

# 动态力学分析方法在塑木复合材料研究中的应用

薛 东,刘 芹,雷 文\*,司 鹏,陈宁宁

(南京林业大学 理学院,南京 210037)

**摘要:**阐述了动态力学分析(DMA)方法在塑木复合材料研究中的应用现状,重点介绍了国内外运用动态力学方法分析塑木复合材料界面相容性的问题。使用各类改性剂改善塑木复合材料的界面相容性后,塑木复合材料的刚性增加,其储能模量比相容性差的复合材料要高。当用 DMA 的损耗角正切( $\tan\delta$ )来分析塑木复合材料的界面相容性时,我们可以得出如下结论:对于填料纤维和塑料之间具有良好界面相容性的复合材料,由于强的界面粘结作用可以限制填料-基体界面链段的运动,往往使得  $\tan\delta$  的振幅值降低,而其对应的温度,即玻璃化转变温度( $T_g$ )将移动到更高的温度,并且复合材料界面增强指数和弛豫过程的活化能越大,界面粘结强度越大。

**关键词:**动态力学分析;塑木复合材料;界面相容性

## 引言

塑木复合材料(wood plastic composites,简称 WPC)是由天然植物纤维或粉末与高聚物塑料复合而成的一种极具发展潜力的新型绿色环保复合材料<sup>[1]</sup>。由于其低碳、环保、可重复加工使用,所以,近年来,塑木产业在国内外均发展迅速。许多研究人员通过深入研究发现,塑木复合材料界面相容性的好坏将严重影响其力学等性能<sup>[2~6]</sup>。表征塑木复合材料界面相容性方法有许多,包括静态力学性能测试、接触角测定、扫描电镜观察法、FTIR 光谱法、动态力学分析法等<sup>[7~10]</sup>。其中,动态力学分析(dynamic mechanical analysis,简称 DMA)是在研究材料黏弹性基础上研究材料力学性能的,它是一种非常有用的技术<sup>[11]</sup>。DMA 技术在分析塑木复合材料界面是否相容方面具有很大的优势,根据损耗因子( $\tan\delta$ )-温度图,可以从分子水平来研究基体和填料间的相互作用,这是静态力学性能测试、接触角测定、扫描电镜观察法、FTIR 光谱法、XPS 能谱法等不能相比的。国外运用这种方法来研究 WPC 界面相容性主要是来源于 Kubat 等<sup>[12]</sup>的研究,然后通过其它研究人员(如 Correa 等<sup>[13]</sup>)不断的完善使得这种方法趋于成熟,而国内运用 DMA 研究 WPC 界面相容性的比较少。本文主要对国内外运用 DMA 技术研究塑木复合材料界面相容性的现状进行综述。

## 1 DMA 的简介

根据国际热分析协会(International Confederation for Thermal Analysis,简称 ICTA)对 DMA 的定义:它是在程序控制温度下,测量样品的储能模量(弹性成分)、损耗模量(黏性成分)在振荡负荷下随时间、温度、振荡频率变化的热分析技术<sup>[14]</sup>。

通过动态性能的测试,可以得到三个重要的参数:(1)储能模量( $E'$ )它是在一个振荡周期中,储存在材料中测得的最大能量,同时也与材料的刚性和负荷承载能力有关;(2)损耗模量( $E''$ )它与样品随着温度变化耗散的能量成正比;(3)损耗角正切( $\tan\delta$ )它是损耗模量与储能模量的比值,并且在高聚物材料中与分子运动的程度有关。对于塑木复合材料而言,其界面相容性的改变会影响界面的粘结性,进而明显地影响其动态力学性能<sup>[15,16]</sup>。

收稿:2012-11-27;修回:2013-04-10;

作者简介:薛东(1988—),男,硕士研究生,主要从事木塑复合材料的研究,E-mail:798911865@qq.com;

\* 通讯联系人,E-mail:njfuliwen@163.com.

## 2 DMA 在 WPC 研究中的应用

### 2.1 利用储能模量分析 WPC 的界面相容性

Xie 等<sup>[17]</sup>通过 DMA 研究了戊二醛和 1,3-二羟甲基-4,5-二羟乙脲改性木粉对聚丙烯基塑木复合材料储能模量的影响,结果表明:用戊二醛改性木粉,将使复合材料界面粘接性得以提高,制得的复合材料储能模量在 $-50^{\circ}\text{C}\sim 75^{\circ}\text{C}$ 范围内将变大。然而,改变戊二醛的浓度对于复合材料储能模量值没有明显的影响。用 1,3-二羟甲基-4,5-二羟乙脲改性木粉制得的复合材料,其储能模量在 $-50^{\circ}\text{C}\sim 100^{\circ}\text{C}$ 范围内同样也会增加,但与戊二醛不同的是,1,3-二羟甲基-4,5-二羟乙脲浓度的改变将对复合材料的储能模量产生影响。

