

PE-g-MAH 增容改性 LDPE/橡实壳纤维复合材料的研 究^{*}

李守海¹ 庄晓伟^{1,2} 王春鹏¹ 储富祥¹

(1. 中国林业科学研究院林产化学工业研究所,南京 210042; 2. 浙江森林资源生物与化学利用重点实验室,杭州 310023)

摘要 采用熔融挤出法制备了低密度聚乙烯(LDPE)/橡实壳纤维(AS)木塑复合材料。研究了增容剂聚乙烯接枝马来酸酐(PE-g-MAH)对 LDPE/AS 木塑复合材料的影响。结果表明,PE-g-MAH 是一种优良的增容剂,当其质量分数为 5.0% 时,LDPE/AS 复合材料的拉伸强度比未添加时提高 77.6%,弯曲强度提高 83.8%,缺口冲击强度基本保持在 5.0 kJ/m²。SEM 分析表明,PE-g-MAH 改善了 AS 与 LDPE 基体材料的相容性。DMA 和 DSC 测试表明,PE-g-MAH 能有效改善两相之间的界面相容性,并从根本上改善 LDPE 基体材料的性能。

关键词 橡实壳纤维 低密度聚乙烯 木塑复合材料 增容剂

近年来国内外木塑产业日益发展,木塑复合材料(WPC)是将天然植物纤维或粉末与高聚物塑料复合而成的一种极具发展潜力的新型绿色环保复合材料^[1-5]。随着相关研究的不断深入及生产技术的不断改进,WPC 可作为金属、水泥、木材等材料的替代产品,广泛应用于各个领域^[6-10]。但植物纤维成分中含有大量的极性羟基和酚羟基官能团,具有较强的亲水性,与具有疏水性的非极性树脂相容性较差,界面粘结力很弱。目前国内外木塑复合材料的研究热点主要是提高植物纤维和聚合物之间的界面粘结性能,改善两者之间的相容性,如添加适量的增容剂、偶联剂或植物纤维表面改性剂等。增容剂主要有两种:极性单体和非极性烯烃单体形成的二元或三元共聚物,如(乙烯/乙酸乙烯酯)共聚物(E/VAC)、(乙烯/丙烯酸酯)共聚物(EAA)等;接枝了极性单体的热塑性弹性体或聚烯烃的接枝共聚物,如聚乙烯接枝马来酸酐(PE-g-MAH)、聚丙烯接枝马来酸酐(PP-g-MAH)等^[11]。

我国橡树资源分布极广,除常年积雪的高山和冰川冻土带以外,各地山区都有分布,我国每年可利用的橡实总量在 600 ~700 万 t^[12],每年可用的橡实壳纤维总量在 200 万 t 以上,其它废弃坚果壳总量亦十分可观。笔者采用橡实壳纤维(AS)作为填充材料、PE-g-MAH 为增容剂、低密度聚乙烯(LDPE)为基体材料制备 WPC,实现橡实资源的高值化利用,为坚果壳基新型高分子材料提供借鉴。

1 实验部分

1.1 主要试剂及原材料

AS: 酸不溶木质素质量分数为 34.22%, 棕纤维素质量分数为 56.69%, 聚戊糖质量分数为

21.09%, 单宁质量分数为 9.18%, 采收于江苏南京紫金山;

LDPE: 工业级, 扬子石化-巴斯夫有限责任公司;

PE-g-MAH: 接枝率 1.0%, 自制。

1.2 主要设备、仪器

同向双螺杆配混挤出机: CET-20 型, 科倍隆南京机械有限公司;

微型注塑机: Mini Jet II 型, 德国 HAAKE 公司;

电子万能试验机: CMT4304 型, 深圳新三思计量技术有限公司;

简支梁冲击试验机: XJJY-5 型, 宁波璟瑞仪器仪表有限公司;

扫描电子显微镜(SEM): S-3400N 型, 日本 Hitachi 公司;

动态热机械分析(DMA)仪: Q800 型, 美国 TA 公司;

差示扫描量热分析(DSC)仪: Diamond 型, 美国 Perkin Elmer 公司。

1.3 WPC 试样的制备

将采收的橡实日晒 1 周, 壳仁分离后取壳, 120℃烘干至恒重, 用高速中药粉碎机粉碎, 过 300 μm 筛网, 收集过筛橡实壳纤维备用。

将 AS、LDPE 和 PE-g-MAH 按表 1 配比混合均匀, 加到双螺杆配混挤出机中挤出造粒, 挤出机的各段温度依次为 120、160、165、163、160℃, 螺杆转速

