

PVC/稻壳复合材料力学性能研究及应用^{*}

胡圣飞 彭少贤 石 彪 赵 敏 张 冲

(湖北工业大学化学与环境工程学院,武汉 430068)

摘要 研究了甲基丙烯酸甲酯(MMA)、硅烷偶联剂、弹性体及压力对聚氯乙烯(PVC)/稻壳复合材料力学性能的影响。结果表明,硅烷偶联剂、MMA表面改性剂均能有效改善PVC与稻壳间的界面相容性,其中硅烷偶联剂有利于提高材料的冲击性能,MMA则有利于提高材料的拉伸性能。经MMA改性后的稻壳加入(乙烯/辛烯)共聚物接枝马来酸酐(POE-g-MAH)、氯化聚乙烯(PE-C)后,复合材料的冲击性能提高更大。同时通过提高压力并采用硅烷偶联剂与PE-C组合,经锥形双螺杆挤出机成型可以得到性价比高的木塑复合材料。

关键词 PVC 稻壳 表面改性 力学性能

稻壳作为一种丰富的可再生农作物资源在我国广大农村除一部分作为饲料外很大一部分被焚烧处理,对环境造成巨大危害。若将其与聚氯乙烯(PVC)复合制作木塑复合材料则是一种变废为宝的好途径。但稻壳作为一种植物纤维性材料,其纤维短小,平均长度只有 $0.3\text{ mm}^{[1]}$,表面有毛刺、极不光滑,粒子间容易产生卡塞、搭桥,流动性差,属于不易流动的介质。同时稻壳的外表面覆盖有光滑、角质化的二氧化硅膜^[2],形成了一种非极性的表层结构,与PVC的相容性差,从而表现为复合材料的力学性能不高。同时,在木塑复合材料制备过程中,亲水性的植物纤维与憎水性的PVC基体之间有着较大的界面能差,两者界面很难充分融合,而且稻壳表面存在许多羟基,易于形成氢键聚集,导致植物纤维在PVC中不能均匀分散,这些植物纤维团聚体在外力作用下容易导致应力集中,使得复合材料的物理力学性能下降。因此植物纤维与PVC基体的界面粘接状况是影响复合材料性能的关键因素,界面粘接强度决定了复合材料的强度^[3-4]。所以笔者采取对稻壳进行表面改性处理等方法来提高界面粘接强度,以期得到高性能PVC/稻壳复合材料。

1 实验部分

1.1 主要原料

PVC、稻壳粉:市售;

硅烷偶联剂:WD-20,武汉大学有机硅公司;

甲基丙烯酸甲酯(MMA):分析纯,广州遂成化工有限公司;

氯化聚乙烯(PE-C):135A,山东淄博塑料助剂厂;

(乙烯/辛烯)共聚物接枝马来酸酐(POE-g-MAH):接枝率2.3%,自制。

1.2 主要设备、仪器

开炼机:SXK-160B×330型,中国福建永春轻工机械厂;

扫描电子显微镜(SEM):JSM-35C型,日本电子株式会社;

微波反应器:实验室改制;

锥形双螺杆挤出机:SJ53/118型,武汉泽琦塑料机械有限公司。

1.3 试样制备

(1) 偶联剂改性稻壳粉

在高速搅拌机中加入干燥后的稻壳粉,边搅拌边升温至 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 后加入硅烷偶联剂的乙醇溶液(硅烷偶联剂的质量分数为50%),搅拌8 min,在 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时出料。

(2) MMA改性稻壳粉

将在 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下干燥3 h的稻壳粉放入三口瓶中,盖上橡皮塞,抽真空达 0.1 MPa ,维持30 min;在真空状态下用注射器注入含有引发剂过氧化二苯甲酰(BPO)的MMA单体溶液。10 min后恢复常压并将其放入微波反应器中进行微波30 min即可。

(3) 复合材料的制备

将硅烷偶联剂和MMA改性的稻壳粉分别与PVC、热稳定剂、润滑剂等或再分别加入PE-C、POE-g-MAH在高速混合机中混合8 min并在 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 出料,并于 $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 开炼机上混炼8 min,下片后立即将热物料放入压力成型机上进行压片。压力分别为15、30 MPa,时间3 min。并将压片裁切成标准试样。

