

马来酸酐接枝 PP/PE 共混物及其木塑复合材料*

高 华 王清文 王海刚 宋永明

(东北林业大学生物材料科学与技术教育部重点实验室 哈尔滨 150040)

摘 要: 通过聚丙烯(PP)与聚乙烯(PE)机械混合来模拟废旧塑料混合物,利用马来酸酐(MAH)对 PP/PE 混合物进行接枝改性,然后以接枝共混物作为基体与木纤维复合制备木塑复合材料。通过对比接枝前后的红外光谱图,证明 MAH 已成功接枝在 PP/PE 共混物上。力学测试结果显示:基体经过接枝改性后,复合材料的弯曲强度和无缺口冲击强度均大幅度升高,当 MAH 用量为 1% 时,弯曲强度提高了 50.4%,无缺口冲击强度提高了 90.8%,而以废旧塑料为原料制备的复合材料的弯曲强度和无缺口冲击强度分别提高 40.2% 和 53.4%。微观相形态分析表明:通过接枝改性不仅改善了 PP/PE 共混体系的相容性,同时也显著改善了木纤维与 PP/PE 共混物之间的界面结合状况,因而宏观上表现为力学性能提高。这表明,共混接枝改性方法可能是利用混合废旧塑料制备高性能木塑复合材料的一条可行途径。

关键词: 马来酸酐;接枝;PP/PE 共混物;木纤维;木塑复合材料

中图分类号:TQ321.5 文献标识码:A 文章编号:1001-7488(2010)01-0107-05

Maleic Anhydride Grafted PP/PE Blend and Their Composites with Wood Fiber

Gao Hua Wang Qingwen Wang Haigang Song Yongming

(Key Laboratory of Bio-Based Material Science and Technology of Ministry of Education, Northeast Forestry University Harbin 150040)

Abstract: In this paper, the waste plastic mixture was simulated by mechanically mixing polypropylene (PP) and polyethylene (PE), the PP/PE mixture was blended and at the same time grafted with maleic anhydride (MAH) by reactive extruding, and the wood plastic composites was prepared with the grafted blend, which was used as matrix, and wood fiber. By comparing the infrared spectrogram of the grafted PP/PE blend with that of the unmodified blend, it proved that MAH was grafted onto PP/PE blend. Mechanical testing results showed that the flexural strength and un-notched impact strength of the composites were both significantly enhanced by the blending-grafting modification of plastic mixture. When MAH dosage was 1%, the flexural strength increased 50.4% and the un-notched impact strength increased 90.8%, and the flexural strength and the un-notched impact strength of the composite prepared from waste plastic increased 40.2% and 53.4% respectively. The micro-morphological analysis indicated that with modification the compatibility of PP and PE in the blend system was improved and the interfacial adhesion between wood fiber and PP/PE blend was also enhanced, thus it exhibited the elevation of the mechanical property. This blending-grafting modification method can be considered as a feasible approach to expand the use of mixing waste plastics in the manufacture of high performance wood plastic composites.

Key words: maleic anhydride(MAH); grafting; PP/PE blend; wood fiber; wood plastic composites

利用废旧塑料与木质纤维材料制造木塑复合材料是材料循环利用的有效方法之一,同时也降低了木塑复合材料的原料成本,已成为当今木塑复合材料研究的热点(郭文静等,2006;Clemons,2002;Okamoto,2002)。但是大多数废旧塑料都是以多种塑料的混合物形式存在的,塑料的分类是回收过程中所面临的难题之一,由此带来的成本增加问题也

影响了木塑复合材料产品的市场竞争力。然而直接利用混合废旧塑料制备木塑复合材料,可以减少塑料分类带来的麻烦。

为了实现利用混合废旧塑料制备高性能木塑复合材料,首先必须解决废旧塑料的再生改性问题,包括不同塑料组分之间的相容性差、不同塑料组分因熔融温度相差大而难以在适当的温度下共熔、因降

收稿日期:2008-06-05。

基金项目:“863”项目(2002AA245141);国家农业科技成果转化资金项目(2006GB23600450)。

*王清文为通讯作者。

解而性能劣化的废旧塑料如何增强等问题。此外,在木纤维填充量较高($\geq 50\%$)的情况下,非极性的塑料基体与极性的木纤维之间的相容性很差,氢键的作用也导致木纤维之间的作用力增强,从而影响木纤维在聚合物基体中的分散,所制得的木塑复合材料性能较差(Oksman *et al.*, 1998; 洪浩群等, 2007)。因此,改善塑料基体与木纤维之间的界面相容性也是制备性能优异的木塑复合材料的关键。

