

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2015.09.004

预处理对 PE-HD / 花生壳木塑复合材料性能的影响 *

姚雪霞^{1,2},戴存礼^{1,2},傅雷鸣^{1,2},刘玉涛^{1,2},何春霞^{1,2}

(1. 南京农业大学工学院,南京 210031; 2. 江苏省智能化农业装备重点实验室,南京 210031)

摘要: 为了改善花生壳与高密度聚乙烯 (PE-HD) 基体的界面相容性,分别采用 5% NaOH, 5% HAc 及高温和微波水浴四种方式对花生壳粉进行预处理,再用硅烷偶联剂 KH550 处理花生壳粉,用模压方法制备成 PE-HD / 花生壳木塑复合材料。通过对花生壳粉进行化学成分和 X 射线衍射分析表明,各种预处理均提高了花生壳粉中纤维素的含量,降低了半纤维素和木质素的含量,且提高了纤维素的相对结晶度。通过对 PE-HD / 花生壳木塑复合材料力学性能和吸水性能的分析表明,大部分复合预处理改善了木塑复合材料的力学性能和防水性能。其中用 NaOH 和硅烷偶联剂 KH550 复合预处理对木塑复合材料的力学性能和防水性能改善效果最明显,与只用 KH550 处理的木塑复合材料相比,其弯曲强度提高了 26.2%,冲击强度提高了 62.1%,浸泡 192 h 的吸水率由 14.9% 降低为 4.1%。这主要是因为 NaOH 预处理对花生壳粉的性能改变最显著,导致花生壳粉和 PE-HD 的界面相容性明显提高。

关键词: 花生壳; PE-HD; 预处理; 界面改性; 木塑复合材料

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2015)09-0019-07

Effect of Pretreatment on Properties of PE-HD / Peanut Shell Wood Plastic Composites

Yao Xuexia^{1,2}, Dai Cunli^{1,2}, Fu Leiming^{1,2}, Liu Yutao^{1,2}, He Chunxia^{1,2}

(1. College of Engineering, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210031, China;

2. Jiangsu Key Laboratory for Intelligent Agricultural Equipment, Nanjing 210031, China)

Abstract : To improve the interface compatibility between peanut shell and PE-HD matrix, the peanut shell powder was treated by 5% NaOH, 5% HAc, high temperature and microwave respectively, then treated by silane coupling agent KH550. The PE-HD / peanut shell wood plastic composites were prepared by blending with PE-HD and peanut shell through molding. Through chemical composition and X-ray diffraction analysis of the peanut shell powder, it is found that different kinds of pretreatments all increase the content of cellulose, decrease the content of hemicellulose and lignin, and increase the degree of relative crystallinity of cellulose. The mechanical properties and water absorption performance of the PE-HD / peanut shell wood plastic composites were investigated. The experimental results show that most pretreated methods improve the mechanical properties and waterproof performance of the composites. In addition, the composite prepared with NaOH and KH550 has best comprehensive performance. Compared with that of the composites only prepared by KH550, the bending strength of the composites pretreated by NaOH and KH550 enhances by 26.2%, the impact strength increases by 62.1%, and the water absorption decreases from 14.9% to 4.1 %. This is mainly due to that NaOH pretreatment changes the chemical and physical properties of the peanut shell powder most obviously. Thus the interface compatibility between peanut shell and PE-HD is most improved by NaOH and KH550 combined pretreatment.

Keywords : peanut shell ; PE-HD ; pretreatment ; interface modification ; wood plastic composite

木塑复合材料是由植物纤维和塑料两种基本材料,并添加一定的助剂,通过挤出或模压成型等工艺制备成的复合材料^[1]。木塑复合材料同时具有两种材料的优越性能^[2],因此得到了广泛的应用。

花生壳作为我国农业废弃物之一,如不加以利用则非常浪费,而木塑复合材料的诞生为花生壳的回收再利用提供了一种新的应用途径,因此以往文献对使用花生壳的木塑复合材料进行了一些基础研究,例如崔婧等^[3]用花生壳粉末与聚丙烯 (PP) 混合

制备木塑复合材料,对花生壳的用量以及工艺条件进行了分析,并得出了最佳工艺条件。高巧春等^[4]研究了增容剂对花生壳粉表面极性的影响,发现增容剂的添加不仅可以改善花生壳粉在塑料中的分散性,而且降低了高密度聚乙烯 (PE-HD) / 花生壳木

* 国家自然科学基金项目 (41301261), 江苏省自然科学基金项目 (BK20130680), 中国博士后基金项目 (2015M571765)

