

马来酸酐接枝改性竹纤维及其增强复合材料的性能^{*}

任兵杰 陈宇翔 方红霞^{* *} 孙金余 史建俊 吴强林

(黄山学院应用化学研究所, 黄山 245041)

摘要 采用热化学酚化技术对竹粉进行液化, 分离得到竹纤维素微粉(BCMP), 对获得的 BCMP 表面进行马来酸酐(MAH) 接枝改性, 研究了反应温度和时间对酯化度的影响。结果表明, 在二甲苯回流反应温度为 140 ℃, 反应时间为 4 h 的条件下, 获得了高酯化度(16.2 %)、低羟值(15.6 mgKOH/g) 的 BCMP。与未接枝改性的 BCMP 相比, MAH 接枝改性后的 BCMP 表面粗糙, 改性效果明显, 并具有近似的结晶性能和良好的抗紫外吸收性能。接枝改性后的竹纤维与高密度聚乙烯挤出模压成型而获得的竹塑复合材料具有优异的弯曲性能、拉伸性能及耐沸水性能。

关键词 竹纤维 马来酸酐 酯化 高密度聚乙烯

随着石油资源的短缺和环保问题的日益突出, 对植物纤维的高值化和生态化应用已日益得到人们的重视, 并成为近年来新型复合材料的研究开发重点之一^[1-2]。天然竹材的力学性能非常优越, 其拉伸强度比其他天然材料(除了麻以外) 高, 更适合于作为复合材料的增强相。另外竹子自身具有抗菌、抑菌、抗紫外、透气性好等特性, 且竹子生长迅速、成材快、产量高, 是一种资源丰富、生长周期短、环保功能强的可再生材料^[3], 对竹材的研究开发可以缓解由于木材的过度利用而带来的生态失调问题。

笔者近年以黄山市资源丰富的竹材为研发对象, 采用选择性酚化技术, 对竹材特别是竹材剩余物(下脚料) 竹粉进行液化, 获得具有优良流动性能和贮存稳定性的竹基酚化液, 制备了环境友好的竹基酚醛树脂胶粘剂。同时, 通过特定的分离技术获得可高值利用的竹纤维素微粉(BCMP)。BCMP 的纤维含量达 92% 以上, 可酰化羟值为 162.8 mgKOH/g 左右, 热分解温度达 300 ℃ 以上, 具有比竹粉更好的疏水性、耐热性、抗紫外老化性能和抑菌性能^[4-5]。

笔者利用马来酸酐(MAH) 对 BCMP 进行接枝改性^[6], 并以接枝后的 BCMP 作为增强相与高密度聚乙烯(PE-HD) 复合, 制备了高性能木塑复合材料。

1 实验部分

1.1 原材料、试剂

竹粉: 竹材加工下脚料, 经植物粉碎机粉碎后过 4 mm(5 目) 筛, 在 105 ℃ 下干燥 4 h;

MAH、苯酚、盐酸、甲苯、二甲苯、丙酮: 分析纯, 国药集团试剂有限公司;

PE-HD: HDPE 920, 工业级, 黄山永新股份有限公司。

1.2 仪器、设备

双螺杆挤出机: SY - II - 40 型, 湖南湘潭市粉末涂料机械厂;

平板硫化机: XLB50 - D 型, 湖州双力自动化装备科技有限公司;

人造板万能试验机: MWD - 10B 型, 济南新试金试验机有限责任公司;

傅立叶变换红外光谱(FTIR) 仪: Nicolet380 型, 美国 Nicolet 公司;

广角 X 射线衍射(WXR) 仪: D/max - γ B 型, 日本理学电机公司;

扫描电子显微镜(SEM): S4800 型, 日本日立公司;

紫外可见分光光度计: Unico UV - 2000 型, 美国 Unico 公司。

1.3 试样制备

(1) BCMP 的制备

向装有冷凝管、热电偶、搅拌器的四口烧瓶中加入苯酚, 在搅拌条件下加入一定比例(苯酚、竹粉质量比为 7 3) 的竹粉, 升温至 105 ℃, 加入占苯酚和竹粉总质量 5% 的盐酸, 保温液化反应 60 min, 得到液化产物。将液化产物冷却至 70 ~ 80 ℃ 抽滤, 分别得到具有良好流动性能的酚化液和残渣。用乙醇冲洗残渣至灰白色, 并在 100 ℃ 烘干至恒重, 即得 BCMP。

