

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2014.03.003

# 竹纤维增强聚氯乙烯发泡复合材料的制备与性能

陈 华<sup>1</sup>, 赖沛铭<sup>1</sup>, 江太君<sup>1</sup>, 孟 聪<sup>1</sup>, 陈 磊<sup>1</sup>, 曾广胜<sup>2</sup>

(1. 东莞市铭丰包装品制造有限公司, 广东 东莞 523059; 2. 湖南工业大学 包装与材料工程学院, 湖南 株洲 412007)

**摘 要:** 以竹纤维和聚氯乙烯为原料, 加入冲击改性剂、偶联剂、发泡剂等生产助剂, 通过熔融混炼挤出, 最后注塑成型为复合材料试样。研究了竹粉含量、冲击改性剂含量、偶联剂和发泡剂种类对该复合材料力学性能的影响, 并利用扫描电镜分析了发泡复合材料的微观结构。结果表明: 竹粉在一定添加量范围内对聚氯乙烯塑料基体的力学性能具有一定的增强效果, 当竹粉添加质量分数超过20%后, 复合材料的力学性能开始降低; 抗冲击改性剂CPE的加入, 可以在聚氯乙烯/竹粉复合材料体系中形成橡胶态过渡结构, 组成不均匀相, 进而提高复合材料的韧性; 选用的几种偶联剂中, 硅烷偶联剂对复合材料力学性能的作用效果最好, 马来酸酐接枝聚丙烯次之, 随后是改性EVA、铝酸酯偶联剂和钛酸酯偶联剂; 组合发泡剂对聚氯乙烯/竹粉复合材料的发泡效果优于单一发泡剂, 当AC+尿素的添加质量分数为1.0%, 且两者的质量比为1:1时, 其作用效果最优, 泡孔数量多且均匀。

**关键词:** 聚氯乙烯; 竹粉; 力学性能; 发泡; 微观结构

中图分类号: TB332

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2014)03-0014-06

## Preparation and Properties of Bamboo Fiber Reinforced PVC Composites

Chen Hua<sup>1</sup>, Lai Peiming<sup>1</sup>, Jiang Taijun<sup>1</sup>, Meng Cong<sup>1</sup>, Chen Lei<sup>1</sup>, Zeng Guangsheng<sup>2</sup>

(1. Dongguan Mingfeng Packaging Manufacture Co., Ltd, Dongguan Guangdong 523059, China;

2. School of Packaging Materials and Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China)

**Abstract:** Injection sample of bamboo powder reinforced PVC composites was prepared with bamboo fiber, PVC powder, impact modifier, coupling agent, foaming agent and so on after melt mixing in twin screw extruder. The effects of bamboo fiber content, impact modifier loading, types of coupling agent and foaming agent on the mechanical properties as well as microstructure via SEM were investigated. The result showed that: Bamboo fiber reinforced the mechanical performance within certain filling ranges, and it turned to fall after the filling content exceeded 20%. The addition of CPE impact modifier introduced rubber state polymer structure, thus improved the toughness a lot. Silane coupling agent performed better than MAH-g-PP, EVA, aluminate coupling agent, titanate coupling agent in sequence in improving the effect of the composites. Composites foaming agent was superior to monocomponent one. The best foaming effect was obtained when AC: Urea mass ratio was 1:1 with content at 1.0%.

