

改性油松木粉/不饱和聚酯树脂复合材料界面性能研究

刘 静 李 刚 穆彬彬 李玖洋

(辽宁工程技术大学材料科学与工程学院,阜新 123000)

摘 要 为改善油松木粉与不饱和聚酯树脂(UPR)的界面相容性,采用氢氧化钠处理、偶联剂处理、接枝改性和包覆处理方法对油松木粉进行改性,对改性木粉/UPR 复合材料进行冲击和拉伸性能测试;通过观察试样冲击断口形貌,判断两相界面相容性情况。结果表明:木粉经接枝改性后增韧效果最佳,复合材料的冲击强度提高了 148.3%;包覆处理后增强效果最佳,复合材料的拉伸强度提高了 17.4%。同时碱处理、偶联剂处理和包覆处理能不同程度地提高复合材料的拉伸和冲击性能。接枝改性能大幅提高复合材料的冲击性能,但对拉伸性能提高不明显甚至下降。通过观察试样冲击断口,改性后油松木粉与 UPR 的界面相容性得到明显改善。

关键词 不饱和聚酯,木粉,复合材料,改性,相容性

Study on interfacial property of modified Chinese pine wood flour/UPR composite

Liu Jing Li Gang Mu Binbin Li Jiuyang

(School of Materials Science and Engineering, Liaoning Technical University, Fuxin 123000)

Abstract In order to improve the interface compatibility of Chinese Pine wood flour and unsaturated polyester resin (UPR), the wood flour was modified by alkali treatment, coupling agent, graft modification and coating. The interface compatibility was judged through observation of impact fracture surface morphology by scanning electron microscopy. The results showed that the impact property of composite with modified wood flour by graft was the best, the impact strength was increased by 148.3%. After the coating treatment, the tensile property was the best, improved by 17.4%. Simultaneously, alkali treatment, coupling agent and coating treatment can improve the tensile and impact properties in different degree, and the impact property of wood flour modified by graft was improved dramatically, improvement of tensile performance was not obvious or even declined. Through observation of impact fracture surface morphology by scanning electron microscopy, the compatibility after modification was improved and the interface was improved significantly.

Key words unsaturated polyester resin, wood flour, composite, modification, compatibility

不饱和聚酯树脂(UPR)具有良好的力学性能、电绝缘性和耐化学腐蚀性能,且价格低廉、生产工艺较好,其复合材料制品在受热和应力作用下具有较好的力学性能和尺寸稳定性,因此 UPR 复合材料被广泛应用于多种领域。但 UPR 基体本身硬度较低,耐冲击性和耐磨性较差,有必要改善其性能^[1-3]。高性能天然纤维及其复合材料的研究与开发应用,近年来得到了重视^[4-8]。由于纤维与 UPR 树脂的相容性较差,界面结合力较低,从而影响了复合材料的整体力学性能。已有报道研究天然纤维与树脂之间的相容性问题^[9-11]。Seki^[12]采用碱处理和

硅烷处理的黄麻纤维提高 UPR 和环氧树脂的机械性能。Sangthong 等^[13]先将剑麻纤维用聚甲基丙烯酸甲酯薄膜涂层进行处理,再用于改性 UPR,提高了复合材料的力学性能。Bessadok 等^[14]将非洲蒲草分别用马来酸酐、苯乙烯、丙烯酸和乙酸酐处理,再用于改性 UPR。

我国有 22 种松木,且分布极广,所以松木粉来源广、价格便宜,且环保、可再生,将其与聚合物制成复合材料,具有降低成本、易降解和无污染等优点,使其在某些领域成为合成纤维的优秀替代品^[15-17]。本研究通过碱处理、偶联剂处理、接枝改性以及包覆

