得6组无机刚性粒子含量不同的PVC/CPVC木塑复合材料。

1.4 性能测试与表征

热变形温度按GB/T 1633-2000测试,室温,升温速率2℃/min,弯曲应力0.45 MPa;

拉伸性能按GB/T 1040-2006测试,室温,拉伸速率20 mm/min;

弯曲性能按GB/T 9348-2008测试,室温,弯曲速率5 mm/min;

微观形态观察:将无机刚性粒子改性的PVC/CPVC木塑复合材料试样在液氮条件下淬断后表面喷金,并在SEM上观察。

2 结果与讨论

2.1 CPVC改性PVC木塑复合材料的性能

(1) 耐热性能。

图1为不同CPVC用量时木塑复合材料的热变形温度。由图1可知,复合材料的热变形温度随着CPVC用量的增加而逐渐提高,从0份时的70.4℃提高到100份时的104.9℃,说明CPVC的加入对复合材料耐热性能的提高作用显著。这主要是由于相比PVC,CPVC的含氯量更高,分子极性更大,含氯量的增加限制了大分子链段的运动,从而提高了复合材料的耐热性。当PVC/CPVC配比为50/50时,其热变形温度达到80.3℃。

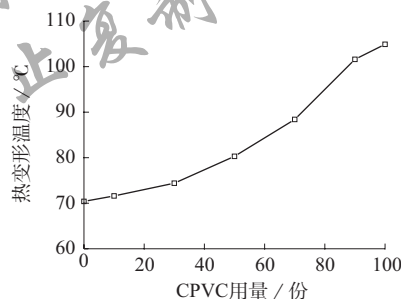


图1 不同CPVC用量木塑复合材料的热变形温度

(2) 拉伸性能。

图2为不同CPVC用量时木塑复合材料的拉伸性能。由图2可知,添加了CPVC后,复合材料的拉伸强度均得到提高,呈现先增加后又略有降低的趋势。当CPVC用量为50份时,复合材料的拉伸强度最高,为50.39 MPa。

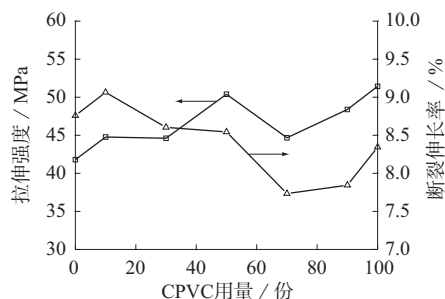


图2 不同CPVC用量木塑复合材料的拉伸性能

除了纯PVC与纯CPVC木塑复合材料外,PVC/CPVC木塑复合材料的断裂伸长率基本呈现

逐渐降低趋势。CPVC 用量为 50 份时,复合材料的断裂伸长率与纯 PVC 木塑复合材料相比没有显著降低,之后随着 CPVC 用量增加,分子链刚性增加,导致断裂伸长率显著下降。

(3) 弯曲性能。

图 3 为不同 CPVC 用量时木塑复合材料的弯曲性能。由图 3 可知,随着 CPVC 用量增加,复合材料的弯曲强度和弯曲弹性模量均呈递增趋势。当 CPVC 用量为 50 份时,木塑复合材料的弯曲强度和弯曲弹性模量分别提高了 32.7% 和 25.0%,这是由于体系中含氯量的增加,导致复合材料刚性增加,从而弯曲强度和弯曲弹性模量显著提高。

