

硼酸锌/紫外光稳定剂复配对高密度聚乙烯基木塑 复合材料光耐久性的影响

李慧媛¹, 周定国², 吴清林¹

(1. 南京林业大学 木材工业学院, 江苏 南京 210037; 2. 路易斯安娜州立大学 可再生资源学院, 美国
路易斯安娜 巴吞鲁日 70802)

摘要: 通过对比含有 20 g·kg⁻¹ 硼酸锌(ZnB), 以及紫外光稳定剂/硼酸锌复配添加剂的木塑复合材料的耐老化性能, 探讨复配紫外光稳定剂对材料耐候的影响。紫外光稳定剂包括受阻胺光稳定剂(hindered amine light stabilizer, HALS)和紫外吸收剂(ultraviolet light absorber, UVA)。木塑复合材料的耐老化性能通过材料表面颜色, 表面润湿性以及弯曲强度来表征。结果表明: 紫外光对材料性能的破坏集中于前 500 h。光稳定剂可以有效地阻止紫外光对木塑复合材料的破坏, 材料的力学性能会随着光稳定剂的加入量的提高而提高; 相较于硼酸锌, 受阻胺光稳定剂/硼酸锌复配紫外光稳定剂, 紫外吸收剂(2%UVA)/硼酸锌复配紫外光稳定剂可以更加有效地阻止紫外光对木塑复合材料的破坏。图 1 表 4 参 10

关键词: 木材科学和技术; 木塑复合材料; 光稳定剂; 润湿性; 力学性能; 光耐久性

中图分类号: S785; TB332 **文献标志码:** A **文章编号:** 2095-0756(2015)06-0914-05

Properties of wood plastic composite with different photo-stabilizer and/or zinc borate

LI Huiyuan¹, ZHOU Dingguo², WU Qinglin¹

(1. College of Wood Science and Technology, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, Jiangsu, China; 2. School
of Renewable Natural Resources, Louisiana State University, Baton Rouge 70802, Louisiana, USA)

Abstract: The research compared the material durability of wood plastic composites (WPCs) consisting 20 g·kg⁻¹ zinc borate (ZnB) and ultraviolet light absorber (UVA) and ZnB synthesis to examine the impacts of ultraviolet light stabilizer on the material durability. Ultraviolet light stabilizers include ultraviolet light stabilizer (HALS) and ultraviolet light absorber (UVA). Durability of WPCs can be tested by their surface color, wettability and bending strength. The results are as follows: Ultraviolet light was most destructive to the properties of materials for the first 500 hours UV exposure; the light stabilizers were effective in preventing the damage of UV light to WPCs; the mechanical properties of the materials would improve with the increased amount of photo-stabilizer. 2% UVA/ zinc borate (ZnB) and ultraviolet light stabilizer is more effective than hindered amine light stabilizers (HALS)/ultraviolet light absorber (UVA) and ZnB synthesis to endure the destruction of ultraviolet light to WPCs. [Ch, 1 fig, 4 tab, 10 ref.]

Key words: wood science and technology; wood plastic composites; light stabilizer; wettability; mechanical property; light durability

木塑复合材料(wood plastic composites, WPCs)是一种将天然纤维与高分子材料通过注塑、挤塑、模

收稿日期: 2015-01-12; 修回日期: 2015-03-11

基金项目: 江苏省优势学科项目(1121007001)

作者简介: 李慧媛, 博士研究生, 从事木质复合材料研究。E-mail: vikilee1986@163.com。通信作者: 周定国, 教授, 博士, 从事木质复合材料研究。E-mail: dgzhou@njfu.edu.com

