

表面处理剂对PVC仿木复合材料性能的影响

隋金玲

周海

(北京石油化工学院工程教育中心,北京 102617) (北京石油化工学院机械工程学院,北京 102617)

**摘要** 使用4种不同类型的含高活性反应基团的聚氨酯处理剂对木粉表面进行处理,并制备了聚氯乙烯(PVC)/木粉复合材料,研究了表面处理剂的交联度、不同用量和高活性反应基团—NCO的含量对复合材料性能及结构的影响。结果表明,使用聚氨酯处理剂对木粉表面进行处理可以明显改善复合材料的流变性能,并明显提高复合材料的力学性能;扫描电镜观察表明,木粉经聚氨酯处理剂改性后与PVC的相容性明显得到改善。

**关键词** 聚氯乙烯/木粉复合材料 表面处理剂 力学性能 流变性能 微观形态

仿木复合材料作为天然木材的替代材料,具有天然木材所具有的木纹、木香、低烟量、低毒性、力学性能优良和尺寸稳定等优点。目前研究较为活跃的仿木复合材料是由聚氯乙烯(PVC)、聚对苯二甲酸乙二酯(PET)等塑料和木粉掺混加工而成的。但木粉与PVC、PET的相容性差,界面粘接力小,这严重影响了塑料/木粉复合材料的性能<sup>[1]</sup>。目前,有关塑料/木粉复合材料中木粉表面处理的研究已经取得了较大的进展,在物理改性和化学改性等方面都有相关的报道<sup>[2-9]</sup>,但改性效果并不理想。由于木粉的主要成分是纤维素,含有大量的羟基,所以笔者采用能和羟基反应的聚氨酯表面处理剂对木粉进行表面处理,并将处理后的木粉与PVC进行复合,系统研究了PVC/木粉复合材料的微观结构、流变性能和力学性能。

1 实验部分

1.1 主要原料

PVC: Solvay374, 英国 Solvay/B 公司;  
木粉: 150 ~250 μm, 自制;  
铅盐稳定剂: HL 型材用, 浩龙化工有限公司;  
氯化聚乙烯(PE-C): 135A, 天瑞化工有限公司;  
润滑剂: TR041, 美国 Struktol 公司;  
端异氰酸酯基聚氨酯: 自制;  
聚乙烯蜡: PED520, 北京燕山石油化工有限公司。

1.2 主要仪器、设备

悬臂梁冲击试验机: XJ-50 型, 吉林大学科教仪器厂;  
万能电子试验机: GMT5104 型, 深圳中开仪器有限公司;  
转矩流变仪: PLV2151 型, 德国 Haake 公司;  
扫描电子显微镜(SEM): JXA-840 型, 日本 Je-

ol 公司;

双螺杆挤出机: DSE235/17 型, 德国 Brabender 公司;

注塑机: GJ150C2 II 型, 广东震德塑料机械有限公司。

1.3 PVC/木粉复合材料试样的制备

先将 100 份木粉在 150 ~160℃ 下真空干燥 3 h, 然后将干燥后的木粉加入双行星混合器中, 再将 100 份质量浓度为 2% ~10% (用乙酸乙酯作溶剂) 的聚氨酯表面处理剂溶液加入混合器中, 边搅拌边升温至 60 ~80℃, 保温 1 h, 冷却到 40℃ 以下出料。然后再在 80℃ 烘箱中鼓风烘干 2 h, 得到改性木粉。按表 1 列出的 PVC/木粉复合材料的基础配方, 在双行星混合器中加入 PVC、改性木粉和其它助剂混合均匀后, 将所得的混合料在双螺杆挤出机上挤出造粒, 双螺杆挤出机各段温度分别为 150、180、180、160℃, 螺杆转速为 12 r/min。用注塑机制取标准试样, 注塑机各段温度分别为 160、170、170℃, 注塑压力为 8 MPa。

表 1 PVC/木粉复合材料的基础配方 %

| PVC    | 木粉     | 稳定剂  | PE-C | 润滑剂  | 聚乙烯蜡     |
|--------|--------|------|------|------|----------|
| 60 ~70 | 40 ~30 | 5 ~6 | 4 ~6 | 1 ~3 | 0.3 ~0.5 |

1.4 性能测试

拉伸强度按 GB/T 1040-1992 测试, 拉伸速率为 50 mm/min;  
弯曲强度按 GB/T 9341-1988 测试;  
冲击强度按 GB/T 1043-1993 测试;  
流变性能测试条件为: 温度 180℃, 转子转速 35 r/min;  
材料冲击断面形貌用 SEM 观察并拍照。

