

研究与开发

壳聚糖增强杉木粉/PVC 复合材料制备工艺探究

徐开蒙¹, 郑志锋¹, 黄素涌¹, 李凯夫²

(1. 云南省高校生物化学炼制与合成重点实验室; 西南林业大学材料工程学院, 云南昆明 650224;

2. 华南农业大学高新技术木质复合材料工程中心, 广东广州 510642)

摘要: 为探究壳聚糖对木粉/PVC 复合材料力学性能的改善效果, 采用正交试验法, 进行壳聚糖增强杉木粉/PVC 复合材料的制备工艺及方案优化探究。结果表明: 当壳聚糖分子量为 860 000, 挤出机料筒四个区域的温度分别为 135、155、178、190 ℃, 双螺杆转速为 25 r/min, 模头温度 180 ℃ 时, 所制备的壳聚糖增强杉木粉/PVC 复合材料的外观质量、物理力学性能指标均较佳。

关键词: 木塑复合材料(WPC); 壳聚糖; 木粉; PVC

中图分类号: S782.39; TS653

文献标识码: A

文献编号: 1001-8654(2015)06-0009-05

Extrusion Technology of Wood Flour/PVC Composites Reinforced with Chitosan

XU Kai-meng¹, ZHENG Zhi-feng¹, HUANG Su-yong¹, LI Kai-fu²

(1. Key Laboratory of Biomass Chemical Refinery & Synthesis;

College of Material Engineering, Southwest Forestry University, Kunming 650224, Yunnan, China;

2. Wood-based Composites Center, South China Agriculture University, Guangzhou 510642, Guangdong, China)

Abstract: To investigate the effect of chitosan (CS) on physical and mechanical properties of wood flour/polyvinyl chloride (WF/PVC) composites, an extrusion technology for making the composites was studied through orthogonal experimental design. The results indicated that the composites showed better appearance quality, physical and mechanical properties with processing temperatures of 135 ℃, 155 ℃, 178 ℃, 190 ℃ and 180 ℃ from barrel to shaping die, rotation speed of 25 rpm and chitosan molecular weight of 860 000.

Key words: wood plastic composites(WPC); chitosan; wood flour; PVC

木塑复合材料(简称 WPC), 因其综合性能突出, 经济效益显著, 符合资源综合高效利用和发展循环经

济的要求^[1], 近年来已成为世界各国竞相发展的新材料之一。其中, PVC 基 WPC 因其独特的装饰效果、较佳的涂饰能力、易发泡特性等优势, 市场占有率逐年攀升^[2-3]。

壳聚糖结构与木粉中的纤维素极为相似^[4], 具有来源丰富、良好的生物相容性和生物可降解性、无毒环保、弱碱性和广谱抗菌性等优良特性^[5]; 并且可起偶联作用, 提高 PVC 基 WPC 的力学性能^[6]。受蟹

收稿日期: 2014-10-24; 修改日期: 2015-07-16

基金项目: 国家自然科学基金项目“木素基酚醛树脂泡沫炭材料的制备与应用基础研究”(31160147); 广东省林业科技创新项目“木竹材深加工关键技术研究与应用”(2011KJ CX015-01); 云南省应用基础研究青年项目“仿生 PVC 基木塑复合材料界面结合机理及特性评价”(2015FD024)。

作者简介: 徐开蒙(1986—), 男, 西南林业大学材料工程学院讲师, 博士。

壳仿生思想的启发^[7],笔者发现木粉和壳聚糖可作为纤维状互相交错或无规的网络结构,分布于PVC基质之中,进而制备壳聚糖增强木粉/PVC复合材料。同时也关注到树脂PVC分子链中本身带有氯原子的特殊性,在界面改性方面,除常规的高分子链缠绕和界面良好的力学接触外,还可以从改善树脂与木质纤维之间的酸碱作用着手。

基于此,笔者选用天然壳聚糖来改善杉木粉/PVC复合材料的力学性能,探索复合材料制备的工艺参数,如壳聚糖分子量、料筒温度、模头温度及双螺杆转速等,对复合材料物理力学性能的影响,旨在为后续分析壳聚糖对杉木粉/PVC复合体系界面增强功效和该复合材料的应用,提供前期理论依据。

1 试验材料和方法

1.1 试验材料

1) 杉木(*Cunninghamia lanceolata*),原木为10~11年生,径级13~16 cm。

2) PVC树脂,型号SG-5,粉末状,密度1.35~1.45 g/cm³,聚合度1 150~1 000,外购。

3) 壳聚糖(CS,工业级),乳白色不透明片状,脱乙酰度95%,灰分含量约0.7%,按平均分子量(320 000、560 000、860 000)分为三种,购自浙江金壳生物化学有限公司。

