

苧麻纤维表面修饰对聚丙烯/苧麻纤维复合材料性能的影响

张 扬, 温变英*, 李晓媛, 张金玉

(北京工商大学材料与机械工程学院, 北京 100048)

摘 要: 以聚丙烯(PP)为基体, 植物纤维苧麻(RF)为填料, 利用熔融共混法制备了 PP/苧麻纤维(PP/RF)复合材料。考察了 RF 的表面修饰对复合材料性能的影响。通过力学性能测试、微观形貌观察、维卡软化温度检测、线膨胀系数测定以及差示扫描量热仪测试(DSC)等对其性能进行了评估。结果表明, RF 的表面修饰可以提高 PP/RF 复合材料的冲击强度和维卡软化点, 并降低线膨胀系数和结晶度, 使用碱处理的 RF 增强复合材料的线膨胀系数最小, 马来酸酐接枝乙烯-辛烯共聚物(POE-g-MAH)修饰后的复合材料结晶度最低。

关 键 词: 聚丙烯; 表面修饰; 苧麻; 复合材料; 性能

中图分类号: TQ325.1⁺4 文献标识码: B 文章编号: 1001-9278(2014)08-0047-05

Effects of Surface Modification of Ramie Fiber on Properties of PP/Ramie Fiber Composites

ZHANG Yang, WEN Bianying*, LI Xiaoyuan, ZHANG Jinyu

(School of Material and Mechanical Engineering, Beijing Technology and Business University, Beijing 100048, China)

Abstract: Polypropylene/ramie fiber (PP/RF) composites were prepared by melt blending. The effects of the fiber surface modification were assessed by electronic universal testing machine, scanning electron microscope (SEM), differential scanning calorimeter (DSC), HDT-VICAT tester, and coefficient of linear expansion tester. When RF was modified, the impact strength and Vicat softening temperature of PP/RF composites was improved, and crystallinity and linear expansion coefficient decreased gradually. The crystallinity was the lowest in all the studied samples when RF was treated with POE-g-MAH. While RF was treated with alkali, the linear expansion coefficient was the smallest.

Key words: polypropylene; surface modification; ramie; composite; property

0 前言

以天然植物纤维与聚合物制备的复合材料具有质轻量、加工性能良好等优点, 在建筑、车辆船舶、化工和包装运输等领域有着广泛的应用^[1-3]。作为天然材料, 植物纤维价廉易得, 可再生还可被生物降解, 制备聚合

物/植物纤维复合材料既具备一定的环境相容性, 也可提高生物质资源利用率^[4-5]。因此, 对其进行研究具有重要的理论意义和实用价值。在众多的天然纤维中, 麻纤维因其组成和结构特点, 具有与玻璃纤维相当的力学性能^[6-8], 因此用麻纤维作为增强材料在复合材料领域具有广阔的应用前景。

但是, 由于麻纤维表面含有大量的羟基, 极性较强, 与非极性的聚合物混合时, 两者之间的界面相互作用力较小, 结合力较差, 导致麻纤维分散不均, 进而影响复合材料整体的性能, 降低其使用潜能。必须使用一定的手段对两者间的界面进行改性, 以提高材料的综合使用性能^[9-12]。

针对上述问题, 本文选择碱处理、POE-g-MAH 为

收稿日期: 2014-05-29

国家自然科学基金面上项目(21274007); 北京市教委科技创新平台项目(PXM2012-014213-000025); 清华大学摩擦学国家重点实验室开放基金资助项目(SKLTkf12A10); 北京工商大学青年教师科研启动基金项目(QNJJ2012-29)

* 联系人, wenbianying@tsinghua.org.cn

相容剂两种方法来改善 RF 与 PP 间的界面相互作用,并探讨 RF 表面改性对复合材料性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原料

PP, T30S, 中国石油大庆石油化工总厂;

RF, 六安市盛达麻纺制品有限公司。

1.2 主要设备及仪器

二辊炼塑机, LRM-S-150/3E, 瑞典 Lab Tech 公司;

平板压机, LP-S-50, 瑞典 Lab Tech 公司;

微机控制万能力学试验机, CMT6101, 深圳新三思材料检测有限公司;

简支梁冲击试验机, X CJ-4, 河北省承德市材料试验机厂;

微机控制热变形维卡软化点试验机, ZWK1302-B, 美斯特工业系统有限公司;

