

Preparation and Properties of Polypropylene Composites Reinforced by Modified *Phyllostachys pubescens* Fibers

Ting Pan¹, Guowen He¹, Chenghuang Li¹, Tongsheng Zhong¹, Yongjun Hu¹, Guomin Yin²

¹College of Materials and Chemical Engineering, Hunan City University, Yiyang Hunan

²Yiyang Ke Shi Da Electronic Material Co., Ltd., Yiyang Hunan

Email: zhongyihgw@163.com

Received: Aug. 21st, 2018; accepted: Sep. 19th, 2018; published: Sep. 26th, 2018

Abstract

In this study, a series of bamboo plastic composites were prepared by extrusion and molding, in which polypropylene (PP) was used as the matrix and *Phyllostachys pubescens* fibers as the reinforcing material. As well as the chemical structures of modified and unmodified bamboo fibers, the micro-morphology of bamboo fibers and composite brittle sections were investigated. Two kinds of materials, *i.e.*, composites with different bamboo powder contents and containing coupling agent account for 2% of bamboo powder content, and plastic composites with 5 wt% bamboo powder and different coupling agent dosage, were studied. The effects of bamboo powder contents and coupling agent content on the properties of melt flow rate, Vicat softening point, impact strength and tensile strength were analyzed systematically.

Keywords

Phyllostachys pubescens Fiber, Polypropylene, Coupling Agent, Performance

改性楠竹纤维增强聚丙烯复合材料的制备及其性能

潘挺¹, 贺国文¹, 李程煌¹, 钟桐生¹, 胡拥军¹, 尹国民²

¹湖南城市学院材料与化学工程学院, 湖南 益阳

²益阳科实达电子材料有限公司, 湖南 益阳

Email: zhongyihgw@163.com

收稿日期: 2018年8月21日; 录用日期: 2018年9月19日; 发布日期: 2018年9月26日

摘要

本论文采用以聚丙烯(PP)为基体,楠竹竹粉为增强材料,通过挤出和注塑成型的方法制备了复合材料。考察了改性前后竹粉的化学结构和竹纤维及复合材料断面的微观形貌,研究了偶联剂用量为竹粉含量的2%的不同竹粉含量的复合材料和竹粉含量为5%的不同偶联剂用量的竹塑复合材料的维卡软化点温度、熔体流动速率、冲击强度、拉伸强度,分析了竹粉含量和偶联剂含量对材料性能的影响。

关键词

楠竹纤维, 聚丙烯, 偶联剂, 性能

Copyright © 2018 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

与木材相比,竹材具有更良好的强度、韧性、硬度等特点,是优秀的工程结构原材料,用途广泛[1][2]。竹材壁薄中空、组织结构分布不均、易生蛀虫和腐坏等导致其加工利用率低[3][4]。因此,研发竹质复合材料,可减少塑料使用量和降低污染,赋予其更好的性能,对实现竹材工业可持续发展具有现实意义。已有研究是以竹粉、竹纤维、锯(竹)木粉作填料添加到聚丙烯(PP)中,通过挤出机加热塑化使竹纤维与聚丙烯进行复合[5][6],采用微生物对竹纤维进行改性[7],或将竹纤维通过马来酸酐接枝[8]、硅烷偶联[9]等作用对纤维表面改性意在改善纤维与塑料基体的相容性,加入无机微纳粒子[10][11]或加入粘合剂[12][13]来改性材料的力学性能等[14][15][16]。本文采用废弃的楠竹竹粉和等规聚丙烯树脂混合,以挤出、注塑成型方法来制备复合材料,研究竹纤维的偶联剂改性方法和在不同因素下对复合材料性能的影响,为拓展竹塑复合材料的应用提供数据参考。

2. 实验部分

2.1. 实验原材料

竹粉(源自湖南桃江县某竹材加工企业);聚丙烯(标准料,牌号 GM160E,上海石化);马来酸酐(MAH)(AR,国药集团化学试剂);十二烷基苯磺酸钠(LAS-60,济南豪帅化工);二甲苯(AR,上海泰正化工);丙酮(AR,深圳市鹏展化工);过氧化苯甲酰(BPO)(AR,青岛金海碘化工);铝酸酯偶联剂(AR,南京优普化工);无水乙醇(AR,天津市富宇精细化工);硬脂酸(AR,西陇化工)。

