

纳米 CaCO_3 及偶联剂对聚氯乙烯/稻壳木塑复合材料摩擦性能的影响

唐健锋 路 琴* 袁 杰 吴晓倩 刘 涛 张子正

(南京农业大学工学院,南京 210031)

摘 要 采用模压成型法制得复合材料,并进行摩擦磨损性能的测试,研究稻壳用量、纳米 CaCO_3 含量、偶联剂对聚氯乙烯/稻壳木塑复合材料耐磨性能的影响。结果表明:当稻壳用量为 40% 时,木塑复合材料磨损量最少,摩擦系数较大;当添加 5% 纳米 CaCO_3 时,复合材料的耐磨性能较为优良;采用偶联剂处理有助于其耐磨性能的提高,其中硅烷 KH-550 的作用尤为明显,钛酸酯对复合材料耐磨性能的提升没有良好的效果。

关键词 稻壳,聚氯乙烯,纳米 CaCO_3 ,摩擦磨损性能

Study on the influence of nano- CaCO_3 particle content and coupling agent on the property of PVC/rice husk wood-plastic composite

Tang Jianfeng Lu Qin Yuan Jie Wu Xiaolian Liu Tao Zhang Zizheng

(College of Engineering, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210031)

Abstract By blending nano- CaCO_3 particles instead of rice husk fiber, then the composite material was composed through mixed PVC matrix. A series of friction and wear properties were studied, including the effect of nano- CaCO_3 particle content and the type of coupling agent on the properties of friction and wear. Results shown that matching scheme for 40% of the rice husk and 60% of PVC mixed system was perfected compared with other scheme. When the content of nano- CaCO_3 particles was 5%, the composite had better friction and wear properties. And the coupling agent treated hybrid materials due to its better interfacial compatibility and had better mechanical properties. The effect of silane coupling agent was more significant.

Key words rice husk, PVC, nano- CaCO_3 , friction and wear property

在过去的 20 多年里,木塑复合材料作为一种兼有木材和塑料双重优点的环保型复合材料,同时受到木材加工行业和塑料加工行业的关注,产品逐渐在建筑、家具、装饰、运输和汽车等领域得到应用^[1]。

人们虽然对木塑复合材料作了大量研究工作^[2-3],但目前我国对木塑复合材料的研究主要集中在工艺设备^[4-5]、配方改性^[6]和老化研究^[7]等方面,而对木塑复合材料耐磨性的研究还比较少。

纳米材料是近年发展起来的具有优异性能的新材料,由于纳米材料具有良好的塑性及韧性,其强度和硬度比普通粗晶材料高 4~5 倍^[8]。研究表明,纳米复合材料能够显著地提高材料的硬度和模量^[9]。一般而言,材料的硬度越高,耐磨性越好,故常将硬

度值作为衡量材料耐磨性的重要指标之一。

聚氯乙烯(PVC)材料具有阻燃、不易腐蚀等特点,在许多领域都有普遍的使用。然而受其自身内部结构的限制,PVC 也存在热稳定性差等缺陷,使其在某些行业内的应用受到制约。

国内外学者已经进行了大量通过纳米材料改性木塑复合材料的研究^[10-12],特别是研究纳米 CaCO_3 改性后的韧性和强度^[10,13],但是对 PVC/稻壳木塑复合材料的耐磨性能研究还很少。胡圣飞^[14]发现稻壳粉经纳米 CaCO_3 包覆后及原位包覆后复合粉体的耐热性提高,加入 CaCO_3 后,其耐热性提高了近 10℃。

本实验在前人研究的基础上,考察了稻壳/

基金项目:南京农业大学 SRT 项目(201610307098)

作者简介:唐健锋(1995-),男,本科,主要研究方向为新型复合材料性能的提高。

联系人:路琴,主要从事新型工程材料及其应用的研究。

PVC/CaCO₃(助偶联剂)复合材料的耐磨性能。从 PVC/稻壳添加比例、CaCO₃ 添加量和偶联剂种类等角度,探究改善 PVC/稻壳复合体系耐磨性能的条件,以期获得具有良好耐磨性能的 PVC/稻壳复合材料。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

