

研究与开发

纳米级蒙脱土对竹/塑复合材料性能的影响

何文, 张齐生, 蒋身学, 蔡余威

(南京林业大学材料科学与工程学院, 江苏南京 210037)

摘要: 为了改善竹/塑复合材料的性能,在竹粉、高密度聚乙烯复合材料的制备中,加入纳米级蒙脱土(NMMT)。试验结果显示,随着 NMMT 添加量的增加,竹/塑复合材料试样的吸湿率、吸水率均逐渐降低;静曲强度、弹性模量、拉伸强度和冲击性能,均呈现出先增强、后降低的趋势;复合材料的热稳定性亦得到改善。

关键词: 纳米级蒙脱土; 竹粉; 高密度聚乙烯; 复合材料; 性能

中图分类号: TU531.3 文献标识码: A 文章编号: 1001-8654(2014)01-0010-04

Effect of Nano-Montmorillonite on Properties of Bamboo /Plastic Composite Material

HE Wen, ZHANG Qi-sheng, JIANG Shen-xue, CAI Yu-wei

(Materials Science and Engineering college, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, Jiangsu, China)

Abstract: Nano-montmorillonite (NMMT) was added to bamboo flour (BF) to improve the properties of a bamboo-plastic composite made with high density polyethylene (HDPE) combined with BF and NMMT. The results showed that the water absorption and adsorption of the resulting composite decreased and modulus of elasticity, modulus of rupture, tensile strength and impact strength all increased as the NMMT percentage increased from 0 to 4% but then decreased as further amounts of NMMT were added. However, thermal stability of the composite continued to improve as the percentage of NMMT increased.

Key words: nano-montmorillonite (NMMT); bamboo flour; high density polyethylene(HDPE); composite material; properties

竹/塑复合材料主要由竹纤维和聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯等聚合物基体加工而成,可应用于家具、建筑、汽车和船舶等领域,制作内饰件、地板、底板、仪表板、顶板、门板等^[1]。由于竹纤维中的亲水基团,易导致复合材料吸水性强、尺寸稳定性差;半纤维素等成分的热解温度较低,使得复合材料的热稳定性亦随着竹纤维添加比例的增加而降低^[2]。

为解决上述问题,通常对竹纤维进行酯化、醚化或接枝共聚等改性处理,形成非极性的官能团,使其具有类似塑料的熔融加工性能,以改善复合材料的界面结合性能,提高其尺寸稳定性,但这些改性方法的工艺较复杂、成本较高,很少应用于实际生产中^[3]。

蒙脱土是典型的层状硅酸盐矿物之一,具有超大的比表面积(750 m²/g)和高达 200 以上的径/厚比,这种特殊的纳米结构和形态特性,使其与聚合物复合时,能显著提高聚合物的力学性能、热稳定性和尺寸稳定性,降低热膨胀系数等^[4]。因此,本研究选择在竹粉/高密度聚乙烯(HDPE)复合材料中,添加不同

收稿日期: 2013-07-02; 修改日期: 2013-11-26

基金项目: 南京林业大学高层次人才引进基金(163020097); “十二五”国家科技支撑计划“低能耗固体成型燃料制备关键技术及装备研究”(2012BAD30B01); 江苏高校优势学科建设工程资助项目。

作者简介: 何文(1979—), 男, 南京林业大学讲师。

用量的纳米级蒙脱土,考察竹/塑复合材料性能的改善程度,从而提高产品的附加值,拓宽竹/塑复合材料的利用途径。

1 材料与方法

1.1 试验材料

1) 竹粉:毛竹,取材于安徽广德县,自制。粒径80~100目,含水率<5%;

2) 高密度聚乙烯(HDPE):固体颗粒,外购。熔点135℃,熔体流动速率3 g/(10 min),密度0.935 g/cm³;

3) 纳米级蒙脱土:白色粉末,外购。粒径70~100 nm,比表面积720 m²/g,密度2.81 g/cm³;

4) 马来酸酐接枝聚乙烯(MAH-g-PE):偶联剂,固体颗粒,外购,接枝率2.5%。

1.2 试验装备

XK型开放式炼塑机;OLB-D型平板硫化机;DHG-9240A型电热恒温鼓风干燥箱;CMT 4202型万能力学试验机;QJBCX型悬臂梁冲击试验机;Pyris 6型热重分析仪。

