

SBS改性再生型木塑复合材料及其耐水性能

崔益华¹ Noruziaan Bahman² Lee Stephen³ Chang Moe² 陶杰¹

(1 南京航空航天大学材料科学与技术学院, 南京 210016)

(2 香港科技大学土木工程系, 香港)

(3 香港科技大学先进工程材料实验所, 香港)

文 摘 为了充分利用城市固体废弃物中的各项资源, 本项工作将固体废弃物中的高密度聚乙烯(HDPE)回收后与废弃的木纤维、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯(SBS)进行复合, 成功地制备出 SBS再生型木塑复合材料, 并进行了力学性能测试和水煮试验。结果表明, SBS的加入使木塑复合材料的冲击韧性得到显著改善, 同时, 复合材料的弯曲强度和弯曲模量没有明显的影响, 表明 SBS可以作为木塑复合材料的增韧剂。SBS/木塑复合材料经过 8周、60 的水煮后, 复合材料的吸水率和厚度膨胀率均有所增加, 弯曲模量和冲击韧性分别平均下降 14.4%、10.8%。水煮试验初期复合材料的弯曲强度逐渐降低, 然后又逐渐增大, 第 8周后弯曲强度增加的幅度约 10%。木塑复合材料的冲击破坏模式以界面脱粘为主, 而加入 SBS后, 复合材料的破坏以纤维断裂和基体断裂为主。

关键词 木塑复合材料, 再生, 橡胶, 高密度聚乙烯

Rubber/Recycled Plastic Wood Composites and Their Water Resistance Property

Cui Yihua¹ Noruziaan Bahman² Lee Stephen³ Chang Moe² Tao Jie¹

(1 College of Material Science and Technology, Nanjing University of Aeronautics & Astronautics, Nanjing 210016)

(2 Department of Civil Engineering, Hong Kong University of Science and Technology, Hong Kong)

(3 Advanced Engineering Material Facility, Hong Kong University of Science and Technology, Hong Kong)

Abstract To fully utilize the resource in the municipal solid waste (MSW), SBS/ recycled wood plastic composites (RWPC) are successfully prepared through compounding of recycled high density polyethylene (HDPE) from MSW, waste wood fiber and SBS. The mechanical properties and water-cooking experiments of RWPC are made. The results show that the addition of SBS may greatly improve the impact strength of SBS/RWPC, while there is not any effect on the flexural strength and flexural modulus, implying that SBS may act as the toughening agent of RWPC. After 8 weeks of 60 °C water cooking experiments, the moisture content and thickness swelling of SBS/RWPC would increase a little, the average dropping rate of flexural modulus and impact strength is about 14.4% and 10.8% respectively. At the earlier period of hot water experiment, the flexural strength would gradually drop a little, then increase to a certain degree. The value after 8 weeks is about 10%. Interfacial debonding is the main impact fracture mode of RWPC while the fiber and matrix broken will be the main impact failure mode when incorporation of SBS inside RWPC.

Key words Wood plastic composite, Recycled, Rubber, High density polyethylene

收稿日期: 2005 - 11 - 07

作者简介: 崔益华, 1970年出生, 副教授, 主要从事树脂基复合材料和混杂复合材料的研究

1 引言

木塑复合材料是以天然木纤维与热塑性塑料进行复合而制得的一种新型天然复合材料。特点是:

(1)具有木材的外观,但无木材节疤、斜纹;(2)不怕虫蛀、耐腐蚀,尺寸稳定性好,使用寿命长;(3)不仅具有热塑性塑料的可加工性,同时还兼备木材的一次加工特性如切割、粘接,还可用钉子或螺栓连接固定;(4)可反复回收利用,环境友好,维护费用也很低。木塑复合材料一经开发立即引起研究人员的普遍重视,并取得了突破性进展^[1~4],目前天然纤维复合材料每年在建筑和汽车领域的应用增长率分别为60%和50%左右,其中75%左右为木塑复合材料^[5]。正以每年超过15%的速度发展,市场前景十分广阔。