**Key words:** polyvinyl chloride; bamboo powder; mechanical properties; foaming; microstructure

收稿日期: 2014-04-15

作者简介: 陈 华 (1968-), 男, 安徽安庆人, 东莞市铭丰包装品制造有限公司工程师, 硕士, 主要从事包装材料方面的研究, E-mail: hermit\_chen@163.com

通信作者: 曾广胜 (1975-), 男, 湖南洞口人, 湖南工业大学副教授, 博士, 主要从事包装工程及高聚物加工工程方面的研究, E-mail: guangsheng\_zeng@126.com

## 0 引言

木塑复合材料 (wood plastic composite, WPC) 是以植物纤维为主要原料, 辅以适当塑料、加工助剂, 经高温高压混炼挤压制成的各种具有优异性能、价格低廉的一类制品材料的总称, 其应用范围涉及建筑装饰、汽车内饰、包装运输等领域<sup>[1]</sup>。木塑复合材料的应用, 大大缓解了当前木材紧缺与环境污染严重的世界性难题<sup>[2-3]</sup>。木塑复合材料的成型过程是一个高温高压的过程, 从而导致其密度较大 (约2倍于木材)<sup>[4]</sup>。为了降低其密度, 常通过发泡技术使制品内部形成结构均匀的泡孔。发泡木塑复合材料中泡孔的存在, 不仅会使其密度大大降低, 使单位体积制品的成本大大减少, 同时也会使材料在受力发生变形过程中产生的裂纹尖端得到钝化, 提高制品的综合物理机械性能<sup>[5]</sup>。

木粉植物纤维作为填料加入塑料中后, 会使得高分子塑料单一连续相微观结构转变为固液两相共存的结构, 然而木粉中含有的极性羟基与塑料中的非极性分子链间的相容性极差, 使得材料的综合物理性能下降<sup>[6]</sup>。同时, 木粉作为刚性材料填充到聚合物中, 会降低材料的韧性。

本研究拟以竹粉为主要填充物, 选择聚氯乙烯作为连接基体, 并且加入其它的改性助剂, 通过高温高压熔融混炼与挤出方法, 制备聚氯乙烯/竹粉发泡复合材料。同时探讨竹粉和冲击改性剂的添加量、偶联剂和发泡剂的种类对发泡复合材料力学性能的影响, 并且对所得发泡复合材料的微观结构进行分析。

## 1 试验部分

### 1.1 主要原材料

牌号为SG-5的聚氯乙烯 (polyvinyl chloride, PVC): 湖南株化有限公司; 竹粉: 100目, 株洲县竹粉厂; 135A氯化聚乙烯 (chlorinated polyethylene, CPE): 上海凯波化工有限公司; 氨基硅烷偶联剂KH-550: 南京兴辉工贸有限公司; 铝酸酯偶联剂AL-106: 广州谱凡化工有限公司; 钛酸酯偶联剂201: 东莞市常平昱信塑化经营部; 马来酸酐接枝聚丙烯SWJ-1B2: 东莞市塑大塑胶原料有限公司; 改性乙烯-醋酸乙烯 (ethylene-vinyl acetate, EVA): 江苏利思得化工有限公司; 偶氮二甲酰胺 (azodicarbonamide, AC): 工业级, 衡水市金都橡胶化工有限公司; 碳酸氢钠NaHCO<sub>3</sub>: 工业级, 佛山市广正化工有限公司; 尿素: 株洲市石峰区化工经销部。

### 1.2 仪器及设备

CMT-6000型电子万能拉力机: 深圳三思计量有限公司生产; XJJ-50J型电子摆锤冲击试验机: 承德大华试验有限公司生产; CTE-35型双螺杆挤出机: 科倍隆科亚 (南京) 机械有限公司生产; HTF90W1型注塑机: 宁波海天股份有限公司生产; JSM-6360LV型扫描电镜: 日本电子株式会社 (JEOL) 公司生产。

### 1.3 试样的制备

#### 1.3.1 竹粉的预处理

将100目竹粉在80℃温度条件下鼓风干燥4h, 以备后用。竹粉中含有大量的水分, 生产过程中如果不进行烘干处理, 会导致发泡复合材料的泡孔结构遭到破坏, 使得泡孔的尺寸不均匀, 制品的表面质量变差等<sup>[7]</sup>。