4) 其他助剂:热稳定剂(金属盐类)、复合加工助剂,广州名山新材料科技有限公司提供。

1.2 试验装置

XFB-400型手提式粉碎机;SHR-10A型高速混合机;LSE-35型锥形双螺杆挤出机;CMT5504型万能力学试验机;ZWICK5113型德国简支梁冲击试验机。

1.3 试验方法

1.3.1 复合材料制备

将杉木薄片粉碎、过筛分选,选取80~100目的木粉(WF),干燥至含水率1%以下,密封待用;采用同样方法,将壳聚糖粉碎、分选,选取100~120目的粉末,干燥至含水率1%以下。

将杉木粉、壳聚糖放入高速混合机中,在60℃下混合5 min后,再放入PVC树脂及助剂,在120℃下混合10 min取出,冷却待用。采用锥形双螺杆挤出

机“一步挤出法”挤出成型。各组分质量比: $m(\text{PVC树脂}):m(\text{热稳定剂}):m(\text{复合加工助剂}):m(\text{杉木粉}):m(\text{壳聚糖})=100:5:6:40:10$ 。

1.3.2 正交试验设计

结合前期试验,选择的试验因子及水平列于表1,使用表 $L_9(3^4)$ 进行试验安排。

表1 正交试验因子与水平

Tab. 1 Factors and levels for the orthogonal experiment

水平	A 料筒区域 温度/℃	B 双螺杆 转速/(r·min ⁻¹)	C 模头 温度/℃	D 壳聚糖 分子量
1	115、135、158、182	15	180	320 000
2	125、145、168、186	25	186	560 000
3	135、155、178、190	40	192	860 000

1.4 性能评价

参考GB/T 24137-2009《木塑装饰板》、GB/T 29418-2012《塑木复合材料产品物理力学性能测试》、GB/T 9341-2008《塑料弯曲性能试验方法》、GB/T 1040.3-2006《塑料拉伸性能试验方法》以及GB/T 1843-2008《塑料悬臂梁冲击强度的测定》等,分别评价试样的外观质量、密度、弯曲强度(MOR)、弯曲弹性模量(MOE)、拉伸强度和抗冲击强度。每种性能指标平行测试5次,取平均值。

2 试验结果与分析

2.1 外观质量

如图1所示,9组复合材料试样的外观质量各不相同,其中,第1、4、5、6、7、8组试件表面较为光滑,而第2、3、9组试件的表面相对粗糙,且伴有一定程度的鼓泡现象。这是由于在双螺杆转速和模头温度相对较高的情况下,混合物料刚离开模头时压力和温度瞬间骤降,导致杉木粉、壳聚糖中残余水分释放而产生鼓泡。

第6和8组试样的颜色相对偏深,以第8组尤为明显。这是由于料筒四个区域的温度和双螺杆转速相对较高,物料受较高的热传递和剪切挤压作用,加速了PVC树脂的热降解所致。

2.2 密度

复合材料试样的密度测试结果如图2所示,方差分析结果列于表2。

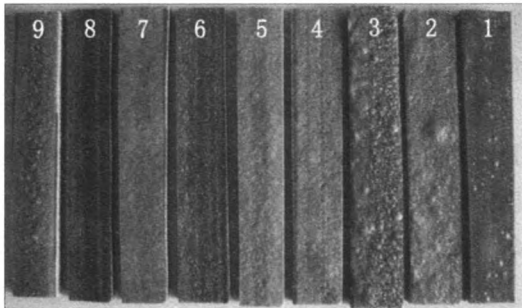


图 1 不同组别复合材料试样的外观
Fig. 1 Appearance of WPC samples in different groups

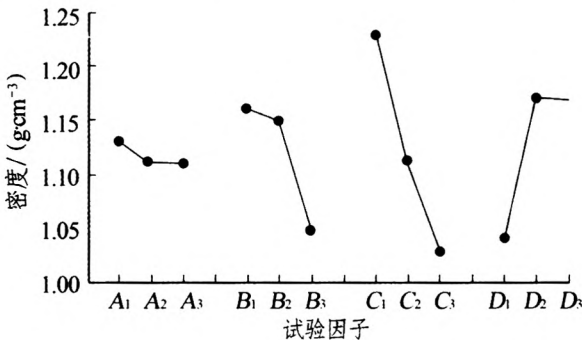


图 2 不同因子和水平下复合材料的密度
Fig. 2 Densities of WPC samples under different factors and levels

