

马来酸酐接枝 ABS 对木粉/ABS 复合材料性能的影响

李虹昆,王翠娜,吴 琼,雷 文*

(南京林业大学 理学院,南京 210037)

摘要:采用压延-模压工艺制备木粉/丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)复合材料,考察了相容剂马来酸酐接枝 ABS(ABS-*g*-MAH)用量对木粉/ABS 复合材料性能的影响。结果表明,相容剂 ABS-*g*-MAH 可有效改善木粉/ABS 木塑复合材料的界面相容性,提高复合材料的力学性能、热分解温度和加工流动性,在 ABS-*g*-MAH 含量为 8%(wt)时,复合材料力学性能达到最佳、材料的界面粘附性最好,但相容剂 ABS-*g*-MAH 的加入对复合材料的抗蠕变性没有改善作用。

关键词:木粉; ABS; ABS-*g*-MAH; 复合材料

引言

由木粉、秸秆、剑麻、芦苇等天然植物纤维增强热塑性树脂,通过挤出、注塑、混炼模压等工艺制备的木塑复合材料(WPCs)具有耐腐蚀、可降解、力学性能优异、热学性能稳定、尺寸稳定性好等优点,因而得到广泛的应用^[1~5]。

木塑复合材料的性能受多种因素的影响,其中重要的因素之一是植物纤维和塑料基体之间的界面相容性^[6,7]。由于植物纤维中含有大量的极性基团(如羟基、酚羟基等),因而与塑料基体之间的界面相容性较差,为了改善木塑复合材料的性能,必须采取适当的措施改善两者之间的相容性。实验证明,添加界面相容剂能够有效改善界面粘接问题,从而提高复合材料的加工和使用性能^[8,9],马来酸酐接枝物就是一类使用广泛的相容剂。Idowu 等^[10]采用压延成型方式制备了剑麻纤维/回收聚丙烯/纳米黏土复合材料,发现加入相容剂马来酸酐接枝聚丙烯(MAPP)可以提高复合材料的拉伸强度、冲击强度和杨氏模量,同时可以降低吸水率。Mursit 等^[11]研究了相容剂马来酸酐接枝聚乙烯(MAPE)的加入对回收的高密度聚乙烯基复合材料性能的影响,发现添加 3%的 MAPE 对木塑复合材料的吸水性、结晶度和弯曲性能都有积极的作用。Yousefian 等^[12]利用双螺杆挤出机制备了木粉/聚丙烯复合材料,发现 MAPP 的加入可大幅度提高复合材料的力学性能。

本文采用压延-模压工艺,以目前研究较少的 ABS 树脂为基体,以木粉为填充材料,研究了相容剂 ABS-*g*-MAH 的加入对复合材料性能的影响。

1 实验部分

1.1 原料与试剂

ABS:750A(SQ),大庆石化;木粉:100 目,费县山林木制纤维材料厂;硬脂酸(SA):分析纯(AR),南京化学试剂有限公司;ABS-*g*-MAH:CMG7000,南通日之升高分子新材料科技有限公司。

1.2 样品制备

(1)将木纤维先用植物粉碎机粉碎,过筛得到 100 目的木粉。将筛好的木粉放入 100℃烘箱中干燥,直至木粉质量无变化;(2)按照表 1 所示的配方称取各组分并在高速搅拌机中混合均匀。将混合好的物

10.14028/j.cnki.1003-3726.2018.02.007

收稿:2017-06-26;修回:2017-10-30;

作者简介:李虹昆(1992—),男,硕士研究生在读,主要从事生物基材料,木塑复合材料的研究;

* 通讯联系人,E-mail:njfuleiwen@163.com.

料放入开放式炼胶机,在热双辊的加热和剪切作用下进一步塑化、混合,设定混炼参数为:辊间距 1mm~2mm,温度 190℃,混炼时间 10min。混炼完成后,将炼塑好的物料趁热放入标准模具中并移至平板硫化机进行模压,在 180℃热压温度下先预热 30min,再加压至 10MPa 热压 30min,完全冷却后取出。

表 1 木塑复合材料的配方
Table 1 The formula of the WPCs

样品编号	ABS(份)	木粉(份)	SA(份)	ABS-g-MAH(份)
1	70	30	3	0
2	70	30	3	2
3	70	30	3	4
4	70	30	3	6
5	70	30	3	8
6	70	30	3	10