1.3 制备工艺

参照已有研究^[5],设定竹粉与HDPE的质量比为2:3,偶联剂MAH-g-PE添加量为2%,将竹粉与HDPE颗粒在密炼机中充分混合,在混炼过程中,缓慢、均匀地撒入纳米级蒙脱土,其添加量分别为2%、4%、6%。以未添加纳米级蒙脱土的竹塑复合材料为对照材。共混温度150℃,转速80 r/min,共混时间5 min。

在平板硫化机上热压成型。热压温度180℃,压力4 MPa,时间5 min;热压完成后,在4 MPa下冷压5 min定型;板材规格(长×宽×厚):300 mm×300 mm×3 mm,板面平整无缺陷。

1.4 性能检测

1) 24 h吸水率和吸湿性能

参照GB/T 1462-2005《纤维增强塑料吸水性试验方法》进行。试样规格(长×宽×厚)5 mm×5 mm×3 mm,每个指标6个试件。

2) 弯曲性能

参照GB/T 1449-2005《纤维增强塑料弯曲性能试验方法》,检测试样的静曲强度(MOR)和弹性模量

(MOE)。试样规格(厚×宽×长)3 mm×15 mm×120 mm;跨度80 mm,压头半径5 mm,加载速度2 mm/min,每项指标至少取6个试样。

3) 拉伸性能

参照GB/T 1447-2005《纤维增强塑料拉伸性能试验方法》进行。试样规格(长×宽×厚)150 mm×20 mm×3 mm,加载速率6 mm/min,试件数量6个。

4) 冲击性能

参照HG/T 3841-2006《塑料冲击性能小试样试验方法》进行。试样规格(长×宽×厚)80 mm×10 mm×3 mm,每次测试最少取试样6个,取平均值作为检测结果。

5) 热稳定性

将试样研磨成粉末,在氮气保护条件下,使用热重分析仪进行测定。升温速率10℃/min,温度范围30~650℃。每个样品重复测定2次。

2 结果与分析

2.1 竹/塑复合材料的吸水性和吸湿性

纳米级蒙脱土对竹/塑复合材料24 h吸水率和吸湿率的影响,见图1。

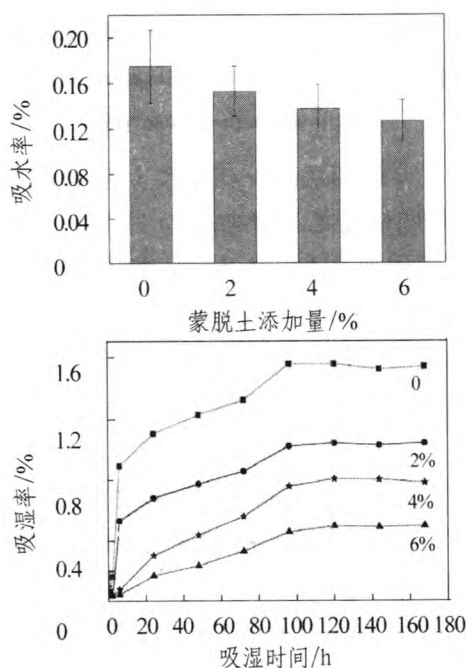


图1 纳米级蒙脱土添加量对竹/塑复合材料24 h吸水性和吸湿性的影响

Fig. 1 Effect of NMMT addition on 24 h water absorption and adsorption of composite materials

图1显示,随着纳米级蒙脱土添加量的增加,试样24 h吸水率和吸湿率逐渐下降。随着吸湿时间的延长,试样的吸湿率逐渐增大,但当含水率达到纤维饱和点(约30%)时,吸湿率逐渐趋于平衡。

分析原因,竹粉吸湿是其半纤维素中的羟基、羧基等亲水基团,以及纤维素中的游离羟基所致,纳米级蒙脱土粒子具有极小的直径,通过混炼、热压,作为一种无机材料分散在竹粉表面,部分进入竹纤维细胞壁,抑制了游离羟基等亲水基团的活性,从而降低了竹/塑复合材料的吸水性和吸湿性^[6]。

