

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2016.03.008

松木纤维表面超支化接枝改性及其对 PP 复合材料性能的影响^{*}孙占英^{1,2}

(1. 河北科技大学材料科学与工程学院, 石家庄 050018; 2. 复旦大学聚合物分子工程国家重点实验室, 上海 200433)

摘要: 为了改善松木纤维与聚丙烯 (PP) 之间的界面结合性能, 采用接枝改性技术在纤维表面逐步接枝超支化聚酰胺, 并用接枝改性后的纤维与 PP 及相容剂熔融共混制备复合材料。采用傅里叶变换红外光谱及热重分析对改性前后纤维的官能团及热性能进行了分析表征, 并对纤维增强 PP 复合材料的拉伸强度进行了测定。结果表明, 经超支化聚酰胺改性后, 纤维表面成功引入了大量的氨基基团。经 1.0 代超支化聚酰胺接枝改性后, 纤维的耐热性有所增加, 但经 2.0 及 3.0 代超支化聚酰胺接枝改性后, 纤维的耐热性均有所下降。经超支化聚酰胺接枝改性后, 纤维增强 PP 复合材料的拉伸强度均有所提高, 其中 2.0 代超支化聚酰胺改性的纤维增强 PP 复合材料拉伸强度最高。对于未改性或 KH-550 改性的纤维, 其目数为 20 目时的复合材料拉伸强度较目数为 40 目的高, 但超支化聚酰胺接枝改性的纤维增强复合材料拉伸强度随纤维尺寸的变化情况与此相反。

关键词: 松木纤维; 超支化聚酰胺; 接枝改性; 拉伸性能

中图分类号: TQ321.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2016)03-0040-04

Surface Hyperbranched Grafting Modification of Pine Wood Fiber and Its Effects on Properties of PP Composites

Sun Zhanying^{1,2}

(1. College of Material Science and Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050018, China;

2. State Key Laboratory of Molecular Engineering of Polymers, Fudan University, Shanghai 200433, China)

Abstract : In order to improve the interface bonding performance between pine wood fiber and polypropylene (PP), the hyperbranched polyamide was grafted gradually onto the fiber surface by surface grafting modification. The grafting-modified fibers, PP and compatilizer were melting blended to prepare composites. The functional groups and thermal properties of the modified fibers or unmodified fibers were analyzed by Fourier transform infrared spectroscopy and thermal gravimetric analyzer, and the tensile strengths of the composites were determined. The results show that a large number of amino groups are successfully introduced onto the fiber surfaces after modification with the hyperbranched polyamide. The heat resistance of the fiber increases after 1.0 generation grafting modification with the hyperbranched polyamide, however, the heat resistance of the fiber decreases after 2.0 or 3.0 generation grafting modification with the hyperbranched polyamide. The tensile strength of the pine wood fiber reinforced PP composites are improved after the modification with the hyperbranched polyamide, the 2.0 generation modified fiber reinforced PP composite shows the highest tensile strength. For the unmodified or KH-550 modified fiber reinforced PP composite, the tensile strength of composite with 20 mesh fiber is higher than that with 40 mesh fiber, however, for the fibers modified by the hyperbranched polyamide, the tensile strength change of the relevant composite with the fiber size is the opposite.

Keywords : pine wood fiber ; hyperbranched polyamide ; grafting modification ; tensile property

天然植物纤维种类十分丰富, 主要有木、竹、高粱秆、棉秆、椰子壳、花生壳、甘蔗渣、黄麻、亚麻、苧麻、大麻、剑麻、芦苇、茅草、稻草等^[1]。天然植物纤维具有成本低廉、密度小、绿色无污染、可持续发展等优点^[2], 然而目前对植物纤维的综合利用重视程度不够, 大多数植物纤维被焚烧处理, 严重恶化了周边的大气环境。近年来, 植物纤维增强树脂基复合材料成为复合材料研究领域的一大热点, 具有显著的经济及社会效益。然而目前此类复合材料仍未获