扫描电子显微镜(SEM), Quanta, FEG 250, 美国 FEI 公司;

线膨胀系数测定仪, PCY-III, 湖南湘潭华丰仪器制造有限公司。

1.3 样品制备

RF 的碱处理: 将 RF 浸泡在浓度为 5 % 的 NaOH 溶液中, 固液比为 1 : 30, 在 85 °C 水浴锅里处理 4 h 后, 将 RF 洗涤至 pH 值呈中性, 在 105 °C 烘箱中干燥至恒重以备用, 将碱处理后的 RF 记为 AT-RF;

复合材料的制备: 将未处理及碱处理后的 RF 短切为 1 cm 长, 分别用高速搅拌机将 10 % 的 RF 与 PP 混合, 置于双辊筒塑炼机中混炼, 混炼温度为 190 °C, 前辊转速 25 r/min, 后辊转速 20 r/min, 辊间隙 0.8 mm, 时间为 6 min; 将混炼均匀的物料置于平板压机中, 在 190 °C, 8 MPa 下压制成厚度为 4 mm 的板, 板材经制样机切铣加工成标准拉伸、冲击测试样条备用。混炼前 RF 在 105 °C 下干燥 8 h 以除去其中的水分, PP 置于真空烘箱中 70 °C 干燥 8 h;

将未处理及碱处理后的 RF 制备的复合材料分别记为 PP/RF 复合材料和 PP/AT-RF 复合材料; 在上述双辊筒塑炼机中混炼过程中, 可加入 10 % 的 POE-g-MAH, 使用 10 % 未处理的 RF 制备的复合材料记为 PP/POE-g-MAH/RF 复合材料。

1.4 性能测试与结构表征

按照 GB/T 1040.2—2006 测试材料的拉伸性能, 拉伸速率为 10 mm/min;

按照 GB/T 1043.1—2008 测试材料简支梁缺口冲击性能, 使用缺口制样机 $r=0.1$ mm 的铣刀制得“V”

形缺口, 使用 1 J 的摆锤;

按照 GB/T 1633—2000 测试材料的维卡软化点, 升温速率为 120 °C/h, 温度上限 200 °C, 载荷为 10 N;

测试材料的线膨胀系数, 升温速率为 1 °C/min, 待温度升到 80 °C 停止, 记下数据, 再降温到室温;

在氮气的保护下, 将样品从室温以 10 °C/min 的速率升温到 190 °C, 保温 5 min 消除热历史, 然后再以 10 °C/min 速率降温到 40 °C, 再以 10 °C/min 的速率升至 190 °C, 记录 DSC 结晶和熔融曲线。结晶度(X_c)按式(1)计算。

$$X_c = \frac{\Delta H_m - \Delta H_c}{\lambda \Delta H_{m,0}} \times 100 \% \quad (1)$$

式中 ΔH_m ——PP 的熔融焓, J/g

ΔH_c ——PP 的冷结晶焓, J/g

λ ——共混物中 PP 的质量分数

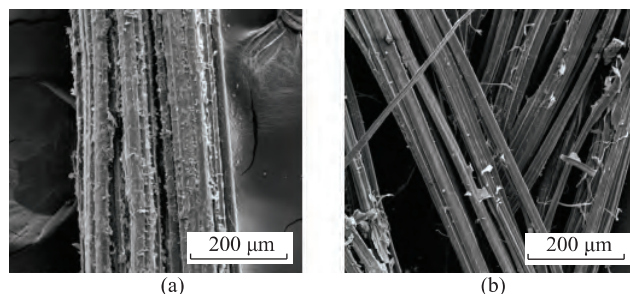
$\Delta H_{m,0}$ ——PP 完全结晶的热焓

将经碱液处理前后的 RF, 截取复合材料冲击样条断面真空喷金(冲击试样断面在喷金前要保持干净), 用 SEM 观察纤维表面和材料断面的微观形貌。

2 结果与讨论

2.1 碱液处理后 RF 的表面形貌

RF 的表面形貌对复合材料的性能具有重大的影响。从图 1(a)中可以看出 RF 呈束状, 且表面附有大量杂质显得较为粗糙。一般而言, 纤维经碱溶液处理后, 可除去纤维中的部分果胶、半纤维素和木质素等组分, 此外, 从图 1(b)中看出经碱液处理后, AT-RF 表面较为光滑, 且呈束状的纤维部分散开, 增加了纤维的比表面积, 有利于和聚合物基体间形成更多的机械互锁结构。



