

用 DSC 技术分析塑木复合材料的耐候性^{*}

孙占英 李大纲

葛 锦 丁建生

(南京林业大学材料工业学院, 南京 210037) (南京聚锋新材料有限公司, 南京 210042)

摘要 对自然气候条件下塑木复合材料的宏观质量变化及颜色变化进行了分析, 同时采用差示扫描量热技术对其热学变化特征进行了分析。结果表明, 水分是导致材料吸湿增重的主要原因, 其对材料分子结构的变化有着重要的影响, 是影响材料耐候性的关键因素。

关键词 塑木复合材料 差示扫描量热法 自然气候

塑木复合材料由于其良好的环保性、低成本性而在世界各国得到了飞速的发展。目前全世界利用废旧塑料和木材废料制造塑木复合材料的销售额以年均 25% 的速率增长, 开发塑木复合材料这一新型的绿色环保材料具有十分广阔的前景。为了使得中国的塑木工业在世界占有一席之地, 开展塑木复合材料各方面的研究工作就显得十分必要。

差示扫描量热(DSC)法是在程序温度控制下测量物与参比物之间单位时间的能量差(或功率差)随温度变化的一种技术^[1]。由于 DSC 技术能快速有效地跟踪物质性质的变化, 且能灵敏地对物质分子结构的变化与物理性能之间的关系进行探测, 所以笔者将采用 DSC 技术对塑木复合材料在自然气候条件下的性能变化情况进行分析与探讨。

1 实验部分

1.1 材料

试验采用南京聚锋新材料有限公司生产的宽度为 140 mm、厚度为 35 mm 的挤出板材(沿长度方向截取 400 mm), 主要成分为高密度聚乙烯(HDPE)与稻糠粉末。

1.2 主要仪器

电子天平: MP120 型, 上海天平仪器厂;

DSC 仪: DSC-200 型, 德国 Netzsch 公司。

1.3 方法

裁制出所需尺寸板材试样, 并朝南放置到户外阳台上, 为使试样的可见光面承受最多的阳光辐射能量, 根据当地(南京)地理纬度计算出倾斜角应选择 30°。每隔一定时间进行相关测试分析。采用 DSC 分析时, 所有样品均在通入 N₂ 的气氛下测试, 通入速率为 20 mL/min, 升温速率为 10℃/min。

2 结果与讨论

2.1 质量变化率及外观颜色变化

图 1 所示为不同尺寸塑木复合材料试样在户外

暴露不同时间后的质量变化情况。其中大试样尺寸为 70 mm × 40 mm × 35 mm; 小试样尺寸为 20 mm × 20 mm × 20 mm。从图 1 可以看出, 随着户外暴露时间的延长, 相对湿度的增大, 塑木复合材料的质量增加, 大小尺寸试样质量增加的趋势基本相似, 但小尺寸试样的质量变化的幅度远大于大尺寸试样的变化幅度, 两者的比例约为 2:1。这说明小试样中水分扩散的速度相对来说较大试样为快, 当小试样由于水分的扩散而变湿时, 大试样还有部分是干的。故在工程建设中, 当两种尺寸大小不一的板材都被允许采用时, 若不考虑成本等因素而仅仅考虑安全因素的话, 则应采用尺寸较大的板材, 因为其质量随环境的改变而相对稳定。

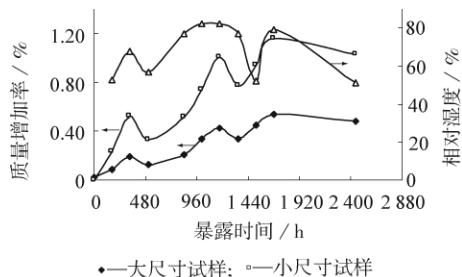


图 1 塑木复合材料在户外暴露的质量变化情况

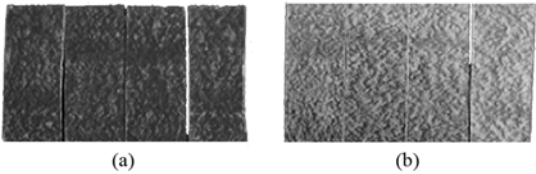
图 2 所示为塑木复合材料经户外暴晒前后的颜色变化情况。从图 2 可以看出, 经过户外长时间的作用后, 试样的颜色发生了退色现象, 变得较为暗淡。