1.4 性能测试

SEM观察:取冲击断口制成 $2\text{ mm}\times 2\text{ mm}$ 大小

^{*} 湖北省自然科学基金项目(2003ABA084)、湖北省科技攻关项目(2006AA201C41)

收稿日期:2009-01-10

的试样粘于载物台上, 真空溅射镀金后观察并拍照, 加速电压 25 kV;

拉伸性能按 GB/T 1040 - 1992 测试;

冲击性能按 GB/T 1043 - 1993 测试。

2 结果与讨论

2.1 表面改性对复合材料力学性能的影响

图 1 是表面改性对 PVC/稻壳(100/40)复合材料冲击强度与拉伸强度的影响。从图 1 可以看出, 稻壳粉未经表面改性时, 复合材料的冲击性能与拉伸性能都较差。原因在于稻壳粉是一种含有大量纤维素的物质, 纤维素大分子重复单元的每一个基环内含有 3 个羟基, 这些羟基形成分子内氢键或分子间氢键, 使纤维具有吸水性, 而 PVC 具有弱极性与疏水性, 所以 PVC 与稻壳之间的相容性很差。

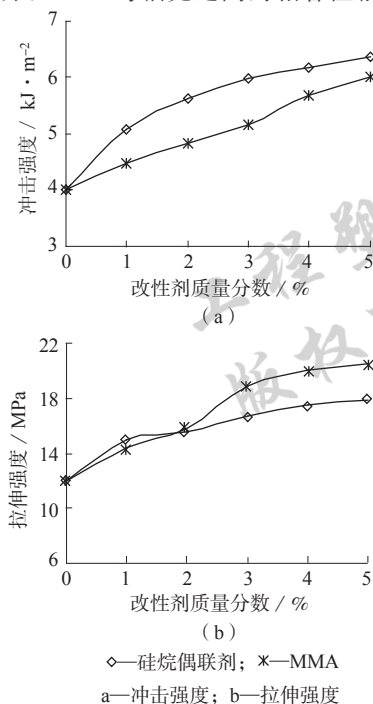
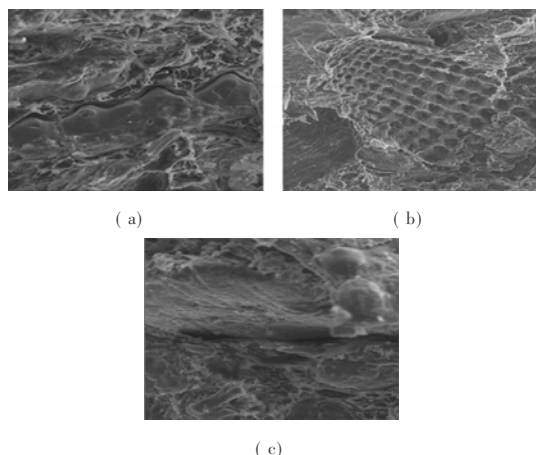


图 1 表面改性对 PVC/稻壳复合材料力学性能的影响

图 2 为 PVC/稻壳复合材料的 SEM 照片。从图 2a 可以看出, 稻壳粉未经表面改性时与 PVC 发生严重的相分离, 有明显的间隙, 因而复合材料的力学性能较差。

从图 1 还可以看出, 稻壳粉经表面改性后, 复合材料的力学性能得到不同程度的改善。复合材料的力学性能随硅烷偶联剂用量的增加而增加, 主要原因在于硅烷偶联剂与稻壳粉表面羟基发生化学反应 (见图 3), 使稻壳粉的亲油性得到加强。同时稻壳粉经表面改性后, 其表面的亲水性—OH 基团数减少, PVC 与稻壳粉表面之间有更强的表面键合, 提高



a—PVC/未改性稻壳; b—PVC/硅烷改性稻壳;

