

偶联剂对木/塑复合材料性能的影响

岑兰, 陈福林, 陈广汉

(广东工业大学, 广东广州 510006)

摘要: 采用钛酸酯、铝酸酯和铝钛复合偶联剂对木粉进行表面处理, 研究对木粉/PVC 复合材料综合性能的影响。SEM 电镜扫描发现, 铝钛复合偶联剂 OL-AT1618 能促进木粉在 PVC 基体中均匀分散, 改善两相界面相容性, 从而显著提高复合材料的物理力学性能和加工性能。

关键词: 铝钛复合偶联剂; 木粉; 改性; 聚氯乙烯(PVC); 界面相容性; 分散

中图分类号: TS653 文献标识码: A 文章编号: 1001-8654(2008)03-0016-04

The Effect of Coupling Agents on Properties of Wood/Plastic Composites

CEN Lan, CHEN Fu-lin, CHEN Guang-han

(Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, Guangdong, China)

Abstract: The surface of wood flour was modified by three coupling agents: Titanate, Aluminate, and Al-Ti, respectively. The effects these coupling agents had on mechanical and rheological properties in wood-plastic composites were investigated. Scanning Electron Microscopy was used to analyze the effects of surface modification. The results showed that the Al-Ti compound improved the dispersion of the wood flour in the polymer matrix resulting in substantial improvement in the mechanical strength of the composites. The manufacturing process was also improved by adding Al-Ti compound coupling agent to the mixture. However, modification of wood flour with the coupling agents had insignificant effects on flexural modulus of the composites.

Key words: Al-Ti compound coupling agent; wood flour; modification; polyvinylchloride; interfacial compatibility; dispersion

木/塑复合材料是近年来发展迅速的一种新型环保材料, 兼具木材的天然质感和塑料耐腐蚀、易加工、可循环回收等优点, 在建筑、交通、轻工等领域具有广阔的应用前景^[1]。木/塑复合材料多以木粉、废旧塑料为主要原料。由于木粉表面含有大量极性羟基和酚羟基, 表现出强烈的亲水性, 而塑料为疏水性物质, 导致两者的界面结合力小, 相容性差。此外, 木粉中的极性基团还因极易形成氢键而聚集成团, 造成木粉在熔融塑料中的分散性较差, 影响复合材料的加工性能及力学性能。因此, 改善木粉与塑料之间的界面相容性和木粉在塑料中的分散性, 是制备高性能木/塑复合材料的技术关键^[2]。

目前, 改善木粉和塑料界面相容性的主要方法是

对木粉进行物理或化学改性。其中, 偶联剂化学改性法因工艺简单、改性效果好, 而被广泛使用。

铝酸酯和钛酸酯是聚烯烃热塑性塑料中常用的偶联剂, 在 PVC/木粉复合材料中有较多的应用研究^[3], 但对于高木粉填充量的木/塑复合材料, 其偶联效果尚待提高。新型铝钛复合偶联剂具有双金属中心原子结构, 集中了铝酸酯和钛酸酯的优点, 对高填充无机填料/聚烯烃塑料体系的增容效果非常明显^[4], 但对木粉的改性研究鲜见报道。笔者在前期研究工作的基础上^[5], 采用铝钛复合偶联剂对木粉进行表面处理, 对比钛酸酯和铝酸酯偶联剂, 分析其对木粉/PVC 复合体系的物理力学性能、流变性能及微观结构的影响, 以期对制造高性能、高填充的木/塑制品提供依据。

收稿日期: 2007-06-11; 修改日期: 2008-04-07

作者简介: 岑兰(1968—), 女, 广东工业大学实验师, 博士研究生。

1 试验材料与方法

1.1 主要原料

PVC, SG-7 型, 天津渤海化工有限责任公司产; 木粉, 速生马尾松 (*Pinus massoniana*), 100 目, 江西南康方舟纤粉厂产; 改性剂 (Acryloid, ACR), 广州金昌盛科技有限公司产; 偶联剂 3 种: 钛酸酯偶联剂 NGT-311W (黄色黏稠液体)、铝酸酯偶联剂 DL-2411 (白色蜡状固体)、铝钛复合偶联剂 OL-AT1618 (浅黄色蜡状固体), 均外购; 复合稳定剂, 三盐基硫酸铅; 其他为塑料工业常用的原料。

1.2 主要设备与仪器

CMT4204 电子万能试验机, X CJ-4 冲击试验机, ZHY W 型万能制样机, SK-160B 开放式炼塑机, QLB-400×400 平板硫化机, GRH-10 型高速加热混合机, 热变形 & 维卡软化点温度测定仪, XL-30FEG 扫描电子显微镜 (SEM), Haake Rheomix 扭矩流变仪, 101-4-BS 电热恒温鼓风干燥箱。

