

稀土偶联剂在再生 PP/木粉复合材料中的应用研究^{*}

孔 萍 吴清鹤 吴健文

李永鸿

(广东轻工职业技术学院, 广州 510300) (佛山塑料集团股份有限公司, 佛山 528000)

摘要 用稀土偶联剂(WOT)处理木粉,对改性木粉进行了红外光谱分析;将改性木粉、再生聚丙烯(PP)及其它助剂用双螺杆造粒机组挤出造粒制备 PP/木粉复合材料,研究了 WOT 用量、木粉用量对复合材料性能的影响,并采用扫描电子显微镜进行了材料断面的形态分析。结果表明,WOT 与木粉之间的化学结合作用可以增强木粉与 PP 的界面结合,提高了塑木复合材料的性能,合适的 WOT 用量为 4 ~6 份(每 100 份木粉)。木粉用量在 20 ~60 份时,复合材料的拉伸弹性模量、弯曲弹性模量和热变形温度随木粉用量的增加而提高。

关键词 再生聚丙烯 木粉 稀土偶联剂 塑木复合材料

聚丙烯(PP)具有密度小、力学性能优良、电绝缘性良好、介电常数较小、耐应力开裂、耐化学药品、无毒等优点,应用广泛,因而产生了大量的废旧 PP。为保护环境,对废旧 PP 进行回收再利用显得尤为重要。塑木复合技术就是将回收的废旧塑料与木粉进行复合加工成复合材料,使其发挥各组分材料的优势。国内外有不少机构进行了塑木复合材料的研究,并取得了一定的成效^[1-2],由于木粉与 PP 的相容性不好,再生 PP 塑木复合材料的强度势必会有所降低。

为改善塑木复合材料界面间的相容性,通常采用两种方法来实现:其一是对木材或塑料表面进行改性处理,使两种材料表面的极性和溶解度参数相近,如木粉酯化、酰化、接枝共聚等方法;其二是采用增容剂如马来酸酐接枝 PP(PP-g-MAH)或偶联剂如硅烷偶联剂、钛酸酯偶联剂等来改善 PP 与木粉的界面粘接性^[3-5]。稀土偶联剂(WOT)是一种新型的偶联剂,经其处理后的无机粒子在 PP 基体中的分散性得以改善,使复合材料的冲击性能及流动性得以提高^[6]。木粉表面有极性基团,若 WOT 在塑木复合材料中能起到偶联作用,将有望改善再生 PP 塑木复合材料的性能。

笔者以再生 PP、木粉为原料制备了塑木复合材料,研究了 WOT 对塑木复合材料性能的影响。

1 实验部分

1.1 原材料

再生 PP:回收 PP 编织袋或扁丝制的粒料,佛山塑料集团股份有限公司经纬分公司;

木粉:粒径 0.25 ~0.35 mm,顺德市乐从木材加工厂;

WOT:工业级,广东炜林纳功能材料有限公司;

其它助剂,市售。

1.2 主要设备、仪器

高速混合机:GH-10 型,北京市塑料机械厂;

电热恒温鼓风干燥箱:101-4-BS 型,上海跃进医疗器械厂;

同向平行双螺杆造粒机组:SHJ-35 型,广州华新科机械有限公司;

注塑机:HTL980-F5 型,宁波海太塑料机械有限公司;

电子万能试验机:CMT-4204 型,深圳市新三思材料检测有限公司;

冲击试验机:ZBC-4B 型,深圳市新三思材料检测有限公司;

热变形维卡软化点试验机:ZWK-4 型,深圳市新三思材料检测有限公司;

扫描电子显微镜(SEM):XL-30 FEG 型,荷兰 Philips 公司;

