

PVC/WF 发泡材料的性能研究

王鑫 齐暑华 吴波

(西北工业大学理学院,西安 710072)

摘要 采用 NaOH 溶液、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸甲酯和硅烷偶联剂 KH-550 分别对木粉(WF)进行表面处理,利用傅立叶变换红外光谱仪对其进行表征,并用处理过的 WF 增强聚氯乙烯(PVC)树脂,经一步模压法制备 PVC/WF 发泡材料。对其进行力学性能、物理性能测试,比较不同表面处理方法对该发泡材料各项性能的影响。结果表明,WF 经表面处理后制备的 PVC/WF 发泡材料性能均有所提高,其中以 NaOH 处理后所得复合材料综合性能最优:拉伸强度提高 112%,密度从 205.4 kg/m^3 减小到 102.3 kg/m^3 ,吸水率、吸油率和线性收缩率均有大幅度改善。

关键词 木粉 聚氯乙烯 复合发泡材料 表面处理 力学性能 耐热性能

木粉(WF)经过适当的改性处理后,与 PVC 基体复合发泡得到聚氯乙烯(PVC)/WF 发泡材料。该发泡材料克服了未发泡材料密度大、冲击强度低等缺点,因此可被广泛应用于包装、运输、景观、隔热隔音等领域^[1-4]。PVC/WF 发泡材料所用的 WF 主要有锯末、刨花、花生壳、木枝、稻壳、麦秆、玉米棒花、植物茎叶及其它农作物和植物纤维等,其来源广泛,价格低廉,主要应用在建材、汽车工业、货物的包装运输、仓储业、装饰材料及日常生活用具等方面。由于 WF 具有可再生性,PVC/WF 发泡材料是一种极具发展前途的绿色环保材料,其生产技术也被认为是一项有生命力的创新技术。

PVC/WF 发泡材料具有很多优点,但要生产出各方面性能均优异的产品仍很困难。主要原因是:①WF 含有大量的亲水性羟基基团,具有很强的极性,而 PVC 树脂基体极性弱、亲水性差,故 WF 和 PVC 树脂基体间的相容性很差,界面粘结强度低,影响了 PVC/WF 发泡材料的力学性能;②由于羟基间可形成氢键,WF 之间有很强的相互作用力,使其在树脂基体中的分散性极差,达到均匀分散较为困难;③成型加工时 WF 易降解变色,同时 PVC 也会热降解,不合理的配混和加工工艺会导致 PVC/WF 发泡材料性能下降。所以生产 PVC/WF 发泡材料制品的关键技术是在保证 WF 高填充量的前提下,确保 PVC/WF 发泡材料的高加工流动性、PVC 与 WF 之间的良好相容性,以达到最佳力学性能,最终用较低的生产成本生产出具有较高使用性能的 PVC/WF 复合发泡制品。

笔者采用几种不同的表面处理方法对 WF 进行表面处理,经一步模压法生产 PVC/WF 发泡材料,并对几种方法的处理效果进行比较,筛选出性能优

异的 PVC/WF 发泡材料。

1 实验部分

1.1 原材料

PVC 糊树脂:工业级,西安化工厂;

WF: $125 \mu\text{m}$,西安鑫鑫木粉厂;

偶氮二异丁腈(AIBN):化学纯,上海试剂四厂;

硬脂酸锌、硬脂酸钙:化学纯,天津化工厂;

硬脂酸:分析纯,天津市登封化学试剂厂;

活性碳酸钙:化学纯,四川名星实业有限公司;

邻苯二甲酸二丁酯(DBP):化学纯,西安化工厂;

甲基丙烯酸甲酯(MMA):化学纯,天津化工二厂;

丙烯酸丁酯(BA):化学纯,西安化工厂;

硅烷偶联剂(KH-550):分析纯,南京翔飞有机硅有限公司;

NaOH:西安化工厂;

过氧化-2-乙基己酸叔丁酯(TBPEH):分析纯,兰州助剂厂;

无水乙醇:分析纯,西安化工厂。

1.2 主要设备及仪器

行星式球磨机:QM-3SP4J 型,南京大学仪器厂;

高剪切分散乳化机:FA25 型,上海弗鲁克流体机械制造有限公司;

压力成型机:SL-45 型,45 t,上海第一橡胶机械厂;