(2) MAH 接枝 BCMP

在装有冷凝管的 250 mL 平底烧瓶中加入一定量的 BCMP、MAH 和二甲苯, 置入油浴中, 升温至设定温度, 保温反应一定时间出料。将所得产物离心

^{*} 安徽省引进人才开发基金项目(2008Z040)、安徽省高校重点计划项目(KJ2008A40ZC)

^{**} 通讯作者

收稿日期: 2011-03-05

分离,倾去上层清液,用甲苯洗涤,再离心分离,重复操作3次,再用丙酮对产物索氏提取4 h,最后将所得产物于100℃烘干至恒重,即得MAH接枝BCMP。

(3) 复合材料试样制备

以未改性BCMP、改性BCMP、竹粉分别与PE-HD按照1:1质量比混合均匀,在添加少量助剂条件下,使用双螺杆挤出机在180℃下挤出造粒。将挤出料在180℃、15 MPa条件下,使用平板硫化机模压10 min后,冷却脱模,制得不同的复合材料试样。

1.4 性能测试

酯化度的测定^[7]:称取干燥好的MAH接枝BCMP样品2 g,置于250 mL三口烧瓶中,加入100 mL二甲苯,加热回流30 min分散,待溶液冷却后加入过量的0.1 mol/L的氢氧化钾-乙醇溶液,加热回流2 h。待冷却后再加入2~3滴酚酞指示剂,用0.1 mol/L乙酸-二甲苯溶液反滴定过量的碱,根据滴定结果,按式(1)计算出酯化度 W_1 。

$$W_1 = \frac{(C_1 V_1 - C_2 V_2) \times M}{2000 G} \times 100\% \quad (1)$$

式中: C_1 ——氢氧化钾-乙醇溶液的浓度, mol/L;

V_1 ——氢氧化钾-乙醇溶液的体积, mL;

C_2 ——乙酸-二甲苯溶液的浓度, mol/L;

V_2 ——乙酸-二甲苯溶液的体积, mL;

M ——MAH的分子量, 98.06 g/mol;

G ——MAH接枝BCMP的质量, g。

FTIR分析:用KBr压片法测定,扫描速度为32次/s,分辨率为4 cm⁻¹。

广角X衍射(WXRD)分析:Cu K α 靶,电压40 kV,电流60 mA,扫描速度0.1°/s,扫描范围5~60°。

SEM分析:采用SEM观察表面形貌并拍照。

紫外吸收分析:分别取BCMP、改性BCMP、竹粉0.100 g,置于3支试管中,另取一支试管做空白对照,分别向4支试管中缓缓加入70%(质量分数)的硫酸,之后将3支试管放入80℃的油浴中1 h,冷却后,摇匀,分别取2.00 mL的溶液加入4个100 mL的容量瓶中,之后加入蒸馏水稀释至刻度,然后以空白样品为参比,用紫外可见分光光度计进行测定。

弯曲强度、拉伸强度及耐沸水性能按GB/T 17657-1999测试。

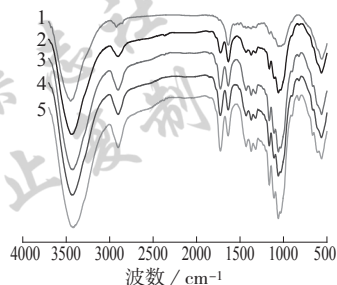
2 结果与讨论

2.1 接枝反应时间和温度对酯化反应的影响

(1) 不同反应时间对MAH接枝BCMP反应的影响

影响

在250 mL的碘量瓶中加入BCMP 1.2 g, MAH 3.6 g, 二甲苯 60 mL, 在140℃回流条件下保温反应,考察反应时间对MAH接枝BCMP反应的影响。图1示出经不同反应时间所得MAH接枝BCMP的FTIR谱图。由于接枝产物经过多次洗涤、离心、索氏提取处理,因此不含过量的MAH和副产物聚马来酸酐,剩余产物中仅有BCMP及其MAH的接枝产物。从图1可见,与BCMP相比,不同反应时间的接枝产物在1720 cm⁻¹处均出现了酯基的伸缩振动吸收峰,说明BCMP的羟基与MAH反应生成了酯基,该吸收峰随反应时间的延长而显著增强,即随着反应时间的延长,MAH通过酯化反应接枝到BCMP上的量也在增加。

