

改善热塑性塑料/植物纤维界面相容性方法的研究

张丽¹ 冯绍华^{1,2}

(1. 青岛科技大学新材料研究重点实验室, 青岛 266042; 2. 北京科技大学材料科学与工程学院, 北京 100001)

摘要 简要介绍热塑性塑料/植物纤维复合材料的界面相容性及其影响因素,着重介绍国内外改善热塑性塑料/植物纤维界面相容性的各种物理、化学方法,主要包括植物纤维的表面处理、热塑性塑料的改性及加入第三组分,展望了热塑性塑料/植物纤维复合材料的发展前景。

关键词 热塑性塑料 植物纤维 复合材料 界面相容性 表面改性 增容剂

热塑性塑料/植物纤维复合材料是一种资源循环型、绿色环保新材料,它是利用热塑性塑料如聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、聚氯乙烯(PVC)和各种植物纤维如竹、稻壳、草纤维等为主要原料,经高温湿炼再成型加工而制得的一种价廉性优的新型复合材料。该类复合材料的研究、生产经过20多年的发展虽然取得了长足进步,但在产品外观质量、力学性能上仍不够理想。植物纤维与热塑性塑料之间的界面相容性和植物纤维在塑料基体中的分散性严重制约着这类复合材料性能的提高^[1~3]。笔者着重介绍国内外各种改进热塑性塑料与植物纤维界面相容性的方法。

1 热塑性塑料/植物纤维复合材料界面相容性

植物纤维具有较高程度的分子内氢键,在与热塑性塑料进行加热混合时它们会聚集在一起而不易被打散,使植物纤维不能在塑料基体中均匀分散,两者界面之间不能很好地粘合,这使得应力在界面不能有效地传递,所制复合材料的冲击强度和拉伸强度会显著降低,从而影响复合材料的综合性能。界面相容性是复合材料研究的关键技术^[1~3],特别是对热塑性塑料/植物纤维复合材料更为突出。

植物纤维是由纤维素、半纤维素、木质素及各种抽提物组成的天然高分子材料,它是一种不均匀的各向异性材料,界面特性十分复杂。由于其主要成分纤维素、半纤维素和木质素等含有大量的极性羟基和酚羟基官能团,使得其表面表现出很强的化学极性。因此,在制备热塑性塑料/植物纤维复合材料的过程中,需要解决的最大问题是如何使亲水的极性植物纤维表面与疏水的非极性塑料基体界面之间具有良好的相容性,从而使植物纤维的表面层与塑料的表面层之间达到分子间的融合,把这两种不同性质的材料适当地复合在一起,产生比原来单一材料性能更加优良的新材料^[4]。解决此类问题有3种方法:第一种是对植物纤维进行改性;第二种是以提高热塑性塑料表面活性为目的,主要是在热塑性塑料大分子链上接枝极性和反应性支链;第三种是在植物纤维与热塑性塑料的共混物中加入第三组分。

2 改善热塑性塑料/植物纤维界面相容性的方法

2.1 植物纤维的表面改性

植物纤维改性本质上都是降低纤维的极性,使纤维更好地被基体树脂浸润,改善纤维与树脂间的粘合^[5]。一般是通

过各种化学或物理方法对植物纤维表面进行改性,使其部分生成疏水的非极性化学官能团并具有流动性,从而降低与疏水塑料基体间的排斥作用,达到提高界面相容性的目的。

(1) 物理方法

物理方法不改变纤维的化学组成,但改变了纤维的结构和表面性能,从而改善了纤维与基体树脂间的物理粘合^[6]。

①热处理法 降低植物纤维含水率的传统方法就是干燥,预干燥常用于植物纤维改性和加工的前处理。人们对热处理进行了大量的研究,在热的作用下,半纤维素(细胞中的主要吸水物质)会热降解,木质素会热重排。大部分的半纤维素可被去除,随之引起的细胞壁的不稳定性可在更高温度(280~350℃,10~20 min)下被消除,但这会引起糖苷键的断裂,使植物纤维细胞壁受到严重破坏。为了避免植物纤维被氧化,加热过程一般在无氧条件下进行。同时,对于不同种类的纤维加热处理温度也不尽相同,但一般在低于240℃、氮气保护下处理,植物纤维具有较好的稳定性,可以得到很好的处理效果^[7]。

