

木塑复合材料加速老化性能的研究^{*}

王林娜 蔡建臣 薛 平

(北京化工大学塑料工程研究所,北京 100029)

摘要 研究了木塑复合材料在氙灯加速老化环境老化后的性能变化。结果表明,材料老化后表面发生褪色现象,弯曲强度和弯曲弹性模量分别损失 10% 和 20%。通过扫描电子显微镜可以看出材料老化后表面出现微孔和细小裂缝,表面细长物质增多。接触角测试则证明了老化 50 h 后增多的细长物质为木粉,老化 75 h 和 100 h 后增多的细长物质为 HDPE 老化断链后的低分子物。通过 X 射线光电子能谱对材料表面元素状态及含量的变化分析可知,老化后材料表面发生了氧化。

关键词 木塑复合材料 老化性能 接触角 X 射线光电子能谱分析

木塑复合材料作为一种新型绿色环保材料,广泛应用于室内装修、户外园林及建筑模板等领域。它的使用具有显著的经济效益和社会效益,而且与当今新材料行业“以塑代钢”、“以塑代木”的大趋势相吻合。但是,当木塑复合材料长期用于户外时性能会严重降低并使其使用受到限制,所以对木塑复合材料老化性能的研究便显得十分重要^[1]。为此,笔者对木塑复合材料在氙灯加速老化环境老化后的性能变化进行了研究,并采用多种测试手段深入分析了木塑复合材料老化的原因。

1 实验部分

1.1 主要原材料

HDPE 废旧塑料:北京环峰塑胶制品有限公司;
木粉:180 μm ,石家庄纪源达工贸有限公司;
加工助剂:市售。

1.2 主要设备、仪器

烘箱:SFG-02.400 型,黄石市恒丰医疗器械有限公司;

高速混合机:SHR-50A 型,张家港市三兴江帆机械厂;

模压机:400 mm $\times$ 400 mm,郑州鑫和机器制造有限公司;

分光光度测色仪:Color i5 型,爱色丽公司;

万能材料试验机:MODEL 1185 型,英国 Instron 公司;

扫描电子显微镜(SEM):S-4700 型,日本 Hitachi 公司;

接触角测量仪:OCA20 型,德国 Dataphysics 公司;

X 射线光电子能谱仪(XPS):MKII 型;英国 VG 公司;

氙灯加速老化箱:自制,如图 1 所示,其具备以下功能:通过触发长弧氙灯,使得试样能在氙灯的长期连续照射下发生光老化;通过电机的长期连续工作,带动试样盘以恒定速度旋转,消除了光照的不均匀性,使试样能受到均匀的照射。



图 1 自制老化箱实物图

1.3 试样制备

将木粉在 80℃ 下干燥 24 h,并与 HDPE 及其它加工助剂通过高速混合机混合均匀,然后将共混料用模压机模压成型,脱模、裁切成标准试样。

1.4 性能测试

将试样放入自制的氙灯加速老化箱进行加速老化,每隔一定时间取出试样进行下列性能测试。

利用分光光度测色仪对老化前后试样的颜色变化进行测试,波长范围为 360 ~700 nm,每个时间段测试 2 个试样;

弯曲性能按 GB/T 1042-1979 测试,采用三点式加载负荷,试样老化表面向下,使其在弯曲过程中受拉伸;

利用 SEM 对老化前后试样的微观结构进行观察并拍照;

利用接触角测试仪对老化前后试样的接触角进行测试;

^{*} 2009 年北京市教委共建项目

收稿日期:2009-12-04

利用 XPS 对老化前后试样的结构变化进行测试,扫描范围为 0 ~1 350 eV。

2 结果与讨论

2.1 表面颜色

木塑复合材料老化后最直观的变化是材料表面的颜色变化,试样老化 100 h 后,可以用肉眼观察到其发生了严重褪色。为了更加深入具体地研究材料的颜色变化,笔者采用分光光度测色仪对老化前后试样进行了色变测试,该测色仪使用 L, a, b 表色系统,颜色变化可用式 (1) 进行表示^[2]。

$$\Delta E = \Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2 \quad (1)$$

式中: ΔE ——褪色程度;