2.2. 楠竹纤维的处理与改性

2.2.1. 楠竹竹粉的预处理

将楠竹竹粉放到干燥盘中,将成团和块状的竹粉碾碎成粉末,置入鼓风干燥箱内于 95℃干燥至恒重。将干燥楠竹竹粉过 60 目筛,取粒径小于 60 目竹粉再过 80 目筛,取粒径大于 80 目的竹粉。故此得到了粒径在 80~60 目的楠竹竹粉,密封袋保存备用。

2.2.3. 楠竹竹粉的偶联剂改性

本研究采用铝酸酯偶联剂来改性楠竹竹粉,实验过程为:将铝酸酯偶联剂用研钵捣碎成粉末状,再

将粉末状的铝酸酯溶于无水乙醇，然后将用 NaOH 处理过的竹纤维和溶于铝酸酯的无水乙醇溶液放入 SHR-10A 型高速混合机搅拌 15 min，取出真空干燥 12 h，备用。其中铝酸酯用量定为占竹纤维用量的 2%。

2.3. 相容剂的制备

为了改善聚丙烯基体和楠竹竹粉之间的相容性，需要添加一定量的增容剂。本研究中以马来酸酐接枝聚丙烯来制备增容剂。具体步骤为：1) 将 100 份 PP 于适量的二甲苯中溶胀 1.5 h；2) 取 5 份 MAH 配置为悬浮水溶液；3) 将配置的 MAH 悬浮水溶液加入 PP 溶胀体中，再加入 0.0625~0.125 份的引发剂 BPO 和少许的十二烷基苯磺酸钠，在 100℃、搅拌下进行聚合 4 h。4) 反应物冷却至 70℃后加入适量的乙醇进行沉淀，在剧烈搅拌下将析出的接枝物粉碎；5) 待粉碎物冷却至室温后减压过滤，用适量丙酮洗涤未反应的 MAH，将滤渣在 75℃烘箱中保持 12 h 至恒重，即得增容剂(MAPP)产品。

2.4. 实验方案

本研究主要考察竹粉含量、偶联剂含量和种类、不同碱浓度处理竹粉对复合材料的影响。实验设计见表 1。

将聚丙烯基体和增容剂、改性竹粉、少许加工助剂通过高速混合后使用 SHJ-20 型双螺杆挤出机进行塑化和造粒，检测分析材料的结构、形貌和熔体流速。再将粒子在 KD1080KA 型注塑机进行注塑，制备冲击、拉伸等样条，进行力学性能等检测，研究路线如图 1。

2.5. 材料的结构和形貌分析

材料的化学结构采用傅里叶红外光谱仪(美国，NICOLET 6700)进行检测分析，波数范围 4000~400 cm^{-1} 。竹纤维和竹塑复合材料的微观形貌采用扫描电子显微镜(美国，FEI SIRION 200)进行观察，竹粉和脆断的竹塑样条断面喷金后观察。

2.6. 材料的性能测试

2.6.1. 熔体流速的测试

材料的熔体流动速率使用 XNR-400A 型熔体流动速率测定仪测定，测试温度 230℃，负荷 5000 g，

Table 1. Design of experiments

表 1. 实验的设计

序号	竹粉含量	偶联剂含量	相容剂用量	润滑剂含量
01	1%	铝酸酯偶联剂 2%	2%	硬脂酸 2%
02	3%	铝酸酯偶联剂 2%	2%	硬脂酸 2%
03	5%	铝酸酯偶联剂 2%	2%	硬脂酸 2%
04	7%	铝酸酯偶联剂 2%	2%	硬脂酸 2%
05	9%	铝酸酯偶联剂 2%	2%	硬脂酸 2%
06	5%	铝酸酯偶联剂 1%	2%	硬脂酸 2%
07	5%	铝酸酯偶联剂 3%	2%	硬脂酸 2%
08	5%	铝酸酯偶联剂 4%	2%	硬脂酸 2%
09	5%	铝酸酯偶联剂 5%	2%	硬脂酸 2%