^{*} 国家 863 计划资助项目(2007AA100704)、浙江省森林资源生物与化学利用重点实验室开放课题

收稿日期: 2010-08-05

为 300 r/min, 加料速度约为 15 g/min, 制得 LDPE/AS 复合材料试样, 经切粒机造粒后备用。

表 1 原材料配比				份			
试样	PE-g-MAH	LDPE	AS	试样	PE-g-MAH	LDPE	AS
1 [#]	0	100	0	6 [#]	2.5	47.5	50
2 [#]	0	80	20	7 [#]	5	45	50
3 [#]	0	60	40	8 [#]	7.5	42.5	50
4 [#]	0	50	50	9 [#]	10	40	50
5 [#]	0	40	60	10 [#]	15	35	50

1.4 性能测试

拉伸性能按 GB/T 16421 - 1996 测试;
弯曲性能按 GB/T 16419 - 1996 测试;
冲击性能按 GB/T 16420 - 1996 测试;
利用 SEM 对试样冲击断面进行微观分析;
DMA 按 ISO 6721 - 3: 1994 测试;
DSC 按 GB/T 19466 - 2004 测试。

2 结果与讨论

2.1 力学性能

表 2 所示为不同配比 LDPE/AS 复合材料的力学性能。由表 2 可知, 未添加 PE-g-MAH 时, 随着 AS 含量的增加, 复合材料的拉伸强度、断裂伸长率、弯曲强度和缺口冲击强度均呈下降趋势。LDPE/AS 复合材料的断裂伸长率下降迅速, 均保持着较低的断裂伸长率。AS 的加入使 LDPE 基体呈空间网络状分布, 拉伸强度和弯曲强度由基体的连接程度决定。AS 主要以填料形式均匀分散于 LDPE 基体中, 当其含量逐渐增加时, 基体的连接程度下降, 故复合材料的拉伸强度和弯曲强度逐渐减小^[13]。复合材料的弯曲弹性模量则从 450 MPa 升至 850 MPa, 表明随 AS 含量的增加, 复合材料的刚性增强, 即其脆性增强, 复合材料抗弯曲变形的能力下降。LDPE 为韧性材料, 其含量越高, 越能吸收冲击测试时的冲击能量, 故随 AS 含量的增加, 复合材料的冲击性能下降。原材料在加工过程中, AS 经受强烈的剪切作

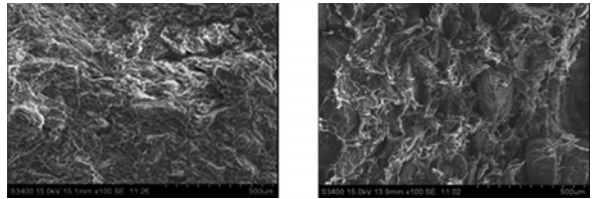
用, 其所含的单宁等活性组分在共混复合加工过程中更容易游离出来, 由于单宁在热加工过程中易于褐变^[14], 故使得复合材料呈棕褐色, 且其色泽随橡实壳含量的增加逐渐加深。橡实壳基 WPC 中橡实壳含量过低不能体现出其产品附加值, 含量过高导致产品熔体流动性差, 产品可加工性能降低, 其力学性能亦随之降低。由表 2 可知, AS 质量分数为 50% 较宜。

为提高橡实壳与 LDPE 的相容性, 改善复合材料的力学性能, 选用 PE-g-MAH 作为复合材料的界面增容剂。保持橡实壳质量分数 50% 不变, 添加少量 PE-g-MAH 即可大幅提高复合材料的力学性能。由表 2 可知, 质量分数 5% 的 PE-g-MAH 最适宜, 含量过低不能充分发挥增容剂的增强作用, 含量过高则由于增容剂本身的力学性能较差, 复合材料的力学性能亦随之降低。添加 PE-g-MAH 增容剂后, 复合材料的韧性大大提高, 在经受弯曲测试和抗冲击测试后, 材料均未完全断裂。与未添加增容剂的复合材料相比, 当 PE-g-MAH 质量分数为 5% 时, 复合材料的拉伸强度比未添加增容剂的提高 77.6%, 弯曲强度提高 83.8%, 缺口冲击强度基本保持在 5.0 kJ/m²。PE-g-MAH 所带酸酐基团和羧基能与橡实壳粉表面的羟基反应产生化学联结, 而其非极性或弱极性的高分子链能与树脂较好地相容, 从而增加复合材料两相间的界面相容性。