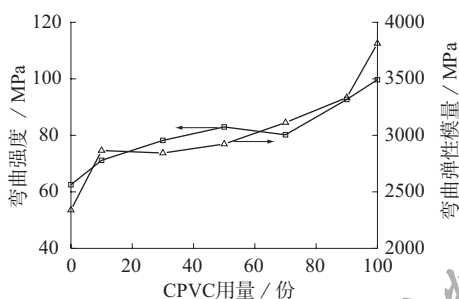


图3 不同CPVC用量木塑复合材料的弯曲性能

2.2 无机刚性粒子改性木塑复合材料的性能

PVC/CPVC 配比为 50/50 时,木塑复合材料的热变形温度可达 80℃ 以上,且此配比下力学性能提高显著,同时断裂伸长率降低较少。而随着 CPVC 用量继续增加,木塑复合材料的断裂伸长率降低较多,并且表现出较差的加工热稳定性,因此实验优选 PVC/CPVC 的共混比例为 50/50。在此基础上,进一步研究无机刚性粒子用量对 PVC/CPVC 木塑复合材料性能的影响。

(1) 耐热性能。

图 4 为不同无机刚性粒子用量时 PVC/CPVC 木塑复合材料的热变形温度。由图 4 可知,复合材料的热变形温度随着两种无机刚性粒子用量增加均

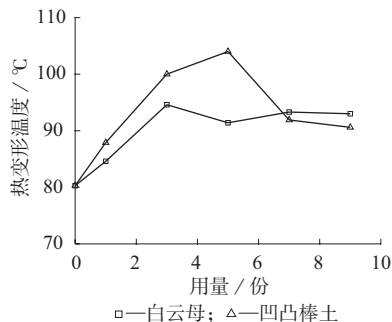


图4 不同无机刚性粒子用量木塑复合材料的热变形温度

呈先升高而后降低的趋势。当白云母和凹凸棒土用量为 3 份时,复合材料的耐热性显著提高,热变形温度分别提高了 14.3℃ 和 19.7℃。过多无机刚性粒子加入导致体系中缺陷点增多,其耐热性有所降低。

(2) 拉伸性能。

图 5、图 6 分别为不同无机刚性粒子用量时 PVC/CPVC 木塑复合材料的拉伸强度和断裂伸长率。可以看出,复合材料的拉伸强度随着两种无机刚性粒子用量增加呈先增加后降低的趋势。特别是当凹凸棒土用量超过 3 份,白云母用量超过 5 份时,复合材料的拉伸强度明显下降。造成此现象的原因是,白云母和凹凸棒土在加工过程中易于在二维平面内取向,低用量时有较好的增强效果。但用量继续增加易造成体系中应力缺陷点增多,导致复合材料拉伸强度降低。相对而言,木塑复合材料的断裂伸长率随刚性粒子用量的增加降低不太显著。

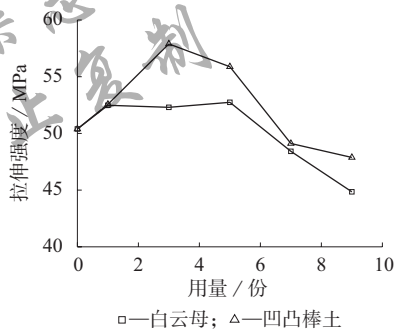


图5 不同无机刚性粒子用量木塑复合材料的拉伸强度

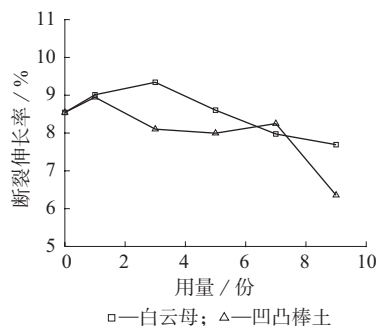


图6 不同无机刚性粒子用量木塑复合材料的断裂伸长率

(3) 弯曲性能。

图 7、图 8 分别为不同无机刚性粒子用量时 PVC/CPVC 木塑复合材料的弯曲强度和弯曲弹性模量。可以看出,复合材料的弯曲强度随着两种无机刚性粒子用量增加呈平缓增加的趋势,总体在 82~90 MPa 之间变化;而弯曲弹性模量呈明显上升趋势,原因是随着无机刚性粒子用量增加,阻碍了复合材料中裂纹的扩展,降低了裂纹引发应力,导致体系的刚性增加。

