

3 种木塑复合材料的耐老化性能比较

胡 晗¹, 吴章康¹, 王 云², 关 成¹, 黄 伟²

(1. 西南林业大学 材料工程学院, 云南 昆明 650224; 2. 西双版纳华坤生物科技有限公司, 云南 西双版纳 666100)

摘要: 木塑复合材料的老化性能直接关系其使用寿命和适用范围。使用稻壳、橡胶木锯末和橡胶籽壳分别与回收聚乙烯混合制备木塑复合材料。通过色差分析、红外光谱分析和差示扫描量热法(DSC), 研究了3种木塑复合材料经紫外荧光老化后表面颜色、化学成分及结晶度的变化。结果表明, 经2 000 h紫外荧光辐照后, 处理B(锯末) ΔL 和 ΔE 值为35和30, 处理A(稻壳)为40和37, 处理C(橡胶籽壳)为45和43; 3种材料表面羰基浓度增大, 表面氧化程度加深; 紫外荧光辐照1 000 h后, 处理B(锯末)结晶度由59.21上升到88.44, 增加了49.37%; 处理A(稻壳)结晶度由63.53上升到94.00, 增加了47.96%; 处理C(橡胶籽壳)结晶度由55.42上升到98.35, 增加了77.46%。图4表1参13

关键词: 天然材料; 木塑复合材料; 紫外荧光老化; 老化性能

中图分类号: S653.5 **文献标志码:** A **文章编号:** 2095-0756(2014)01-0117-05

Surface properties of biomass fiber/polyethylene composites with accelerated ultraviolet weathering

HU Han¹, WU Zhangkang¹, WANG Yun², GUAN Cheng¹, HUANG Wei²

(1. Material Engineering College, Southwest Forestry University, Kunming 650224, Yunnan, China; 2. Xishuangbanna Huakun Biological Company, Xishuangbanna 666100, Yunnan, China)

Abstract: Aging properties of wood-plastic composites are directly related to their application. Currently, rubber wood and rubber seed shell are used in wood-plastic composites has not been reported. Changes on the surface of materials will be tested emphatically. Rice husk, rubber wood fiber, and rubber seed shell were each mixed with high-density polyethylene (HDPE) to make wood-plastic composites. Change in surface color, chemical composition, and degree of crystallinity for the three different materials subjected to ultraviolet(UV) weathering were monitored using color analysis, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and differential scanning calorimetry (DSC). Results showed that after 2 000 h of aging, the ΔL and ΔE for rubber wood fiber was 35 and 30, for husks was 40 and 37, and for rubber seed shell was 45 and 43, respectively. Also, the concentration of carbonyl groups on the surface of the three materials increased, and the degree of oxidation was enhanced. After aging 1 000 h, crystallinity of the rubber wood fiber treatment increased from 88.44 to 59.21(49.37%); for the husks treatment it increased from 94.00 to 63.53(47.96%); and for the rubber seed shell treatment it increased from 55.42 to 98.35(77.46%). [Ch, 4 fig. 1 tab. 13 ref.]

Key words: natural material; wood plastic composites; ultraviolet accelerating; aging properties

木塑复合材料(wood plastic composites, 简称 WPCs)是将生物质纤维和塑料及其他添加剂混合通过

收稿日期: 2013-02-18; 修回日期: 2013-05-21

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(31060098)

作者简介: 胡晗, 从事木塑复合材料研究。E-mail: tintin_hu@hotmail.com。通信作者: 吴章康, 教授, 博士, 从事木质材料性能研究。E-mail: zhangkangw@yahoo.com.cn