现有木塑复合材料所用的木纤维全部来自天然纤维,所用的热塑性塑料也是新鲜的原始粒料,致使木塑复合材料的成本很高,使其大规模应用受到限制。为了节约资源,提高木材和塑料的利用率,研究采用回收的热塑性塑料和木材作为原料制备再生型木塑复合材料十分必要。国内外在此方面已经开展了大量的研究工作,并取得了一定进展^[6~9]。

现在的研究表明,木纤维的加入往往会对木塑复合材料的冲击韧性和断裂延伸率产生较大的影响。大量木纤维的填充会引起与基体之间的界面结合力下降。对于木纤维/PVC复合材料,当木纤维含量大于50%时,与纯PVC相比,木塑复合材料缺口冲击韧性一般要下降60%以上。研究人员尝试了改善木塑复合材料冲击性能的措施,接枝共聚物被认为是一种良好的相容剂和冲击改良剂。如马来酸酐接枝聚丙烯(MAPP)对于木纤维增强聚丙烯复合材料十分有效^[10~11]。丙烯酸酯-丁二烯-苯乙烯(MBS)以及全丙烯酸型的PVC抗冲改性剂可以提高木纤维/PVC复合材料的冲击韧性^[12~13]。这些措施尽管对于改善木塑复合材料冲击性能有一定的作用,然而其效果十分有限。探索新的途径来提高木塑复合材料的冲击韧性十分必要。

本项工作首先从固体废弃物中分离出高密度聚乙烯(HDPE),经过清洗、干燥后进行二次造粒。将废旧的木纤维经过干燥、粉碎、过筛后与再生的塑料

粒子、相容剂和苯乙烯-丁二烯-苯乙烯(SBS)进行熔融共混,制备出SBS再生型木塑复合材料。测试并分析了SBS的用量对复合材料弯曲性能和冲击韧性的影响,对所制备的复合材料进行了水煮试验,通过电子扫描电镜观察了冲击破坏后试样的断口形貌,研究了此类复合材料的界面性能与断裂机制。

2 实验

2.1 原材料的准备

首先将生活垃圾中的塑料制品进行分类后,取其中的高密度聚乙烯制品例如洗洁精、洗发液、果汁、牛奶等的包装容器(标注有“HDPE”字样),用清水充分洗涤后在室温下干燥3~4d。用剪刀将其加工成宽2cm的长条状片材。采用COLL N TEACH-LNE E 20T单螺杆挤出机进行挤出造粒。模头温度为177℃,螺杆加热区温度依次为185、192、187℃,螺杆转速55 r/min,挤出压力110 MPa。

将锯木厂的废弃木屑分别用16和100目的不锈钢筛进行分类,得到平均直径0.15 mm、长度为150~1200 μm的木纤维,其长径比(L/d)为1.1~8.1。上述再生塑料粒子和木纤维置于105℃的烘箱中干燥24 h,使其水分含量不高于1%。

相容剂选用马来酸酐改性聚丙烯(EASTIMAN公司,牌号为EPOLENE G-3003),苯乙烯-丁二烯-苯乙烯(SBS,牌号为岳阳石化公司巴陵791)。

2.2 混杂型木塑复合材料的制备

将上述干燥后的再生塑料粒子与木纤维(质量分数为35%)、相容剂(质量分数为3.5%)和适量的SBS(质量分数分别为5%、10%、15%)在AEMF-101高速搅拌机中进行机械混合3 min,搅拌速度1800 r/min,从而得到不同SBS含量的混合物。将每种混合物置于COLL N TEACH-LNE ZK 25T双螺杆挤出机中进行挤出造粒,模头温度为177℃,螺杆加热区温度依次为185、192、187℃,螺杆转速50 r/min,挤出压力130 MPa,得到含SBS的再生型木塑复合材料粒料,然后置于105℃的烘箱中干燥24 h。

称取800 g上述复合材料粒料,放入模腔尺寸为25.0 cm ×16.0 cm ×0.5 cm的铝合金模具中,采

用热压成型机压制复合材料板材。压制时首先将模具加热至 180 ℃,保温 5 min,慢慢闭合模具,以便混合物在高温下产生的气体溢出;然后在 5 min 内将压力缓慢升高至 20 t,保持 10 min;通水冷却至室温后将压制的板材从模具内取出。切去边缘部分,每一种配方压制 5 块板材。所有试样在 23 ℃、相对湿度 65% 的条件下自然时效 72 h,以消除加工过程中产生的残余应力。

