

木纤维/聚丙烯复合材料界面相容性 及增韧改性的研究

党文杰 宋永明 王清文 王伟宏

(东北林业大学生物质材料科学与技术教育部重点实验室)

摘要:为了改善木纤维与聚丙烯之间的界面相容性,提高木塑复合材的刚度和韧性,该文利用马来酸酐接枝聚丙烯(PP-g-MAH)及马来酸酐接枝苯乙烯-乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SEBS-g-MAH)对其进行增强和增韧改性.静态力学性能测试结果显示,分别添加适量的 PP-g-MAH 及 SEBS-g-MAH 后,复合材料的力学性能有了明显的提高.通过动态力学分析和扫描电子显微镜分析,证明了木纤维与聚丙烯之间的界面结合有了明显的改善,添加 PP-g-MAH 和 SEBS-g-MAH 增强了木纤维和聚丙烯基体之间的粘合性,使两相结合得更加紧密,进而提高了木塑复合材的力学性能.

关键词:木纤维, 聚丙烯, 马来酸酐接枝聚丙烯, 马来酸酐接枝苯乙烯-乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物

中图分类号:TS653 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-1522(2007)02-0133-05

DANG Wen-jie; SONG Yong-ming; WANG Qing-wen; WANG Wei-hong. **Interfacial compatibility and toughening modification of wood fiber-polypropylene composites.** *Journal of Beijing Forestry University* (2007) **29** (2) 133-137 [Ch, 16 ref.] Key Laboratory of Bio-based Material Science and Technology, Ministry of Education, Northeast Forestry University, Harbin, 150040, P. R. China.

To improve the interfacial compatibility between wood fiber and polypropylene as well as the toughness of wood fiber-polypropylene composites, maleic anhydride grafted polypropylene (PP-g-MAH) and maleic anhydride grafted styrene-ethylene-butadiene-styrene copolymer (SEBS-g-MAH) were used as modifiers. The static mechanical property test showed that the mechanical properties of wood fiber-polypropylene composites to which PP-g-MAH or SEBS-g-MAH was added were improved. The composites added PP-g-MAH or SEBS-g-MAH had a better interfacial compatibility than the unmodified ones, and this was verified by scanning electron microscope (SEM) observation and dynamic mechanical analysis (DMA). The mechanical properties of the composites were significantly improved because of the good interfacial adhesion between wood fiber and polypropylene when PP-g-MAH and SEBS-g-MAH were added.

Key words wood fiber, polypropylene, PP-g-MAH, SEBS-g-MAH

由于产品性价比高并且废弃后可再生循环利用,采用挤出技术制造木纤维(粉)/热塑性聚合物复合材料近年来取得快速发展^[1-2].然而,疏水性的热塑性塑料与亲水性的木纤维之间的界面粘合性差,导致木纤维在塑料基体中分散不佳、复合材料力学性能下降^[3],因此研究木塑复合材的界面相容性有重要意义.一般情况下,可利用物理或化学的方法对木纤维的表面进行预处理,改变木纤维表面的状态,

以达到改善表面相容性的目的,或者是通过添加界面相容剂改善木纤维与聚丙烯的界面结合以提高其界面粘合性^[4-5].本研究选用的 PP-g-MAH 与 SEBS-g-MAH,都是非极性的分子主链上引入了强极性的侧基,所以二者可以作为增进极性材料与非极性材料相容性的相容剂.同时 SEBS-g-MAH 的 SEBS 链段既具有非氢化产品 SBS 的热塑性,又有常温下橡胶的高弹性,拉伸强度和模量较高^[6],所以 SEBS-g-

收稿日期:2006-04-25

<http://journal.bjfu.edu.cn>

基金项目:“863”国家高新技术研究发展计划(2002AA245141)和“948”国家林业局引进项目(2001-01-2).

第一作者:党文杰,硕士.主要研究方向:木塑复合材加工及其耐候性.电话:0451-82191552 E-mail: dang-wenjie@yahoo.com.cn 地址:150040 东北林业大学 721 信箱.

MAH 具有增韧剂与偶联剂的双重作用,故可用来对聚丙烯进行增韧改性.本文研究了分别添加不同含量 PP-g-MAH 及 SEBS-g-MAH 对复合材料性能的影响,并采用扫描电子显微镜(SEM)和动态力学分析(DMA)技术评价了木纤维与聚丙烯之间的界面相容性.

