

聚丙烯/碱处理剑麻纤维复合材料的结构与性能^{*}

周兴平 解孝林

Li R. K. Y.

(华中科技大学化学系,武汉 430074) (香港城市大学物理与材料科学系,香港)

摘要 用注射成型的方法制备了聚丙烯(PP)/碱处理剑麻纤维(SF)复合材料,研究了材料的热性能、晶态结构、微观结构和力学性能。结果表明,碱处理SF对复合材料的热稳定性影响较小,但提高了PP相的结晶速率和结晶度,诱导了 β 晶型PP的生成,提高了复合材料的弹性模量,对PP有显著的增韧效果;但弱的界面键合降低了复合材料的拉伸强度。

关键词 聚丙烯 剑麻纤维 碱处理 复合材料

剑麻纤维(SF)因具有环境友好和资源可再生性及理想的性能价格比等优点,其增强聚合物复合材料的研究和应用越来越受到重视^[1]。但亲水性的SF与憎水性的聚合物基体之间弱的界面键合制约了SF对聚合物基体的增强效果,在复合体系中加入增容剂或对SF进行表面改性可降低SF与聚合物之间的界面能、改善其界面相容性,这是提高复合材料综合性能的关键^[2]。笔者曾在聚丙烯(PP)/SF体系中加入马来酸酐接枝(苯乙烯/乙烯-丁烯/苯乙烯)共聚物(SEBS-g-MAH)作增容剂,或用聚甲基丙烯酸甲酯接枝改性SF,均有效地提高了PP/SF复合材料的综合性能^[3,4]。碱处理是处理天然纤维的常用方法,采用碱溶液处理SF既可以除去SF表面的胶质,又可使纤维束裂分为直径更小的纤维,增大基体与SF的表面接触面积,从而提高SF与聚合物基体之间的界面粘附性,有效地改善SF增强聚合物复合材料的力学性能^[5]。

笔者采用熔融共混与注射成型的方法制备了碱处理的SF增强PP复合材料,系统地研究了PP/SF复合材料的结构与性能。

1 实验部分

1.1 主要原材料

SF: 广西剑麻有限公司;

PP: T30S, 中国石化股份有限公司武汉分公司;

NaOH: 化学纯, 天津化学试剂三厂。

1.2 实验仪器与设备

双辊塑炼机: SK-160B型, 上海橡胶机械厂;

注塑机: XS-ZY-P5A型, 浙江机械制造厂;

扫描电子显微镜(SEM): JSM 820型, 日本JEOL公司;

热重(TG)分析仪: SSC-5200型, 日本精工公司;

差示扫描量热(DSC)仪: DSC-2910型, 美国TA公司;

动态热机械分析仪: DMA-2980型, 美国TA公司;

广角X-射线衍射(WAXD)仪: Philips X'Pert型, 荷兰Philips公司;

拉力试验机: 4206型, 美国Instron公司;

悬臂梁冲击试验机: 意大利CEAST公司。

1.3 复合材料的制备

将长度8 mm左右的SF在室温下用10%的NaOH溶液浸泡并持续搅拌1 h后用水冲洗至中性, 充分干燥至恒重。

将碱处理的SF按质量分数分别为5%、10%、20%、30%的配比加入到PP中, 在175℃下用双辊塑炼机混合15 min, 制得PP/SF片状材料。再将PP/SF片材破碎后进行注射成型, 分别制得尺寸为70 mm×10 mm×4.0 mm的拉伸试样和缺口深度2.0 mm、45°缺口、尺寸为12.5 mm×10.7 mm的缺口冲击试样。注塑时注塑机料筒温度分别为185、187℃和187℃。

1.4 结构与性能表征

(1) TG分析 取6 mg左右的样品, 在氦气保护下进行TG分析, 升温速率为20℃/min, 温度范围为50~500℃。

(2) DSC分析 取8 mg左右的样品, 以20℃/min的升温速率进行DSC分析。为消除热历史的影响, 将每个样品首先加热到220℃并保温3 min, 然后以20℃/min的速率将样品从220℃冷却到50℃; 再以同样的速率从50℃升温到220℃。