2.3 性能测试

2.3.1 含水率和厚度膨胀率

首先从每种配方的各 5 块板材上分别切取尺寸为 80 mm × 25 mm × 3 mm 的试样各 5 根,分为 5 组: 1、2、3、4、5 组,每组试样取自不同的板材,分别测量试样的原始厚度 t_0 。将第 1 组试样称重 (m_0) 后,置于 105 ℃ 的烘箱中干燥 24 h,称量其质量为 m_1 。计算其吸水率 MC ,见式 (1)。

$$MC = \frac{m_0 - m_1}{m_1} \times 100\% \quad (1)$$

然后将其他组别的试样置于 60 ℃ 的热水中,分别于第 2、4、6、8 周后取出,称重并测量试样的厚度分别为 m_0 、 t_1 ,按式 (2) 计算试样的厚度膨胀率 TS 。其中第 1 组试样的厚度膨胀率 TS 为 0。

$$TS = \frac{t_0 - t_1}{t_0} \times 100\% \quad (2)$$

最后再将后四组试样置于 105 ℃ 的烘箱中干燥 24 h,称量其质量为 m_1 。按式 (1) 计算其吸水率 MC 。

2.3.2 弯曲性能和冲击韧性的变化

将压制后的板材分别按 ASTM D790 和 ASTM D256 加工试样,用于弯曲性能和冲击韧性的测试。三点弯曲试验在 MTS 858 Mini Bionix System 上进行,试样尺寸为 80 mm × 25 mm × 3 mm,每组 5 根(分别取自不同的板材),加载速度为 1.3 mm/min,跨距为 50 mm;冲击试样尺寸为 127 mm × 12.7 mm × 3 mm,每组 10 根(每块板材切取两根),采用 Razor Notching Machine 在试样中心位置加工缺口,深度为 2.54 mm,在 Ceast Code 6545/000 Pendulum 冲击试验机上进行冲击试验,跨距为 95.3 mm。取以上每组数据的平均值用于该种复合材料的分析。

将其余板材同样置于 60 ℃ 的热水中,分别于第

2、4、6、8 周后取出,置于 105 ℃ 的烘箱中干燥 24 h 后,再次重复上述弯曲和冲击试验,获取试样经不同时间水煮后的力学性能变化。

2.4 断口形貌的观察与断裂机制分析

采用 JEOL - 6300 扫描电镜观察了冲击断裂后的试样断口形貌。试验前在试样表面喷涂一层厚度约 100 nm 的金层,探针电流为 1.85 A,工作电压为 20 kV。通过试样的断裂特性,分析此类复合材料的断裂机制。

3 结果与分析

3.1 冲击韧性与弯曲性能

热塑性弹性体对于脆性的高分子具有良好的增韧效果,比如加入橡胶可以改善环氧树脂的脆性,提高其冲击韧性。对于木塑复合材料,由于木纤维的加入,使热塑性塑料基体的韧性大大下降。

图 1 是木塑复合材料的冲击韧性与 SBS 含量的关系。可以看出,SBS 的加入可以显著提高木塑复合材料的冲击韧性。当 SBS 质量分数为 15% 时,木塑复合材料的冲击韧性由原来的 0.33 J/cm 提高到 0.47 J/cm,提高了 42%。SBS 是一种常见的热塑性弹性体,在冲击载荷作用下,能够吸收大量的冲击能量,同时由于其与基体的相容性十分理想,可以均匀分布在基体材料中,不会给基体材料带来缺陷。

