

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2015.04.008

PP/PE-g-MAH/废皮革纤维复合材料性能的研究

陈世鹏^{1,2}, 宋正辉^{1,2}, 王亚娟², 李亚², 邵双喜², 姚利辉², 段景宽², 秦林¹

(1. 太原理工大学, 太原 030024; 2. 宁波工程学院材料学院, 浙江宁波 315016)

摘要: 利用马来酸酐(MAH)接枝聚乙烯(PE)(PE-g-MAH)作为增容剂,以废弃的皮革纤维为增韧剂,通过物理机械共混方法,制备一种可生物降解的PP/PE-g-MAH/废皮革纤维复合材料。研究了PP/PE-g-MAH/废皮革纤维复合材料的微观结构和力学性能之间的关系。结果表明,PE-g-MAH与废皮革纤维之间存在着化学反应,有利于废皮革纤维在PP基体中的分散,同时提高了废皮革纤维与PP基体之间的作用力,改善了PP/PE-g-MAH/废皮革纤维复合材料的力学性能。PP/PE-g-MAH/废皮革纤维复合材料的力学性能与废皮革纤维的用量和废皮革纤维在PP基体中的分散状态有关。

关键词: 聚丙烯; 废皮革纤维; 复合材料; 马来酸酐接枝聚乙烯

中图分类号: TQ327.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2015)04-0036-05

Study of Properties of PP/PE-g-MAH/Scrap Leather Fiber Composites

Chen Shipeng^{1,2}, Song Zhenghui^{1,2}, Wang Yajuan², Li Ya², Shao Shuangxi², Yao Lihui², Duan Jingkuan², Qin Lin¹

(1. Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China;

2. Institute of Material Engineering, Ningbo University of Technology, Ningbo 315016, China)

Abstract: Polypropylene(PP)/maleic anhydride(MAH) grafted polyethylene(PE)/scrap leather fiber biodegradable composites were prepared by means of physical mechanical blending method and PE-g-MAH and scrap leather fiber were used as compatibility agent and toughening agent respectively. The relationships between micro-structure and mechanical properties of PP/PE-g-MAH/scrap leather fiber composites were studied. The experiment results show that the existence of chemical reaction between PE-g-MAH and scrap leather fiber was in favor of the good dispersion of scrap leather fiber in PP matrix, meanwhile increases the force between scrap leather fiber and PP matrix, which lead to the improvement of mechanical properties of PP/PE-g-MAH/scrap leather fiber composites. The mechanical properties of PP/PE-g-MAH/scrap leather fiber composites are related to the amount of scrap leather fiber and scrap leather fiber dispersed state in PP matrix.

Keywords: polypropylene; scrap leather fiber; composite; maleic anhydride grafted polyethylene

聚丙烯(PP)作为一种通用塑料,原料来源丰富、价格低廉,与其它通用塑料相比,具有较好的综合性能,如相对密度小,加工性能优良,屈服强度、拉伸强度及拉伸弹性模量较高,电绝缘性良好,耐应力龟裂及耐化学药品性较佳等;其制品无毒无味、光泽性好,因而被广泛应用于汽车、电器、日用品及家具、包装等领域。但PP的成型收缩率大、脆性高,缺口冲击强度低,特别是在低温时尤为严重,这就大大地限制了PP的进一步推广应用。因此,必需对PP进行改性,特别是以其工程化及功能化方面的研究作为重点^[1-3]。

传统对PP增韧改性的方法有3种:(1)无机刚性粒子增韧^[4-6];(2)采用弹性体或橡胶等材料进行增韧改性^[7-9];(3)采用弹性体与无机刚性粒子共同增韧^[10-11]。这3种方法都可以不同程度地提高PP

的韧性并取得广泛的应用。笔者采用废弃皮革纤维这一韧性生物材料来增韧PP,其目的有两个:(1)废皮革纤维为生物材料,具有生物降解功能。通过这种物质改性后的PP具有生物降解性;(2)废皮革纤维是动物皮经过鞣制后得到的皮纤维,具有一定的韧性,预计完全可以提高PP的韧性。从化学结构分析,废皮革纤维是一种氨基酸,与非极性PP的相容性不佳,为了提高PP与废皮革纤维的相容性,笔者采用马来酸酐接枝聚乙烯(PE-g-MAH)作为增容剂,以提高PP和废皮革纤维的相容性并提高废皮革纤维在PP中的分散性。研究结果表明,由于PE-g-MAH与废皮革纤维之间能产生化学反

