

表面处理对木粉增强 PVC 发泡复合板材性能的影响

苑会林 李 军 马沛岚

(北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029)

摘要 研究表面处理的木粉对发泡聚氯乙烯(PVC)板材的增强改性效果。使用铝酸酯偶联剂、丙烯酸丁酯预聚物对木粉进行表面处理, 将其混合到聚氯乙烯发泡板材配料中进行板材加工生产, 结果表明, 经处理的木粉能提高发泡 PVC 板材的拉伸强度和冲击强度。用铝酸酯偶联剂处理木粉的发泡板材力学性能好于用丙烯酸丁酯预聚物处理的板材; 而用丙烯酸丁酯预聚物处理木粉的复合材料在流变加工性能优于用铝酸酯处理木粉的复合材料。

关键词 发泡板材 木粉 复合材料 聚氯乙烯

塑木复合材料是用木纤维或植物纤维填充、增强的改性热塑性材料, 兼有木材和塑料的成本和性能的优点, 经挤出或压制成型为型材、板材或其它制品, 可替代木材和塑料。把木粉填充配混料加工成建筑和结构用型材是目前挤出行业最活跃的项目之一, 新应用开发也层出不穷, 所以尽管其研究的历史不长, 但由于塑木复合材料存在巨大的潜在的应用市场, 使之受到人们的普遍关注。

用木纤维做增强剂的塑木复合材料的应用主要受两个因素制约, 一是木纤维在熔融塑料中分散不良, 导致流动性差, 加工困难; 二是极性亲水木纤维和非极性疏水热塑性塑料界面结合力小, 相容性差, 复合材料性能低下, 特别是会降低韧性。纤维素大分子的重复单元每一个基环内含有 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, 吸湿率达 8% ~12%^[1]。而热塑性塑料多数为非极性的, 具有疏水性, 所以热塑性塑料与天然纤维素之间的相容性很差。因此如何提高木纤维和塑料界面的状况, 提高粘结力, 从而能很好地传递木纤维和塑料间的应力, 起增强改性复合材料的作用已成为研究的重点。

提高界面性能的方法主要有加入添加剂、增容剂和木纤维的表面处理, 其中以木纤维的表面处理为最常用的方法。现今对于木纤维的处理主要有偶联剂法、接枝共聚法、碱金属溶液处理法等^[2]。目前对于塑木复合材料的研究以聚乙烯、聚丙烯较多, 对聚氯乙烯(PVC)的研究较少。笔者着重以 PVC 及其共聚物为基体树脂, 通过选取不同的表面处理方法来考察界面作用对复合材料力学性能的影响。

1 实验部分

1.1 原材料

PVC 树脂: SG-7, 天津化工厂;

(氯乙烯/乙酸乙烯酯) 共聚物: LC202, 南通树脂有限公司;

油松木粉: 粒径 0.250 ~0.833 mm, 自制;

邻苯二甲酸二辛酯(DOP): 北京化工厂;

铝酸酯偶联剂: XL-955, 河北辛集市华能石油化工有限公司;

丙烯酸丁酯: 分析纯, 北京益利精细化工厂;

N,N-二甲基苯胺: 分析纯, 天津染化七厂;

过氧化苯甲酰: 分析纯, 北京化工厂;

AC 发泡剂: 沧州化工厂;

其它助剂: 市售。

1.2 仪器与设备

鼓风式烘箱: DF206 型, 北京医疗设备二厂;

高速搅拌机: HS-10 型, 北京塑料机械厂;

挤出机: PLD-651 型, $\phi=30$ mm, L/D=25, 德国 Brabender 公司;

热失重仪: TGS-2 型, 美国 PERLIN-ELMER 公司;

电子拉力机: Instron 3211 型, 英国 Instron 国际有限公司;

冲击试验机: XCJ-4 型, 济南天辰试验机制造公司;

