

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2018.09.023

# 剑麻纤维表面接枝超支化聚酰胺-胺及其对 PP 力学性能的影响

孙占英

(河北科技大学材料科学与工程学院高分子系,石家庄 050018)

**摘要:** 为了提高剑麻纤维增强聚丙烯 (PP) 复合材料的力学性能,采用剑麻纤维表面接枝超支化聚酰胺-胺 (HPAMAM) 来改善纤维与 PP 基体之间的界面相容性。利用傅里叶变换红外光谱和化学滴定法分别对改性前后的剑麻纤维结构及氨基含量进行分析测试,同时采用热重分析表征了改性后剑麻纤维的热稳定性,并对改性前后剑麻纤维增强 PP 复合材料的力学性能进行了测试。结果表明,剑麻纤维表面成功引入了 HPAMAM,随接枝代数增加,纤维的氨基含量逐渐增加,但热稳定性逐渐降低;与未改性复合材料相比,1 代 HPAMAM 改性剑麻纤维增强 PP 复合材料的拉伸强度与拉伸弹性模量分别提高了 80% 和 88%,弯曲强度及弯曲弹性模量分别提高 115% 和 41%,与硅烷偶联剂 KH550 改性剑麻纤维增强 PP 复合材料相比,其拉伸强度、拉伸弹性模量及弯曲强度分别提高 5.9%,19.3% 和 10.2%。

**关键词:** 剑麻纤维;超支化聚酰胺-胺;聚丙烯;接枝;界面;力学性能;复合材料

**中图分类号:** TQ327.9 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2018)09-0127-04

## Surface Grafting Modification of Sisal Fibers by Hyperbranched Polyamidoamine and Its Effects on Mechanical Properties of Polypropylene

Sun Zhanying

(Polymer Department, College of Material Science and Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050018, China)

**Abstract :** In order to improve the mechanical properties of sisal fiber reinforced polypropylene (PP) composites, an experiment on the surface of sisal fibers grafted by hyperbranched polyamidoamine (HPAMAM) was done for improving the interface compatibility between the PP matrix and sisal fibers. Structure and amino content of the fibers before and after modification were analyzed by FTIR spectroscopy and chemical titration method. Thermogravimetric analysis was used to characterize the thermal stability of the modified sisal fibers. The mechanical properties of modified versus unmodified sisal fiber reinforced PP composites were also tested. The results show that HPAMAM is successfully introduced onto sisal fibers surfaces. With the increasing of generation number, the amino content of the fiber gradually increases, however the thermal stability gradually decreases. 1 generation HPAMAM modified fiber reinforced PP composite exhibits an 80% increase in tensile strength and an 88% increase in tensile modulus compared with the unmodified samples, similarly, the composite also shows a 115% increase in flexural strength and a 41% increase in flexural modulus versus the unmodified samples, compared with the KH550 silane coupling agent modified sisal fiber reinforced PP composite, its tensile strength, tensile modulus and flexural strength increase by 5.9%, 19.3% and 10.2% respectively.

**Keywords :** sisal fiber ; hyperbranched polyamidoamine ; polypropylene ; grafting ; interface ; mechanical property ; composite

天然植物纤维增强热塑性复合材料由于具有低成本、绿色环保、低密度、加工能耗少以及对皮肤无刺激等优点而被国内外广泛关注<sup>[1-4]</sup>。然而,该类复合材料中纤维与树脂基体之间的界面相容性问题

一直是制约其性能提高的关键因素之一。国内外众多的学者致力于界面相容性的改善研究,纤维表面性能的改善是提高界面相容性的重要方法,这类方法中包括碱处理、硅烷处理、乙酰化处理、冷等离子

**基金项目:** 河北省自然科学基金项目 (E2016208083),河北科技大学理工学院经费项目

**通讯作者:** 孙占英,副教授,主要从事植物纤维复合材料研究 E-mail: dlwxtj@163.com

**收稿日期:** 2018-06-13

**引用格式:** 孙占英. 剑麻纤维表面接枝超支化聚酰胺-胺及其对 PP 力学性能的影响 [J]. 工程塑料应用, 2018, 46(9):127-130.

Sun Zhanying. Surface grafting modification of sisal fibers by hyperbranched polyamidoamine and its effects on mechanical properties of polypropylene[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(9):127-130.