红外光谱(IR)仪:Bruker Vector 33 型,德国布鲁克公司。

1.3 试样制备

将过筛后的木粉在电热恒温鼓风干燥箱中干燥 3 h(100℃),然后按配比将干燥好的木粉、WOT 在 85℃高速混合机中混合 10 min。然后将再生 PP、处理过的木粉和其它助剂按配方加入高速混合机中混合,待混合均匀后,用双螺杆造粒机组造粒,造粒工艺参数设定为:机头压力 10 ~15 MPa;机身温度 175 ~180℃;机头温度 185 ~190℃。最后用注塑机制备标准试样。塑木复合材料试样的制备工艺流程如

^{*} 佛山市科委产学研合作项目(200406)

收稿日期:2008-12-25

图1所示。

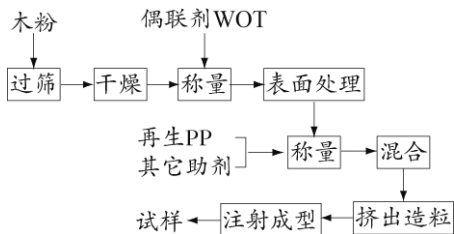


图1 塑木复合材料试样制备工艺流程

1.4 性能测试及表征

拉伸性能按 GB/T 1040 - 1992 测试, 拉伸速率为 10 mm/min;

冲击性能按 GB/T 1043 - 1993 测试, 试样尺寸为 120 mm ×10 mm ×15 mm, C 型缺口;

弯曲性能按 GB/T 9341 - 2000 测试, 试验速率为 2 mm/min;

热变形温度按 GB/T 1634 - 2000 测试, 升温速率为 2 °C/min, 弯曲应力为 0.45 MPa;

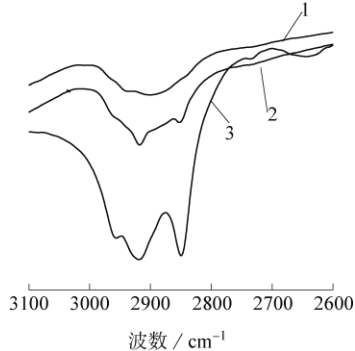
SEM 观察: 将冲击试样断面真空喷金后, 用 SEM 观察并拍照, 加速电压 15.0 kV;

IR 分析: 试样用 KBr 压片后在 IR 仪上测试。

2 结果与讨论

2.1 WOT 改性处理木粉

木粉中的木质素和纤维素带有强极性的羟基等官能团, 使其表面表现出很强的极性, 与非极性的 PP 相容性不好。笔者采用 WOT 处理木粉, 经 WOT 处理后的木粉撒在水面上时能迅速散开, 疏水性增强; 未改性和经 WOT 改性的木粉用 140 °C 甲苯及沸腾乙醇两步抽提、真空干燥后的 IR 谱图见图 2。



1—木粉; 2—经 WOT 改性木粉; 3—WOT
图2 木粉改性前后的 IR 谱图

由图 2 可见, 木粉在 2 800 ~3 000 cm^{-1} 处宽大的吸收峰为饱和烷基中的 C—H 振动峰^[7], WOT 在 2 957 cm^{-1} 处有吸收峰, 在 2 918 cm^{-1} 、2 849 cm^{-1} 处有强吸收峰, 改性木粉在 2 960 cm^{-1} 处吸收峰不明显, 在 2 918、2 852 cm^{-1} 处出现明显吸收峰, 分别与

WOT 的 2 957、2 918、2 849 cm^{-1} 处的吸收峰相对应。3 条曲线对比说明, WOT 改性木粉不但有物理包覆作用, 而且还有化学连接作用。