注：表中竹粉含量是占总质量的百分比，其中偶联剂、相容剂、滑剂是占竹粉质量的百分比。如：总质量为 1500 g，1%竹粉为 15 g，2%助剂(偶联剂、相容剂、润滑剂)分别为 0.3 g、0.3 g、0.3 g，聚丙烯为 1484.1 g。

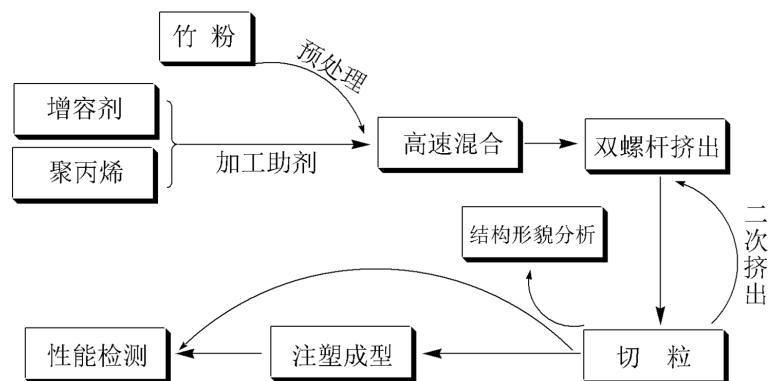


Figure 1. Research roadmap for composite materials
图 1. 复合材料的研究路线图

自动切料间隔 10 s，每种材料测试 3 次，其测试平均值作为结果。按照公式(1)计算熔体流动速率。

$$MFR = \frac{600 \times W}{t} \quad (1)$$

式中， MFR 为熔体流动速率(g/10 s)； W 为剪切样条段平均质量(g)； t 为切割样条段的时间间隔(s)。

2.6.2. 维卡软化点测定

复合材料维卡软化点采用 XRW-300MA 型热变形、维卡软化点测定仪测定，测试升温速率 120℃/h，负荷 1 kg，目标温度 185℃，试样形变量 1 mm，每种材料测试 5 次，其测试平均值作为结果。

2.6.3. 冲击强度测试

做复合材料冲击强度的试样首先采用注塑机进行注塑成型，试样宽度 10.0 mm，厚度 2.8 mm，缺角仰角 160°。本研究中采用简支梁模式在 XJJUD-50 型组合冲击试验机上测定冲击强度，每种材料测试 5 次，其测试平均值作为结果，冲击强度(α)按照公式(2)计算。

$$\alpha = \frac{A}{b \times d} \times 10^{-3} \quad (2)$$

式中，冲击强度(α)的单位为 KJ/m²； A 为冲断试样所消耗的功(J)； b 为试样的宽度(m)； d 为试样厚度(m)。

2.6.4. 拉伸强度测试

复合材料拉伸强度测试样采用注塑机进行注塑成型，试样宽度 5.02 mm，试样厚度 4.42 mm，试样初始长度 3 cm。拉伸强度在 WDW-100C 型微机控制电子万能试验机上测定，拉伸速率 5 mm/min，每种材料测试 5 次，其测试平均值作为结果。拉伸强度(σ)的计算按照公式(3)。

$$\sigma = \frac{F}{b \times d} \quad (3)$$

式中，拉伸强度(σ)的单位为 MPa； F 为拉伸力(N)； b 为试样的宽度(mm)； d 为试样的厚度(mm)。

3. 结果与讨论

3.1. 改性前后竹纤维的结构分析

图 2 为未改性和 2%铝酸酯偶联剂改性竹粉的红外光谱图，从图可看出，未改性竹纤维在 3500~3200 cm⁻¹ 区域的馒头峰主要是竹纤维中一定数量的-OH 引起的，而偶联剂改性竹纤维在该区域的峰隆起和尖锐，主要是因为偶联剂水解增加了大量的-OH 和-NH₂。