PVC(S1000),茂名东成化工集团;稻壳粉(细度 60~80 目),机械加工后过筛;纳米 CaCO₃(平均粒径 50nm),内蒙古蒙西集团;硅烷偶联剂(KH-550)、钛酸酯偶联剂(105,AR),南京道宁化工集团;无水乙醇(分析纯),华源医疗有限公司。

电子天平(UTP-313 型),上海花潮电器有限公司;高速搅拌机,德国博朗电器;高速多功能粉碎机(CS-2000 型),永康市天棋盛世工贸公司;电动振筛机,新乡高服振动筛粉机械有限责任公司;电热鼓风干燥箱(HG101-4 型),南京盈鑫实验仪器有限公司;平板硫化机(XLB-0 型),湖州顺力橡胶机械有限公司;台锯(GTS10J 型),博士集团(中国)有限公司;洛氏硬度计(XHR-150 型),上海联尔试验设备有限公司;磨损试验机(M-2000A 型),张家口宣化科华试验机制造厂;简支梁冲击试验机(XJJ-5 型),承德金建检测仪器厂;万能试验机(CMT-6104 型),美特斯(中国)有限公司。

1.2 实验方法

实验材料配方如表 1 所示。

表 1 实验材料配方

方案	稻壳/ %	PVC/ %	纳米 CaCO ₃ / %	KH-550/ %	钛酸酯 偶联剂/%
1 [#]	10	90	—	2	—
2 [#]	20	80	—	2	—
3 [#]	30	70	—	2	—
4 [#]	40	60	—	2	—
5 [#]	50	50	—	2	—
6 [#]	40	60	5	2	—
7 [#]	40	60	10	2	—
8 [#]	40	60	15	2	—
9 [#]	40	60	20	2	—
10 [#]	40	60	10	—	—
11 [#]	40	60	10	—	2

将稻壳先粗打成粉状,再进行精打,得到稻壳粉后,用电动振筛机筛料,制得粒径在 60~80 目的稻

壳粉;将 PVC 基体在 80℃下恒温烘干 12h 左右,按表 1 配方混合 PVC 和稻壳粉,制得一系列 PVC/稻壳粉复合材料,其中,偶联剂与无水乙醇以 1:5 的比例(质量比)均匀混合之后加入到 PVC/稻壳粉复合材料中,高速均匀混合后取出,装袋密封然后标号,记做 1[#]—11[#]。

80℃下,分别将 1[#]—11[#] 试样恒温烘干 12h,其后进行压板,用锡箔纸将模具与材料隔开,倒入材料,采用平板硫化机进行复合材料的模压成型,设定温度 160℃,压力 5.5MPa,在室温条件下自然冷却 4h 左右,打开模具取出板材,标记,装袋密封;采用电动切割机将压好的板材切样,根据所需试样规格不同调整电动切割机切条宽度,固定好切制试样,标号(1[#]—11[#]),装袋密封。

1.3 摩擦磨损性能测试

采用磨损试验机(M-2000A 型)针对其配套夹具对试样的规格要求,将试样加工成 6mm×7mm×30mm 的规格,分别采用 100N 和 150N 的载荷对其试样进行摩擦磨损性能测试,实验时间为 30min,在实验进行 20min 之后进行 3 次力矩的记录,取其平均值,按照公式(1)计算摩擦系数;实验结束后称量计算磨损质量,观察数据变化规律,研究不同方案之间磨损量的变化关系,绘制曲线图。

$$\mu = M / (R \times Fn) \tag{1}$$

式中, μ 为摩擦系数; M 为摩擦力矩, $N \cdot m$; R 为摩擦滚轮半径, m ; Fn 为载荷, N 。

2 结果与讨论

2.1 纳米 CaCO₃ 含量对复合材料摩擦磨损性能的影响

2.1.1 未添加纳米 CaCO₃ 的情况

1[#]—5[#] 试样的摩擦磨损性能如表 2 所示。

表 2 1[#]—5[#] 试样的耐磨性能

稻壳含量/%	磨损量/mg		摩擦系数	
	100N	150N	100N	150N
1 [#]	4.8	40.7	0.33	0.35
2 [#]	2.3	12.5	0.36	0.35
3 [#]	2.2	5.6	0.35	0.36
4 [#]	1.1	3.0	0.45	0.37
5 [#]	3.7	6.3	0.40	0.40