②碱处理法 碱处理法是纤维改性的一种传统方法,目前已广泛用于天然植物纤维的表面处理。碱水解的机理是基于木聚糖半纤维素和其它组分内部分子之间酯键的皂化作用,随着酯键的减少木质纤维的空隙率增加^[8]。一方面,碱处理法使植物纤维中的部分果胶、木素和半纤维等低分子杂质被溶解并使微纤旋转角减小,分子取向提高。这样,纤维表面的杂质被除去,纤维表面变得粗糙,使纤维与树脂界面之间的粘合能力增强。另一方面,碱处理导致纤维原纤化,即复合材料中的纤维束分裂成更小的纤维,纤维的直径减小,长径比增加,与基体的有效接触表面增加。碱处理法取决于碱的溶解形式、碱的浓度、体系的温度、处理的时间、材料的张力及所用的添加剂等。李华等^[9]研究了植物纤维在NaOH溶液中的浸泡时间对材料力学性能的影响。实验结果表明,在NaOH溶液浓度约为7.5%、浸泡时间为12 h的条件下,处理所得的植物纤维用于复合体系中效果最好。

③放电技术 放电技术包括电晕处理、低温等离子体处理、辐射等方法。电晕处理是表面氧化的最有效方法之一,

这种反应可以大量激活纤维素表面的醛基,进而改变纤维素的表面能。例如,木纤维的表面活性随着醛基的增加而增强。低温等离子体处理技术依据所用气体的不同可以进行系列化的纤维表面交联,使纤维表面产生自由基和官能团。电子辐射法对 PE、PP、聚苯乙烯(PS)等“不活泼”聚合物有很好的效果,它成功用于降低 PE/纤维素纤维复合材料的熔体粘度,并提高它的化学性能^[1]。

④蒸汽爆破技术 蒸汽爆破技术是将植物纤维类原料在高温高压下用水或蒸汽等经几十秒到几十分钟的处理后降至常压,处理过程根据需要添加或不添加化学药品^[10]。这种方法可引起木质素纤维材料微观结构变化,使得胞壁细胞破裂,同时木质素和半纤维素的消除使得纤维素含量增加,从而导致纤维强度和表面积均增加^[11]。

⑤其它方法 拉伸、压延、混纺等方法也可用来改变纤维的结构和表面性质,以利于复合过程中纤维的机械交联。

植物纤维被处理后,会产生各种表面效应,如表面能、官能团数目改变,或者表面附近产生交联等。这些方法可以有针对性地改变纤维的一些主要参数,如表面张力、吸湿性、膨胀性、吸附性及与其它聚合物间的相容性。

(2) 化学方法

化学方法可改变植物纤维表面的化学结构,提高纤维与基体树脂的界面粘接,有利于纤维在基体树脂中的均匀分散,从而提高复合材料的力学性能^[1]。

①表面接枝法 接枝是一种有效的改性方法,可以在复合前或复合的同时对植物纤维进行接枝。在植物纤维存在下通过自由基引发乙烯基单体聚合时,可以发生接枝共聚。接枝的引发是通过增长链自由基或直接从引发剂自由基把氢原子从植物纤维的纤维素上拉出去^[12]。揣成智等^[13]为了改善木纤维与 PP 基体间的相容性,用马来酸酐接枝聚丙烯(PP-g-MAH)对木纤维进行接枝处理,提高了复合材料的加工性能和力学性能。