联系人: 姚雪霞, 讲师, 主要从事新型复合材料方面的研究

收稿日期: 2015-06-17

塑复合材料的界面张力。

花生壳作为植物纤维的一种,其主要成分为纤维素、半纤维素和木质素等,这些成分都含有大量的—OH官能团,具有较强的化学极性和亲水性。为了提高使用花生壳的木塑复合材料的理化性能,必须深入研究花生壳和塑料基体的界面相容性。而改善纤维材料和塑料基体的界面相容性一直是木塑复合材料研究工作的一个重点问题,国内外很多学者在这方面进行了大量系统的研究,并取得了一定的研究成果^[5]。

分析以往的文献^[6-14]发现,对于木塑复合材料界面相容性的改善,主要包括物理改性方法和化学改性方法。物理改性方法主要指加热烘干法、放电法、气爆法、超声波和微波水热等方法;化学改性方法主要包括碱处理法、偶联剂法、增容剂法和接枝共聚法。蔡红珍等^[9]研究了稻壳粉添加量为50%时,硅烷偶联剂用量对聚乙烯基本塑复合材料力学性能的影响,研究发现,当硅烷偶联剂用量为3%时,木塑复合材料的弯曲强度、冲击强度和拉伸强度达到最大值。Zhang Hongli^[11]分析了新型偶联剂——烷基烯酮二聚体(AKD)对PP基本塑复合材料力学性能的影响,结果发现,添加5%的AKD比添加3%的马来酸酐对木塑复合材料的界面改善效果略好一些。Yang Han-Seung等^[14]以聚乙烯(PE)为基体,稻糠粉和木纤维为填料,比较不同增容剂的增容效果,结果发现,以马来酸酐接枝聚乙烯(PE-g-MAH)为增容剂的木塑复合材料的拉伸强度和拉伸弹性模量较马来酸酐接枝聚丙烯(PP-g-MAH)为增容剂的效果好,而以3%的PP-g-MAH为增容剂的木塑复合材料的缺口冲击强度稍下降,以PE-g-MAH为增容剂的木塑复合材料的韧性相对较好。

为了提高木塑复合材料的界面相容性,很多文献^[15-16]将物理改性方法和化学改性方法相结合,形成复合改性方法,例如于旻等^[16]分别采用NaOH、HAc及蒸汽爆破、微波水浴和水热处理五种方式对麦秸秆进行表面处理,然后再对麦秸秆进行硅烷偶联剂处理,结果发现,复合处理后的木塑复合材料力学性能和吸水性能得到一定程度的改善。

为进一步改善花生壳粉和PE-HD的界面相容性,拟从花生壳纤维的改性处理和添加偶联剂两个方面对其进行复合预处理,并通过范氏纤维分析法和X射线衍射(XRD)技术深入分析各种预处理对花生壳粉化学组成和物理特性的影响。在此基础上,

通过力学性能和吸水性能测试进一步分析各种预处理对PE-HD/花生壳木塑复合材料性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PE-HD: 粒径178 μm , 江阴理想橡塑科技有限公司;

花生壳: 连云港产;

NaOH, HAc及乙二胺四乙酸、无水乙醇、硼酸钠、十二烷基磺酸钠、乙二醇乙醚、无水磷酸氢二钠、浓硫酸、十六烷三甲基溴化铵、十氢萘、无水亚硫酸钠: 均为分析纯, 天津大茂化学厂;

硅烷偶联剂: KH550, 南京道宁化工厂。

1.2 主要仪器与设备

多功能粉碎机: 800Y型, 金华铂欧五金厂;

电热恒温鼓风干燥箱: 9070型, 上海华连医疗器械有限公司;

循环水真空泵: SHZ-DIII型, 巩义市予华仪器有限公司;

马弗炉: SX-25-10型, 上海波络实验设备有限公司;

微波炉: 721NH1-PW型, 广东美的微波炉制造有限公司;

三维运动混合机: SYH-5型, 南京万申干燥设备有限公司;

电子分析天平: ME204E型, 梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司;

纤维素分析仪: XCXC-06型, 上海昕瑞仪器仪表有限公司;

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪: Nicolet iS10型, 赛默飞世尔科技(中国)有限公司;

XRD仪: X-Pert Powder型, 荷兰帕纳科公司;

电磁平板硫化机: XLB-DC型, 湖州顺力橡胶机械有限公司;

微机控制电子万能试验机: CMT6104型, 美特斯工业系统(中国)有限公司;