2 结果与讨论

2.1 不同聚氨酯表面处理剂对 PVC/木粉复合材料力学性能的影响

为了研究表面处理剂对 PVC/木粉复合材料力学性能的影响,笔者采用 4 种含—NCO 基团的聚氨酯处理剂对木粉表面进行化学处理,4 种处理剂的组成见表 2。

表 2 聚氨酯处理剂的组成

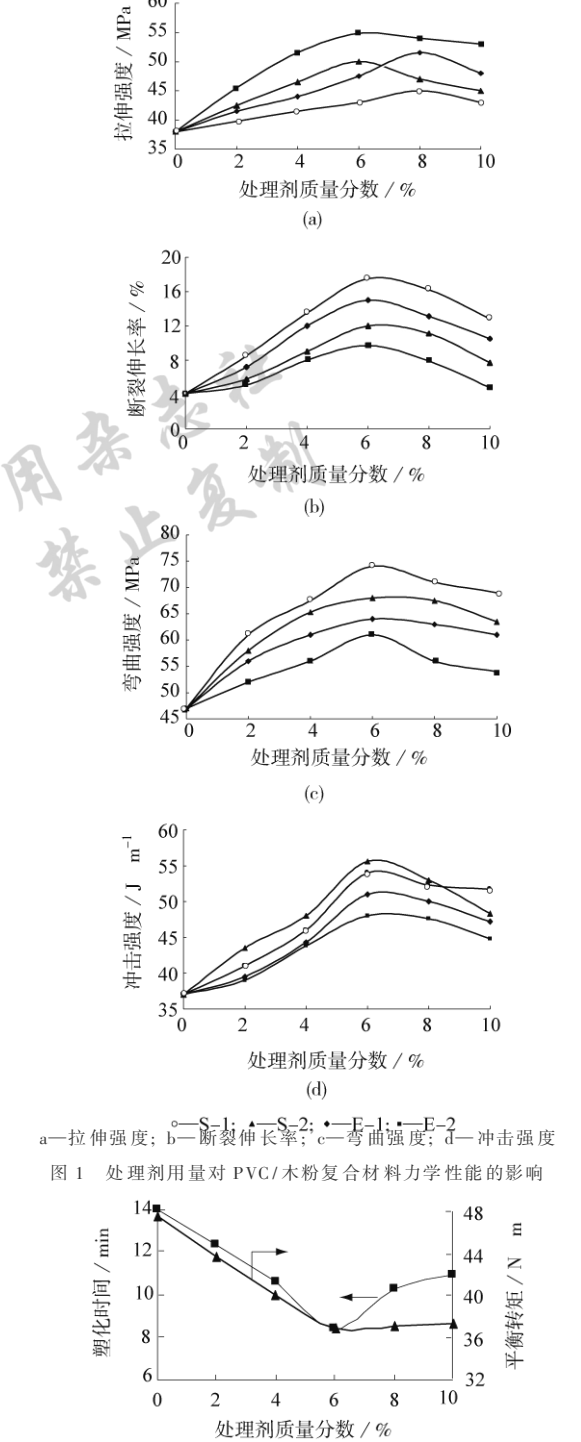
| 编号  | 反应官能团数目/个 | —NCO 浓度 / % | 质量浓度 / % | 粘度 / mPa · s |
|-----|-----------|-------------|----------|--------------|
| S-1 | 2         | 4.5         | 75       | 1 400        |
| S-2 | 3         | 5.5         | 75       | 1 900        |
| E-1 | 2         | 4.5         | 75       | 800          |
| E-2 | 3         | 5.5         | 75       | 1 100        |

含有高反应活性基团的聚氨酯处理剂对木粉处理的原理是:端异氰酸酯基与木粉表面的羟基发生反应,明显降低了木粉的极性,大幅提高了两相界面的粘接力。同时聚氨酯与 PVC 基体之间有很好的相容性,两者之间的相互作用力强,从而使材料的力学性能提高。另外,由于木纤维的孔隙率较大,聚氨酯的分子长链可以防止其进入木粉纤维的内部微孔中,可提高处理剂的使用效率。