体处理、微生物处理等方法。

超支化聚合物是一类具有多官能团的大分子,其在诸多领域发挥着重要作用。如 D. Ratna<sup>[5]</sup> 和 M. DeCarli 等<sup>[6]</sup> 采用超支化聚合物增韧玻璃纤维及碳纤维复合材料。S. M. Burkinshaw 等<sup>[7]</sup> 研究了超支化聚合物对聚丙烯 (PP) 纤维染色的影响。

目前,超支化聚合物对天然纤维改性的研究还比较有限,只有少数的文献报道。如 M. L. Hassan<sup>[8]</sup> 研究了基于纤维素的聚丙烯亚胺和聚酰胺超支化衍生物的热稳定性。Yang Qiang 等<sup>[9]</sup> 用超支化聚(3-甲基-3-氧杂环丁烷甲醇)对纤维素进行了改性处理。Xiao Xiane 等<sup>[10]</sup> 用超支化芳族聚酰胺改性微晶纤维素纤维,并与环氧树脂共混制备了复合材料。在天然植物纤维增强热塑性复合材料领域,采用超支化聚合物改善纤维与树脂基体间的界面相容性研究更加匮乏。超支化聚合物中的超支化聚酰胺-胺 (HPAMAM) 改性纤维能够赋予纤维表面更加丰富的氨基基团,因此能够在纤维与基体之间形成更加牢固的界面结合。因此,笔者采用 HPAMAM 改性剑麻纤维,研究 HPAMAM 对剑麻纤维的表面改性效果,然后制备改性剑麻纤维增强 PP 复合材料,进一步对比研究 HPAMAM 与硅烷偶联剂改性剑麻纤维对 PP 复合材料力学性能的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原料

PP: Y2600T, 熔体流动速率 (MFR) 为 26 g/10 min, 上海石油化工股份公司;

马来酸酐接枝 PP (MAPP): A018, MFR 为 70 g/10 min, 接枝率 1.1%, 上海圆原高分子材料科技有限公司;

剑麻纤维: 工业级, 广东东方剑麻集团;

硅烷偶联剂: KH550, 化学纯, 昆山绿循化工集团;

乙二胺、丙烯酸甲酯、甲醇、盐酸、氢氧化钠: 分析纯, 天津永大化学试剂有限公司。

### 1.2 主要仪器及设备

双辊开放式炼塑机: XSK-160 型, 南京市橡塑机械厂;

平板压机: 25 t, 常州市东南橡塑机械厂;

万能材料试验机: CMT 4204 型, 深圳新三思材料检测有限公司;

傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 仪: System 2000 型, 美国 Perkin-Elmer 公司;

扫描电子显微镜 (SEM): S4800-1 型, 日本日立公司;

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

### 1.3 试样制备

将剑麻纤维剪成 3~5 mm, 随后浸入浓度为 10% 的 KH550 水溶液中, 80℃ 下机械搅拌 4 h, 然后采用甲醇将纤维清洗彻底并在 103℃ 下烘至绝干。参照文献 [11] 的方法在经 KH550 改性后的纤维表面通过丙烯酸甲酯与乙二胺的反应 (反应代数分别为 1, 2, 3) 接枝 HPAMAM。HPAMAM 接枝改性剑麻纤维的示意图如图 1 所示。

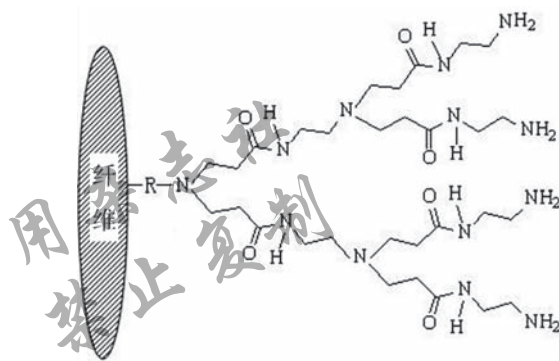


图1 HPAMAM 接枝改性剑麻纤维示意图

将改性后纤维以及未经改性纤维分别与 PP 以及 MAPP 在双辊开放式炼塑机上进行熔融共混, 共混温度设置为 190℃, 共混时间为 10 min。随后将共混物放入压机模具中, 在 190℃, 10 MPa 条件下热压成 2 mm 厚的复合材料片材, 再从片材中裁切拉伸及弯曲标准试样。共制备 5 种复合材料试样, 剑麻纤维质量分数均为 20%。其中纤维未改性的复合材料标示为“C<sub>0</sub>”; 纤维未改性但加有 MAPP (质量分数 5%) 的复合材料标示为“C<sub>M</sub>”; 纤维经 KH550 处理的复合材料标示为“C<sub>K</sub>”; 纤维经 KH550 处理且加有 MAPP (质量分数 5%) 的复合材料标示为“C<sub>K+M</sub>”; 纤维经 1 代 HPAMAM 改性且加有 MAPP (质量分数 5%) 的复合材料标示为“C<sub>H+M</sub>”。