c—PVC/MMA 改性稻壳

图 2 PVC/不同改性剂改性稻壳复合材料冲击断口的 SEM 照片

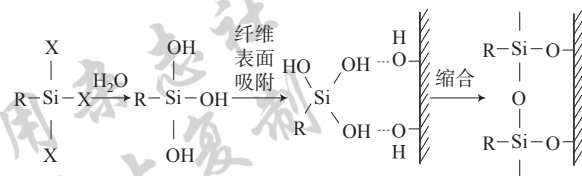


图 3 硅烷偶联剂改性稻壳反应式简图

了稻壳粉与 PVC 的相容性及其在 PVC 中的分散性, 所以复合材料的力学性能明显提高。

从图 2b 也可以看出, 经硅烷偶联剂改性后稻壳粉与 PVC 的相容性得到良好改善, 稻壳与 PVC 基体间结合紧密。

用 MMA 改性稻壳粉, 冲击强度不如硅烷偶联剂改性效果, 但复合材料的拉伸强度却高于硅烷偶联剂 (图 1)。即硅烷偶联剂改性的稻壳粉对材料的冲击性能改善较大, 而 MMA 使材料的拉伸强度提高较大。这主要与表面改性剂的分子刚性及与 PVC 的相容性有关。聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 在复合材料中作为一种高分子改性剂, 分子链刚性大, 因而材料的拉伸强度高。而柔顺性相对较好的硅烷偶联剂则更有利于改善材料的冲击性能。对于多孔稻壳粉填料, 带有引发剂 BPO 的 MMA 单体不仅存在于稻壳粉的表面, 同时也存在于其孔洞内。MMA 单体聚合的结果不但使稻壳粉表面被 PMMA 所包覆, 其内部孔洞中也充满 PMMA, 从而生成一种互贯网络结构的带有核-壳结构的改性粉体, 它是一种以软的稻壳粉为核、刚性的 PMMA 为壳的复合体, 这有利于 PVC 基体与填料颗粒间的紧密接触和良好浸润。在与 PVC 混合加工过程中, 作为壳的 PMMA 熔融后能促进 PVC 的塑化 (图 4)。从图 2c 也可以看出, PVC 基体有较大的塑性变形, 暴露出来

的稻壳表面仍然存在云丝状物,为 PMMA 与 PVC 作用的结果。

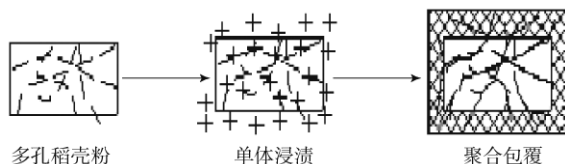


图4 MMA 单体浸渍稻壳粉改性示意图

2.2 弹性体增韧剂对复合材料力学性能的影响

图5为弹性体用量对PVC/稻壳(质量分数3% MMA处理)复合材料力学性能的影响。由图5a可知,PVC/稻壳(100/40)复合材料中加入弹性体后,材料的韧性提高。当POE-g-MAH的用量为12份时,材料的冲击强度由未添加POE-g-MAH时的 5.2 kJ/m^2 提高到 9.1 kJ/m^2 ,提高了75%。而相同用量的PE-C使复合材料的冲击强度从 5.2 kJ/m^2 提高到 8.2 kJ/m^2 ,提高了56%。这说明与PE-C弹性体相比,POE-g-MAH更有利于复合材料冲击性能的提高。这可能是由于POE-g-MAH与材料的相容性较PE-C要好所致。弹性体改性PVC理论国内外研究较多,一般认为,弹性体微粒作为应力集中点,在受到外力强大冲击作用时在PVC中引发银纹和剪切带,随着银纹在其周围支化进而吸收大量的冲击能量,同时由于大量银纹之间应力场的相互干扰,降低了银纹端的应力,阻碍了银纹的进一步发展,使材料的韧性大大提高。PE-C的加入能改善材料的冲击性能,这与PE-C在PVC中的分散结构有关,PE-C是目前硬质PVC材料的主要增韧剂之一。其主要增韧机理是PE-C在PVC中形成连续网络,网络结构可以吸收大部分冲击能量。但PE-C的网络结构受温度等加工条件影响很大。