本研究的目的在于探索一种新的技术方法,改善混合塑料各组分之间、塑料与木纤维之间的相容性,为混合废旧塑料的高效利用提供可行的途径。通过聚丙烯(PP)与聚乙烯(PE)共混来模拟废旧塑料混合物,利用马来酸酐(MAH)对PP/PE混合物进行接枝改性,然后以接枝共混物作为基体与木纤维复合制备木塑复合材料。采用同样的改性方法,也对混合废旧塑料进行了研究,以验证此方法的可行性。利用红外光谱法对接枝产物进行表征,采用扫描电子显微镜(SEM)考察改性前后PP与PE之间、木纤维与PP/PE共混物之间的界面相容性,同时通过力学试验分析塑料混合物MAH接枝改性对木塑复合材料力学性能的影响。

1 材料与方法

1.1 材料

聚丙烯(PP),型号 T30S,中国石油大庆石化公司生产;高密度聚乙烯(HDPE),型号 2200J,中国石油大庆石化公司生产;废旧塑料混合物(经 FTIR 分析,其主要成分为 PP 和 PE),市购;马来酸酐(MAH),分析纯,天津市博迪化工有限公司生产;过氧化二异丙苯(DCP),分析纯,天津市博迪化工有限公司生产;杨木纤维,由课题组木塑复合材料原料基地提供;聚乙烯蜡,市购。

1.2 设备及仪器

DHG-9140 型电热恒温鼓风干燥箱(上海益恒实验仪器有限公司);45 mm 单螺杆挤出机和 30 mm

同向啮合双螺杆挤出机(南京橡塑机械厂);RGT-20A 电子万能力学试验机(深圳 REGER 仪器有限公司);XJ-50G 组合式冲击试验机(河北承德力学试验机有限公司);Magana-IR560E. S. P. 傅里叶变换红外光谱仪(美国尼高力公司);QUANTA200 型环境扫描电子显微镜(美国 FEI 公司)。

1.3 接枝物的制备

本文采用反应挤出的方法,在双螺杆挤出机中进行熔融接枝反应(王清文等, 2008)。首先,按一定配比分别精确称量 MAH 和 DCP (10:1),然后将其在研钵中研磨以便混合均匀。将 MAH,DCP 混合物加入到 PP/PE (80/20)混合物中,通过搅拌使其均匀地分散,然后将混合物料加入双螺杆挤出机料斗中,在 DCP 引发下进行熔融接枝反应。PP/PE 共混接枝产物冷却后,粉碎备用。

1.4 木塑复合材料的制备

1.4.1 木纤维预处理 利用 30 目的标准筛去除粗大的木纤维,然后再用 50 目的标准筛对木纤维进行过筛处理,除去较短的木纤维,以保证木纤维的均匀性。将筛选好的木纤维放入电热恒温干燥箱中干燥 4 h,保证木纤维的终含水率在 2% ~ 3%。

1.4.2 物料混合 将木纤维(60 份)、PP/PE 共混接枝物(40 份)和聚乙烯蜡(1 份)按比例称好,放入 SHR-A 型高速混合机中进行混合,使各组分均匀分散。

1.4.3 挤出成型 采用两步法挤出成型工艺制备木塑复合材料(王清文等, 2007)。先将混合好的物料倒入喂料斗,通过喂料机连续而稳定地喂入双螺杆挤出机的料筒,物料在螺杆的剪切、分散和挤压作用下完成塑化并挤出木塑粒料。将木塑粒料倒入单螺杆挤出机喂料筒中,进一步均化后经过挤出机机头和模具成型而获得一定的形状,再经过冷却定型得到复合材料板材。经过前期的探索性试验,挤出工艺参数按表 1 进行设定。