处理改性油松木粉,制备改性木粉/UPR 复合材料,并对其进行力学性能测试和冲击断口形貌分析。

1 实验部分

1.1 主要原料与设备

不饱和聚酯树脂(UPR,196 型,工业品),南京费隆复合材料有限责任公司;异辛酸钴、过氧化甲乙酮,均为工业品,沈阳正泰防腐材料有限公司;油松木屑,彰武县章古台镇沙地森林公园;硅烷偶联剂(KH-550,化学纯),广州维立纳化工有限公司;甲基丙烯酸甲酯(MMA,化学纯),天津市永大化学试剂; N,N -二甲基甲酰胺、过硫酸钾,均为化学纯,沈阳市华东试剂厂;十六烷基氯化吡啶、硝酸铈铵,均为化学纯,天津市光复精细化工研究所。

翻斗中药粉碎机(HX-200A 型),浙江省永康市溪岸五金药具厂;数显恒温水浴锅(HH-4 型),常州国华电器;简支梁式冲击试验机(XJJ-5 型)、拉伸试验机(XLD-IKN 型),承德试验机有限责任公司;傅里叶红外吸收光谱仪(FT-IR,IRPrestige-21 型),日本岛津公司;扫描电镜(SEM,SSX-550 型),日本岛津制作所。

1.2 改性木粉的制备

油松木粉的制备:用粉碎机将油松的木屑粉碎,通过标准筛分离后,于 60°C 下干燥至恒重。

NaOH 溶液处理木粉:木粉在 60°C 下恒温干燥 2h,冷却至室温后取出,放入 1%(wt,质量分数,下同)、5%和 10%的 NaOH 溶液中常温浸泡 0.5h 后,用自来水反复冲洗,当接近中性时,改用蒸馏水冲洗,直至淋洗液呈中性为止。于 60°C 恒温干燥至恒重。

偶联剂改性木粉:将碱处理后的木粉浸泡在 5% KH-550 乙醇溶液中,按 KH-550:木粉质量比分别为 3:3、5:3 和 7:3,浸泡 5min 后取出,室温下放置 1h,于 60°C 干燥至恒重。

接枝改性木粉:取 300mL MMA 溶液,放入分液漏斗中,分别用 5% NaOH 溶液清洗,每次 50mL,洗 2—3 次,分液 NaOH 溶液,再用 5% NaCl 溶液清洗,每次 50mL,洗 2—3 次,直到分出的液体为中性,再将 MMA 溶液放入 20%~25%无水氯化钙中,得到除去阻聚剂的 MMA 溶液。取碱处理后的木粉浸入盛有蒸馏水的单口烧瓶中浸泡 30min 后,加入一定量的稀硫酸溶液,注入不同浓度的硝酸铈铵溶液,搅拌 30min 后注入 MMA,在恒温水浴锅中于 45°C 反应 4h,所得的粗产物于 60°C 烘干,再将

改性后的木粉浸泡于 N,N -二甲基甲酰胺中 48h,过滤,再经 60°C 恒温干燥至恒重。

包覆处理木粉:将木粉在室温条件下浸泡于 6% NaOH 中 48h。洗净后置于烘箱中于 110°C 干燥。在烧瓶中加入 400mL $800\mu\text{mol/L}$ 十六烷基氯化吡啶、20g 木粉,室温下放置 24h。将体积分数为 0.05%、0.075%和 0.1%的除去阻聚剂的 MMA 溶液添加到烧瓶中,在室温下放置 48h 达到平衡。再加入 0.06g 过硫酸钾,升温至 60°C ,保温 1h,之后系统冷却至室温。再将处理过的纤维取出,用蒸馏水洗净浸泡在体积比为 70:30 的水/乙醇溶液中 24h,在 60°C 恒温干燥至恒重。

1.3 复合材料的制备

按 100:5 的质量比将 UPR 和木粉放入容器中搅拌均匀;再加入一定比例的异辛酸钴和过氧化甲乙酮,快速搅拌均匀,最后将搅拌好的复合物浇铸在预先准备好的模具中,常温固化 24h 后脱模处理,得到复合材料。

1.4 性能测试与表征

采用拉伸试验机,按 GB/T 2567—2008 对复合材料进行拉伸性能测试;采用简支梁式冲击试验机,按 GB/T 2567—2008 对复合材料进行冲击性能测试;分别取未接枝和 0.5~2mg 经不同处理的木纤维样品置于研钵中研细,加入压模内,制成木纤维透明片,进行 FT-IR 分析,扫描范围为 $400\sim 4000\text{cm}^{-1}$;通过 SEM 观察冲击试样的断口形貌。