压等多种方式复合在一起的，具有成本低，物理力学性能高，环境友好等众多优点的复合材料^[1]。木塑复合材料可用于制作甲板、栅栏、窗框等众多的建筑材料。木塑复合材料用作建筑材料时会长期暴露于自然环境中，需要考虑材料的环境耐久性^[2]。在众多自然气候因子中，阳光是影响室外木塑复合材料的使用寿命的重要因子之一。这是由于阳光中的紫外光具有极其强大的能量足以破坏木塑复合材料中自然纤维和合成高分子链：紫外光引发了塑料的热氧化降解从而导致塑料变脆以致力学性能的下降^[3]，另一方面作为木材中主要组成成分纤维素对紫外光的敏感度也极高。紫外光不仅会使木粉褪色，产生大量的自由基，导致木纤维降解^[2]，塑料和木粉的光降解最终也将导致木塑复合材料物理力学性能下降以及寿命的缩短。为了提高木塑复合材料的抗老化性能，延长使用寿命，众多的学者研究了将光稳定剂加入后的木塑复合材料的性能及其抗老化的效果。光稳定剂是一种无机材料，可以减缓木塑复合材料的光降解过程。Stark 等^[4]研究了紫外光吸收剂 (ultraviolet light absorber, UVA) 对木塑复合材料抗光老化的保护作用，发现紫外光吸收剂增强了木塑复合材料在紫外光老化时颜色稳定性和力学稳定性能。为了更好地对其变化的机理进行研究，Muasher 等^[5]选择了不同的受阻胺光稳定剂 (hindered amine light stabilizer, HALS) 和紫外光吸收剂作为木塑复合材料的光稳定剂，发现木塑复合材料在紫外光的照射下历经了 2 次氧化还原反应，第 1 次是 250 h 内的照射导致木质素的氧化发黄，第 2 次是导致变白，紫外光吸收剂的综合保护效果则更为明显。此外，Stark 等^[6-7]对木粉 (wood flour, WF)/聚乙烯 (polyethylene, PE) 复合材料的老化性能进行了研究，发现紫外照射对材料的弯曲性能有较大的影响，紫外光吸收剂和颜色的加入可以降低材料力学性能的损失。Gnatowski 等^[8-10]通过研究发现：作为抗菌剂的硼酸锌 (ZnB) 同时也能够阻止木塑复合材料中的高分子的光氧化，从而降低木塑的光降解从而减缓木塑的老化。前人的研究主要集中在单一紫外光稳定剂对木塑复合材料光稳定性的影响，而在实际应用的复杂环境中，需要材料既具有光稳定性也具有抗菌性。本研究选取 2 种受阻胺光稳定剂，1 种紫外光吸收剂，研究了光稳定剂和 ZnB 混合后的高密度聚乙烯 (high density polyethylene, HDPE) 基木塑复合材料的耐光老化性能的影响，测试了其色度、表面接触角以及力学性能的变化，对比了 6 种混合光稳定剂的效果。

1 实验材料及方法

1.1 材料

木粉购自美国木纤维公司 (美国威斯康星)，纤维规格：20 目；高密度聚乙烯 (HDPE，密度为 $0.96 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$)，购自 ExxonMobile 化学公司 (美国休斯顿)；马来酸酐，润滑剂 (TPW 306) 和滑石粉，购自 Struktol 公司 (美国俄亥俄)；颜色，吸收剂 (UVA, Tinuvin 326)，稳定剂 (HALS, Tinuvin 783, Chimasorb 944)，硼酸锌 (ZnB)，购自 C 化学公司 (美国明尼苏达)。

1.2 主要试验仪器

双螺杆挤出机，德国 Brabender 公司；Plus35 型注入成型机，德国 Batenfeld 公司；氙灯老化试验箱，SN-900 型，中国无锡伯乐达有限公司；CMT4202 型万能力学试验机，中国深圳新三思公司；色差计 (CR-10)，日本柯尼卡美能运像株式会社；静滴接触角/界面张力测量仪 (JC2000C1)，中国上海中晨数字技术设备有限公司。

1.3 试样制备

松木粉试样在制备前于 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 条件下干燥 12 h，按一定比例称取木粉/HDPE/紫外稳定剂/其他添加剂 (12%)，加入双螺杆挤出机中，以转速为 $90 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ ，温度 $170 \text{ }^\circ\text{C}$ 进行塑化造粒后，基体颗粒在 $85 \text{ }^\circ\text{C}$ 条件下干燥 24 h 后，加入 Plus35 型注入成型机制样，注射温度为 $175 \text{ }^\circ\text{C}$ 。所有试样制备完成后在室温下冷却 72 h。样品配方如表 1。

表 1 试样主要组分

Table 1 Formulation of samples

编号	木粉/%	高密度聚乙烯/%	硼酸锌/%	紫外光稳定剂/%		
				Tin326	Tin783	Chi944
ZB-2	55	29	2			
ZB-HT7-3	55	28	2	1		
ZB-HT7-4	55	27	2	2		
ZB-HC9-3	55	28	2		1	
ZB-HC9-4	55	27	2		2	
ZB-AT3-3	55	28	2			1
ZB-AT3-4	55	27	2			2