万能试验机:SANS CMT 6303 型、7204 型,深圳新三思试验仪器有限公司;

傅立叶变换红外光谱 (FTIR) 仪: WQF - 310 型, 北京第二光学仪器厂;

扫描电子显微镜 (SEM): JSM - 6360LV 型, 日本 Jeol 公司;

热失重仪: TGA Q50 型, 美国 TA equipment 公司;

电热鼓风干燥箱: 101 - 2 型, 北京科伟永兴仪器有限公司。

1.3 试样制备

(1) WF 的表面处理^[5-9]

未经处理的 WF 记为 1[#] 试样。

将适量的 WF 置于烘箱中, 145℃ 左右干燥 2 h, 经质量分数 15% 的 NaOH 溶液浸泡 48 h, 用超纯水漂洗多次至溶液澄清, 过滤, 80℃ 干燥后密封保存, 记为 2[#] 试样。

用无水乙醇稀释 5 份 KH - 550 浸泡 100 份干燥 WF 2 h 后充分搅拌 3 h, 放置 24 h, 置于 100℃ 烘箱中烘干, 记为 3[#] 试样。

10 份 MMA 浸渍干燥 WF 1 h, 加入 TBPEH 和 AIBN 各 1 份作为引发剂, 置于 60℃ 水浴中搅拌 2 h 后 80℃ 烘干备用, 记为 4[#] 试样。

用无水乙醇稀释 10 份 BA 浸渍并搅拌干燥 WF 2 h, 置于 60℃ 水浴中搅拌 4 h, 80 ~ 100℃ 烘干备用, 记为 5[#] 试样。

(2) PVC / WF 发泡材料的制备

按配方依次把 PVC、WF、AIBN、皂类稳定剂、发泡剂及其它助剂加入到球磨罐中球磨 4 ~ 5 h, 取出后在高剪切分散乳化机中分散均匀, 然后定量加入到模具中, 在平板硫化机上进行模压发泡, 经冷却定型, 开模即得孔径均匀的泡沫塑料制品。

1.4 性能测试与表征

按 GB/T 6343 - 1995 测量 PVC / WF 发泡材料的密度。首先, 将试样裁剪成 (50 ± 0.5) mm × (50 ± 0.5) mm × (50 ± 0.5) mm 正方形试样, 称重, 精确到 0.001 g, 由公式 (1) 计算表观 (体积) 密度 ρ , 取平均值, 精确到 0.1 kg/m³。

$$\rho = m/v \times 10^6 \quad (1)$$

拉伸强度和断裂伸长率按 GB/T 6344 - 1996 测试。

线性收缩率测定: 实验用试样为 (120 ± 1) mm × (15 ± 1) mm × (10 ± 1) mm 直角形条状试样, 卡尺测量误差为 0.1 mm, 每块板上切取试样的数量不少于 3 个。将试样放在已加热至 80℃ 的烘箱托架上,

各自及与烘箱壁间距为 1 ~ 2 cm, 温度计球部应与被测试样处于相同的水平位置。24 h 后取出试样, 在温度 (20 ± 2)℃ 下冷却不少于 1 h, 测量, 不应因热处理而使试样上出现鼓泡和挠曲, 线性收缩率 (X) 由公式 (2) 计算。

$$X = (l_0 - l_1) / l_0 \times 100\% \quad (2)$$

式中: l_0 ——试样的原始长度, cm;

l_1 ——试验后试样的长度, cm。

吸水率测试: 实验用试样为 (50 ± 0.5) mm × (50 ± 0.5) mm × (50 ± 0.5) mm 正方体试样, 每组试样不少于 3 个。在 80℃ 烘箱中放置 2 h, 自然冷却后称重得 m_0 , 然后将试样置于室温水杯中浸泡 48 h, 取出后用滤纸吸去表面水分, 再称重得 m_1 , 精确到 0.001 g, 由公式 (3) 计算吸水率 (Δ), 精确到 0.5%。

$$\Delta = (m_0 - m_1) / m_0 \times 100\% \quad (3)$$

其中, m_0 和 m_1 均为各组试样平均值。

吸油性测试: 实验用试样为 (50 ± 0.5) mm × (50 ± 0.5) mm × (50 ± 0.5) mm 正方体试样, 每组试样不少于 3 个。在 80℃ 烘箱中放置 2 h, 自然冷却后称重得 m_0 , 然后将试样置于室温煤油中浸泡 48 h, 取出后用滤纸吸去表面煤油, 再称重得 m_1' , 精确到 0.001 g, 由公式 (4) 计算吸油率 (Δ'), 精确到 0.5%。