从图5b可看出,添加相同质量份数的POE-g-MAH和PE-C,PVC/POE-g-MAH/稻壳的拉伸强度高于PVC/PE-C/稻壳,这可能是由于POE-g-MAH中的极性基团与稻壳粉作用更有利于复合材料性能提高。总的来说,相对于纯PVC,弹性体POE-g-MAH的加入使PVC的拉伸性能明显下降,而冲击性能显著提高,这符合弹性体增韧PVC的普遍规律。

2.3 压力对复合材料力学性能的影响

图6示出压力对复合材料冲击性能与拉伸性能的影响。从图6可以看出,在15 MPa压力以下时,表面改性剂对复合材料的力学性能有一定影响,而在超过15 MPa压力时,压力作用对提高PVC/稻壳

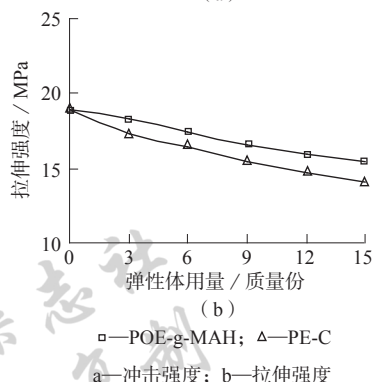
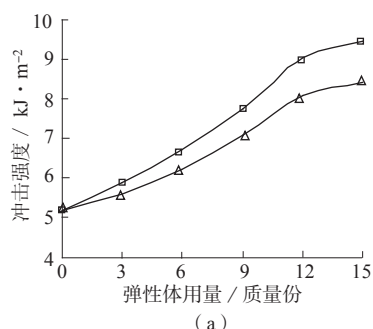


图5 弹性体用量对PVC/稻壳复合材料力学性能的影响

复合材料的力学性能较为有利。在15 MPa以下时,表面改性作用较为明显,而在25 MPa以上时,表面改性虽然对提高材料力学性能有利,但相对压力而言表面改性作用不再明显,未改性稻壳在30 MPa压力时的力学性能高于15 MPa时改性稻壳复合材料的力学性能。根据高分子材料的 $P-V-T$ 关系^[5]:

$$(P + \pi_i)(V - \omega) = R'T \quad (1)$$

式中: P ——外加压力,Pa;

π_i ——内压力,Pa,反映分子间作用力对压力的影响,是内聚压力,或者说是分子间力的校正项, $(P + \pi_i)$ 相当于理想气体方程的压力;

V ——比容, m^3/kg ;

ω ——常数, m^3/kg , $(V - \omega)$ 相当于理想气体方程的体积;

R' ——相当于气体常数;

T ——绝对温度,K。

从式(1)可以看出,增加压力,材料的体积减小,因而密度增加,材料将结合得更加紧密,材料内分子间作用力增加,因而材料的力学性能提高。PVC是一种长链结构的高分子材料,由于分子链的内旋转,产生的空洞较多,所以在加工温度下的压缩性大。高压下分子间距离变短,范德华力增大。范德华力包含静电力、诱导力、色散力3种力。这3种力的大小都与距离的七次方成反比。因此,高压对