得较大的市场, 原因之一是其力学性能尚不能达到满意的使用要求。因此, 提高这类复合材料的力学性能已成为当务之急。

天然植物纤维增强树脂基复合材料的力学性

^{*} 国家自然科学基金项目 (31300475), 河北省科技计划自筹经费项目 (15211219), 聚合物分子工程国家重点实验室 (复旦大学) 开放课题项目 (K2016-18)

联系人: 孙占英, 讲师, 主要从事植物纤维复合材料研究

收稿日期: 2016-01-08

能影响因素很多,不仅涉及到纤维尺寸和种类、树脂种类、界面相容剂的使用,还涉及到加工工艺参数的选择及优化等方面。国内很多学者对此有相关的报道^[3-6]。

超支化聚合物由于具有数目众多的活性端基以及合成过程中的可控性等特点,其在改善植物纤维与热塑性树脂基体间界面相容性方面值得关注。然而在天然植物纤维表面改性领域,超支化聚合物的应用十分有限,仅有少数研究报道。如赵兵等^[7-8]采用端氨基超支化聚合物对亚麻纤维的表面染色及抗菌性等问题进行了研究, Yang Qiang 等^[9]探讨了纤维素表面的端羟基超支化改性。但上述学者的研究均未涉及到复合材料的界面调控以及力学性能的优化等方面。

基于此,笔者在松木纤维表面逐步接枝合成超支化聚酰胺,再与聚丙烯(PP)基体及界面相容剂熔融共混制备复合材料,对不同方法处理后的纤维结构与热稳定性进行了研究,对复合材料的拉伸强度进行了分析,从而为高性能化植物纤维复合材料开辟新的技术支撑。

1 实验部分

1.1 主要原料

松木纤维:工业级,市售;

硅烷偶联剂:KH-550,分析纯,梯希爱(上海)化成工业发展有限公司;

丙烯酸甲酯:分析纯,天津市大茂化学试剂厂;

乙二胺:分析纯,天津市永大化学试剂有限公司;

PP接枝马来酸酐(PP-g-MAH):A108,上海圆原高分子材料科技有限公司;

PP:Y2600T,中国石化上海石油化工股份有限公司。

1.2 主要仪器及设备

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪:Nicolet iS5型,美国 Thermo Fisher Scientific 公司;

热重(TG)分析仪:TGA/DSC1 STARe System 型,瑞士 Mettler Toledo 公司;

微机控制电子万能试验机:CMT7104型,深圳市新三思计量技术有限公司;

微型双螺杆挤出机:WLGD-10G型,上海新硕精密机械有限公司;

微型注塑机:WZ-10G型,上海新硕精密机械有限公司。

1.3 试样制备

(1) 纤维表面处理。

先将松木纤维粉碎过筛,利用筛网目数来表征粉碎过筛后的未改性松木纤维(以N-F表示)的尺寸,得到20目和40目的N-F;将N-F用质量分数为10%的KH-550硅烷偶联剂水溶液浸泡处理4h,得到KH-550硅烷偶联剂处理后的松木纤维,以S-F表示,将S-F充分洗涤并烘干,然后参照文献[10]的方法在其表面引入不同代数的超支化聚酰胺。具体方法为:首先由丙烯酸甲酯与S-F表面氨基发生迈克尔加成反应,从而在纤维表面引入酯基,随后,酯基与乙二胺发生酰胺化反应在纤维表面引入氨基,由此制得1.0代超支化聚酰胺改性松木纤维,以G1.0-F表示;在G1.0-F的基础上,重复上述两步反应可以制得2.0代超支化聚酰胺改性松木纤维,以G2.0-F表示;在G2.0-F的基础上,再重复上述两步反应可以制得3.0代超支化聚酰胺改性松木纤维,以G3.0-F表示。

(2) 复合材料制备。

将干燥好的不同方法处理的纤维与PP以及PP-g-MAH按质量比20:75:5在微型双螺杆挤出机中进行熔融共混,挤出温度为190℃。随后在微型注塑机中注塑成标准试样,料筒温度为190℃,模具温度为60℃。

1.4 测试与表征

拉伸强度按GB/T 1040-2006测试,拉伸速率为2mm/min;

采用FTIR仪测试改性前后纤维表面官能团的变化情况,波数范围为400~4000cm⁻¹,分辨率为4cm⁻¹;