1.4 性能测试

①样品制备。各配方准备8个样,尺寸为152 mm × 50 mm × 5 mm,分为2组。第1组用于老化试验前力学性能、颜色、表面接触角和FTIR测试。第2组用于紫外老化试验以及随后的相关测试。②紫外光老化试验。将制备好的试样根据ASTM 2565进行氙灯老化试验(xenon arc-type light exposure),周期为102 min的光照,18 min的光水。保持样品的一面接受到光照和喷水,整个样品被置于一个高湿的状态下,测试时间选择500,1 000和2 000 h。③力学性能测试。将制备好的试样切成3.18 mm × 9.53 mm × 3.00 mm,根据ASTM D790进行3点弯曲性能测试,测试试样4个·配比⁻¹。2个支点的跨距为50 mm,压块加载速度为10 mm·min⁻¹。④材色测定。根据ASTMD2244,利用色差计测定实验前后和实验过程中的试件表面材色,计算材色指数差和总色差值 ΔE^* ,并以国际照明委员会颁布的CIELAB(1976) $L^*a^*b^*$ 表色系统进行颜色表征。以分析不同条件对木塑复合材料颜色的影响,计算方式如下:

$$\Delta E_{ab} = \sqrt{\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2} \quad (1)$$

式(1)中: ΔL , Δa 和 Δb 分别代表试验前和试验后的 L , a 和 b 的差值。 L 代表亮度, L 值变大表明样品变亮, Δa 表明样品的红绿趋向,为正值时表明变红, Δb 为样品的黄蓝趋向,正趋向表明变黄,负值则表明变蓝。⑤接触角测定。使用JC2000C接触角测试仪测定老化前后的接触角,以去离子水为测试介质。

2 结果与讨论

2.1 紫外光老化前后的表面性能分析

当木塑复合材料用于室外时,其表面性能十分重要。这些性能包括颜色、光泽、表面接触角等。

2.1.1 紫外光老化后的材色分析 木塑复合材料作为室外用材,易引起木塑复合材料的老化,主要表现为力学性能和颜色的变化。从图1中我们可以看见,所有的复合材料的色度变化都随着紫外光老化时间的延长而增加。在前500 h内,色度变化最小的为加入硼酸锌的木塑复合材料,加入受阻胺光稳定剂和紫外光吸收剂并没有使前500 h的色度变化减少;在第2阶段500~1 000 h的老化过程中,光稳定剂发挥了作用,加入光稳定剂的复合材料500~1 000 h的颜色变化幅度要小于仅含有硼酸锌的复合材料的颜色变化。1 000 h后受阻胺光稳定剂的作用减弱,参照样和紫外光吸收剂样的颜色变化值要小于受阻胺光稳定剂样的变化值;在照射2 000 h之后,受阻胺光稳定剂的作用进一步减弱,含有紫外光吸收剂的样品表面颜色变化值小于参照样和受阻胺光稳定剂样,这与Stark等^[6]得出的结论一致,紫外光吸收剂的抗光老化效果比受阻胺光稳定剂好。综上所述,硼酸锌前500 h具有减缓木塑褪色的作用,光稳定剂在前500 h并不能够有效降低样品的褪色,但在光照500 h后加入光稳定剂的样品颜色变化幅度降低,在光照下受阻胺光稳定剂阻止样品的褪色的效果不明显,在光照2 000 h以后紫外光吸收剂的抗光老化效果最明显。

2.1.2 紫外光老化后的接触角测定分析 接触角为液/气体与固体接触面的角。接触角被分为5类:① $\theta=0^\circ$ 完全润湿;② $\theta<90^\circ$ 部分润湿;③ $\theta=90^\circ$ 润湿和不润湿的分界;④ $\theta>90^\circ$ 疏水;⑤ $\theta=180^\circ$ 完全疏水。表2为样品在老化前后的接触角数值,表明接触角变化的趋势。从表2可以看出:未进行紫外光老化前,所有样品的接触角都大于 90° ,随着紫外光照射的时间增加,接触角呈现急剧下降,小幅度上升的趋势。这是由于早期,紫外照射于样品表面,打破了表面的高密度聚乙烯基体的高分子链,使木塑样品表面脆化,表明前500 h内样品的表面破坏最严重,当木塑的基体塑料表面遭到破坏后,木粉会暴露于外部,与水汽接触后,纤维膨胀,木塑表面的隙缝变大,木塑复合材料更易于遭到紫外光的破坏。但是在光照时间长达1 000 h甚至2 000 h后,样品