3.2. 竹纤维和复合材料的微观形貌

图 3 为竹纤维和竹塑材料的扫描电镜图,从图 3(a)可以看出,竹粉纤维呈圆柱状紧密排列在一起,长径比较大,所以竹材具有高硬度,高强度的特点,但是特别脆。图 3(b)中的小点即竹纤维,可看出明显竹纤维结构,显示竹纤维和基体 PP 均匀混合。

3.3. 熔体流速测试的结果与分析

图 4 为复合材料的熔体流动速率图,从图 4(a)为偶联剂用量为竹粉含量的 2%的不同竹粉含量的复合粒子的熔体流动速率图,可以看出,复合材料的熔融指数随着竹塑比增大而降低,说明竹粉的加入使得 PP 分子链之间的滑动受阻,竹粉含量越大,流动性越不好。从图 4(b)为竹粉含量为 5%的不同偶联剂用量的竹塑复合粒子的熔体流动速率图,可以看出,复合材料的熔融指数随着偶联剂含量的增加,熔融指数有明显的增加趋势,当偶联剂含量达到 5%时,此时的熔融指数达到 22.09 g/10 s。

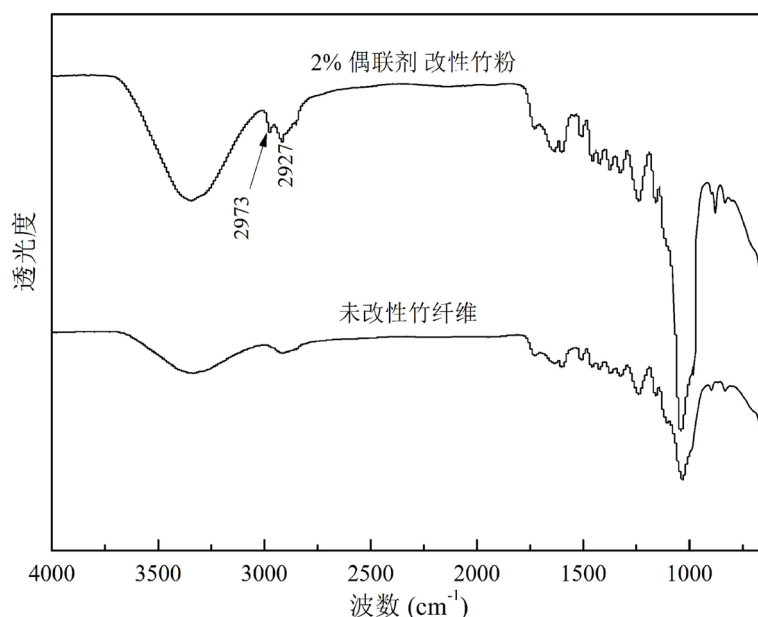


Figure 2. Infrared spectra of modified and unmodified bamboo fibers

图 2. 改性与未改性的竹纤维的红外光谱图

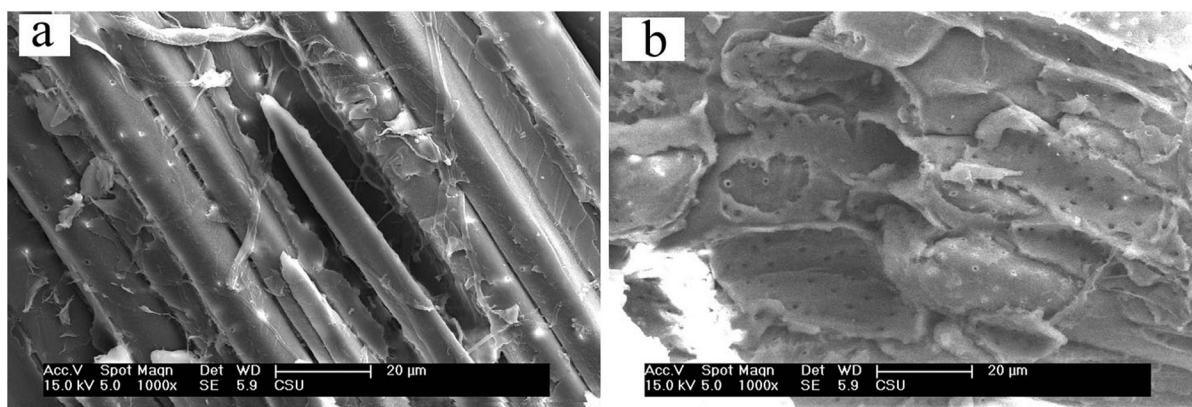


Figure 3. Scanning electron microscope of bamboo powder fiber (a) and composites containing 7 wt% bamboo powder (b)