表 2 复合材料密度的方差分析

方差来源	平方和	自由度	均方	F 值	显著性
A	0.002	2	0.001	0.898	0.425
B	0.077	2	0.039	28.615	0.000
C	0.184	2	0.092	68.341	0.000
D	0.102	2	0.051	37.739	0.000
误差	0.024	18	0.001		
总计	34.326	27			

从图 2 可知,当料筒温度升高时,试样的密度先略微降低,后基本稳定;随着螺杆转速的加快、模头温度的升高,试样的密度逐渐降低;随着壳聚糖分子量的增大,试样密度呈先增加、后平稳的趋势。

表 2 方差分析结果表明,除料筒温度外,其余三个因素对试样的密度影响显著,显著性排序依次为: $C>D>B$ 。为了获得较轻质量的复合材料,较优工艺组合为: $A_3B_3C_3D_1$ 。

2.3 弯曲性能

2.3.1 弯曲强度

复合材料试样的 MOR 测试结果如图 3 所示,方差分析结果列于表 3。

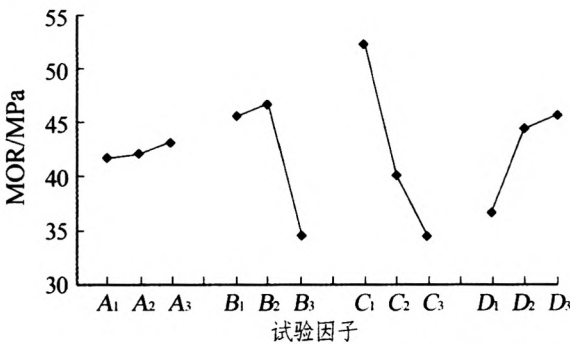


图 3 不同因子和水平下复合材料的 MOR
Fig. 3 MOR of WPC samples under different factors and levels

表 3 复合材料 MOR 的方差分析

方差来源	平方和	自由度	均方	F 值	显著性
A	8.497	2	4.248	27.351	0.000
B	804.554	2	402.277	2589.827	0.000
C	1524.122	2	762.061	4906.088	0.000
D	442.171	2	221.085	1423.331	0.000
误差	2.796	18	0.155		
总计	51380.189	27			

从图 3 可知,随着料筒温度的升高、壳聚糖分子量的增大,试样的 MOR 呈增加趋势;随双螺杆转速增加,试样的 MOR 呈先升后降的趋势;随模头温度升高,试样的 MOR 大幅降低。

表 3 方差分析结果表明,四个因素均对试样的 MOR 影响显著,按显著性排序: $C>B>D>A$ 。综合考虑,复合材料 MOR 值最大时对应的较佳工艺组合为: $A_3B_2C_1D_3$ 。

2.3.2 弯曲弹性模量

复合材料试样的 MOE 测试结果如图 4 所示,方差分析结果列于表 4。

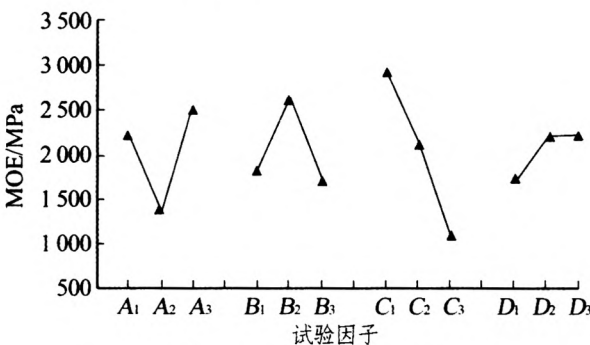


图 4 不同因子和水平下复合材料的 MOE
Fig. 4 MOE of WPC samples under different factors and levels

表 4 复合材料的 MOE 方差分析
Tab. 4 Variance analysis for MOE
of WPC samples

方差来源	平方和	自由度	均方	F 值	显著性
A	6 512 029.852	2	3 256 014.926	4 156.615	0.000
B	4 697 587.852	2	2 348 793.926	2 998.460	0.000
C	1.539E7	2	7 696 005.815	9 824.688	0.000
D	1 303 629.407	2	651 814.704	832.104	0.000
误差	14 100.000	18	783.333		
总计	1.408E8	27			

从图 4 可知,随料筒温度升高,试样的 MOE 呈先降、后升趋势;螺杆转速加快,试样的 MOE 则显现相反的变化趋势;试样的 MOE 随模头温度与壳聚糖分子量的变化趋势与 MOR 的变化相同。