1.3 测试与表征

1.3.1 力学性能 按 ASTM D 638-2010 测试木塑复合材料拉伸强度,拉伸速率为 50mm/min;按 ASTM D 790-2010 测试木塑复合材料弯曲强度,弯曲速率为 5mm/min;按 GB/T 1043.1-2008 测试木塑复合材料简支梁无缺口冲击强度,冲击能量为 7.5J,冲击速度为 3.8m/s。以上试验结果均为室温下 5 个样的平均值。

1.3.2 蠕变性能 本实验参考 ASTM D790,采用的是三点式的弯曲蠕变实验,对材料施以恒定的竖直方向的力,时间是 3600s,恒定压力为材料最大弯曲负荷的 60%左右,室温,湿度为 64%。

1.3.3 热失重分析(TG) 利用 TG209F1 型热失重分析仪(德国耐驰公司)测试复合材料热性能,设定升温速率为 20℃/min,温度为 25~610℃,氮气(20mL/min)保护。

1.3.4 流变性能 采用 RTOI-55/20 型转矩流变仪测定复合材料的流变性能,转子转速 20r/min,温度设定为 140℃。在测试过程中保持气源接通,扭矩趋于平衡后,停止测试。

1.3.5 扫描电镜(SEM)观察 取拉伸测试样条的断面,采用日本的 su-8010 电子扫描显微镜对其进行表面观察。

2 结果与讨论

2.1 ABS-g-MAH 含量对木塑复合材料力学性能的影响

由图 1 可知,相容剂 ABS-g-MAH 的加入可以明显提高木塑复合材料的力学性能,且随着 ABS-g-MAH 加入量的增加,复合材料的拉伸强度、弯曲强度和冲击强度均随之增加,在加入 8%(wt)时达到最佳,之后随着 ABS-g-MAH 的继续加入反而降低。这是因为 ABS-g-MAH 表面存在酸酐基团,在热剪切作用下能与木粉表面的羟基发生酯化反应,在 ABS 和木粉之间形成了一座“桥梁”,使木粉和 ABS 之间的界面粘附性得到增强,同时,相容剂的添加提高了木粉在基体树脂中的分散性,从而使复合材料的力学性能得到改善。但由于存在空间位阻效应,相容剂过多会产生界面隔层,木粉表面的羟基和相容剂表面基团不能一一对应进行反应,影响了复合材料的性能。因此相容剂的加入量存在临界值^[13,14]。

2.2 抗蠕变性

图 2 是不同 ABS-g-MAH 含量的复合材料抗蠕变性能图。由图 1 和 2 可知,当不添加 ABS-g-MAH 时,复合材料的蠕变为 1.103%,弯曲强度为 32.74MPa;经马来酸酐改性后的复合材料蠕变和弯曲强度均增大,当添加 8%(wt) ABS-g-MAH 时,复合材料的蠕变为 1.84%,弯曲强度为 46.62MPa,分别增大了 66.82%和 42.39%。可见,马来酸酐改性 ABS 并没有改善复合材料的抗蠕变性,但是可以增强复合

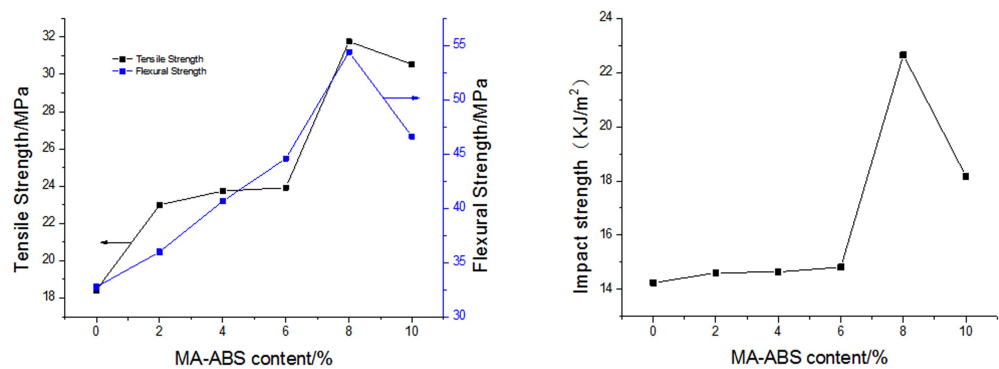


图 1 不同 ABS-*g*-MAH 含量的木塑复合材料力学性能
Figure 1 The mechanical properties of WPCs with different ABS-*g*-MAH contents