$$\Delta' = (m_0 - m_1') / m_0 \times 100\% \quad (4)$$

其中, m_0 和 m_1' 均为各组试样平均值。

用 FTIR 对表面改性前后的木粉进行 FTIR 分析。

采用 SEM 对 PVC / WF 发泡材料断口进行观察并拍照。

2 结果与讨论

2.1 FTIR 分析

图 1 为经 4 种表面改性处理的 WF 与未处理 WF 的 FTIR 谱图^[10]。由图 1 可以看出, 3[#] 试样在 1200 cm⁻¹ 处出现了很强的吸收峰, 是 C=O=S 键伸缩振动所致, 在 800 cm⁻¹ 处的吸收峰是 Si—O 键的伸缩振动吸收峰。说明 KH - 550 对 WF 的表面处理有效, 其水解产生的硅醇与 WF 表面的一OH 发生反应; 而 3400 cm⁻¹ 处对应与一OH 基团伸缩振动有关的吸收谱带, 吸收峰强度变弱说明 WF 中的羟基变少, 结构发生明显变化, 说明 KH - 550 与 WF 有良好的相互作用; 5[#] 试样在 1700 cm⁻¹ 和 1600 cm⁻¹ 左右处 —C=O 和 —C=C 键的伸缩振动峰明显增强; 而 3400 cm⁻¹ 处对应与一OH 基团伸缩振

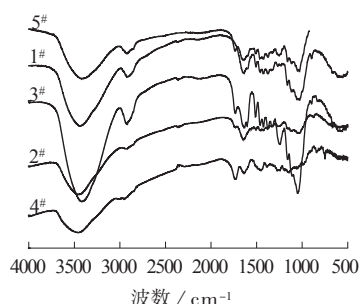


图1 表面改性WF的FTIR

动有关的吸收谱带,吸收峰强度变小说明WF中的羟基变少;在 2900 和 1400 cm^{-1} 处 $-\text{CH}_3$ 和 $-\text{CH}_2$ 的特征峰减弱,说明WF结构发生明显变化,与BA发生接枝反应; $2^\#$ 试样在 3400 cm^{-1} 处对应与 $-\text{OH}$ 基团伸缩振动有关的吸收谱带,吸收峰变弱说明WF中的羟基变少, 2900 和 1400 cm^{-1} 处的吸收强度明显减弱,说明经表面处理后WF的 $-\text{CH}_3$ 和 $-\text{CH}_2$ 基团比未处理时减少,而 1200 cm^{-1} 处 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 的伸缩吸收峰也明显减弱, 1700 cm^{-1} 处峰的消失说明WF的结构被破坏,WF与NaOH有一定程度的反应; $4^\#$ 试样在 1700 cm^{-1} 处出现明显的 $-\text{C}=\text{O}$ 基伸缩振动峰,而 3400 cm^{-1} 处对应与 $-\text{OH}$ 基团伸缩振动有关的吸收谱带,吸收峰变弱说明WF中的羟基变少, 2900 、 1600 、 1000 cm^{-1} 处的吸收强度明显减弱,说明处理后WF的 $-\text{CH}_3$ 和 $-\text{C}=\text{C}$ 比未处理时减少,WF结构被破坏,WF与MMA有一定程度的接枝反应。

2.2 物理、力学性能

表1为WF经表面处理后对PVC/WF发泡材料各项性能的影响。由表1可知,用4种表面处理剂处理的WF改性PVC发泡材料,其密度、吸水率、吸油率及线性收缩率均有所降低,拉伸强度均高于未经处理的WF,即材料的综合性能提高,且经NaOH和KH-550处理后WF的效果明显好于用MMA和BA处理的效果。这是因为使用NaOH处理WF制得PVC/WF发泡材料,WF经NaOH溶液浸泡后,其中的木质素被漂洗掉,主要剩余WF,NaOH溶液结晶WF的 $-\text{OH}$ 打开,使WF蓬松并降低了WF的亲