2.2 WOT 用量对复合材料性能的影响

2.2.1 WOT 用量对复合材料力学性能的影响

固定再生 PP 100 份、木粉 40 份, 考察 WOT 用量对塑木复合材料力学性能的影响, 如图 3 ~图 5 所示。

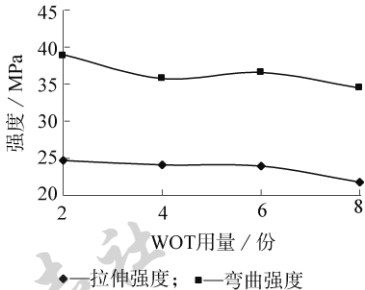


图3 WOT用量对复合材料拉伸强度和弯曲强度的影响

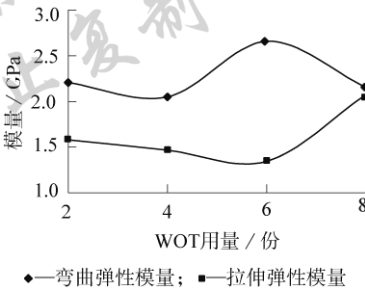


图4 WOT用量对复合材料刚性的影响

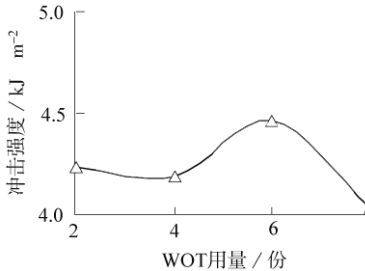


图5 WOT用量对复合材料冲击强度的影响

从图 3 ~图 5 可见, 随着 WOT 用量的增加, 复合材料的弯曲弹性模量呈先降低后提高再降低的趋势, 拉伸弹性模量呈先降低后提高趋势, 弯曲弹性模量和冲击强度在 WOT 用量为 6 份时出现最大值, 弯曲强度在 WOT 用量为 2 份时出现最大值, 而拉伸弹性模量在 WOT 用量为 8 份时出现最大值, 拉伸强度随 WOT 用量的变化不大, 数值接近添加 10 份(乙烯/丙烯/二烯) 共聚物(EPDM) 增韧的再生 PP/PP-g-MAH/木粉复合材料^[8]。

2.2.2 WOT 用量对复合材料热变形温度的影响

图 6 示出 WOT 用量对复合材料热变形温度的

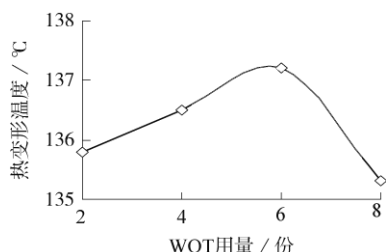
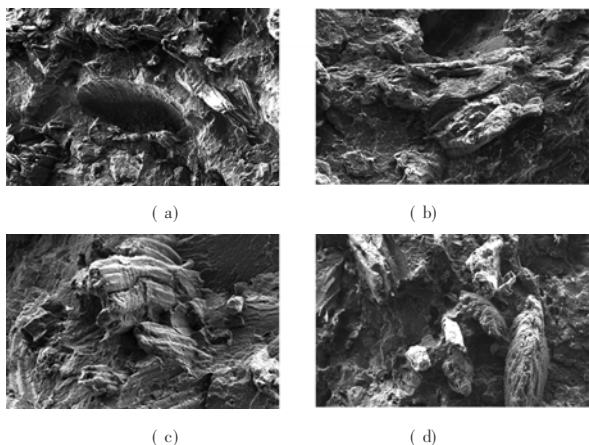


图6 WOT用量对复合材料热变形温度的影响

影响。由图6可知,不同WOT用量下的塑木复合材料的热变形温度均高于再生PP的热变形温度(129℃)。随着WOT用量的增加,热变形温度先升高后降低,在WOT用量为6份时达到最大值。这是因为WOT增强了木粉与PP之间的粘接性,材料的热变形温度得以提高;但WOT具有增韧、润滑作用^[9],过量的WOT可使PP分子间作用力变小,从而造成材料的热变形温度降低。