图 3. 竹粉纤维(a)和含 7%竹粉复合材料(b)扫描电镜图

3.4. 维卡软化点测试的结果与分析

图 5 为复合材料的维卡软化点结果图。图 5(a)为偶联剂用量为竹粉含量的 2%的不同竹粉含量的复合粒子的维卡点温度变化图,从图可以看出,随着竹纤维含量的增加,复合材料材料的维卡软化点呈上升趋势,这是因为竹纤维能提高复合材料的耐热性能。图 5(b)为竹粉含量为 5%的不同偶联剂用量的竹塑复合材料的维卡点温度变化图,从图中可以看出,铝酸酯偶联剂对复合材料维卡软化点影响很明显,随着偶联剂含量的增加,复合材料的热性能逐渐提高,其中含量在 3%~5%之间增幅比较少。说明当偶联剂的含量达到 3%以上是,含量的增加对复合材料的影响不是很大。

3.5. 冲击强度测试的结果与分析

图 6 为复合材料的冲击强度结果图。图 6(a)为偶联剂用量为竹粉含量的 2%的不同竹粉含量的复合粒子的冲击强度变化图,从图中可以看出,复合材料的冲击强度随竹粉含量的增加会使材料的冲击性能提高。竹粉是刚性大分子,加入竹粉填充之后,材料的抗冲击性能提高,可能是由于竹粉进入分子间间隙而增强了分子间作用力。图 6(b)为竹粉含量为 5%的不同偶联剂用量的竹塑复合材料的冲击强度变化图,

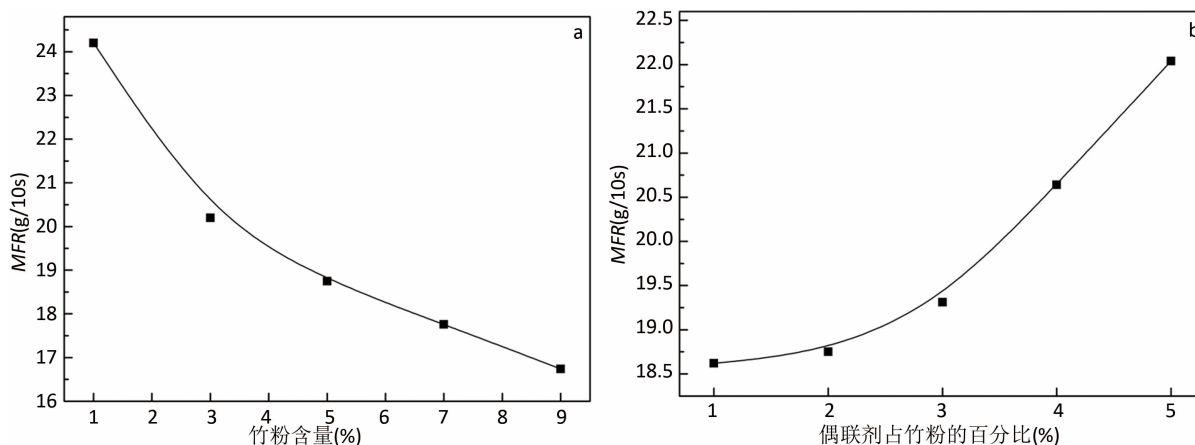


Figure 4. Scanning electron microscope of bamboo powder fiber (a) and composites containing 7 wt% bamboo powder (b)
图 4. 竹粉纤维(a)和含 7%竹粉复合材料(b)扫描电镜图