#### 1.3.2 测试样条的制备

首先, 将称量好的聚氯乙烯粉状树脂与助剂1在高混机中混合20min, 将烘干后的竹粉与助剂2在高混机中混合15min; 然后, 将混合好的聚氯乙烯混合物倒入高混机中与竹粉混合物共同混合20min, 取出后密封备用。

将制备的混合物投入同向双螺杆挤出机中挤出成型为片材, 挤出机温度范围为130~180℃, 最终制得前期物料, 然后置于烘箱中, 在70℃条件下处理30min, 将上述挤出物料粉碎后待用; 利用注塑机注塑力学测试样条, 注塑后的样条需要在常温下静置24h以释放应力, 然后进行力学性能测试。

#### 1.3.3 材料性能的检测

1) 拉伸强度。按照GB/T1040—1992《塑料拉伸性能试验方法》中的具体要求制做标准样条, 样条规格为150mm×10mm×4mm, 然后在电子万能试验机上进行拉伸试验, 拉伸速度设为2mm/min, 每组测试5个样条。

2) 弯曲强度。按照GB/T9341—2000《塑料弯曲性能试验方法》中的相关要求制备标准样条, 样条规格为80mm×15mm×4mm, 然后在电子万能试验机上进行弯曲试验, 试验时施加的载荷速度为2mm/min, 每组测试5个样条。

3) 冲击性能。按照GB/T1843—1996《塑料悬臂梁冲击试验方法》中的相关要求制备标准样条, 样条规格为80mm×10mm×4mm, 缺口处宽度为8mm, 然后用电子摆锤冲击试验机进行缺口悬臂梁冲击试验, 每组测试5个样条。

#### 1.3.4 微观形貌的表征

取不同配方样条的骤冷断面, 对其表明进行喷金处理, 然后利用扫描电镜观察其微观结构。

## 2 结果与讨论

### 2.1 竹粉填充量对复合材料力学性能的影响

为了研究纯聚氯乙烯与不同竹粉填充量的聚氯乙烯发泡复合材料的力学性能,以填充竹粉的质量分数为单位进行度量。其中,发泡复合材料中不添加任何偶联剂与冲击改性剂,竹粉添加质量分数对复合材料力学性能的影响结果如图1所示。

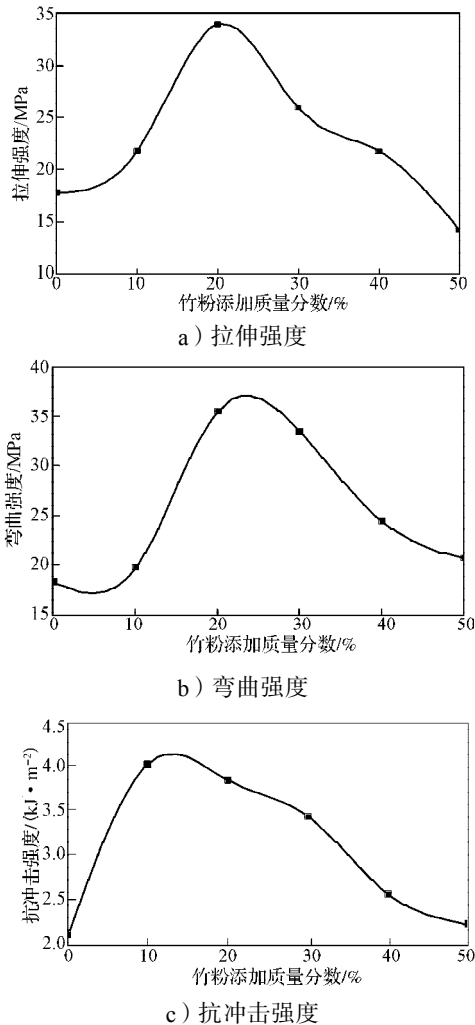


图1 不同竹粉添加量对复合材料力学性能的影响  
Fig. 1 Effect of bamboo powder loading on composite mechanical performance

