

麦秸纤维 / 聚丙烯复合材料

姚正军¹ 孟召辉¹ 刘小洪² 梁恩泉¹ 周金堂¹

(1 南京航空航天大学,南京 211100)

(2 北京时代中衡技术有限公司,北京 101318)

摘 要 为了充分利用农业剩余物资源、降低材料的成本,本文将麦秸纤维与聚丙烯复合制备绿色环保型材料,研究了硅烷偶联剂种类、麦秸纤维含量以及相容剂 MAPP 含量对材料力学性能的影响,采用扫描电镜、体视显微镜观察麦秸纤维的分散性以及材料的冲击断口形貌。结果表明:KH550 或 A151 表面处理明显降低了麦秸纤维的极性,改善其与聚丙烯的相容性,提高了材料的力学性能;当麦秸纤维质量分数为 25% 左右时,在聚丙烯基体保持均匀分散,增强效果最佳;当 MAPP 质量分数为 8% 左右时,材料的拉伸、弯曲以及冲击强度均达到最大值。

关键词 麦秸纤维,聚丙烯,复合材料,力学性能

Wheat Straw Fiber/Polyp ropylene Composite

Yao Zhengjun¹ Meng Zhaohui¹ Liu Xiaohong² Liang Enquan¹ Zhou Jintang¹

(1 Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 211100)

(2 Beijing Epoch Zhong Heng Corporation Limited, Beijing 101318)

Abstract To fully utilize the abundant agricultural residues and reduce the cost of material, environmentally friendly composite materials were prepared by compounding of wheat straw fiber and polyp ropylene. The effects of the kinds of coupling agent, the amount of wheat straw fibers and MAPP compatibilizer on the mechanical properties of material were studied. Dispersion of wheat straw fibers and surface morphology of impact fracture were observed by SEM and stereomicroscope. The results show that after wheat straw fibers are treated by KH550 or A151, the mechanical properties of composites are significantly improved because of the good interfacial adhesion, when its amount is about 25% wt, wheat straw fibers dispersed evenly in the polyp ropylene and its reinforced effect is the best, tensile strength, flexible strength and impact strength of composites with 8% MAPP are maximum.

Key words Wheat straw fiber, Polyp ropylene, Composite, Mechanical property

1 引言

随着人们环保意识的增强,植物纤维热塑性塑料作为一种绿色环保型复合材料,正被广泛用作汽车内饰、房屋墙体以及家具材料等。植物纤维特别是农业剩余物纤维,除少数用作饲料外其余大部分被烧掉,造成资源浪费和环境污染^[1-3],故尽快尽好地利用这些天然资源显得非常必要与迫切。聚丙烯作为一种应用广泛、可循环利用的通用塑料,随着石油资源日趋紧张,其成本急剧增加,导致复合材料的成本增加,而利用植物纤维对其进行填充改性是降低成本的一种有效途径。因此,开发来源丰富的农业剩余物

麦秸纤维在复合材料的应用、制备麦秸纤维聚丙烯绿色复合材料具有变废为宝、保护环境的经济效益和社会效益。

由于麦秸纤维是极性材料,而聚丙烯是非极性材料,直接复合二者界面相容性较差,致使两组分性能特点不能有效互补^[4-5],导致材料性能降低。为保持材料较好力学的性能,降低复合材料中聚丙烯的使用量,本文采用热磨提取法在麦秸杆中提取纤维,研究了麦秸纤维的不同偶联剂处理工艺、麦秸纤维含量以及相容剂 MAPP 含量对复合材料界面相容性及力学性能的影响。

收稿日期:2007-11-19;修回日期:2007-12-17

基金项目:校企横向预研课题资助项目(1006-264006)