联系人: 秦林,博士,副教授,博士生导师,研究方向为金属表面防护

收稿日期: 2015-01-16

应,提高了PP与废皮革纤维的相容性,增加了废皮革纤维的分散性,从而提高了PP的冲击性能和拉伸性能,改善了PP复合材料的耐热性能。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PP:EPS30R,中国石油化工股份有限公司茂名分公司;

PE-g-MAH:自制;

抗氧剂:1010,汽巴精化(中国)有限公司;

抗氧剂:168,汽巴精化(中国)有限公司;

废皮革纤维:将鞣制后的牛皮下脚料粉碎,粒径约为0.85 mm,自制;

图1给出了废皮革纤维的化学分子结构示意图。

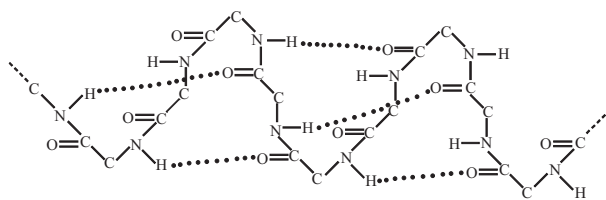


图1 废皮革纤维的化学分子结构示意图

1.2 主要仪器与设备

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪:Paragon 1000型,美国珀金埃尔默公司;

转矩流变仪:HAPRO Rfveometer型,哈尔滨哈普电气有限公司;

扫描电子显微镜(SEM):Hitachi S4800型,日本Hitachi公司;

万能拉力试验机:EMT2000-B型,深圳市新三思材料检测有限公司;

悬臂梁冲击试验机:QJBCX型,上海倾技仪器仪表科技有限公司;

热失重(TG)分析仪:TGA/DSC1 1100SF型,瑞士梅特勒-托利多仪器有限公司。

1.3 PP/PE-g-MAH/废皮革纤维复合材料的制备

PP/PE-g-MAH/废皮革纤维复合材料的配方如表1所示。

表1 PP/PE-g-MAH/废皮革纤维复合材料的配方 份

编号	PP	PE-g-MAH	废皮革纤维	抗氧剂1010	抗氧剂168
SLFs0	90	10	0	0.1	0.1
SLFs5	90	10	5	0.1	0.1
SLFs10	90	10	10	0.1	0.1
SLFs15	90	10	15	0.1	0.1
SLFs20	90	10	20	0.1	0.1
PE-g-MAH0	90	0	10	0.1	0.1

将废皮革纤维和PE-g-MAH放在80℃真空干燥箱中烘干24 h。将PP,PE-g-MAH和废皮革

纤维按表1配方称量后加入到转矩流变仪中,转矩流变仪的转速为50 r/min,温度为230℃,混炼20 min出料,得到PP/PE-g-MAH/废皮革纤维复合材料,然后压片、制样、测试。

1.4 性能测试

FTIR测试:对废皮革纤维进行表征。采用反射法测试,分辨率为4 cm⁻¹,测量范围为500~4000 cm⁻¹。

SEM观察:对废皮革纤维形态进行表征。用无水乙醇作为溶剂,将废皮革纤维溶解,乙醇和废皮革纤维的质量比为50:1。将废皮革纤维的乙醇溶液超声振荡20 min后,取少许废皮革纤维乙醇悬浊液置于铜质平台上,待乙醇完全挥发后,进行喷金,观察废皮革纤维的形态。将PP/PE-g-MAH/废皮革纤维复合材料的冲击断面喷金后进行观察,分析废皮革纤维在PP基体中的分散情况。

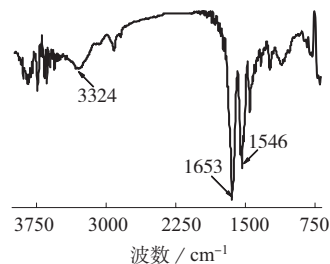
力学性能测试:PP/PE-g-MAH/废皮革纤维复合材料的拉伸性能及悬臂梁缺口冲击强度分别按GB/T 1040-2006和GB/T 1843-2008进行测试。

TG分析:称取一定量的PP/PE-g-MAH/废皮革纤维复合材料放入TG分析仪中,在氮气气氛中将温度从室温升温到700℃,升温速率为10℃/min,分析复合材料的耐热性能。