^{*} 香港特别行政区RGC资助项目(9040422)

收稿日期: 2003-11-14

(3) 动态力学性能(DMA) 测试 对长度 35 mm 的复合材料试样进行动态力学性能测试, 使用的振动频率和振幅分别为 10 Hz 和 20 μm , 升温速率为 2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 温度范围为 -40 ~120 $^{\circ}\text{C}$ 。

(4) 晶型结构的测定 采用 WAXD 仪对 PP 试样和 PP/SF 试样进行扫描。采用 Ni 过滤器、Cu 靶, 操作电压为 40 kV, 电流为 50 mA, 扫描范围为 5 $^{\circ}$ ~ 50 $^{\circ}$ 。

(5) SEM 观察 对 PP/SF(80/20) 复合材料试样断裂表面喷金后用 SEM 观察并拍照。

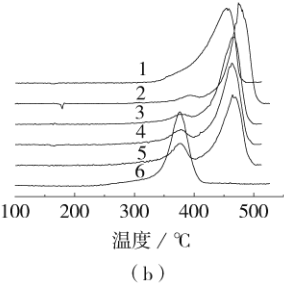
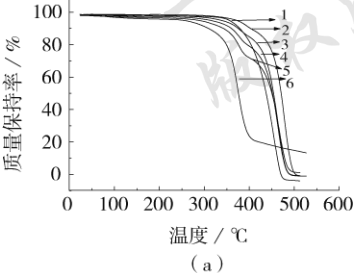
(6) 力学性能测试 室温下用拉力试验机在 1 mm/min 拉伸速率下测定 PP/SF 复合材料的拉伸性能; 使用悬臂梁冲击试验机在室温下测定复合材料的冲击强度。

2 结果与讨论

2.1 PP/SF 复合材料的热性能

(1) 热稳定性

图 1 是不同 SF 含量的 PP/SF 复合材料的 TG 曲线和热重微分(DTG) 曲线。由此可以得到失重 5% 时的温度($T_{5\%}$) 和最大失重速率时的温度(T_{max}), 见表 1。



1—PP; 2—PP/SF(95/5); 3—PP/SF(90/10);
4—PP/SF(80/20); 5—PP/SF(70/30); 6—SF
a—TG 曲线; b—DTG 曲线

图1 PP、SF 及不同 SF 含量的 PP/SF 复合材料的 TG 曲线和 DTG 曲线

从表 1 可以看出, PP 和 PP/SF 复合材料的起始热分解温度($T_{5\%}$) 均高于 SF 的起始热分解温度, 表明 PP 和 PP/ SF 复合材料的热稳定性优于 SF。PP

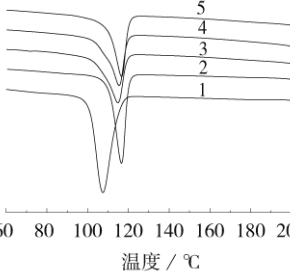
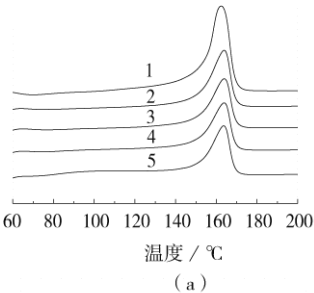
表 1 PP、SF 及 PP/SF 复合材料的热失重温度

试 样	$T_{5\%} / ^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{maxSF}} / ^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{maxPP}} / ^{\circ}\text{C}$
PP	355		459.0
PP/SF (95/5)	355.4		461.9
PP/SF (90/10)	336.9	376.9	462.2
PP/SF (80/20)	286.4	376.8	463.1
PP/SF (70/30)	286.4	376.1	463.4
SF	237.0	376.6	