L ——0 ~100, + ΔL 表示变白, - ΔL 表示变黑;

a ——-150 ~+150, + Δa 表示变红, - Δa 表示变绿;

b ——-150 ~+150, + Δb 表示变黄, - Δb 表示变蓝。

木塑复合材料 ΔL 和 ΔE 变化如图 2 所示。

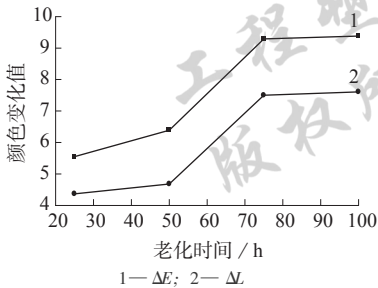


图 2 木塑复合材料表面颜色随老化时间的变化

从图 2 可以看出,试样老化 25 h 后 ΔE 值已经达到了 5.55,表明材料表面严重褪色。随着老化时间的增加, ΔE 值逐渐变大,老化 100 h 后增加至 9.38,但是其变化趋势与时间并不是线性关系。在 25 h ~50 h 和 75 h ~100 h 时 ΔE 值变化很小,但在 50 h ~75 h 时的 ΔE 值显著增大。由此可以推断材料表面褪色是一个阶段性现象,这与前人研究结果相吻合^[3]。 ΔL 变化趋势与 ΔE 基本相同,表明木塑材料褪色主要是由于表面变白,其它色素则变化较小,即 a, b 值不是影响 ΔE 的主要因素。

2.2 力学性能

木塑复合材料老化前后弯曲强度和弯曲弹性模量的变化如图 3 所示。从图 3 可以看出,试样老化 25 h 后弯曲强度发生显著降低,仅为老化前的 90%; 25 h ~75 h 之间,略有上升,但幅度很小; 100

h 时又下降到 25 h 的水平。而 25 h 之后弯曲强度变化则不太明显。弯曲弹性模量的变化趋势与弯曲强度大体相同,只是试样老化之后,弯曲弹性模量保持率仅在 80% 左右,整体低于弯曲强度的变化率。

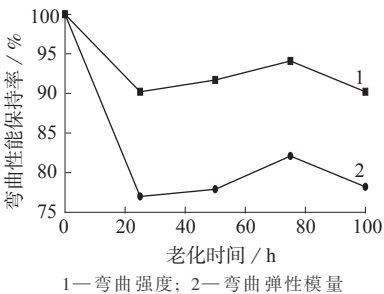
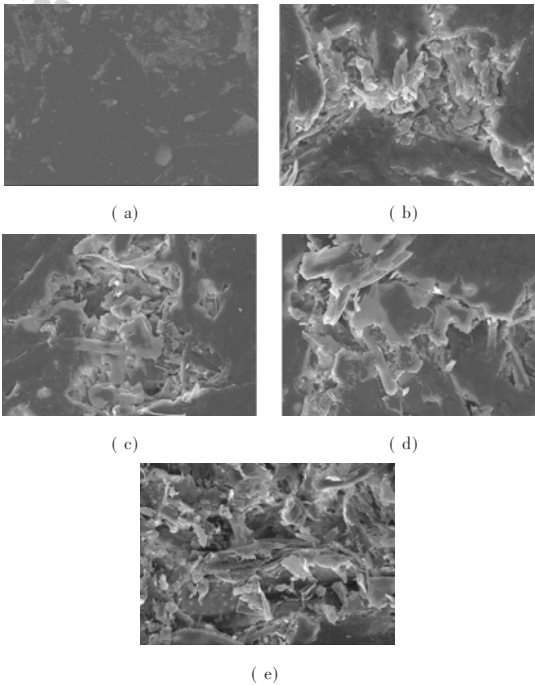


图 3 木塑复合材料弯曲性能随老化时间的变化

产生上述变化趋势的原因可能是与木塑复合材料老化后表面结构的变化及 HDPE 老化后分子结构的变化有关,具体关系有待于进一步的测试分析。

2.3 表面微观结构

为研究木塑复合材料老化后表面微观结构的变化,利用 SEM 对老化前后的试样分别进行了拍照并观察,结果如图 4 所示。



a—老化前; b—老化 25 h; c—老化 50 h;
d—老化 75 h; e—老化 100 h

图 4 木塑复合材料表面微观结构随老化时间的变化

从图 4 可以看出,老化前的试样表面很光滑,木粉大多被 HDPE 包裹起来;而老化 25 h 后,试样表面开始出现孔洞,不再光滑,甚至出现片层现象;老化 50 h 后,试样表面孔洞变大,开始出现细长物质,

可以推测为木粉,其不再被 HDPE 包裹;老化 75 h 后,试样表面外露的细长物质显著增多,其和 HDPE 交界处出现裂缝;而老化 100 h 后,试样表面已经变得杂乱无章,在细长物质继续增多的基础上,孔洞和裂缝随处可见,很难再看到光滑表面。