1.3 基本配方

PVC, 100 g; 木粉, 100 g; ACR, 4.0 g; 硬脂酸, 1.0 g; 聚乙烯蜡, 1.0 g; 三盐基硫酸铅, 4.0 g; 偶联剂, 0~2.5 g。

1.4 试样制备

1) 木粉的处理 首先将木粉在 120 °C 下真空干燥 3 h, 偶联剂用质量分数为 95% 的乙醇溶液以质量比 1 : 5 稀释, 然后将干燥木粉加入偶联剂中搅拌约 4 min, 再取出于 120 °C 烘干 1 h, 干燥至含水率 ≤ 1.5%, 得改性木粉。

2) 木粉/PVC 复合材料的制备 将改性木粉、PVC 和其他助剂倒入高速混合机, 连续混合 8 min。混合物在 175 °C 的双辊开炼机上混炼, 在 180 °C 的平板硫化机上压制 4 mm 的片材。

1.5 性能测试

按 GB/T 1040-2006《塑料拉伸性能试验方法》检测拉伸强度; 按 GB/T 1842-1999《塑料简支梁冲击试验方法》检测冲击强度; 按 GB/T 9341-2000《塑料弯曲性能试验方法》检测弯曲性能; 按 GB/T 1034-1998《塑料吸水性试验方法》检测吸

水率; 在 Haake Rheomix 扭矩流变仪上测试加工流变性能, 测试温度 170 °C、转子转速 30 r/min; 并用扫描电子显微镜 (SEM) 分析试样断面结构。

2 试验结果与讨论

2.1 偶联剂对复合材料耐水性能的影响

从图 1 看出, 偶联剂有助于提高木粉/PVC 复合材料的耐水性能, 特别是经铝钛复合型偶联剂改性后, 材料的吸水率降幅最大。这可能是由于偶联剂与木粉表面 -OH 基团发生化学反应后, 减少了一 OH 基团数目, 同时亲有机端长链又起到阻止木粉吸水的作用, 从而使复合材料的吸水率降低, 增强了材料的尺寸稳定性。

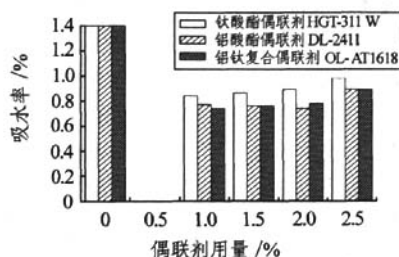


图 1 偶联剂对复合材料耐水性能的影响

Fig. 1 Effects of coupling agents on water resistance of composites

2.2 偶联剂对木粉/PVC 复合材料力学性能的影响

从图 2 可以看出, 加入偶联剂后, 木粉/PVC 复

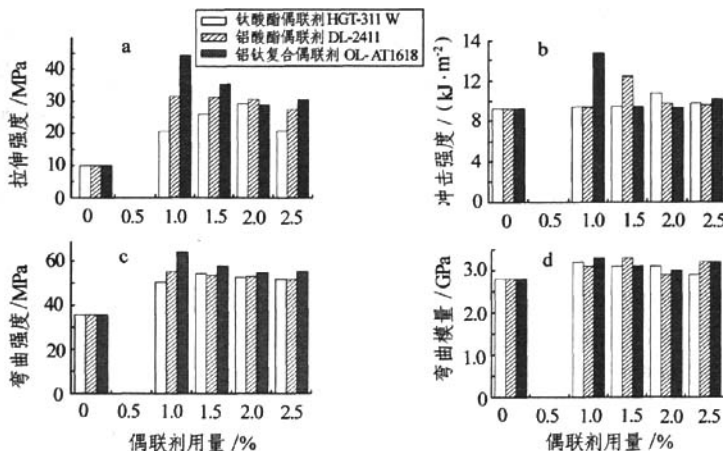


图 2 偶联剂对复合材料力学性能的影响

Fig. 2 Effects of coupling agents on mechanical properties of composites

合材料的拉伸强度、冲击强度、弯曲性能均有不同程度的提高,但随施加偶联剂种类和用量不同,其影响程度各异。

从图 2a、b 看出,改性木粉/PVC 复合材料的拉伸强度和冲击强度均明显高于未改性材料的强度,且随着偶联剂用量的增加,2 种强度指标均呈现先升高后降低的趋势。这一现象说明,偶联剂的施加存在最佳量:偶联剂用量太少,对填料表面包覆不完全,影响增容效果;反之,木粉表面覆盖过多的偶联剂分子,形成多分子层,造成木粉与树脂界面结构不均匀,反而削弱两者相容性,降低复合材料的力学性能。