由表可知,随着稻壳含量的增加,在不同载荷作用下,试样的磨损量都呈先减少后增多的趋势。其中,4[#] 样品在 100N 和 150N 下的磨损量均达到最

小值,分别为 1.1mg 和 3mg。这是由于稻壳含量为 40%的复合材料中稻壳与 PVC 相容性最好,耐磨性好。而对于摩擦系数而言,随着稻壳含量的增加,摩擦系数总体呈现增大的趋势,而且作用力越大,变化区间越小。摩擦系数的大小与复合材料中各成分的含量、试样的表面质量、摩擦滚轮的表面光洁度等因素有关。

综合考虑磨损量和摩擦系数,在接下来的实验中选用为 40%稻壳含量所制样品进行研究,而且,纳米 CaCO_3 和偶联剂百分比为其占稻壳粉和 PVC 总质量的比例。

2.1.2 添加纳米 CaCO_3 的情况

6#—9# 试样的磨损性能变化情况如图 1 所示。由图 1(a)可知,在 100N 的载荷作用下,6#—9# 试样的磨损量在不同程度上都略低于没有添加纳米 CaCO_3 的材料,这表明纳米 CaCO_3 能够有效地提升复合材料的耐磨性能;同时注意到在施加载荷为 150N 时,整体磨损量都高于载荷为 100N 时的情况,这也符合随载荷增大磨损量上升的规律。

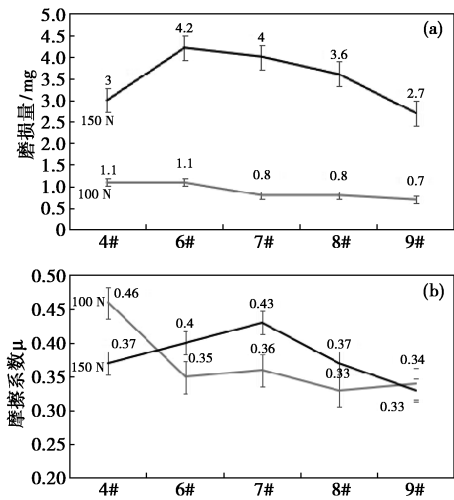


图 1 纳米 CaCO_3 含量对复合材料磨损量(a)和摩擦系数(b)的影响

分析图 1(b)中各组材料的摩擦系数,发现 6#—9# 试样的摩擦系数明显降低,并且基本都在 0.35 左右浮动,纳米 CaCO_3 含量为 10%时(7# 试样)达到最大值,摩擦性能有明显提升。可能是由于纳米 CaCO_3 可以明显促进基体材料的表面改性,使得稻壳纤维在 PVC 材料中得到更良好的分散。

综上,可以看出添加 CaCO_3 后其表面摩擦性能较差。这可能是由于在纳米 CaCO_3 含量为 10%时,基体材料粒子的表面相容性较差,导致稻壳纤维和 PVC 材料不能更好地共混而导致复合材料表面

摩擦系数较大。

2.2 偶联剂对复合材料摩擦磨损性能的影响

偶联剂对复合材料摩擦磨损性能的影响如图 2 所示。由图可知,7# 试样的摩擦性能比无偶联剂时有了较大的提升。这是因为偶联剂增强了无机高分子填料与树脂之间结合面的粘合强度,使原料的摩擦特性得到了明显的提升。