挤出或模压成型制成的一种新型材料^[1]。木塑复合材料集合了木材和塑料的优点,对废弃资源进行了很好的回收利用,并减少了木材的使用,一定程度缓解了木材供应的紧张^[2],主要用于建筑、公共设施及汽车领域,如做铺板、栅栏、装饰等。近年来发展迅速。户外环境中使用的木塑复合材料经受阳光、水分、温度变化及生物腐蚀等多方面综合作用,不仅影响外观,也使其结构和力学性能下降,限制了使用范围和寿命,因此木塑复合材料老化问题引起了国内外研究者的关注,并且已有相对成熟的研究方法及一定的研究成果。Falkt等^[3]研究了聚丙烯和高密度聚乙烯在添加不同比例的木粉、颜料时受到紫外光照后复合材料颜色的退变情况,研究表明乎所有暴露试件都发生了褪色现象。Nicole等^[4]研究了木粉/废弃聚氯乙烯复合材料在紫外加速老化环境中的光降解和稳定性。结果表明:木纤维的加入加速了聚氯乙烯基质的光降解,对木塑复合材料表面进行处理后色变及光氧化速率均变小。James等^[5-6]深入研究了不同种类木粉与高密度聚乙烯复合材料在自然环境、氙灯加速老化等环境中的变化。结果表明,木塑复合材料的热稳定性取决于木材的种类,表面颜色变化及氧化随着老化时间的延长而增加。李大纲等^[7]和孙占英等^[8]研究了人工加速老化和自然环境下木塑复合材料性能的变化,发现在不同环境中,木塑复合材料的表面颜色、质量、弯曲强度和弹性模量等力学性能均产生了一定的变化,而且变化的程度与老化条件及原材料相关。王清文等^[9]着重考察了稻壳/聚乙烯复合材料的耐老化性,发现材料表面颜色及表面化学性质较早开始变化,而力学性能在短时间内无明显改变。由此可见,木塑复合材料的老化主要会引起表面和力学性能的变化,其中环境因素、原料及加工方法等均与其老化性能相关。目前还未见关于橡胶木及橡胶籽壳应用于木塑复合材料的报道。本研究通过紫外荧光老化仪模拟自然环境中阳光和水分对3种不同木塑复合材料的作用,通过色差分析、红外光谱分析和差示扫描量热法(DSC)分析等方法研究木塑复合材料表面颜色、化学成分和结晶度的变化,分析比较3种材料老化性能的变化规律。

1 材料与方 法

1.1 材 料

生物质原料:稻壳、橡胶木锯末、橡胶籽壳,三者均产自云南西双版纳地区,由工厂加工所得,原料经干燥至含水率为2%~3%,筛选至目数为60~100。塑料:回收油桶(主要成分为高密度低压聚乙烯),密度为0.92 g·cm⁻³。添加剂:碳酸钙,马来酸酐接枝PP,硬脂酸锌,亚乙基双硬脂酰胺(EBS)和石蜡,均为市售。

1.2 仪 器 设 备

SRL-Z500/1000A 高速混合机组;SHJ75B 木塑专用双螺杆混炼挤出造粒机;MSSZ65/132B 锥双木塑挤出机;紫外荧光老化仪 ATLAS UVTEST;全自动色差计北京康光 SC-80C;傅立叶转换红外光谱仪 VIRIAN Scimitar 1000;差示扫描量热仪 Netzsch DSC 204 F1。

1.3 试 样 制 备

分别将3种木质纤维原料和经粉碎处理后的回收塑料以及碳酸钙,接枝PP,硬脂酸锌,EBS和石蜡按一定比例加入混合机先进行混炼,再经造粒后挤出成型。其中热混时长20 min,温度为102~105℃,冷混时长5~6 min,温度为45~55℃,转速为1 500 r·min⁻¹;造粒时长15~18 min,转速为300 r·min⁻¹。将成型产品根据老化测试条件裁切成尺寸为150 mm×75 mm×4 mm的试样,依据生物质纤维不同成分为处理A(稻壳)、处理B(锯末)、处理C(橡胶籽壳)3种。