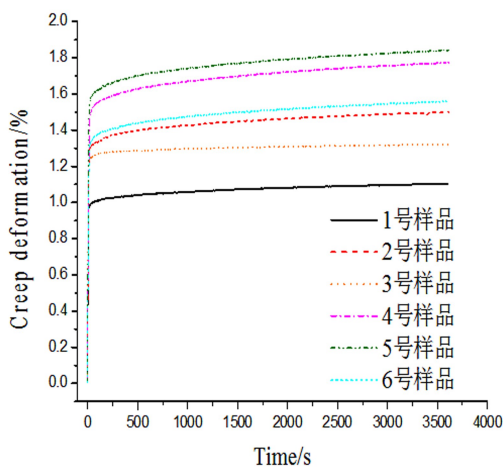


图 2 不同 ABS-*g*-MAH 含量的木塑复合材料的蠕变曲线
Figure 2 The creep curves of WPCs with different ABS-*g*-MAH contents

材料的弯曲性能。

2.3 热重分析

图 3 是木塑复合材料的 TG 和 DTG 图,从图中所得到的数据列在表 2 中。

表 2 木塑复合材料的热重分析数据
Table 2 The thermogravimetric analysis data of WPCs

样品编号	$T_i/^{\circ}\text{C}$	$T_{10}/^{\circ}\text{C}$	$T_{20}/^{\circ}\text{C}$	$T_{50}/^{\circ}\text{C}$	DTG	
					峰 1/ $^{\circ}\text{C}$	峰 2/ $^{\circ}\text{C}$
1	156.24	288.00	348.70	417.74	346.96	426.00
2	216.07	304.66	359.89	420.58	344.53	427.28
3	211.03	296.04	352.44	417.12	339.01	424.35
4	178.73	301.00	356.89	418.71	348.55	425.13
5	177.68	297.27	357.79	415.66		423.16

以材料损失 3% 质量对应温度作为起始分解温度 T_i , T_{10} 、 T_{20} 、 T_{50} 分别代表复合材料损失 10%、20%、50% 质量所对应的温度。从图 3 和表 2 可知,与未经 ABS-*g*-MAH 处理的木塑复合材料相比,经过

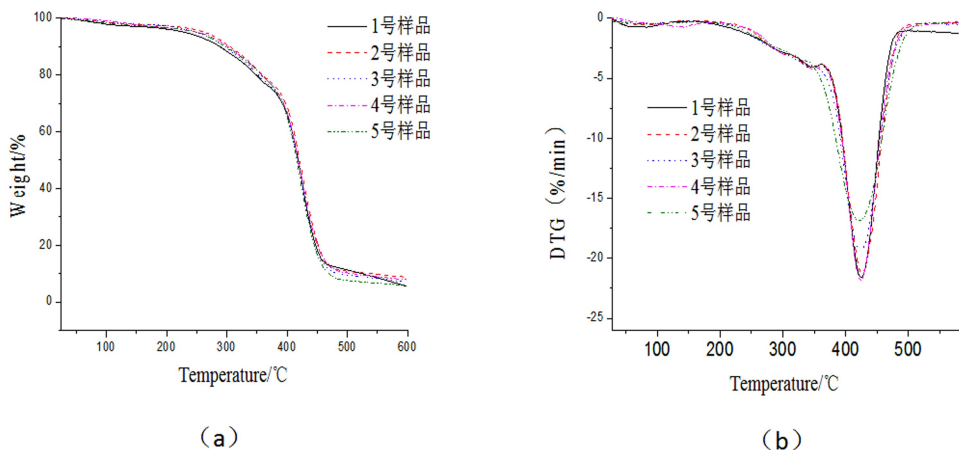


图 3 木塑复合材料的 TG 和 DTG 图

(a)不同 ABS-*g*-MAH 含量的复合材料 TG 曲线;(b)不同 ABS-*g*-MAH 含量的复合材料 DTG 曲线

Figure 3 The TG and DTG curves of wood plastic composites

(a)The TG curves of WPCs with different ABS-*g*-MAH contents; (b)The DTG curves of WPCs with different ABS-*g*-MAH contents