Kim 等<sup>[18]</sup>利用 DMA 研究了天然木粉/可生物降解聚合物复合材料的界面粘接性、力学性能和热性能。研究表明:用聚丁二酸丁二酯-马来酸酐和聚乳酸-马来酸酐处理的生物质复合材料,它们的储能模量和未处理的复合材料相比均有所提高,处理后天然纤维和高分子基体间的相容性和界面粘结性得到了改善。

Hosseinaei 等<sup>[19]</sup>利用抽提掉半纤维素的木粉制备塑木复合材料,通过 DMA 技术研究了 MAPP(马来酸酐接枝聚丙烯)对此类塑木复合材料性能的影响。结果表明:使用 MAPP 后,MAPP 在填料和基体之间产生了很强烈的作用,增强了木粉表面和高分子链间之间连接,使分子运动受到限制,从而增加了塑木复合材料的刚性,使得塑木复合材料的储能模量有所提高。

综上所述,界面相容性差的复合材料,其基体高分子链容易移动,其储能模量一般较低<sup>[20]</sup>。而使用各类改性剂改善塑木复合材料的界面相容性后,天然纤维填料和高分子链间将产生更加牢固的连接,限制了分子运动,从而增加了塑木复合材料的刚性,其储能模量比相容性差的复合材料要高。

### 2.2 从损耗角正切( $\tan\delta$ )来分析 WPC 的界面相容性

在塑木复合材料的  $\tan\delta$ -温度图中一般可以看到两个转变峰。一个转变峰的温度高,一个转变峰的温度低。转变峰温度高的叫做  $\alpha$ -转变,转变峰温度低的是  $\beta$ -转变。通常把转变峰温度低( $\beta$ -转变)的定义为其玻璃化转变温度( $T_g$ )<sup>[6,21,22]</sup>。当用 DMA 的损耗角正切( $\tan\delta$ )来分析塑木复合材料的界面相容性时,对于填料纤维和塑料之间具有良好界面相容性的复合材料,由于强的界面粘结作用可以限制填料-基体界面链段的运动,往往使得  $\tan\delta$  的振幅值降低,而其对应的温度,即玻璃化转变温度  $T_g$  将移动到更高的温度。

Hristov 等<sup>[23]</sup>利用 DMA 技术研究了改性聚丙烯基塑木复合材料的动态力学性能和热性能,发现马来酸酐接枝聚丙烯使得用聚(丁二烯-苯乙烯)改性的和没有经过聚(丁二烯-苯乙烯)改性的聚丙烯的玻璃化转变温度都变高;同时与没有加入马来酸酐接枝聚丙烯的复合材料相比,使用马来酸酐接枝聚丙烯的塑木复合材料的  $\tan\delta$  峰温度增加,表明偶联剂可使塑木复合材料的界面粘接性提高,并且在 PP(聚丙烯)基体和木纤维之间发生了反应; $\tan\delta$  峰振幅下降,表明相容的复合材料含有更多受限制的无定型链段,并且在较低的温度到转变温度的范围内,相容的复合材料储能模量的值比不相容的复合材料大。

许家友<sup>[24]</sup>通过用 DMA 研究异氰酸酯处理木粉对 PVC/木粉性能的影响,研究表明:异氰酸酯处理木粉将使得复合材料损耗模量( $E''$ )和损耗因子( $\tan\delta$ )提高。该结果较好地证明了异氰酸酯和木粉间发生了反应,处理过的木粉和 PVC 之间具有更好的粘接作用,而这种粘接作用限制了 PVC 链段的自由运动,导致  $E''$  和  $\tan\delta$  的峰值对应的温度增加。

Qiu 等<sup>[25]</sup>通过 DMA 研究了异氰酸酯作为偶联剂对高结晶度的纤维素/聚丙烯复合材料性能的影响。研究表明:1,6-二异氰酸酯对 PP 基和 MAPP 基复合材料在动态力学性能方面具有相似的作用效果。但 MAPP 基复合材料的  $\tan\delta$  的振幅比 PP 基的小,储能模量比 PP 基的大。

Ismail 等<sup>[26]</sup>通过对聚丙烯/木粉/洋麻纤维混杂复合材料的动态力学性能的研究得出:强的界面粘结作用可以限制填料-基体界面链段的运动,使得  $\tan\delta$  值降低,最大峰移动到更高的温度,并且  $\tan\delta$  值主要受填料的种类和偶联剂含量的影响。储能模量在高于玻璃化温度时受填料的形状和偶联剂含量的影响