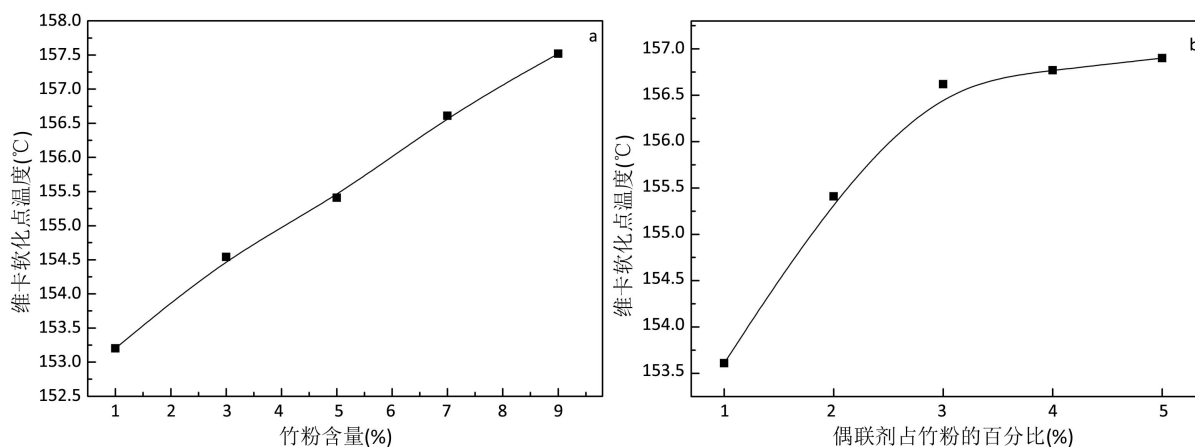


Figure 5. Vicat softening temperature diagrams of bamboo-plastic composites containing 2 wt% coupling agent (a) and composite with 5 wt% bamboo powder and different coupling agent dosages (b)

图 5. 偶联剂用量均为 2%的不同竹粉含量竹塑复合材料(a)和竹粉含量为 5%的不同偶联剂用量的竹塑复合材料(b)的维卡点软化点温度变化图

从图中可以看出, 复合材料的冲击强度在偶联剂的用量在 1%~4%之间是降低的, 而当偶联剂含量超过 4%后, 复合材料的冲击强度略微上升, 但总体冲击强度为下降趋势, 原因在于偶联剂在复合材料中形成分布不均的界面层而产生界面隔阂, 从而使材料受到冲击时因缺陷而吸收较少能量[17]。

3.6. 拉伸强度测试的结果与分析

图 7 表示复合材料的拉伸强度情况, 图 7(a)为偶联剂用量为竹粉含量的 2%的不同竹粉含量的复合粒子的拉伸强度变化图, 从图中可以看出, 复合材料的冲击拉伸强度随竹纤维含量的增加, 出现了降低趋势, 这可能是由于竹粉含量增加, 导致聚合物基体分子链之间距离增大和物理缠结点密度降低[7]。图 7(b)为竹粉含量为 5%的不同偶联剂用量的竹塑复合材料的拉伸强度变化图, 从图中可以看出, 复合材料的拉伸强度在偶联剂的含量在 1%~3%之间是升高的, 在 3%~5%出现了下降趋势, 当偶联剂的含量达到 3%是拉伸强度达到最大值 30.83 Mpa, 该变化趋势是由于适量的偶联剂用量有利于竹粉分散, 但偶联剂

