

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2016.05.031

超支化聚合物在天然植物纤维复合材料中的应用研究^{*}

孙占英^{1,2}, 伊凤强¹, 张志达¹, 郭田田¹, 王金娜¹, 滑雅婷¹, 马运田¹

(1. 河北科技大学材料科学与工程学院, 石家庄 050018; 2. 聚合物分子工程国家重点实验室, 复旦大学, 上海 200433)

摘要: 介绍了超支化聚合物在天然植物纤维表面改性中的研究情况, 包括端羧基超支化聚酯和端氨基超支化聚酰胺。总结了超支化聚合物改性在树脂/植物纤维复合材料中的应用研究进展, 并重点对改性后复合材料的力学性能进行了详细阐述。

关键词: 植物纤维; 超支化聚合物; 复合材料; 应用

中图分类号: TQ327 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2016)05-0134-04

Advances in Application of Hyperbranched Polymers in Natural Fiber Composites

Sun Zhanying^{1,2}, Yi Fengqiang¹, Zhang Zhida¹, Guo Tiantian¹, Wang Jinna¹, Hua Yating¹, Ma Yuntian¹

(1. College of Material Science and Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050018, China;

2. State Key Laboratory of Molecular Engineering of Polymers, Fudan University, Shanghai 200433, China)

Abstract: The research of hyperbranched polymers in surface modification of natural plant fiber was introduced, including carboxy-terminated hyperbranched polyester and amino-terminated hyperbranched polyamide. The application of hyperbranched polymers modification in the resin/plant fiber composites were summarized, especially the mechanical properties of the modified composite materials are described in detail.

Keywords: plant fiber; hyperbranched polymer; composite; application

近年来, 由于环境保护迫在眉睫, 以及复合材料方面可持续发展的需要, 天然植物纤维复合材料受到极大关注, 产品应用日益广泛^[1-9]。典型产品应用在家具板材、园林景观、室外建筑以及汽车配件等方面。然而目前此类复合材料并没有较大的市场需求, 这与其性能仍然不能达到满意的使用要求有关。在树脂基复合材料领域, 由于植物纤维的亲水性以及树脂基体的疏水性使得复合材料的界面结合较差, 纤维的增强效果难以发挥出来。因此, 对于植物纤维增强树脂基复合材料来说, 界面结合的改善一直是个重要且艰巨的关键问题, 众多学者致力于研究纤维与树脂基体之间的界面结合情况^[10-14]。M. M. Kabir等^[15]和A. K. Mohanty等^[16]详细概述了天然纤维的表面处理方法。Li Xue等^[17]也对天然纤维表面的化学处理进行了详细的阐述。其方法主要有: 碱液处理、硅烷处理、乙酰化处理、苯甲酰处理、丙烯腈接枝处理、高锰酸处理、过氧化物处理、异氰酸处理、硬脂酸处理、次氯酸钠处理等。

超支化聚合物是高度支化的树形高分子, 含有大量可反应的端基, 具有分子间较少缠结、溶解性好、黏度低、易成膜和反应活性高等优点。由于具有数目众多的活性端基以及合成过程中的可控性, 其在改善植物纤维与树脂基体间界面相容性方面值得关注。笔者综述了国内外超支化聚合物在天然植物纤维表面改性中的研究情况, 并总结了超支化聚

合物在树脂/植物纤维复合材料中的应用研究进展。

1 纤维表面超支化聚合物改性

天然植物纤维结构极为复杂, 其主要成分为纤维素、半纤维素、木质素。根据植物纤维的种类不同, 这3种主要成分的比列也不相同。但天然植物纤维中最重要的成分为纤维素, 其决定了纤维本身的力学性能, 纤维素的含量越高, 纤维的力学性能就越好。纤维素的化学组成均为 β -D-葡萄糖单元经 β -(1 $\rightarrow$ 4)苷键连接而成的直链多聚体, 其结构中没有分支结构。在葡萄糖单元中分布着为数众多的羟基基团, 依据羟基基团位置不同及可及度的不同, 其化学活性也不尽相同。

超支化聚合物接枝改性纳米SiO₂、碳纳米管、碳纤维以及玻璃纤维已有诸多文献发表^[18-22], 但在天然植物纤维方面的工作还甚少。植物纤维表面的超支化聚合物改性可参考纳米SiO₂方面的工作, 因为两者均是对表面羟基的进一步改性。按照对植物纤维表面超支化聚合物接枝改性方法的不同可分为直接改性法和表面引发聚合法两种。直接改性