比在低于玻璃化温度下大。

Ismail 等<sup>[27]</sup>利用 DMA 研究了碱、苯甲酰氯、丙烯酸和硅烷偶联剂处理木粉的聚丙烯基塑木复合材料。研究表明： $\tan\delta$  振幅的最大值出现在没有经过处理的木粉制得的塑木复合材料中，这是由于该复合材料包含了没有处理的木质纤维素形成的弱的界面。而含有硅烷偶联剂处理木粉的塑木复合材料的损耗因子峰的温度较未处理塑木复合材料变化最大，说明偶联剂与纤维和聚合物基体间的反应最好，使得纤维和基体间形成了强的界面粘接。

Nishino 等<sup>[28]</sup>用 DMA 研究了洋麻薄片、左旋聚乳酸 (PLLA) 薄膜和它们的复合材料，结果发现：洋麻/PLLA 复合材料的储能模量比洋麻薄片、左旋聚乳酸 (PLLA) 薄膜高。对于复合材料来说，主要的  $\tan\delta$  峰 (被认为是 PLLA 的玻璃化转变温度) 移向更高的温度这是由于在洋麻和 PLLA 树脂之间形成了很强的界面。

Li 等<sup>[22]</sup>用 DMA 研究了马来酸酐接枝聚丙烯 (MAPP) 对塑木复合材料性能的影响。当 MAPP 含量增加时，复合材料的储能模量也随着增加，但是增加的很小。而在加入 MAPP 后，复合材料的  $\tan\delta$  峰值比没有加入 MAPP 的值小。这同样是由于基体和填料纤维的界面粘结性增强，从而导致 PP 链段的运动受到限制的缘故。

### 2.3 从 DMA 获得的其它参数来研究 WPC 的界面相容性

从 DMA 中还可以得到其它的参数来表征纤维和基体的相互作用。例如：界面增强指数 ( $B$ ) 和弛豫过程的活化能 ( $E$ )。在天然纤维增强的复合材料中，形变能主要耗散在基体和界面中。如果基体、纤维的体积分数和取向是一样的，那么  $\tan\delta$  值就可以用来评价复合材料界面的性能<sup>[14]</sup>。在这样的知识背景下，界面增强指数 ( $B$ ) 就可以用来表征界面强度的性质。下面是界面增强指数 ( $B$ ) 的数学表达式<sup>[29]</sup>：

$$B = \frac{1 - \left(\frac{\tan\delta_c}{\tan\delta_m}\right)}{V_f}$$

$V_f$ -纤维的体积分数； $\tan\delta_c$ -复合材料的损耗角正切值； $\tan\delta_m$ -基体的损耗角正切值。界面增强指数 ( $B$ ) 越大，界面粘结强度越大<sup>[14,30]</sup>。

复合材料的活化能可以用 Arrhenius 方程来表示<sup>[14,31]</sup>：

$$f = f_0 e^{\left(\frac{E}{RT}\right)}$$

$f$ -测试样品所使用的频率； $T$ -通过  $\tan\delta$  峰求得的  $T_g$ ， $K$ ； $f_0$ - $T$  趋向于无穷时的频率； $R$ -气体常数，8.3J/K·mol。

复合材料的活化能越高，则表明在纤维和基体之间的分散性或者粘结性越好<sup>[32]</sup>。

## 3 结语

界面相容性差的塑木复合材料，其基体高分子链容易移动，其储能模量一般较低。而使用各类改性剂改善塑木复合材料的界面相容性后，天然纤维填料和高分子链间将产生更加牢固的连接，限制了分子运动，从而增加了塑木复合材料的刚性，其储能模量比相容性差的复合材料要高。当用 DMA 的损耗角正切 ( $\tan\delta$ ) 来分析塑木复合材料的界面相容性时，对于填料纤维和塑料之间具有良好界面相容性的复合材料，由于强的界面粘结作用可以限制填料-基体界面链段的运动，往往使得  $\tan\delta$  的振幅值降低，而其对应的温度，即玻璃化转变温度  $T_g$  将移动到更高的温度。复合材料界面增强指数和弛豫过程的活化能越大，界面粘结强度越大。在不久的将来，随着 DMA 等技术的广泛应用，塑木复合材料界面相容性研究将更加深入，塑木复合材料这种新型绿色复合材料将具有更加优良的性能。

## 参考文献：

- [1] 李守海, 庄晓伟, 王春鹏, 储富祥. 工程塑料应用, 2010, 38(11): 56~59.
- [2] 宋永明, 李春桃, 王伟宏, 王清文, 谢延军. 林业科学, 2011, 47(6): 122~127.
- [3] Kim J W, David P H, Adam M T. J Appl Polym Sci, 2009, 112(3): 1378~1285.
- [4] Islam M S, Hamdam S I, Jusoh, Rahaman M R, Ahmed A S. Mater Design, 2012, 33: 419~424.