2 结果与讨论

2.1 NaOH 浓度对 UPR/木粉复合材料力学性能的影响

NaOH 浓度对 UPR/木粉复合材料力学性能的影响见图 1。由图可知,当 NaOH 浓度为 1%时,拉伸强度提高不明显,当其浓度达到 5%时,拉伸和冲击强度明显提高,分别提高了 6.4%和 49.6%。当 NaOH 浓度达到 10%时,拉伸和冲击强度均有下降。这是因为碱处理可去除纤维表面的油脂、果胶、

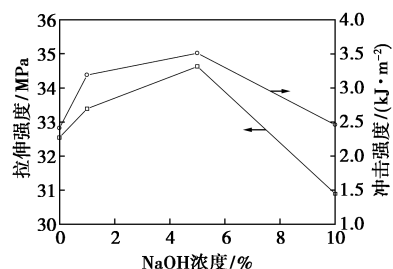


图1 NaOH 浓度对 UPR/木粉复合材料力学性能的影响

木质素和半木质素,改善木粉与 UPR 的界面结合,提高复合材料的力学性能,但过量的碱液又会影响复合材料的力学性能。

图 2 为 NaOH 处理后 UPR/木粉复合材料冲击断面的 SEM 图。由图可知,未改性木粉没有被 UPR 包覆,与 UPR 界面处存在空隙,说明未改性木粉与 UPR 界面结合差;经 5% NaOH 处理后木粉被 UPR 包覆,界面结合变好,同时纤维表面变得粗糙,增大了与 UPR 的结合面积,使得力学性能得到提高;当 NaOH 浓度达到 10% 时,木粉纤维在高浓度碱液下水解更多,部分纤维素分子链降解成小分子,强度降低。因此,10% NaOH 处理后的 UPR/木粉复合材料在受到应力作用时,由于纤维强度降低,不能很好地在 UPR/木粉复合材料的界面上传递应力和吸收冲击能量,使得纤维发生断裂,导致 UPR/木粉复合材料的拉伸强度和冲击强度降低。

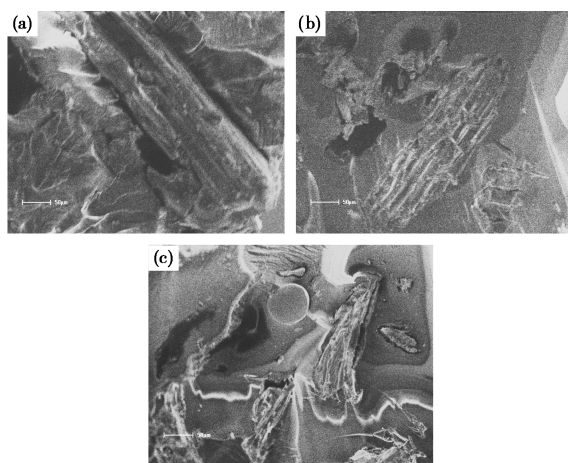


图 2 NaOH 溶液处理后 UPR/木粉复合材料的冲击断面 SEM 图

[(a)未改性木粉;(b)5% NaOH;(c)10% NaOH]

2.2 KH-550 与木粉质量比对 UPR/木粉复合材料力学性能的影响

KH-550 与木粉质量比对 UPR/木粉复合材料力学性能的影响见图 3,处理前后 UPR/木粉复合材料冲击断面的 SEM 图见图 4。由图 3 可知,当 KH-550:木粉=3:3 时,UPR/木粉复合材料的拉伸性能提高了 4.9%,冲击性能提高了 50%。由于 KH-550 在酸性的醇水溶液中水解成 Si—OH, Si—OH 之间在热的作用下脱水缩合成含 Si—OH 的低聚硅氧烷,同时低聚物中的 S—OH 与木粉表面上的羟基形成氢键,加热发生脱水反应而与基体形成共价键连接,减少了木粉表面的极性基团,使得与 UPR 的相容性提高。由图 4(b)可知,KH-550 处理

