

木塑复合材料的耐老化性能研究

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。该研究使用稻壳、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、红外光谱分析研究了3种木塑复合材料经荧光紫外老化后表面颜色、化学成分的变化。结果表明, 经2 000 h老化后, 3种木塑复合材料表面均出现褪色、羰基浓度增大, 并随着老化时间增加而增加。其中橡胶籽壳基 WPCs 的变化最大, 稻壳次之, 橡胶锯末最小。

关键词 木塑复合材料; 紫外加速; 老化性能

中图分类号 S784 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2013)09-03956-02

Study on the Aging Properties of Wood-Plastic Composites

HU Han et al (Material Engineering College of Southwest Forestry University, Kunming, Yunnan 650224)

Abstract Aging properties of wood-plastic composites are directly related to its life and application. Rice husk, rubber wood fiber and rubber seed shell were mixed with HDPE respectively to make wood-plastic composites. The changes of surface colors and chemical composition of three different materials subjected to UV weathering were monitored using color analysis and Fourier transform infrared spectroscopy. The results showed that after 2 000 hours aging, the surface of three materials faded and the carbonyl group concentration increased. The changes of the rubber seed shell based WPCs were the biggest, followed by the rice husk and rubber wood fiber.

Key words 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、塑料及其他添加剂混合通过挤出或模压成型制成的一种新型材料^[1]。WPCs 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, 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。然而, 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, 不仅其外观受到影响, 其力学性能也开始下降。James S. Fabiyi 等^[2-5]研究了原材料、加工方法和老化方法对木塑复合材料的影响; 李大纲等比较了木塑复合材料在不同环境中的变化, 结果材料表面均出现变色、羰基浓度增大、木质部分损失; Laurent M. Matuana 等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^[6]。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, 该研究将对此进行考察。

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, 通过色差分析和红外光谱分析研究木塑复合材料表面颜色、化学成分的变化, 分析比较了3种材料老化性能的变化规律。

1 材料与试验方法

1.1 试验材料 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2%~3%, 筛选至目数为60~100)。塑料: 回收油桶(主要成分为高密度聚乙烯 HDPE, 密度为0.92 g/cm³)。添加剂: CaCO₃、马来酸酐接枝 PP、硬脂酸锌、亚乙基双硬脂酰胺(EBS)、石蜡(均为市售)。

1.2 仪器设备 SRL-Z500/1000A 高速混合机组(武汉泽琦塑料机械制品有限公司); SHJ75B 木塑专用双螺杆混炼挤出造粒机(武汉泽琦塑料机械制品有限公司); MSSZ65/132B 锥双木塑挤出机(武汉泽琦塑料机械制品有限公司); ATLAS UVTEST 紫外荧光老化仪(美国亚太拉斯有限公司); 北京康光 SC-80C 全自动色差计(北京康光仪器有限公司); VIRIAN Scimitar 1000 傅立叶转换红外光谱仪(美国瓦里安有限公司)。

1.3 试样制备 分别将3种木质纤维原料、经粉碎处理后的回收塑料以及 CaCO₃、接枝 PP、硬脂酸锌、EBS、石蜡按一定比例加入混合机进行混炼, 再经造粒后挤出成型。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分为 A(稻壳)、B(橡胶木锯末)、C(橡胶籽壳)3种。

1.4 研究方法 紫外老化依照标准 ASTM G154-06, 辐照强度为340 nm(0.89 w/m²), 总共老化2 000 h, 每隔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, 试验采取压片法, 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。

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 , 这2个值越大说明颜色变化越大。该测试以老化试验前的测量值为基准。

从图1、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

基金项目 国家自然科学基金项目(31060098)。

作者简介 胡晗(1988-), 女, 湖北荆州人, 硕士, 从事木塑复合材料研究, E-mail: tintin_hu@hotmail.com。* 通讯作者, 教授, 博士, 从事木质材料性能研究, E-mail: zhangkangw@yahoo.com.cn。