^{*} 国家自然科学基金项目(31300475), 河北省科技计划自筹经费项目(15211219), 聚合物分子工程国家重点实验室(复旦大学)开放课题(K2016-18), 河北科技大学大学生创新训练计划项目(2015056)

联系人: 孙占英, 讲师, 主要从事植物纤维复合材料研究

收稿日期: 2016-03-12

法是将超支化聚合物通过化学反应直接接枝到植物纤维表面。表面引发聚合是指采用单体逐步聚合生长的方法在纤维表面逐步增长成超支化聚合物^[18]。一般在表面引发聚合前需要对纤维表面进行羟基活化,通常是采用硅烷偶联剂进行处理实现。

为了提高纤维表面活性羟基数量,从而改善纤维与树脂基体间的相容性, Yang Qiang 等^[23]首先采用 3-甲基-3-氧杂环丁烷甲醇(MOM)和三氟化硼二乙醚(BF_3OEt_2)合成了聚 3-甲基-3-氧杂环丁烷甲醇超支化聚合物,然后在纤维素纤维表面接枝了这种超支化聚合物(如图 1 所示),并研究了各种性能。结果表明,纤维素纤维表面的羟基数量增加十分明显,且通过控制单体的加入量便可十分容易控制羟基的增长数量,从而为后续纤维素表面功能化打下良好技术基础。

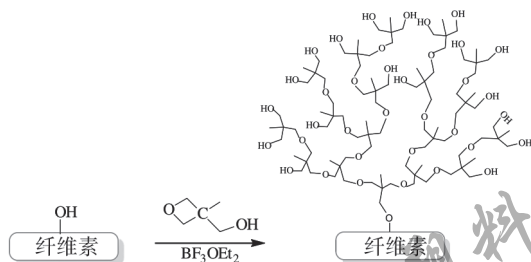


图 1 超支化聚 3-甲基-3-氧杂环丁烷甲醇在纤维素表面接枝示意图

陆绍荣^[24]公布了一种超支化聚酯接枝改性剑麻纤维素微晶的制备方法。他们以苹果酸为主要原料,通过缩聚反应合成一种新型的端羧基超支化聚酯,然后再与剑麻纤维微晶进行接枝反应,制得超支化聚酯接枝改性剑麻微晶化合物。研究发现,所制备的超支化聚酯接枝改性剑麻纤维素微晶由于剑麻纤维素微晶和球状超支化的协同效应,能均匀地分散在环氧树脂中,并与环氧树脂具有较好的界面相容性和粘接强度,从而显著地提高复合材料的综合性能。当超支化聚酯接枝改性剑麻纤维素微晶用量仅为环氧树脂的 5% 时,其缺口冲击强度由纯环氧树脂的 17.5 kJ/m^2 提高到了 28.3 kJ/m^2 ,热分解起始温度提高 15°C 。

赵兵等^[25-26]为了改善亚麻纤维的染色性及抗菌性,首先合成了端氨基超支化聚合物,然后再对亚麻纤维进行了高碘酸钠选择性氧化,随后将事先合成好的端氨基超支化聚合物接枝到亚麻纤维表面上。结果显示,高碘酸钠选择性氧化亚麻纤维生成活性醛基,氧化亚麻纤维表面的醛基具有和端氨基超支化聚合物表面的氨基共价结合的能力,从而能够制备端氨基超支化聚合物接枝改性的亚麻纤维。研究结果还表明,经端氨基超支化聚合物改性后的亚麻纤维染色性能提高,色牢度令人满意;而且具有良好的抗菌性能和紫外线屏蔽效果。

M. L. Hassan^[27]采用表面引发聚合在纤维素纤维表面接枝上了两种端氨基超支化聚合物,即超支化聚酰胺和超支化聚丙烯亚胺(如图 2 所示)。他们合成端氨基超支化聚合物的方法是采用丙烯酸酯类单体与多胺基化合物进行迈克尔加成反应和酰胺化反应,迈克尔加成反应是丙烯酸酯的双键与氨基发生加成反应,酰胺化反应是迈克尔加成反应引入酯基和乙二胺反应再引入氨基,重复以上两步反应即得到了端氨基超支化聚合物。随后他们研究了改性纤维素材料的耐热性能。研究发现,随着超支化聚合物引入增多,纤维的耐热性有一定程度的下降。