(a) RF (b) AT-RF

图 1 碱液处理前后 RF 的表面形貌

Fig 1 Surface morphologies of RF before and after alkali treatment

2.2 复合材料的力学性能及尺寸稳定性

由表 1 中可以看出, 相比纯 PP 而言, 加入 10 % 未处理的 RF 后, 虽然复合材料的拉伸和冲击强度基本保持不变, 但由于 RF 的价格较为低廉, 可在一定程度上

降低生产成本,因而具有较好的实用价值。当加入 AT-RF 后,拉伸强度从 33.6 MPa 降低至 29.5 MPa,冲击强度基本保持不变。当加入相容剂 POE-g-MAH 对 RF 和 PP 间的界面进行修饰后,拉伸强度下降至 26.9 MPa,冲击强度则有较大幅度的提升,从 2.1 kJ/m² 提高至 6.1 kJ/m²,几乎提升了 3 倍。加入相容剂的复合体系拉伸强度略低于 PP/RF 体系,这符合弹性体改性聚合物的一般规律,因为加入低模量的弹性体组分 POE-g-MAH 常常会引起材料强度的损失。

维卡软化点是衡量纤维加入到热塑性聚合物中所起作用的一项重要指标,表 1 中可以看出不同 RF 的表面修饰方法对所制备复合材料维卡软化点的影响。PP 的维卡软化点为 154.6 °C,向 PP 中加入 RF 后,均可使复合材料的维卡软化点具有不同程度的提高,例如 PP/AT-RF 复合材料和 PP/POE-g-MAH/AT-RF 复合材料的维卡软化点分别提高至 156.8 °C 和 156.0 °C,即可以提高材料的耐热性能。一般而言,如果纤维作为第二相单独存在的话,复合材料的维卡软化点会升高^[13]。该研究中使用的是韧皮纤维,无法和 PP 经熔融共混成均匀相,因而复合材料的维卡软化点具有不同程度的提高。

线膨胀系数对于复合材料而言具有较大的实用意义。较低的线膨胀系数可以在一定程度上避免材料在使用过程中的变形、破裂和失效,具有重要的意义。从表 1 中可以看出,加入 RF 能够使 PP 的线膨胀系数变小,尤其以 AT-RF 更为明显。造成上述现象的原因在于植物纤维的线膨胀系数低于聚合物,加入植物纤维后,使复合材料的线膨胀系数具有不同程度的降低。例如,向其中加入 RF 后,复合材料的线膨胀系数由 PP 的 $11.7 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ 降低至 $7.1 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$;此外,由于碱处理的过程中将纤维中的部分果胶、半纤维素和木质素等组分去除,增加了纤维中纤维素的含量,因而使用 AT-RF 可获得具有更低的线膨胀系数的复合材料。但在 PP/RF 复合材料中加入相容剂后,复合材料的线

膨胀系数略有提高,但仍低于 PP 的线膨胀系数,这主要是因为 POE-g-MAH 熔点低,在受热过程中 POE 的存在使纤维与 PP 间的界面区易于膨胀,导致复合材料的线膨胀系数有所提高。