1 材料与方法

1.1 材 料

聚丙烯:T30, 熔融指数 302 g/min, 大庆石化公司生产;木纤维:40 目以上,自制;偶联剂:PP-g-MAH;增韧剂:SEBS-g-MAH.

1.2 实验设备及测试方法

双阶塑料挤出机组:SJSH30/SJ45,南京橡胶机械厂;电子万能力学试验机:RGT-20A,深圳瑞格尔 REGER 仪器有限公司;冲击试验机:XJ-50G,河北承德力学实验机有限公司;动态力学热分析仪:NeTZSCH Gerätebau GmbH DMA 242,德国;SEM:FEI QUNGT A200 型.

复合材料的拉伸性能根据 GB/T 1040-1992^[7] 测试;弯曲性能根据 GB/T 9341-2000^[8] 测试;冲击性能根据 GB/T 1043-93^[9] 测试;动态力学性能频率 1 Hz 试验试件尺寸为:55 mm×10 mm×4 mm;微观相形态观察:将样品在液氮中脆断,脆断表面经喷金处理后,利用 SEM 分析仪在 10 kV 加速电压下观察其断面形态.

1.3 材料的制备

1.3.1 纤维筛选

用 40 目的标准筛将木纤维进行过筛处理,除去较长的木纤维,这有利于提高复合材料材质的均匀性.

1.3.2 纤维干燥

将筛选好的木纤维放入 DHG-9140 型电热恒温干燥箱中干燥 2 h,保证木纤维的终含水率在 3% 左右.

1.3.3 物料混合

每次将各组分按质量比例称好 1 kg 放入 SHR-10A 型高速混合机中进行混合,使各组分能更均匀的分散.

1.3.4 挤出成型

将混合好的原料利用双阶塑料挤出机组,在各阶段的控温 155~190℃ 范围内挤出片材后,直接冷却定型成型材,然后将试样放置 1 d 待用.木纤维/聚丙烯复合材料的配方见表 1.

表 1 木纤维/聚丙烯复合材料的物料配比 %				
TABLE 1	Fomulation of wood fiber-polypropylene composites			
实验号	木纤维	聚丙烯	PP-g-MAH	SEBS-g-MAH
1	30	70	—	—
2	30	67	3	—
3	30	65	5	—
4	30	62	8	—
5	30	65	—	5
6	30	62	—	8
7	30	60	—	10

2 结果与讨论

2.1 PP-g-MAH 对复合材料力学性能的影响

木纤维/聚丙烯复合材料在添加 PP-g-MAH 后的拉伸和弯曲强度的变化见图 1. 与未添加 PP-g-MAH 的复合材料相比,复合材料的拉伸和弯曲强度在添加 PP-g-MAH 后都有一定的提高.添加 5% PP-g-MAH 的复合材料的拉伸强度提高了 44.3%,弯曲强度提高了 18.4%,说明添加 PP-g-MAH 改善了极性木纤维与非极性聚丙烯界面间的结合性,并提高了木粉的分散性,使复合体系更均匀、更稳定^[10].当 PP-g-MAH 的添加量较低时,随着 PP-g-MAH 的含量的增加,起增容作用的接枝物也不断增多^[11],能够进一步提高木纤维与聚丙烯基体间的相容性;但当添加量达到 8% 时,复合材料的拉伸强度和弯曲强度均有所下降.这主要是由于 PP-g-MAH 的添加量存在一个临界值^[12],并且纯 PP-g-MAH 的断裂强度比纯 PP 的断裂强度低^[13].过量的 PP-g-MAH 在木纤维和聚丙烯两相之间聚集就会形成弱的 PP-g-MAH 基质层,所以复合材料在拉压断裂时就会从弱的 PP-g-MAH 基质层处断裂,从而降低了复合材料的拉伸强度和弯曲强度.