2.2 DSC 技术对材料耐候性的分析

表 1 示出试验过程自然气候下南京地区的天气情况。每隔一定时间对塑木复合材料进行 DSC 分析, 结果如图 3 所示。

从图 3 可以看出, 在温度为 60℃ 左右时, 有一

^{*} 国家自然科学基金项目(30271050)、国家“948”引进项目(2001-33)



a—未经户外暴晒; b—经户外暴晒 102 d

图2 塑木复合材料户外暴晒前后的颜色变化情况

表1 自然气候下的天气情况

时间/h	降水总量/mm	相对湿度/%	最高温度/℃	最低温度/℃	紫外线月辐射量 ^[2] /W·s·cm ⁻²
0~336	57	76.93	17.80	9.37	1.40
336~672	11	71.47	15.37	5.43	1.40
672~1 008	30	78.40	12.40	5.50	1.00
1 008~1 344	6	64.94	4.57	-2.16	1.00
1 344~1 680	0	53.14	6.00	-3.07	1.10

注:除降水总量外,其它值均为平均值。

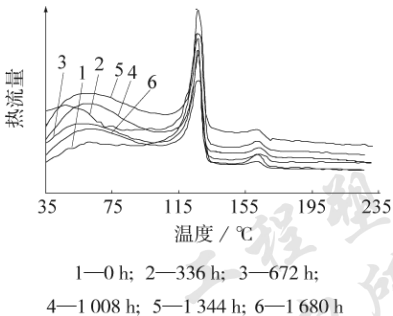


图3 自然气候下塑木复合材料的DSC分析

吸热峰出现,当温度上升到 126℃左右时,材料发生了明显的吸热现象,随着温度的继续升高,在 163℃左右时,第三个吸热峰出现。随后材料趋于稳定。

分析其原因,可以认为在 60℃左右出现的吸热峰主要是由于稻糠中纤维素的物理吸附水发生的解吸吸热所致。纤维素的物理吸附水解吸发生的温度范围为 25~150℃^[3],图 3 中此温度范围表现为从测试温度到 90℃之间;126℃左右出现的吸热峰则是塑木复合材料中的 HDPE 受热融化吸热所致;而在 163℃左右出现的吸热峰则可能为稻糠中多聚糖的贡献。有文献表明,纤维素大分子中某些葡萄糖基开始吸热脱水的温度为 150~240℃^[3],半纤维素的热解温度在三大素中是最低的,如乙酰化和脱乙酰化-半乳糖基-葡萄甘露聚糖、阿拉伯糖基-半乳聚糖及葡萄糖醛基-木聚糖的热解温度分别为 200、145、194℃和 200℃^[3];又据资料显示,在稻糠中存在的多缩戊糖含量达 16%左右^[4],而木素的热变形温度范围中针叶材为 170~175℃,阔叶材为 160~165℃^[5]。因而此处所出现的吸热峰究竟是三大素中的哪种成分所产生的,或者是它们的混合效

应所致,目前还不能确定,暂且认为它是稻糠中多聚糖的贡献。

比较各吸热峰的时间变化特性可以看出,对于 60℃左右的吸热峰,试样在 336 h 时的热流量明显增大,这是由于此时间内降水较为显著,天气的相对湿度较大,从而塑木复合材料中存有大量吸附水的缘故。而到 672 h 时降水和相对湿度都有所减少,所以此时热流量得以降低。到 1 008 h 时降水和相对湿度又开始大幅度增加,材料的热流量又开始有所回升。在经过 1 344 h 后,虽然降水和相对湿度都变得很小,但材料的热流量没有减少,反而有所增加,这主要是因为在此时间内天气气温较低,分子热运动大幅度降低,因而在此低温下材料内部的吸附水不易扩散出来,致使积累了大量的吸附水。而到 1 680 h 时,材料的热流量下降得十分迅速,这是因为此时天气较为干燥,而且没有降水的缘故,虽然此时温度较低,也会对材料内部的吸附水向外扩散起到抑制作用,但是材料内部的积累不够,因而产生了如图 3 所示的情况。126℃左右吸热峰的变化较为复杂,图 3 中仅峰温(吸热峰顶点)在温度坐标上的位置就随时间产生了某些变化,其主要涉及 HDPE 材料中结晶部分分子的变化,可将其看作 HDPE 材料的熔点。结晶结构及含量的不同,就会反映出材料熔点的差异,而在自然气候条件下,材料的结晶区会有所变化。163℃左右吸热峰的情况则较为稳定。

观察峰温的变化情况来考察材料在自然气候下的时间变化特性,结果如图 4 所示。

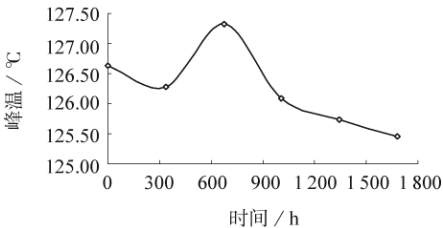


图4 吸热峰温度随时间的变化情况

从图 4 可以看出,126℃左右的吸热峰温度在 336 h 之前有所降低,随后就开始回升,在 672 h 时达到最大值,而后随时间增加又开始下降。究其原因,这主要是由于塑木复合材料中 HDPE 分子链的运动复杂多变的缘故,具体则是通过链的柔顺性体现:一定的链的柔顺性是结晶时链段向结晶表面扩散和排列所必须的,链的柔顺性不好,将在一定程度上降低高聚物的结晶能力^[6]。在刚开始暴露的 336 h 由于温度较高,HDPE 中的分子热运动比较剧烈,