扫描电子显微镜(SEM): Cambridge S-250 型, 英国剑桥仪器厂。

1.3 木粉干燥及表面处理

(1) 木粉干燥

将粒径为 0.250 ~0.850 mm(20 ~60 目) 的木粉在 140℃鼓风干燥箱中烘干 5 h 后密闭保存。

(2) 木粉表面处理

偶联剂法 把干燥后的木粉添加到备有加热搅

拌器的容器中进行搅拌,控制温度在 90 ~100℃ 的条件下加入适量的铝酸酯偶联剂搅拌均匀。

表面接枝法 把干燥后的木粉加到备有搅拌器的容器中进行搅拌。将丙烯酸丁酯、聚合促进剂二甲苯胺混合后由过氧化苯甲酰引发剂引发聚合的预聚物加到木粉中,搅拌浸渍 2 h 使之均匀包覆在木粉表面和表面的微孔中,然后把温度升至 100 ~140℃,并保持 4 h,使预聚物在木粉表面上聚合,从而得到表面包覆有丙烯酸酯类聚合物的改性木粉。

1.4 试样制备

将配方中 PVC 树脂及(氯乙烯/乙酸乙烯酯)共聚物、稳定剂、发泡剂和润滑剂在高速搅拌机中加热混合,在温度达到 90 ~100℃ 时加入加工助剂、填料等继续混合至 115℃ 出料,降温,当温度降低至 50 ~60℃ 时加入抗冲改性剂混合至均匀,即为干混料。将干混料与改性后的木粉混合后在挤出机上挤出片材,温度控制为 130、165、180、180、165℃,螺杆转速为 35 r/min。将片材通过压片机和制样机制成拉伸试样供测试。

1.5 性能测试

拉伸性能按 ASTM D 638 测试。冲击强度按 ASTM D 256 测试。共混物形态观察所需的样品由拉伸强度试样截取,将截取的拉伸试样断面真空喷金(拉伸试样断面在喷金前要保持干净),铂金厚度为 10 nm,用扫描电镜观察断面形貌并拍摄照片。木粉热失重分析采用氮气保护。

2 结果与讨论

2.1 木粉热失重分析

木粉中的含水率对木粉增强 PVC 发泡板材的发泡性能有很大影响。在发泡过程中如果水分子较多会导致材料有较差的泡孔结构、泡孔分布不均、泡孔表面差、表面有水迹现象,以及因不稳定的分解产物而造成的发烟及表面不光洁现象,进而影响板材的性能。一般而言,木粉的成分主要由 4 部分组成^[3],即 44% ~50% 的纤维素、20% ~25% 的半纤维素、16% ~33% 的木质素和 5% ~10% 的抽出物。

加热时首先从木粉/木纤维中出来的是水分,这些水分应该是物理吸附水;当温度超过 100℃ 时,额外的水分子和其它的挥发物被抽提出来,这时被抽出的水分子有可能是木粉/木纤维中由化学次价键吸附的水;温度继续升高组分中的抽出物继续被挥发出来,包括水分和焦油。

通过热失重(TGA)的方法可以知道水分及纤

维所含的挥发物对材料的影响。图 1 为不同升温速率的木粉 TGA 曲线图。

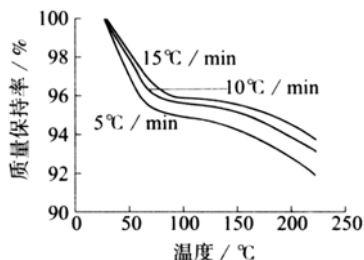


图 1 木粉 TGA 曲线图

从图 1 可见,升温速率越高,木粉的热失重越小。同时温度较高时,加热速率越小,热失重越大。从图 1 还可看出,在低于 80℃ 和高于 150℃ 时热失重曲线的斜率较大,说明在温度低于 80℃ 时木粉所吸收的大量水分子挥发出来,而在 80 ~150℃ 时只有较少的挥发物挥发出来,在 150℃ 以上有许多其它挥发物挥发出来。