2.2 SEM 分析

图 1 为 PE-g-MAH 增容改性 LDPE/AS 复合材料的抗冲击断面 SEM 照片。从图 1 可以看出, 大量 AS 均匀分散于 LDPE 基体中, 界面比较明显。LDPE/AS 复合材料经冲击断面中裸露的 AS 和 AS 拔出后留下的凹坑表明, AS 与 LDPE 存在弱界面粘结性。当复合材料未添加增容剂时(图 1a), 冲击断面的 LDPE 连续相呈片层状, 断面较为光滑平整, 表明基体材料的连接性较差, 最终导致复合材料较差的力学性能。添加增容剂 PE-g-MAH(图 1b)后, 基

表 2 不同试样的力学性能					
试样	拉伸强度 / MPa	断裂伸长率 / %	弯曲强度 / MPa	弯曲弹性模量 / MPa	缺口冲击强度 / kJ · m ⁻²
1 [#]	19.41	227.73			
2 [#]	15.16	81.25	17.12	452.45	10.23
3 [#]	13.21	64.85	15.97	651.05	7.67
4 [#]	8.56	37.98	15.03	740.31	5.14
5 [#]	7.42	35.46	14.52	856.31	2.91
6 [#]	12.71	37.55	27.01	890.68	5.31
7 [#]	15.20	39.37	27.63	957.39	4.86
8 [#]	16.55	39.23	27.57	928.10	5.93
9 [#]	17.00	43.42	27.62	906.65	6.11
10 [#]	18.06	47.22	26.92	859.63	6.29



(a) (b)

a—4[#]试样; b—7[#]试样

图 1 LDPE/AS 复合材料冲击断面的 SEM 照片(×100)

体材料呈丝网状, 韧性明显改善。强烈的剪切作用使两种材料的分子之间产生了相对较强的相互作用, 分子扩散程度提高, 界面层厚度增大, 材料两相之间的界面粘合力相对增强, 特别是在加入增容剂之后, 增容剂分子中的 $C=O$ 基团与橡胶壳表面分子的 $C=O$ 基团产生较强的氢键作用。另外, 增容剂的添加改变了基体材料的韧性, 最终使得复合材料具有较优异的力学性能, 从而 LDPE/AS 木塑复合材料呈现出接近单一传统塑料的力学性能。

2.3 DMA 测试

对于粘弹性复合材料, 动态力学试验能同时提供复合材料的弹性和粘性试验结果, 在评价材料的耐热性与耐寒性、复合材料的界面特性和高分子的运动机理等方面发挥着重要作用^[15]。

图 2 为不同配比复合材料的 DMA 曲线。由图 2a 可知, 5 组试样储能模量的变化趋势基本相同。在低温区(小于 -35°C), 分子链段运动被冻结, 体系的储能模量基本保持在较高的恒定范围内, 并基本保持不变。当温度升高时, 体系由玻璃态转换成高弹态, 储能模量逐渐下降至 1000 MPa 以下, 在 100°C 后又趋于恒定。表明复合材料中的基体材料链段活动能力显著提高。保持 AS 质量分数为 50%, 随 PE-g-MAH 含量的增加, 体系的储能模量逐渐增大, 且 PE-g-MAH 质量分数高于 10% 时, 体系的储能模量基本保持一致。由图 2b 可以看出, 不同配比的试样均存在一个明显的损耗峰, 其对应温度