简支梁冲击试验机: XJJ-5型, 承德市金建检测仪器有限公司。

1.3 花生壳粉的预处理

在对花生壳粉预处理之前, 首先将花生壳自然晾干后进行分选去杂, 保证其无霉变、无杂物, 然后将花生壳用多功能粉碎机粉碎后过250 μm 孔径的筛, 取粒径小于250 μm 的花生壳粉作为后续实验用原材料。将花生壳粉放到干燥箱中进行加热烘

干,干燥时间为 4 h,干燥温度为 105℃左右。

(1) NaOH 预处理。

配制 5% 的 NaOH 溶液,将花生壳粉按照质量比 1:5 溶解到 NaOH 溶液中,浸泡 2 h 后取出,用去离子水洗涤至中性后,烘干,备用。

(2) HAc 预处理。

配置 5% 的 HAc 溶液,将花生壳粉按照质量比 1:5 溶解到 HAc 溶液中,浸泡 2 h 后取出,用去离子水洗涤至中性后,烘干,备用。

(3) 高温预处理。

将花生壳粉放到干燥箱中,加热温度为 180℃,加热时间为 2 h,冷却后备用。

(4) 微波水浴预处理。

取去离子水,按照质量比 1:5 溶解花生壳粉,放入微波炉内,于中火档进行微波水浴处理,共经过 5 次处理,每次时间为 2 min。然后烘干,备用。

1.4 PE-HD/花生壳木塑复合材料的制备

偶联剂 KH550 的用量为花生壳粉质量的 2%。将 KH550 和无水乙醇按照体积比 1:5 配成溶液后,分别均匀喷洒至未处理和预处理的花生壳粉上,放置 12 h,然后放入干燥箱中,在 105℃烘干 4 h,将预处理过花生壳粉和 PE-HD 按照质量比 1:1 的比例混合,放入高速混合机内搅拌 10 min,取出后将其放入干燥箱中,将温度调成 105℃,干燥 30 min。

将配制好的混合物置入模具中,再放入平板硫化机中,模压温度为 150℃,压力为 12.5 MPa,保压时间为 8 min,制成 PE-HD/花生壳粉木塑复合材料,成型板材尺寸为:120 mm×100 mm×5 mm。

1.5 性能测试及表征

(1) 纤维素、半纤维素和木质素含量的测定。

采用范氏洗涤纤维分析法^[17]测试花生壳粉中纤维素、半纤维素和木质素的含量,用于分析各种预处理对花生壳粉中各成分的影响。

(2) FTIR 分析。

对于烘干未处理及各种预处理的花生壳粉,分别称取 0.002 g 与 0.2 g KBr 混合研磨,再用压片机制样,制成透明均匀的小薄片。用 FTIR 仪对压片后的样品进行扫描,扫描波数为 400~4000 cm⁻¹,分辨率为 4 cm⁻¹,扫描 16 次。

(3) XRD 分析。

先将花生壳粉在 120℃下干燥 12 h,放入密封袋中待用。利用 XRD 仪测试各种花生壳粉的结晶

度。每种样品扫描 6 次,取其算术平均值作为测试结果。实验条件:电压 40 kV,电流 300 mA,扫描速率 10°/min,扫描范围 5°~40°。

根据 XRD 晶体衍射图,利用高度法^[18],在扫描曲线 2θ=22°附近有 (002) 衍射的极大峰值,2θ=18°附近有一小峰值,据此计算纤维素的相对结晶度 (X_c),计算公式如下:

$$X_c = \frac{I_{002} - I_{am}}{I_{002}} \times 100\% \quad (1)$$

式中: I_{002} ——晶面衍射强度;

I_{am} ——非晶区衍射强度。

对于 I 型纤维素,非晶区衍射强度 I_{am} 为 2θ=18° 处的衍射强度。

(4) 力学性能测试。

拉伸强度按 GB/T 1040.4-2006 测试,拉伸速率为 2 mm/min;

弯曲强度 GB/T 9341-2008 测试,加载速率为 2 mm/min;

冲击强度按 GB/T 1043.1-2008 测试。

室温条件下,对上述力学性能进行测试,并取 3 次试验结果的平均值作为最终实验结果。

(5) 吸水性能测试。

按 GB/T 1934.1-2009 测定 PE-HD/花生壳木塑复合材料的吸水率,计算公式如下:

$$M_t = \frac{m_t - m_0}{m_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中: M_t ——浸泡 t 时间的试样的吸水率;

m_t ——浸泡 t 时间的试样的质量;