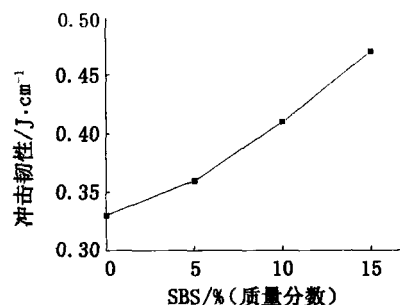


图 1 木塑复合材料的冲击韧性与 SBS 含量的关系

Fig 1 Relationship between impact toughness of RWPC and SBS content

与环氧树脂的增韧效果类似,SBS 的加入在改善木塑复合材料冲击性能的同时对其弯曲性能也会产生一定的影响。图 2 是木塑复合材料的弯曲强度与 SBS 含量的变化关系,当 SBS 质量分数为 10% 时,木塑复合材料的弯曲强度为初始强度的 90%,下降了 10%,同样条件下的弯曲模量由 2.53 GPa

变为 2.17 GPa,下降了 14% (图 3)。可见, SBS 质量的加入对于木塑复合材料的弯曲性能的影响并不大,特别是当 SBS 加入量为 10% 时,弯曲强度和弯曲模量分别为初始值的 91%、93%,与该条件下冲击韧性的提高幅度 (24%) 相比,影响较小,因此在一定范围内 (小于 15%) 可以采用 SBS 来改善木塑复合材料的冲击韧性。

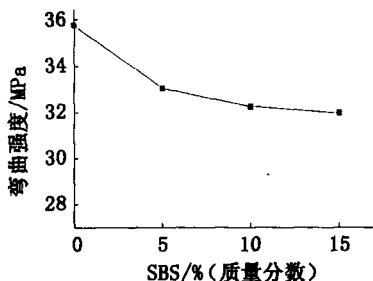


图 2 木塑复合材料的弯曲强度与 SBS 含量的关系

Fig 2 Relationship between flexural strength of RWPC and SBS content

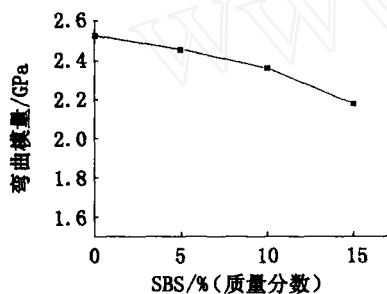


图 3 木塑复合材料的弯曲模量与 SBS 含量的关系

Fig 3 Relationship between flexural modulus of RWPC and SBS content

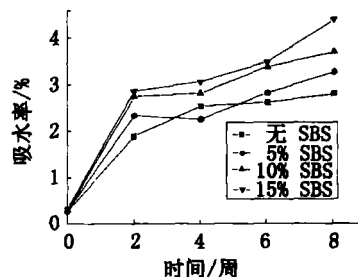
3.2 耐水性能

图 4 是木塑复合材料的吸水率与水煮时间的关系。可以看出,随着水煮时间的延长,木塑复合材料的吸水率增大,这主要是由于木纤维含有亲水性的极性基团,同时又呈现多孔结构,含有大量的毛细管,在表面张力的作用下很容易吸收水分。

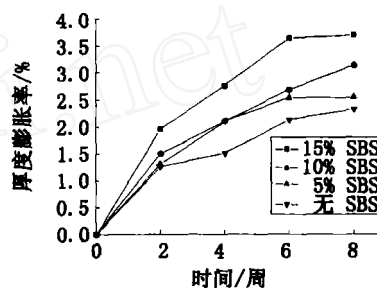
由图 4 还可以看出,对于 SBS 木塑复合材料体系,随着 SBS 含量的增加,其吸水率逐渐增大。这是由 SBS 分子的特性所决定的。SBS 系热塑性弹性体,分子本身具有一定的极性,并以非晶态的形式存在于复合材料体系中,水分子可以在 SBS 分子间存在,因此在相同木纤维含量的条件下, SBS 含量越

多,吸水率也越高。

另一方面,由于木塑复合材料吸收了水分,会导致其体积的膨胀,试样的厚度也会相应变大。水煮时间的延长,试样的厚度膨胀率 TS 也越大。同时, SBS 的添加量越多,复合材料的 TS 也越大。



(a) 吸水率



(b) 厚度

图 4 木塑复合材料的吸水率和厚度膨胀率与水煮时间的关系

Fig 4 Relationship between moisture content, thickness swelling of RWPC and cooking time