作者简介:姚正军,1968年出生,教授,主要从事废旧塑料回收再利用及金属材料加工等方面的研究工作

2 实验

2.1 原料

麦秸秆; 140聚丙烯树脂, 南京金陵塑胶有限公司; 偶联剂 KH550、A151, 南京曙光化工厂; MAPP, 南京德巴化工有限公司。

2.2 试验方法及仪器

按 GB/T1040—92、GB/T9341—2000 及 GB/T1043—93 进行拉伸、弯曲及冲击试验。CMT5105 型电子万能试验机: 深圳新三思计量技术有限公司; XJ-300A 型冲击试验机: 吴忠材料试验机有限公司; QUANT200 型扫描电镜分析仪: 美国 FEI 公司; KH-7700 型三维视频显微镜: 日本 HROX 公司。

2.3 试样制备

将麦秸秆放在 0.2 MPa 的密封铁锅中, 用蒸馏水煮 20 min, 在热磨机中解纤, 在 100 °C 烘干, 分别置于 3% KH550 以及 3% A151 溶液中浸泡 3 h 后烘干。

将聚丙烯树脂、麦秸秆纤维及 MAPP 按一定比例 (表 1) 于高速混合机中进行混合后, 置于单螺杆挤出机中挤出造粒, 将粒子在注塑机中制成标准试样。

表 1 PP、麦秸秆纤维以及 MAPP 的配比

Tab 1 Proportion of PP, wheat straw fiber and MAPP

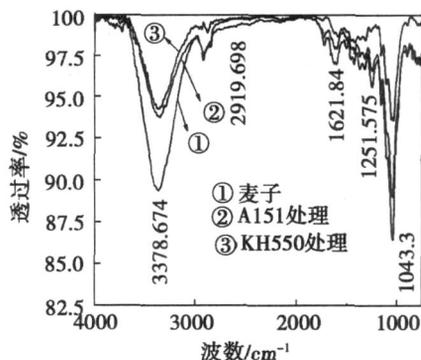
试样	偶联剂	麦秸秆纤维质量分数 / %	MAPP 质量分数 / %
1#	-	0	8
2#	-	10	8
3#	-	15	8
4#	-	20	8
5#	-	25	8
6#	-	30	8
7#	A151	0	8
8#	A151	10	8
9#	A151	15	8
10#	A151	20	8
11#	A151	25	8
12#	A151	30	8
13#	KH550	0	8
14#	KH550	10	8
15#	KH550	15	8
16#	KH550	20	8
17#	KH550	25	8
18#	KH550	30	8
19#	KH550	25	0
20#	KH550	25	4
21#	KH550	25	6
22#	KH550	25	10
23#	-	25	0
24#	-	25	4
25#	-	25	6
26#	-	25	10

3 结果与讨论

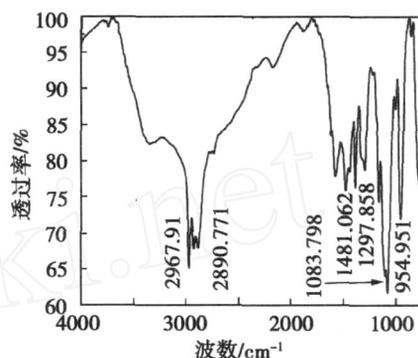
3.1 偶联剂种类对麦秸秆纤维表面组织结构的影响

宇航材料工艺 2008 年 第 3 期

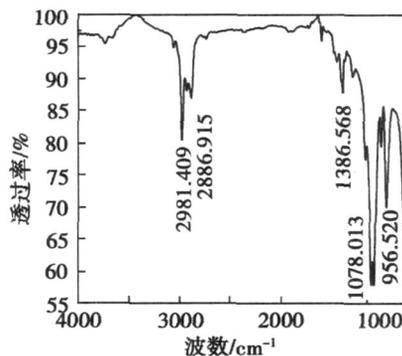
图 1 为经偶联剂处理前后麦秸秆纤维、KH550 以及 A151 的红外谱图。



(a) 偶联剂处理前后的麦秸秆纤维



(b) KH550



(c) A151

图 1 不同种类偶联剂处理前后麦秸秆纤维及偶联剂的红外谱图

Fig 1 Infrared spectra of wheat straw fiber treated with different coupling agent