收稿日期 2013-03-27

化较大,主要表现为发白。随时间增加, ΔL 和 ΔE 值也增大, ΔE 值基本由 ΔL 值决定。老化第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种材料中,B(橡胶木锯末)老化后的 ΔL 和 ΔE 值变化最小,A(稻壳)次之,C(橡胶籽壳)最大。试验中 ΔE 均在30以上,3种材料表面颜色变化(主要是变白)明显,并且褪色程度逐渐增加。

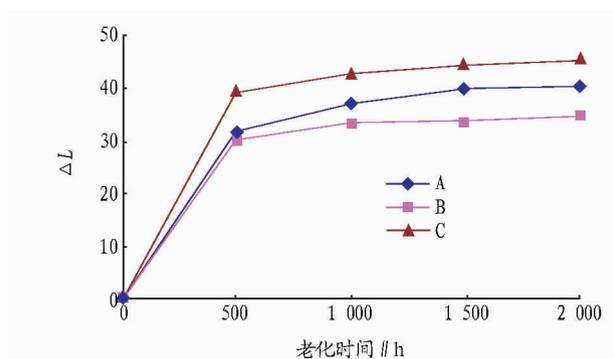


图1 3种材料老化后的 ΔL 值

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,导致材料变黄;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^[7]。

根据相关文献可知,稻壳和橡胶木的木质素含量分别为28.69%、26.58%^[8-9],橡胶籽壳的木质素含量经测定为

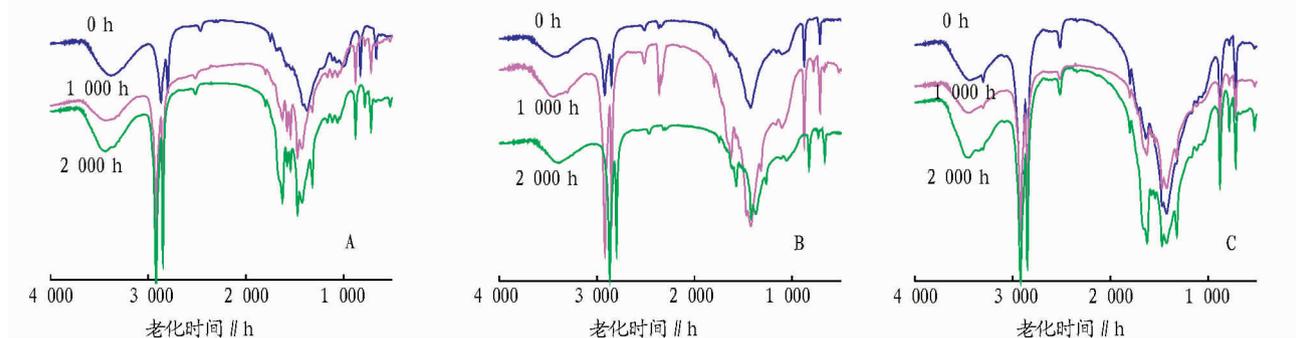


图3 3种材料老化前后红外谱图(从左到右依次为材料A、B、C)

HDPE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^[10]。木质素的光降解机理主要是前面提到的苯醌-苯二酚氧化还原反应,此过程中也会产生羰基。木塑复合材料老化过程中HDPE和木质素的光降解使得羰基浓度增加,羰基浓度变大也反映出试样氧化程度加深。3种材料中C(橡胶籽壳)老化后氧化程度最大,A(稻壳)次之,B(橡胶木锯末)最小。

3 结论

(1) 稻壳、橡胶木锯末和橡胶籽壳与回收HDPE制成的木塑复合材料经荧光紫外老化后表面均出现褪色,羰基浓度增大和结晶度增加,这主要是木质部分和HDPE的光降解造成的。