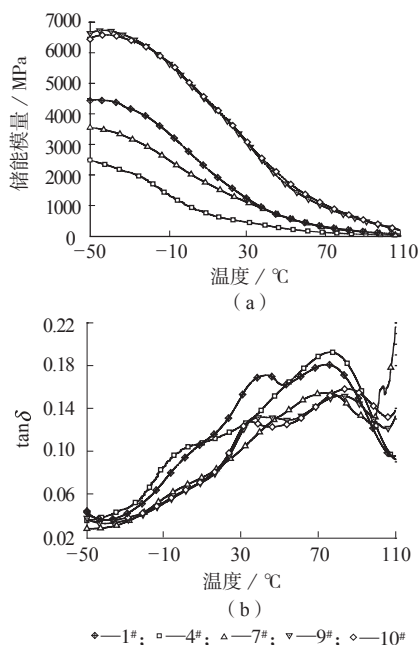


图 2 不同配比复合材料的 DMA 曲线

相近, 均维持在 70°C 左右, 此损耗因子曲线损耗峰峰值温度并非对应于 LDPE 的玻璃化转变温度 (T_g), 其 T_g 在 $-105 \sim -90^{\circ}\text{C}$, 由于仪器的精密性局限, 未能测得玻璃化转变损耗峰。保持 AS 质量分数为 50%, 随 PE-g-MAH 含量的增加, 与此峰值相对应的温度向高温方向略微偏移, $\tan \delta$ 峰变窄, 峰值降低; PE-g-MAH 质量分数大于 10% 时, 损耗因子曲线出现双峰。 $\tan \delta$ 峰对应温度的改变可能是由于在加工过程中 PE-g-MAH 的加入改变了 LDPE 的性质; 另一方面从 AS 中游离出的单宁等物质在 AS 粉表面形成一个吸附层, 分离这个壳层并使吸附在 AS 表面的 LDPE 和 PE-g-MAH 分子链松弛需很大的能量, LDPE 分子链的柔性降低^[16]。PE-g-MAH 降低了复合材料的主 $\tan \delta$ 损耗峰峰值, 即改善了 AS 和 LDPE 之间的相容性, 使得两种材料的界面结合得更为牢固, 从而减少了两相界面间的摩擦热损耗。在形成良好界面结合的前提下, AS 粒子能够抑制 LDPE 分子链的运动, 这是 PE-g-MAH 能够降低复合材料热损耗的另一原因。

2.4 DSC 测试

图 3 为不同配比 LDPE/AS 复合材料的 DSC 曲线。由图 3 可知, 添加 PE-g-MAH 对 LDPE/AS 复合材料的熔融温度 (T_m) 有一定程度的影响, 随 PE-g-MAH 含量的增加, 体系熔融焓 (ΔH_m) 逐渐降低, T_m 则略微升高。PE-g-MAH 与 LDPE 具有较好的热力学相容性, 其对 LDPE 分子链的活动能力影响较大, 添加后改变了 LDPE 的性质, 两者之间的相互作用较强最终导致复合材料的 T_m 产生一定变化; 另一方面, PE-g-MAH 改善了 AS 和 LDPE 之间的相容性, 两种材料形成了良好的结合界面, AS 粒子能够抑制 LDPE 分子链的运动, 这亦是复合材料 ΔH_m 和 T_m 发生变化的原因。

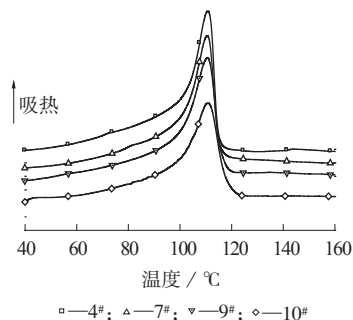


图 3 不同配比 LDPE/AS 复合材料 DSC 曲线

3 应用情况

笔者与南京嘉景塑木复合材料有限公司合作进

行应用性产品开发,研究材料的实际应用价值并拓展材料的不同用途。通过应用性研究后发现,对于 LDPE/AS 复合材料而言,PE-g-MAH 是一种优良的增容剂,能明显改善复合材料的力学性能,提高复合材料的韧性。此种复合材料可广泛应用于制造塑料容器、托盘、果盘、牙刷柄、包装容器、包装物发泡填充料、园林苗皿、园林景观等木塑制品,是一种具有实际应用价值的生物质复合材料。

4 结论

(1) LDPE/AS 复合材料相互之间的热力学相容性较差,对于此种复合材料,PE-g-MAH 是一种优良的增容剂。

(2) SEM 分析表明,PE-g-MAH 的添加改善了 AS 与 LDPE 基体材料的相容性,并改变了 LDPE 的性质。当 PE-g-MAH 质量分数为 5% 时,LDPE/AS 复合材料的拉伸强度比未添加增容剂时提高 77.6%,弯曲强度提高 83.8%,缺口冲击强度基本保持在 5.0 kJ/m^2 。