1.4 方 法

紫外老化依照标准 ASTM G154-06,辐照强度为340 nm(0.89 W·m⁻²),总共老化2 000 h,隔500 h取1组试件测试。颜色变化通过色差衡量,依据 CIE L*a*b*1976 表色系统,L*, a*, b* 分别表示明度,红绿和黄蓝指数,ΔL, Δa, Δb 是三者对应的差值,色差 $\Delta E = \sqrt{\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2}$,差值是和试样老化前比较得出。

化学成分由红外光谱分析得出,实验中采取压片法。在试件表面0~0.5 mm内取1~2 mg粉末,加入100~200 mg 溴化钾混合研磨均匀后压成半透明片状。

结晶度参照 GB/T 19466.3-2004 差示扫描量热法(DSC)第3部分:熔融和结晶温度及热焓的测定。取试样表面0~0.5 mm处测量。结晶度计算公式为 $C = \frac{\Delta h}{W \Delta h_{100\%}} \times 100\%$, Δh 为试样的熔融焓,即熔融峰

的面积, $\Delta h_{100\%}$ 为 100% 结晶高密度低压聚乙烯的熔融焓, 取 $293.6 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$, W 是复合物中高密度低压聚乙烯的质量分数^[10], 此实验中 W 均为 22.4%。

2 结果与分析

2.1 木塑复合材料表面颜色变化

颜色变化主要考察明度差 ΔL 和色差 ΔE , 值越大说明颜色变化越大。本测试以老化试验前的测量值为基准。

从图 1 和图 2 中可以看出, 经荧光紫外老化后, 3 种木塑复合材料的 ΔL 和 ΔE 值变化显著且一致, 说明试样表面颜色变化较大, 主要表现为发白。随时间增加 ΔL 和 ΔE 值也增大, ΔL 值基本由 ΔE 值决定。第 1 个 500 h 后, ΔL 和 ΔE 值增加最大, 而后逐渐上升但总体趋于平稳。3 种木塑复合材料老化 2 000 h 后, 处理 B(锯末) ΔL 和 ΔE 值为 35 和 30, 处理 A(稻壳) 为 40 和 37, 处理 C(橡胶籽壳) 为 45 和 43。其中处理 B(锯末) 色差变化最大, 处理 A(稻壳) 次之, 处理 C(橡胶籽壳) 最小。当 ΔE 超过 12 时, 人肉眼视觉感觉会非常大, 而试验中 ΔE 均在 30 以上, 3 种材料表面颜色变化(主要是变白)十分明显并且褪色程度逐渐增加。

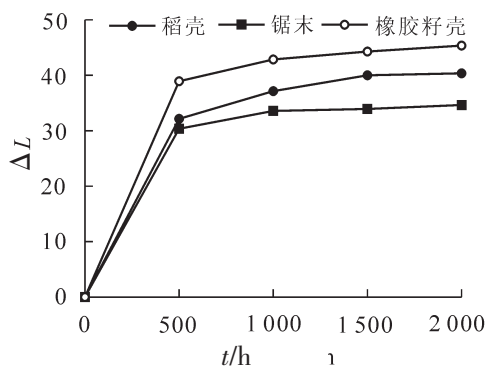


图 1 3 种材料老化后的 ΔL 值

Figure 1 ΔL of three materials after weathering

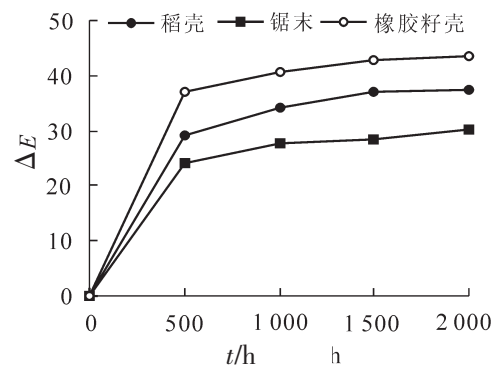


图 2 3 种材料老化后的 ΔE 值

Figure 2 ΔE of three materials after weathering

木塑复合材料表面颜色的变化主要是木质部分中木质素光氧化引起的, 木质素吸收的紫外光占木质部分的 80%~95%。木质素氧化形成对苯醌发色基团结构, 导致变黄; 同时对苯醌减少形成对苯二酚, 引起光褪色。暴露前 250 h, 变黄机制占主导, 随着时间增加, 光褪色机理占主导^[11]。