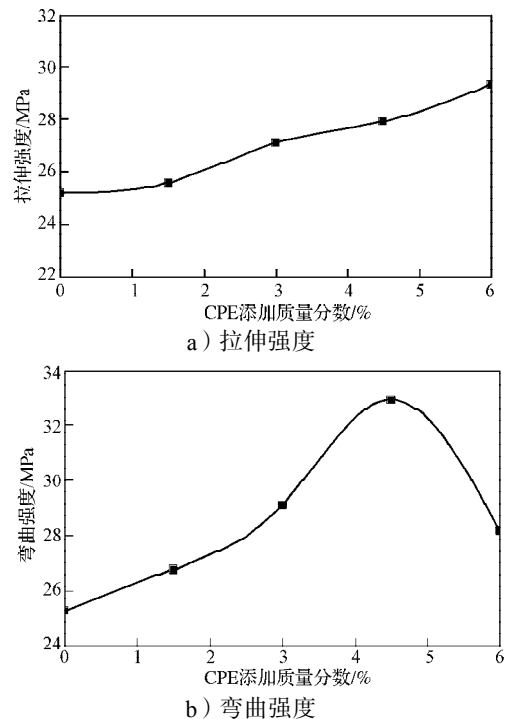
从图1中可看出,竹粉的加入在一定范围内会对发泡复合材料的拉伸强度、弯曲强度与抗冲击强度产生影响。由图a可看出,当竹粉的添加质量分数为20%时,复合材料的拉伸强度达最大值;由图b可看出,当竹粉的添加质量分数为20%~30%之间时,复合材料的弯曲强度达最大值;由图c可看出,当竹粉的添加质量分数为10%左右时,复合材料的抗冲击强度达最大值。试验结果表明,当竹粉的添加质量分数为10%时,相较于纯聚氯乙烯,发泡复合材料

的抗冲击强度提升了90.9%,而随着竹粉添加量的进一步增大,复合材料的抗冲击强度开始下降,当竹粉的添加质量分数为20%时,其抗冲击强度仅提高82.3%;当竹粉的添加质量分数为20%时,相对于纯聚氯乙烯,发泡复合材料的拉伸强度提高了90.0%,弯曲强度提高了93.8%;其后,随着竹粉添加量的进一步增大,复合材料的各项力学性能均逐渐下降,当竹粉的添加质量分数为40%时,相对于纯聚氯乙烯,复合材料的拉伸强度、弯曲强度、抗冲击强度仅分别提高了22.0%,33.0%,21.9%。

聚氯乙烯作为一种典型的热塑性高分子聚合物,受热熔融,但是竹粉在整个加工成型过程中始终为固体状态,并保持一定的长径比。在高压下,聚氯乙烯熔体在加工过程中可以渗入竹纤维表面孔隙,当聚氯乙烯固化时,便会在竹粉中形成无数微小的“桥”,这种连接作用使竹粉与竹粉、竹粉与聚氯乙烯分子之间相互啮合,因而增强了不同性质竹粉与聚氯乙烯塑料之间的界面作用,最终使复合材料的物理机械性能大大提高。但是,由于聚氯乙烯与竹粉界面相容性较差,在没有偶联剂和相容剂作用的情况下,其界面黏结性不好,特别是当竹粉的填充量超过一定极限值时,复合材料的力学性能就会随之降低。