2.3 塑木复合材料的断面形貌

图7所示为WOT处理后的塑木复合材料的断面SEM照片。由图7可以看出,木粉粒子的表面不光滑,附有基体树脂,木粉脱粘后在基体上留下的洞穴边界模糊,有拉伸状,表明WOT改善了木粉与基体的界面粘接。这是因为稀土元素的外电子层结构有着较多的未被电子填充的空轨道,可作为中心离子接受配位体的孤对电子,同时稀土离子是典型的硬阳离子,与金属碱的配位原子如氧的络合能力很强^[9],所以WOT能够与含羟基的木粉发生物理及化学作用,使木粉与PP基体有较强的界面结合,从而提高了复合材料的强度。



a—2份WOT; b—4份WOT; c—6份WOT; d—8份WOT

图7 WOT不同用量的复合材料断面SEM照片

从图7a可见,WOT用量较少(2份)时,断面不如其它试样粗糙,木粉脱落形成的凹坑略有拉扯现象,图7b~图7d(WOT用量4~8份)中木粉粒子与

PP的界面相对模糊,有明显的拉扯现象,表明WOT增加到一定量时,增强了木粉与PP之间的粘接性,PP能有效地附着在木粉表面,在宏观上表现为复合材料的力学性能和热性能提高。WOT的合适用量为4~6份。

2.4 木粉用量对复合材料性能的影响

2.4.1 木粉用量对复合材料力学性能的影响

以WOT木粉=6:100的配比处理木粉,制取不同木粉含量的塑木复合材料。图8~图10示出木粉用量对复合材料力学性能的影响。由图8、图9可见,木粉用量在20份时冲击强度最高,而后塑木复合材料的冲击强度随木粉用量增加而变化不大。这是由于木粉的加入破坏了PP基体的连续性,刚性的木粉对其周围的基体产生束缚作用,不利于能量传递和扩散,降低了PP基体吸收冲击能量和变形的能力^[8]。同样,木粉的加入使复合材料的结构不均,致使材料的拉伸强度、弯曲强度随木粉含量的增加而下降。

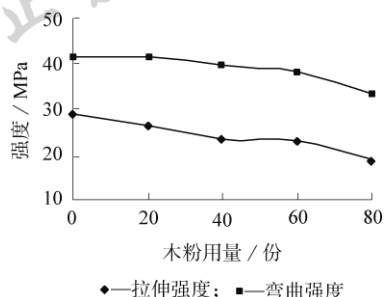


图8 木粉用量对复合材料拉伸强度与弯曲强度的影响

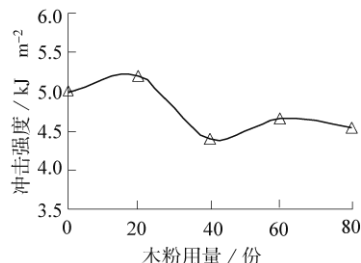


图9 木粉用量对复合材料冲击强度的影响

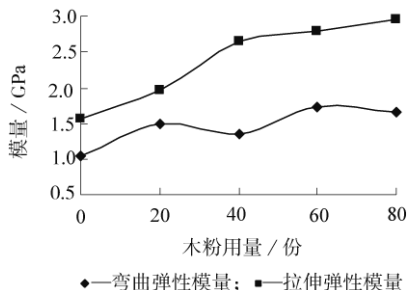


图10 木粉用量对复合材料刚性的影响

由图10可见,复合材料的拉伸弹性模量、弯曲

弹性模量随木粉用量的增加而有明显提高;添加 80 份木粉的复合材料的弯曲弹性模量为未加木粉时的 1.90 倍,拉伸弹性模量为未加木粉时的 1.66 倍。这主要是因为木粉中高强度的木纤维可起增强作用,PP 基体在压力作用下能部分渗透到木粉细胞腔中而提高复合材料的刚度^[10]。

2.4.2 木粉用量对复合材料热变形温度的影响

图 11 示出木粉用量对复合材料热变形温度的影响。由图 11 可见,木粉用量为 20 ~60 份时,塑木复合材料的热变形温度随木粉含量的增加而逐渐上升。而当木粉含量为 80 份时,热变形温度下降。WOT 能诱导 PP 生成 β 型结晶^[6],并具有增韧、润滑作用,木粉亦有异相成核效应,但过量的木粉与 PP 分子链之间相互作用限制了聚合物分子链运动^[5],热变形温度的变化可能是这些因素共同作用的结果。