采用TG分析仪分析纤维改性前后复合材料的热稳定性,升温范围为30~500℃,升温速率为20℃/min。

2 结果与讨论

2.1 不同方法处理后纤维的FTIR谱图

图1为不同方法处理的松木纤维FTIR谱图。从图1可以看出,纤维经表面处理后,3300cm⁻¹处的羟基特征吸收峰减弱,这说明纤维裸露的羟基已与表面处理剂的基团进行了反应。而纤维经不同代数的超支化聚酰胺改性后,1650,670cm⁻¹处出现了明显的特征吸收峰,这两处峰均对应伯胺的特征吸收峰。由此可见经超支化聚酰胺改性后,氨基已经成功的引入到松木纤维的表面上。从图1还可看出,随着超支化聚酰胺接枝代数的增加,引入的氨基

数目越来越多,伯胺特征吸收峰的峰强逐渐变大。

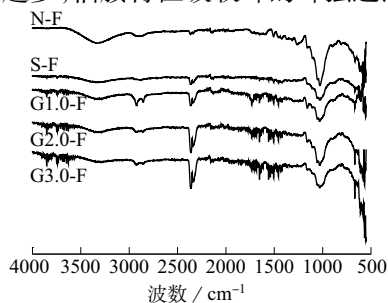
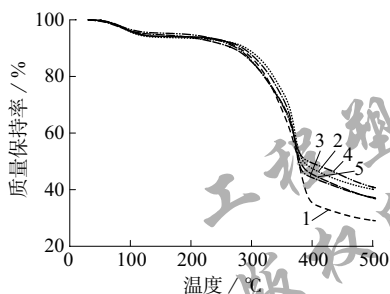


图1 不同方法处理的松木纤维 FTIR 谱图

2.2 不同方法处理后纤维的 TG 分析

图2为不同方法处理的松木纤维 TG 曲线。从图2可以看出,不同方法处理的纤维均在 100℃之前有明显的热失重,这主要是由纤维中的水分汽化蒸发所致;300~400℃为纤维主要的失重温度区间,纤维中各主要组分发生了热分解。未处理的纤维在 500℃的失重率最大,而经过处理的纤维在 500℃的失重率相差不大。



1—N-F; 2—S-F; 3—G1.0-F; 4—G2.0-F; 5—G3.0-F

图2 不同方法处理的松木纤维 TG 曲线

图3为不同方法处理的松木纤维失重 10% 时的温度。

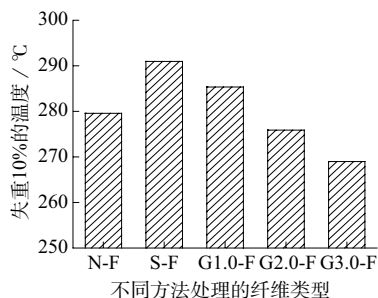


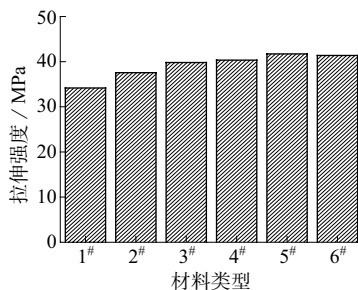
图3 不同方法处理的松木纤维失重 10% 时的温度

从图3可以看出,纤维经 KH-550 改性后,其失重 10% 时的温度最高,这可能是因为 KH-550 在纤维表面引入了硅的化合物,提高了纤维的热稳定性。经 1.0 代超支化聚酰胺改性处理后,纤维失重 10% 时的温度比 KH-550 改性的略有下降,但仍比未经改性的纤维高,这主要是因为纤维表面仍存在着较多硅的化合物。而经 2.0 代超支化聚酰胺改性处理

后,纤维的热稳定性比未经改性的纤维有所降低,经 3.0 代超支化聚酰胺改性处理后,纤维的热稳定性比未经改性的纤维更低。这可能是因为虽然纤维表面存在着硅的化合物,但纤维经超支化聚酰胺改性时,随着接枝代数的增加,其在溶剂中反应时间越来越长,从而导致纤维热稳定性变差。