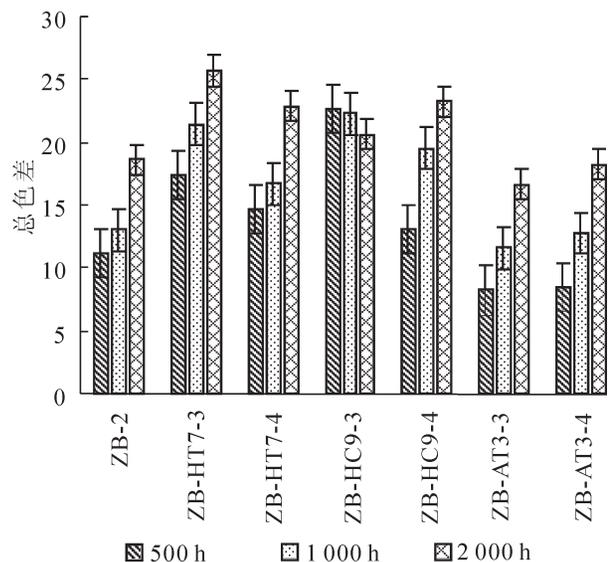


图1 试样老化前后表面材色变化

Figure 1 Color change of samples

的表面接触角反而上升。这是由于高密度聚乙烯的光降解造成了分子链断裂和分子链交联，分子链断裂，短链更易移动重新组合成一个新的晶体^[4]。对比各个配方的样品的接触角值发现，未老化之前，紫外光吸收剂样和参照样的接触角值要大于受阻胺光稳定剂样品，尽管紫外光照射后样品的接触角下降，但是每个时间段参照样和紫外光吸收剂样品的值仍然大于受阻胺光稳定剂样品。受阻胺光稳定剂的加入降低了木塑的最初表面接触角，且未能降低紫外光对木塑表面的破坏；紫外光吸收剂的加入可以提高样品的初表面接触角值，同时降低

紫外对木塑的表面破坏。综上所述，紫外光木塑表面破坏最大的时间段为前 500 h；加入受阻胺光稳定剂未能有效地提高参照样抗紫外光破坏的能力，反而降低了原样品的接触角值；紫外光吸收剂相较于受阻胺光稳定剂能够更加有效地防止紫外光对样品表面的破坏。

2.2 紫外光老化后的力学性能分析

老化前后的力学性能损耗是研究木塑老化的关注点之一。力学性能的变化往往与高分子链的断裂相关的。这是由于光降解引起的。

从表 3~4 中可以看出：参照样和加入光稳定剂的样品在经过 2 000 h 的紫外光照射后力学性能都有下降。这是由于长时间照射后，高分子的长链断裂成短链，基体遭到破坏形成裂隙，在接触到水分后，裂隙中的纤维膨胀，裂隙增加扩大。Stark 等^[6]的研究表明：隙缝降低了弯曲模量，也降低了力量从纤维到基体的效率从而降低了复合材料的力学性能；但是在某些阶段，参照样和光稳定剂样品的力学性能有小幅的提高，这是由于由于热塑基体中的自由基短链的交联或晶体增加的表现^[5]，但这是一个短期现象且此种交联表明了基体老化，强度上升是一个短期，随着时间的延长，分子链断裂数量要大于分子链交联的数量，最终木塑的力学性能下降。从表 3~4 中的数值可知：加入光稳定剂后的木塑复合材料的力学性能有所提高，光稳定剂可以有效阻止紫外光对木塑复合材料的破坏；木塑复合材料的力学性能会随着光稳定剂的加入量的提高而提高；相较于受阻胺光稳定剂量，紫外光吸收剂的加入可以更加有效地提高木塑复合材料的力学性能，同时有效阻止紫外光的破坏。