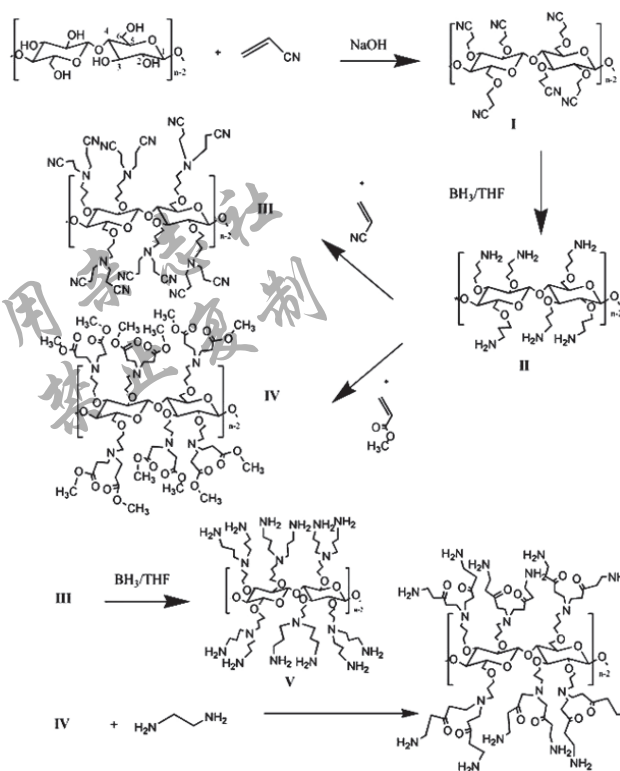


图 2 超支化聚丙烯亚胺和超支化聚酰胺胺在纤维素表面接枝示意图

2 超支化聚合物在复合材料中的应用

2.1 环氧树脂复合材料

Xiao Xian'e 等^[28]首先从剑麻纤维中提出微晶纤维素,然后采用硅烷偶联剂对微晶纤维素进行改性,随后在硅烷改性后的纤维上合成超支化芳香聚酰胺,并与环氧树脂采用浇铸成型的方法制备复合材料,研究了复合材料的耐热性及力学性能。结果表明,采用纤维质量分数为 2% 的超支化芳香聚酰胺改性后的微晶纤维素复合材料缺口冲击强度、拉伸强度、拉伸弹性模量以及韧性分别达到 32.1 kJ/m^2 , 59.4 MPa , 695 MPa , 4.37 MJ/m^3 。跟纯的环氧树脂相比,这些性能分别提高了 83.4%, 34.7%, 25%, 178.3%。而且,复合材料的耐热性也得到了较大提高,纤维与树脂之间的界面结合得到

加强。陆绍荣^[29]采用硅烷偶联剂对微晶纤维素进行改性,随后在硅烷改性后的纤维上合成超支化联苯,制得超支化联苯液晶接枝剑麻微晶纤维素,并将该产物用于环氧树脂的改性。结果显示,复合材料的力学性能和热性能均有所提高。采用纤维质量分数约1%的超支化联苯改性后的微晶纤维素复合材料缺口冲击强度达到27.2 kJ/m²,比纯环氧树脂的冲击性能提高了55%,热变形温度提高大约4℃。

2.2 聚丙烯复合材料

Lu Shaorong 等^[30]通过对一种超支化聚酯(H20)进行改性后引入了端羧基基团,制备了一种端羧基超支化聚合物。随后以这种端羧基超支化聚合物为增容剂通过熔融共混法制备聚丙烯/剑麻纤维复合材料,并测试了其力学性能。研究发现,添加质量分数为2%的端羧基超支化聚合物后,复合材料的冲击强度及弯曲强度分别提高了21.5%和9.7%。扫描电子显微镜照片显示,加入端羧基超支化聚合物后复合材料的界面结合十分紧密。通过X射线衍射发现,聚丙烯的晶体结构不受影响。而且,这种端羧基超支化聚合物还能够改善复合材料的耐水性。