m_0 ——试样的初始质量。

实验结果取三次测试的平均值。

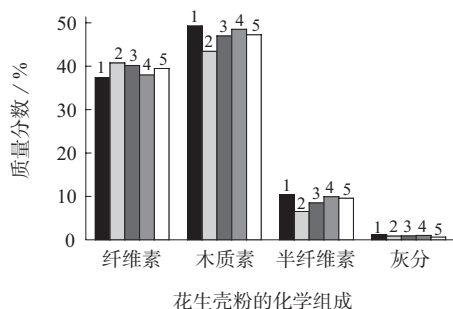
2 结果与讨论

2.1 预处理对花生壳粉性能的影响

(1) 预处理对花生壳粉化学组成的影响。

以往分析预处理效果时,通常采用扫描电子显微镜等观察样品的微观结构,例如刘婷等^[7]借助光学显微镜和扫描电子显微镜观察碱处理对剑麻纤维 (SF) 的影响,发现碱处理后 SF 束发生分离,出现原纤化现象,纤维裂纹增多,比表面积增大, SF 表面变得更加粗糙,导致 SF 和 PP 基体的界面相容性增强。这些微观结构的变化,其实质是因为碱处理可以和 SF 发生亲核化学反应,导致 SF 的化学组成发生明显的变化。因此,直接通过化学方法检测预处理对花生壳粉化学组成的影响可以获取更加直观的

信息。为此,通过范氏纤维洗涤分析法测试花生壳粉的化学组成,结果如图 1 所示。



预处理方式: 1—未处理; 2—NaOH 预处理; 3—HAc 预处理;

4—高温预处理; 5—微波水浴预处理

图 1 花生壳粉的化学成分

分析图 1 可知,花生壳粉由纤维素、半纤维素、木质素和灰分组成。与一般植物纤维不同的是,不论是未处理还是预处理的花生壳粉,都是木质素的含量最高(50%左右),其次是纤维素(40%左右)、半纤维素(10%左右)和灰分(1%左右)。

由图 1 可知,与未处理的花生壳粉相比,经 NaOH、HAc 及高温和微波水浴四种预处理后的花生壳粉中半纤维素、木质素含量都有所减少,而纤维素含量略有增加,其中经 NaOH 预处理后的花生壳粉中的半纤维素、木质素含量相对于其它预处理方式明显减少。这是因为 NaOH 预处理可以破坏半纤维素和木质素的分子结构,使得部分官能团,例如 $-C=O$ 、 $-CH_2$ 和 $-OCH_3$ 被亲核取代,使半纤维素和木质素结构单元间的连接键断裂,因而可以提高花生壳粉中纤维素的相对含量,同时半纤维素和木质素的含量也有所降低。由于本实验对花生壳粉的处理时间为 2 h,预处理时间相对较短,所以对木质素和半纤维素的减少幅度有限,为了更加明显地降低花生壳粉中木质素和半纤维素的含量,可适当延长 NaOH 预处理的时间,或增大 NaOH 的浓度。

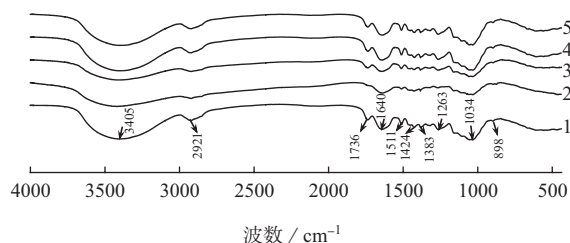
用 HAc 预处理对于花生壳粉的化学成分影响相对较小。这是因为 HAc 不会和花生壳粉中的木质素和半纤维素发生化学反应,只能简单地去除一些花生壳粉内易溶的小分子物质。

微波水浴预处理和高温预处理都属于物理方法,由于本实验的高温预处理温度为 180°C ,设置的温度较低,对于花生壳粉内稳定性相对较差的半纤维素没有起到降解作用,因此高温预处理对花生壳粉的化学组成影响最小。而微波水浴预处理的效果相对较好一些。这可能是因为微波水浴可以通过水

分子运动使得花生壳粉中的半纤维素、木质素和灰分被部分溶解到水中。

(2) 预处理对花生壳粉 FTIR 的影响。

图 2 为未处理和各种预处理后花生壳粉的 FTIR 谱图。



预处理方式: 1—未处理; 2—NaOH 预处理; 3—HAc 预处理;