- [5] 周箭, 张启龙, 杨辉, 张国永, 石涛. 材料科学与工程学报, 2009, 27(6): 845~849.
- [6] Bouza R, Lasagabaster A, Abad M J, Barral L. J Appl Polym Sci, 2008, 109(2): 1197~1204.
- [7] Azizi H, Ghasemi I. Polym Compos, 2009, 30(4): 429~435.
- [8] Thirmizir M Z A, Ishak Z AM, Taib R M, Rahim S, Jani M S. J Polym Environ, 2011, 19(1): 263~273.
- [9] Saddys R L, Alejandro Z, Johanna C, Ljubisa R R. J Appl Polym Sci, 2011, 122(3): 1731~1741.
- [10] Rahman M R, Hamdan S, Ahmed A S, Islam M S, Talib Z A, Abdullah W F W, Mat M S C. J Vinyl Addit Techn, 2011, 17(3): 177~183.
- [11] Jacob M, Francis B, Thomas S. Polym Compos, 2006, 27(6): 671~680.
- [12] Kubat J, Rigdahl M, Welander M. J Appl Polym Sci, 1990, 39(7): 1526~1539.
- [13] Correa C A, Razzino C A. J Thermoplast Compos, 2007, 20(3): 323~339.
- [14] Shinoj S, Visvanathan R, Panigrahi S, Varadharaju N. Biosyst Eng, 2011, 109(2): 99~107.
- [15] Dsas T, Banthia A K, Jeong H, Ha C S, Alam S. Macromol Res, 2006, 14(3): 261~266.
- [16] Pang YS, Cho D, Han S O, Park W H. Macromol Res, 2005, 13(5): 453~459.
- [17] Xie Y J, Xiao Z F, Gruneberg T, Militz H, Hill C A S, Steuernagel L, Mai C. Compos Sci Techn, 2010, 70(13): 2003~2011.
- [18] Kim H S, Lee B H, Lee S, Kim H J, Dorgan J R. J Therm Anal Calorim, 2011, 104(1): 331~338.
- [19] Hosseinaei O, Wang S Q, Enayati A A, Rials T G. Compos Part A-Appl S, 2012, 43(4): 686~694.
- [20] Akil H M, Omar M F, Mazuki A A M, Safiee S, Ishak Z A M, Barkar A A. Mater Design, 2011, 32(8-9): 4107~4121.
- [21] Qiu W L, Zhang F R, Endo T, Hirotsu T. Polym Compos, 2005, 26(4): 448~453.
- [22] Amir E L, M R N, Abdulrasoul O. J Appl Polym Sci, 2011, 120(3): 1642~1651.
- [23] Hristov V, Vasileva S. Macromol Mater Eng, 2003, 288(10): 798~806.
- [24] 许家友. 塑料, 2010, 39(2): 124~125.
- [25] Qiu W L, Zhang F R, Endo T, Hirotsu T. J Mater sci, 2005, 40(14): 3607~3614.
- [26] Ismail G, Azizi H, Naeimian N. J Vinyl Addit Techn, 2009, 15(2): 113~119.
- [27] Ismail G, Mohammad F. Iranian Polym J, 2010, 19(10): 811~818.
- [28] Nishino T, Hirao K, Kotera M, Nakamae K, Inagaki H. Compos Sci Techn, 2003, 63(9): 1281~1286.
- [29] Li Y, Mai Y W, Ye L. Compos Interface, 2005, 12(1-2): 141~163.
- [30] Jacob M, Jose S, Varughese K T. Polym Compos, 2006, 27(6): 671~680.
- [31] Son J, Gardner D J, O'Neill S, Metaxas C. J Appl Polym Sci, 2003, 89(6): 1683~1644.

## The Application of Dynamical Mechanical Analysis Technology in the Researches of Wood Plastic Composites

XUE Dong, LIU Qin, LEI Wen\*, SI Peng, CHEN Ning-ning  
(College of Science, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China)

**Abstract:** This paper reviewed the application situations of dynamic mechanical analysis (DMA) technology in the researches of wood plastic composites, and emphasis was put on the summarization of the interfacial compatibility issues of wood plastic composites using dynamic mechanical analysis. When different modifiers were used to improve the interfacial adhesion of wood plastic composites (WPC), the stiffness of WPC was improved. Compared with untreated composites, the storage modulus of modified composites was higher. It can be concluded that the  $\tan\delta$  of better interfacial compatibility on WPC was lower than bad one due to the strong interfacial adhesion can restrict the filler-matrix motion. Therefore, the glass transition temperature can be moved high temperature. At the same time, the higher interfacial strength indicator and the activation energy for the relaxation process, the higher interfacial adhesion of composites.

**Key words:** Dynamical mechanical analysis; Wood plastic composites; Interfacial compatibility