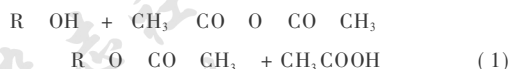
②界面偶合法 用偶联剂与植物纤维形成共价键来改变植物纤维与塑料基体的界面粘合性。如采用硅烷偶联剂、钛酸酯偶联剂、铝酸酯偶联剂等处理纤维,可改善纤维与树脂的相容性。偶联剂的最佳用量与偶联剂在植物纤维表面的覆盖程度有关。如果偶联剂用量太少,会因为对填料表面的包覆不完全而难以形成良好的偶联分子层,起不到理想的偶联和增容作用;而用量太多,则在植物纤维表面会覆盖过多的偶联剂分子,形成多分子层,易造成填料与树脂之间界面结构的不均匀性,且偶联剂中未反应的其它基团也会产生不良作用,从而降低复合材料的力学性能。

一般认为,偶联作用的机理分为六种^[14]:一是弱边界层机理,偶联剂消除了木质材料与聚合物之间的弱边界层;二是变形层机理,偶联剂在木质材料与聚合物之间产生坚韧、柔韧的界面层;三是约束层机理,偶联剂在木质材料与聚合物之间形成高度交联的界面区域,该区域的模量介于木质与聚合物之间;四是润湿机理,偶联剂改善了木质材料与聚合

物之间的润湿作用,后者是表面张力的关键因素;五是化学键合机理,偶联剂在木质材料与聚合物材料之间形成共价键;六是酸碱效应机理,偶联剂改变了基质的表面酸性。

常用的偶联剂有硅烷偶联剂和钛酸酯偶联剂。如对于木纤维与 PVC 的复合材料^[15],可加入硅烷偶联剂 A 151 改善两者之间的相容性,其偶联机理是 A 151 首先水解产生硅醇键,然后与木纤维的表面羟基形成氢键,增强纤维与 PVC 之间的相互作用,以改善 PVC 与植物纤维之间的界面相容性,提高复合材料的性能。廖兵等^[16]用钛酸酯偶联剂处理木纤维增强 LLDPE 取得了较好的效果。李思良等^[17]用硅烷偶联剂对木粉进行表面处理,通过在热塑性树脂/植物纤维的界面形成化学键合作用,有效改善了热塑性树脂/植物纤维的界面粘接作用。

③乙酰化处理法 植物纤维表面的羟基经乙酸酐或烯酐处理后生成了酯。植物纤维中发生这类反应的物质主要为半纤维素和木质素,反应机理如下:



植物纤维的乙酰化将降低纤维的吸湿性和膨胀性^[10]。纤维表面亲水羟基基团的酯化、醚化和酰化,生成疏水的非极性化学官能团并具有热流动性,使纤维表面与塑料表面的溶解度相似,可以降低塑料基体与纤维表面间的相斥性,达到提高界面粘合性的目的^[18]。

④低温等离子处理法 低温等离子处理主要引起化学修饰、聚合、自由基的产生及植物纤维的结晶度等物理变化。

2.2 热塑性塑料的改性

在植物纤维的表面自由能和表面极性一定的前提下,提高热塑性塑料/植物纤维复合材料的界面结合性能的另一个途径是对热塑性塑料进行改性。这种改性包括塑料本体性质的改善和表面性能的改善^[18]。从提高热塑性塑料/植物纤维界面强度的角度考虑,塑料表面性能的改善应是主要考虑的问题。

塑料表面性能的改性可从以下几个方面进行:将不同表面性质的塑料共混、共熔形成塑料合金;对塑料进行接枝共聚形成具有活性表面的塑料共聚体;对塑料进行表面氧化等处理,引入含氧极性基团,提高塑料的表面极性。

(1) 塑料合金和塑料共聚体

将两种或两种以上的聚合物(如不同种的塑料)混合,形成一种在微观上呈多相的非均质混合物称为聚合物合金。这种聚合物合金常常表现出均质聚合物所不具有的功能和性质。在热塑性塑料/植物纤维复合材料的研究中,可通过产生塑料合金的方式使塑料表面自由能降低和表面极性提高,以适应植物纤维的表面状态。如 PS 的表面自由能较高(44 mJ/m^2),超过了木材的表面自由能,因而不能在木材表面形成良好的润湿。如果能将 PS 与 PE 通过共混共熔的形式形成合金,将会使塑料的表面自由能大幅度降低,使其对木材表面的润湿性能有较大幅度的提高。这种塑料合金的