不同聚氨酯表面处理剂用量对 PVC/木粉复合材料拉伸强度、断裂伸长率、弯曲强度和冲击强度的影响见图 1。从图 1 可以看出,采用经过表面处理的木粉制得的复合材料的力学性能比采用未经表面处理的木粉制得的复合材料的力学性能有明显的提高。反应官能团、—NCO 基团的含量对拉伸强度、断裂伸长率、弯曲强度及冲击强度的影响程度不同。经过分子链柔软性较大的聚氨酯处理剂(S-1、S-2,脂肪族)处理的木粉复合材料,除了拉伸强度较低外,其它性能都非常优越;同样是采用脂肪族处理剂,二官能团和三官能团的聚氨酯处理剂对力学性能的影响也不尽相同;经过分子链刚性较大的聚氨酯处理剂(E-1、E-2,芳香族)处理的木粉复合材料,其拉伸强度的提高幅度较大,峰值出现在处理剂的质量分数为 8% 时,而其它性能的改善不如脂肪族处理剂。所有的处理剂都有类似的规律,即随着处理剂用量的增加,力学性能均出现先增加后降低的趋势;在处理剂质量分数为 6% 左右时出现峰值,各种处理剂的改性效果也略有不同。综合来看,使用质量分数 6% 的 S-1 聚氨酯表面处理剂对木粉进行表面处理后的复合材料的力学性能优于其它体系。

2.2 表面处理剂用量对复合材料流变性能的影响

流变性能是表征高分子材料加工性能的重要指标,它可以反应材料加工流动性的优劣。图 2 示出不同用量的 S-1 处理剂改性木粉制得的 PVC/木粉复合材料的流变性能。



a—拉伸强度; b—断裂伸长率; c—弯曲强度; d—冲击强度  
图 1 处理剂用量对 PVC/木粉复合材料力学性能的影响

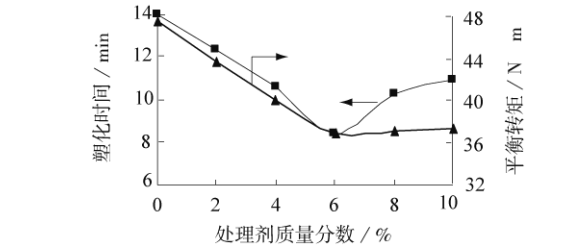
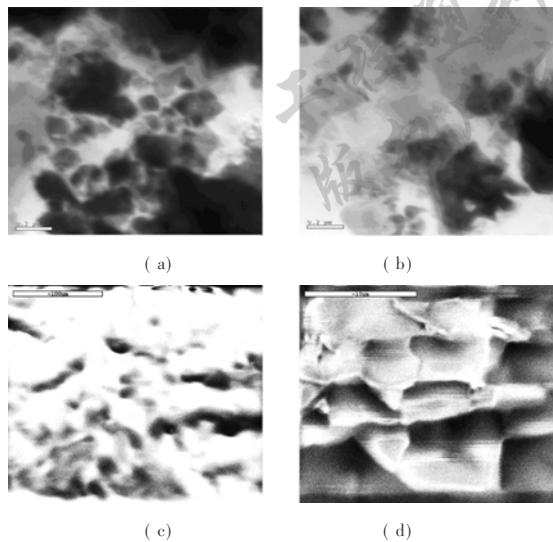


图 2 不同用量的 S-1 处理剂对复合材料流变性能的影响  
由图 2 可见,当 S-1 聚氨酯处理剂的质量分数

为6%时,复合材料的塑化时间和平衡转矩都达到一个最小值,塑化时间比未经处理时缩短了6 min,平衡转矩降低了18%。这是由于聚氨酯处理剂的端异氰酸酯基与木纤维的羟基发生化学反应,降低了木纤维的极性,提高了PVC对木粉的浸润性,改善了木粉在PVC中的分散状态,降低了木粉的流动阻力,从而使加工流动性变好。但当处理剂用量过多时,会对木粉起到包覆作用,造成木粉与PVC混合的均匀性下降,同时未完全反应的聚氨酯的端异氰酸酯基和反应生成的氨基甲酸酯基的极性高,使PVC与木粉的相容性变差,从而使体系的加工流动性变差。

### 2.3 表面处理剂用量对复合材料微观结构和形态的影响

PVC仿木复合材料的力学性能和流变性能与木粉在PVC基体中的分散状态密切相关,而分散状态又与处理剂的种类、用量有关。图3为未处理和经S-1聚氨酯表面处理剂处理的木粉制得的PVC/木粉复合材料冲击断面的SEM照片。



a—木粉未经处理; b—4% S-1; c—6% S-1; d—8% S-1

图3 几种PVC/木粉复合材料的SEM照片

由图3可见,未经改性的木粉与PVC基体间存在着清晰的相界面,木纤维及其被拔出后留下的空穴表面均比较粗糙,这表明木粉与PVC基体之间的相容性差,PVC熔体很难进入纤维束的内部或纤维之间,造成复合材料的力学性能差、流动阻力大。当用处理剂处理木粉并逐渐增加其用量后,木纤维与PVC基体间的缝隙逐渐变小,相界面开始变得模糊,木纤维表面及其被拔出后留下的空穴有PVC分