2.3 不同处理方法对复合材料拉伸强度的影响

图4示出不同表面处理方法对 PP/松木纤维复合材料拉伸强度的影响,纤维的质量分数为 20%,目数为 40 目。从图4可以看出,经 KH-550 处理后纤维复合材料的拉伸强度得到较大提高,这主要是由于纤维表面引入了大量的氨基,其易与 PP-g-MAH 大分子相容剂发生反应,从而形成较强的界面结合的缘故。经超支化聚酰胺改性处理后,纤维表面的氨基数量更加丰富,因此复合材料的界面更加牢固,拉伸强度提高更大。从图4中的 PP/G1.0-F 和 PP/G2.0-F 复合材料能够清晰地看出此趋势。但 PP/G3.0-F 复合材料拉伸强度比 PP/G2.0-F 略有下降。这主要是由于纤维长时间在试剂中浸泡的结果,导致了纤维自身的力学性能下降。因此,结合纤维处理的时间以及引入氨基的数量,可以认为 PP/G2.0-F 复合材料的拉伸强度最高。



1#—PP; 2#—PP/N-F; 3#—PP/S-F; 4#—PP/G1.0-F;
5#—PP/G2.0-F; 6#—PP/G3.0-F

图4 不同表面处理方法对 PP/松木纤维复合材料拉伸强度的影响

2.4 松木纤维尺寸对复合材料拉伸强度的影响

表1为不同方法处理的松木纤维尺寸对复合材料拉伸强度的影响,其中纤维的质量分数为 20%。从表1可以看出,未经处理的纤维以及经 KH-550 处理的纤维目数为 20 目时,复合材料的拉伸强度较纤维目数为 40 目时较高,这主要是由于 20 目的纤维长度较长,其增强效果较好。但 20 目的松木纤维经超支化聚酰胺改性处理后,相应复合材料的拉伸强度比 40 目纤维增强的复合材料低,这可能是由于在纤维含量相同的情况下,40 目的纤维比表面积更大,纤维表面官能团裸露出来的更彻底,因此改性也

更加完善,经超支化聚酰胺改性处理后氨基引入的数量更加丰富,因此复合材料的界面更牢固,复合材料的拉伸强度有所提高。而 20 目纤维较粗,比面积较小,纤维表面裸露出来的可反应基团过少,从而改性不完全,导致复合材料拉伸强度相对较低。

表 1 松木纤维尺寸对复合材料拉伸强度的影响 MPa

材料类型	纤维目数	
	20 目	40 目
PP	34.16	34.16
PP/N-F	39.60	37.57
PP/S-F	41.36	39.80
PP/G1.0-F	40.11	40.34
PP/G2.0-F	39.99	41.72
PP/G3.0-F	39.62	41.37

3 结论

(1) 通过对松木纤维表面进行超支化聚酰胺接枝改性,在纤维表面引入了大量活泼的氨基基团,经 1.0 代超支化聚酰胺接枝改性后纤维的耐热性得到提高,但 2.0 及 3.0 代超支化聚酰胺接枝改性后纤维的耐热性有所降低。

(2) 经超支化聚酰胺接枝改性后的松木纤维增强 PP 复合材料的拉伸强度比未经改性的纤维复合材料均有所提高,其中 2.0 代超支化聚酰胺接枝改性的纤维增强 PP 复合材料拉伸强度最高。

(3) 对于未改性或 KH-550 改性的纤维,其目数为 20 目时的复合材料拉伸强度较纤维目数为 40 目的高,但超支化聚酰胺接枝改性的纤维增强的复合材料拉伸强度随纤维尺寸的变化情况与此相反。