表 3 老化前后的抗弯强度变化

编号	抗弯强度/MPa			
	0	500	1 000	2 000 h
ZB-2	31.07	29.42	30.57	25.75
ZB-HT7-3	27.55	25.99	26.80	24.04
ZB-HT7-4	29.32	29.10	29.86	28.28
ZB-HC9-3	29.80	27.34	33.95	32.95
ZB-HC9-4	34.92	37.16	33.73	32.55
ZB-AT3-3	31.13	32.36	27.49	32.27
ZB-AT3-4	32.04	32.48	26.11	31.24

表 4 老化前后的抗弯弹性模量变化

编号	抗弯弹性模量/MPa			
	0	500	1 000	2 000 h
ZB-2	4 264	4 269	4 183	3 381
ZB-HT7-3	4 387	3 996	3 911	3 397
ZB-HT7-4	4 572	4 460	4 226	3 837
ZB-HC9-3	4 378	4 170	3 992	4 027
ZB-HC9-4	5 215	4 693	5 503	4 275
ZB-AT3-3	4 352	4 603	4 955	4 098
ZB-AT3-4	4 749	4 725	4 802	4 363

3 结论

加入光稳定剂的木塑复合材料在前 500 h 并不能够有效地降低样品的褪色，但在光照 500 h 后加入光稳定剂的样品颜色变化幅度降低，在光照下受阻胺光稳定剂量阻止样品的褪色的效果不明显，在光照 2 000 h 以后紫外光吸收剂的防褪色的效果最明显。

紫外光木塑表面破坏最大的时间段为前 500 h；加入受阻胺光稳定剂未能有效提高参照样抗紫外光破坏的能力，反而降低了原样品的接触角；紫外光吸收剂相较于受阻胺光稳定剂能够更加有效地防止紫

外光对样品表面的破坏。

光稳定剂可以有效阻止紫外光对木塑复合材料的破坏；木塑复合材料的力学性能会随着光稳定剂的加入量的提高而提高；相较于受阻胺光稳定剂，紫外光吸收剂的加入可以更加有效地提高木塑复合材料的力学性能，同时有效地阻止紫外光的破坏。

4 参考文献

- [1] 克列阿索夫. 木塑复合材料[M]. 王伟宏, 宋永明, 高华, 译. 北京: 科学出版社, 2010.
- [2] 徐朝阳, 朱方政, 李大纲, 等. 光和水热对 HDPE/稻壳复合材料颜色的影响[J]. 中国人造板, 2010(4): 12 - 15.
XU Zhaoyang, ZHU Fangzheng, LI Dagang, *et al.* Photo-and thermal-induced discolor on HDPE/ rice hull powder composites [J]. *China Wood-Based Panels*, 2010(4): 12 - 15.
- [3] 潘祖仁. 高分子化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- [4] SMITH P M, WOLCOTT M P. Opportunities for wood/natural fiber plastic composites in residential and industrial applications [J]. *For Prod J*, 2006, **56**(3): 4 - 11.
- [5] STARK N M, MATUANA L M. Ultraviolet weathering of photostabilized wood-flour-filled high-density polyethylene composites [J]. *J Appl Polym Sci*, 2003, **90**(10): 2609 - 2617.
- [6] LUNDIN T. *Effect of Accelerated Weathering on the Physical and Mechanical Properties of Natural-fiber Thermoplastic Composites* [D]. Madison: University of Wisconsin-Madison, 2001.
- [7] GUGUMUS F. Possibilities and limits of synergism with light stabilizers in polyolefins 2, UV absorbers in polyolefins [J]. *Polym Degrad Stab*, 2002, **75**(2): 309 - 320.
- [8] MUASHER M, SAIN M. The efficacy of photostabilizers on the color change of wood filled plastic composites [J]. *Polym Degrad Stab*, 2006, **91**(5): 1156 - 1165.
- [9] STARK N M, MATUANA L M. Surface chemistry and mechanical property changes of wood-flour/high-density-polyethylene composites after accelerated weathering [J]. *J Appl Polym Sci*, 2004, **94**(6): 2263 - 2273.
- [10] STARK N M, MATUANA L M. Influence of photostabilizers on wood flour-HDPE composites exposed to xenon-arc radiation with and without water spray [J]. *Polym Degrad Stab*, 2006, **91**(12): 3048 - 3056.