### 2.2 CPE添加量对复合材料力学性能的影响

试验所得聚氯乙烯/竹粉发泡复合材料力学性能受抗冲击改性剂CPE添加量的影响结果如图2所示,其中竹粉的添加质量分数固定为40%。



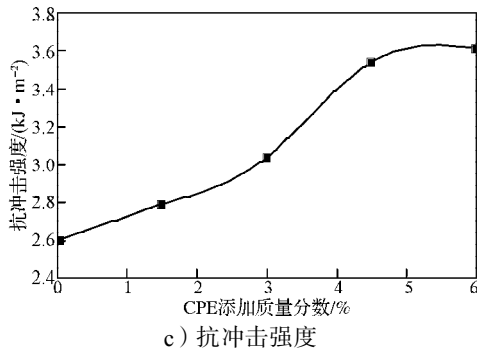


图2 不同冲击改性剂含量对复合材料力学性能的影响

Fig. 2 Effect of CPE content on composite mechanical performance

从图2中可看出,随着抗冲击改性剂CPE添加质量分数的增加,复合材料的拉伸强度、抗冲击强度均逐渐提高,提升幅度分别高达22.7%,56.5%;当CPE的添加质量分数为4.5%时,其弯曲强度提升最高,达到32.92 MPa,其后,随着抗冲击剂添加量的增加而呈现下降趋势。CPE的加入,在聚氯乙烯/竹粉微观结构中引入了橡胶态聚合物,形成了不均匀相,复合材料在受力时可以通过该结构吸收部分冲击,从而提高了复合材料的韧性。

### 2.3 偶联剂对复合材料力学性能的影响

聚氯乙烯/竹粉发泡复合材料的制备过程中,固定竹粉的添加质量分数为40%,分别选用硅烷偶联剂、钛酸酯偶联剂、铝酸酯偶联剂、马来酸酐接枝聚丙烯、改性EVA为材料合成中的偶联剂,所添加的偶联剂质量分数均固定为2%,图3所示为试验所得不同偶联剂对发泡复合材料力学性能的影响结果。

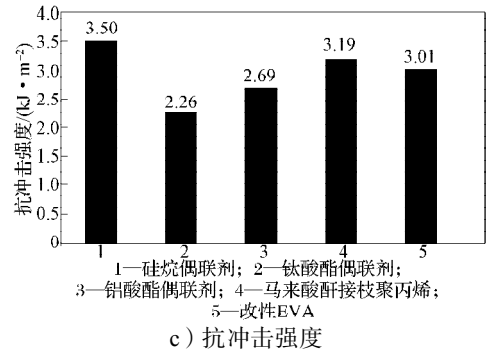
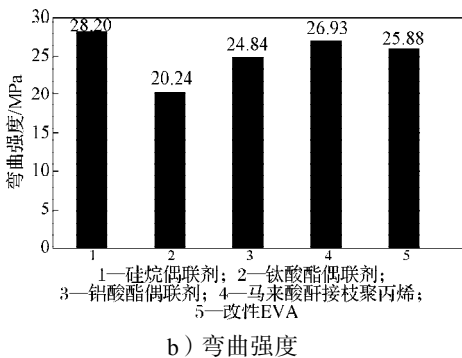
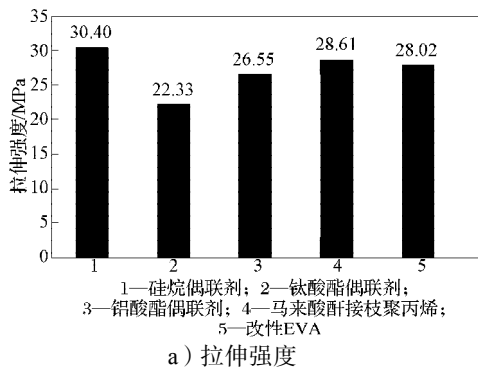