(2) 随着老化时间增加,试样表面色差 ΔE 和明度差 ΔL

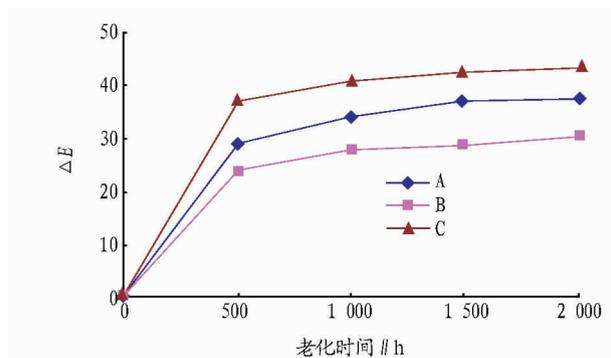


图2 3种材料老化后的 ΔE 值

39.59%。3者中橡胶籽壳木质素含量最高,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含量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 从3种木塑复合材料老化前的红外谱图中可以得出主要特征峰对应的官能团。2925 cm^{-1} 、2870 cm^{-1} 、1472 cm^{-1} 、1460 cm^{-1} 、730 cm^{-1} 和718 cm^{-1} 均对应HDPE中的 $-\text{CH}_2$ 结构,3442 cm^{-1} 对应 $-\text{OH}$,1591 cm^{-1} 、1510 cm^{-1} 、1267 cm^{-1} 对应木质素中的 $\text{C}=\text{C}$ 和 $\text{C}-\text{O}$,1737 cm^{-1} 对应为木质部分中的 $\text{C}=\text{O}$ 。图3中3种试样老化后最明显的变化是在1800~1680 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$)峰面积增加显著,即羰基浓度变大。其中材料C(橡胶籽壳)在老化2000 h后 $\text{C}=\text{O}$ 处对应峰面积增加最大,A(稻壳)次之,B(橡胶木锯末)最小。

逐渐增大,且在老化的最初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。其中橡胶籽壳基WPCs色差变化最大,稻壳次之,橡胶木锯末最小。

(3) 试样老化后表面羰基浓度变大,即光降解程度加深。3者中橡胶籽壳基WPCs光降解程度最大,稻壳次之,橡胶木锯末最小。

参考文献

- [1] 克列阿索夫. 木塑复合材料[M]. 北京: 科学出版社, 2010: 10-13.
- [2] FABRY J S, MCDONALD A G, WOLCOTT M P, et al. Wood plastic composites weathering: Visual appearance and chemical changes[J]. Polymer Degradation and Stability, 2008, 93: 1405-1414.
- [3] FABRY J S, MCDONALD A G. Effect of wood species on property and weathering performance of wood plastic composites[J]. Composites, 2010, 41: 1434-1440.

门对古民居保护的权责,使得古民居保护的 legal 具有操作性和实施性。对于违反规定,破坏古民居保护的行为应该有相应的法律制裁。将古民居的保护纳入法制轨道。政府及文物主管部门应该落实政策法规的实施,实现古民居保护与开发的法制之路。

其次应该改善当地居民的生活水平,保障居民居住的环境。在古民居内可以适当应用一些现代化的设施。对于一些重点保护的古民居,室内居住环境不太适宜居民生活的,可以征求居民的同意,将居民迁出到环境较好的地方,既改善居民生活,又能保护古民居。这既体现了对当地居民生存权的尊重,也保护了古民居,能够取得较好的社会效益。

同时应该营造良好的文化生态环境。保护文物的环境和保护自然环境一样,文物资源的存续也需要一个特定的环境,它是自然和人文生态环境的一部分。任何文物都不是孤立存在的,总处于一定的自然地理环境和人文环境中,保护文物生存的整个环境,其保护必更加有效。古民居的保护工作不能单方面进行,应该与其他文化遗产一起形成体系的保护,营造良好的自然环境和人文环境^[9]。

再者,应该完善古民居保护的管理模式。目前,物质文化遗产的管理模式有两种:一种是基于市场的管理模式。这种模式利用市场机制的空间,将产权进行分解,经营权和所有权进行分离,通过特许经营的方式,指定非营利性单位进行营利性经营。另一种模式是基于政府的管理模式。这种模式采取自上而下的垂直管理模式。这种模式需要完备的法规和足够的财政资金保障,需要有明确的土地权属,需要有良好的公众参与和公众决策机制^[10]。由于我国古民居的保护还刚刚起步,如果只是单单采取某一种模式并不能很好地起到保护与开发的功能,应该在两种模式中取得平衡。明确政府在古民居保护中的职责,同时在对古民居的开发中坚持保护为主的非营利性经营,对古民居按照不同层次,不同区域分级分地域进行管理。同时,可以借鉴国外的经验,在政府主导下引入非政府组织、社会团体、慈善机构和个人志