表 1 挤出工艺参数

Tab.1 Extruding parameters

| 设备区域 Equipment zone | 各区温度 The temperature of different zone/°C | | | | | | | 喂料速度 Feed velocity/ ($r \cdot \min^{-1}$) | 转速 Rotate speed/ ($r \cdot \min^{-1}$) | |
|------------------------|---|--------------|-------------|--------------|-------------|-------------|---------------|---|--|------------|
| | 一区 First | 二区 Second | 三区 Third | 四区 Fourth | 五区 Fifth | 六区 Sixth | 七区 Seventh | | | 机头 Head |
| 双螺杆 Twin screw | 160 | 170 | 180 | 180 | 175 | 170 | 165 | 160 | 5 | 40 |
| 单螺杆 Single screw | 170 | 175 | 178 | — | — | — | — | 180 | — | 15 |

1.5 测试方法

1.5.1 接枝产物的红外表征 称取 5 g 左右接枝产物,倒入 100 mL 二甲苯中,加热回流,使其完全溶

解,冷却后倒入大量丙酮中,滤液在丙酮中出现絮状沉淀,将沉淀真空抽滤,并用丙酮冲洗数遍,干燥后即得到纯化的接枝产物。

取微量纯化的接枝产物粉末,与光谱纯 KBr 粉末混合研磨后,压制成透明薄片,进行傅里叶变换红外光谱测定。扫描范围 400 cm^{-1} 到 $4\,000\text{ cm}^{-1}$,扫描次数 $40\text{ 次}\cdot\text{min}^{-1}$ 。同时,对未接枝的 PP/PE 混合物也进行了扫描作为参照。

1.5.2 微观相形态观察 将 PP/PE 共混接枝物及其木塑复合材料试样分别放入液氮中进行充分冷却,然后使其快速脆断,脆断表面经喷金处理后,利用扫描电子显微镜(SEM)在加速电压为 15 kV 下观察其表面形态,并拍摄不同倍数的照片。

1.5.3 力学性能测试 木塑复合材料弯曲性能的测试参照 ASTM 标准中塑料弯曲试验标准方法(ASTM D790 - 03),跨距为 64 mm ,加压速度为 $2\text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$;无缺口冲击强度测试,采用塑料测试国家标准(GB/T 1043 - 1993)进行简支梁摆锤冲击试验,跨距为 60 mm ,冲击速度为 $2.9\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$,摆锤能量为 2 J 。每一组试件 5 个测样。

2 结果与讨论

2.1 接枝产物的红外光谱表征

图 1 是接枝产物与未接枝 PP/PE 共混合物的红外光谱图。通过对比可以看出,接枝产物的 FTIR 谱图上在 $1\,787.7\text{ cm}^{-1}$ 处出现振动吸收峰,这是酸酐中羰基的特征吸收峰。由于接枝物已经被纯化,确定不含游离的接枝单体,即样品中没有马来酸酐单体的存在,所以观察到的 $1\,787.7\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰只可能是已接枝上的马来酸酐的特征吸收峰,故可确认 MAH 已成功接枝在 PP/PE 上了。

聚烯烃共混合物的接枝反应极其复杂,产物的精细结构鉴定十分困难,接枝产物中 PP 接枝产物与 PE 接枝产物的比例、马来酸酐基团的分布规律等细节问题可能对其性能有影响,因而需要进一步展开