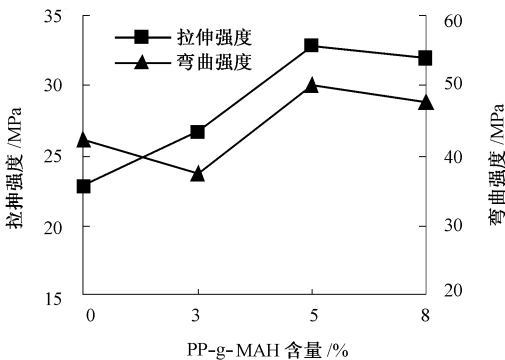


图 1 不同 PP-g-MAH 含量的复合材料的拉伸和弯曲性能
FIGURE 1 Tensile and flexural properties of composites with different PP-g-MAH content

木纤维/聚丙烯复合材料无缺口冲击强度显示(图 2),当添加 5% PP-g-MAH 后,复合材料的冲击强度提高了 39%.这也是由于复合材料在受到冲击

时,两相比较好的界面结合能够吸收一定的冲击能,所以提高了复合材料的冲击强度.但是添加 8% 的 PP-g-MAH 后,复合材料的冲击强度反而下降,这可能与 PP-g-MAH 本身的脆性较大有关.可见,从改善冲击性能考虑,PP-g-MAH 的添加量也不是越高越好.

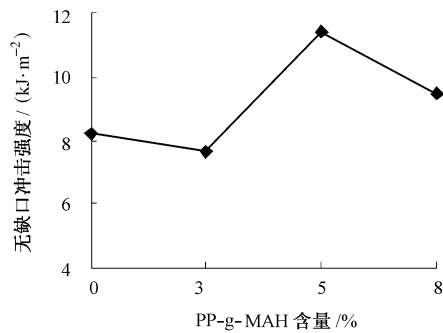


图 2 不同 PP-g-MAH 含量的复合材料冲击性能
FIGURE 2 Unnotched impact strength of composites with different PP-g-MAH content

2.2 SEBS-g-MAH 对复合材料力学性能的影响

木纤维/聚丙烯复合材料添加 SEBS-g-MAH 后的拉伸和弯曲强度的变化见图 3. 当添加 5% SEBS-g-MAH 时,复合材料拉伸强度提高,表明 SEBS-g-MAH 在复合体系中起到了界面相容剂的作用,改善了木纤维与聚丙烯的界面粘合性;当继续增加 SEBS-g-MAH 含量时,复合材料的拉伸强度有所降低,这是由于 SEBS-g-MAH 的添加量过多时,SEBS-g-MAH 的弹性链段的强度较低以及复合材料易产生应力集中所至^[14]. 当 SEBS-g-MAH 含量达到 5% 以后,复合材料的弯曲强度随 SEBS-g-MAH 的含量的增加均有不同程度的下降,所以为了不使材料的弯曲性能受到较大的损失,SEBS-g-MAH 的添加量应尽量少些为宜.

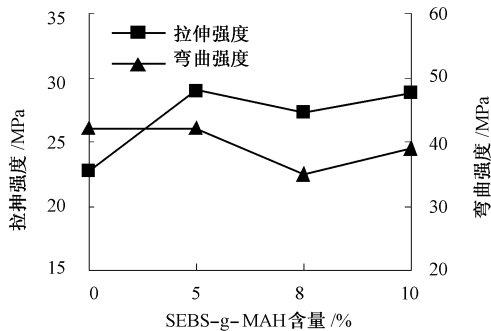


图 3 不同 SEBS-g-MAH 含量的复合材料的拉伸和弯曲性能
FIGURE 3 Tensile and flexural properties of composites with different SEBS-g-MAH content

随着 SEBS-g-MAH 含量的不断增加,复合材料的无缺口冲击性能不断提高(图 4). 这是由于 SEBS-

g-MAH 中的 SEBS 链段具有良好的柔性,当 SEBS-g-MAH 作为一种界面相容剂存在于木纤维与聚丙烯两相之间时,能形成一种抗冲击的柔性界面层,进而提高了复合材料的抗冲击强度. 添加 5% SEBS-g-MAH 后复合材料的无缺口冲击强度提高了 55.7%; 而添加 10% SEBS-g-MAH 后复合材料的无缺口冲击强度增加量达到了 81.7%. 这主要是由于随着 SEBS-g-MAH 含量的增加,能够吸收冲击能的 SEBS 链段增多,进而柔性界面层抗冲击性增强,提高了复合材料的冲击性能.