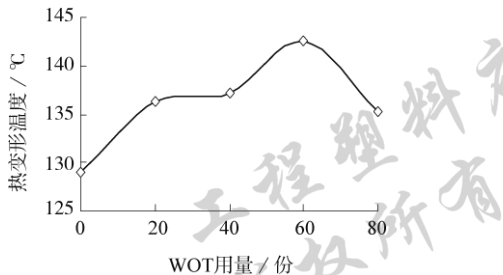


图 11 木粉用量对复合材料热变形温度的影响

3 结论

(1) IR 分析表明, WOT 与木粉之间形成了化学连接作用。

(2) WOT 能改善塑木复合材料的相容性,改善力学性能和热变形温度。合适用量为 4 ~6 份(每 100 份木粉)。

(3) 当 WOT 与木粉的质量比为 6 :100、木粉用量为 20 ~60 份时,塑木复合材料的拉伸弹性模量、弯曲弹性模量和热变形温度随木粉用量的增加而提高;而拉伸、弯曲、缺口冲击强度随木粉用量增加而降低。

参考文献

[1] 曾珊珊,刘春燕,王文中. 塑木材料发展前景的探讨[J]. 包装工程,2005,26(4):23-24.

[2] 赵子,王澜,王佩璋. 木塑复合材料的研究开发进展[J]. 塑料制造,2007(7):35-39.

[3] 张丽,冯绍华. 改善热塑性塑料/植物纤维界面相容性方法的研究[J]. 工程塑料应用,2006,34(7):75-78.

[4] 刘文鹏,李炳海. 不同相容剂对 PP/木粉复合材料力学性能的影响[J]. 塑料,2005,34(5):21-24.

[5] 李思远,杨伟,史炜,等. 木粉/聚丙烯复合材料力学性能及结晶行为研究[J]. 塑料工业,2005,33(5):146-147.

[6] 陈鸣才,冯嘉春,张秀菊,等. 稀土偶联剂在无机刚性粒子增韧聚丙烯体系中的应用[J]. 塑料,2004,33(2):23-29.

[7] 鲍甫成,王正,郭文静. 杨木和杉木木材表面性质的研究[J]. 林业科学,2004,40(1):131-136.

[8] 吴清鹤,李永鸿,孔萍,等. 增容剂对再生聚丙烯/木粉复合材料性能的影响[J]. 工程塑料应用,2007,35(1):26-29.

[9] 周卫平. 一种高耐热氢氧化铝的制备、改性方法:中国,200610037472.X[P]. 2007-2-21.

[10] 秦特夫. 木粉加入量对木/塑复合材料性能影响的研究[J]. 木材工业,2002,16(5):17-20.

APPLICATION OF RARE-EARTH COUPLING AGENT IN RECYCLED POLYPROPYLENE/WOOD POWDER COMPOSITE

Kong Ping, Wu Qinghe, Wu Jianwen

(Guangdong Industry Technical College, Guangzhou 510300, China)

Li Yonghong

(Foshan Plastics Group Co. Ltd., Foshan 52800, China)

ABSTRACT Wood powder was surface treaded with rare-earth coupling agent (WOT) and the modified wood powder was analyzed by infrared spectrum. The wood-polymer composite (WPC) was manufactured by twin-screw extruder with materials of modified wood powder, recycled polypropylene (PP) and other additives. Influences of the contents of wood powder and WOT on mechanical properties and heat distorting temperature of WPC were studied. The fracture surfaces of WPC were analyzed with SEM photograph. The results showed that WOT could produce chemical link with wood powder, improve the compatibility and the properties of WPC, and the suitable content was 4 ~6 phr/100 phr wood powder. When the contents of wood powder were 20 ~60 phr, with the increase of wood powder content, the tensile modulus, flexural modulus and heat distortion temperature of WPC improved.

KEYWORDS recycled polypropylene, wood powder, rare-earth coupling agent, wood-polymer composite