图 1 (a) 为不同种类偶联剂处理前后麦秸秆纤维的红外谱图。3378 cm^{-1} 左右的峰为 —OH 的伸缩振动峰^[6-8], 经 KH550 或 A151 处理后的麦秸秆纤维在此处吸收峰的强度明显减弱, 说明其表面 —OH 含量减少。这是由于偶联剂结构中硅原子连接的烷氧基水解形成硅醇, 硅醇中的 —OH 一部分与麦秸秆纤维表面的羟基发生反应形成氢键, 另一部分脱水形成醚共价键, 从而使纤维表面 —OH 含量减少。两种偶联剂处理后的麦秸秆纤维在此处的吸收峰的强度基本相同, 表明两种偶联剂对于降低麦秸秆纤维的极性作用效果

相同。2 919 cm^{-1} 附近的峰为 $-\text{CH}_2-$ 伸缩振动峰^[6~8],此处透过率没有发生明显变化,说明偶联剂处理过程中,麦桔纤维的 $\text{C}-\text{H}$ 骨架没有被破坏。对图 1(b)、图 1(c)可知,处理后的麦桔纤维在 2 830 ~ 2 980、1 600 ~ 1 078和 968 ~ 760 cm^{-1} 三段间的吸收峰没有出现两种偶联剂的特征吸收峰,这就证实两者间发生了反应。

3.2 偶联剂种类对复合材料力学性能的影响

表 2为麦桔纤维质量分数为 25%、不同种类偶联剂处理时,材料的力学性能。

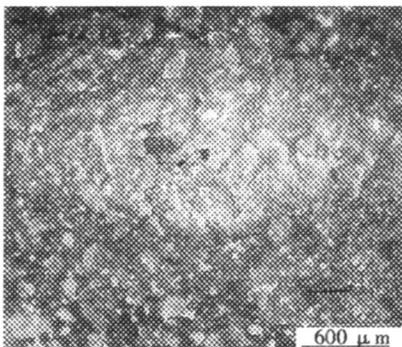
表 2 偶联剂种类与复合材料力学性能的关系

Tab 2 Relation between kinds of coupling agent and mechanical properties

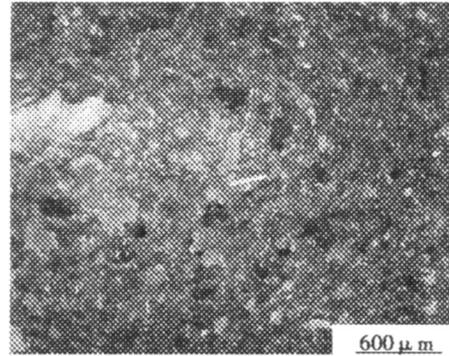
试样	拉伸强度 /MPa	弯曲强度 /MPa	冲击强度 / $\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}$
5 [#]	30.6	40.7	7.6
11 [#]	37.1	43.3	7.8
17 [#]	37.8	43.8	8.8

从表 2可以看到,当麦桔纤维在较高含量时,11[#]和 17[#]试样的拉伸、弯曲、冲击强度都明显高于 5[#]试样。这是由于经偶联剂处理后,一方面降低了麦桔纤维表面的极性,提高其在聚丙烯基体中的分散性,另一方面偶联剂在麦桔纤维与聚丙烯间建立了分子桥,提高了两者间的界面结合强度。当材料受到外力作用时,应力可以在界面处均匀有效的传递给增强纤维,在纤维中得到缓冲,从而提高材料的力学性能。从表 2还可看出,11[#]和 17[#]试样的拉伸、弯曲强度大小基本一致,而冲击强度 17[#]试样的较高。这就说明两种偶联剂对于改善麦桔纤维表面极性、增加与聚丙烯树脂的结合强度、最终提高材料的拉伸、弯曲强度作用效果基本相同,但对于改善材料的冲击强度 KH550的作用效果更佳。