后的木粉被树脂包覆,纤维断裂未被拔出,木粉纤维能够有效地承载冲击能量,所以力学性能提高。但是随着 KH-550 使用量的增加,其自身的低分子醇增加,覆盖在木粉表面,增加了表面极性,同时 KH-550 自聚交联也会影响表面涂层的性能,所以力学性能降低。

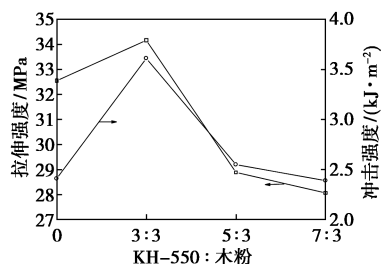


图 3 KH-550 与木粉质量比对 UPR/木粉复合材料力学性能的影响

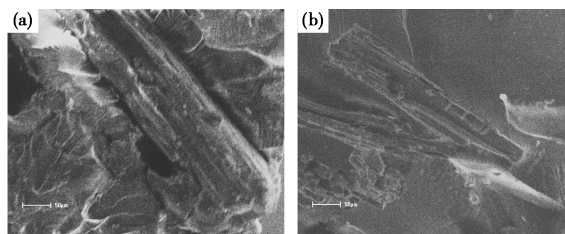


图 4 KH-550 处理前后 UPR/木粉复合材料冲击断面的 SEM 图

[(a)未处理木粉;(b)偶联剂处理后木粉,KH-550:木粉=3:3]

2.3 接枝改性木粉对 UPR/木粉复合材料力学性能的影响

图 5 为处理前木粉与接枝改性木粉的 FT-IR 谱图。由图可知,与未处理木粉相比,在 1730cm^{-1} 左右出现 MMA 的 C=O 伸缩振动峰以及 1200cm^{-1} 的 C—O—C 的伸缩振动峰,说明木粉纤维上接枝上聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)分子链。

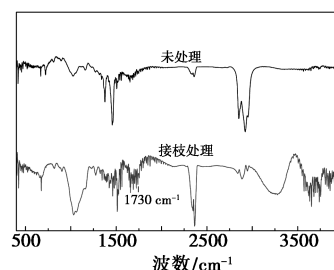


图 5 未处理与接枝处理的木粉的 FT-IR 谱图

Ce^{4+} 浓度对 UPR/木粉复合材料力学性能的影响见图 6。由图 6(a)可知,当 Ce^{4+} 浓度较小时,随着 Ce^{4+} 浓度的增加,纤维素分子侧羟基被氧化,产生更多的自由基活性点,从而接枝率增加,当 Ce^{4+}

浓度大于 0.008mol/L 时, Ce^{4+} 还引发 MMA 自聚, 同时 Ce^{4+} 使大分子链终止速率加快, 接枝率降低。因此, 当 Ce^{4+} 浓度为 0.008mol/L 时接枝率最高, 冲击性能提高了 148.3% 。

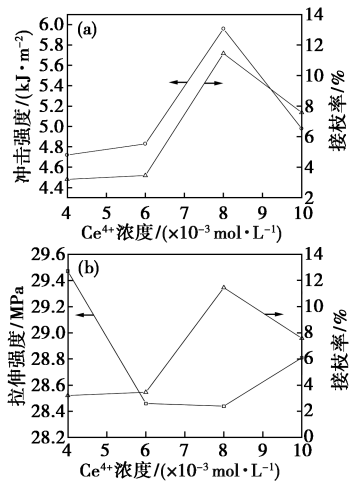


图6 Ce^{4+} 浓度对 UPR/木粉复合材料力学性能的影响

[(a) Ce^{4+} 浓度对复合材料冲击强度和接枝率的影响;

(b) Ce^{4+} 浓度对复合材料拉伸强度和接枝率的影响]