4—高温预处理; 5—微波水浴预处理

图 2 花生壳粉的 FTIR 谱图

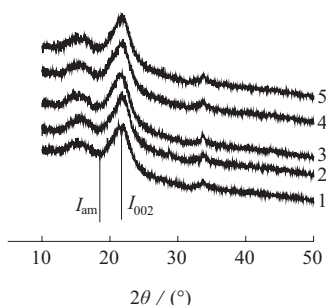
观察图 2 可以发现,NaOH 预处理对吸收峰的影响最大, 1736 cm^{-1} 处的吸收峰基本消失,该吸收峰属于羧基团或酮基中 $-C=O$ 的吸收峰,为半纤维素的特征吸收峰,表明 NaOH 预处理明显降低了花生壳粉中半纤维素的含量,并且在 1640 cm^{-1} 和 1511 cm^{-1} 处的吸收峰也有所减弱,表明花生壳粉中的木质素中和苯环相连的 $-C=O$ 以及苯环的骨架被部分降解。

分析图 2 可以发现,其它几种预处理对于吸收峰的影响不明显。这是因为 HAc 并不和花生壳粉发生化学反应,只是起到一种简单的稀酸水洗作用,对于半纤维素和木质素的去除有限。微波水浴预处理为物理方法,对花生壳的化学组成影响也相对较小。对于高温预处理,由于加热温度为 180°C ,虽然花生壳粉中半纤维素的热稳定性最差,但是在 180°C 时并未降解,所以高温预处理对于花生壳粉的化学组成影响最小。因此对于选择高温预处理这种方式,必须选择合适的温度,既不能破坏材料中纤维素的分子结构,又能部分去除热稳定性相对较差的半纤维素,以提高木塑复合材料整体的热稳定性。

(3) 预处理对花生壳粉结晶性能的影响。

花生壳粉中纤维素的相对结晶度对 PE-HD/花生壳木塑复合材料的性能有一定影响。一般来讲,花生壳粉中纤维素的相对结晶度越高,相应的活性 $-OH$ 基团就越少,花生壳粉的极性就越低。花生壳粉的极性越低,则和 PE-HD 的界面相容性越好。

为了计算花生壳粉中纤维素的相对结晶度,首先对各种预处理的花生壳粉进行 XRD 分析,结果如图 3 所示。



预处理方式: 1—未处理; 2—NaOH 预处理; 3—HAc 预处理;
4—高温预处理; 5—微波水浴预处理

图3 花生壳粉的 XRD 曲线

根据图3中的晶面衍射强度(I_{002}),以及非晶区衍射强度(I_{am})的值,利用公式(1)进行计算,可得到未处理和各种预处理花生壳粉中纤维素的相对结晶度,具体计算结果为:未处理花生壳粉中纤维素的相对结晶度为34.73%,经NaOH, HAc及高温和微波水浴预处理的花生壳粉中纤维素的相对结晶度分别为40.20%,35.16%,38.38%和36.70%。根据计算结果可知,各种预处理均提高了花生壳粉中纤维素的相对结晶度,降低了花生壳粉的极性,且经NaOH预处理后的花生壳粉中纤维素的相对结晶度最高,因此经其处理的花生壳粉的极性最低,这对木塑复合材料的界面相容性将会有一定程度的改善。

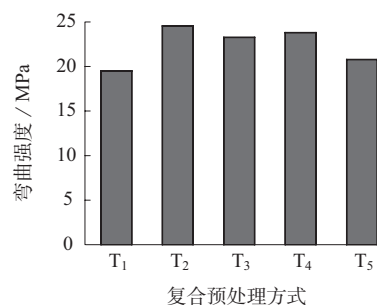
2.2 复合预处理对 PE-HD/花生壳木塑复合材料性能的影响

(1) 复合预处理方式对 PE-HD/花生壳木塑复合材料力学性能的影响。

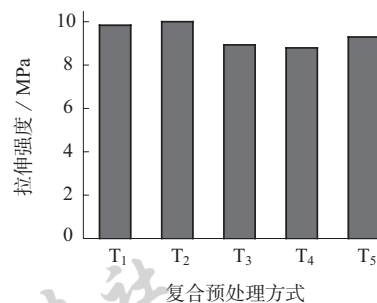
图4为复合预处理方式对 PE-HD/花生壳木塑复合材料力学性能的影响。

由图4a可以看出,用NaOH, HAc及高温和微波水浴分别与KH550复合预处理后,木塑复合材料的弯曲强度均有所提高,其弯曲强度分别为24.6, 23.3, 23.8, 20.8 MPa, 比只使用KH550处理后的木塑复合材料的弯曲强度(19.5 MPa)分别提高了26.2%, 19.5%, 22.1%和6.7%。这是因为复合处理后花生壳粉中的纤维素含量和结晶度均有所提高,有助于提高木塑复合材料的刚性,导致木塑复合材料的弯曲强度有一定程度的提高。