老化后表面出现的孔洞和裂缝直接导致了 HDPE 和木粉间的应力传递效率降低,是木塑复合材料弯曲性能下降的主要原因。而且孔洞和裂缝又为光射入到材料内部提供了路径,进一步加速了材料老化。这与弯曲性能测试分析的结果完全一致。

2.4 接触角

由于 SEM 照片只能反映局部结构,为了证实老化后材料表面木粉含量的变化,笔者对试样进行了接触角测试。接触角测试是通过测试滴加在试样表面上水滴的接触角大小来反映材料表面相对吸湿性的一种方法。亲水性材料表面的接触角接近于 0°,越不亲水,接触角值越大^[4]。木粉是亲水性物质,而 HDPE 为疏水性,所以可以通过接触角的变化来反映试样表面木粉含量的变化,结果如图 5 所示。

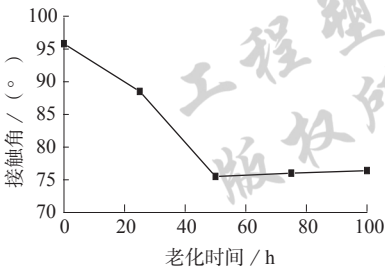


图 5 木塑复合材料表面接触角随老化时间的变化

由图 5 可以看出,老化前接触角为 95.8°,老化 50 h 后,试样表面接触角显著下降,为 75.5°。这表明试样表面的木粉含量显著增加;但老化 75 h 后,试样表面接触角变化不大,这说明其表面木粉含量变化也不大,与 SEM 结果有所差别。可以推断,老化 75 h 和 100 h 后 SEM 照片中增加的细长物质应该是 HDPE 老化断链后的低分子物,而不是木粉。

2.5 XPS 分析

从上述分析可知,试样老化后,表面物质成分会发生很大变化,故笔者通过 XPS 测试来分析木塑复合材料表面元素在老化前后的类型和含量变化。

首先对老化前试样进行低分辨率 XPS 扫描,发现老化前试样表面的主要元素为 O、C、Si,此外还有 Na 及其它元素。其中 O、C 主要来源于木粉和 HDPE, Si 来源于模压成型时所用的脱模剂甲基硅油,而 Na 及其它元素来源于加工助剂。试样老化

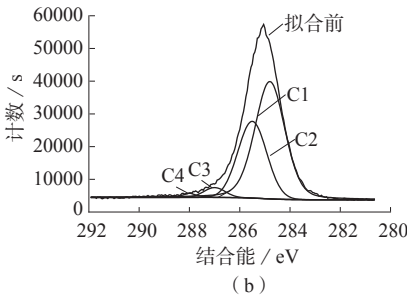
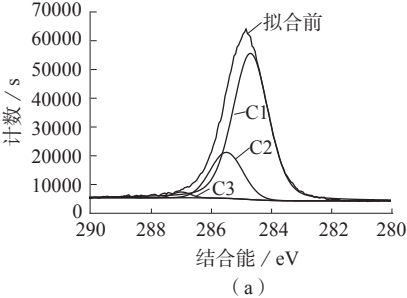
前后表面各元素相对含量如表 1 所示。由表 1 可以看出,随着老化时间的延长,试样表面氧化程度逐渐增加,老化 100 h 后 O/C 值增加了 53.6%,这主要是由于 O 元素的含量增加了 36.0%,而 C 元素含量减少了 11.4%。

表 1 老化前后表面元素相对含量随老化时间的变化 %

项目	0 h	25 h	50 h	75 h	100 h
Na	0.48	0.34	0.35	0.36	0.33
O	16.18	18.09	19.26	20.21	22
C	67.61	64.09	63.27	61.82	59.9
Si	15.73	16.49	17.11	17.6	17.77
O/C	0.239	0.282	0.304	0.327	0.367

注: O/C 值用来表示试样表面的氧化程度。

C 元素的结合方式及状态在很大程度上决定了木塑复合材料组分的结构和性质。试样表面 C 元素的 C(1s) 层的电子结合能与所结合的原子或基团有关,因此可以根据 C(1s) 峰的化学位移推断其周围的化学环境,以得到试样表面化学结构的信息。图 6 为试样老化前后表面 C(1s) 峰的高分辨率 XPS 谱图,通过 XPS PEAK 分峰拟合软件,将原图分为多个次峰,不同次峰表示不同状态的 C 元素,C 的存在形式与结合能对应关系如表 2 所示^[5],C1 表示未氧化的 C 元素,C2、C3、C4 表示以氧化形式存在的 C 元素。



a—老化前; b—老化 100 h

图 6 木塑复合材料老化前后 C 元素高分辨率 XPS 谱图

表 2 C 元素存在形式与结合能对应关系

C 元素	结合能/eV	化学键
C1	284.8	C—C 或 C—H
C2	285.5	C—O
C3	287.0	O—C—O 或 C=O
C4	288.0	O—C=O