图3 不同偶联剂对复合材料力学性能的影响

Fig. 3 Effect of different coupling agent on composite mechanical performance

从图3中可以看出,在偶联剂的添加量相同的情况下,硅烷偶联剂对聚氯乙烯/竹粉发泡复合材料力学性能的作用效果最佳,相较未加入偶联剂的复合材料,加入硅烷偶联剂的聚氯乙烯/竹粉发泡复合材料的拉伸强度、弯曲强度、抗冲击强度分别提高了39.7%,15.6%和36.7%。马来酸酐接枝聚丙烯的改性效果稍差,加入马来酸酐接枝聚丙烯的发泡复合材料的拉伸强度、弯曲强度和抗冲击强度分别提高了31.5%,10.4%和24.6%。改性效果较差的为EVA和铝酸酯偶联剂,在加入EVA时,发泡复合材料的拉伸强度、弯曲强度和抗冲击强度仅分别提高至28.02 MPa,25.88 MPa,3.01 kJ/m<sup>2</sup>;加入铝酸酯偶联剂时,分别提高至26.55 MPa,24.84 MPa,2.69 kJ/m<sup>2</sup>;效果最差的为钛酸酯偶联剂,发泡复合材料加入该偶联剂后,仅拉伸强度提高了2.6%,而材料的弯曲强度和抗冲击强度反而下降。

由于硅烷偶联剂中含有氨基,一方面,硅烷偶联剂与竹粉作用后,可以使竹粉表面呈碱性,因而使竹粉具备更强的给电子能力;另一方面,硅烷偶联剂与氯乙烯作用后,可使聚氯乙烯呈酸性,因而使聚氯乙烯具备更强的得电子能力。在高温高压的熔融共混过程中,聚氯乙烯与竹粉之间因分别具有较强的电子接受与给予能力而更易发生化学反应,形成化学键,因而界面作用增强,材料的力学性能提高。而钛酸酯偶联剂内所含有的官能团不具有上述效果,因而改性效果较差。

### 2.4 发泡剂对复合材料力学性能的影响

固定聚氯乙烯/竹粉发泡复合材料中竹粉的添加质量分数为40%,所选用的发泡剂分别为偶氮二甲酰胺AC、尿素、碳酸氢钠NaHCO<sub>3</sub>、AC+尿素、AC+NaHCO<sub>3</sub>、AC+尿素+NaHCO<sub>3</sub>,且发泡剂的添加质量分数均固定为1%,复合发泡剂中单一发泡剂的质量之比均为1:1,试验所得不同发泡剂对复合材料力学性能的影响结果如图4所示。