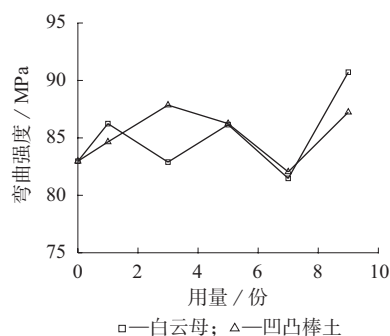


图7 不同无机刚性粒子用量木塑复合材料的弯曲强度

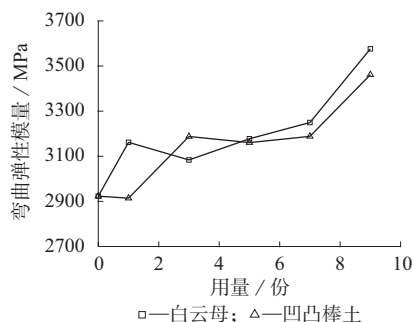
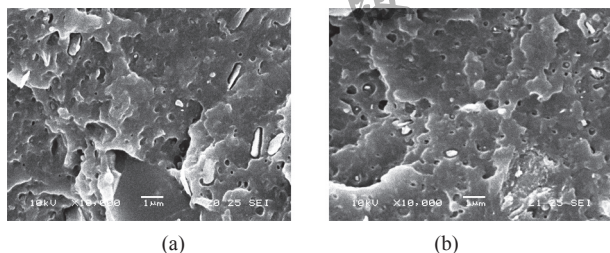


图8 不同无机刚性粒子用量木塑复合材料的弯曲弹性模量

图9为无机刚性粒子用量为3份时复合材料断面的SEM照片。由图9可知,片层状白云母粒子和长圆柱凹凸棒土粒子均匀分布在树脂基体中,没有形成严重团聚现象,无机粒子和树脂基体的界面结合较好。



a—白云母改性;b—凹凸棒土改性

图9 无机刚性粒子改性木塑复合材料断面的SEM照片

3 结论

(1) CPVC显著改善了PVC木塑复合材料的耐热变形性能和力学性能。PVC/CPVC配比为50/50时,热变形温度达到80℃以上,且复合材料的拉伸强度和弯曲强度显著提高。

(2) 添加无机刚性粒子后,PVC/CPVC木塑复合材料的耐热性和力学性能进一步得到提高。当白云母和凹凸棒土用量为3份时,热变形温度分别提高了14.3℃和19.7℃;同时复合材料的力学性能较好。相比于白云母,凹凸棒土对复合材料耐热性和力学性能的改善效果更显著。