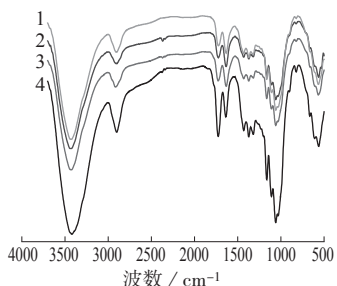


1—BCMP; 2~5—BCMP与MAH的反应时间分别为1、2、3、4 h

图1 BCMP及其与MAH不同反应时间接枝产物的FTIR谱图

(2) 不同反应温度对MAH接枝BCMP反应的影响

在250 mL的碘量瓶中加入BCMP 1.2 g, MAH 3.6 g, 二甲苯 60 mL, 选择反应时间为4 h, 考察反应温度对MAH接枝BCMP反应的影响。图2示出不同反应温度时MAH接枝BCMP的FTIR谱图。由图2可知,随着反应温度的增加,接枝产物在1720 cm⁻¹处酯基的伸缩振动吸收峰逐渐增强,即随着反应温度的增加,MAH通过酯化反应接枝到BCMP上的量也在增加。



1—80℃; 2—100℃; 3—120℃; 4—140℃

图2 BCMP与MAH不同反应温度接枝产物的FTIR谱图

从以上分析得知,在BCMP 1.2 g, MAH 3.6 g,

二甲苯 60 mL, 反应温度为 140℃, 反应时间为 4 h 的条件下, 所制备的 MAH 接枝 BCMP 在 1720 cm⁻¹ 处的特征吸收峰最为显著, 此时其酯化度高达 16.2%, 改性后 BCMP 的可酰化羟值也从改性前的 162.8 mgKOH/g 大幅度降低到 15.6 mgKOH/g, 表明 BCMP 表面的羟基基本参与了酯化反应, 也进一步说明笔者所使用的热化学酚化方法获得的 BCMP 具有很高的表面反应活性。

2.2 改性前后 BCMP 的结构与性能

以酯化度为 16.2% 的改性 BCMP 为研究对象, 进一步分析 BCMP 改性前后的结构与性能。

(1) XRD 分析

图 3 示出接枝改性前后 BCMP 的 XRD 谱图。从图 3 可以看出, 改性后 BCMP 的晶体结构不变, 同属于纤维素 I 型结构, 明显呈现 (101)、(002) 的结晶晶面。同时可以看出, 代表结晶区强度的 (002) 面衍射峰都很尖锐, 具有较高的结晶度 (为 46.71%, 竹粉只有 35%), 表明接枝反应后的 BCMP 仍保留了高度结晶纤维素结构, 说明 MAH 接枝 BCMP 的反应主要发生在纤维表面, 对 BCMP 的内部结晶度没有影响。

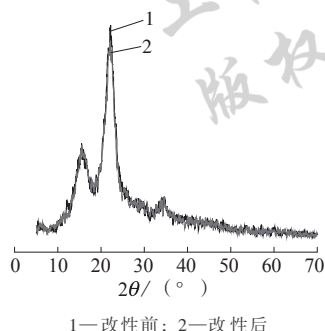
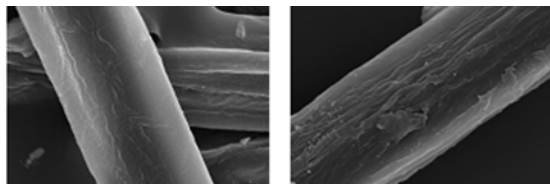


图 3 BCMP 接枝改性前后的 XRD 谱图

(2) SEM 测试

图 4 示出 BCMP 接枝前后的 SEM 照片。



(a) a—改性前; b—改性后

图 4 BCMP 接枝改性前后的 SEM 照片

从图 4 可以看出, 相比改性前的 BCMP, MAH 接枝改性后的 BCMP 表面粗糙, 表面包裹一层 MAH, 这为竹纤维增强热塑性树脂基复合材料的界

面性能改进提供了有效的途径。

(3) 紫外吸光度

图 5 示出 MAH 接枝改性前后 BCMP 的紫外吸收图谱。从图 5 可以看出, MAH 接枝改性后的 BCMP 在 200 ~ 400 nm 的紫外光谱区具有与 BCMP 近似的、比竹粉低得多的吸收, 即具有很好的抗紫外吸收性能。