2.3 聚乳酸复合材料

S. Wong 等^[31]为了改善聚乳酸/亚麻纤维复合材料的脆性问题,采用了一种超支化聚酯(H30)来对复合材料进行增韧处理。他们采用先将超支化聚酯、聚乳酸以及亚麻纤维溶液共混,然后再采用浇铸成型的方法来制备复合材料。研究发现,当复合材料中超支化聚酯加入体积分数为50%时,复合材料的断裂伸长率达到了314%。超支化聚酯的加入提高了复合材料的层间断裂韧性。当复合材料中加入体积分数10%的亚麻纤维时,层间断裂韧性增加1倍左右;当复合材料中加入体积分数为50%的亚麻纤维时,层间断裂韧性是未加时的250%。扫描电子显微镜显示加入超支化聚酯后复合材料的界面得到加强。A. A. Moshuiul 等^[32]将一种超支化聚酯作为界面增容剂,改善聚乳酸/棕榈纤维复合材料的界面相容性。傅立叶变换红外光谱分析显示,这种超支化聚合物与纤维或聚乳酸发生了化学反应,从而形成了较好的界面。该复合材料的拉伸性能和冲击强度均得到了较大程度的提高。A. K. Mohanty 等^[33]为了改善聚乳酸的冲击性能,采用熔融挤出注射的工艺制备了超支化聚酯改性聚乳酸,并与大麻纤维一起制备了复合材料。研究结果发现,该复合材料的断裂伸长率比未经超支化聚酯改性的复合材料有较大程度的提高,但拉伸强度及拉伸弹性模量有所下降。

2.4 三聚氰胺脲醛树脂复合材料

X. Zhou 等^[34]为了改善三聚氰胺脲醛树脂的固化缺陷,采用了超支化聚酰胺胺在三聚氰胺脲醛树脂的合成过程中进行改性,并与木纤维制备了复合材料,研究了复合材料的

力学性能及耐水性。结果表明,经超支化聚酰胺胺改性后,复合材料的力学性能及耐水性都得到了不同程度的改善。而且这种改性方法也降低了复合材料的生产成本及甲醛释放污染环境的问题。

3 结语

制备高性能的天然植物纤维复合材料是拓宽超支化聚合物应用领域的重要举措,而复合材料界面结合程度的改善已成为其关键核心问题。超支化聚合物由于具有大量活性端基而在复合材料的改性技术中得到越来越广泛的应用,利用不同种类的超支化聚合物接枝到植物纤维表面可以在纤维表面引入大量可反应的活性基团,从而为纤维与树脂基体之间开创出众多调控空间,继而制备出满足各种使用要求的复合材料。

参考文献

- [1] Gurunathan T, et al. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2015, 77:1-25.
- [2] Faruk O, et al. Progress in Polymer Science, 2012, 37(11):1 552-1 596.
- [3] 刘昊,等. 工程塑料应用, 2015, 43(5):149-152.
- [4] 陈颢,等. 工程塑料应用, 2014, 42(9):102-105.
- [5] 常燕,等. 山东化工, 2015, 44(17):48-51.
- [6] 陈鹏,等. 高分子材料科学与工程, 2014, 30(2):83-88.
- [7] 蔡晶,等. 玻璃钢/复合材料, 2014(4):85-90.
- [8] 支朝晖,等. 中国塑料, 2014, 28(8):7-12.
- [9] Jauhari N, et al. Materials Today: Proceedings, 2015, 2(4-5):2 868-2 877.
- [10] Ye Xianzhu, et al. Composites Science and Technology, 2016, 124:1-9.
- [11] Fuentes C A, et al. Composites Science and Technology, 2015, 109:40-47.
- [12] Saba N, et al. Construction and Building Materials, 2016, 106: 149-159.
- [13] Le Moigne N, et al. Industrial Crops and Products, 2014, 52:481-494.
- [14] Francisczak P, et al. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2016, 83:185-192.