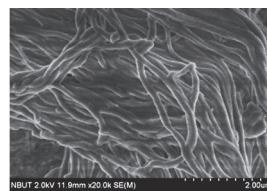
2 结果与讨论

2.1 废皮革纤维的FTIR表征

本实验使用的废皮革纤维是鞣制后的牛皮下角料经过机械粉碎、过筛后得到的一种生物质材料。这种生物质材料实际上是一种天然蛋白质纤维。图2给出了废皮革纤维的FTIR谱图和SEM照片。



(a)



(b)

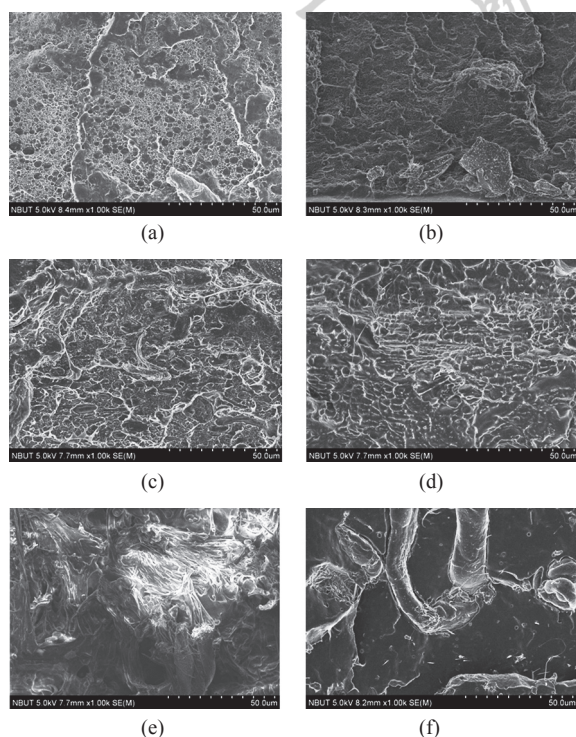
a—FTIR谱图;b—SEM照片

图2 废皮革纤维的FTIR谱图和SEM照片

从图 2a 可以看到,在波数为 $3\,324\text{ cm}^{-1}$ 处有一个较宽的特征吸收峰,另外在 $1\,546\text{ cm}^{-1}$ 处也有明显的特征吸收峰,很显然,这两个特征峰都归属于—NH 基团。在 $1\,653\text{ cm}^{-1}$ 处有一个非常明显的特征吸收峰,这个特征吸收峰很显然是一CO 的振动吸收峰。从这些特征吸收峰的归属上可以看出,废皮革纤维是一种蛋白质,即氨基酸物质^[12]。从图 2b 可以明显地看到,废皮革纤维是一种束状纤维结构,这种束状纤维比较疏松,而且具有一定的长径比。从废皮革纤维的形态上可以推断,废皮革纤维对于 PP 基体将具有增强增韧的作用和效果。

2.2 PP/PE-g-MAH/废皮革纤维复合材料冲击断面的 SEM 表征

从图 2a 已经看出,废皮革纤维是一种氨基酸类材料,分子结构上具有极性较强的—NH 和—CO 基团,而 PP 是一种非极性的聚合物材料,根据相似相容原理,废皮革纤维和 PP 物理共混,将具有明显的不相容性,即会发生明显的相分离。严重的相分离会使复合材料的宏观力学性能下降。为了提高废皮革纤维和 PP 之间的相容性,采用 PE-g-MAH 作为废皮革纤维和 PP 之间的增容剂。图 3 给出了不同复合材料的冲击断面的 SEM 照片。