图7为接枝改性后 UPR/木粉复合材料冲击断面的 SEM 图。由图可知, 在木粉纤维上接枝 PMMA 分子链, 可使木粉表面极性下降。在图 7(a) 中, 木粉被 UPR 包覆, 界面得到改善, 当试样受到应力时, 基体通过相界面将载荷传递到纤维上, 纤维消耗部分冲击能量使得冲击性能得到提高。由于木粉纤维主要由纤维素和半纤维素等成分组成, 这些分子大多是极性的, 分子链之间作用力很强, 同时纤维素中的六元吡喃环结构致使内旋转困难; 其分子内和分子间都能形成氢键, 且分子内氢键致使糖苷键不能旋转, 使木粉表现为刚性。但是 MMA 接枝到木粉纤维上, 由于 PMMA 分子链是柔性的, 降低了木粉的刚性, 同时部分过多 PMMA 积聚在木粉表面产生应力集中, 在图 7(b) 中, 木粉虽与 UPR 界面结合良好, 但是表面积聚了大量 PMMA, 产生应力集中, 使得木粉增强 UPR 作用下降。

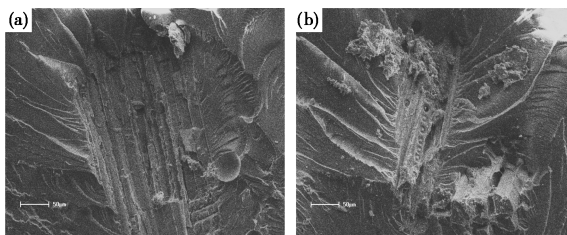


图7 接枝改性后复合材料冲击断面的 SEM 图

[(a) 低浓度 Ce^{4+} 接枝改性; (b) 高浓度 Ce^{4+} 接枝改性]

2.4 包覆处理木粉对 UPR/木粉复合材料力学性能的影响

MMA 浓度对 UPR/木粉复合材料力学性能的影响见图 8, 处理后的 SEM 图见图 9。由图 8 可知, UPR/木粉复合材料的拉伸性能随着 MMA 浓度不断提高先增加后降低, 说明 MMA 聚合后形成 PMMA 包覆在木粉上, 由于 PMMA 表面能和 UPR 基体接近, 故可提高木粉与 UPR 的相容性, 拉伸和冲击性能提高。但随着 MMA 的浓度增加, 未参与反应的 MMA 覆盖在木粉表面, 相当于增大了木粉与基体之间的界面厚度, 使木粉不能与 UPR 良好相容, 力学性能下降。

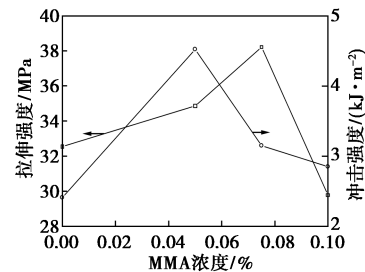


图8 MMA 浓度对 UPR/木粉复合材料力学性能的影响

由图 9(a) 可知, 经 0.05% MMA 包覆处理后的木粉与 UPR 没有明显界面, 木粉与基体结合良好, 当 UPR/木粉复合材料受到应力时, 而纤维未被拔出, 可以有效将力传递到纤维上, 纤维发生断裂, 消耗冲击功, 达到增强增韧的效果, 拉伸和冲击性能分别提高了 17.4% 和 87.5% 。由图 9(b) 可知, 经 0.1% MMA 包覆处理后的木粉与 UPR 结合差, 存在界面间隙, 木粉与 UPR 的相容性没有低浓度条件下良好, 木粉不能很好地承载应力, UPR/木粉复合材料的强度和韧性下降。

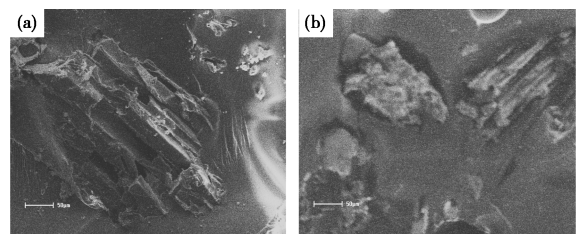


图9 经包覆处理后 UPR/木粉复合材料

冲击断面的 SEM 图

[(a) 0.05% MMA 包覆处理; (b) 0.1% MMA 包覆处理]