图 2 为木粉的 TGA 等温曲线图。木粉加热从 100℃ 开始,依次提高 25℃,直到 225℃。

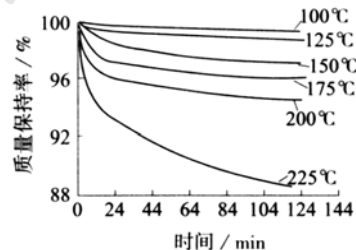


图 2 木粉 TGA 等温曲线图

从图 2 可见,在 100℃ 和 125℃ 时热失重随时间的变化不明显;从 150℃ 开始有增加,在 225℃ 热失重随时间的变化最大。在 150 ~200℃ 木粉在 24 min 以内质量损失最大,而在 24 min 以后随着时间的延长木粉质量的损失趋于平缓,说明在这一温度范围内,木粉在失去吸收的水分后其自身的质量损失是非常小的。木粉在不同的温度下质量的损失归因于木粉中不同组分在不同的温度下挥发的速率不同。在连续挤出过程中,由于木粉在挤出前预先烘干,加之木粉在机筒内停留的时间较短,PVC 的加工温度在 200℃ 以下,因此木粉在失去所吸收的水分后其热解挥发物对木粉的发泡材料影响可以忽略。

2.2 处理剂对发泡板材力学性能的影响

表 1 为木粉表面处理对木粉增强 PVC 发泡板材力学性能的影响。

从表 1 可见,经表面处理的木粉改性 PVC 发泡

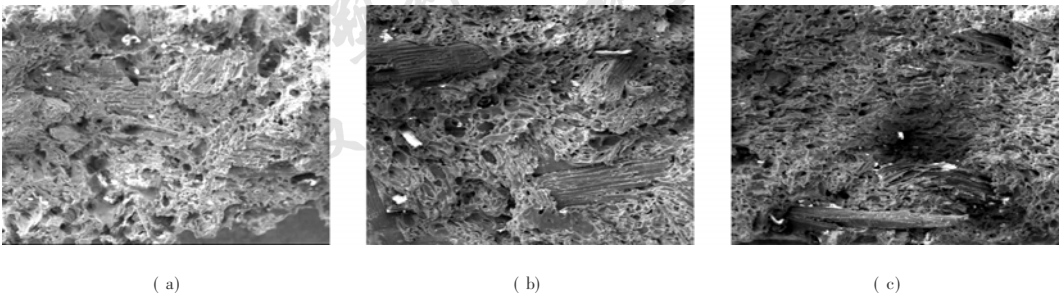
表 1 木粉表面处理对木粉增强 PVC 发泡板材力学性能的影响

项 目	未处理木粉	用 XL-955 处理木粉	用丙烯酸丁酯预聚物处理木粉
拉伸强度 /MPa	9.30	12.76	9.74
断裂伸长率 /%	2.15	2.42	2.11
冲击强度 /kJ · m ⁻²	2.70	4.64	3.97

板材的拉伸强度和冲击强度均高于未处理的木粉,而断裂伸长率基本保持不变。用铝酸酯偶联剂 XL-955 处理的效果要好于用丙烯酸丁酯预聚物处理的效果。这可能是因用铝酸酯处理木粉后,具有双官能团的铝酸酯分子,通过化学键与纤维填料的纤维素分子相连使木粉表面的亲水性—OH 基数减少,其有机官能团与聚合物连接。通过这两方面的反应,在相界面上形成由共价键连接的连续体强化了 PVC 与木粉表面之间的界面键合,提高了木粉与 PVC 的相容性及分散性,所以发泡板材的拉伸强度和冲击强度有明显提高。用丙烯酸丁酯预聚物处理木粉,可以使部分丙烯酸丁酯在木粉表面接枝聚合,木粉表面的—OH 基数减少,同时丙烯酸丁酯还能