偶联剂种类方面,铝钛复合型偶联剂比铝酸酯和钛酸酯等传统偶联剂,显示出更加优异的偶联效果。一方面,其分子结构中含有亲无机端和亲有机端的双官能团,当处理木粉时,亲无机端与木粉表面羟基反应,形成化学键合,并减少木粉羟基数目,阻碍木粉粒子间凝聚,促进木粉在 PVC 中均匀分散;亲有机基团则与 PVC 形成接枝长烷基链结构,覆盖于木粉表面,强化了 PVC 与木粉间的相容性,同时长链缠绕可转移应力应变,提高了复合材料抵御外力破坏的能力。另一方面,其双金属中心原子之间存在一定的亲和作用^[6],在木粉表面形成的单分子吸附层,较单金属中心原子偶联剂更加密集,显示出良好的协同偶联效果,使改性木粉与 PVC 之间产生更强的界面键合,从而复合材料的力学性能显著提高。当铝钛复合型偶联剂与木粉的质量比为 1 : 100 时,改性复合材料的拉伸强度和冲击强度分别达到 44.4 MPa 和 14.8 kJ/m²,比未改性的提高了 339.6%和 59.1%。

由图 2c、d 可见,用偶联剂处理后,改性木粉/PVC 复合材料的弯曲强度的变化规律类似于拉伸强度,均比未改性的有所提高;其中,用铝钛复合偶联剂改性的复合材料,其弯曲强度增幅最大。当铝钛复合偶联剂与木粉的质量比为 1 : 100 时,复合材料的弯曲强度为 63.9 MPa,比未改性的提高 179.5%。这是因为偶联剂的加入,提高了木粉与 PVC 间的界面结合强度,当材料受载时,载荷通过界面传递给起增强作用的木纤维,使体系的弯曲强度增强。

改性前后,复合材料体系的弯曲模量变化不大。在本试验范围内,偶联剂种类和用量对复合材料的弯曲模量无显著影响,这可能与弯曲模量主要与基体和纤维本身性能,以及纤维体积分数、长度和取向分布有关^[7]。

2.3 铝钛复合偶联剂对复合材料流变性能的影响

铝钛复合偶联剂对复合材料流变性能的影响结果如表 1 所示。可以看出,随着偶联剂用量增加,复合材料的最大转矩和平衡转矩减小,平衡时间缩短。当偶联剂与木粉的质量比为 1 : 100 时,复合材料的最大转矩、平衡转矩和平衡时间分别下降了 17.1%、12.6%和 56 s。这可能归因于:加入偶联剂使木粉表面羟基减少,阻碍了木粉粒子间凝聚,降低了体系的黏度;另外,长链烷基基在一定程度上改变了木粉表面能,提高了 PVC 对木粉的润湿性,促进木粉在 PVC 中的均匀分散,从而改善了复合材料的加工流动性。

表 1 铝钛复合偶联剂对复合材料流变性能的影响
Tab. 1 Effect of Al-Ti compound coupling agent on rheological properties of composites

铝钛复合偶联剂用量 /g	最大转矩/ N · m	平衡转矩/ N · m	平衡时间/ s
0	38.6	26.8	313
1.0	32.0	23.8	257
1.5	31.0	23.2	252
2.0	30.0	22.8	249
2.5	29.6	22.6	245

2.4 SEM 分析

复合体系的力学性能和流变性能,与木质材料在 PVC 基体中的分散状态密切相关^[8]。为此,本研究利用扫描电镜,观察了不同偶联剂改性木粉/PVC 复合材料的冲击断面。从图 3a 可以看出,未改性木粉与 PVC 基体间存在清晰的相界面,木纤维被拔出后留下的空穴表面光滑,且木粉呈不规则团聚,说明未