3 结论

(1) 对木粉进行 NaOH 处理, 使之与树脂间的界面相容性得到改善。 1% NaOH 对性能提高不明

显, 5% NaOH 处理后拉伸和冲击性能最佳, 分别提高了 6.4% 和 49.6%, 10% NaOH 处理后性能没有改善。

(2) 木粉经 KH-550 处理, KH-550: 木粉 = 3:3 时, 冲击和拉伸性能得到提高, 分别提高了 50% 和 4.9%。

(3) Ce^{4+} 浓度对木粉接枝率有显著影响, 当 Ce^{4+} 浓度为 0.008 mol/L 时接枝率最高。木粉经接枝改性后, 与复合材料界面性能明显改善, 冲击性能提高了 148.3%, 冲击强度变化与接枝率变化趋势类似, 而拉伸强度降低。

(4) 木粉经包覆处理后, 能有效地提高复合材料的拉伸和冲击性能, 当 MMA 浓度为 0.05% 时, 拉伸和冲击性能分别提高了 17.4% 和 87.5%。当 MMA 浓度为 0.1% 时, 拉伸和冲击性能均下降。

参考文献

- [1] Tang D Y, Qiao Y J, Zhao L C. Preparation morphology and mechanical properties of acrylate modified polyurethane/unsaturated polyester resin graft-IPNs[J]. Journal of Harbin Institute of Technology, 2003, 10(1): 7-10.
- [2] Gungor G, Demet E, Nuri A. Mechanical properties of unsaturated polyester isocyanate hybrid polymer network and its E-glass fiber-reinforced composite [J]. Composite Materials, 2005, 39(17): 1577-1589.
- [3] Elena S, Pierre G, Frederic L, et al. Nano structuration of unsaturated polyester by allacrylic block copolymers: 1-use of high molecular weight block copolymers[J]. Macromolecular Materials & Engineering, 2008, 293(10): 820-827.
- [4] Ahmad I, Mei T M. Mechanical and morphological studies of rubber wood sawdust-filled UPR composite based on recycled PET[J]. Polymer-Plastics Technology and Engineering, 2009, 48(12): 1262-1268.
- [5] Ahmad I, Mosadeghzad Z, Daik R, et al. The effect of alkali treatment and filler size on the properties of sawdust/UPR composites based on recycled PET wastes[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2008, 109(6): 3651-3658.
- [6] Farahani G N, Ahmad I, Mosadeghzad Z. Effect of fiber content, fiber length and alkali treatment on properties of kenaf fiber/UPR composites based on recycled PET wastes[J]. Polymer-plastics Technology and Engineering, 2012, 51(6): 634-639.
- [7] 李来丙. UV 辐射麻纤维复合材料的耐老化性能的研究[J]. 化工新材料, 2017, 45(6): 163-165.
- [8] 王春红, 任子龙, 张青菊. 单向竹原纤维表面改性对其增强不饱和聚酯树脂复合材料性能的影响[J]. 复合材料学报, 2017, 34(2): 314-321.
- [9] Xie Y J, Callum A S, et al. Silane coupling agents used for natural fiber/polymer composites: a review[J]. Composites: Part A, 2010, 41(7): 806-819.
- [10] 陆毅, 向定汉, 张巍. 碱处理剑麻纤维/聚丙烯复合材料的性能研究[J]. 润滑与密封, 2011, 36(2): 45-48.
- [11] 牛永亮, 韦春, 吕建, 等. 剑麻纤维的表面接枝改性与其表征[J]. 材料科学与工程学报, 2007, 25(4): 612-615.
- [12] Seki Y. Innovative multifunctional siloxane treatment of jute fiber surface and its effect on the mechanical properties of jute/thermoset composites[J]. Materials Science and Engineering A, 2009, 508(12): 247-252.
- [13] Sangthong S, Pongprayoon T, Yanumet N. Mechanical property improvement of unsaturated polyester composite reinforced with admicellar-treated sisal fibers[J]. Composites: Part A, 2009, 40(67): 687-694.
- [14] Bessadok A, Roudesli S, Marais S, et al. Alfa fibers for unsaturated polyester composites reinforcement: effects of chemical treatments on mechanical and permeation properties[J]. Composites: Part A, 2009, 40(2): 184-195.
- [15] Ganguluri K, Alok S. Evaluation and prediction of wear response of pine wood dust filled epoxy composites using neural computation[J]. Computational Materials Science, 2010, 49(3): 609-614.
- [16] Augier L, Sperone G, Vaca-Garcia C, et al. Influence of the wood fiber filler on the internal recycling of poly(vinyl chloride)-based composites[J]. Polymer Degradation & Stability, 2007, 92(7): 1169-1176.
- [17] Yildiz U, Yildiz S E, Sibel Y. Mechanical properties and decay resistance of wood-polymer composites prepared from fast growing species in Turkey[J]. Bioresource Technology, 2005, 96(9): 1003-1011.
- [18] 徐培林, 张淑琴. 聚氨酯材料手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002, 22-85.
- [19] 冯亚凯, 吴珍珍. 可生物降解聚氨酯在医学中的应用[J]. 材料导报, 2006, 20(6): 115-118.
- [20] 刘炼, 魏志勇, 高军, 等. 生物可降解聚氨酯的合成及应用[J]. 中国组织工程研究与临床康复, 2008, 12(14): 2735-2738.
- [21] Jiang X, Li J, Ding M, et al. Synthesis and degradation of non-toxic biodegradable waterborne polyurethanes elastomer with poly (ϵ -caprolactone) and poly (ethylene glycol) as soft segment[J]. European Polymer Journal, 2007, 43(5): 1838-1846.
- [22] Sheth M, Kumar R A, Davé V, et al. Biodegradable polymer blends of poly (lactic acid) and poly (ethylene glycol) [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1997, 66(8): 1495-1505.
- [23] Barrioni B R, de Carvalho S M, Oréface R L, et al. Synthesis and characterization of biodegradable polyurethane films based on HDI with hydrolyzable crosslinked bonds and a homogeneous structure for biomedical applications[J]. Materials Science and Engineering, 2015, 52(3): 22-30.
- [24] Wang Z, Yu L, Ding M, et al. Preparation and rapid degradation of nontoxic biodegradable polyurethanes based on poly (lactic acid)-poly (ethylene glycol)-poly (lactic acid) and L-lysine diisocyanate[J]. Polymer Chemistry, 2011, 2(3): 601-607.