参考文献

- [1] Gurunathan T, Mohanty S, Nayak S K. A review of the recent developments in biocomposites based on natural fibers and their application perspectives[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2015, 77: 1-25.
- [2] Faruk O, Bledzki A K, Fink H P, et al. Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000-2010[J]. Progress in Polymer Science, 2012, 37(11): 1552-1596.
- [3] 张涛, 杨双燕, 高晓菊. 木塑复合材料力学性能的影响因素探讨[J]. 科技创新导报, 2015(25): 64-65.
Zhang Tao, Yang Shuangyan, Gao Xiaojie. The influence factors on the mechanical properties of wood plastic composites[J]. Science and Technology Innovation Herald, 2015(25): 64-65.
- [4] 刘昊, 许宏武, 刘宛宜, 等. 木塑复合材料用增容剂研究进展[J]. 工程塑料应用, 2015, 43(5): 149-152.
Liu Hao, Xu Hongwu, Liu Wanyi, et al. Advance in research of compatibilizer for wood plastic composite[J]. Engineering Plastics Application, 2015, 43(5): 149-152.
- [5] 陈颢, 顾书英, 任杰. 聚乳酸/天然纤维复合材料成型加工研究进展[J]. 工程塑料应用, 2014, 42(9): 102-105.
Chen Xie, Gu Shuying, Ren Jie. Research progress on processing of PLA/natural fiber composites[J]. Engineering Plastics Application, 2014, 42(9): 102-105.
- [6] 张扬, 张静, 江雯钊, 等. 聚乳酸/植物纤维全生物降解复合材料的研究进展[J]. 中国塑料, 2015, 29(8): 25-31.
Zhang Yang, Zhang Jing, Jiang Wenzhao, et al. Research development of fully biodegrade poly(lactic acid)/plant fiber composites[J]. China Plastics, 2015, 29(8): 25-31.
- [7] 赵兵, 张峰, 林红, 等. 端氨基超支化化合物接枝氧化亚麻纤维抗菌抗紫外性能研究[J]. 印染助剂, 2011, 28(5): 12-14.
Zhao Bing, Zhang Feng, Lin Hong, et al. Study on the antimicrobial property and anti-UV radiation of oxidized linen fabric grafted with HBP-NH₂[J]. Textile Auxiliaries, 2011, 28(5): 12-14.
- [8] 赵兵, 张峰, 林红, 等. HBP-NH₂ 接枝氧化亚麻纤维性能研究[J]. 毛纺科技, 2010, 38(11): 51-54.
Zhao Bing, Zhang Feng, Lin Hong, et al. Properties of oxidized linen fiber grafted with HBP-NH₂[J]. Wool Textile Journal, 2010, 38(11): 51-54.
- [9] Yang Qiang, Pan Xuejun, Huang Fang, et al. Synthesis and characterization of cellulose fibers grafted with hyperbranched poly(3-methyl-3-oxetanemethanol)[J]. Cellulose, 2011, 18(6): 1611-1621.
- [10] Fujiki K, Sakamoto M, Yoshikawa S, et al. Surface grafting of hyperbranched dendritic polymer onto glass fiber[J]. Composite Interfaces, 1999, 6(3): 215-226.

合理生产是塑料包装瓶企业发展关键

产能过剩问题是一直困扰包装行业发展的一大难题。随着企业数量以及行业的不断发展壮大,产能过剩问题更加突出。塑料包装瓶行业同样存在着产能过剩的问题,这个问题阻碍着企业的发展。

导致我国塑料包装瓶产业出现结构性产能过剩的主要原因在于产业结构不合理,发展方式比较落后。具体问题主要表现在行业创新能力不强,同行企业扎堆在中低端市场拼杀,打“价格战”,新技术、新产品难以满足需求。

结构性、中低端产能过剩,苦果只能大家来尝。“低端过剩”导致我国塑料包装瓶行业整体无力与国际市场、外资企

业竞争,小产量、低水平生产商以低价的产品充斥着市场,给行业带来的是恶性“竞争”,“价格战”越演越烈,而下游需求随着市场的规范和对产品、服务等的不断升级,低端产品的市场越来越小;塑料包装瓶产业近几年大跃进式的投资,加剧了中低端产品的重复建设,加大了产业结构调整难度,最直接的后果是企业利润下滑。可以说,一些中小企业、低劣产品生产商面临着生死存亡的危机。

在产能过剩的情况下,塑料包装瓶企业一方面需要从自身进行调整,另一方面,也必须要结合时代机遇,找到适合自身发展的方向,才能在未来竞争愈发激烈的情况下立于不败之地。
(北京热线)