与 PVC 分子发生相互作用,因而发泡板材的拉伸强度有所提高。需要指出的是,在纤维表面直接进行接枝时,单体不能进入结晶区,而只能进入非结晶区及无序区,由于纤维的力学性能主要取决于结晶区,因而接枝共聚改性的方法不能给复合材料的性能带来很大的变化^[4]。同时改性效果还与木粉种类有关,油松木粉对浸渍剂吸收能力较强,把浸渍剂吸入到木粉内部,包覆于木粉表面的浸渍剂很少,造成与 PVC 的接枝聚合效果相对较差,导致发泡板材的拉伸强度提高不理想。

一般认为复合体系中的相界面是一个有一定厚度的区域——过渡带,该区域由相邻两相间的可活动部分构成,大分子链段可在其中相互扩散,并且存在着界面间的化学键合作用。大分子链的扩散、润湿,相界面的形态、物理化学组成以及分子间作用力的大小等因素的总和决定了界面区域的力学强度,从而影响了复合材料的力学性能。图 3 是木粉增强 PVC 发泡板材的拉伸断面 SEM 照片。



a—未处理木粉; b—铝酸酯处理木粉; c—丙烯酸丁酯预聚物处理木粉

图 3 木粉增强 PVC 发泡板材的拉伸断面 SEM 照片

从图 3 可见,未经处理的木粉没有包埋在树脂基体中间,因此其发泡板材的力学性能较差;用铝酸酯处理的木粉与 PVC 没有明显的相界面,木粉被树脂紧密包覆,粘接性很好;丙烯酸丁酯预聚物处理的木粉与 PVC 具有较好的粘接性,拉伸断面上木粉与树脂间未发生分离,表现出较好的相容性。

2.3 处理剂对加工性能的影响

木纤维填料粒径、表面状况、含量及其与基体树脂的相容性都会影响复合材料的加工性能。共聚 PVC 加入木粉后,加工性能变差,挤出物表面粗糙,甚至出现破裂现象。因而,研究木粉增强 PVC 的流动性具有重要的现实意义。

图 4 为木粉含量对挤出机背压及扭矩的影响。

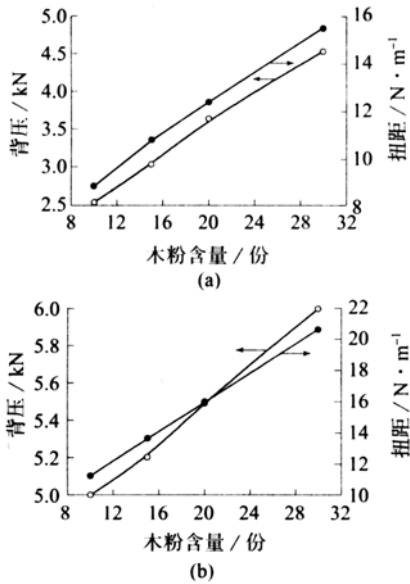
由图 4 可见,随着木粉含量增加,加工过程中的背压和扭矩都明显增加。在聚合物基体、木粉品种

和粒径以及处理方法相同的情况下,木粉填料含量越多,熔体的流动性能越差,与机筒和螺杆的摩擦越大,因此背压和扭矩就越大。从挤出制品的表面来看,添加量越多,表面就越粗糙。树脂基体和木粉添加量相同时,填充丙烯酸丁酯预聚物处理木粉的发泡板材,其背压和扭矩比填充铝酸酯处理木粉的低,说明丙烯酸丁酯预聚物处理具有改善 PVC 熔体流动性的作用。

图 5 为两种方法处理的木粉混合比例对挤出机背压和扭矩的影响。

由图 5 可见,用两种不同方法处理的混合木粉填充 PVC,当填充量为 10 份时,随着丙烯酸丁酯预聚物处理木粉在混合木粉中含量的增加,挤出机的背压和扭矩都降低,说明丙烯酸丁酯预聚物处理木粉增强 PVC 的加工性能比铝酸酯处理木粉增强 PVC