/SF 复合材料中存在两个最大失重速率温度, 它们分别对应于组分 SF 和组分 PP 的最大失重速率温度 T_{maxSF} 和 T_{maxPP} 。由图 1 和表 1 可见, 随着 SF 含量的增加, PP/SF 复合材料的起始热分解温度($T_{5\%}$) 下降, 但仍高于 SF 的 $T_{5\%}$, 这表明 PP 改善了 SF 的热稳定性。但 SF 的含量对复合材料最大热分解速率温度(T_{maxSF} 和 T_{maxPP}) 影响不大, 即 SF 对复合材料热稳定性的影响并不显著。

(2) DSC 分析

图 2 是 PP 和不同 SF 含量的 PP/SF 复合材料的 DSC 升降温曲线。从这些曲线可分别得到复合材料中 PP 相的熔点(T_m)、结晶温度(T_c)、过冷度 ΔT [ΔT = 熔融峰顶温度(T_{mp}) - T_c] 和熔融热(ΔH_m), 见表 2。从图 2 和表 2 可看出, SF 的加入使 PP/SF 复合材料中 PP 相的熔点 T_m 略有降低, 但却显著提高了 PP 相的结晶温度 T_c , 同时可看到 SF 加入到 PP 后 PP 相的结晶速率加快(即 ΔT 减小) [6]。



1—PP; 2—PP/SF(95/5); 3—PP/SF(90/10);
4—PP/SF(80/20); 5—PP/SF(70/30)
a—升温曲线; b—降温曲线

图2 PP 和 PP/SF 复合材料的 DSC 升降温曲线

表2 PP 和 PP/SF 复合材料中 PP 相的熔融和结晶特性

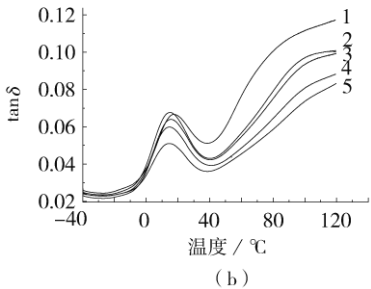
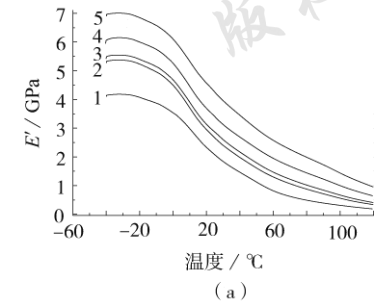
试样	$T_m / ^\circ\text{C}$	$T_{mp} / ^\circ\text{C}$	$T_c / ^\circ\text{C}$	$\Delta T / ^\circ\text{C}$	$\Delta H^{(1)} / \text{J} \cdot \text{g}^{-1}$	$X_c / \%$
PP	153.4	162.4	115.3	47.1	86.3	35.9
PP/SF(95/5)	151.3	163.9	120.0	43.9	91.5	38.0
PP/SF(90/10)	151.0	164.0	119.2	44.8	83.7	34.8
PP/SF(80/20)	150.9	163.7	119.4	44.3	92.3	38.4
PP/SF(70/30)	151.6	163.8	120.2	43.6	99.1	41.2

注: 1) 折算为单位质量 PP 的热焓。

根据公式 $X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H} \times 100\%$ ^[4] 可以得到 PP/SF 复合材料中 PP 相的结晶度(X_c)。由此可见, 随着复合材料中 SF 含量的增加, PP 相的结晶度趋于上升。这是由于 SF 在 PP 结晶过程中起到了成核剂的作用, 使 PP 相的结晶速率和结晶度提高。

2.2 PP/SF 复合材料的 DMA 测试

图3 是 PP/SF 复合材料的储能模量(E') - 温度(T) 曲线和损耗角正切($\tan \delta$ - 温度(T) 曲线。由图3a 可知, 所有复合材料试样的储能模量 E' 随温度的变化规律相似, 即随温度的升高而降低, 而且在 0 ~30℃ 范围内发生突降, 这是由于此温度区间对应于 PP 无定形部分的玻璃态 - 高弹态转变区域, PP 的分子链段在此区域开始运动, 储能模量下降。