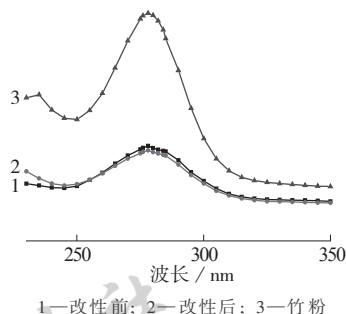


图 5 BCMP 改性前后的紫外吸收图谱

2.3 竹粉及 BCMP 增强 PE-HD 复合材料的性能

表 1 列出竹粉及 BCMP 增强 PE-HD 复合材料的弯曲强度、拉伸强度及耐沸水性能。由表 1 可知, 相较于以天然竹粉作为增强材料的 PE-HD 木塑复合材料来说, 不论是 BCMP 还是 MAH 改性 BCMP 增强复合材料, 均具有更好的弯曲性能、拉伸性能及耐沸水性能, 而改性 BCMP 增强 PE-HD 复合材料具有更好的力学性能, 特别是耐沸水性能显著提高。

表 1 改性前后 BCMP、竹粉增强复合材料的力学性能

增强材料	弯曲强度 / MPa	拉伸强度 / MPa	耐沸水性能		
			试件质量增加百分率 / %	试件厚度增加百分率 / %	表面质量 ¹⁾
竹粉	27	30	6.95	4.55	3 级
BCMP	31	36	2.39	0.83	1 级
改性 BCMP	42	45	1.58	0.46	1 级

注: 1) 表面质量: 1 级, 无变化; 2 级, 某一角度光泽/颜色有轻微变化; 3 级, 光泽/颜色有中等程度变化。

3 结论

(1) MAH 固相接枝竹纤维, 在 BCMP 与 MAH 的质量比为 1:3, 二甲苯为分散介质的条件下, 随着时间的延长、反应温度的增加, MAH 接枝 BCMP 的酯化度显著提高; 在二甲苯回流温度 140℃, 反应时间为 4 h 时, MAH 接枝 BCMP 的酯化度达到 16.2%, 羟值为 15.6 mgKOH/g。

(2) MAH 接枝改性后的 BCMP 表面变得粗糙, 并保留了改性前 BCMP 的结晶性质和抗紫外吸收性能。

(3) 改性 BCMP 增强 PE-HD 复合材料具有优异的弯曲、拉伸性能和耐沸水性能, 满足户外高性能应

用要求木塑复合材料的性能要求,有望应用于高性能户外装饰、建筑结构材料、汽车配件等复合材料。

参考文献

[1] Zhang Q H, Zhao G J, Jie S J. Liquefaction and product identification of main chemical compositions of wood in phenol[J]. Forestry Studies in China, 2005, 7(2): 31-37.

[2] 韩海山, 孙占英, 沈春银, 等. 剑麻纤维增强聚丙烯复合材料的制备及性能研究[J]. 工程塑料应用, 2009, 37(5): 21-25.

[3] Kobavashi M, Asanao T, Kajivama M. Analysis on residue formation during wood liquefaction with polyhydric alcohol[J]. Wood Sci-

ence and Technology, 2004, 50: 407-414.

[4] 方红霞, 孙金余, 胡长玉, 等. 一种竹材剩余物高值化转化的方法及其应用: 中国, 200910144257.3[P]. 2010-01-06.

[5] 方红霞, 潘健, 吴强林, 等. 竹基剩余物高值转化技术与材料化应用[J]. 现代化工, 2010, 30(1): 78-81.

[6] Beno J C, Roger H N, Mark P S. Structure-property relationship of all-cellulose composites[J]. Comp Sci Tech, 2009, 69: 1225-1230.

[7] 刘亮, 杨伟, 杨鸣波. 马来酸酐固相接枝微晶纤维素[J]. 高分子材料科学与工程, 2010, 26(3): 127-129.