2.2 竹/塑复合材料的抗弯性能

添加不同量的纳米级蒙脱土后,试样的抗弯性能如图2所示。

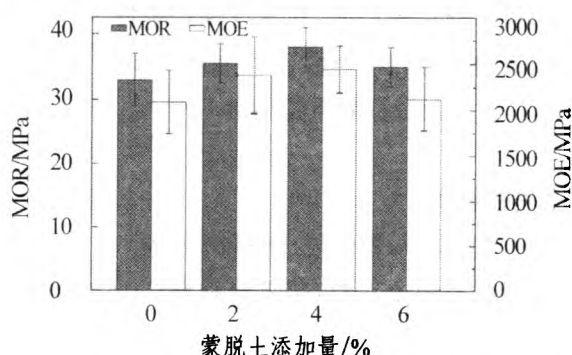


图2 纳米级蒙脱土添加量对试样抗弯性能的影响

Fig. 2 Effect of NMMT addition on bending strength of composite materials

从图2看出,添加纳米级蒙脱土后,试样的MOR与MOE均明显提高;在添加量为4%时达到最优,当添加量继续增加达6%时,MOR与MOE反而出现下降。这可能是由于当添加量超过4%后,纳米级蒙脱土易发生团聚,从而影响竹粉与HDPE之间的界面结合效果,产生了较多的应力集中点,导致抗弯性能降低^[7]。

2.3 竹/塑复合材料的拉伸强度和冲击性能

图3为添加不同量纳米级蒙脱土后,试样的拉伸强度和冲击强度的变化趋势。

图3显示,当纳米级蒙脱土添加量<4%,试样的拉伸强度和冲击强度均随着添加量的增加而增大;当添加量>4%时,试样的拉伸强度和冲击强度明显下降,且低于未添加纳米级蒙脱土的对照试样。原因是当纳米级蒙脱土添加量较低时,其较易均匀分散在HDPE中,但添加量超过4%时,纳米级蒙脱土易聚

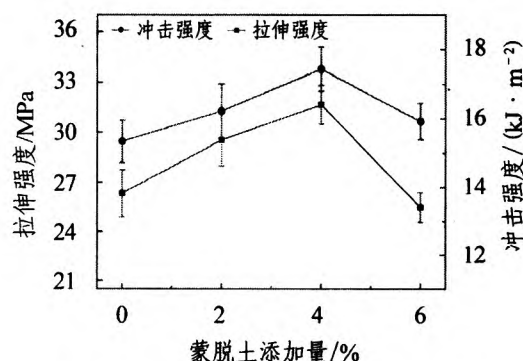


图3 纳米级蒙脱土添加量对试样拉伸强度及冲击强度的影响

Fig. 3 Effect of NMMT addition on tensile strength and impact strength of composite materials

集成团,影响竹粉与HDPE之间的界面结合强度,从而降低复合材料的拉伸强度与冲击强度^[8]。

2.4 竹/塑复合材料的热稳定性

不同纳米级蒙脱土的添加量下,试样的热稳定性,如图4所示。

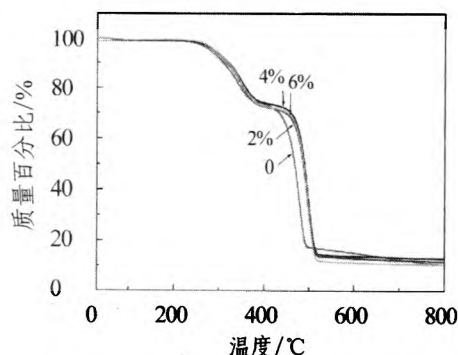


图4 纳米级蒙脱土添加量对试样热稳定性的影响

Fig. 4 Effect of NMMT addition on thermal stability of composite materials

竹/塑复合材料的热分解主要分3个阶段:1)在90℃附近出现少量的质量损失,主要为试样中水分的蒸发所致;2)在230~400℃区间,竹纤维的热分解;3)在420~550℃区间,主要是HDPE的热分解^[9]。

纳米级蒙脱土是一种无机硅酸盐矿物质,具有优越的阻燃性能。添加纳米级蒙脱土后,通过其与竹粉及HDPE混合,在一定程度上阻碍了竹粉等有机物的热解,复合材料的热解温度有所提高。图4显示,当纳米级蒙脱土添加量为4%时,竹/塑复合材料显示了较优的热稳定性。

3 结论

1) 在本试验范围内,随着纳米级蒙脱土添加量的增加,竹/塑复合材料试样的吸湿率、24h 吸水率逐渐降低;添加量为 6% 时,竹/塑复合材料显示了最低的吸湿率与 24 h 吸水率。

2) 复合材料的抗弯性能、拉伸强度与抗冲击强度,均随蒙脱土添加量的增加而呈现出先增加后降低的趋势;添加量为 4% 时,竹/塑复合材料显示了较优的力学性能及热稳定性。