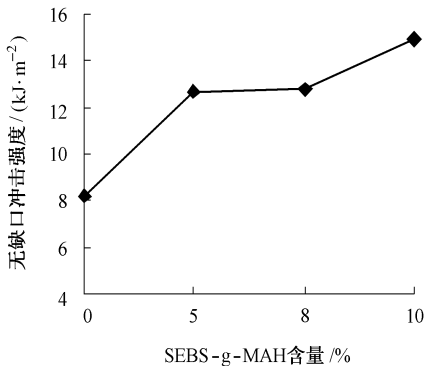


图 4 不同 SEBS-g-MAH 含量的复合材料冲击性能
FIGURE 4 Unnotched impact strength of composites with different SEBS-g-MAH content

2.3 木纤维/聚丙烯复合材料的动态力学分析

与静态力学实验相比,材料的动态力学性能测试更能反映材料在实际使用条件下的力学性能^[15]. 图 5 是未添加偶联剂的复合材料、添加 5% PP-g-MAH 和 5% SEBS-g-MAH 的复合材料的存储模量 (E') 随温度的变化曲线. 随着温度的升高,3 种复合材料的存储模量呈现下降趋势. 这是因聚丙烯在不断升温的过程中,分子各种运动方式加剧造成的. 在聚丙烯的玻璃化转变温度(约为 -7°C)附近,链段运动加剧而使存储模量急剧降低.

在聚丙烯的玻璃态区域内,与未添加偶联剂的复合材料相比,添加偶联剂 PP-g-MAH 的复合材料的存储模量有所提高,复合材料的刚性得到了增强. 这主要是由于 PP-g-MAH 中的马来酸酐极性基团与木纤维中的羟基结合形成酯键,增强了木纤维与聚丙烯两相间的结合;刚性较大的木材对聚丙烯分子内的运动有束缚作用,从而提高了复合材料的刚度. 添加 SEBS-g-MAH 的复合材料,在整个试验温度区内,存储模量均降低. 这是因为 SEBS-g-MAH 是一种经马来酸酐接枝改性的热塑性弹性体,在分子链中存在乙烯丁二烯柔性链段,能够在高分子链的较宽的区域保持柔顺性,这种材料的弹性模量低,所以添加 SEBS-g-MAH 能够降低复合材料的储

能模量.

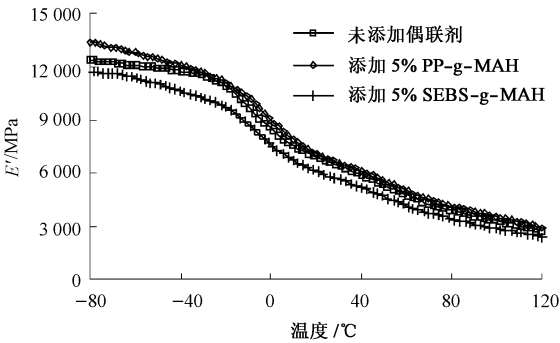


图 5 添加不同偶联剂的复合材料的存储模量温度谱
FIGURE 5 Temperature spectra of storage modulus of composites with different coupling agents

图 6 是未添加偶联剂的复合材料、添加 5% 的 PP-g-MAH 和添加 5% 的 SEBS-g-MAH 的复合材料损耗因子($\tan \delta$)随温度的变化曲线. 在 -7°C 附近的主转变峰对应于复合材料中聚丙烯无定形区的玻璃化转变温度. 可以看出, 当添加 PP-g-MAH 或 SEBS-g-MAH 后, 复合材料的主转变峰值均有所降低, 表明这两种偶联剂的加入, 都能够提高木纤维与聚丙烯之间的相容性, 降低了木纤维与聚丙烯之间的摩擦热损耗.

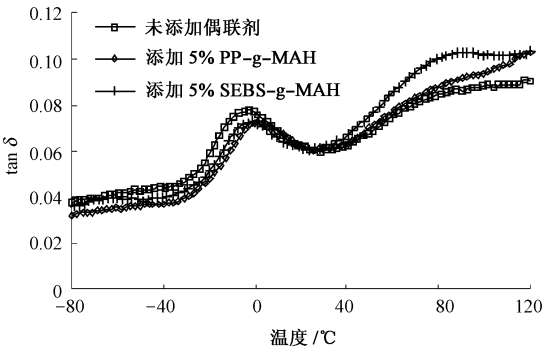


图 6 添加不同偶联剂的复合材料的损耗因子温度谱
FIGURE 6 Temperature spectra of mechanical loss factor of composites with different coupling agents