根据相关文献可知, 稻壳和橡胶木的木质素质量分数分别为 28.69% 和 26.58%^[12], 橡胶籽壳的木质素质量分数经测量为 39.59%。三者中橡胶籽壳木质素质量分数最高, 对应材料的褪色程度也最大。由此可见, 生物质纤维中木质素对木塑复合材料老化后颜色的变化起重要作用。

2.2 木塑复合材料表面化学成分变化

3 种木塑复合材料老化前的红外谱图(图 3)中可以得出主要特征峰对应的官能团(表 1)。2 925, 2 870, 1 472, 1 460, 730 和 718 cm^{-1} 均对应高密度低压聚乙烯中的 $-\text{CH}_2$ 结构, 3 442 cm^{-1} 对应 $-\text{OH}$, 1 591, 1 510 和 1 267 cm^{-1} 对应木质素中的 $\text{C}=\text{C}$ 和 $\text{C}-\text{O}$, 1 737 cm^{-1} 为木质部分中的 $\text{C}=\text{O}$ (表 1)。图 3 中 3 种试样老化后最明显的变化是在 1 800~1 680 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$) 峰面积增加显著, 即羰基浓度变大。其中处理 C(橡胶籽壳) 在老化 2 000 h 后 $\text{C}=\text{O}$ 处对应峰面积增加最大, 处理 A(稻壳) 次之, 处理 B(锯末) 最小。

高密度低压聚乙烯的光降解主要是聚合物中存留的吸收光基团(包括催化剂剩余物、过氧化氢基团、羰基和乙烯基等)受到激发产生生成自由基, 进一步氧化产生羟基、羰基和乙烯基。木材中木质素成分对光更敏感, 其光降解占主要地位^[13]。木质素的光降解机理主要是前面提到的苯氧一醌一氧化还原反应, 此过程中也会产生羰基。

木塑复合材料老化过程中, 高密度低压聚乙烯和木质素的光降解使得羰基浓度增加, 而羰基浓度变大也反映出试样氧化程度加深。试验的 3 种材料中处理 C(橡胶籽壳) 老化后氧化程度最大, 处理 A(稻