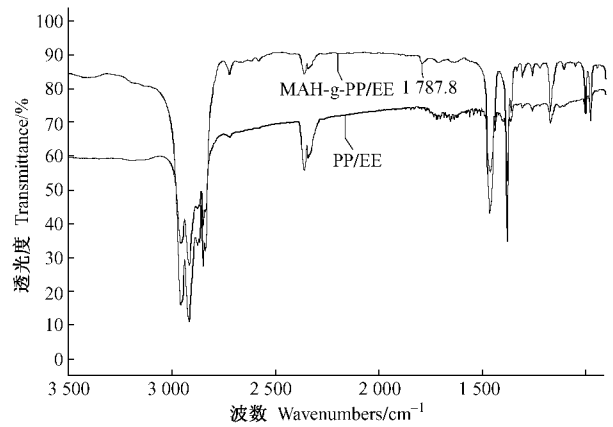


图 1 PP/PE 共混合物的红外光谱

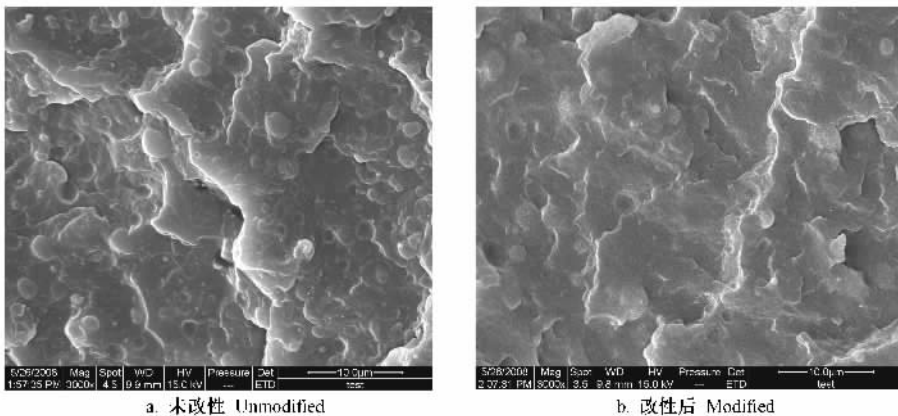
Fig. 1 The infrared spectrogram of PP/PE blend

深入研究。

2.2 接枝产物的微观相形态分析

对于共混体系来说,形态结构和界面性能是影响其性能的重要因素。利用扫描电子显微镜(SEM)对共混合物的断面进行观察分析,从而考察共混物中两组分的相容情况,是一种最直观的材料分析方法(高歌等,1999)。

从图 2a 可以看出,在未改性的 PP/PE(80/20)混合物中,形成典型的连续相与分散相并存的“海-岛”结构(舒文艺等,1992),PE 以球状分散在连续相 PP 中,粒径分布较宽,且表面光滑,两相之间的界面也很清晰,断裂后留下许多空洞,说明 PE 与 PP 之间粘着力差,体现了典型的不相容共混体系的形态特征。经过接枝改性后,共混合物的微观相形态发生了明显的变化(图 2b)。从图中可以看出,共混物中分散相(PE 相)的粒径变小,粒径分布也变窄,两相之间的界面已经变得很模糊,断裂后留下的空洞变少,粘结程度明显增强。这说明通过接枝改性改善了 PP/PE 共混体系的相容性。



a. 未改性 Unmodified

b. 改性后 Modified

图 2 PP/PE 共混合物断面的 SEM 照片($3\,000\times$)

Fig. 2 SEM micrograph of the fractured surface of PP/PE blends($3\,000\times$)

2.3 木塑复合材料的力学性能

2.3.1 MAH 用量对弯曲性能的影响 如图 3a 所示,塑料基体经过改性后,复合材料的弯曲强度得到了显著提高,并且在 MAH 用量为 1.0% 时达到最大值,与基体未改性的复合材料相比提高了 50.4%。然而,随着 MAH 用量的继续增大,复合材料的弯曲强度又开始下降。

当木纤维与未改性的塑料直接复合时,由于两者的相容性较差,木纤维在基体中不能很好地分散,在成型加工过程中木纤维没有被塑料基体充分润

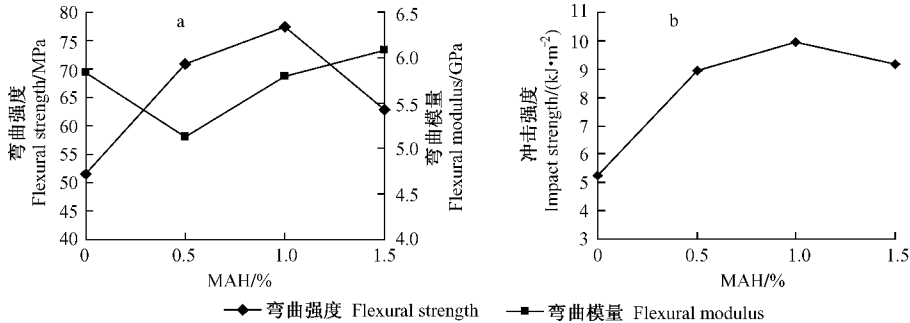


图 3 不同 MAH 用量的复合材料的弯曲性能与冲击强度

Fig. 3 The flexural property and impact strength of the composites with different MAH dosage