图 5 是木塑复合材料的弯曲强度、弯曲模量以及冲击韧性与水煮时间的关系。随着水煮时间的延长,木塑复合材料的弯曲强度首先发生一定程度的降低,其第 4 周的平均降低幅度为 6% 左右。然而,与初始值相比,从第 4 周起,木塑复合材料的弯曲强度开始逐渐增大,第 8 周的弯曲强度增长率分别为 11.8% (无 SBS)、16.6% (5% SBS)、12.6% (10% SBS)、4.6% (15% SBS)。因此,水煮对于木塑复合材料的弯曲强度影响不大 [图 5(a)]。

由图 5(b) 可知,经过 8 周的水煮后,木塑复合材料的弯曲模量分别为初始值的 85.2% (无 SBS)、88.1% (5% SBS)、83.5% (10% SBS)、85.5% (15% SBS),平均下降 14.4%,并且 SBS 的含量变化对于木塑复合材料弯曲模量下降的幅度没有显著影响,

也就是说 SBS 的加入并没有导致木塑复合材料弯曲模量的显著降低。

从图 5(c)可知,经过 8 周的水煮后,木塑复合材料的冲击韧性分别为初始值的 92.6% (无 SBS)、90.4% (5% SBS)、88.6% (10% SBS)、85.2% (15% SBS),平均下降 10.8%。与未添加 SBS 的木塑复合

材料相比,含 SBS 的木塑复合材料仍然保持较高的冲击韧性。

综合以上结果可以看出,对于含 SBS 的木塑复合材料,水煮对于复合材料力学性能的影响不大,也就是说 SBS 木塑复合材料的耐水性能与木塑复合材料相似。

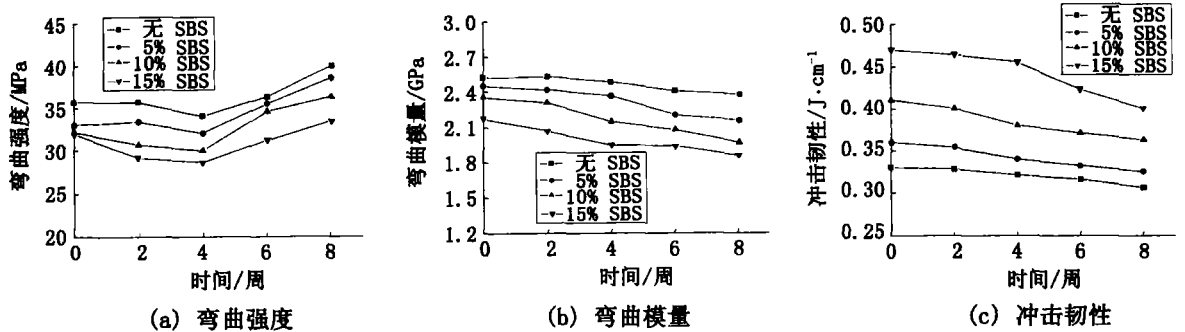


图 5 木塑复合材料的弯曲强度、弯曲模量和冲击韧性与水煮时间的关系

Fig 5 Relationship between flexural strength, flexural modulus, impact toughness of RWPC and cooking time

木塑复合材料经过水煮试验后改变了其微观结构,从而导致力学性能发生了变化。木纤维吸收水分,使其体积膨胀,同时水分子破坏了木纤维与基体 (HDPE、SBS) 之间的界面结合,使界面剪切强度下降,木纤维原有的增强作用减弱,导致弯曲强度、弯曲模量以及冲击韧性下降。