壳)次之,处理B(锯末)最小。

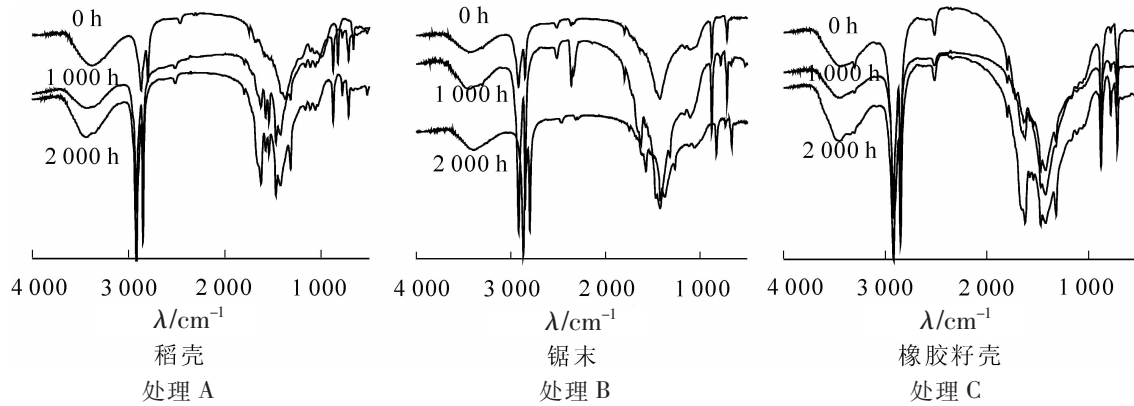


图3 3种材料老化前后红外谱图

Figure 3 FTIR spectra of three materials before and after weathering

表1 特征峰对应的官能团

Table 1 Characteristic peaks and functional group

波长/nm	对应官能团
2 925	高密度低压聚乙烯中 CH ₂ 不对称结构
2 870	高密度低压聚乙烯中 CH ₂ 对称结构
1 737	木质部分中的 C=O
1 591	木质素中的 C=C
1 472	高密度低压聚乙烯结晶区中弯曲振动的 CH ₂
1 460	高密度低压聚乙烯非结晶区中弯曲振动的 CH ₂
1 267	木质素中的 C—O
730	HDPE 结晶区中摇摆振动 CH ₂
718	HDPE 非结晶区中摇摆振动 CH

2.3 木塑复合材料结晶度的变化

结晶度是指聚合物中结晶部分所占比例。木质素为非结晶性的高聚物,高密度聚乙烯(HDPE)为半结晶性高聚物。如前文所述,木塑复合材料的老化主要包括木质素和高密度低压聚乙烯两部分,两者均会发生光降解。对于半结晶性高密度低压聚乙烯,结晶区内分子排列规整紧密,比非结晶区密度高且不透气,因此光氧化反应仅发生在非结晶区部分。光氧化过程主要为链引发、增长,最后由于断链或交联即再结晶而终止,再结晶使得聚合物结晶度变大。因此光氧化使材料表面化学成分变化的同时也会引起高密度低压聚乙烯结晶度的变化。

如图4所示:3种材料结晶度在荧光紫外老化后整体趋势是有所增加,前1000h增加较大,后1000h有所下降。荧光紫外老化1000h后,三者中,处理B(锯末)结晶度由59.21上升到88.44,增加了49.37%;处理A(稻壳)结晶度由63.53上升到94.00,增加了47.96%;处理C(橡胶籽壳)结晶度由55.42上升到98.35,增加了77.46%。结晶度变化越大也说明材料光氧化的程度越大。试验中3种材料老化后结晶度增大发生波动应该是断链和交联速度不一致导致的,在前1000h中交联占主要地位,后1000h交联速度下降引起结晶度增加度变小。3种材料各自断链和交联的速度在各个阶段均不一样,结晶度的变化与时间没有规律的对对应关系,波动较大。

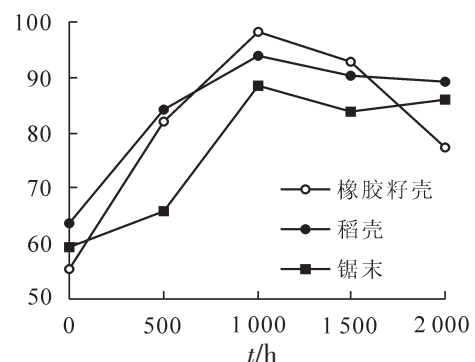


图4 3种材料老化后的结晶度

Figure 4 Crystallinity of three materials after weathering

3 结论

稻壳、橡胶木锯末和橡胶籽壳与回收高密度低压聚乙烯制成的木塑复合材料经紫外荧光辐照后表面均出现褪色、羰基浓度增大和结晶度增加, 主要是木质部分和高密度低压聚乙烯的光降解造成的。

随着紫外荧光辐照时间增加, 试样表面色差 ΔE 和明度差 ΔL 逐渐增大, 且在最初 500 h 变化较大, 而后趋于平稳。 ΔL 值基本决定了 ΔE 值的变化, 与试样逐渐褪色变白的现象相符合。3 种木塑复合材料老化 2 000 h 后, 处理 B(锯末) ΔL 和 ΔE 值为 35 和 30, 处理 A(稻壳)为 40 和 37, 处理 C(橡胶籽壳)为 45 和 43。