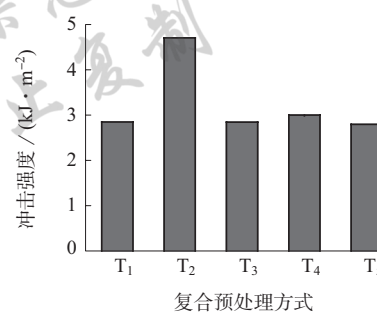
与图4a不同,由图4b可以看出,复合预处理对木塑复合材料的拉伸强度基本没有改善。用NaOH, HAc及高温和微波水浴加热分别与KH550复合预处理后,木塑复合材料的拉伸强度分别为10.0, 8.9, 8.8, 9.3 MPa, 与只用KH550处理的木塑复合材料的拉伸强度(9.8 MPa)相比,只有NaOH



(a)



(b)



(c)

复合预处理方式: T₁—KH550 预处理; T₂—NaOH 和 KH550 复合预处理;
T₃—HAc 和 KH550 复合预处理; T₄—高温和 KH550 复合预处理;
T₅—微波水浴和 KH550 复合预处理
a—弯曲强度; b—拉伸强度; c—冲击强度

图4 复合预处理方式对 PE-HD/花生壳木塑复合材料力学性能的影响

与KH550复合处理后,木塑复合材料的拉伸强度提高了2%,而用HAc、高温和微波水浴分别与KH550复合处理后,木塑复合材料的拉伸强度分别减少了9.2%, 10.2%, 5.1%。这可能是因为复合预处理增加了木塑复合材料的刚性,却使木塑复合材料抵抗拉伸变形的能力略有降低,即脆性增加,导致木塑复合材料的拉伸强度稍有下降。

由图4c可知,用NaOH和KH550复合预处理对木塑复合材料的冲击强度提高最显著,而另外三种复合预处理方式的改善效果不明显。其中用NaOH和KH550复合预处理后,木塑复合材料的冲击强度为4.7 kJ/m²,比只用KH550处理后木塑复合材料的冲击强度(2.9 kJ/m²)提高了62.1%。这可能是因为花生壳粉经过NaOH浸泡处理后,花生

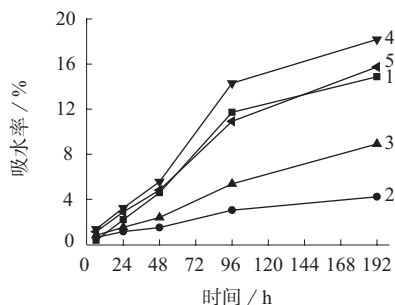
壳中的纤维溶胀,中间的孔隙增大,并且部分半纤维素和木质素溶解,纤维素的相对含量增加,相对结晶度增大,导致花生壳和 PE-HD 界面结合强度增大较为显著,提高了木塑复合材料的冲击强度。而经 KH550 分别与 HAc、高温和微波水浴加热复合预处理后,由于对花生壳粉的化学组成和微观结构改善不太明显,导致这三种复合预处理对木塑复合材料冲击强度的改善效果不明显。

综合以上分析可知,用 NaOH 和 KH550 复合预处理对于木塑复合材料的力学性能改善最明显。其它三种复合预处理只能改善木塑复合材料的弯曲强度,对冲击强度的改善不明显,却使木塑复合材料的拉伸强度略有降低。这主要是因为 NaOH 预处理对于花生壳粉的性能改变较明显,不仅增加了花生壳粉中纤维素的含量,减少了木质素和半纤维素的含量,而且还提高花生壳粉中纤维素的相对结晶度,使得界面相容性得以明显改善。

(2) 复合预处理方式对 PE-HD / 花生壳木塑复合材料吸水性能的影响。

木塑复合材料的吸水性能对其使用寿命、尺寸稳定性,以及防霉抗菌性等都有重要的影响。木塑复合材料的吸水率越低,则尺寸稳定性和防霉抗菌性越好,使用寿命越长。

图 5 为复合预处理方式对 PE-HD / 花生壳木塑复合材料吸水率的影响。



复合预处理方式:1—KH550 预处理;2—NaOH 和 KH550 复合预处理;
3—HAc 和 KH550 复合预处理;4—高温和 KH550 复合预处理;
5—微波水浴和 KH550 复合预处理

图 5 复合预处理方式对 PE-HD / 花生壳木塑复合材料吸水率的影响

由图 5 可知,当浸泡 6 h 时,只使用 KH550 预处理的 PE-HD / 花生壳木塑复合材料的吸水率与其它四种复合预处理的吸水率几乎相同;当浸泡 24 h 时,其差别也不是非常明显;浸泡至 48 h 时,吸水率的差距逐渐明显,用 NaOH、HAc 分别与 KH550 复合预处理的木塑复合材料的吸水率较低,防水性能较好;用微波水浴与 KH550 复合预处理