表 4 表明,各因素对试样的 MOE 的影响均显著,其排序为: $C>A>B>D$ 。试样 MOE 值最大时对应的工艺组合为: $A_3B_2C_1D_3$,与 MOR 一致。

2.4 拉伸强度

复合材料试样的拉伸强度测试结果如图 5 所示;方差分析结果列于表 5。

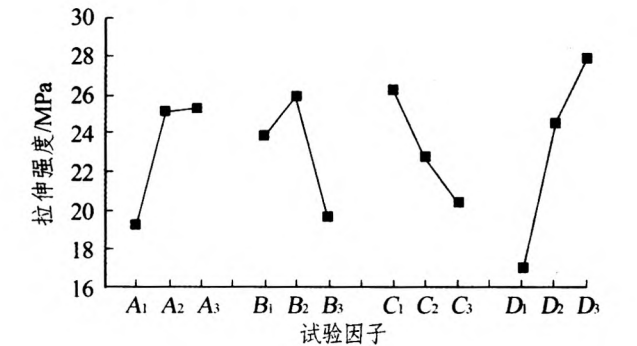


图 5 复合材料的拉伸强度
Fig. 5 Tensile strength of WPC samples
under different factors and levels

表 5 复合材料拉伸强度的方差分析
Tab. 5 Variance analysis for tensile strength
of WPC samples

方差来源	平方和	自由度	均方	F 值	显著性
A	229.923	2	114.961	1 523.490	0.000
B	189.360	2	94.680	1 254.719	0.000
C	162.413	2	81.207	1 076.165	0.000
D	581.107	2	290.554	3 850.471	0.000
误差	1.358	18	0.075		
总计	15 573.018	27			

从图 5 可知,随着料筒温度的升高、壳聚糖分子量的增大,试样的拉伸强度逐渐增强;随螺杆转速的

增加,试样的拉伸强度呈先增、后降的趋势;而当模头温度升高时,试样的拉伸强度大幅降低。

表 5 方差分析结果显示,各因素对试样的拉伸强度影响均显著,排序为: $D>A>B>C$;拉伸强度值最大时对应的工艺组合为: $A_3B_2C_1D_3$ 。

2.5 抗冲击强度

复合材料试样的抗冲击强度测试结果如图 6 所示;方差分析结果列于表 6。

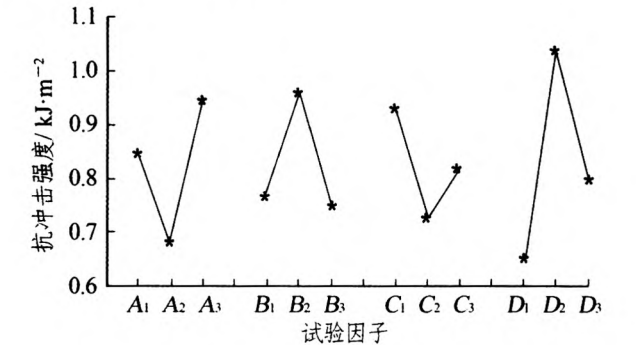


图 6 不同因子和水平下复合材料的抗冲击强度
Fig. 6 Impact strength of WPC samples
under different factors and levels

表 6 复合材料抗冲击强度方差分析
Tab. 6 Variance analysis for impact strength
of WPC samples

方差来源	平方和	自由度	均方	F 值	显著性
A	0.307	2	0.154	204.473	0.000
B	0.230	2	0.115	153.059	0.000
C	0.222	2	0.111	147.961	0.000
D	0.684	2	0.342	454.892	0.000
误差	0.014	18	0.001		
总计	20.008	27			

从图 6 可知,随着料筒温度与模头温度升高,试样的抗冲击强度均呈现先降、后升的趋势;随螺杆转速增加与壳聚糖分子量的增大,试样的抗冲击强度均呈现先升、后降的趋势。

表 6 方差分析结果表明,各因素对试样抗冲击强度的影响均显著,排序依次为: $D>A>B>C$;按抗冲击强度值最大时对应的工艺组合为: $A_3B_2C_1D_2$ 。

2.6 优化工艺验证试验

综上分析可知,对于复合材料的 MOR、MOE、拉伸强度指标,优化的工艺组合相同;而抗冲击强度值最大时的工艺组合与之相比,仅因素 D 的水平不同;而密度最轻的工艺组合为 $A_3B_3C_3D_1$ 。