### 1.4 测试与表征

采用 FTIR 分析剑麻纤维改性前后表面基团的变化, 测试扫描范围为 400~4000 cm<sup>-1</sup>, 分辨率为 4 cm<sup>-1</sup>。

取部分改性及未改性剑麻纤维在其表面喷金, 使用 SEM 观察纤维表面形貌。

采用化学滴定法, 参照文献 [11] 的方法测试剑麻纤维表面的氨基含量。

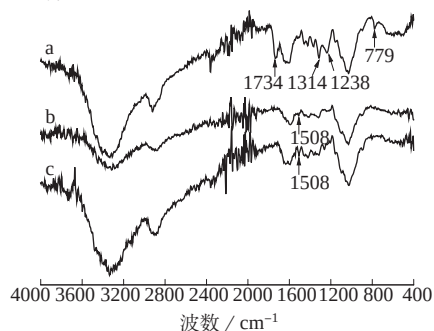
复合材料的拉伸及弯曲性能分别按 GB/T 1040-2006 和 GB/T 9341-2008 测试,测试速率均为 2 mm/min。

使用 TG 分析仪测试改性前后剑麻纤维的热稳定性,采用氮气氛围,测试温度范围为 40~600℃,升温速率为 10℃/min。

## 2 结果与讨论

### 2.1 剑麻纤维表面改性分析

图 2 为未改性以及改性剑麻纤维的 FTIR 谱图。由图 2 中的曲线 a 可以看出,3400  $\text{cm}^{-1}$  处是剑麻纤维的—OH 振动吸收峰,2900  $\text{cm}^{-1}$  处为  $\text{CH}_2$  振动吸收峰,1734  $\text{cm}^{-1}$  处是剑麻纤维的半纤维素和木质素中 C=O 振动吸收峰,1314  $\text{cm}^{-1}$  和 1238  $\text{cm}^{-1}$  处为 C—O—C 振动吸收峰,779  $\text{cm}^{-1}$  处为 C—H 振动吸收峰<sup>[12]</sup>。由图 2 中的曲线 b 可以看出,经 KH550 处理后,1734,1314,1238,779  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰均消失。这可能是由于经 KH550 处理后,半纤维素及木质素均被除掉<sup>[10]</sup>。由于剑麻纤维表面的羟基能与 KH550 反应,因此 3400  $\text{cm}^{-1}$  处—OH 的振动吸收峰也大为减弱,而在 1508  $\text{cm}^{-1}$  处出现了一个 N—H 弯曲特征吸收峰,这就表明剑麻纤维表面成功引入了氨基基团。由图 2 中的曲线 c 可以看出,1508  $\text{cm}^{-1}$  处吸收峰更加明显,这就说明经 HPAMAM 接枝改性后,更多的氨基接到了剑麻纤维表面上。图 2 曲线 c 中 3400  $\text{cm}^{-1}$  处吸收峰变宽变强则是由于—NH<sub>2</sub> 和—OH 协同作用的结果<sup>[10]</sup>。

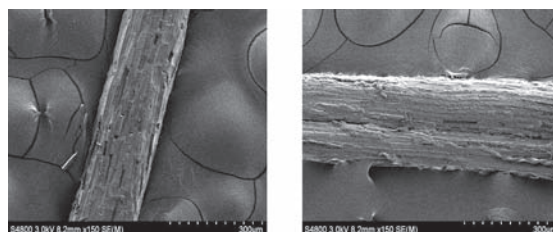


a—未改性纤维; b—KH550 改性纤维; c—1 代 HPAMAM 改性纤维

图 2 未改性以及改性剑麻纤维的 FTIR 谱图

图 3 显示了未改性纤维和 HPAMAM 改性纤维的 SEM 照片。由图 3a 可以看出,未改性纤维表面有很多的沟槽而且表面棱角分明。而图 3b 显示,经 HPAMAM 改性后纤维的表面变得毛糙,这是由于在纤维表面附上一层 HPAMAM 所致。