收稿日期: 2017-01-07

(上接第 221 页)

- [24] Sheth M, Kumar R A, Davé V, et al. Biodegradable polymer blends of poly (lactic acid) and poly (ethylene glycol) [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1997, 66(8): 1495-1505.
- [25] Barrioni B R, de Carvalho S M, Oréface R L, et al. Synthesis and characterization of biodegradable polyurethane films based on HDI with hydrolyzable crosslinked bonds and a homogeneous structure for biomedical applications[J]. Materials Science and Engineering, 2015, 52(3): 22-30.
- [26] Wang Z, Yu L, Ding M, et al. Preparation and rapid degradation of nontoxic biodegradable polyurethanes based on poly (lactic acid)-poly (ethylene glycol)-poly (lactic acid) and L-lysine diisocyanate[J]. Polymer Chemistry, 2011, 2(3): 601-

607.

- [27] 徐培林, 张淑琴. 聚氨酯材料手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002, 22-85.
- [28] 冯亚凯, 吴珍珍. 可生物降解聚氨酯在医学中的应用[J]. 材料导报, 2006, 20(6): 115-118.
- [29] 刘炼, 魏志勇, 高军, 等. 生物可降解聚氨酯的合成及应用[J]. 中国组织工程研究与临床康复, 2008, 12(14): 2735-2738.
- [30] Jiang X, Li J, Ding M, et al. Synthesis and degradation of non-toxic biodegradable waterborne polyurethanes elastomer with poly (ϵ -caprolactone) and poly (ethylene glycol) as soft segment[J]. European Polymer Journal, 2007, 43(5): 1838-1846.

收稿日期: 2017-01-16

修稿日期: 2018-02-23