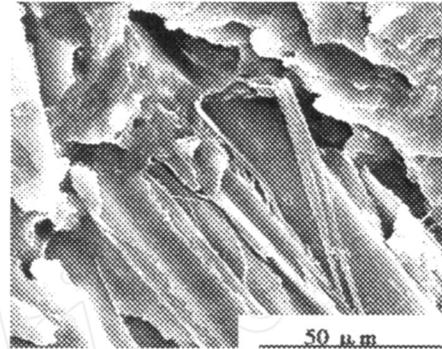
图 2为经 KH550、A151 处理后麦桔纤维所制试样的冲击断口照片。



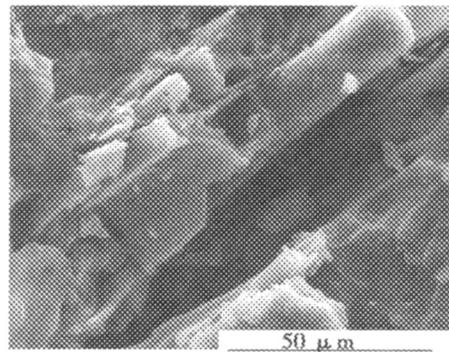
(a) 采用 KH550处理工艺



(b) 采用 A151处理工艺



(c) 采用 KH550处理工艺



(d) 采用 A151处理工艺

图 2 不同偶联剂处理工艺所制材料的冲击断口

Fig 2 Surface morphology of impact fracture in composites with fibers treated with coupling agent

从图 2(a)、(b)体视显微照片可知,经 KH550 处理后,材料冲击断口表面较平整,没有出现明显的空洞;而经 A151 处理后,断口表面出现较多小的空洞,这可能是由于麦桔纤维发生了少量偏聚所致。从图 2(c)可看出,麦桔纤维被聚丙烯基体有效的包裹,没有从基体中拔出,两相间没有明显的界面,说明经 KH550处理后,麦桔纤维与聚丙烯间的界面结合强度增大,两者间的相容性提高;从图 3(d)可以观察到,部分麦桔纤维从基体中拔出,留下明显的空洞,但还有部分麦桔纤维与聚丙烯基体紧密的结合在一起,没有出现剥离现象,这就表明麦桔纤维的 A151 表面处理,一定程度的改善了两相间的相容性,但其不如 KH550作用效果好。

3.3 麦桔纤维含量对复合材料力学性能的影响

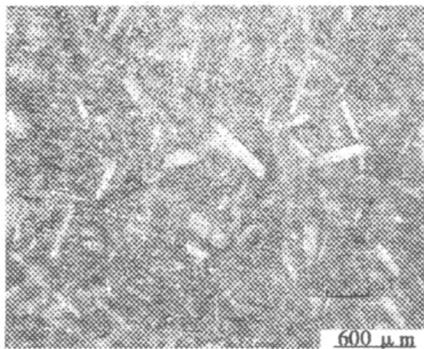
为充分发挥麦秸纤维的应用价值、降低复合材料的成本,在保证材料力学性能较好的前提下,应尽量提高麦秸纤维的用量。表 3 表明了麦秸纤维含量与复合材料力学性能的关系。

表 3 麦秸纤维含量与复合材料力学性能的关系

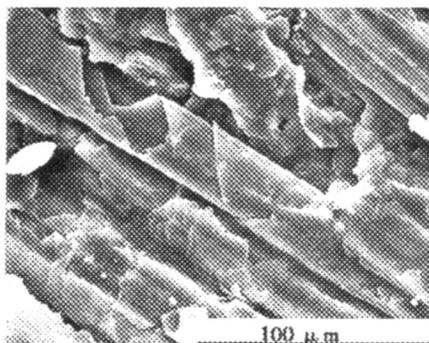
Tab 3 Relation between content of wheat straw fibers and mechanical properties