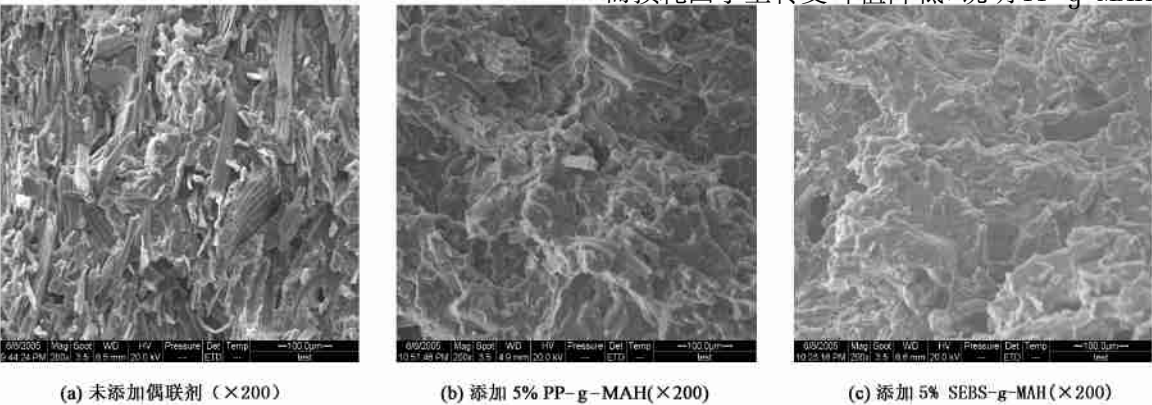


图 7 添加不同偶联剂后复合材料断面的 SEM 照片

FIGURE 7 SEM micrograph of the tensile fractured surface of composites with different coupling agents

在 80°C 时, 添加 SEBS-g-MAH 的复合材料次级转变出现较高的峰值, 说明这种材料的阻尼性能提高, 抗冲性能增强. 这与静态力学测试中添加 SEBS-g-MAH 使复合材料冲击性能提高的结果相一致.

2.4 木纤维/聚丙烯复合材料微观相形态表征

采用 SEM 观察复合材料断面微观相形态, 并检验 PP-g-MAH、SEBS-g-MAH 对复合材料界面形态的影响. 图 7 显示了未添加偶联剂的复合材料(a)、添加 5% 的 PP-g-MAH(b) 和添加 5% 的 SEBS-g-MAH(c) 的复合材料的电镜照片. 从图 7(a) 可以看出, 未添加偶联剂时, 木纤维与聚丙烯的结合并不紧密, 断面中木纤维从聚丙烯中被抽出后留下较多的坑洞, 在脆断过程中被抽出的纤维散乱的分布在断面表面, 说明两相结合性较差; 从图 7(b) 中可以看出, 木纤维在聚丙烯中的分散较为均匀, 断面并无被抽出的木纤维, 并且很难看出被聚丙烯包裹的木纤维, 说明两相间的结合得到改善, 这种界面层的形成可能是由于木材中含有的羟基与 PP-g-MAH 中的酸酐生成了酯键, 降低了木材表面自由能^[16], 因而改善了木塑复合界面的相容性; 图 7(c) 与图 7(b) 相似, 断面形态与未添加偶联剂时相比变得更加规整, 并无明显的木纤维被抽出的痕迹, 说明两相之间的界面也有了一定改善.

3 结 论

- 1) 添加 5% 的 PP-g-MAH 后, 复合材料的拉伸强度、弯曲强度和无缺口冲击强度都有了较大的提高.
- 2) 添加 5% SEBS-g-MAH 后, 复合材料的无缺口冲击强度提高了 55.7%.
- 3) 通过动态力学分析可知, 添加 5% 的 PP-g-MAH 后, 复合材料的存储模量有所升高, 刚度增强, 而损耗因子主转变峰值降低, 说明 PP-g-MAH 改善

了木纤维和聚丙烯之间的界面结合. 添加 5% 的 SEBS-g-MAH 后, 复合材料的存储模量和损耗因子主转变峰值都有所降低, 说明 SEBS-g-MAH 也能改善复合材料的界面结合; 并且在高温区 80℃ 时峰值升高, 说明复合材料的抗冲击性能增强了.

参 考 文 献

[1] CLEMONS C. Wood-plastic composites in the United States: The interfacing of two industries [J]. *Forest Products Journal*, 2002, 2 (6): 11-18.

[2] WINANDY J E, STARK N M, CLEMONS C. Considerations in recycling of wood-plastic composites: 5th Global Wood and Natural Fiber Composites Symposium, kassel, Germany, April 27-28, 2004 [C]. Kassel: [s.n.], 2004: 1-9.