加之频繁降水, 大量进入材料内部的水分子容易与较为活跃的 HDPE 分子形成众多的分子间作用力, 从而使得链的柔顺性大大降低, 且水分的进入易使材料的结晶部分发生溶胀松动, 影响其结晶能力, 因而熔点降低。而在 336 ~672 h 的时间内, 虽然太阳光中的紫外线辐照较为强烈, 温度也较高, 但降水明显减少了, 分子间力也较少形成, 所以此时分子运动相对较为自由, 柔性较好, 使得分子链得以重新排列, 继而材料的结晶度有所增加, 吸热峰温度升高。但在随后的时间中, 由于大气温度的急剧降低, 分子热运动受到抑制, 分子链的柔顺性降低, 得以重排的几率大为减少, 从而使得结晶能力下降, 熔点降低。

3 结论

(1) 自然气候条件下, 小尺寸试样的质量增加率远高于大尺寸试样的增加率, 经过户外长时间的老化作用后, 试样的颜色变得较为暗淡。

(2) 通过 DSC 分析得知, 在 60℃左右所出现的

吸热峰主要是由于稻糠中纤维素的物理吸附水发生的解吸吸热所致, 126℃左右出现的吸热峰是塑木复合材料中的 HDPE 受热融化吸热所致, 163℃左右出现的吸热峰可能为稻糠中多聚糖的贡献。

(3) 从宏观与微观分析可以得出, 水分是影响塑木复合材料耐候性的关键因素。虽然现在塑木复合材料的耐水性已经较为理想了, 但是提高耐水性的工作今后应该继续加以重视。

参考文献

- 1 徐国华, 袁靖. 常用热分析仪器. 上海: 上海科学技术出版社, 1990. 10
- 2 Cutchis P. Stratospheric ozone depletion and solar ultraviolet radiation on earth. Science, 1974, 184: 13
- 3 南京林业大学. 木材化学. 北京: 中国林业出版社, 1987. 10
- 4 向仕龙, 蒋远舟. 非木材植物人造板. 北京: 中国林业出版社, 2001.
- 5 申宗圻. 木材学. 北京: 中国林业出版社, 1990. 11
- 6 何曼君, 陈维孝, 董西侠. 高分子物理. 上海: 复旦大学出版社, 2002. 9

ANALYSIS ON THE WEATHERING OF WOOD PLASTIC COMPOSITES BY USING DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY

Sun Zhanying, Li Dagang

(College of Wood Science and Technology, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China)

Ge Jin, Ding Jiansheng

(Nanjing Ju Feng New Materials Co. Ltd., Nanjing 210042, China)

ABSTRACT The weight and color change of wood plastic composites was analysed and the thermal characteristic was studied by using differential scanning calorimetry under natural weather. The results showed that the reason of the weight gain of the material was moisture absorption. Water had some important effects on molecular structure of the material, and it was the key factor affecting the weathering of the material.

KEYWORDS wood plastic composite, differential scanning calorimetry, natural weather

优惠销售 2000 ~2004 年中国工程塑料加工应用技术研讨会《论文集》及论文集光盘

为了推动我国工程塑料加工应用技术进步, 中国工程塑料工业协会加工应用专委会配合 2000 ~2004 年先后召开的中国工程塑料加工应用技术研讨会编辑、出版了 5 本《论文集》。现尚有部分《论文集》以及应广大读者要求加工制作的论文集光盘, 以优惠价格 (含邮费) 销售。

1. 《论文集》, 优惠价 150 元/套, 单册价格如下:

《2004 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 337 页, 45 元/册;

《2003 年塑料助剂和塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文 105 篇, 正文 373 页, 40 元/册;

《2002 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 351 页, 30 元/册;

《2001 年中国工程塑料加工及模具技术研讨会论文集》, 论文 80 篇, 正文 270 页, 25 元/册;

《2000 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》,

论文 100 篇, 正文 339 页, 20 元/册。

2. 论文集光盘版, 优惠价为 120 元/盘。

本光盘除收录上述 5 本《论文集》的全部内容外, 还包括约 1100 人次的会议代表通讯录。

凡需购买《论文集》或论文集光盘的读者, 请尽快办理邮购手续。汇款时请注明“论文集”或“论文集光盘”。

邮局汇款:

收款单位: 山东济南市 108 信箱杂志社

邮编: 250031

电话: (0531) 85878223 85878057 85878278

传真: (0531) 85947355 85878224

银行汇款:

户 名: 中国兵器工业集团第五三研究所

开户银行: 济南市工商银行八一分理处

帐 号: 1602001209014424079