试样	拉伸强度 /MPa	弯曲强度 /MPa	冲击强度 /kJ·m ⁻²
13 [#]	25.9	32.0	6.5
14 [#]	34.6	40.5	8.0
15 [#]	34.8	41.2	8.1
16 [#]	35.2	41.5	8.4
17 [#]	37.8	43.8	8.8
18 [#]	34.4	39.3	8.5

从表 3 可看出,随着麦秸纤维含量的增加,材料的拉伸、弯曲以及冲击强度先增大后减小,当纤维的质量分数为 25% 时,17[#] 试样的综合力学性能最佳。这是由于麦秸纤维含量较低时,纤维的增强作用较弱,随着其含量的增加,增强作用提高,当增加至 25% 时,麦秸纤维仍能保持较好的分散性(图 3),当其含量进一步增加,由于纤维发生团聚且不能被聚丙烯树脂充分的浸渍,造成应力在基体中不能连续传递,导致材料的力学性能变差。因此,麦秸纤维的质量分数在 25% 时较适宜。



(a) 体视显微照片



(b) SEM 照片

图 3 麦秸纤维在聚丙烯基体中的分散照片

Fig 3 Dispersion of wheat straw fibers in PP

从图 3(a)可以看出,细小均一的麦秸纤维均匀地分散在聚丙烯基体中,有利于应力在基体中均匀分布、降低空洞等缺陷产生的几率,发挥纤维的填充作用。从图 3(b)可看出,麦秸纤维均匀有效的被聚丙烯包裹,有利于两相间形成较好的结合力、应力在界面处有效的传递,提高材料的力学性能。

3.4 相容剂含量对复合材料力学性能的影响

为了进一步改善麦秸纤维与聚丙烯间的界面结合强度、提高麦秸纤维在复合材料中的增强作用,探索了不同含量 MAPP 对材料力学性能的影响。表 4 为不同 MAPP 时,材料的力学性能。

表 4 MAPP 含量与复合材料力学性能的关系

Tab 4 Relation between content of MAPP and mechanical properties

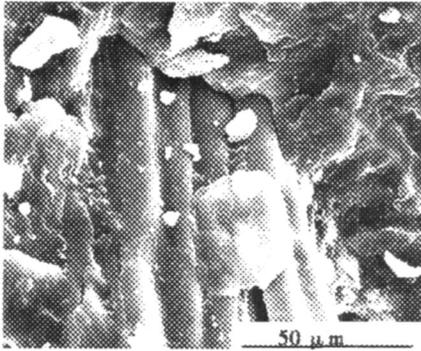
试样	拉伸强度 /MPa	弯曲强度 /MPa	冲击强度 /kJ·m ⁻²
19 [#]	32.8	34.3	8.3
20 [#]	33.7	36.2	8.5
21 [#]	34.4	38.2	8.7
17 [#]	37.8	43.8	8.8
22 [#]	33.7	36.4	8.1
5 [#]	30.6	40.7	7.8

从表 4 可以看出,随着 MAPP 含量的增加,复合材料的拉伸、弯曲以及冲击强度先增大后减小,当 MAPP 质量分数为 8% 时,17[#] 试样的各项力学性能最优,之后明显下降。这是由于 MAPP 分子中有大量的羧基基团,能够与麦秸纤维表面的羟基发生酯化反应,同时 MAPP 结构中的聚合物长链又能与聚丙烯树脂相互缠结,在麦秸纤维与聚丙烯基体间形成了 MAPP 分子桥,提高了两者间的界面亲和性,当材料受到外力作用时,应力在界面处能够很好的从聚丙烯基体传递给麦秸纤维,而且由于纤维表面羟基含量的减少,还提高了麦秸纤维的分散性,从而改善了材料的强度。但 MAPP 的用量不能过高,因为过量的 MAPP 分子间会自身发生缠结作用,在麦秸纤维表面形成薄弱的界面层,受到外力作用时容易发生破坏,使材料的强度降低。因此,MAPP 的质量分数为 8% 左右较适合。