a—SLFs0 ; b—SLFs5 ; c—SLFs10 ; d—SLFs15 ;
e—SLFs20 ; f—PE-g-MAH0

图 3 PP/PE-g-MAH/废皮革纤维复合材料冲击断面的 SEM 照片

从图 3a 看到, PP/PE-g-MAH 复合材料出现了明显的相分离现象,即 PE-g-MAH 以不规则球形分散在 PP 基体中。这是因为 PE-g-MAH 具有一定的极性,而 PP 是非极性材料,两者的相互溶解度参数不同,从而造成 PE-g-MAH 以海岛结构存在于 PP 基体中。从图 3b~图 3e 可以看出,随着废皮革纤维用量从 5 份增加到 20 份, PP/PE-g-MAH/废皮革纤维复合材料的断面发生了明显变化:(1) 废皮革纤维用量不大于 15 份时,废皮革纤维在 PP 基体中的分散比较均匀,尤其是当废皮革纤维用量在 10~15 份之间时,废皮革纤维在 PP 基体中的分散最均匀。当废皮革纤维用量为 20 份时,废皮革纤维在 PP 基体中有明显的团聚现象;(2) 随着废皮革纤维用量的增加,许多废皮革纤维从 PP 基体中被抽拔出来,致使复合材料的断面显示出明显的韧性断裂现象;(3) 废皮革纤维与 PP 基体之间没有明显的分离现象。而无 PE-g-MAH 的 PP/废皮革纤维复合材料中,束状的废皮革纤维与 PP 基体之间出现明显的相分离现象(见图 3f)。上述现象表明, PE-g-MAH 在废皮革纤维和 PP 基体之间起到了增容剂的作用, PE-g-MAH 的加入提高了废皮革纤维在 PP 中的分散性。其原因可能是 PE-g-MAH 与废皮革纤维之间发生了明显的化学反应。PE-g-MAH 与废皮革纤维之间可能存在的化学反应过程见图 4。

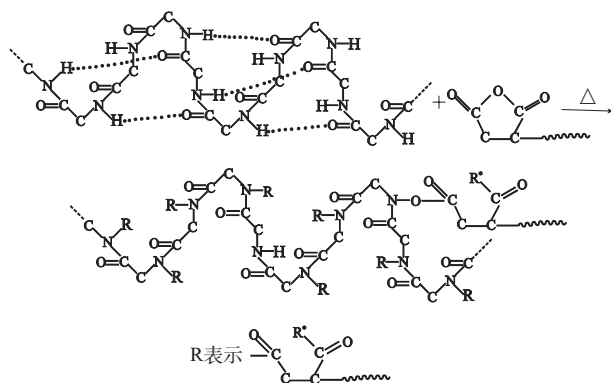


图 4 废皮革纤维与 PE-g-MAH 可能存在的反应过程

从图 4 可以看出, PE-g-MAH 分子上具有反应活性较强的酸酐基团,这些酸酐基团与废皮革纤维分子上的—NH 发生酸碱反应,从而使废皮革纤维与 PE-g-MAH 之间具有了键能较强的化学键,而长链的 PE 链段与 PP 具有很好的互容性。所以 PE-g-MAH 在 PP 和废皮革纤维之间起到“桥梁”的作用,使极性废皮革纤维在 PP 中能很好地分散,提高了 PP 和废皮革纤维之间的作用力。

2.3 废皮革纤维用量对PP/PE-g-MAH/废皮革纤维复合材料性能的影响

(1) 废皮革纤维用量对PP/PE-g-MAH/废皮革纤维复合材料拉伸性能的影响。

图5给出了废皮革纤维用量对PP/PE-g-MAH/废皮革纤维复合材料拉伸性能的影响。

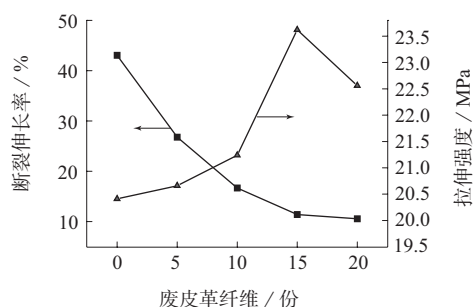


图5 废皮革纤维用量对PP/PE-g-MAH/废皮革纤维复合材料拉伸性能的影响

从图5可以看到,随着废皮革纤维用量的增加,PP/PE-g-MAH/废皮革纤维复合材料的拉伸强度逐渐增大,当废皮革纤维用量为15份时,拉伸强度达到最大值,继续增加废皮革纤维的用量,复合材料的拉伸强度逐渐下降。而PP/PE-g-MAH/废皮革纤维复合材料的断裂伸长率呈逐渐递减的趋势。很显然,PP/PE-g-MAH/废皮革纤维复合材料的拉伸强度与废皮革纤维的用量和废皮革纤维在PP基体中的分散状态有很大关系。从图3和图4可知,由于废皮革纤维和PE-g-MAH之间有强烈的化学键存在,有利于废皮革纤维在PP基体中的分散,从而导致随着废皮革纤维用量的增加,复合材料的拉伸强度增大。当废皮革纤维用量超过15份时,废皮革纤维在PP基体中有明显的团聚现象,从而导致复合材料的拉伸强度降低。