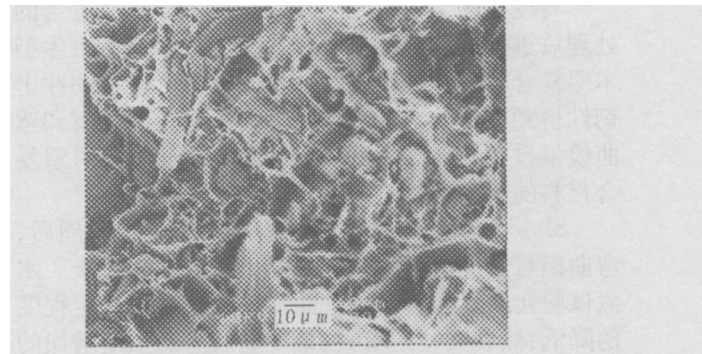
弯曲强度在水煮后期有所增大的原因可能是因为木塑复合材料在加工过程中会产生一定的残余应力,在 60 时,这种残余应力会逐渐得到释放,使复合材料的内部结构趋于稳定,从这个角度分析,复合材料的弯曲性能和冲击韧性会随着水煮的进行反而会有所提高。对于弯曲模量和冲击韧性而言,可能这种作用相对于水煮引起界面结合力的下降要微弱,在宏观性能上未能表现出来。

3.3 断口形貌分析

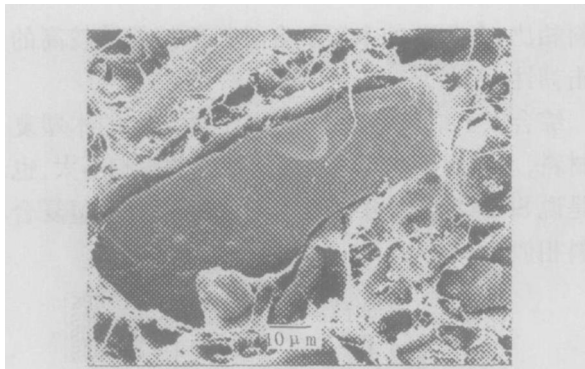
木纤维与 HDPE 是物理性质完全不同的两种组分,相容剂的加入在一定程度上改善了界面的结合状况,但是由于木纤维系多孔状,其表面存在大量的孔隙。HDPE 在试验的温度条件下由于黏度高,流动性较差,很难进入这些孔隙。虽然升高加工温度可以改善 HDPE 的流动性,然而加工温度过高 (超过 200) 会引起木纤维的分解、炭化^[14],使木纤维的力学性能下降。图 6(a)、(b) 是木塑复合材料的冲击断口形貌,可以观察到大量的纤维裸露和基体

的撕裂棱;同时,木纤维与基体树脂之间的界面清晰可见,表明冲击破坏时裂纹主要沿纤维与基体之间的界面扩展。由于木塑复合材料与纯 HDPE 相比,基体的连续性显著下降,界面是其中的最薄弱环节,是裂纹产生的主要源泉和扩展的主要途径,因此木塑复合材料的冲击韧性往往很低。

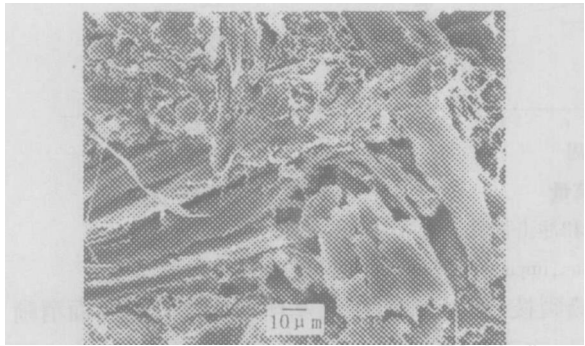
在木塑复合材料添加 SBS 以后,冲击断口形貌发生了显著变化。由图 6(c) 可以看出, SBS 与 HDPE 基体的相容性良好,没有观察到明显的相偏析现象。图 6(d) 表明基体与纤维的结合十分理想,木纤维与基体的界面结合明显得到改善,因为纤维的裸露现象很少。在此类复合材料冲击破坏过程中,纤维与基体均发生了断裂现象,这就是复合材料冲击韧性得以提高的内在原因。