1—PP; 2—PP/SF(95/5); 3—PP/SF(90/10);
4—PP/SF(80/20); 5—PP/SF(70/30)
a— E' - T 曲线; b— $\tan \delta$ - T 曲线

图3 不同 SF 含量的 PP/SF 复合材料的 E' - T 曲线和 $\tan \delta$ - T 曲线

由图3a 还可以看出, PP/SF 复合材料的储能模量比纯 PP 的高, 这说明 SF 对 PP 有较好的增强效

果, 而且随着 SF 含量的增加, PP/SF 复合材料的储能模量随之增大。这是因为 SF 是比 PP 更硬的材料, 而纤维增强聚合物基复合材料的储能模量具有加和性^[7], SF 的加入会增大 PP/SF 复合材料的储能模量, 而且 SF 的含量越高, 该复合材料的储能模量越大。

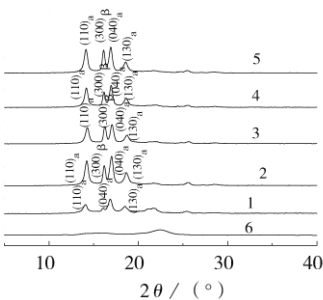
从图3b 可以看出, 纯 PP 在 17.5℃ 有一个极强峰, 而 PP/SF 复合材料的峰值在 15℃ 附近, 这个峰对应于 PP 的 β 松弛 (即无定形态的玻璃化转变)^[8], 峰值处的温度是无定形态 PP 相的玻璃化转变温度(T_g)。这表明 PP/SF 复合材料的玻璃化转变发生在比纯 PP 更低的温度, 可用 DSC 分析的结果加以解释, 由于 SF 在 PP/SF 复合材料中起到了成核剂的作用, 导致 PP 出现更快的结晶速率, 而结晶速率的加快使无定形相 PP 有更大的流动性, 因而出现更低的 T_g 值^[9]。

从图3b 还可看到, PP/SF 复合材料的玻璃化转变强度($\tan \delta$ 值) 随着 SF 含量的增加呈下降趋势。这是由于 PP/SF 复合材料的玻璃化转变发生在 PP 的无定形区, 因此试样中 PP 的含量越大, 材料的玻璃化转变强度越高, 但是当 SF 含量增加后, 复合材料中硬相部分增加, 减小了 PP 分子链的流动性, 导致玻璃化转变强度下降。

2.3 PP/SF 复合材料的晶态结构

图4 为 PP/SF 复合材料的 WAXD 曲线。从图4 看出, 纯 PP 在 14.08°、16.87° 和 18.50° 处有很强的衍射峰, 它们分别对应于 α -晶型 PP (单斜构型) (110)、(040) 和 (130) 晶面的衍射^[10]; SF 加入 PP 后诱导了 β -晶型 PP 相的生成[16.2°, 准六方构型 (300) 晶面的特征衍射]。根据 Bragg 公式 $d = \frac{\lambda}{2\sin \theta}$

和 Scherrer 公式 $L_{hkl} = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta}$ ^[11], 可计算得到 PP 不



1—PP; 2—PP/SF(95/5); 3—PP/SF(90/10);
4—PP/SF(80/20); 5—PP/SF(70/30); 6—SF

图4 SF、PP 和不同 SF 含量的 PP/SF 复合材料的 WAXD 曲线

同衍射峰的晶面间距(d)和垂直于晶面方向(hkl)的微晶尺寸(L_{hkl});由公式 $K = \frac{I_{\beta}}{(I_{\alpha 1} + I_{\alpha 2} + I_{\alpha 3} + I_{\beta})}$ ^[4](式中, I 为衍射强度)可计算得到 β -晶型 PP 的相对含量(K),见表 3。