试样紫外荧光辐照后表面羰基浓度变大, 即光降解程度加深。三者中橡胶籽壳基木塑复合材料(WPCs)光降解程度最大, 稻壳次之, 锯末最小。

试样紫外荧光辐照后表面结晶度总体随时间而增加, 后 1 000 h 有所下降。荧光紫外老化 1 000 h 后, 三者中, 处理 B(锯末)结晶度由 59.21 上升到 88.44, 增加了 49.37%; 处理 A(稻壳)结晶度由 63.53 上升到 94, 增加了 47.96%; 处理 C(橡胶籽壳)结晶度由 55.42 上升到 98.35, 增加了 77.46%。

参考文献:

- [1] KLYOSOV A A. 木塑复合材料[M]. 王伟宏, 宋永明, 高华, 译. 北京: 科学出版社, 2010: 10 - 13.
- [2] 谢佳利, 亢新刚, 龚直文, 等. 1961-2009 年全球工业原木与主要终端产品的产量变化[J]. 浙江农林大学学报, 2011, **28**(2): 287 - 292.
XIE Jiali, KANG Xingang, GONG Zhiwen, et al. Analysis of global industry roundwood production and major end products in 1961-2009 [J]. *J Zhejiang A & F Univer*, 2011, **28**(2): 287 - 292.
- [3] FALK R H, LUNDIN T, FELTON C. *The Effects of Weathering on Wood-Thermoplastic Composites Intended for Outdoor Applications* [R]. Proceedings of the 2nd Annual Conference on Durability and Disaster Mitigation in Wood-Framing Housing. Wisconsin: Forest Products Society, 2000, **11**: 6 - 8.
- [4] NICOLE M S, LAURENT M M. Characterization of weathered wood-plastic composite surfaces using FTIR spectroscopy, contact angle, and XPS [J]. *Polymer Degrad Stab*, 2007, **92**: 1883 - 1890.
- [5] JAMES S F, ARMANDO G Mc D, MICHAEL P W, et al. Wood plastic composites weathering: Visual appearance and chemical changes [J]. *Polymer Degrad Stab*, 2008, **93**: 1405 - 1414.
- [6] JAMES S F, ARMANDO G Mc D. Effect of wood species on property and weathering performance of wood plastic composites [J]. *Composites*, 2010, **41**: 1434 - 1440.
- [7] 李大纲, 周吓星, 吴正元. 环境因素对木塑复合材料耐候性的影响[J]. 中国建材科技, 2009(3): 23 - 27.
LI Dagang, ZHOU Xiaying, WU Zhengyuan. Durability of wood-plastic composites under different environments [J]. *China Build Mater Sci Technol*, 2009(3): 23 - 27.
- [8] 孙占英, 李大纲. 自然气候条件下木塑复合材料性质的变化[J]. 木材工业, 2006(3): 17 - 19.
SUN Zhanying, LI Dagang. Property changes of wood-plastic composites under outdoor weathering [J]. *China Wood Ind*, 2006(3): 17 - 19.
- [9] 王清文, 王伟宏. 木塑复合材料与制品[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 23 - 48.
- [10] 陆立明. 热分析应用基础[M]. 上海: 东华大学出版社, 2011: 83 - 86.
- [11] MUASHER M, SAIN M. The efficacy of photostabilizers on the color change of wood filled plastic composites [J]. *Polymer Degrad Stab*, 2006, **91**: 1156 - 1165.
- [12] 张宏喜. 稻壳主要组分的分离与应用基础研究[D]. 长春: 吉林大学, 2011: 26 - 27.
ZHANG Hongxi. *The Study on the Separation and Application of Main Components of Rice Husk* [D]. Changchun: Jilin University, 2011: 26 - 27.
- [13] COLOM X, CARRILLO F, NOGUE' S F, et al. Structural analysis of photodegraded wood by means of FTIR spectroscopy[J]. *Polymer Degrad Stab*, 2003, **80**: 543 - 549.