理的 PE-HD / 花生壳木塑复合材料的吸水率与只用 KH550 预处理的吸水率几乎相同;而用高温与 KH550 复合预处理的木塑复合材料吸水率最大,即其防水性能最差;浸泡至 96 h 时,不同处理方式的吸水率差别进一步扩大,单纯用 KH550 预处理的木塑复合材料的吸水率为 11.8%,用 NaOH、HAc 及高温和微波分别与 KH550 复合预处理的吸水率分别为 2.6%、4.8%、14.2% 和 10.5%;在浸泡 96 ~ 192 h 范围内,木塑复合材料的吸水率增加相对缓慢;浸泡 192 h 时,单纯用 KH550 预处理的木塑复合材料的吸水率为 14.9%,用 NaOH、HAc 及高温和微波水浴分别与 KH550 复合预处理的吸水率分别为 4.1%、8.9%、18.1% 和 15.8%。

综上可知,用 NaOH 和 HAc 分别与 KH550 复合预处理的 PE-HD / 花生壳木塑复合材料的防水性较好,用微波水浴与 KH550 复合预处理对木塑复合材料的防水性没有得到改善,而用高温与 KH550 复合预处理的木塑复合材料的防水性比只用 KH550 预处理的差。这可能是因为高温热预处理使得木塑复合材料的初始含水率比其它几种预处理方式的含水率低,导致其相对的吸水效果更强,因此其吸水率甚至超过单纯使用 KH550 预处理的木塑复合材料。

3 结论

(1) 通过对未处理和预处理花生壳粉的分析表明,花生壳粉主要由纤维素、半纤维素、木质素组成,各种预处理均提高了花生壳粉中纤维素的含量,降低了半纤维素和木质素的含量,且各种预处理均提高了花生壳粉中纤维素的相对结晶度。

(2) 通过对木塑复合材料的力学性能分析表明,用 NaOH 与 KH550 复合预处理,较好地改善了木塑复合材料的力学性能;用 HAc、高温和微波水浴分别与 KH550 复合预处理对木塑复合材料的力学性能改善效果相当。这可能是因为用 NaOH 与 KH550 复合预处理,对花生壳粉的性能改变较明显,即 NaOH 预处理使得花生壳粉中的纤维素含量增加,半纤维素和木质素的含量减少,以及纤维素的相对结晶度增加。而 HAc、高温和微波水浴三种预处理方式对花生壳粉的性能改变相对较少,导致制备的木塑复合材料力学性能的改善较小。

(3) 通过对木塑复合材料的吸水性能分析表明,用 NaOH 与 KH550 复合预处理的木塑复合材料的吸水率最低,表明木塑复合材料的防水性能最好;用 HAc 与 KH550 复合预处理的木塑复合材料防水

性能次之;用微波水浴与 KH550 复合预处理的木塑复合材料的吸水率和单纯使用 KH550 的吸水率基本相同,防水性能相当;而用高温与 KH550 复合预处理的木塑复合材料的吸水率最高,其防水性能最差。

(4) 综合考虑各种复合预处理方式对木塑复合材料理化性能的影响,用 NaOH 与 KH550 复合预处理的木塑复合材料的效果最好,用 HAc 与 KH550 复合预处理的木塑复合材料次之,再其次为用微波水浴与 KH550 复合预处理的木塑复合材料,最后为用高温与 KH550 复合预处理的木塑复合材料。