(2) 废皮革纤维用量对PP/PE-g-MAH/废皮革纤维复合材料冲击强度的影响。

从图2b已经看出,废皮革纤维为束状纤维,加之PE-g-MAH又在PP和废皮革纤维之间起到“连桥”的作用,可以预测废皮革纤维的用量将对PP/PE-g-MAH/废皮革纤维复合材料的冲击性能有明显的影。表2给出了废皮革纤维用量对PP/PE-g-MAH/废皮革纤维复合材料冲击强度的影响。

从表2可以看出,随着废皮革纤维用量的增加,PP/PE-g-MAH/废皮革纤维复合材料的冲击强度逐渐增大,当废皮革纤维用量为15份时,复合材料的冲击强度达到最大值,为275 kJ/m²;当废皮革

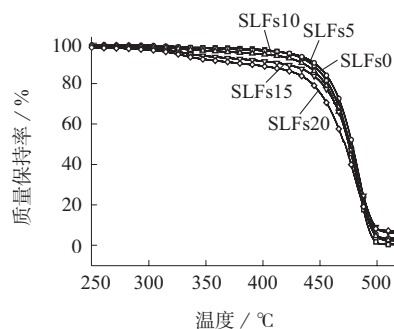
表2 PP/PE-g-MAH/废皮革纤维复合材料的冲击强度

编号	悬臂梁缺口冲击强度/(kJ·m ⁻²)
SLFs0	250
SLFs5	265
SLFs10	272
SLFs15	275
SLFs20	272
PE-g-MAH0	232

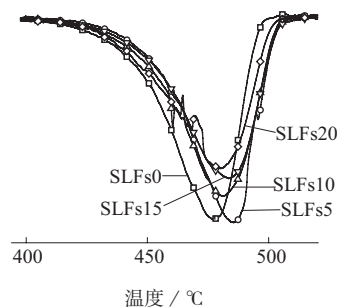
纤维用量为20份时,复合材料的冲击强度有所下降。没有增容剂PE-g-MAH的PP/废皮革纤维复合材料的冲击强度仅为232 kJ/m²,明显低于相同废皮革纤维用量的PP/PE-g-MAH/废皮革纤维复合材料的冲击强度(272 kJ/m²)。很显然,复合材料的冲击强度与废皮革纤维在PP基体中的分散状态、用量以及PE-g-MAH的作用相关。图3已经证明,PP/PE-g-MAH/废皮革纤维复合材料的冲击断面中废皮革纤维被拔出,废皮革纤维起到增韧剂的作用。当废皮革纤维用量为20份时,废皮革纤维团聚,导致复合材料的冲击强度下降。废皮革纤维和PE-g-MAH间有强烈的化学键存在,也有利于吸收冲击能而使复合材料的冲击强度提高。

(3) 废皮革纤维用量对PP/PE-g-MAH/废皮革纤维复合材料耐热性能的影响。

图6和表3分别给出了PP/PE-g-MAH/废皮革纤维复合材料的TG和DTG曲线以及相关的性能指标。



(a)



(b)

a—TG曲线;b—DTG曲线

图6 PP/PE-g-MAH/废皮革纤维复合材料的TG和DTG曲线

表 3 PP/PE-g-MAH/废皮革纤维复合材料的 TG 数据 ℃

编号	初始失重温度	失重 10% 的温度	失重 50% 的温度	最大失重温度
SLFs0	452	465	470	477
SLFs5	455	468	472	484
SLFs10	448	460	469	479
SLFs15	446	457	460	479
SLFs20	444	456	458	478

从图 6 和表 3 可以看出,除废皮革纤维用量为 5 份时,PP/PE-g-MAH/废皮革纤维复合材料的耐热性能比纯 PP 的耐热性能略高一点外,其它复合材料的耐热性能都比纯 PP 的低。废皮革纤维属于生物质有机物,其本身耐热性能不佳,所以导致 PP/PE-g-MAH/废皮革纤维复合材料的耐热性能有所降低。

3 结论

(1) 废皮革纤维是一种氨基酸类的生物质材料,其形状为疏松的束状纤维。

(2) PE-g-MAH 在废皮革纤维和 PP 之间起到增容剂的作用,有利于提高废皮革纤维在 PP 中的分散,改善废皮革纤维与 PP 基体之间的界面作用。

(3) 废皮革纤维在 PP/PE-g-MAH 复合材料中起到增韧剂的作用,废皮革纤维的加入改善了复合材料的力学性能。随着废皮革纤维用量的增加,PP/PE-g-MAH/废皮革纤维复合材料的悬臂梁缺口冲击强度和拉伸强度逐渐增大,当废皮革纤维用量为 15 份时,PP/PE-g-MAH/废皮革纤维复合材料的悬臂梁缺口冲击强度和拉伸强度达到最大值,而复合材料的耐热性能略有下降。