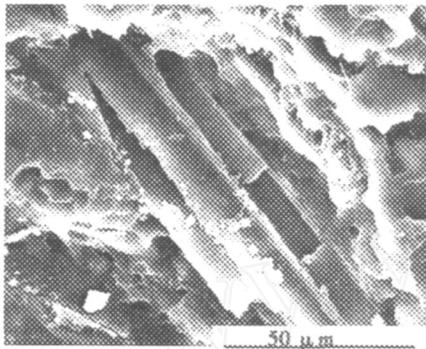
对比 17[#] 试样与 5[#] 试样的各项力学性能可知,17[#] 试样的各项力学性能较优。说明采用 KH550 处理与添加适量 MAPP 复合使用能够更加有效改善麦秸纤维/聚丙烯复合材料的强度。因为经 KH550 处理后,麦秸纤维与聚丙烯间的界面结合力一部分来源于 KH550 在两者间形成的分子间作用力,另一部分来源于 MAPP 在两者间形成的分子间作用力,双重作用力使两相间的界面结合强度较大,受到外界作用力

时不易被破坏,因而材料的各项力学性能较优。

图 4 为经 KH550 处理后, MAPP 质量分数为 0%、8% 时材料的冲击断口 SEM 照片。



(a) 0%



(b) 8%

图 4 不同 MAPP 含量复合材料冲击断口 SEM 照片

Fig 4 SEM of surface morphology of fracture of composite with different content MAPP

从图 4 可以看到,经 KH550 偶联剂处理后,无论是否加入 MAPP,麦秸纤维均没有从聚丙烯基体中拔出,仍被基体有效的包裹。当未加入 MAPP 时,麦秸纤维与基体的界面处有微小的缝隙,而当加入 8% MAPP 时,界面处没有明显的缝隙,说明 MAPP 的加入,在一定程度上改善了纤维与塑料基体间的界面结

合力。

4 结论

(1) 经 KH550 或 A151 处理后的麦秸纤维极性降低,材料的拉伸、弯曲及冲击强度均明显提高,其中 KH550 改善材料的冲击强度较佳。

(2) 随着麦秸纤维含量的增加,复合材料的拉伸、弯曲及冲击强度先增加后减小,当麦秸纤维经偶联剂处理后,加入量为 25% 左右时效果最佳。

(3) 当 MAPP 加入量为 8% 左右时,有效地改善了麦秸纤维与聚丙烯基体的相容性,提高了复合材料力学性能,与 KH550 复合使用时,效果更佳。

(4) 麦秸纤维作为聚丙烯填充材料,保持了复合材料较好的力学性能。

参考文献

- 1 Ayse Alendar, Mohini Sain Isolation and characterization of nanofibers from agricultural residues-wheat straw and soy hulls *Bioresource Technology*, 2007; 97 (2): 1 ~ 8
- 2 Panthapulakkal S, Zereskian A, Sain M. Preparation and characterization of wheat straw fibers for reinforcing application in injection molded thermoplastic composites *Bioresource Technology*, 2006; 97 (2): 265 ~ 272
- 3 Suhara Panthapulakkal, Mohini Sain Injection molded wheat straw and corn stem filled polypropylene composites *Journal of Polymers and the Environment*, 2006; 14 (3): 265 ~ 272
- 4 李本贵. 植物纤维与热塑性塑料复合界面相容性研究. *企业技术开发*, 2006; 25 (1): 24 ~ 26
- 5 郑玉涛, 陈就记, 曹德榕. 改进植物纤维热塑性塑料复合材料界面相容性的技术进展. *纤维素科学与技术*, 2005; 13 (1): 45 ~ 55
- 6 田丹碧. 仪器分析. 北京: 化学工业出版社, 2004: 185 ~ 208
- 7 董炎明. 高分子材料实用剖析技术. 北京: 化学工业出版社, 1997: 167 ~ 182
- 8 张俐娜. 天然高分子改性材料及应用. 北京: 化学工业出版社, 2005: 35 ~ 40

(编辑 吴坚)