表 3 PP 和不同 SF 含量的 PP/SF 复合材料的 WAXD 数据						
材料	衍射峰	2 θ /($^{\circ}$)	d /nm	I /%	L_{hkl} /nm	K /%
PP	(110) $_{\alpha}$	14.08	0.629	64	14.033	
	(040) $_{\alpha}$	16.87	0.525	100	14.662	
	(130) $_{\alpha}$	18.50	0.480	41	10.432	
PP/SF (95/5)	(110) $_{\alpha}$	14.23	0.622	84.2	16.680	23.1
	(300) $_{\beta}$	16.17	0.548	65.1	22.091	
	(040) $_{\alpha}$	17.00	0.521	100	15.966	
	(130) $_{\alpha}$	18.68	0.475	40.7	13.589	
PP/SF (90/10)	(110) $_{\alpha}$	14.29	0.619	85.0	15.254	26.7
	(300) $_{\beta}$	16.24	0.545	88.4	19.550	
	(040) $_{\alpha}$	17.07	0.519	100	17.617	
	(130) $_{\alpha}$	18.72	0.475	40.3	12.604	
PP/SF (80/20)	(110) $_{\alpha}$	14.19	0.624	89.0	17.564	18.9
	(300) $_{\beta}$	16.14	0.549	66.2	22.091	
	(040) $_{\alpha}$	16.96	0.522	100	17.617	
	(130) $_{\alpha}$	18.64	0.476	37.2	12.624	
PP/SF (70/30)	(110) $_{\alpha}$	14.15	0.626	92.9	17.523	25.8
	(300) $_{\beta}$	16.10	0.550	86.0	17.599	
	(040) $_{\alpha}$	16.92	0.524	100	19.570	
	(130) $_{\alpha}$	18.58	0.477	38.7	13.566	

从表 3 可以看出, SF 的加入使 PP 相的晶面间距 d 略有减小,但使 PP 晶相 α -晶型的 hkl 的晶面尺寸 $L_{(110)_{\alpha}}$ 、 $L_{(040)_{\alpha}}$ 、 $L_{(130)_{\alpha}}$ 值显著增大;而且随着 SF 含量的增加, α -晶型的 $L_{(110)_{\alpha}}$ 、 $L_{(040)_{\alpha}}$ 、 $L_{(130)_{\alpha}}$ 值和 β -晶型的 $L_{(300)_{\beta}}$ 值略有减小, β -晶型 PP 的相对含量增加,当 SF 的加入量超过 10% 时, α -晶型的 $L_{(110)_{\alpha}}$ 、 $L_{(040)_{\alpha}}$ 、 $L_{(130)_{\alpha}}$ 值和 β -晶型的 $L_{(300)_{\beta}}$ 值呈增加的趋势,而 β -晶型 PP 的相对含量开始下降。

2.4 PP/SF 复合材料的微观结构

图 5 是 PP/SF 复合材料试样断面的 SEM 照片。从图 5 可看出, SF 在基体 PP 中的分散不太均匀。当 PP/SF 复合材料受到冲击断裂时, SF 从基体 PP

中被拔出;此时在 PP 基体中留下微孔,虽然微孔壁不是特别光滑,但在 SF 表面和微孔壁却看不到附着材料,这表明经碱处理的 SF 与 PP 之间的相容性和界面键合强度有待进一步提高。

2.5 PP/SF 复合材料的力学性能

图 6 为 PP/SF 复合材料的拉伸性能与 SF 含量的关系曲线。从图 6 可以看出,随着 SF 含量的增加, PP/SF 复合材料的拉伸弹性模量增大,表明碱处理的 SF 对 PP/SF 复合材料具有增强作用,其结果与用 DMA 测试的一致。但由于 PP 与 SF 间的界面键合仍然较弱,导致 PP/SF 复合材料的拉伸强度随 SF 含量的增加而降低。