另一个好处是具有较低的熔融温度。

(2) 表面接枝共聚

另一种改变塑料表面极性的方法是对塑料表面进行接枝共聚。接枝方法有溶液法、熔融法、固相法、辐射接枝法、高温热接枝法及悬浮接枝法等方法^[19]。

(3) 表面氧化处理

低表面极性的聚合物可以通过火花放电、浓酸氧化处理、等离子体处理等提高它们的表面极性。在氧气存在条件下提高塑料熔融时的温度,以促进塑料的表面氧化,这也是可以采用的技术措施之一。

常用的塑料表面处理技术是表面化学处理。具有氧化性的化学处理剂可使塑料表面发生氧化还原反应,在塑料表面产生所需要的各种活性官能团。

2.3 在植物纤维与热塑性塑料共混物中加入第三组分

提高热塑性塑料/植物纤维复合材料性能的第三个途径是在热塑性塑料与植物纤维复合时加入第三组分。在聚合物共混体系中加入第三组分,使本来相容性较差或不相容的聚合物复合成相容性较好的体系,并获得卓越性能。这些能够增加某些聚合物共混体系相容性的第三组分,通常称为该共混体系的增容剂。所谓增容剂是指与两种聚合物组分都有较好的相容性或粘合性,可降低界面的张力,增加两种或两种以上聚合物相容性的物质。增容剂的作用是在原料聚合物之间进行“桥联”,具有乳化作用,降低界面张力;或与原料聚合物反应产生化学键而相互结合;或兼具乳化和反应两种功能。随着聚合物合金的不断发展,加快了增容剂研究开发的速度。许多功能各异的增容剂已先后商品化,并获得实际应用。增容剂归纳起来可分为高分子增容剂和低分子增容剂。高分子增容剂是当前聚合物合金开发中的研究重点,可分为反应型和非反应型两种,其分类如图1所示。反应型和非反应型增容剂的优缺点示于表1^[20]。

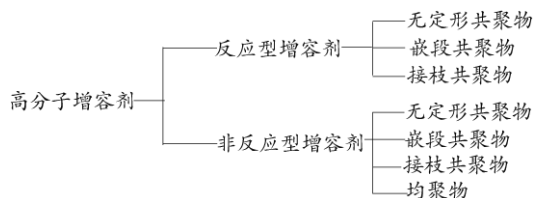


图1 高分子增容剂的分类

表1 反应型和非反应型增容剂的优缺点

项目	反应型增容剂	非反应型增容剂
优点	用量少,效果好;相容性极差的聚合物体系,有可能微观分散	混炼、成型容易
缺点	价格稍高;副反应引起的物性降低的可能性大;必须控制混炼、成型条件	添加量较大

(1) 反应型增容剂

反应型增容剂本身含有反应基团,在聚合物混炼时能与原料聚合物发生化学反应形成化学键以提高相容性。这些增容剂大部分含有羧基或酰基,能够与纤维素中的羟基发生酯化反应,降低纤维的极性和吸湿性,使其与树脂有很好的

相容性,如蔺艳琴等^[21]的研究表明,MAH-g-PP是PP/木纤维复合材料良好的增容剂。

(2) 非反应型增容剂

非反应型增容剂是指那些不含反应基团,在混炼过程中不参与化学反应的聚合物,它们可通过对原料聚合物的乳化作用而提高体系相容性,多为接枝共聚物和嵌段共聚物。接枝共聚物支链和主链的分子量,支链数目及其分布等结构特征对增容效果的影响较大。支链分子量过大、数目过多时,会阻碍主链对原料聚合物的贯穿。一般嵌段共聚物的增容效果比接枝共聚物好,而且纯的双嵌段共聚物比多嵌段共聚物更好。当双嵌段共聚物链段长度相等时,增容效果最佳。