(3) DMA 和 DSC 测试表明,添加 PE-g-MAH 能有效改善两相之间的界面相容性,从根本上改变了 LDPE 的性质。

参考文献

- [1] Shu K Y, Rakesh K G. Improved wood-plastic composites through better processing [J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2008, 39(11): 1694–1699.
- [2] 伍波,张求慧,李建章.木塑复合材料的研究进展及发展趋势[J]. *材料导报:综述篇*, 2009, 23(7): 62–64.
- [3] Afrifah K A, Hickok R A, Matuana L M. Polybutene as a matrix for wood plastic composites [J]. *Composites Science and Technology*, 2010, 70(1): 167–172.
- [4] Nicole M S, Laurent M M. Characterization of weathered wood-plas-

tic composite surfaces using FTIR spectroscopy, contact angle and XPS [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2007, 92(10): 1883–1890.

- [5] Muasher M, Sain M. The efficacy of photostabilizers on the color change of wood filled plastic composites [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2006, 91(5): 1156–1165.
- [6] Soury E, Behraves A H, Esfahani E R, et al. Design optimization and manufacturing of wood-plastic composite pallet [J]. *Materials & Design*, 2009, 30(10): 4183–4191.
- [7] Alireza Ashori. Wood-plastic composites as promising green-composites for automotive industries [J]. *Bioresource Technology*, 2008, 99(11): 4661–4667.
- [8] Kamdem D P, Jiang Haihong, Cui Weining, et al. Properties of wood plastic composites made of recycled HDPE and wood flour from CCA-treated wood removed from service [J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2004, 35(3): 347–355.
- [9] Magnus B, Paul G, Kristina O. The effect of crosslinking on the properties of polyethylene/wood flour composites [J]. *Composites Science and Technology*, 2005, 65(10): 1468–1479.
- [10] Magnus Bengtsson, Kristina Oksman. Silane crosslinked wood plastic composites: processing and properties [J]. *Composites Science and Technology*, 2006, 66(13): 2177–2186.
- [11] 薛敏.相容剂在木塑复合材料中的应用研究现状[J]. *塑料科技*, 2009, 37(1): 87–90.
- [12] 谢碧霞,谢涛.我国橡实资源的开发利用[J]. *中南林学院学报*, 2002, 22(3): 36–41.
- [13] Lee S H, Wang S Q. Biodegradable polymers/bamboo fibre bio-composite with bio-based coupling agent [J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2006, 37(1): 80–91.
- [14] 安鑫南.林产化学工艺学 [M]. 北京:中国林业出版社, 2002: 256–283.
- [15] 过敏丽.高聚物与复合材料的动态力学热分析 [M]. 北京:化学工业出版社, 2002: 163–201.
- [16] 邓友娥,章文贡.动态机械热分析技术在高聚物性能研究中的应用 [J]. *实验室研究与探索*, 2002, 21(1): 38–39.

STUDY OF COMPATIBILIZATION AND MODIFICATION BEHAVIOR OF PE-g-MAH ON LOW DENSITY POLYETHYLENE/ACORN SHELL FIBRE COMPOSITES

Li Shouhai¹, Zhuang Xiaowei^{1,2}, Wang Chunpeng¹, Chu Fuxiang¹

(1. Institute of Chemical Industry of Forest Products, CAF, Nanjing 210042, China;

2. Key Laboratory for Biological and Chemical Utilizing of Forest Resources of Zhejiang, Hangzhou 310023, China)

ABSTRACT The bio-composites of low density polyethylene (LDPE) /acorn shell (AS) fibre were produced by hot-melt extrusion method. The effects of PE-g-MAH on composites were studied. The results suggested that PE-g-MAH was an excellent compatibilizer for LDPE/AS composite. When the content of PE-g-MAH was 5% under the condition of 50% AS content, compared the mechanical properties of modifying composite with those of composite without compatibilizer, the tensile strength increased by 77.6%, flexural strength increased by 83.8%, impact strength still remained at a level of 5.0 kJ/m^2 . The SEM of composite proved that the addition of PE-g-MAH improved the compatibility of AS fibre with LDPE matrix. The testing results of dynamic mechanical thermal analysis (DMA) and differential scanning calorimetry (DSC) showed that the addition of PE-g-MAH significantly improved the compatibility between two phases and changed the properties of LDPE matrix materials.

KEYWORDS acorn shell fibre, low density polyethylene, wood-plastic composites, compatibilizer