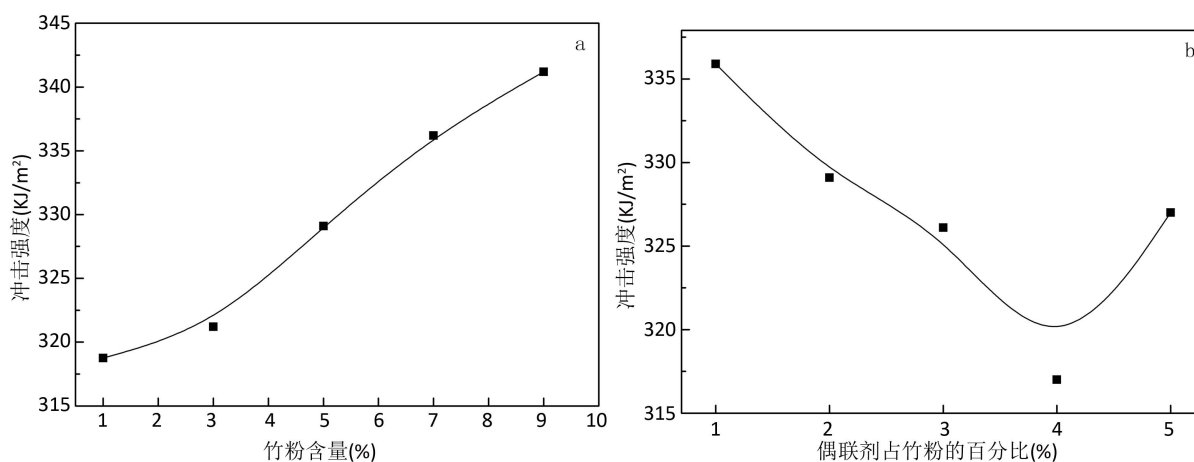


Figure 6. Impact strength diagrams of bamboo-plastic composites containing 2 wt% coupling agent (a) and composite with 5 wt% bamboo powder and different coupling agent dosages (b)

图 6. 偶联剂用量均为 2%的不同竹粉含量竹塑复合材料(a)和竹粉含量为 5%的不同偶联剂用量的竹塑复合材料(b)的冲击强度变化图

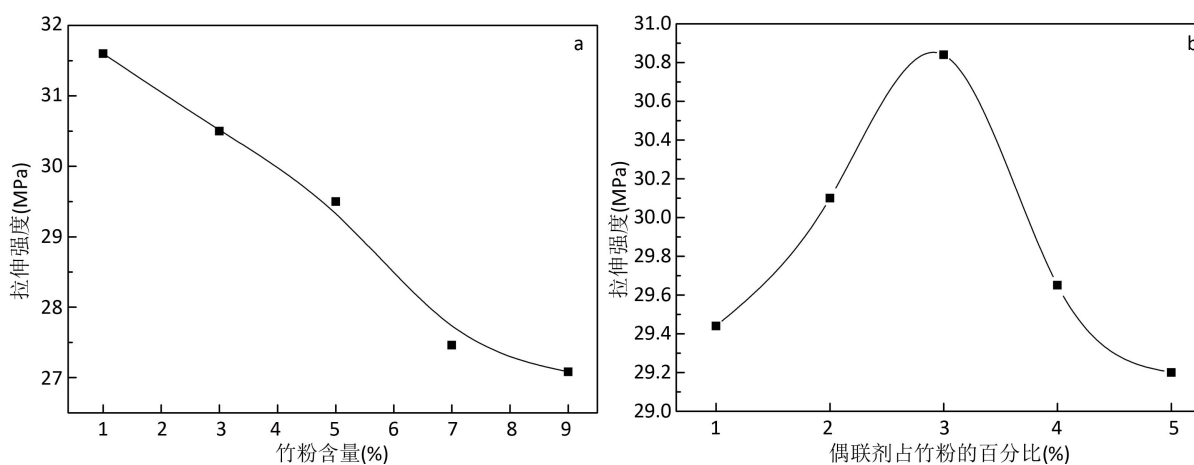


Figure 7. Tensile strength diagrams of bamboo-plastic composites containing 2 wt% coupling agent (a) and composite with 5 wt% bamboo powder and different coupling agent dosages (b)

图 7. 偶联剂用量均为 2%的不同竹粉含量竹塑复合材料(a)和竹粉含量为 5%的不同偶联剂用量的竹塑复合材料(b)的拉伸强度变化图

用量达到一定量时出现了隔阂层,随着用量进一步增大、隔阂层变厚,拉伸强度反而下降,与文献报道一致[17]。

4. 结论

在复合材料中,楠竹纤维得到了良好的分散。随着竹粉含量的增大,复合材料的维卡软化点有所提高,即提高了复合材料的热稳定性能,熔体流动速率减小,冲击强度得到增强,但拉伸强度略有下降。随着偶联剂用量的提高,复合材料的维卡软化温度和熔体流动速率得到了提高,冲击强度成先减少后增加的趋势,拉伸强度成先增加后减少。