在热塑性塑料/植物纤维复合材料中使用的增容剂主要是高分子反应型增容剂^[22]。高分子反应型增容剂为各种含羧基或酸酐基团的高分子接枝改性物。其羧基或酸酐基团能与植物材料中的羟基发生化学反应,降低植物纤维的吸湿性,并增加植物纤维与塑料材料之间的界面粘合性能,从而提高热塑性塑料/植物纤维复合材料的性能。如制备木纤维与PP的复合材料时可采用PP-g-MAH作为增容剂^[23]。

3 结语

热塑性塑料/植物纤维复合材料具有高分子材料和植物纤维两者的诸多优点,能替代木材,可有效地缓解我国森林资源贫乏、木材供应紧缺的矛盾。其应用范围非常广泛,主要应用在建材、汽车工业、货物的包装运输、仓储业、装饰材料及日常生活用具等方面。木塑复合材料的研究在新产品开发、新材料利用及环境保护方面也很有意义。随着改善热塑性塑料与植物纤维之间界面相容性技术的发展,相信可以获得令人满意的木塑复合材料。

参考文献

- 殷小春,等.塑料,2002,31(4):26
- 郑玉涛,等.纤维素科学与技术,2005,13(1):45
- 贺金梅,等.高分子材料科学与工程,2004,20(1):27
- Rout J, et al. Polymer Composites, 2001, 22(4): 468
- Kim T J, et al. Polymer Composites, 1997, 18(3): 273
- 刘英俊,等.塑料填充改性.北京:中国轻工业出版社,1998.35
- 钟鑫,等.工程塑料应用,2003,31(1):68
- 张鑫,等.纤维素科学与技术,2005,13(2):56
- 李华,等.山西化工,2002,22(2):18
- 陈育如.化工进展,1999(4):25
- 腾国敏,等.化工新型材料,2005,33(5):8
- 王正.木塑复合材料界面特性及其影响因子的研究:[博士论文].北京:中国林业科学研究院木材工业研究所,2001.
- 揣成智,等.中国塑料,2000,14(5):23
- 刘一星.木质废弃物再生循环利用技术.北京:化学工业出版社,2005.166
- 刘玉强,等.化工新型材料,2005,33(3):60
- 廖兵,等.高分子材料科学与工程,1999,15(3):123
- 李思良,等.塑料工业,1999,27(1):14
- 秦特夫.世界林业研究,1998(3):47
- 余坚,等.高分子通报,2000(1):66

20 郑宁来. 上海塑料, 2001(1): 8

21 蔺艳琴, 等. 现代塑料加工应用, 1999, 12(1): 14

22 Felix J M, et al. J Appl Poly Sci, 1991, 42(3): 609

23 张玉芳. 木材工业, 2005, 19(1): 27

STUDY ON IMPROVING COMPATIBILITY OF THERMOPLASTICS/PLANT FIBERS

Zhang Li¹, Feng Shaohua^{1,2}

(1. Key Lab of Advanced Material, Qingdao University of Science & Technology, Qingdao 266042, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Beijing University of Science & Technology, Beijing 100001, China)

ABSTRACT The interfacial compatibility of thermoplastics / plant fiber composites and the factors affecting it were briefly described. Physical and chemical methods in improving interfacial compatibility of the composites at home and abroad were discussed, including surface modification of fiber, modification of thermoplastics and the addition of the third component. The future of the thermoplastics/plant fiber composites was prospected.

KEYWORDS thermoplastics, plant fiber, composite, interfacial compatibility, surface modification, compatilizer

奇美新建 PC 装置 8 月投运

中国台湾省奇美公司将在 8 月份商业化投运其新的聚碳酸酯(PC)装置。该装置采用日本旭化成公司的非光气法技术,年产能力为 7.5 万 t,投运后将使奇美公司的 PC 总年产能达到 14 万 t。

中国环氧树脂行业协会专家分析说,新增装置将使奇美公司的 PC 生产能力增加近 1 倍,加上拜耳材料科学公司于今年二季度投运建于上海漕泾的 10 万 t/a PC 装置,新增生产能力将会对亚洲 PC 市场价格形成压力。(王卫)