参考文献

- [1] 沈凡成,贾润礼. 木塑复合材料的研究进展与发展前景[J]. 塑料助剂,2010(1):5-9.
Shen Fancheng, Jia Runli. Research progress and prospect of wood plastic composites[J]. Plastic Additives,2010(1):5-9.
- [2] 郝智,尹宏,伍玉娇,等. 木粉预处理对PP木塑复合材料性能影响[J]. 现代塑料加工应用,2012,24(5):24-27.
Hao Zhi, Yin Hong, Wu Yujiao, et al. Wood powder pretreatment on the properties of PP wood-plastic composites[J]. Modern Plastics Processing and Applications,2012,24(5):24-27.
- [3] 张敬礼,周文君,王雪芹,等. 新型阻燃木塑复合材料的制备及其性能研究[J]. 塑料工业,2014,42(1):112-117.
Zhang Jingli, Zhou Wenjun, Wang Xueqin, et al. Study on preparation and properties of novel flame-retardant wood-plastic composites[J]. China Plastics Industry,2014,42(1):112-117.
- [4] 赵永生,朱复华,薛平,等. 木粉对PVC木塑复合材料力学性能影响[J]. 现代塑料加工应用,2005,17(6):12-15.
Zhao Yongsheng, Zhu Fuhua, Xue Ping, et al. Effect of wood powder on properties of PVC wood-plastic composites[J]. Modern Plastics Processing and Applications,2005,17(6):12-15.
- [5] 李伟,吕群,羊海荣,等. PE-g-MAH对木粉高填充量PE木塑性能的影响[J]. 中国塑料,2008,22(12):28-32.
Li Wei, Lyu Qun, Yang Haitang, et al. Effect of PE-g-MAH on properties of high-content wood-flour filled PE composites[J]. China Plastics,2008,22(12):28-32.
- [6] 邓运红,赵良知,李及珠. PVC/木塑复合材料挤出发泡的研究进展[J]. 塑料,2008,37(6):81-85.
Deng Yunhong, Zhao Liangzhi, Li Jizhu. Research progress of PVC/wood flour composite extrusion foaming[J]. Plastic,2008,37(6):81-85.
- [7] 徐开蒙,李凯夫,曹馨蕾,等. PVC基木塑复合材料界面结合改性研究进展[J]. 塑料工业,2014,42(2):9-19.
Xu Kaimeng, Li Kaifu, Cao Xinlei, et al. Research progress of interfacial bonding modification of PVC-based wood plastic composites[J]. China Plastic Industry,2014,42(2):9-19.
- [8] 李影,刘建中,张洋,等. PVC基木塑复合材料抗老化性能研究[J]. 工程塑料应用,2014,42(6):79-82.
Li Ying, Liu Jianzhong, Zhang Yang, et al. Study on anti-aging properties of PVC based wood plastic composites[J]. Engineering Plastics Application,2014,42(6):79-82.
- [9] 高伟. PVC木塑材料性能的研究进展[J]. 上海塑料,2014(3):6-11.
Gao Wei. Research progress on performance of PVC/wood plastic composites[J]. Shanghai Plastic,2014(3):6-11.
- [10] 李先红,刘建中,张洋,等. PVC木塑热稳定剂研究现状[J]. 合成材料老化与应用,2013,42(6):59-63.
Li Xianhong, Liu Jianzhong, Zhang Yang, et al. Study situation on the new heat stabilizer for PVC wood plastic composite[J].

- Synthetic Materials Aging and Application, 2013, 42(6):59-63.
- [11] 陈智修. PVC 木塑复合材料的性能及应用 [J]. 聚氯乙烯, 2007, 8(8):45-46.
Chen Zhixiu. The performance and application of PVC wood plastic composites[J]. Polyvinyl Chloride, 2007, 8(8):45-46.
- [12] 陈福林, 陈广汉, 岑兰, 等. 加工助剂对 PVC 木塑复合材料性能的影响 [J]. 塑料科技, 2008, 36(6):82-86.
Chen Fulin, Chen Guanghan, Cen Lan, et al. Effect of processing aids on properties of PVC / wood flour composites[J]. Plastics Science and Technology, 2008, 36(6):82-86.
- [13] 杨华, 王月欣, 陈伟, 等. 聚氯乙烯耐热改性的研究进展 [J]. 聚氯乙烯, 2006, 11(11):1-5.
Yang Hua, Wang Yuexin, Chen Wei, et al. Research progress in the heat resistance modification of PVC[J]. Polyvinyl Chloride, 2006, 11(11):1-5.
- [14] 赵永生, 王克俭, 朱复华, 等. OMMT / WF / PVC 的耐热性能研究 [J]. 塑料, 2007, 36(1):32-37.
Zhao Yongsheng, Wang Kejian, Zhu Fuhua, et al. Thermal stability of OMMT / WF / PVC nanocomposites[J]. Plastics, 2007, 36(1):32-37.
- [15] 马建华, 郑化安, 付东升, 等. 共混改性制备高耐热 PVC 复合材料的研究进展 [J]. 材料导报, 2014, 28(24):331-352.
Ma Jianhua, Zheng Huaan, Fu Dongsheng, et al. Research progress of preparation for high heat resistant PVC composite by blending modification[J]. Materials Review, 2014, 28(24):331-352.
- [16] 马莉娜, 齐暑华, 程博, 等. 聚氯乙烯耐热改性剂研究进展 [J]. 中国塑料, 2011, 25(7):72-77.
Ma Lina, Qi Shuhua, Cheng Bo, et al. Research progress in heat resistant modifiers for PVC[J]. China Plastics, 2011, 25(7):72-77.
- [17] 彭学成, 赵东日, 袁辉志. 用三元共聚改性剂制 PVC 耐热管材 [J]. 合成树脂及塑料, 2002, 19(6):10-15.
Peng Xuecheng, Zhao Dongri, Yuan Huizhi. PVC heat resistant tube with three element copolymer modifier[J]. China synthetic Resin and Plastics, 2002, 19(6):10-15.
- [18] 李文辉, 黄承亚, 马玫. CPVC / PVC 共混物性能研究 [J]. 合成材料老化与应用, 2009, 38(1):22-24.
Li Wenhui, Huang Chengya, Ma Mei. Properties of CPVC / PVC Blends[J]. Synthetic Materials Aging and Application, 2009, 38(1):22-24.
- [19] 周世一, 林金辉, 雷景新. 铝酸酯偶联剂表面改性微晶白云母 / PVC 复合材料的制备及力学性能 [J]. 高分子材料科学与工程, 2012, 28(3):153-155.
Zhou Shiyi, Lin Jinhui, Lei Jingxin. The preparation and mechanical properties of aluminate coupling agent modified micro-crystal muscovite / PVC composite materials[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2012, 28(3):153-155.