表1 WF经表面处理后对PVC/WF发泡材料各项性能的影响

试样	密度 / $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	吸水率 / %	吸油率 / %	线性收缩率 / %	拉伸强度 / MPa
1 [#]	215.4	19.6	13.4	6.67	1.03
2 [#]	102.2	12.1	7.2	3.25	2.18
3 [#]	120.5	14.7	8.5	4.03	1.65
4 [#]	160.3	16.3	10.4	3.77	1.42
5 [#]	142.8	17.9	11.7	5.21	1.23

水性,经NaOH溶液浸泡后,WF表面灰分等被清除,也有利于改进WF与PVC之间的界面粘合,使得WF更容易在PVC基体中分散,从而更容易和基体缠结,性能也就大幅提高。

KH-550可以有效改善亲水性WF和疏水性PVC基体的界面性能,可与WF表面 $-\text{OH}$ 发生化学反应,使其表面的亲水性 $-\text{OH}$ 基团数减少,从而使PVC与WF表面之间有更强的表面键合,提高了WF与PVC的相容性及分散性,所以发泡材料的力学性能明显提高。经KH-550改性后,材料的吸水率降幅较大,也是由于KH-550与WF表面 $-\text{OH}$ 基团发生化学反应后,减少了一 OH 基团数目,同时KH-550中的有机端长链起到阻止WF吸水的作用,从而使复合材料的吸水率降低。

经MMA接枝处理WF制得发泡材料的力学性能改善较大。MMA浸入WF内的孔隙后聚合生成PMMA填充了其孔隙,包埋了有机小分子,因而提高了复合发泡材料的力学性能;且MMA与WF的一 OH 发生一定程度的接枝反应,破坏了WF分子结构,从而吸水率减小;PMMA填充WF内孔隙,也减小了吸水性和吸油性。

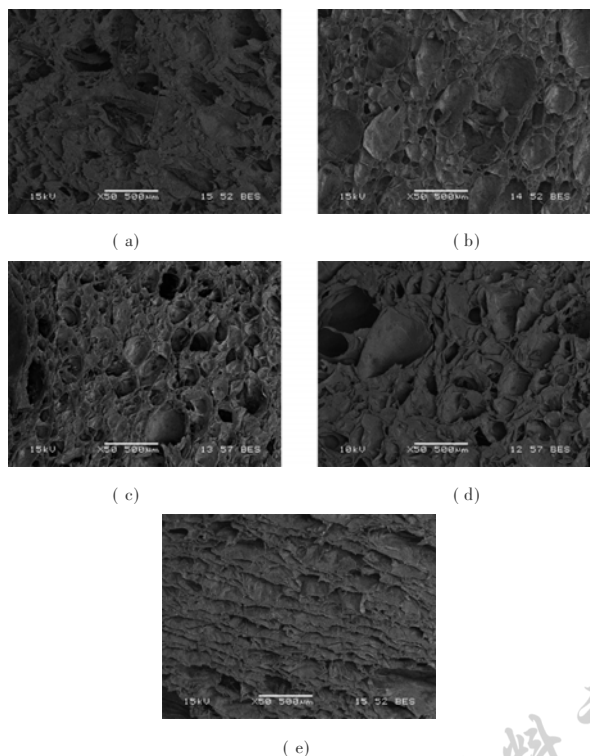
用BA处理WF,可以使部分BA在WF表面接枝聚合,WF表面的一 OH 数量减少,同时BA与PVC分子发生相互作用,提高了WF和PVC基体的相容性,因而发泡材料的拉伸强度有所提高;BA可在WF表面发生部分自聚,在WF粒子外形成一层高分子包覆层,使WF亲油性提高。

2.3 SEM分析

图2是WF经4种不同处理方法后,所得PVC/WF发泡材料的SEM照片。从图2可以看出,当使用NaOH改性WF后,泡孔较未处理前均匀,泡孔形态基本完整,泡孔数量多。表明WF经处理后与PVC基体的相容性变好,两相结合力明显增强,有利于得到均匀的泡孔结构,因此复合材料力学性能得到提高。