处理的复合材料的 T_i 、 T_{10} 、 T_{20} 、 T_{50} 都较高, T_i 分别高出 59.83℃、54.79℃、22.49℃、21.44℃。由此可见,相容剂 ABS-*g*-MAH 的加入使得其分解温度提高,这主要是因为相容剂增强了木粉和 ABS 之间的的界面相容性。当 ABS-*g*-MAH 添加 8%(wt)时复合材料的 DTG 只有一个峰,这是因为此时木粉、ABS、ABS-*g*-MAH 三者间的作用效果达到饱和,从而达到最佳的改性状态,使得复合材料界面相容性最好,木粉与 ABS 之间的粘结最为紧密。

2.4 流变性分析

不同 ABS-*g*-MAH 含量对木塑复合材料的流变性能影响如图 4 所示。从图中可看出,纯 ABS-*g*-MAH 的最大扭矩较大,但是平衡扭矩最小,这与其自身结构有关:ABS-*g*-MAH 是马来酸酐改性 ABS 所得,ABS 自身的最大扭矩较大,故 ABS-*g*-MAH 最大扭矩较大,且提高了整组复合材料的最大扭矩;但在高温及剪切力作用下,ABS-*g*-MAH 表面的酸酐基团能与木粉表面羟基发生酯交换反应,使木粉和 ABS 树脂之间的界面张力明显降低,明显细化了体系中分散相粒子,故其平衡扭矩较小。在一定范围内,随着 ABS-*g*-MAH 含量的增加,复合材料的平衡扭矩和最大扭矩减小,表明体系的流动性呈上升趋势。这是由于相容剂 ABS-*g*-MAH 含量的增加提高了木粉在基体树脂中的分散性,使其结构更加均匀,从而改善了木塑复合材料的加工流动性^[15]。

2.5 SEM 分析

图 5 是未处理和经 ABS-*g*-MAH 处理的木粉增强 ABS 基木塑复合材料的表面形貌。从图(a)中可以看出,未处理的复合材料断面处的纤维清晰可辨,基本上没有塑料基体附着在周围,这是由于 ABS 与木粉界面相容性较差;从图(b)中可以看出,断面处的大量纤维均有塑料基体覆盖,有很少纤维裸露在外,说明木粉和 ABS 之间结合较为紧密,界面相容性较好。这种现象也与前文所述的力学性能、热性能等测定结果相一致。

3 结论

相容剂 ABS-*g*-MAH 有效地提高了木粉/ABS 木塑复合材料的界面相容性以及木粉在基体树脂中的分散性,从而使复合材料的力学性能得到提高,在 ABS-*g*-MAH 含量为 8%(wt)时,复合材料力学性能

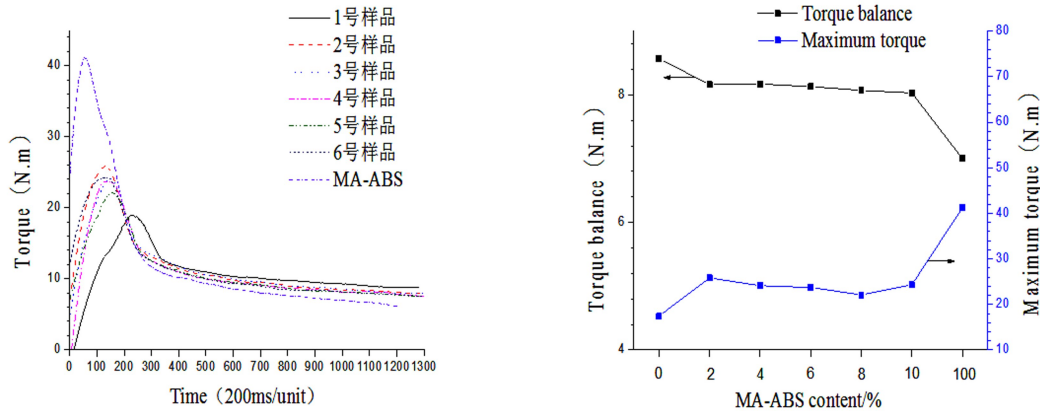


图 4 转矩流变曲线及最大扭矩/平衡扭矩图

Figure 4 The torque rheological curves and the maximum torque/balanceable torque of WPCs