欢迎订阅 2017 年《工程塑料应用》、《化学分析计量》及合订本光盘

邮发代号 24-42, 24-138 全国各地邮局均可订阅

也可直接通过邮局或银行汇款向《工程塑料应用》杂志社订阅《工程塑料应用》、《化学分析计量》及合订本光盘, 请注明订阅期刊 / 光盘的名称、收件人、邮编及地址。

《工程塑料应用》国内外公开发行的全国性塑料专业技术类刊物, 月刊, 大 16 开本, 每月 10 日出版。本刊为中文核心期刊, 是中国合成树脂供销协会会刊, 荣获首届、第二届、第三届全国期刊奖等多项国家、省部级优秀期刊奖, 入选美国化学文摘 (CA) 千种表。2017 年定价 15 元 / 期, 全年 180 元。目前杂志社尚有部分 2000 年以来的单册和合订本库存, 如需订阅, 请联系杂志社。

《化学分析计量》国内外公开发行的全国性分析、计量专业技术类刊物, 双月刊, 大 16 开本, 单月 20 日出版。本刊为中国科技核心期刊, 荣获多项省部级优秀期刊奖, 入选美国化学文摘 (CA) 千种表。2017 年定价 15 元 / 期, 全年 90 元。目前杂志社尚有部分 2000 年以来的单册和合订本库存, 如需订阅, 请联系杂志社。

《工程塑料应用》、《化学分析计量》合订本光盘 杂志社已将《工程塑料应用》自创刊号 (1973 年) 至 2015 年底共 43 卷 314 期的期刊电子化, 并制成合订本光盘, 现公开发售; 同时也将《化学分析计量》自创刊号 (1992 年) 至 2015 年底

共 24 卷 109 期的期刊电子化, 并制成合订本光盘, 现公开发售。合订本光盘既可按作者、文题、关键词、年、期等分类查阅各期刊已发表的所有科技文章和科技信息的全文, 又可根据读者自定义的关键词进行全文检索, 非常方便、实用。《工程塑料应用》合订本光盘优惠售价 530 元; 《化学分析计量》合订本光盘优惠售价 230 元。

邮局汇款:

收款地址: 济南市天桥区田庄东路 3 号

收款单位: 《工程塑料应用》杂志社

邮编: 250031

电话: (0531)85878223 85878057 85878278

传真: (0531)85947355

银行汇款:

户 名: 山东非金属材料研究所

开户银行: 济南市工商银行经十一路支行

账 号: 1602001229014425546

网上订阅: <http://www.epa1973.com>