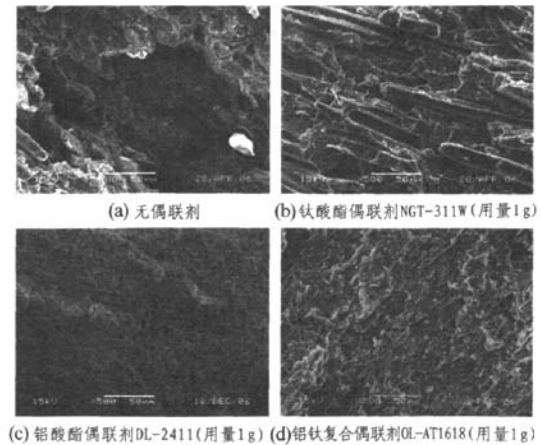


图 3 复合材料的 SEM 照片
Fig. 3 SEM images of composites

改性木粉与PVC基体相容性差。图3b显示钛酸酯偶联剂的影响,可见空穴仍较光滑,但与图3a相比,木粉分散较为均匀,长纤维更有效地起到应力分担作用,有利于提高力学强度。由图3c可见,经铝酸酯偶联剂处理后,木粉分散更加均匀,但仍有小部分木粉团聚现象。图3d表明经过铝钛复合偶联剂处理后,木粉与PVC基体间的缝隙较小,相界面变得模糊,木粉表面有PVC树脂黏附现象。

3 结论

1) 在本试验范围内,经钛酸酯、铝酸酯和铝钛复合偶联剂对木粉进行表面处理后,木粉/PVC复合材料的物理力学性能和加工性能均得到改善。

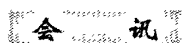
2) 铝钛复合偶联剂OL-AT1618是木粉/PVC复合材料的最有效改性剂。当其与木粉的质量比为1:100时,改性复合材料的拉伸强度、冲击强度和弯曲强度,比未改性的分别提高了339.6%、59.1%和179.5%,最大扭矩、平衡转矩和平衡时间分别下降了

17.1%、12.6%和56s,而改性前后材料的弯曲模量无显著变化。

参考文献:

- [1] 谭寿再,孔萍,吴健文,等.再生聚丙烯/木粉复合材料性能研究[J].木材工业,2006,11(6):14-17.
- [2] 陈广汉,陈福林,雷彩红,等.改性PVC/木粉复合材料的研究进展[J].塑料,2006,35(4):1-6.
- [3] 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,2005,19(1):27-30.
- [4] 薛丹敏,罗延龄.偶联剂处理对HDPE/炭黑复合材料PTC性能的影响[J].现代塑料加工应用,2003,15(2):6-10.
- [5] 陈广汉,陈福林,雷彩红,等. POE-g-MAH在PVC/木粉复合材料中的应用研究[J].塑料,2007,36(1):43-46.
- [6] 山西省化工研究所.塑料橡胶加工助剂[M].2版.北京:化学工业出版社,2002:576-577.
- [7] 曹勇,合田公一,吴义强,等.洋麻纤维增强全降解复合材料的制备及其弯曲模量[J].复合材料学报,2007,24(3):28-34.
- [8] 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,2005,19(1):27-30.

(责任编辑 向琴)



“全国商品林木材高效利用技术”研讨会

为推动我国木材工业的科技进步,带动商品林木材的高效利用,中国林科院木材工业研究所和中国林学会木材工业分会联合,将于2008年10月23—24日,在北京举办“全国商品林木材高效利用技术研讨会”。

1 会议内容

1) 邀请相关领导和知名专家,针对木材工业科技发展形势、国内外现状以及商品林(能源林、经济林、工业原料林)培育技术、木材性质、高效利用做宏观形势报告。

2) 我国六大地区和六个专业委员会的专家,分别做商品林木材工业现状和“十二五”科技需求报告。

3) 分会场议题:①高强度结构材加工利用技术;②家具装修材增值加工技术;③木材节约节能高效加工利用技术;④木质材料环境友好制造技术;⑤木材成分化学资源化和成分提取利用技术;⑥木材清洁高效制浆造纸技术;⑦非木质绿色板材新技术;⑧木材高效利用关键技术装备。

4) 编辑《中国商品林木材高效利用的现状和重大科技需求》白皮书;举办商品林木材加工产品与技术的专场推介。

2 论文集征

论文截止日期:2008年8月31日。每篇论文限6000字内,投交:kjc.mg@caf.ac.cn。论文集可安排刊登产品、技术或单位介绍。

3 会议注册

2008年6月1日前注册:800元/位;之后至8月1日:900元/位;8月1日以后:1000元/位。学生凭学生证费用减半。

邮局:

100091,北京市颐和园后中国林科院木工所,潘海丽

银行:北京农行海淀支行营业部;

账号:11050101040034675;

户名:中国林业科学研究院木材工业研究所(注明“商品林会议费”)

4 同期套会

1) 中国林学会木工分会七届二次会议

2) 中国林学会木工分会西南地区委员会年会

5 联系人 熊满珍 kjc.mg@caf.ac.cn

电话:010-62889413 传真:010-62881937

评情查询:<http://www.criwi.org.cn>;

<http://www.woodind.org.cn>