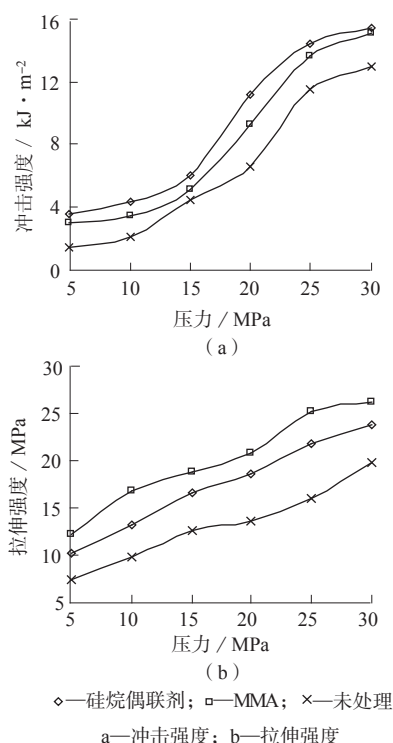


图 6 压力对 PVC/稻壳复合材料力学性能的影响

提高木塑复合材料的力学性能比偶联剂更有效。同时稻壳粉也是一种多孔性填料, 在外力作用下体积收缩, 密度增大。但当压力增大时, 体系粘度增大, 给加工带来困难。

2.4 复合材料的挤出应用

影响木塑复合材料性能的因素很多, 将表面改性剂、弹性体、压力等因素综合起来进行正交设计, 得到的最佳配方为 PVC 100 份、PE-C 6 份、稻壳粉 40 份、硅烷偶联剂 1 份及适量其它助剂, 在 20 MPa 压

力下经锥形双螺杆挤出木塑型材。所得材料的冲击强度为 13 kJ/m^2 , 拉伸强度为 26 MPa, 弯曲弹性模量为 2587 MPa, 满足了室内装线条、户外木的应用。

3 结论

(1) 表面改性剂能提高 PVC/稻壳复合材料的力学性能, 其中 MMA 对提高材料的拉伸强度最为明显, 而硅烷偶联剂对改善材料的冲击强度则最为有效。在材料中加入弹性体增韧剂 PE-C 与 POE-g-MAH 能进一步改善复合材料的冲击强度。

(2) 压力对复合材料力学性能影响很大。当成型压力增大到 30 MPa 时, 复合材料的力学性能与稻壳表面是否改性关系不大。因此利用高压法成型木塑复合材料是一种可行的方法。

(3) 当采用 PVC 100 份、PE-C 6 份、稻壳粉 40 份、硅烷偶联剂为 1 份及适量其它助剂时, 在 20 MPa 压力下经锥形双螺杆挤出的木塑型材能较好地满足高性能低成本木塑型材的要求。

参考文献

- [1] 姚惠源. 谷物加工工艺学[M]. 北京: 中国财经出版社, 1999.
- [2] 周显青. 稻谷精深加工技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.
- [3] Omar F, Laurent M M. Nanoclay reinforced HDPE as a matrix for wood-plastic composites[J]. Composites Science and Technology, 2008, 68: 2073 - 2077.
- [4] Corrales F, Vilaseca F, Llop M, et al. Chemical modification of jute fibers for the production of green-composites[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 144(3): 730 - 735.
- [5] 周彦豪. 聚合物加工流变学基础[M]. 西安: 西安交通大学出版社, 1988: 51 - 53.

MECHANICAL PROPERTIES AND APPLICATION OF PVC/RICE HULL POWDER COMPOSITES

Hu Shengfei, Peng Shaoxian, Shi Biao, Zhao Min, Zhang Chong

(School of Chemical and Environmental Engineering, Hubei University of Technology, Wuhan 430068, China)

ABSTRACT The effects of surface treat agent including methyl methacrylate(MMA), silane coupling agent(WD-20), elastomer(POE-g-MAH and PE-C) and pressure on mechanical properties of PVC/rice hull powder composites were studied. The results showed the compatibility of the composites could be enhanced with the adding of modifier. MMA was more excellent modifier to enhance the tensile strength of the composites than that of WD-20, but WD-20 was better than MMA to enhance impact strength of the composites. POE-g-MAH and PE-C is available modifier to increase the impact strength of the composites with MMA. A kind of high cost performance of wood and plastic composites could be produced by increasing pressure and adjusting the content of silane coupling and PE-C via conical twin-screw extruder.

KEYWORDS PVC, rice hull powder, surface modification, mechanical properties

日塑料加工机械制造商推出大型全电动注塑机

日本塑料加工机械制造商宇部兴产机械株式会社推出一款创新、大型、全电动 MDS-V 系列注塑机, 锁模力范围从 650 ~ 3000 t。配有高刚性肘杆式合模装置, 可使压板偏差低

至传统机械的 60% 左右, 并具有高精度、高灵敏度伺服系统。此外, 它们还具有 Ube 特有工艺技术: DIEPREST 工艺可用于模内装饰和注射成型; ECOPREST 用于气体注射成型; IMPREST 用于模内涂覆。(中聚网)