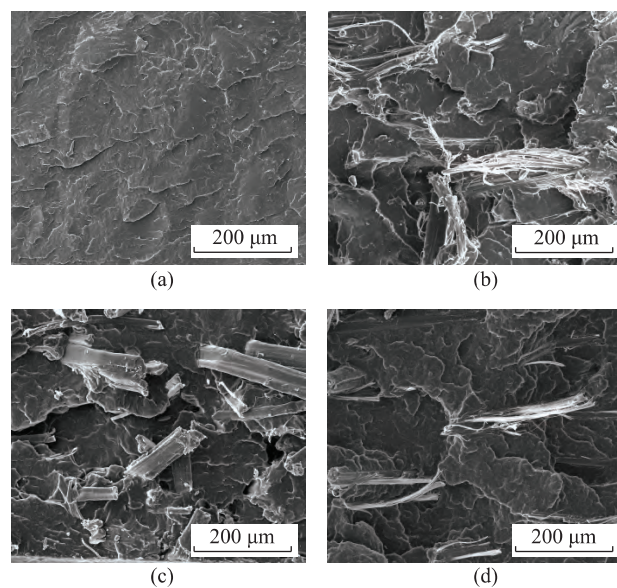
2.3 复合材料的微观结构

材料内部的微观结构与性能间具有密切的关联。为了进一步考察纤维表面处理对复合材料力学性能和尺寸稳定性影响的原因,使用 SEM 对复合材料的内部微观结构进行了考察。

由图 2 中可以看出使用不同表面处理的方法所得纤维制备复合材料的内部微观结构具有明显的区别。如图 2(b) 所示,未经过处理的 RF 在 PP 基体中的分散效果并不理想,纤维出现聚集现象,且经过冲击试验后,未处理的纤维从基体中拔出留下清晰的孔洞,这说明 RF 与树脂基体间的界面黏合性较差,进而在一定程度上影响到复合材料的宏观力学性能,由于 RF 自身的尺寸稳定性优于 PP,因而 PP/RF 复合材料的维卡软化点和线膨胀系数比 PP 有所改善。图 2(c) 可观察到经碱处理后的 RF 表面包覆有少量聚合物基体,说明经碱处理后的 RF 和 PP 界面黏合性有所改善,但同时可以看出仍有部分纤维发生团聚,即碱处理后的 RF 并没有均匀的分散在基体聚合物中,这些团聚体的存在容易在复合材料内部形成缺陷,形成应力集中现象,从而使 RF 周围的基体强度降低,界面黏结性差,无法起到传递载荷的作用,最终导致复合材料的拉伸和冲击性能下降。但碱处理可以有效的去除纤维中的部分果

表 1 纤维表面处理对复合材料力学及尺寸稳定性的影响
Tab 1 Effects of surface modification of RF on mechanical properties and dimensional stability of composites

材料	拉伸强度 /MPa	冲击强度/ kJ·m ⁻²	维卡软化点 /°C	线膨胀系数/ ×10 ⁻⁵ °C ⁻¹
PP	33.6	2.1	154.6	11.7
PP/RF 复合材料	33.6	2.4	158.6	7.1
PP/AT-RF 复合材料	29.5	2.3	156.8	6.3
PP/POE-g-MAH/ RF 复合材料	26.9	6.1	156.0	10.8



(a) PP (b) PP/RF 复合材料 (c) PP/AT-RF 复合材料
(d) PP/POE-g-MAH/AT-RF 复合材料

图 2 复合材料断面的 SEM 图片

Fig 2 SEM for cross-sectional morphologies of the composites

胶、半纤维素和木质素等组分,使 RF 中纤维素的含量提升,即进一步的调高了 RF 的尺寸稳定性,因此,在该研究体系中,使用 AT-RF 制备的复合材料具有最低的线膨胀系数。图 2(d)所示的为 PP/POE-g-MAH/RF 复合材料的冲击断面的 SEM 照片,从中可以观察到 RF 在 PP 基体中的分散性得到较好的改善,大部分的纤维表面已被 PP 基体包覆,且纤维与聚合物之间的界面变得模糊,说明 POE-g-MAH 的加入明显改善了苈麻纤维和 PP 基体之间的界面黏合性,提高了二者的相容性。造成上述现象的原因可能是植物纤维表面含有大量的羟基基团,由于 POE-g-MAH 中马来酸酐的活性基团能够与 RF 表面的羟基发生化学反应,从而牢固的结合在 RF 的表面,发挥了很好的界面改性和界面增容作用,而 POE-g-MAH 中的 POE 作为一种热塑性弹性体,具有塑料和橡胶的双重特性,其存在于 RF 和 PP 的界面间,可在一定程度上吸收冲击载荷进而使复合材料的冲击强度得到较大幅度的提高。但 POE 自身的尺寸稳定性不高,受热时易于发生尺寸变形,因而 PP/POE-g-MAH/RF 复合材料的线膨胀系数高于 RF/PP 和 PP/AT-RF 复合材料。