表 1 为剑麻纤维表面改性前后的氨基含量。从表 1 可以看出,经 KH550 改性处理后的剑麻纤维氨



(a) (b)  
a—未改性纤维; b—HPAMAM 改性纤维

图 3 未改性纤维和 HPAMAM 改性纤维的 SEM 照片

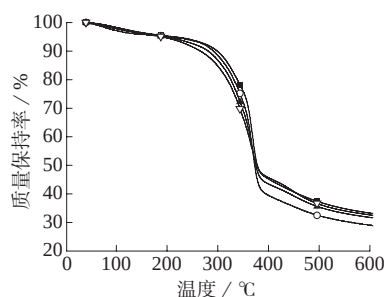
基含量可达到 0.257 mmol/g。对于 HPAMAM 改性剑麻纤维,可发现随着接枝代数的增加,纤维表面氨基含量逐渐增加。经 1 代 HPAMAM 改性处理后的纤维氨基含量达到 0.320 mmol/g,经 2,3 代 HPAMAM 改性处理后的纤维氨基含量分别变为 0.355 mmol/g 和 0.387 mmol/g。这些数据足以证明 HPAMAM 已经成功接枝到剑麻纤维表面。

表 1 剑麻纤维表面改性前后的氨基含量 mmol/g

| 项 目  | 未改性纤维 | KH550 改性纤维 | HPAMAM 改性纤维 |       |       |
|------|-------|------------|-------------|-------|-------|
|      |       |            | 1 代         | 2 代   | 3 代   |
| 氨基含量 | 0     | 0.257      | 0.320       | 0.355 | 0.387 |

### 2.2 改性剑麻纤维热稳定性分析

图 4 示出经 KH550 及 1,2,3 代 HPAMAM 改性的剑麻纤维 TG 曲线。从图 4 可以看出,经 HPAMAM 改性后,纤维的热稳定性较 KH550 改性的纤维有所降低,且随着接枝代数的增加,纤维的热稳定性逐渐变差。这主要是由于纤维在化学试剂中的反应时间过长破坏了木质素、半纤维素所致。因此,为了使纤维性能不大幅下降,纤维表面接枝代数不易太高。



■—KH550 改性纤维; ○—1 代 HPAMAM 改性纤维;  
▲—2 代 HPAMAM 改性纤维; ▽—3 代 HPAMAM 改性纤维

图 4 改性剑麻纤维的 TG 曲线

### 2.3 复合材料力学性能分析

表 2 为各类剑麻纤维增强 PP 复合材料的拉伸及弯曲性能。对比表 2 的  $C_0$ ,  $C_M$ ,  $C_K$  和  $C_{K+M}$  可以看出,对剑麻纤维进行表面处理后,再加入 MAPP 能够明显提高复合材料的拉伸及弯曲性能。剑麻纤

维经硅烷偶联剂 KH550 处理后,其表面引入大量氨基基团,表面活性点增多,从而使纤维与 MAPP 的反应活性得到增强。而通过 HPAMAM 改性,纤维表面引入了更多的可反应性基团,其与 MAPP 的反应活性得到进一步增强。因此,  $C_{H+M}$  中 PP 与纤维的界面相容性更好,其拉伸及弯曲性能总体上也更高。与未改性复合材料  $C_0$  相比,  $C_{H+M}$  的拉伸强度提高 80%,拉伸弹性模量提高 88%,弯曲强度提高 115%,弯曲弹性模量提高 41%;而与 KH550 改性剑麻纤维增强 PP 复合材料  $C_{K+M}$  相比,  $C_{H+M}$  的拉伸强度提高 5.9%,拉伸弹性模量提高 19.3%,弯曲强度提高 10.2%。

表 2 各类剑麻纤维增强 PP 复合材料的拉伸及弯曲性能

| 复合材料<br>编号 | 拉伸强度 /<br>MPa | 拉伸弹性模<br>量 / MPa | 弯曲强度 /<br>MPa | 弯曲弹性模<br>量 / MPa |
|------------|---------------|------------------|---------------|------------------|
| $C_0$      | 14.95 ± 0.69  | 868 ± 36         | 23.80 ± 2.80  | 1650 ± 95        |
| $C_M$      | 25.09 ± 0.41  | 1086 ± 17        | 41.46 ± 1.67  | 1798 ± 88        |
| $C_K$      | 17.07 ± 0.83  | 733 ± 34         | 42.12 ± 2.41  | 2075 ± 110       |
| $C_{K+M}$  | 25.41 ± 0.64  | 1370 ± 20        | 46.53 ± 2.15  | 2443 ± 90        |
| $C_{H+M}$  | 26.91 ± 0.72  | 1634 ± 33        | 51.27 ± 2.91  | 2328 ± 115       |