考虑到双螺杆转速越高,消耗能量越多,设备的磨损越大;模头温度需与料筒温度配合,特别是与料筒最后一区,温差过小易导致样品不合格。

综合考虑后,设定优化工艺组合为 $A_3B_2C_1D_3$,验证试验试样的性能测试结果列于表 7。

表 7 优化工艺验证试验结果

Tab. 7 Verified experimental results for optimum technology

指标	MOR/ MPa	MOE/ MPa	拉伸强度/ MPa	抗冲击强度/ (kJ·m ⁻²)	密度/ (g·cm ⁻³)
数值	59.87	3224	25.11	1.08	1.21

从表 7 结果可见,各项力学性能参数指标的数值均相对较高,且密度适中,说明正交试验的优化数据准确可靠。

3 结论

1) 综合考虑壳聚糖增强杉木粉/PVC 复合材料的外观质量、力学性能、设备能耗和磨损等因素,确定优化工艺为:料筒四个区域温度分别为 135、155、178、190℃,双螺杆转速为 25 r/min,模头温度为 180℃,壳聚糖分子量为 860 000。在此工艺条件下制备的复合材料试样密度适中,MOR、MOE、拉伸强度、抗冲击强度均较高。

2) 壳聚糖对木塑复合材料界面增强机理,以及复合材料的吸水性能、热稳定性、耐老化性及流变性等物理性能有待进一步研究;此外,还有待开展利用壳聚糖天然抗菌特性,开发功能性木塑复合材料的研究。

参考文献:

[1] Najafi S K. Use of recycled plastics in wood plastic composites - A review[J]. Waste Management, 2013, 33(9): 1898-1905.

[2] Fang Y Q, Wang Q W, Bai X Y, et al. Thermal and burning properties of wood flour poly (vinyl chloride) composite [J]. Journal of Analysis and Calorimetry, 2012, 109(3): 1577-1585.

[3] Jiang H H, Kamdem D P. Development of poly(vinyl chloride)/wood composites. A literature review[J]. Journal of Vinyl and Additives Technology, 2004, 10(2): 59-69.

[4] 赵爱国,董朝红. 甲壳素/棉纤维混纺梭织家纺面料前处理工艺探讨(1)[J]. 染整技术, 2011(8): 25-27.

[5] 王载利,李达,马建伟. 壳聚糖纤维的应用前景及其生产技术的发展[J]. 现代纺织技术, 2011(2): 52-54.

[6] Shah B L, Matuana L M. Novel coupling agents for PVC/wood-flour composites[J]. Journal of Vinyl and Additive Technology, 2005, 11(4): 160-165.

[7] 马云海,闫久林,佟金,等. 天然生物材料结构特征及仿生材料的发展趋势[J]. 农机化研究, 2009, 31(8): 6-10.

(责任编辑 劳万里 向琴)

(上接第 8 页)

[7] Inoue M, Norimoto M, Otsuka Y, et al. Surface compression of coniferous wood lumber II: Permanent set of compression wood by low molecular weight phenolic resin and some physical properties of the products[J]. Mokuzai Gakkaishi, 1991, 37(3): 227-233.

[8] Inoue M, Norimoto M, Tanahashi M, et al. Steam or heat fixation of compressed wood[J]. Wood and Fiber Science, 1993, 25(3): 224-235.

[9] Inoue M, Ogata S, Kawai S, et al. Fixation of compressed wood using melamine-formaldehyde resin[J]. Wood and Fiber Science, 1993, 25(4): 404-410.

[10] 李坚,刘一星,刘君良. 加热、水蒸气处理对木材横纹压缩变形的固定作用[J]. 东北林业大学学报, 2000, 28(4): 4-8.

[11] Norimoto M. Large compressive deformation in wood [J]. Mokuzai Gakkaishi, 1993, 39(8): 867-874.

[12] Inoue M, Ogata S, Nishikawa M, et al. Dimensional stability, mechanical properties, and color changes of a low molecular weight melamine formaldehyde resin impregnated wood [J]. Mokuzai Gakkaishi, 1993, 39(2): 181-189.

[13] 吴玉章,松井宏昭,片冈厚. 酚醛树脂对人工林杉木木材的浸注性及其改善的研究[J]. 林业科学, 2003, 39(6): 136-140.

[14] Obataya E, Osawa K, Yamauchi H. Mechanical properties of acetylated wood-polystyrene composite fixation of compressive deformation due to inter-cellular adhesion: Fixation of compressive deformation due to inter-cellular adhesion [J]. Mokuzai Gakkaishi, 2011, 57(1): 1-7. (责任编辑 向琴)

欢迎订阅 2016 年《木材工业》杂志,邮发代号 2-311
在线投稿、投放广告,请登录: mcgy. criwi. org. cn