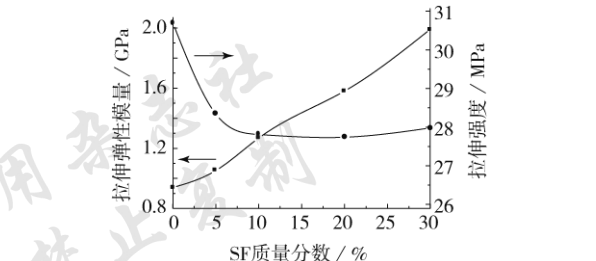


图 6 PP/SF 复合材料拉伸性能与 SF 含量的关系

图 7 为 PP/SF 复合材料的冲击强度与 SF 含量的关系曲线。由图 7 可见, PP/SF 复合材料的冲击强度随 SF 含量的增加而显著增大,当 SF 质量分数为 30% 时,复合材料的冲击强度比纯 PP 提高了近 2 倍。尽管 SF 与 PP 间弱的键合造成复合材料受到冲击破坏时发生纤维与基体的剥离,但当纤维在拔出的过程中,吸收了大量冲击能,延长了裂纹扩展的时间,应力从 PP 转移到 SF 中;另一方面, SF 诱导 β -晶型 PP 相的形成,有利于提高复合材料的冲击强度^[12],因而碱处理的 SF 对 PP 有很好的增韧效果。

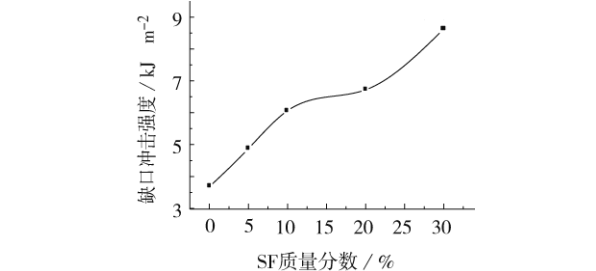


图 7 PP/SF 复合材料的冲击强度与 SF 含量的关系

3 结论

(1) 聚丙烯/剑麻纤维复合材料的热稳定性优于剑麻纤维,剑麻纤维对复合材料热稳定性的影响不显著;碱处理的剑麻纤维增强聚丙烯复合材料中聚丙烯相的熔点略有降低,但结晶温度显著提高;随着剑麻纤维含量的增加,聚丙烯相的结晶速率和结

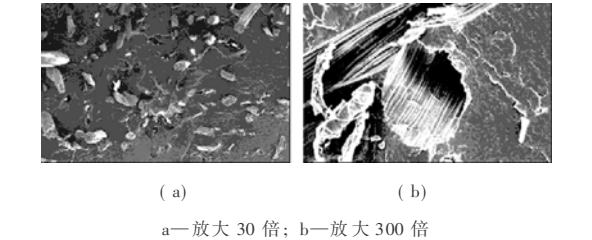


图 5 PP/SF 复合材料试样断面的 SEM 照片

晶度呈上升趋势。

(2) 聚丙烯/剑麻纤维复合材料的储能模量比纯聚丙烯的高,而且复合材料的储能模量随剑麻纤维含量的增加而增大;剑麻纤维的加入降低了复合材料中无定形聚丙烯相的玻璃化转变温度;复合材料的玻璃化转变强度随剑麻纤维含量的增加而呈下降趋势。

(3) 碱处理的剑麻纤维诱导了 β -晶型聚丙烯相的形成,使聚丙烯相的晶面间距略有减小、 α -晶型聚丙烯相垂直于晶面方向的晶面尺寸显著增大。

(4) 碱处理的剑麻纤维提高了复合材料的拉伸弹性模量,但聚丙烯与剑麻纤维间较弱的界面键合降低了复合材料的拉伸强度;碱处理的剑麻纤维对聚丙烯有很好的增韧效果。

参考文献

- 1 周兴平,解孝林,李国耀. 剑麻纤维的表面改性及其复合材料的研究进展. 工程塑料应用, 2000, 28(8): 44
- 2 Paul A, Joseph K, Thomas S. Compounding of cellulose with polypropylene: effect of fiber treatment on dispersion in the polymer matrix. Comp Sci Technol, 1997(57): 67
- 3 Xie X L, Fung K L, Li R K Y, et al. Structural and mechanical behavior of polypropylene/maleated styrene-(ethylene-co-butylene)-sty-

rene/sisal fiber composites prepared by injection molding. J Polym Sci, Polym Phys, 2002, 40: 1214