愿者多方参与运作。

最后,应该有独立的对古民居保护和管理工作的专门的监督机构。在公众广泛参与的基础上,明确政府及各部门的职责。古民居保护的单位应该非营利性的,对于开发过程中的门票收入等应该用作古民居的保护和给予当地居民的补偿。如果当地居民不能从保护古民居的过程中受益,那么他们保护古民居的热情和参与度也会相应减少。通过明晰权责,明确政府的责任和所有权人(或者使用权人)的责任,那些破坏古民居的行为应该按照相关的法律法规承担相应的法律责任。权责明确可以提高保护的效率并减少不必要的财政支出。

5 结语

我国历史文化悠久,有许多留存的古民居,这些被凝固的建筑艺术向世界展示着中国绚烂多姿的文化。然而这些古民居都在不同程度上遭受损毁和破坏,古民居的保护已经迫在眉睫。只有通过法律途径,才能真正地保护和开发古民居。我国的古民居保护的 legal 还很欠缺,古民居保护的意识也相对淡薄,古民居保护之路任重而道远。

参考文献

- [1] 宋才发. 论世界遗产的合理利用与依法保护[J]. 黑龙江民族丛刊, 2005(2): 84-90.
- [2] 陈文捷, 黄荣娟, 温丽玲. 国内古民居研究综述[J]. 安徽农业科学, 2009(33): 16700-16704.
- [3] 《物权法》第39条.
- [4] 陈兴中, 郑柳青. 德国世界遗产保护与可持续发展的经验与启迪[J]. 西南民族大学学报: 人文社科版, 2008, 29(2): 204-207.
- [5] 福建省“福建土楼”世界文化遗产保护条例
- [6] 李曦, 范迎春, 李煜民. 论古民居保护方法的再研究[J]. 家具与室内装修, 2011(9): 24-25.
- [7] 王晓梅, 朱海霞. 中外文化遗产资源管理体制的比较与启示[J]. 西安交通大学学报: 社会科学版, 2006(3): 39-43.
- [8] 邵甬, 阮仪山. 关于历史文化遗产保护的法制建设——法国历史文化遗产保护制度法制的启示[J]. 城市规划汇刊, 2002(3): 57-65.
- [9] 任道丕. 贵州古民居保护策略探析[J]. 贵州教育学院学报, 2007(5): 47-52.
- [10] 梁薇. 物质文化遗产的性质及其管理模式研究[J]. 生产力研究, 2007(7): 63-64.

(上接第3957页)

- [4] STARK N M, MATUANA L M. Characterization of weathered wood-plastic composite surfaces using FTIR spectroscopy, contact angle, and XPS[J]. Polymer Degradation and Stability, 2007, 92: 1883-1890.
- [5] 李大纲, 周下星, 吴正元. 环境因素对木塑复合材料耐侯性的影响[J]. 中国建材科技, 2009(3): 23-27.
- [6] MATUANA L M, JIN S, STARK N M. Ultraviolet weathering of HDPE / wood-flour composites coextruded with a clear HDPE cap layer[J]. Polymer Degradation and Stability, 2011, 96: 97-106.
- [7] MUASHER M, SAIN M. The efficacy of photostabilizers on the color change

of wood filled plastic composites[J]. Polymer Degradation and Stability, 2006, 91: 1156-1165.

- [8] 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.
- [9] 李荣春. 景洪坝18龄橡胶树营养成分的初步分析[J]. 云南热作科技, 1990(1): 28-31.
- [10] COLOM X, CARRILLO F, NOGUES F, et al. Structural analysis of photo-degraded wood by means of FTIR spectroscopy[J]. Polymer Degradation and Stability, 2003, 80: 543-549.