木塑复合材料弯曲模量的变化也表现出一定规律性,随着接枝过程中 MAH 用量的增加,复合材料的弯曲模量开始呈下降趋势,之后又逐渐升高。根据混合法则,复合材料中的各组分对模量都存在着贡献,当 MAH 用量较低时,由于降解使塑料的分子质量降低,导致复合材料的模量下降。随着 MAH 用量升高,接枝逐渐处于优势,不仅塑料基体的模量升高,而且由于接枝到聚烯烃上的酸酐基团与木纤维上的羟基以化学键结合,增强了木纤维与基体之间的界面结合,使复合材料获得了较高的刚性,因而弯曲模量呈升高的趋势。

2.3.2 MAH 用量对冲击强度的影响 从图 3b 可以看出,复合材料冲击强度的变化趋势与弯曲强度的变化趋势大致相同,同样在 MAH 用量为 1% 时达到最大值,与塑料基体未改性的复合材料相比提高了 90.8%。

对于基体未改性的复合材料,木纤维和基体树脂之间仅靠微弱的物理作用结合,当材料受到外力作用时,应力无法从木纤维传递到基体,会在这些微弱的界面结合处形成应力集中,从而导致材料在相对较小的外力作用下就发生断裂(Lu *et al.*, 2005)。基体经过改性后,在聚烯烃分子链上引入了极性酸酐基团,它与木纤维中的羟基将以共价键或氢键结合,两者之间形成了一定厚度的界面层,进而提高了

湿,因而界面结合较差,木纤维没有起到增强作用。而经过接枝改性的 PP/PE 共混物中引入了极性的酸酐基团,与木纤维表面上的羟基发生酯化反应而通过共价键连接,降低了纤维的表面能,并提高了木纤维在基体树脂中的分散性,因而能改善木纤维与基体之间的界面结合(Balasuiriya *et al.*, 2001)。然而,随着 MAH 用量的增多,基体中存在过多的极性酸酐基团,致使大分子链的运动受到限制,基体的流动性降低,因而不能很好地对木纤维进行润湿,导致强度开始下降。

界面结合强度。材料在承受外力作用时,界面层能将冲击能量平稳地从木纤维传递到基体树脂中,这样就很好地吸收了外界的能量,使材料的冲击强度提高(王海刚等, 2006)。然而,当 MAH 用量相对过多时,多余的接枝聚烯烃自身将发生缠结,与木纤维和基体之间的作用力相比,这种缠结作用很容易破坏。当受到外力作用时,将率先在微弱的结合处发生断裂,造成复合材料的冲击强度下降。

采用同样的方法对混合废旧塑料进行改性,制得的木纤维/废旧塑料复合材料的力学性能也得到了较大的提高,同样在 MAH 用量为 1.0% 时,弯曲强度和冲击强度都达到最大值,与基体未改性的复合材料相比,分别提高了 40.2% 和 53.4%。

2.4 木塑复合材料的微观相形态分析

对于木塑复合材料来说,木纤维与塑料基体之间的界面结合是影响其性能的至关重要的因素之一。通过 SEM 观察,可以直观地分析界面结合情况,也可为判断木纤维与基体之间相容性是否得到改善提供依据(丁筠等, 2004; 刘玉慧等, 2007)。

图 4a 为基体未经过改性的木塑复合材料的 SEM 照片,材料的断面显示木纤维在聚烯烃共混物基体中分散不是很均匀,可以明显地观察到纤维拔出的迹象。从微观结构分析,复合材料中木纤维和基体之间的界面很明显,纤维相的“相畴”明显,两

相之间的结合不是很好,这与前面力学性能比较中基体未进行接枝改性的复合材料的强度较低的结果是相符合的。而以接枝改性的 PP/PE 共混物作为复合材料基体,复合材料中纤维相分散均匀性提高。观察图 4b 可以看出纤维被拔出的迹象明显减少,大