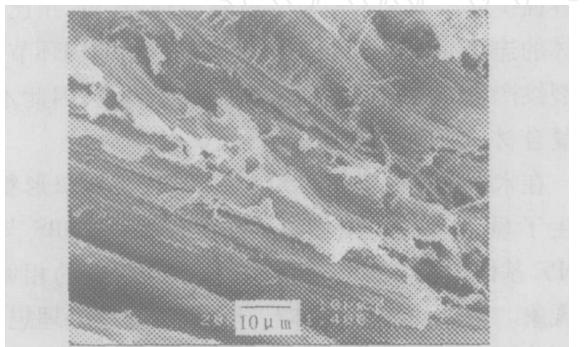
(a) 基体断裂



(b) 木纤维裸露



(c) SBS与基体间的界面



(d) 木纤维与基体间的界面

图 6 不同木塑复合材料的冲击断口形貌

Fig 6 Impact fracture surface of RWPC

4 结论

将废弃的 HDPE、木纤维以及 SBS 经过适当的处理后进行挤出造粒、模压成型,成功地制得再生型木塑复合材料。SBS 的加入使木塑复合材料的冲击韧性得到显著改善,同时,复合材料的弯曲强度和弯曲模量没有明显的下降,表明 SBS 可以作为木塑复合材料的增韧剂。

SBS/木塑复合材料经过 60 的水煮第 8 周后,弯曲模量和冲击韧性分别下降 14.4%、10.8%。水煮试验初期复合材料的弯曲强度首先发生一定程度的降低,然后又逐渐增大,第 8 周后弯曲强度增加的幅度约 10%。

木塑复合材料的冲击破坏模式以界面脱粘为主,而加入 SBS 后,复合材料的破坏以纤维和基体断裂为主,冲击性能得到显著提高。

参考文献

- 1 Balasuriya P W, Ye L A, Mai Y W. Mechanical properties of wood flake-polyethylene composites, Part I effects of processing methods and matrix melt flow behavior Composites Part A-Applied Science and Manufacturing, 2001; 32 (5): 619 ~ 629
- 2 Balatinez J J, Woodhams R T. Wood-plastic composites Journal of Forestry, 1993; 91 (11): 23 ~ 26
- 3 Susan E S, Indrek W. Wood fiber/polyolefin composites Composites Part A, 2004; (35): 321 ~ 326
- 4 Douglas R C. Structural properties of recycled plastic/sawdust lumber decking planks Resources, Conservation and Recycling, 2001; (31): 241 ~ 251
- 5 Clemons C. Wood-plastic composites in the United States-the interfacing of two industries Forest product Journal, 2002; 52 (6): 10 ~ 18
- 6 Itoh M, Inoue K, Hirayama N et al. Fiber reinforced plastics using a new heat-resistant silicon based polymer. Journal of Materials Science, 2002; (37): 3 795 ~ 3 801
- 7 Hetal L B. Properties of transfermolded wood-fiber/polystyrene composite Wood and Fiber science, 1994; 26 (3): 382 ~ 389
- 8 Nom K. Trends in wood research and utilization Forest Product Journal, 1999; 49 (7/8): 12 ~ 17
- 9 Youngquist J A, Drzyssik A M. Mechanical and physical properties of air-formed wood fiber/polymer composites Forest Products Journal, 1992; 42 (6): 42 ~ 48
- 10 Sanadi, A R, Young R A et al. Recycled newspaper fibers as reinforcing fillers in the moplastics: Part I - Analysis of tensile and impact properties in polypropylene Journal of Reinforced Plastics and Composites, 1994; (13): 13 ~ 15
- 11 Simonsen J, Jacobsen R, Rowell R. Wood-fiber reinforcement of styrene-maleic anhydride copolymers Journal of Applied Polymer Science, 1998; (68): 1 567 ~ 1 573
- 12 Mengebglu F, Matuana L M, King J A. Effects of impact modifiers on the properties of rigid PVC/wood-fiber composites Journal of Vinyl and Additive Technology, 2000; 6 (3): 153 ~ 157
- 13 Matuana L M, Mengebglu F. Manufacture of rigid PVC/wood-flour composite foams using moisture contained in wood as a foaming agent Journal of Vinyl Additive Technology, 2002; 8 (4): 264 ~ 270
- 14 Jochen G, Andrzej K B. Thermal degradation of flax and jute fibers Journal of Applied Polymer Science, 2001; (82): 1 417 ~ 1 422

(编辑 任涛)