(4) PP/PE-g-MAH/废皮革纤维复合材料的力学性能与废皮革纤维在 PP 基体中的用量和分散有关。

参考文献

- [1] 王海平,王标兵,杨云峰,等.聚丙烯增韧改性的研究进展[J].绝缘材料,2009,42(1):29-32.
Wang Haiping, Wang Biaobing, Yang Yunfeng, et al. Research progress on toughening modification of polypropylene[J]. Insulating Materials, 2009, 42(1):29-32.
- [2] 张思灯,王兴平,孙宾,等.聚丙烯纤维细旦、可染及功能化改性研究进展[J].高分子通报,2013(10):50-59.
Zhang Sideng, Wang Xingping, Sun Bin, et al. Research progress in fine denier, dyeable and functional polypropylene fibers[J]. Polymer Bulletin, 2013(10):50-59.
- [3] 刘俊,李江平.聚丙烯的改性研究进展[J].广东化工,2010,37(1):66-68.
- [4] Liu Jun, Li Jiangping. Research progress of modification of polypropylene[J]. Guangdong Chemical Industry, 2010, 37(1):66-68.
- [5] 杨帆,贾悦欣,张然,等.聚合物/热塑性弹性体/纳米无机粒子三元复合材料的增韧增强研究进展[J].材料导报,2014,28(7):112-116.
Yang Fan, Jia Yuexin, Zhang Ran, et al. Research progress in the toughening and strengthening of polymer/thermoplastic elastomer/inorganic nanoparticles ternary composites[J]. Materials Review, 2014, 28(7):112-116.
- [6] Jiang Xueliang, Zhang Yinxi. Study of the structure and the mechanical properties of dynamically cured PP/MAH-g-SEBS/epoxy blends[J]. Chinese Chem Lett, 2009(20):877-880.
- [7] Raha S, Kao N, Bhattacharya S. Morphological characterisation and dynamic rheology of nano-structured blends of polystyrene and SEBS[J]. Journal of Polymer Engineering, 2010, 30(5/7):429-445.
- [8] 王利平,侯家瑞,段咏欣,等.界面增容剂对丁腈橡胶增韧聚乳酸体系性能的影响[J].高分子学报,2014(7):914-921.
Wang Liping, Hou Jiarui, Duan Yongxin, et al. Influence of interfacial compatibilizers on the properties of nitrile butadiene rubber toughening poly(L-lactide) system[J]. Acta Polymerica Sinica, 2014(7):914-921.
- [9] 樊勤,王永丽,周权,等.端环氧基丁腈橡胶增韧氰酸酯树脂[J].玻璃钢/复合材料,2014(8):22-26.
Fan Qin, Wang Yongli, Zhou Quan, et al. The toughening modification of cyanate esters resin modified by epoxy terminated butadiene-acrylonitrile[J]. Fiber Reinforced Plastics/Composites, 2014(8):22-26.
- [10] 何小芳,张艳珠,张崇,等.热塑性弹性体在聚丙烯改性中的研究进展[J].塑料包装,2011,21(5):12-17.
He Xiaofang, Zhang Yanzhu, Zhang Chong, et al. Progress in research of polypropylene modified by thermoplastic elastomer[J]. Plastics Packaging, 2011, 21(5):12-17.
- [11] Li Chengwu. Modification and characterization of polypropylene[J]. Journal of Chemical and Pharmaceutical Research, 2014, 6(7):1467-1473.
- [12] 李宝军,安曼,陈兴刚,等.聚苯乙烯/纳米TiO₂/SEBS三元复合材料的制备及性能研究[J].中国塑料,2012,26(12):57-62.
Li Baojun, An Man, Chen Xinggang, et al. Preparation and properties of PS/Nano-TiO₂/SEBS composites[J]. China Plastics, 2012, 26(12):57-62.
- [13] Duan Jingkuan, Fan Changxiu, Li Ya, et al. Preparation and characterization of the covalent-integrated PLA and scrap leather fiber composites[J]. Journal of Shanghai Jiaotong University, 2012, 17(5):586-592.