### 3 结论

(1) FTIR 及氨基含量分析结果表明, HPAMAM 成功接枝到剑麻纤维表面, HPAMAM 的成功引入提高了纤维与 PP 基体间的界面相容性。

(2) 与未改性复合材料相比, 1 代 HPAMAM 改性剑麻纤维增强 PP 复合材料的拉伸强度与拉伸弹性模量分别提高了 80% 和 88%, 弯曲强度及弯曲弹性模量分别提高 115% 和 41%; 与 KH550 改性剑麻纤维增强 PP 复合材料相比, 其拉伸强度、拉伸弹性模量及弯曲强度分别提高 5.9%, 19.3% 和 10.2%。

#### 参考文献

- [1] Bledzki A K, Gassan J. Composites reinforced with cellulose based fibers[J]. Progress in Polymer Science, 1999, 24:221-274.
- [2] 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.
- [3] Li X, Tabil L G, Panigrahi S. Chemical treatments of natural fiber for use in natural fiber-reinforced composites: A review[J]. Journal of Polymers and the Environment, 2007, 15:25-33.
- [4] 曹金星, 张玲, 张云灿. 木塑复合材料界面改性方法研究进展 [J]. 高分子材料科学与工程, 2016, 32(8):171-176.
- [5] Cao Jinxing, Zhang Ling, Zhang Yuncan. Advances in interfacial modification methods of wood plastic composites[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2016, 32(8):171-176.
- [6] Ratna D. Toughened FRP composites reinforced with glass and carbon fiber[J]. Composites Part A, 2008, 39:462-469.
- [7] DeCarli M, Kozielski K, Tian W, et al. Toughening of a carbon fiber reinforced epoxy anhydride composite using an epoxy terminated hyperbranched modifier[J]. Composites Science and Technology, 2005, 65:2156-2166.
- [8] Burkinshaw S M, Froehling P E, Mignaneli M. The effect of hyperbranched polymers on the dyeing of polypropylene fibers[J]. Dyes Pigments, 2002, 53:229-235.
- [9] Hassan M L. Preparation and thermal stability of new cellulose-based poly(propylene imine) and poly(amido amine) hyperbranched derivatives[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 101:2079-2087.
- [10] 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.
- [11] Xiao Xiane, Lu Shaorong, Qi Bo, et al. Enhancing the thermal and mechanical properties of epoxy resins by addition of a hyperbranched aromatic polyamide grown on microcrystalline cellulose fibers[J]. RSC Advances, 2014, 4:14928-14935.
- [12] Fujiki K, Sakamoto M, Yoshikawa S, et al. Surface grafting of hyperbranched dendritic polymer onto glass fiber[J]. Composite Interfaces, 1999, 6:215-226.
- [13] Yang Haiping, Yan Rong, Chen Hanping, et al. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis[J]. Fuel, 2007, 86:1781-1788.
- [14] 何娉婷. TiO<sub>2</sub> 纳米粒子和纳米管的生物学效应及其在 PP 复合材料中抗菌作用的研究 [D]. 南京: 南京航空航天大学, 2012.
- [15] He Pinting. Biototoxicity of TiO<sub>2</sub> nonaparticles / nanotubes and their antibacterial actions in PP composite materials[D]. Nanjing: Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2012.
- [16] 伍玉娇, 何辉, 蒙日亮, 等. PP / 纳米 TiO<sub>2</sub> 复合材料的晶体形貌和非等温结晶行为 [J]. 中国塑料, 2010, 24(5):51-58.
- [17] Wu Yuqiao, He Hui, Meng Riliang, et al. Nonisothermal crystallization behaviors and crystal morphology of PP / nano-TiO<sub>2</sub> composites[J]. China Plastics, 2010, 24(5):51-58.
- [18] 王洋, 刘博, 段武彪. 纳米二氧化钛光催化材料研究进展 [J]. 化学教育, 2014, 35(8):1-5.
- [19] Wang Yang, Liu Bo, Duan Wubiao. Research progress of nano-TiO<sub>2</sub> photocatalytic Materials[J]. Chinese Journal of Chemical Education, 2014, 35(8):1-5.
- [20] Brunet L, Lyon D Y, Hotze E M, et al. Comparative photoactivity and antibacterial properties of C60 fullerenes and titanium dioxide nanoparticles[J]. Environmental Science & Technology, 2009, 43(12):4355-4360.

(上接第 126 页)