3) 今后有待对纳米级蒙脱土进行改性,研究改性后纳米级蒙脱土与竹纤维、塑料之间的界面粘结作用,并分析其对复合材料性能的影响。

参考文献:

- [1] Qi C S, Guo K Q, Liu Y Y. Preparation and properties of cotton stalk bundles and high-density polyethylene composites using hot-press molding [J]. Journal of Reinforced Plastics and Composites, 2012, 31(15): 1017-1024.
- [2] Ashori A. Wood plastic composites as promising green composites for automotive industries [J]. Bioresource

Technology, 2008, 99 (11): 4661-4667.

- [3] 王辉, 邱明伟. 硅烷偶联剂处理聚乙烯木塑复合材料胶接接头的耐水性能[J]. 粘接, 2012, 33(5): 44-47.
- [4] 王克俭, 赵永生, 朱复华. 蒙脱土填充木塑复合材料的力学性能和蠕变特性[J]. 高分子材料科学与工程, 2007, 23(6): 109-116.
- [5] 左继成, 周金华, 成梓铭, 等. 纳米钠基蒙脱土填充改性聚丙烯[J]. 化学与黏合, 2009, 31(5): 30-32.
- [6] Ren T B, Yang J, Huang Y X, et al. Preparation, characterization and properties of poly(vinylchloride) organophilic montmorillonite nanocomposites[J]. Polym Comp, 2006, 27(1): 55-64.
- [7] 李斌, 姜洪丽, 张淑芳, 等. 氢氧化铝对 HD-PE 木塑复合材料阻燃性能和力学性能的影响[J]. 中国塑料, 2004, 18(6): 21-23.
- [8] Hisayuki Nakatani, Keisuke Iwakura, Kensuke Miyazaki, et al. Effect of chemical structure of silane coupling agent on interface adhesion properties of syndiotactic polypropylene/cellulose composite[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2011, 119(3): 78-85.
- [9] Sarawut R, Dolhathai A, Siriporn D, et al. Mechanical, thermal and water up take characteristics of wood flour filled polyvinyl chloride/acrylonitrile butadiene styrene blends [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2012, 124(2): 943-950.

(责任编辑 张一萍)

行业简讯

纤维板专业委员会举办座谈会

2013 年 11 月,“中国林产工业协会纤维板专业委员会第五届理事长座谈会”在南宁召开,理事长单位、部分纤维板生产企业、设备供应商代表出席了会议。

会上介绍了行业面临的问题、技术升级和装备升级的现状;发布了《中国纤维板生产线统计—2012》,并对我国纤维板生产能力、发展与趋势进行了分析。参会代表们就我国纤维板工业发展面临的困境、存在问题、发展思路,进行了商讨并提出建议。

面对激烈的市场竞争环境,与会代表一致呼吁,国家质检部门应加强行业监管,严把质量关,坚决打击伪劣纤维板产品,为行业营造一个良好的发展氛围。

2013 年,纤维板企业的效益下滑严重,大部分企业处于微利或亏损的状态。与会代表认为,纤维板企业需找准方向,通过技术升级和装备升级来提升自身的竞争力,增强企业的盈利能力。

纤维板专业委员会 胡广斌

《绿色板材采购规范》开始实施

由商务部 2013 年 6 月印发的《绿色板材采购规范》于 12 月 1 日实施。该规范将绿色板材划分为 G1、G2、G3 三个级别,填补了我国非醛类胶板材标准的空白,为消费者选择绿色板材及家具提供了参考。

北京、天津、河北、辽宁等 28 个省市的消费者组织及中国消费者报,开展了地板与板材的环保性能比较试验。结果显示,35 个地板和板材样品的甲醛释放量达标率为 97.14%。

对此次检测结果的分析显示,60% 样品的甲醛释放量达到 E₀ 级(≤0.5 mg/L)标准。仅从技术角度考虑,国内多数企业能够生产 E₀ 级的板材和地板。但另据市场调研表明,板材市场上大量的产品为 E₁ 级(≤1.5 mg/L)和 E₂ 级(≤5.0 mg/L),这在一定程度上与相关国标要求偏低有关。

对此,29 家消费维权单位呼吁相关标准制定部门,建议规范标准,统一同类产品的检测方法,提高环保标准等级,以顺应绿色消费的大趋势。

张一萍 摘编自“中国绿色时报”