由图6可知,老化前的图谱只能拟合出3个次峰;老化100 h后的图谱可拟合出4个峰,即老化后表面出现了O—C=O键,且C1峰值显著减小,C2、C3峰值增大,这表明试样老化后表面发生了氧化。为确定C元素的氧化程度,笔者计算了每个峰值下方的面积,即每种C元素的含量,结果如表3所示。

表3 老化前后C元素类型含量变化

C 元素	C1 / %	C2 / %	C3 / %	C4 / %	C _{氧化} / C _{未氧化}
老化前	78.72	19.91	1.37	0	0.27
老化100 h	61.07	34.4	3.3	1.23	0.638

由表3可以看出,C2面积增加显著,证明试样老化后,氧化C元素主要存在形式为羟基。

3 结论

- (1) 木塑复合材料老化后显著褪色,但褪色程度与老化时间不呈线性比例关系。
- (2) 木塑复合材料老化初期力学性能显著下降,老化25 h时弯曲强度损失10%,而弯曲弹性模量损失高达20%,继续老化之后,弯曲强度和弯曲弹性模量值都在25 h的水平上波动。
- (3) 木塑复合材料老化后表面木粉和HDPE相

容性变差,界面微观结构出现孔洞甚至裂缝,是导致材料力学性能下降的主要原因。SEM发现老化后表面细长物质含量增加。接触角则证实老化50 h后增多的细长物质为木粉,老化75 h和100 h后增多的细长物质为HDPE老化断链后的低分子物。

(4) XPS分析可知,老化后材料表面发生了严重氧化,C元素主要存在形式为羟基。

参考文献

[1] 朱德钦,刘希荣.聚合物基木塑复合材料的研究进展[J].塑料工业,2005,33(12):1-4.

[2] Muasher M, Sain M. The efficacy of photostabilizers on the color change of wood filled plastic composites[J]. Polymer Degradation and Stability, 2006, 91: 1156-1165.

[3] Fabiyi J S, McDonald A G. Wood plastic composites weathering: Visual appearance and chemical changes[J]. Polymer Degradation and Stability, 2008, 93: 1405-1414.

[4] Stark N M, Matuana L M. Characterization of weathered woodeplastic composite surfaces using FTIR spectroscopy, contact angle, and XPS[J]. Polymer Degradation and Stability, 2007, 92: 1883-1890.

[5] 范康年. 谱学导论[M]. 北京: 高等教育出版社, 2001: 280.

STUDY ON ACCELERATED AGING PROPERTIES OF WOOD PLASTIC COMPOSITE

Wang Linna, Cai Jianchen, Xue Ping

(Institute of Plastic Machinery and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

ABSTRACT Properties changes of wood plastic composite after aging in the xenon-lamp accelerated aging environment were studied. The results showed that the surface of composite exhibited great depigmentation and the flexural strength and flexural modulus lost 10 percent and 20 percent separately after aging. Small hole and cracks were found on the surface of composite after aging by SEM and the slender substance on the surface increased. Contact angle measurement proved that the increasing slender substance was wood powder after aging 50 h and it was the low molecule substance of chain-breaking of HDPE after aging 75 h and 100 h. The occurrence of surface oxidation of composite after aging was realized by analyzing the change of content and state of composite surface element with X-ray photoelectron spectroscopy.

KEYWORDS wood plastic composite, aging property, contact angle, X-ray photoelectron spectroscopy analysis

欢迎查询有关广告

对于在我刊刊登的所有广告,如读者需要查询更详细的资料或了解情况,请填好《读者查询广告资料服务卡》后寄回或来函。本杂志社将为您提供或转请有关单位提供资料,以满足您的要求。如需购买任何广告单位的材料、设备、仪器及配件等产品,我社将帮助您联系,以保证产品质量,争取优惠价格。欢迎各单位在我刊刊登广告。刊登办法函索即寄。

《工程塑料应用》读者查询广告资料服务卡

No. _____

读者姓名 _____ 单位 _____ 邮政编码 _____

通讯地址 _____ 电话 _____ E-mail: _____

欲获得《工程塑料应用》 _____ 年第 _____ 期第 _____ 页 _____

广告中有关 _____ 的详细资料。

如空位不够,请另附纸。填好后请寄回。