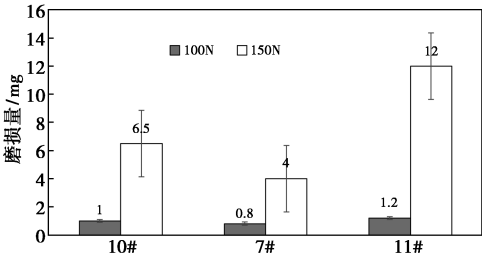


图 2 偶联剂对复合材料磨损量的影响

同时发现 11# 试样的磨损量要高于未添加偶联剂的复合材料,这是由于实验添加的钛酸酯为黏稠状黄色液体,而且其在复合材料中的添加量较少,只有 2%,导致其在复合材料中分布不均匀,致使复合材料的耐磨性能下降。

偶联剂对复合材料摩擦系数的影响如图 3 所示。由图可知,在 100N 载荷作用下,7# 试样的表面摩擦系数最小,其摩擦性能较好,而 11# 试样的摩擦系数略高于 10# 试样,但相差不大。

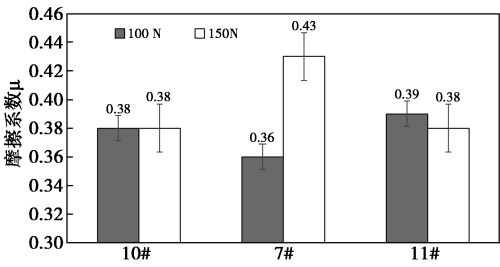


图 3 偶联剂对复合材料摩擦系数的影响

对比考察同一材料在不同载荷下的摩擦系数,发现只有含有 KH-550 的复合材料的摩擦系数有较大的差别,而其他两组方案则基本不变或波动不大,这可能是由于实验中存在不可避免的误差,总的来说偶联剂对复合材料摩擦性能的提升效果不明显。

从摩擦系数实验结果来看,无偶联剂试样的摩擦系数明显高于添加偶联剂的试样,可能也正是因为没有添加偶联剂的实验摩擦系数较高而导致了其耐磨性远远不如添加了偶联剂的试样。导致其摩擦系数高的原因可能是因为没有添加偶联剂导致复合材料的界面相容性不好。

3 结语

(1)在纯稻壳/PVC 复合材料中,磨损量呈先减少后增大的趋势,摩擦系数先增大后减小,当稻壳比例为 40%时,复合材料的耐磨性能较为优良。

(2)稻壳/PVC 含量一致(均为稻壳含量 40%,PVC 含量 60%)的复合材料中,材料的耐磨性能随纳米 CaCO_3 含量的增多而提高,加入 5% 纳米 CaCO_3 的复合材料的耐磨性能最为优良。

(3)在同等实验条件下,在复合材料中添加偶联剂有助于耐磨性能的提高;KH-550 的作用尤为明显,钛酸酯偶联剂对复合材料耐磨性能的提升效果不好。

参考文献

- [1] 薛平,贾明印,温安华,等.塑木复合材料的研究与发展趋势[J].中国塑料,2007,21(8):1-6.
- [2] Rangaprasad R. Wood plastic composites: an overview[J]. Chemical Weekly,2003,48(49):139-143.
- [3] 于旻,何春霞.国内外木塑复合材料研究进展[J].工程塑料应用,2011,39(8):92-95.
- [4] 薛平,王哲,贾明印,等.木塑复合材料加工工艺与设备的研究[J].人造板通讯,2001(10):9-13.