图2c表明,使用KH-550对WF进行表面处理后,WF与PVC相容性变好,两相界面变得模糊,制得的试样泡孔均匀。

图2d表明,经MMA对WF进行表面处理后,所得发泡材料泡孔有所增多,但泡孔分布不均匀,这说明MMA改性效果略差于NaOH和KH-550。在纤维表面直接进行接枝时,单体不能进入有序的区域(结晶区),只能进入非结晶区及无序区,由于纤维



a—1[#]; b—2[#]; c—3[#]; d—4[#]; e—5[#]

图2 PVC/WF发泡材料的SEM照片

的力学性能主要取决于有序区,因而接枝共聚改性的方法不能给发泡材料性能带来较大变化;同时WF对浸渍剂吸收能力较强,把浸渍剂吸入到WF内部,包覆于WF表面的浸渍剂很少,其与PVC树脂的接枝聚合效果相对较差,导致发泡材料的拉伸强度提高不大。

图2e表明,用BA处理的WF所得PVC/WF发泡材料泡孔比未处理的多,但分布不均匀,还有并泡、泡孔壁塌陷等缺陷,因此虽然所得发泡材料各性能有所改善,但明显比其它三种处理方法差。

3 结论

(1) 用4种表面处理剂处理WF所得PVC/WF发泡材料,其密度、吸水率、吸油率及线性收缩率均有所减小,拉伸强度均提高。

(2) 用NaOH改性WF,可使PVC/WF发泡材料的拉伸强度提高112%,密度从 205.4 kg/m^3 减小到 102.3 kg/m^3 ,吸水率、吸油率和线性收缩率均有大幅度改善,所得PVC/WF发泡材料性能最好。

(3) 用NaOH和KH-550处理WF的效果明显好于用MMA和BA处理的效果。

参考文献

- [1] 卜宪华,周南桥,朱文莉. PVC木塑复合材料界面改性[J]. 塑料科技, 2006, 34(4): 58-62.
- [2] Chetanachan W, Sookklo W D, Sutthitavil W. PVC Wood: A new look in construction[J]. Journal of Vinyl& Additive Technology, 2001, 7(3): 134-136.
- [3] 李思远,杨伟,杨鸣波. 木塑复合材料挤出成型工艺及性能的研究[J]. 塑料工业, 2003, 31(11): 22-24.
- [4] Jiang H, KBadem P. Development of poly(vinylchloride)/wood composite literature review[J]. Journal of Vinyl and Additive Technology, 2004, 10(2): 59-69.
- [5] 丁筠,钟鑫,薛平,等. 木纤维改性对聚氯乙烯/木纤维力学性能的影响[J]. 北京化工大学学报, 2004, 31(1): 76-82.
- [6] Mengelloglu F, Matuana L M. Foaming of rigid PVC/wood flour composites through a continuous extrusion process[J]. Journal of Vinyl and Additive Technology, 2001, 7(3): 142-148.
- [7] 钟鑫,薛平,丁筠. 改性木粉/PVC复合材料的性能研究[J]. 中国塑料, 2004, 18(3): 62-66.
- [8] 苑会林,李军马,沛岚. 表面处理对木粉增强PVC发泡复合板材性能的影响[J]. 工程塑料应用, 2003, 31(8): 22-25.
- [9] 赵义平. PVC/木粉填充体系性能的研究[D]. 天津: 天津轻工业学院, 2001.
- [10] 翁诗甫. 傅里叶变换红外光谱仪[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 129-237.

RESEARCH ON PROPERTIES OF PVC/WF FOAMING MATERIALS

Wang Xin, Qi Shuhua, Wu Bo

(School of Science, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

ABSTRACT With NaOH solution, butyl acrylate(BA), methyl methacrylate(MMA) and KH-550 as surface treatment reagents of wood flour(WF) and getting results by FTIR testing method, the modified WF is used to enhance poly(vinyl chloride)(PVC) to prepare PVC/WF composite foam materials by compression molding. The mechanical properties, heat resistance, density, water absorption and oil absorption properties of PVC/WF composite foam are studied and compared. The results show that the properties of composite foam materials can be improved significantly improved by using various modified WF, and 15% NaOH treatment system can get the best performance of the composite: the longitudinal strength enhanced by 112%; the density decreased from 205.4 kg/m^3 to 102.3 kg/m^3 ; the water-absorption, the oil absorption and the linear shrinkage have large scale improvement.

KEYWORDS wood flour, poly(vinyl chloride), composite foaming material, surface treatment, mechanical property, heat resistance