参考文献

- [1] 李东方. 木塑复合材料概述[J]. 林业机械与木工设备, 2009, 25(7):83-86.
Li Dongfang. Overview of wood / plastic composites[J]. Forestry Machinery & Woodworking Equipment, 2009, 25(7):83-86.
- [2] 付文, 王丽, 刘安华. 木塑复合材料改性研究进展[J]. 高分子通报, 2005, 21(2):204-207.
Fu Wen, Wang Li, Liu Anhua. Modification research progress of wood-plastic composites[J]. Polymer Bulletin, 2005, 21(2):204-207.
- [3] 崔婧, 于永玲, 吕丽华, 等. 花生壳 / PP 复合材料的制备及其性能研究[J]. 塑料工业, 2011, 39(S1):75-78.
Cui Jing, Yu Yongling, Lv Lihua, et al. Preparation and property study of peanut hull / PP composite materials[J]. China Plastic Industry, 2011, 39(S1):75-78.
- [4] 高巧春, 蔡红珍. 花生壳粉表面性能及木塑复合材料界面性能的研究[J]. 塑料科技, 2012, 40(7):68-71.
Gao Qiaochun, Cai Hongzhen. Study on surface properties of peanut shell powder and interface properties of wood-plastic composite[J]. Plastic Science and Technology, 2012, 40(7):68-71.
- [5] 张晓萌, 马玲玲, 李晶, 等. 木塑复合材料改性研究进展[J]. 工程塑料应用, 2013, 41(12):108-113.
Zhang Xiaomeng, Ma Lingling, Li Jing, et al. Research progress of modifying wood plastic composites[J]. Engineering Plastics Application, 2013, 41(12):108-113.
- [6] 周亚巍, 宁莉萍, 杨永前, 等. 木粉的酯化处理对木塑复合材料性能的影响[J]. 材料科学与工程学报, 2014, 32(4):572-576, 612.
Zhou Yawei, Ning Liping, Yang Yongqian, et al. Effect of wood flour esterification on properties of wood plastic composites[J]. Journal of Materials Science & Engineering, 2014, 32(4):572-576, 612.
- [7] 刘婷, 陆绍荣, 王一靓, 等. 碱处理对 SF / PP 木塑复合材料力学性能的影响[J]. 化工新型材料, 2010, 38(5):117-120.
Liu Ting, Lu Shaorong, Wang Yiliang, et al. Effect of alkali treatment on the properties of polypropylene / sisal fiber wood-plastic composites[J]. New Chemical Materials, 2010, 38(5):117-120.
- [8] Mueller M, Radovanovic I, Grueneberg T, et al. Influence of various wood modifications on the properties of polyvinyl chloride / wood flour composites[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2012, 125(1):308-312.
- [9] 蔡红珍, 柏雪源, 高巧春, 等. 稻壳及硅烷添加量对木塑复合材料力学性能的影响[J]. 农业工程学报, 2007, 23(11):176-179.
Cai Hongzhen, Bai Xueyuan, Gao Qiaochun, et al. Influences of rice hull and silane contents on the mechanical properties of wood plastic composites[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2007, 23(11):176-179.
- [10] Islam M S, Hamdan S, Jusoh I, et al. The effect of alkali pretreatment on mechanical and morphological properties of tropical wood polymer composites[J]. Materials & Design, 2012, 33:419-424.
- [11] Zhang Hongli. Effect of a novel coupling agent, alkyl ketene dimer, on the mechanical properties of wood-plastic composites[J]. Materials & Design, 2014, 59:130-134.
- [12] Nourbakhsh A, Kokta B V, Ashori A, et al. Effect of a novel coupling agent, polybutadiene isocyanate, on mechanical properties of wood-fiber polypropylene composites[J]. J Reinf Plast Compos, 2008, 27(16-17):1 679-1 687.
- [13] 杨尚毅, 李志君, 叶世荣, 等. PP / 废弃椰壳粉复合材料的增容改性研究[J]. 塑料科技, 2014, 42(2):45-47.
Yang Shangyi, Li Zhijun, Ye Shirong, et al. Study on compatibilization modification for PP / wasted coconut shell powder composites[J]. Plastic Science and Technology, 2014, 42(2):45-47.
- [14] Yang Han-Seung, Wolcott M P, Kim Hee-Soo, et al. Effect of different compatibilizing agents on the mechanical properties of lignocellulosic material filled polyethylene bio-composites[J]. Composite Structures, 2007, 79(3):369-375.
- [15] Hashemi S A, Arabi H. Surface modification of bagasse fibers by silane coupling agent through microwave and its effects on physical mechanical and rheological properties of PP bagasse fiber composites[J]. Polymer Composites, 2007, 28(6):713-716.
- [16] 于旻, 何春霞, 刘军军, 等. 不同表面处理麦秸秆对木塑复合材料性能的影响[J]. 农业工程学报, 2012, 28(9):172-177.
Yu Min, He Chunxia, Liu Junjun, et al. Effects of different surface treatment for wheat straw on performances of wood-plastic composites[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2012, 28(9):172-177.
- [17] Van Soest P J. Use of detergents in the analysis of fibrous feeds. I. Preparation of fiber residues of low nitrogen content[J]. Journal of the Association of Official Analytical Chemists, 1963, 46:825-829.
- [18] 蔺焘, 郭文静, 方露, 等. 3 种方法计算棉籽纤维素结晶度的比较分析[J]. 东北林业大学学报, 2013, 41(2):89-92.
Lin Tao, Guo Wenjing, Fang Lu, et al. Crystallinity of stalk cotton cellulose by three methods[J]. Journal of Northeast Forestry University, 2013, 41(2):89-92.