- [15] Kabir M M, et al. Composites Part B:Engineering, 2012, 43(7):2883-2892.
- [16] Mohanty A K, et al. Composite Interfaces, 2001, 8(5):313-343.
- [17] Li Xue, et al. Journal of Polymers and the Environment, 2007, 15(1):25-33.
- [18] 张菲菲,等. 硅酸盐通报, 2012, 31(3):595-598.
Zhang Feifei, et al. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2012, 31(3):595-598.
- [19] 张梓军,等. 材料导报, 2012, 26(6):144-148.
Zhang Zijun, et al. Materials Review, 2012, 26(6):144-148.
- [20] Peng Qingyu, et al. Composites Science and Technology, 2013, 74:37-42.
- [21] Ma Lichun, et al. Applied Surface Science, 2014, 296:61-68.
- [22] Fujiki K, et al. Composite Interfaces, 1999, 6(3):215-226.
- [23] Yang Qiang, et al. Cellulose, 2011, 18(6):1611-1621.
- [24] 陆绍荣. 一种超支化聚酯接枝改性剑麻纤维素微晶的制备方法: 中国, 103951830[P]. 2014-07-30.
Lu Shaorong. Preparation method of a kind of hyperbranched polyester modified sisal microcrystalline cellulose: CN, 103951830[P]. 2014-07-30.
- [25] 赵兵,等. 印染助剂, 2011, 28(5):12-14.
Zhao Bing, et al. Textile Auxiliaries, 2011, 28(5):12-14.
- [26] 赵兵,等. 毛纺科技, 2010, 38(11):51-54.
Zhao Bing, et al. Wool Textile Journal, 2010, 38(11):51-54.
- [27] Hassan M L. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 101(3):2079-2087.
- [28] Xiao Xian'e, et al. RSC Advances, 2014, 29(4):14928-14935.
- [29] 陆绍荣. 一种超支化联苯液晶接枝剑麻微晶的制备方法及其应用: 中国, 104910347[P]. 2015-09-16.
Lu Shaorong. A kind of hyperbranched polyphenylenes liquid crystal modified sisal microcrystalline cellulose, the preparation method and its application: CN, 104910347[P]. 2015-09-16.
- [30] Lu Shaorong, et al. Plastics, Rubber and Composites, 2013, 42(9):361-366.
- [31] Wong S, et al. Macromolecular Materials and Engineering, 2004, 289(5):447-456.
- [32] Moshiri A A, et al. Composites Part A:Applied Science and Manufacturing, 2012, 43:1921-1929.
- [33] Mohanty A K, et al. Hyperbranched polymer modified biopolymers, their biobased materials and process for the preparation thereof: US, 2006 / 0247387 A1[P]. 2006-11-02.
- [34] Zhou X, et al. Journal of Polymer Research, 2013, 20(10):267-280.

中原石化首创聚乙烯块料全部回收

中原石化聚乙烯装置成功投用块料粉碎机,实现块料产品全部回收,每年增加效益近 100 万元,这在全国聚乙烯装置中尚属首家。

聚乙烯车间通过货币化计算发现,每班从两条造粒线振动筛收集的约 50 kg 块料产品,虽然无污染但只能作为落地料廉价出售,造成了效益流失。车间积极寻求最佳块料回收方案,新增一台破碎机,将聚乙烯块料粉碎后经振动筛加入造粒机组,回收利用变成合格粒料产品。

通过这一措施,每年可回收 36 t 聚乙烯块料产品,减少了物料消耗,同时彻底地解决了造粒机周围的地上积存有大量的落地料的安全隐患,生产现场更加整洁有序。

(工程塑料网)

扬子石化聚丙烯新品填补国产料空白

扬子石化塑料厂与北京化工研究院合作开发的高熔体流动速率(MFR)、高抗冲、高模量聚丙烯汽车专用料,已完成工业化生产,产品各项主要指标与国外同类产品相当,具备了替代进口料的潜力,填补国产产品的空白。扬子石化成功开发了系列汽车专用料产品。此次扬子石化用北京化工研究院的中试研究成果,开始在塑料工业大装置进行高 MFR、高抗冲和高模量牌号 PPB-MM60-VH 的完善生产,并通过对聚合的乙烯含量控制、聚合釜 MFR 调整、助剂配方优化和精确控制反应条件等方式,确保首批工业产品质量稳定。在国内市场,目前该类产品需求在 20 万 t 左右,此前一直靠国外进口产品满足。扬子石化成功开发该产品,形成了替代进口的潜力。

(工程塑料网)

(上接第 102 页)

- bamboo / polyethylene composites[D]. Fuzhou:Fujian Normal University, 2009.
- [7] 曾春霞. 竹粉/LDPE 复合材料的优化及性能研究[D]. 福州:福建农林大学, 2012.
Zeng Chunxia. Optimization and performance of bamboo powder composites / LDPE[D]. Fuzhou:Fujian Agriculture and Forestry University, 2012.
- [8] 赵方. 竹塑复合材料制造关键技术研究[D]. 北京:北京林业大学, 2012.
Zhao Fang. Research on key technology of bamboo plastic

- composite materials[D]. Beijing:Beijing Forestry University, 2012.
- [9] 周蔚虹,杨宝,喻云水,等. 竹材碎料表面处理对竹塑复合材料性能影响的研究[J]. 林产工业, 2011, 38(1):28-31.
Zhou Weihong, Yang Bao, Yu Yunshui, et al. Effect of bamboo particle surface modification on properties of bamboo-plastic composites[J]. China Forest Products Industry, 2011, 38(1):28-31.
- [10] 雍成. 毛竹层积材胶合界面相的多尺度表征[D]. 南京:南京林业大学, 2013.
Yong Cheng. Multiscale characterization of Mao bamboo laminated material bonding interface[D]. Nanjing:Nanjing Forestry University, 2013.