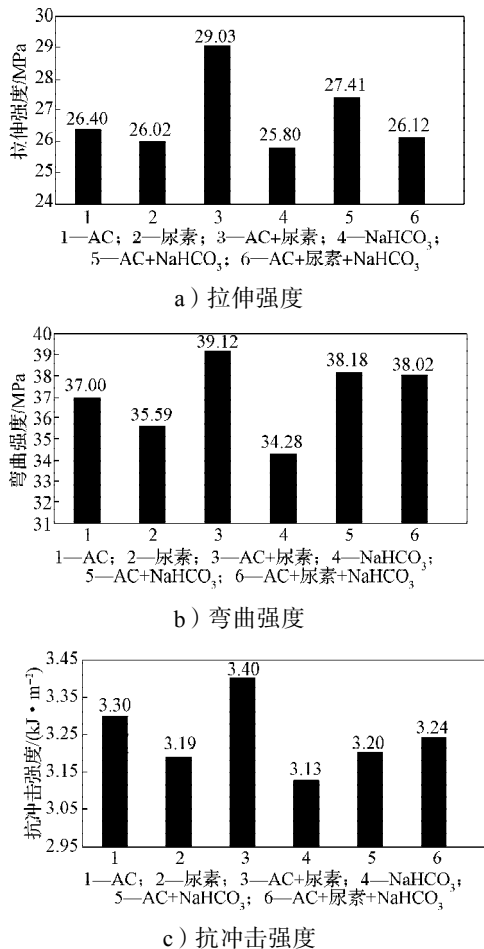


图4 不同发泡剂对复合材料力学性能的影响

Fig. 4 Effect of different foaming agent on composite mechanical performance

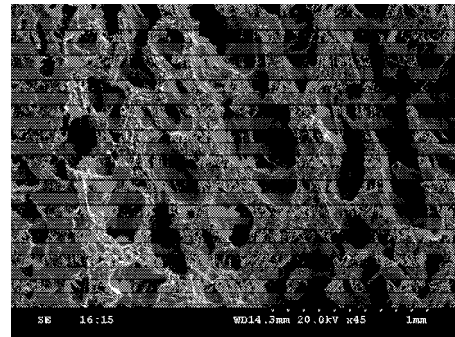
从图4中可以看出,组合发泡剂比单一发泡剂对复合材料力学性能的影响更大。其中,AC+尿素组合的作用效果最好,可以将复合材料的拉伸强度提高至29.03 MPa,相较于未添加发泡剂的复合材料提高了33.4%;弯曲强度可提高至39.12 MPa,相较于未添加发泡剂的复合材料提高了60.3%;冲击强度可提高为3.40 kJ/m<sup>2</sup>,相较于未添加的材料提高了32.8%。

聚氯乙烯的熔点较高,而碳酸氢钠的分解温度很低,分解产生的气体很容易过早扩散,导致其发泡效果较差,因而对复合材料的力学性能增强效果减弱。相反,AC发泡剂的分解温度较高,在加工温度下不能完全分解,产生的气体较少。尿素的加入对AC发泡剂具有活化作用,使AC发泡剂的分解温度降低,分解产生的气体在双螺杆的混炼作用下可与熔体均匀混合,形成均匀的泡孔,而泡孔的存在则可以在复合材料受力时钝化微小裂纹尖端,阻碍裂缝的进一步扩展,从而提高复合材料的力学性能。

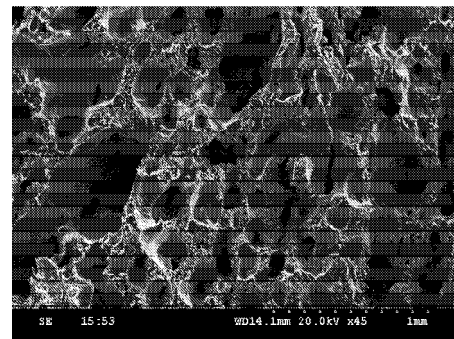
## 2.5 复合材料微观结构的表征

聚氯乙烯/竹粉发泡复合材料的竹粉添加质量

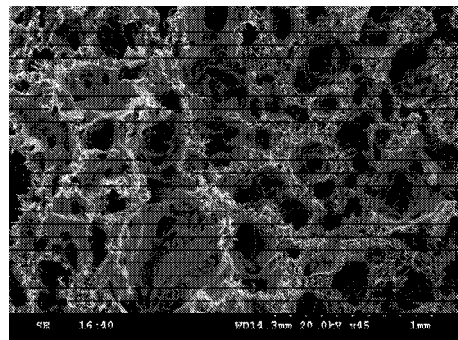
分数固定为40%,发泡剂选用AC+尿素,且两者的质量之比为1:1,设置发泡剂的添加质量分数分别为0.4%,0.6%,0.8%,1.0%,所得发泡复合材料的微观结构见图5。



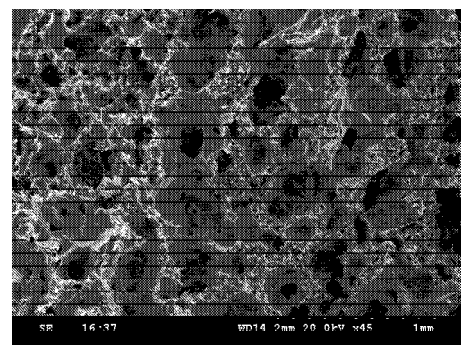
a) AC+尿素的质量分数为0.4%



b) AC+尿素的质量分数为0.6%



c) AC+尿素的质量分数为0.8%



d) AC+尿素的质量分数为1.0%

图5 不同发泡剂含量对复合材料泡孔的影响  
Fig. 5 Effect of different foaming agent content on composite cell