杰事杰将投资 4.15 亿元建设塑料生产基地

最近,上海杰事杰公司合肥生产基地正式签约。该项目总投资 4.15 亿元,规划占地 0.1 km²,建成后形成年产 8 万 t 工程塑料及复合材料产品生产及销售规模,投产年后产值可超过 17 亿元,有望建设成为中国乃至亚洲最大的工程塑料及复合材料生产、销售基地。该基地的签约,意味着在工程塑料及复合材料方面,合肥又添了一支生力军。(塑化网)

SQ-1 型全自动塑料吹瓶机

由河北省沧州市三庆塑机有限公司生产的 SQ-1 型全自动塑料吹瓶机,解决了生产效率低、产品质量不稳定等问题,适合于生产瓶口部位偏厚的产品,如棒棒冰软管、眼药水瓶、果奶瓶、牛奶瓶、农药瓶等中空塑料软包装。电源为 380 V,功率为 400 W,耗气量为 0.4 m³/min,操作工为 1 人,外形尺寸(长×宽×高)为 1300 mm×800 mm×1400 mm,整机质量为 700 kg。(塑料加工中心)

国内塑料模具市场需求量大

分析认为,我国塑料工业的高速发展对模具工业提出了越来越高的要求,2004 年塑料模具在整个模具行业中所占比例已上升到 30% 左右,在未来几年中还将保持较高速度的发展。

国内塑料模具市场以注塑模具需求量最大,其中发展重点为工程塑料模具。有关数据表明,目前仅汽车行业就需要各种塑料制品 36 万 t;电冰箱、洗衣机和空调的年产量均超过 1000 万台;彩电的年产量已超过 3000 万台;到 2010 年建材行业中塑料门窗的普及率将达到 30%,塑料管的普及率

将达到 50%。这些都会导致对塑料模具的需求量大幅度增长。随着家电市场竞争的白热化,外壳设计成为重要的一环,对家电外壳的色彩、手感、精度、壁厚等都提出新的要求。业内人士普遍认为,大型、精密、设计合理(主要针对薄壁制品)的注塑模具将受到市场的欢迎。有专家预测,在未来的模具市场中,塑料模具在模具总量中的比例将逐步提高,其发展速度将高于其它模具。(塑料加工中心)

无锡市构筑苏锡常最大 ROHS 检测平台

无锡出入境检验检疫局和无锡天祥质量技术服务有限公司近日联合举行新闻发布会,宣布在无锡市携手组建苏锡常地区最大的 ROHS 检测机构,这也是国内检验检疫部门与专业检测企业的首度强强组合。

欧盟理事会和欧洲议会日前提出关于在电子电气设备中禁止使用某些有害物质的指令(简称 ROHS),对包括家电、玩具、IT 和通讯照明设备、休闲与动力设备及自动售货机等电子电气设备中某些有毒有害物质如铅、汞、镉、多溴联苯及多溴二苯醚的使用作出了限制。规定从今年 7 月 1 日起,相关电子电气产品在进入欧盟市场时,ROHS 指令中所提到的有害物质的含量不能超过相关规定要求,应对欧盟指令的中国 ROHS 也将于明年 3 月 1 日起施行。

ROHS 指令实施在即,涉及无锡出口产品达到 200 多个,这对从事相关电器产品生产、销售等领域的企业提出了特殊的标准和更高的要求。无锡 ROHS 检测新平台的设立,将为无锡及周边地区企业提供极大便利,能使企业不仅能及时调整原材料品种,还可以不到上海即能就地获得国际国内权威机构认可的新型出口“绿色通行证”。(工程塑料网)

我国行业 QS 认证下半年实行

最近,北京环保餐具联合组织联合一次性餐饮具经销商及生产企业代表,在东郊农副产品批发市场进行大型环保宣教活动。该联合组织秘书长、中国塑协塑料再生利用专委会副会长董金狮透露,根据来自国家相关部门的信息,用于食品包装的产品尤其是塑料袋、保鲜膜等今年下半年将率先实行市场准入制度,没有通过 QS(质量安全)市场准入认证的企业产品不得上市。(工程塑料网)