[3] OKSMAN K, CLEMONS C. Mechanical properties and morphology of impact modified polypropylene-wood flour composites[J]. *J Appl Polym Sci*, 1998, 67(9): 1 503-1 513.

[4] WU J S, YU D M, CHAN C M, *et al.* Effect of fiber pretreatment condition on the interfacial strength and mechanical properties of wood fiber/PP composites [J]. *J Appl Polym Sci*, 2000, 76(7): 1 000-1 010.

[5] RAJ R G, KOKTA B V, DANEAUULT C. Effect of chemical treatment of the fibers on the mechanical properties of polyethylene-wood fiber composites [J]. *Journal of Adhesive Science Technology*, 1989, 3(1): 55-64.

[6] 高军, 余万能. 新型热塑性弹性体 SEBS[J]. *化工新型材料*, 2004, 32(4): 21-24.

GAO J, SHE W N. New thermoplastic elastomer SEBS [J]. *New Chemical Materials*, 2004, 32(4): 21-24.

[7] 国家技术监督局. GB/T 1040-1992 塑料拉伸性能试验方法 [S]. 北京: 中国标准出版社, 1992.

The State Bureau of Quality and Technical Supervision. GB/T 1040-1992. Plastics-determination of tensile properties [S]. Beijing: Standards Press of China, 1992.

[8] 国家技术监督局. GB/T 9341-2000 塑料弯曲性能试验方法 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2000.

The State Bureau of Quality and Technical Supervision. GB/T 9341-2000 Plastics-determination of flexural properties [S]. Beijing: Standards Press of China, 2000.

[9] 国家技术监督局. GB/T 1043-1993 硬质塑料简支梁冲击试验方法 [S]. 北京: 中国标准出版社, 1993.

The State Bureau of Quality and Technical Supervision. GB/T 1043-1993 Plastics-determination of charpy impact strength of rigid materials[S]. Beijing: Standards Press of China, 1993.

[10] 秦特夫. 木粉加入量对木塑复合材料性能影响的研究[J]. *木材工业*, 2002, 16(5): 17-20.

QIN T F. Effect of wood powder content on properties of wood powder-polypropylene composites[J]. *China Wood Industry*, 2002, 16(5): 17-20.

[11] 臧克峰, 项素云, 路萍, 等. PP-g-MAH 及偶联剂处理木粉填充 PP 的研究[J]. *中国塑料*, 2001, 15 (12): 71-73.

ZANG K F, XIANG S Y, LU P, *et al.* Properties of pine wood powder filled polypropylene [J]. *China Plastics*, 2001, 15(12): 71-73.

[12] 郭宝华, 陈静, 周宁, 等. 高性能木纤维增强聚丙烯复合材料的制备[J]. *工程塑料应用*, 2002, 30(7): 13-15.

GUO B H, CHEN J, ZHOU N, *et al.* Preparation of high performance plant-fiber reinforced polypropylene [J]. *Engineering Plastics Application*, 2002, 30(7): 13-15.

[13] 张广威, 关桂荷, 胡祖明, 等. 马来酸酐接枝聚丙烯纤维的结构和性能的研究[J]. *合成纤维*, 2004, 4(3): 4-6.

ZHANG G W, GUAN G H, HU Z M, *et al.* Research on structure and properties of maleic anhydride grafted polypropylene fiber [J]. *Synthetic Fiber of China*, 2004, 4(3): 4-6.

[14] 杜丽利, 金滢, 郑同利. SEBS 在 PP 共混物中的研究进展 [J]. *合成树脂与塑料*, 2002, 19(5): 60-64.

DU L L, JIN Y, ZHENG T L. Advance in application of SEBS in blends of PP [J]. *China Synthetic Resin and Plastics*, 2002, 19 (5): 60-64.

[15] HRISTOV V, VASILEVA S. Dynamic mechanical and thermal properties of modified polypropylene wood fiber composites [J]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2003, 288(10): 798-806.

[16] 秦特夫, 阎昊鹏. 木材表面非极性化原理的研究(I)——木材乙酰化过程中化学官能团的变化[J]. *木材工业*, 1999, 13 (4): 17-20.

QIN T F, YAN H P. Study on the mechanism of wood surface non-polarization (I): Changes of chemical functional group in the process of wood acetylation [J]. *China Wood Industry*, 1999, 13 (4): 17-20.

(责任编辑 李文军)