子粘附现象,纤维之间有PVC相隔,表明木粉经过表面处理,与PVC基体的相容性变好,两相间的粘接力明显增强,分散状态得到改善,所以复合材料的力学性能提高。但当聚氨酯处理剂用量继续增加时,冲击断面光滑,纤维束整体从表面脱落,说明木粉在PVC中的分散性变差,由此导致其力学性能和流变性能降低。

### 3 结论

(1) 采用4种聚氨酯处理剂对木粉表面进行改性处理。结果表明,经表面处理的木粉制备的复合材料的力学性能有很大程度的提高。使用质量分数6%的脂肪族聚氨酯处理剂处理的木粉复合材料的综合力学性能较好。

(2) 使用S-1聚氨酯处理剂对木粉进行表面处理,可以明显改善复合材料的流变性能。随着处理剂用量的增加,体系的平衡转矩先减小后增大,聚氨酯处理剂质量分数在6%时达到极小值。SEM结果表明,随着S-1聚氨酯处理剂用量的增加,PVC基体与木粉的相容性明显改善,木粉与基体树脂间的粘接力增强;但处理剂用量过多,会产生不利的影响。

### 参考文献

- [1] 苑志伟,魏若奇. 塑木生产技术与废塑料利用[M]. 北京:化学工业出版社,2002:44-45.
- [2] aldas D, Kokta B V. Performance of hybrid reinforcements in pvc composites (part I): use of surface modified mica and wood pulp as reinforcements[J]. J Testing & Evaluation, 1993, 21(1): 68-73.
- [3] alanda L M, Mengelglu F. Microcellular foaming of impact modified rigid pvc/wood flour composites[J]. J Vinyl & Additive Technology, 2001, 7(2): 67-72.
- [4] jidjelli H, Jorge J, Vega M, et al. Effect of wood flour content on the thermal, mechanical and dielectric properties of poly(vinyl chloride) [J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2002, 287: 611-618.
- [5] 杨鸣波,李忠明,冯建民. 秸秆/聚氯乙烯复合材料的初步研究[J]. 材料科学与工程, 2000, 18(4): 27-30.
- [6] 殷小春,任鸿烈. 对改善木塑复合材料表面相容性因素的探讨[J]. 塑料, 2002, 31(4): 25-28, 24.
- [7] 赵义平,张环. 木粉处理对PVC/木粉填充体系性能的影响[J]. 塑料加工应用, 2002, 24: 6-9.
- [8] 苑会林,李运德,闫雪晶,等. 木粉填充聚氯乙烯发泡体系的力学性能研究[J]. 聚氯乙烯, 2002(6): 29-32.
- [9] 刘涛,洪凤宏,武德珍. 木粉表面处理对PVC/木粉复合材料性能的影响[J]. 中国塑料, 2005(1): 27-30.

## EFFECT OF SURFACE MODIFIERS ON PROPERTIES OF PVC/WOOD FLOUR COMPOSITE

Sui Jinling

(Center of Engineering Education, Beijing Institute of Petrochemical Technology, Beijing 102617, China)

Zhou Hai

(School of Mechanical Engineering, Beijing Institute of Petrochemical Technology, Beijing 102617, China)

**ABSTRACT** The surface of wood flour was treated with four polyurethane contained active groups and PVC/wood flour composite was prepared. The effect of cross linking level, content, content of active group of surface treatment modifiers on properties and microstructure of PVC/wood flour composites was studied. It was found that polyurethane modifiers improved obviously rheological behaviors and mechanical properties of PVC/wood flour composite. It could be observed by scanning electron microscope that the compatibility between PVC and wood flour treated with polyurethane modifiers was mended evidently.