2.4 结晶性能

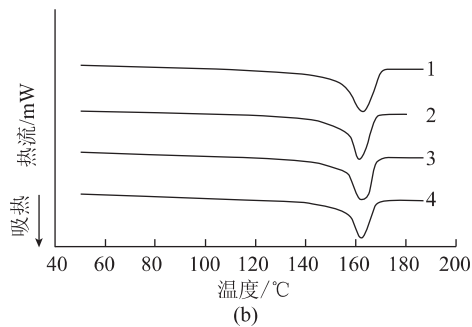
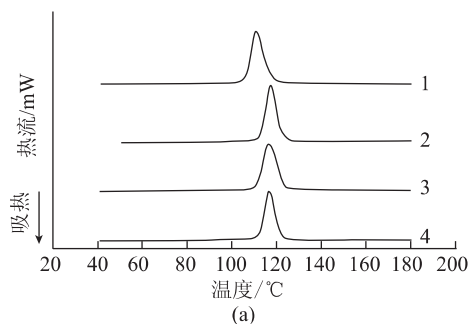
由图 3(a)中可以看出将 PP 经过不同方法处理后,复合材料的结晶温度较纯 PP 的 110.6 °C 都有所提高,PP/AT-RF 复合材料、PP/POE-g-MAH/RF 复合材料

的结晶温度分别为 116.6 °C 和 116.4 °C。这说明不同处理方法的纤维的加入能够促进 PP 的结晶。造成上述现象的原因可能是由于 RF 的加入,在一定程度上起到异相成核剂的作用,相当于向体系中加入成核剂,降低成核位垒,有助于促进 PP 的结晶,因而使 PP 的结晶温度具有不同程度的提高。表 2 不同处理方法下复合材料的 DSC 数据可以得出:加入 RF、AT-RF、POE-g-MAH 能够降低复合材料的熔点,熔点降低利于材料的加工,但结晶度都有所降低。由于在该研究体系中,结晶起始点即晶核处沿半径方法向四周生长,当结晶生长到一定程度会与其他晶胞相互碰撞从而抑制了彼此的生长。RF 的加入在一定程度上促进 PP 的异相成核,使一部分晶体的生长起始点位于 RF 的表面,晶体生长方向平行于 RF 的表面。由于较大的起始点密度会限制结晶平行 RF 表面方向的生长,让晶体只能延垂直纤维表面的方向向结晶外侧生长,会在 RF 的表面形成一个圆筒形的结晶层,从而使生长的晶体容易向被别的晶胞或者其他微粒阻碍^[14],造成结晶度降低。此外,PP/POE-g-MAH/AT-RF 复合材料的结晶度降低到 44.1%,比纯 PP 的结晶度大约降低了 6.4%。可能是由于纤维表面作为一部分结晶生成的起始位置,经过 POE-g-MAH 处理的 RF 与 PP 的分子链之间具有更好的界面相容性,即两者间具有更强的亲和性,降低了复合材料的结晶度。

表 2 PP 及其复合材料的 DSC 数据

Tab 2 DSC data of PP and its composites

材料	结晶温度 /°C	熔融温度 /°C	熔融焓 /J·g ⁻¹	X _c / %
PP	110.6	162.8	108.1	57.5
PP/RF 复合材料	117.3	161.8	91.3	48.5
PP/AT-RF 复合材料	116.6	162.5	93.1	49.5
PP/POE-g-MAH/ RF 复合材料	116.4	162.5	83.0	44.1



样品:1—PP 2—PP/RF 复合材料 3—PP/AT-RF 复合材料
4—PP/POE-g-MAH/RF 复合材料

(a)结晶曲线 (b)熔融曲线

图 3 复合材料的 DSC 曲线

Fig. 3 DSC curves for the composites

3 结论

(1)RF 的表面修饰对复合材料的力学性能具有较大的影响,拉伸强度均略有下降,POE-g-MAH 可以增强 RF 与 PP 间的界面黏结力,使复合材料的冲击强度有较大幅度的提高;

(2)不同 RF 表面的修饰方法可以提高复合材料的维卡软化点,并使材料的线膨胀系数有所降低,其中,碱处理后的 RF 制备的复合材料线膨胀系数最低;

(3)RF 经表面修饰后,可以提高复合材料的结晶温度,降低熔融焓,且材料的结晶度有所下降。

参考文献:

- [1] S J Eichhorn, A Dufresne, M Aranguren, et al. Review: Current International Research into Cellulose Nanofibres and Nanocomposites[J]. Journal of Materials Science, 2010, 45(1): 1-33.
- [2] K Oksman, M Skrifvars, J F Selin. Natural Fibres as Reinforcement in Polylactic Acid (PLA) Composites[J]. Composites Science and Technology, 2003, 63(9): 1317-1324.
- [3] Shahzad A. Hemp Fiber and Its Composites-A Review[J]. Journal of Composite Materials, 2012, 46(8): 973-986.
- [4] Khalil H P S A, Bhat A H, Yusra A F I. Green Composites from Sustainable Cellulose Nanofibrils: A Review[J]. Carbohydrate Polymers, 2012, 87(2): 963-979.
- [5] Faruk O, Bledzki A K, Fink H P, et al. Biocomposites Reinforced with Natural Fibers: 2000—2010[J]. Progress in Polymer Science, 2012, 37(11): 1552-1596.
- [6] Kim H B, Goda K, Noda J, et al. Developing Simple Production of Continuous Ramie Single Yarn Reinforced Composite Strands[J]. Advances in Mechanical Engineering, 2013, <http://dx.doi.org/10.1155/2013/496274>.
- [7] Lee T S, Choi H Y, Choi H N, et al. Effect of Surface Treatment of Ramie Fiber on the Interfacial Adhesion of Ramie/Acetylated Epoxidized Soybean Oil (AESO) Green Composite[J]. Journal of Adhesion Science and Technology, 2013, 27(12): 1335-1347.
- [8] Romanzini D, Lavoratti A, Ornaghi H L, et al. Influence of Fiber Content on the Mechanical and Dynamic Mechanical Properties of Glass/Ramie Polymer Composites[J]. Journal of Materials & Design, 2013, 47: 9-15.
- [9] Sawpan M A, Pickering K L, Fernyhough A. Effect of Various Chemical Treatments on the Fibre Structure and Tensile Properties of Industrial Hemp Fibres[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2011, 42(8): 888-895.
- [10] Mwaikambo LY and Ansell M P. Chemical Modification of Hemp, Sisal, Jute, and Kapok Fibers by Alkalization[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2002, 84(12): 2222-2234.
- [11] Arrakhiz F Z, Elachaby M, Bouhfid R, et al. Mechanical and Thermal Properties of Polypropylene Reinforced with Alfa Fiber Under Different Chemical Treatment[J]. Materials & Design, 2012, 35: 318-322.
- [12] Kabir M M, Wang H, Lau K T, et al. Chemical Treatments on Plant-based Natural Fibre Reinforced Polymer Composites: An Overview[J]. Composites, Part B: Engineering, 2012, 43(7): 2883-2892.
- [13] Bledzki A K, Mamun A A, Jaszkievicz A, et al. Polypropylene Composites with Enzyme Modified Abaca Fibre[J]. Composites Science and Technology, 2010, 70(5): 854-860.
- [14] Elida B H, Verónica I M. Transcrystallization kinetics at the Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)/Hemp Fibre Interface[J]. Composites, Part A: Applied Science and Manufacturing, 2007, 38(5): 1387-1394.

帝斯曼 Stanyl® 聚酰胺 46 应用于汽车链条张紧器导轨面板， 助推汽车工业低碳发展

作为全球生命科学与材料科学领先企业，荷兰皇家帝斯曼集团日前推出了一款应用于汽车链条张紧器导轨面板的解决方案 Stanyl® 聚酰胺 46(PA46)。与 Stanyl® 聚酰胺 66(PA66)相比，它可减少正时系统的摩擦力，每公里将减少 2 g 的二氧化碳排放，降低 1 % 的耗油率，并展现出卓越的耐磨性能。帝斯曼的 Stanyl PA46 可在链条张紧器的主要部件——导轨面板中展现出更加卓越的低碳和高性能表现，以帮助汽车制造商更快实现二氧化碳排放目标。

在运用正时链传动系统的轿车中，链条用于控制进气门、排气门与活塞的驱动保持同步，链条导轨则负责提供适当的链条张力。与目前广泛应用的 PA66 相比，Stanyl PA46 制造的导轨面板，其摩擦因数降低 25 %，可有效降低二氧化碳排放量。同时，Stanyl PA46 能更好满足大排量汽车及柴油机汽车等对发动机工况严苛的要求。在耐磨性能方面，Stanyl PA46 也堪称同类产品中的佼佼者，其耐磨性比 PA66 高出 4~7 倍。因此，可在高负荷链系统或高曲率系统中发挥重要作用。

福特汽车公司测试表明，在 90 °C 油温、各段发动机转速下，PA46 相对于 PA66 损耗扭矩下降 0.45 N·m，这相当于每公里将减少高达 2 g 的二氧化碳排放。