- [5] 何春霞,侯人鸾,薛娇,等.不同模压成型条件下聚丙烯木塑复合材料性能[J].农业工程学报,2012,28(15):145-149.
- [6] 吴波,齐暑华,王鑫.聚氯乙烯/木粉复合材料研究进展[J].中国塑料,2010,24(6):6-11.
- [7] 周吓星,陈礼辉,黄舒晟,等.抗老化剂改善竹粉/聚丙烯发泡复合材料的自然老化性能[J].农业工程学报,2015,31(12):301-307.
- [8] 何春霞,史丽萍,沈惠平.纳米 Al_2O_3 填充聚四氟乙烯摩擦磨损性能的研究[J].摩擦学学报,2000,2(2):153-155.
- [9] Yun S, G Gadd E, Latella B A, et al. Mechanical properties of biodegradable polyhydroxy-alkanoates/single wall carbon nanotube nanocomposites films[J]. Polymer Bulletin, 2008, 61(2):267-275.
- [10] 骆振福,任晓玲,乔军,等.不同品种碳酸钙填充 PVC 性能的研究[J].中国矿业大学学报,2012,41,(1):69-73.
- [11] Li K S, Chen Y H, Niu H M, et al. Preparation of PVC/Kaolin nanocomposites through solid state shear compounding based on pan-milling[J]. Materials Science Forum, 2011, 694: 350-354.
- [12] 程博,齐暑华,何栋,等.纳米石墨/微片聚氯乙烯复合材料的制备与性能[J].复合材料学报,2012,29(1):8-15.
- [13] 赵彦生,王华,党在清,等.无机纳米粒子增韧聚丙烯及其机理研究[J].现代塑料加工应用,2006,18(6):36-38.
- [14] 胡圣飞. PVC/稻壳粉复合材料结构和性能研究[D]. 武汉:武汉理工大学,2006.

收稿日期:2016-09-28

(上接第 209 页)

- [2] 郇宜斌,郭明,燕冰宇,等.新型水热方法降解纤维素及降解产物分析[J].浙江农林大学学报,2014,31(5):730-738.
- [3] 岳军,胡世洋,惠继星,等.木质纤维素材料预处理研究进展[J].现代化工,2014,34(10):31-37.
- [4] 崔美,黄仁亮,苏荣欣,等.木质纤维素新型预处理与顽抗特性[J].化工学报,2012,63(3):677-687.
- [5] 赵岩,李冬,陆文静,等.纤维素超临界水预处理与水解研究[J].化学学报,2008,59(20):2295-2301.
- [6] 张元晶,魏刚,张小冬,等.木质纤维素生物质预处理技术研究现状[J].中国农学通报,2012,28(11):272-277.
- [7] 刘黎阳,牛坤,刘晨光,等.离子液体预处理油料作物木质纤维素[J].化工学报,2013,64(S1):104-110.
- [8] 康鹏,郑宗明,覃昊,等.磷酸丙酮法木质纤维素预处理中木质素的分离与表征[J].应用化学,2014,31(5):570-576.
- [9] 田龙,马晓建.常压温和条件下丙酸预处理小麦秸秆的工艺优化[J].农业工程学报,2011,27(7):295-299.
- [10] 曾青兰,晓宏.磷酸-丙酮预处理对水稻秸秆酶解糖化的影响[J].华中农业大学学报,2013,32(3):77-81.
- [11] 沈飞,王卿,李阳,等.水热亚硫酸预处理菊芋秸秆的高浓底物酶水解试验[J].农业机械学报,2014,45(3):168-173.

- [12] 计红果,庞浩,刘伟,等.铁盐对玉米秸秆稀酸预处理及酶解的影响[J].现代化工,2008,28(S2):120-124.
- [13] Thorn R M S, Lee S W H, Robinson G M, et al. Electrochemically activated solutions: evidence for antimicrobial efficacy and applications in healthcare environments [J]. European Journal of Clinical Microbiology & Infectious Diseases, 2012, 31(5):641-653.
- [14] Ren Z D, Quan S S, Gao J, et al. The electrocatalytic activity of $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ anode materials and electrolyzed oxidizing water preparation and sterilization effect[J]. RSC Advances, 2015, 5(12):8778-8786.
- [15] 高洁,朱玉婵,任占冬,等. $\text{Ir}_{0.5}\text{Pt}_{0.5}\text{O}_2$ 阳极的电催化活性及氧化电解水制备[J].化工学报,2015,66(3):992-1000.
- [16] 朱玉婵,任占冬,刘晔,等.中性氧化电位水杀菌效果评价[J].中国公共卫生,2011,27(6):805-806.
- [17] 朱玉婵,任占冬,陈红梅,等.中性氧化电位水的制备和高效杀菌作用[J].现代化工,2010,30(12):54-56.
- [18] 余君.不同预处理工艺对稻壳纤维素酶解效果的影响[D]. 武汉:华中农业大学,2008.

收稿日期:2016-09-26

修稿日期:2017-10-19