的加工性能好。



a—木粉经丙烯酸丁酯预聚物处理；b—木粉经铝酸酯处理

图4 木粉含量对挤出机背压及扭矩的影响

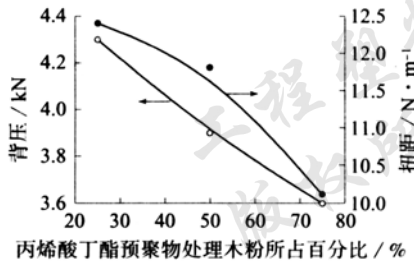


图5 两种方法处理的木粉混合比例对挤出机背压和扭矩的影响

3 结论

(1) 加热时,在 80℃下木纤维所吸收的大部分水分挥发出来;在 80 ~150℃时仅有较少的挥发物挥发出来,而在 150℃以上时又有许多其它挥发物挥发出来。

(2) 经铝酸酯偶联剂处理的木粉增强 PVC 发泡板材的拉伸强度和冲击强度均高于未处理木粉增强 PVC 发泡板材的强度;用铝酸酯偶联剂处理的效果在力学性能方面要好于丙烯酸丁酯预聚物处理的效果。

(3) 由丙烯酸丁酯预聚物处理的木粉增强 PVC 发泡板材挤出加工中背压和扭矩比填充铝酸酯处理木粉的低,说明丙烯酸丁酯预聚物处理具有改善 PVC 熔体流动性的作用,丙烯酸丁酯预聚物处理木粉的发泡板材的加工性能比铝酸酯处理木粉的发泡板材加工性能好。

参考文献

- 1 陈玉放,谢来苏.植物纤维热塑性复合材料的开发及有关问题.现代塑料加工应用,1997,10(2):50
- 2 Jayamol George, Sreekala M S. A review of interface modification and characterization of natural fiber reinforced plastics composites. Polymer Engineering and Science, 2001, 41(9):1471
- 3 Tsoumis G. Science and Technology of Wood: Structure, Properties, Utilization. New York: Van Nostrand Reinhold, 1991.
- 4 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.塑料,2002,31(4):25

INFLUENCE OF THE INTERFACE MODIFICATION OF WOOD FLOUR ON THE PROPERTIES OF PVC/WOOD FLOUR FOAMED COMPOSITES

Yuan Huilin, Li Jun, Ma Peilan

(Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

ABSTRACT PVC/wood flour foamed composites have been prepared with PVC and VC/VAC copolymer as the matrix resin, with wood flour as reinforcement. Wood flour were treated by coupling agent and butyl acrylate prepolymer. The effects of the surface modification of wood flour on the mechanical properties were studied. It is found that the tensile strength and impact strength of the foamed composites are improved by surface treatment, whereas the mechanical properties of composites modified with aluminate XL-955 are superior to butyl acrylate prepolymer, but the processing properties of the composites with butyl acrylate prepolymer are better than that of aluminate XL-955.

KEYWORDS foamed sheet, wood flour, composite, PVC

三菱电机将增用中国产模具

日本三菱电机公司近日透露将在空调机生产中增加采用中国制造的模具。

该公司静冈县制作所生产家用空调机等所使用的模具现在几乎都是日本制造的,中国制造的按金额比例仅占1%左右,但是该制作所今后将逐渐提高这一比例。该公司将在

中国采购室内机的驱动风扇的电动机和固定电子线路板的塑料零部件的模具。采购工作将委托三菱电机工程公司在华设立的子公司进行,并对当地的企业进行技术指导。

目前,三菱电机公司在上海生产空调机70%的模具在当地采购,公司提出要尽快达到100%。该公司在欧洲和泰国生产的空调机,采用当地制造的模具比率很高。(陈新)