基金项目

湖南省教育厅科学研究重点项目(14A025)、湖南省自然科学基金(2017JJ2018)和湖南省大学生创新性实验项目(湘教通[2016]28号)资助项目。

参考文献

- [1] 张扬. 竹塑复合材料结构设计及性能研究[D]: [博士学位论文]. 北京: 北京化工大学, 2015.
- [2] Baharia, S.A. and Krause, A. (2016) Utilizing Malaysian Bamboo for Use in Thermoplastic Composites. *Journal of Cleaner Production*, **110**, 16-24. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.03.052>
- [3] 高中海. 竹纤维的制备、结构与性能的研究进展[J]. 林产工业, 2013, 40(4): 17-19.
- [4] 刘美玲, 高路. 竹纤维制备工艺的研究现状[J]. 山东纺织科技, 2016, 1(1): 46-48.
- [5] 江太君, 邹思敏, 曾广胜. 高填充竹塑包装盒坯注塑成型工艺及性能研究[J]. 包装学报, 2018, 10(2): 56-61.
- [6] 羨瑜, 李海栋, 王翠翠, 等. 壳层组分对芯壳结构竹塑复合材料热解特性的影响[J]. 中国塑料, 2018, 32(1): 51-58.
- [7] 熊小艺, 于辉, 郑遗凡, 等. 竹纤维微生物改性对竹塑复合材料性能的影响[J]. 塑料, 2017, 46(1): 1-8.
- [8] 张广威, 关桂荷, 胡祖明. 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.
- [9] 何文, 阮氏香江, 蒋身学, 等. 偶联剂对 HDPE 基竹塑复合材料性能的影响[J]. 南京林业大学学报(自然科学版), 2014, 38(6): 110-114.
- [10] 钱湘群, 王会, 盛奎川. 竹粉催化水热处理增强竹塑复合材料性能[J]. 农业工程, 2017, 7(3): 60-64.
- [11] Kim, B.-J., Yao, F., Han, G.P., et al. (2012) Performance of Bamboo Plastic Composites with Hybrid Bamboo and Precipitated Calcium Carbonate Fillers. *Polymer Composites*, **33**, 68-78. <https://doi.org/10.1002/pc.21244>
- [12] Jeanette, M.P. and Laurent, M.M. (2006) Durability of Wood Flour-Plastic Composites Exposed to Accelerated Freeze-Thaw Cycling. II. High Density Polyethylene Matrix. *Journal of Applied Polymer Science*, **100**, 35-39. <https://doi.org/10.1002/app.22877>
- [13] Zhang, Y.-C., Wu, H.-Y. and Qiu, Y.-P. (2010) Morphology and Properties of Hybrid Composites Based on Polypropylene/Poly(lactic acid) Blend and Bamboo Fiber. *Bioresource Technology*, **101**, 7944-7950. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.05.007>
- [14] 龚新怀, 赵升云, 陈良壁, 等. 复合改性竹纤维/聚丙烯复合材料的制备与性能研究[J]. 高分子通报, 2015, 40(11): 64-70.
- [15] 张扬, 薛平, 朱煜东. 竹塑复合地板截面结构对力学性能的影响[J]. 塑料, 2016, 45(3): 56-60.
- [16] 李文燕, 张双保, 任文涵, 等. 不同改性方法对竹塑复合材料拉伸性能的影响[J]. 南京林业大学学报(自然科学版), 2014, 38(3): 115-119.
- [17] 沈惠玲, 樊宸辰. HDPE/竹粉复合材料的制备及性能研究[J]. 塑料科技, 2014, 42(11): 43-48.

知网检索的两种方式：

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择：[ISSN]，输入期刊 ISSN：2160-7613，即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入，输入文章标题，即可查询

投稿请点击：<http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱：ms@hanspub.org