- 4 周兴平,解孝林, Li R K Y. PP/PMMA 接枝剑麻纤维复合材料的结构与性能. 材料研究学报, 2002, 16(5): 551
- 5 Joseph K, Thomas S. Effect of chemical treatment on the tensile properties of sisal fibre-reinforced polyethylene composites. Polym, 1996, 37(23): 5139
- 6 Zhou X P, Li R K Y, Xie X L. Reinforcement of polypropylene using sisal fibers grafted with poly(methyl methacrylate). J Appl Polym Sci, 2003, 88(4): 1055
- 7 孙曼灵. 增强塑料——微观结构和力学性能. 西安: 西北工业大学出版社, 1990.
- 8 Mcgrum N G, Read B E, Williams G. Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids. London: Wiley, 1967.
- 9 D éz-Guti érez S, Rod-guez-P érez M A, Desaja J A, et al. Dynamic mechanical analysis of injection-moulded disc of polypropylene and untreated and silane-treated talc-filled polypropylene composites. Polymer, 1999, 40: 5345
- 10 Karger-Kocsis J. Polypropylene-Structure, Blends and Composites. London: Chapman-Hall, 1995.
- 11 Alexander L E. X-Ray Diffraction Methods in Polymer Science. New York: Wiley Interscience, 1969.
- 12 Xie X L, Li R K Y, Mai Y W, et al. Structural properties and mechanical behavior of injection molded composites of polypropylene and sisal fibre. Polym Compos, 2002, 23: 319

STRUCTURE AND PROPERTY OF POLYPROPYLENE/SISAL FIBERS TREATED BY ALKALI COMPOSITES

Zhou Xingping, Xie Xiaolin

(Department of Chemistry, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

Li R. K. Y.

(Department of Physics and Material Science, City University of Hong Kong, Hong Kong, China)

ABSTRACT The polypropylene (PP) / sisal fibers (SF) treated by alkali composites were prepared by injection molding. The thermal properties, crystalline structure, microstructure and mechanical property of the PP/SF composites were investigated. The results showed that the thermal stability of the PP/SF composites was slightly influenced by the SF treated by alkali, while the crystallization rate and crystallinity of PP were enhanced. At the same time, SF induced the formation of β -form PP crystals, and the elastic modulus and stiffness of the PP/SF composites were improved by the addition of SF. But their tensile strength decreased because of the poor interfacial bonding.

KEYWORDS polypropylene, sisal fibers, alkali treatment, composites

塑铝稳态管性能优越应用广泛

国内首个无规共聚聚丙烯(PP-R)塑铝稳态管日前由湖北金牛公司研制成功,并投放市场。该PP-R塑铝稳态管是在高温下将PP-R管和合金铝通过高分子粘接复合而制成,该管具有PP-R管的卫生性、密封性和金属管的刚性,不易变形、不渗氧、抗紫外线辐射,耐高温性能好,使用寿命达50年以上。该塑铝稳态管可广泛用于给水、采暖、中央空调等领域。

(田育)

吉林长效无滴膜专用料通过鉴定

一项具有国内领先水平的长效无滴膜专用料日前由吉林石化研究院与长春应用化学研究所共同开发成功,并通过了吉林省科技厅组织的技术鉴定。

经检测该专用料达到了预定技术指标,应用试验证明,其各项性能与商品化膜料相同,无滴期比内添加法生产的无滴膜延长2~3倍,可达13个月;添加助剂对无滴期无影响,专用料基本无凝胶;户外扣棚试验效果良好。

(立新)