从图5中可以看出,AC+尿素组合发泡剂的添加

量对复合材料的发泡效果影响较大,当其添加质量分数为0.4%时,复合材料的泡孔数量较少且泡孔大小不均匀;当发泡剂的添加质量分数增加至0.6%时,复合材料的泡孔数量开始增加,部分泡孔出现合并现象,泡孔大小不均匀;当发泡剂的添加质量分数达0.8%时,复合材料的泡孔数量进一步增加,泡孔孔径变小,大小及分布更均匀;当发泡剂的添加质量分数增加至1.0%时,复合材料的泡孔数量进一步增加,大小及分布也比较均匀,通过对发泡复合材料的取样分析,测得其密度为 $0.53\text{ g/cm}^3$ 。

### 3 结论

1) 一定添加量范围内,竹粉对聚氯乙烯塑料基体的力学性能具有增强效果,当竹粉的添加质量分数超过20%后,复合材料的力学性能开始降低。

2) 在聚氯乙烯/竹粉发泡复合材料中加入抗冲击改性剂CPE,可以在复合材料体系中形成橡胶态的过渡结构,形成了不均匀相,因而能够提高复合材料的韧性。

3) 所选用的5种偶联剂中,硅烷偶联剂对复合材料力学性能的作用效果最好,马来酸酐接枝聚丙烯次之,随后是改性EVA和铝酸酯偶联剂,钛酸酯偶联剂的改性作用最差。

4) 组合发泡剂对聚氯乙烯/竹粉复合材料的发泡效果优于单一发泡剂,其中,当AC+尿素的添加质量分数为1.0%,且两者的质量之比为1:1时,作用效果最优,泡孔数量多且均匀。

#### 参考文献:

[1] 梁 钊,徐 成,许 超.聚氯乙烯木塑复合材料的生

产工艺与性能[J].包装学报,2010,2(4):58-60.

Liang Zhao, Xu Cheng, Xu Chao. The Production Process and Properties of PVC Wood-Plastic Composites[J]. Packaging Journal, 2010, 2(4): 58-60.

[2] 雷湘军,孙振国.具有发展前途的木塑复合材料[J].国外塑料,2005,23(12):32-35.

Lei Xiangjun, Sun Zhenguo. WPC of Bright Development Prospect[J]. World Plastics, 2005, 23(12): 32-35.

[3] 刘 涛,何 慧,洪浩群,等.木塑复合材料研究进展[J].绝缘材料,2008,41(2):38-41.

Liu Tao, He Hui, Hong Haoqun, et al. Process in Study on Wood-Plastic Composites[J]. Insulating Materials, 2008, 41(2): 38-41.

[4] 薛 平,贾明印,王 哲,等.PVC/木粉复合材料挤出发泡成型的研究[J].工程塑料应用,2004,32(12):66-70.

Xue Ping, Jia Mingyin, Wang Zhe, et al. Study on Extrusion Foaming Processing of PVC/Wood-Floor Composites[J]. Engineering Plastics Application, 2004, 32(12): 66-70.

[5] 曾广胜,徐 成,谢桂容,等.植物纤维增强PS木塑复合材料的性能研究[J].包装学报,2011,3(2):20-24.

Zeng Guangsheng, Xu Cheng, Xie Guirong, et al. Study on Mechanical Properties of Fiber Reinforced PS Composites [J]. Packaging Journal, 2011, 3(2): 20-24.

[6] Geng Y, Li K, Simonsen J. Effects of a New Compatibilizer System on the Flexural Properties of Wood-Polyethylene Composites[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2004, 91: 3667-3672.

[7] Guo G, Rizvi G M, Park C B, et al. Critical Processing Temperature in the Manufacture of Fine-Celled Plastic/Wood-Fiber Composite Foams[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2004, 91(1): 621-629.

(责任编辑:廖友媛)