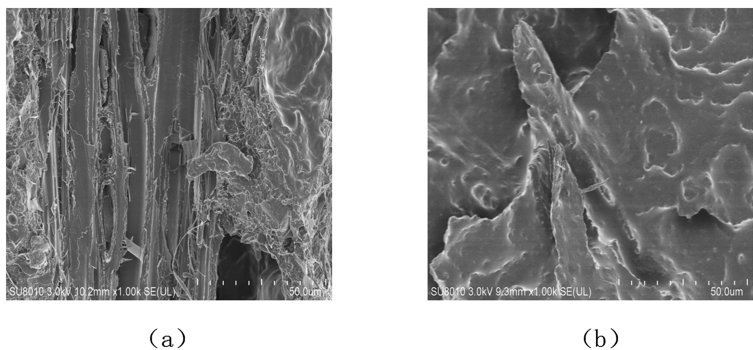


图 5 ABS 基木塑复合材料的表面形貌

(a)未处理的 ABS 基木塑复合材料;(b)ABS-g-MAH 处理的 ABS 基木塑复合材料

Figure 5 The SEM images of ABS-based WPCs

(a)ABS-based WPCs without treatment; (b)ABS-based WPCs with ABS-g-MAH treatment

达到最佳。

相容剂 ABS-g-MAH 的加入并没有改善复合材料的抗蠕变性。

相容剂 ABS-g-MAH 的加入可提高复合材料的热分解温度和加工流动性,在 ABS-g-MAH 含量为 8%(wt)时,复合材料的综合性能最好。

参考文献:

[1] 付文,王丽,刘安华. 高分子通报,2010,3:61~65.

[2] 朱娴,刘芹,包玉衡,雷文. 高分子通报,2016,1:68~73.

[3] Ashori A. Bioresour Technol, 2008, 99(11): 4661~4667.

[4] 姜海天,唐峰,范磊,郭斌,李本刚,张齐生,李盘欣. 高分子通报,2013,11:54~61.

[5] 徐开蒙,陈太安,吴章康,黄素涌,李凯夫. 西南林业大学学报,2015,35(05):88~91.

[6] Leu S Y, Yang T H, Lo S F, Yong T H. Constr Build Mater, 2012,29: 120~127.

[7] 黄丽婕,周雷,王晓彤,刘明,蔡园园,陈杰. 塑料工业,2016,44(02):8~12.

[8] 曹明浪,曹金星,张玲,张云灿. 现代塑料加工应用,2015,27(06):21~24.

[9] 康永,艾江. 橡塑技术与装备,2017,43(04):23~29.

[10] Idowu D I, Tamba J, Rotimi E S, Williams K K,Stephen C A. J Polym Environ, 2017, 25(2): 427~434.

[11] Mursit T, Selcuk A, Sema Y, Turker G,Hasan E. Iran Polym J, 2016, 25(7): 615~622.

- [12] Yousefian H, Ben Azouz K, Rodrigue D. J Polym Environ, 2016, 24(1): 48~55.
- [13] Chang W P, Kim K J, Gupta R K. Compos Interfaces, 2009, 16(7/9): 687~709.
- [14] 杨俊. 植物纤维填充的聚合物基木塑复合材料的研究. 上海:华东理工大学硕士学位论文,2011.
- [15] 朱兆奇,刘慧,周怡. 工程塑料应用,1996,24(01):4~7.

Effects of Maleic Anhydride Grafted ABS on the Properties of Wood Flour/ABS Composites

LI Hong-kun, WANG Cui-na, WU Qiong, LEI Wen*

(College of Science, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China)

Abstract: Preparing ABS-based Wood-Plastic Composites by calendaring-molding technology, the effects of the amount of compatibilizer ABS-*g*-MAH on the properties of wood flour/ABS composites were investigated. The results show that, using compatibilizer ABS-*g*-MAH can effectively improve the interface compatibility between the wood flour and ABS matrix, the mechanical properties, thermal decomposition temperature and processing flowability of composite materials can all be improved. The mechanical properties of composite materials can be reached the maximum values at 8%(wt) ABS-*g*-MAH, while the compatibilizer ABS-*g*-MAH can not improve the creep resistance of the composite materials.

Key words: Wood flour; ABS; ABS-*g*-MAH; Composite materials