GRAFTING MODIFICATION OF BAMBOO CELLULOSE FIBRE AND ITS COMPOSITE PROPERTIES

Ren Bingjie, Chen Yuxiang, Fang Hongxia, Sun Jinyu, Shi Jianjun, Wu Qianglin

(Applied Chemistry Laboratory of Huangshan University, Huangshan 245041, China)

ABSTRACT Bamboo cellulose micro-powder(BCMP) was obtained by the thermo-chemistry selective liquefaction of bamboo powder, then the surface of BCMP was etherified through their hydroxyl groups with maleic anhydride(MAH). The effect of treated temperature and time on the esterification was investigated. The results showed that the BCMP with higher degree of esterification(16.2%) and lower hydroxyl of 15.6 mgKOH/g were obtained finally at the temperature up to 140℃ for 4 h. Compared to unmodified BCMP, the modified BCMP had rough surface, similar crystalline properties, and excellent UV absorption properties. The tensile strength, bending strength of PE-HD/modified BCMP composites increased substantially, while the water-swellable stability of the composites was also significant improved as well.

KEYWORDS bamboo cellulose fiber, maleic anhydride, esterification, structure, composite, performance

我国国内塑料供需情况

从国内供给分析, 2010 年我国 PE 树脂实际产量为 841 万 t, 同比下降 3.45%, 随着国内限塑令以及金融危机的影响, 加上国内对高能耗、高污染企业产能投资的限制, 国内产量增速已经开始放缓。从 2010 年的进口形势来看, 总体保持平稳增长的态势。一方面是国内产能的不断增加, 自给率得到提高。另一方面, 随着国外产品的生产成本不断提高, 进口产品的成本优势在逐渐下降, 加之高品质、专业材料仍主要依靠进口, 进口平均价格也在稳步上升。国内产能在增长, 供给能力增强, 对外依存度不断缩小, 未来市场竞争将更加注重生产成本控制及产品质量的提升。

从国内需求分析, 随着我国经济的快速发展, 我国对塑料的消费增长也呈加速发展之势。2009 年以来, 我国 PE 的消费量已经达到了 1400 万 t 以上, 为世界第一大 PE 树脂消费国, 消费总量比美国高 44%, 比欧洲高 14%。但从人均 PE 消费量来看, 仅为美国的三成, 未来发展空间还是很大。因此, 发达国家对石化产品需求的影响将越来越有限, 以中国为代表的新兴经济体将成为拉动 PE 树脂需求的主力军。

2010 年我国人均塑料消费量约为 46 kg, 仅为发达国家的 1/3, 这预示着“十二五”期间我国塑料制品行业仍将会保持高速发展; 在“以塑代钢”、“以塑代木”的必然趋势下, 工程塑料制品业在“十二五”期间预计也会维持年均 15% 的市场增长率。可以预见, 在模具总量中占比最高的塑料模具,

“十二五”期间也将会以较高的增长速度发展。

1~2 月, 我国向 136 个国家和地区出口注塑机、塑料造粒机、塑料中空成型机等 10 大税号塑机产品 8615 台, 出口金额为 19466.89 万美元, 与去年同期相比, 出口数量和出口金额分别增长 16%、24%。但同期, 我国进口 10 大税号塑机产品共 1714 台, 进口金额为 33430.13 万美元, 进口数量同比增长 5%, 进口金额同比增长多达 33%, 贸易逆差金额为 13963.24 万美元, 同比增长 46%。

综合来看, 2011 年新增产能可能仅来源于部分既有设备的技术改造。在需求方面, 虽然我国塑料消费的快速增长阶段已过, 但在城镇化与扩大内需的背景下, 塑料需求仍然有望维持 5%~10% 的年增长率。(慧聰网)

拜耳合成的新型聚合物合金用于车身部件

拜耳材料科技将在德国曼海姆举行的 VDI “汽车工程中的塑料”会议中, 展示新开发的 Makroblend GR 235M 级别材料在汽车车身部件上的应用, 该 PC/PET 聚合物合金材料由可回收材料制成。拜耳材料科技的 Rainer Protte 和宝马汽车公司的 Andreas G nsbacher 将发表联合演讲, 介绍在直接表皮/直接涂层技术方面的最新发展。这项技术结合了热塑性塑料注塑成形工艺和聚氨酯反应成形工艺。只需一副模具, 一种工艺, 便能达到多组件注塑/涂层工艺的效果。这项工艺已经在 BMW 5 Gran Turismo 仪表台的装饰面板系列生产中取得成功应用。(振)