**KEYWORDS** PVC/wood flour composite, surface treatment modifiers, mechanical property, rheological behavior, microcosmic structure

## “十一五”塑料管道行业焦点展望

## 1 发展步伐加快

据不完全统计,2005 年我国各类塑料管道合计产能已超过 400 万 t/a,产量达到 240 万 t;出口量为 18.83 万 t,同比增长 55.41%,我国已经成为全球塑料管道生产和消费大国。目前,我国塑料管道产能达到 1 万 t/a 的企业约有 100 家,其中有 20 家已达到 8 万 t/a。塑料管道生产企业主要集中在沿海和经济发达地区,其中浙江、广东、福建三省产量之和已超过全国总量的 1/3,由于消费市场的拉动,仍有一些企业在热点地区投资建设新装置。

从原料看,我国塑料管道仍是 PVC、PE 和 PP 三足鼎立局势。PVC 管材以硬制品为主,软制品主要用于医用软管;PE 管材主要用于给水和燃气输送;PP 管材仍以 PP-R 为主,主要应用于建筑的冷热水输送管。同时,我国塑料管道产品及相关标准不断完善,设计、施工、验收等应用标准、规程、规范也有较大的进步。

## 2 “十一五”市场潜力巨大

(1) 行业的发展目标 国家《关于加强技术创新推进化学建材产业化的若干意见》、《国家化学建材产业“十一五”计划和 2010 年发展规划纲要》、建设部《关于发布〈建设部推广应用和限制禁止使用技术〉的公告》等文件提出了各种塑料管道的应用领域和发展目标。根据我国塑料管道产业发展现状,“十一五”期间塑料管道消费量将会以高于 10% 的速度增长,平均每年仅塑料工程管道消费量就达 200 万 t;塑料管道产业的发展将以 PE 管道、PVC-U 管道为重点,并大力发展其它新型塑料管道。“十一五”期间塑料管道行业的发展目标为:①主要产品要满足市场需求,产品品种齐全,质量、档次和配套水平有显著提高,产业整体水平达到或接近国际先进水平。②到 2010 年,塑料管道在全国建筑和市政工程领域各类管道中市场占有率要达到 60% 以上,其中建筑给水塑料管占有率为 80%,建筑排水管道为 80%,建筑雨水排水管道为 70%,建筑电线穿线护套管为 90%,城镇供水管道为 70%,城镇排水管道为 50%,城镇燃气管道为 60%。

(2) “四节”要求有利于产业发展 近年我国高度重视建设节约型社会问题,建设部门也正在积极实施节能、节水、节地、节材的“四节”和“节能省地型住宅和公共建筑”等工程,塑料管道具有如下优点:①生产能耗仅为钢管、铸铁管等传统金属管道的 1/4,管网运行时的能耗也远远低于传统金属管道。②塑料管道生产用水主要是冷却用水,可循环使用;由于塑料管道具有优良的耐腐蚀性,接头质量可靠,可降低供水管漏水率,因此塑料管道在生产和使用过程中都会达到节水的目的。③生产过程中的边角料和施工过程中余料破碎后可直接回收利用;报废的塑料管道也可回收利用。

(3) 城市供水管网改造步伐加快 “十一五”期间,城市供水管道铺设长度约 2 万 km/a;城市排水管道铺设长度约 1.5 万 km/a。此外,我国正在运行的市政公用管道,城市供水管约有 13 万 km 已到使用年限,需要更新和修复。2006 年 2 月发布的《全国城市供水管网改造近期规划(2006 ~ 2007 年)》提出,要加快供水管网改造步伐,在 2007 年前完成城市供水管网改造规划项目共 314 个,新建、在建合计 16796 km;管网改造以更换管材和增加管径为主,并要求积极推广、采用新型管材和配件,工程规模合计 12628 km,项目总投资共计 187.2 亿元。

(4) 其它主要应用领域 我国正处于经济建设快速发展时期,“西部大开发”、“振兴东北”带来很多机遇,再加上能源、交通、通信、水利、城市基础设计、环境改造、城市商业中心、住宅建设等其它项目,使我国的建筑市场发展迅速,也将会带动塑料管道行业有更大的发展:①目前我国住宅发展已进入一个新的阶段,房地产开发投资连续增长,“十一五”期间城市和农村新建建筑的面积分别约 10 亿 m<sup>2</sup>/a。②随着国家对环境保护的日益重视,未来几年政府将在城市污水处理场、排水管网建设方面投入巨资。而 2010 年计划污水再生利用的中水量要达到污水总量的 30%,需要专门铺设输送管道,建筑物内也需增加污水回用的中水管网设计。③我国规划到 2021 年基本解决农村饮水安全问题,以及节水灌溉工程面积将大量增加,并且将来农村的污水处理也将为塑料管道提供广阔的市场。

(王占杰)