部分木纤维受力时发生断裂并且残留在基体中。这说明木纤维与基体之间的界面结合增强,两相的相容性得到了有效改善,因而宏观表现为材料具有较高的力学性能。

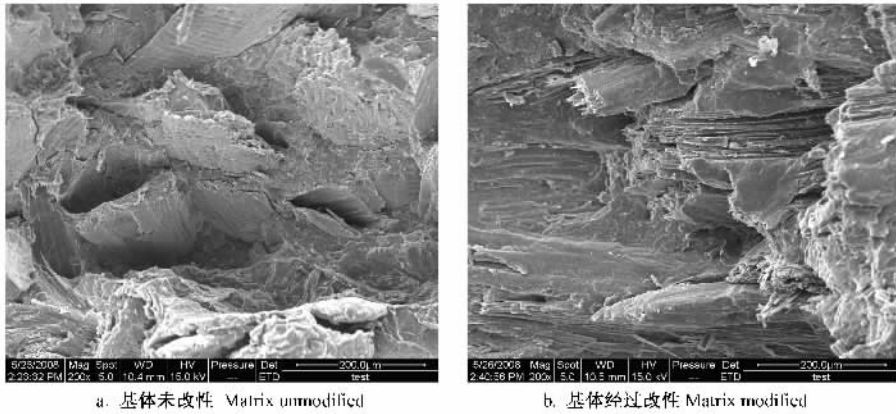


图 4 木塑复合材料断面的 SEM 照片 (200 ×)

Fig. 4 SEM micrograph of the fractured surface of the wood plastic composites (200 ×)

3 结论

1) 通过对比接枝前后的红外光谱图发现,接枝产物在大约 $1\ 787.7\ \text{cm}^{-1}$ 处出现羰基的特征吸收峰,证明 MAH 已成功接枝在 PP/PE 上;微观相形态分析表明,接枝改性改善了 PP/PE 共混体系的相容性。

2) 木塑复合材料的力学测试结果表明,基体经过接枝改性后,复合材料的弯曲强度和无缺口冲击强度都有较大的提高,采用同样的方法对混合废旧塑料进行改性后,木纤维/废旧塑料复合材料的力学性能也得到较大提高;通过对复合材料的微观相形态分析可知,对基体进行接枝改性改善了木纤维和 PP/PE 共混物之间的界面结合。

上述结果表明,采用此种改性方法对混合废旧塑料进行改性,是混合废旧塑料高效利用、制备高性能木塑复合材料的一种可行的途径。

参 考 文 献

丁 筠,薛 平,武志怡,等. 2004. 纤维表面处理对 PVC/木纤维复合材料性能的影响. *工程塑料应用*, 32(9): 29-31.
 高 歌,王静媛,马荣堂,等. 1999. PP/PA1010 共混物的形态结构及力学性能的研究. *高分子材料科学与工程*, 15(1): 114-117.
 郭文静,王 正. 2006. LLDPE/PS 塑料合金及其与木纤维形成复合材料的研究. *林业科学*, 42(3): 108-113.
 洪浩群,何 慧,贾德民,等. 2007. 木塑复合材料界面改性研究进

展. *塑料科技*, 35(8): 118-123.
 刘玉慧,白鸿博,温安华,等. 2007. 改性木纤维/PVC 复合材料界面及性能的研究. *当代化工*, 36(4): 438-442.
 舒文艺,金日光. 1992. PVC/PP 共混体系的亚微形态研究. *高分子材料科学与工程*, 3(3): 57-60.
 王海刚,宋永明,王清文,等. 2006. 针状木纤维-HDPE 复合材料的力学性能. *林业科学*, 42(12): 108-113.
 王清文,王伟宏. 2007. 木塑复合材料与制品. 北京:化学工业出版社, 164-165.
 王清文,高 华,王海刚,等. 2008. 用废旧塑料混合物制备的木塑复合材料及其制备方法. 发明专利申请公开说明书, 申请号 200710144992.5, 公开日 2008 年 7 月 9 日.
 Balasuriya P W, Ye L, Mai Y W. 2001. Mechanical properties of wood flake-polyethylene composites. Part I: effects of processing methods and matrix melt flow behavior. *Composites: Part A*, 32: 619-629.
 Clemons C. 2002. Wood plastic composites in the United States—the interfacial of two Industries. *Forest Products Journal*, 52(6): 102-118.
 Lu J Z, Wu Q L, Negulescu I I. 2005. Wood-fiber/high-density-polyethylene composites: coupling agent performance. *Journal of Applied Polymer Science*, 96: 93-102.
 Okamoto T. 2002. Wood/plastic composites. *Association for Promoting Advanced Science and Technology of Forest Resources Utilization*, (42): 112-115.
 Oksman K, Clemons C. 1998. Mechanical properties and morphology of impact modified polypropylene wood flour composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 67(9): 1503-1513.