

木塑复合材料制备中的硅烷改性研究*

赵剑英^{1,2**}, 区颖刚¹, 申德超², 李竹青², 刘洪侠²

1. 华南农业大学工程学院, 广州 510642; 2. 山东理工大学化工学院, 淄博 255049

摘要:应用紫外光谱法研究了木塑复合材料制备过程中纤维素的硅烷偶联改性反应,采用对硝基苯甲醛作为紫外吸收检测剂对有机硅烷偶联反应中胺基密度进行定量表征,并探讨了有机硅烷偶联反应的影响因素。发现偶联反应 2 h 基本完全,提高偶联剂浓度和偶联反应真空度均可以促进偶联反应的进行,硅烷偶联改性可使蔗渣木塑材料抗冲击强度达到 19.8 kJ/m²、拉伸强度达到 22.0 MPa。

关键词:木塑; 偶联剂; 有机硅烷; 相容性

中图分类号: TQ314 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-5684(2010)05-0568-04

Research of Silane Modification Reaction in the Preparation of Wood and Plastic Composites

ZHAO Jian-ying^{1,2}, OU Ying-gang¹, SHEN De-chao², LI Zhu-qing², LIU Hong-xia²

1. College of Engineering, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China; 2. College of Chemical Engineering, Shandong University of Technology, Zibo 255049, China

Abstract: The silane coupling modification to the bagasse cellulose in the wood plastic composite (WPC) preparation process was studied through the ultraviolet spectrographic methods, the p-nitrobenzaldehyde was served as detection agent in the ultraviolet spectrum absorption to quantitate the amino density in the coupling reaction, and the influencing factor in the silane coupling reaction was also studied. The coupling reaction came to an end in about 2 hours, the coupling reaction vacuum degree was increased and the silane solution concentration may promote coupling reaction, the impact strength reached 19.8 kJ/m² and the tensile strength reached 22.0 MPa after the silane coupling modification to bagasse in WPC.

Key words: WPC; coupling reagent; organic silane; compatibility

木塑板材兼具木材与塑料的特性,产品主要用于家具家装、建筑装饰等领域中的装饰型材、模板、防腐装饰板,具有重要的研究及开发价值。在制备木塑复合材料过程中,通常是将木纤维进行预先烘干处理或采用偶联剂进行表面改性处理,然后将处理后的木纤维、增容剂和聚合物在挤出机中进行熔融共混。增容剂起偶联搭桥的作用,可增大木纤维与聚合物基体之间的相互作用力,从而提高复合材料的力学性能和尺寸稳定性。

植物纤维结构与其他无机纤维和有机纤维有很大的不同。天然纤维素是由许多 D-吡喃式葡萄糖相互以 -1,4 糖苷键连接而成的多糖。纤维素大分子的重复单元每一个基环内含有 3 个羟基,这些羟基形成分子内氢键,使纤维具有吸水性,吸湿率达 8%~12%。这些羟基官能团的存在使木塑复合材料具有极性和吸湿性,两者对木塑复合材料的力学性能、耐热性及吸湿性都有很大的影响^[1]。在潮湿的环境中,复合材料中的木

* 基金项目:中国博士后科学基金项目(20090450874),山东省高等学校科技计划项目(J09LB16)

作者简介:赵剑英,女,博士,副教授,主要从事有机合成、高分子材料研究。

收稿日期:2010-07-10 修回日期:2010-08-20

** 通讯作者

材表面的羟基基团将吸附水分,使材料的尺寸稳定性较差^[2]。因此,研制木塑复合材料的重点是提高基体与木粉的相容性^[3-4],解决好植物纤维与聚合物基体的界面粘合作用,这是提高木塑复合材料性能的关键技术问题,也是目前木塑复合材料研究的热点问题^[5]。界面粘结的性能决定着复合材料所产生的应变从聚合物基体传递到纤维的能力,进而决定了复合材料的强度。通常采用对木质纤维进行改性处理或使用添加剂等手段以增强界面粘接强度。木纤维表面改性的重要方法是用偶联剂^[6-8]来改善木塑两种材料界面的相容效果,提高复合材料的抗张强度、抗冲击强度和弹性模量等力学性质^[9-10]。硅烷偶联剂是通过化学键与纤维填料的纤维素分子相连使木粉表面的亲水性羟基数减少,其有机官能团与聚合物连接,提高木粉与塑料的相容性及分散性。本试验通过对硝基苯甲醛与硅烷氨基生成亚胺的反应,使硅烷胺基键合上紫外吸收基团,再进行紫外光谱检测,从而定量表征植物纤维表面胺基密度,进而研究木粉硅烷改性条件及影响因素。

1 材料与方 法

1.1 材料与仪器

20~80目甘蔗渣(广东省广前糖业发展有限公司),马来酸酐接枝聚乙烯(2909,深圳市华麟化工有限公司),KH-550硅烷偶联剂(山东省曲阜市华荣化工新材料有限公司),聚乙烯(HDPE-6098,齐鲁石化有限公司)。

DZF-6021型真空干燥箱(上海恒科学仪器有限公司),WQS振动筛(上海精密仪器有限公司),RM-200A转矩流变仪(哈普电器制造公司),XH-406电动加硫成型机(锡华检测仪器有限公司),180塑料粉碎机(深圳市博市泰机械有限公司),INSTRON-1121型万能力学试验机(美国),XJ-5型冲击试验机(河北承德试验机有限公司),CP-25型冲片机(上海化工机械四厂),SHIMADZU-UV2550(日本岛津公司),傅立叶变换红外光谱仪(Nicolet 5700,美国)。

1.2 甘蔗渣及试剂的预处理

将甘蔗渣粉碎,用振动筛筛取40~80目的组分,在真空干燥箱中110℃下真空干燥24h直至恒重,以除去水分和其他易挥发及易分解的组分,装袋备用。

乙醇常压蒸馏(加金属钠除水)。

KH-550硅烷偶联剂减压蒸馏,放入冰箱密封保存备用。

1.3 KH-550对甘蔗渣的偶联改性反应

将硅烷偶联剂KH-550与无水乙醇按1:5(体积比)配成稀释溶液。取20.0g甘蔗渣,加入24.0mL混合液,在高速混合搅拌机中搅拌混合均匀,使其偶联反应1h。置真空干燥箱中100℃真空干燥1h,使溶剂挥发,制备表面胺基化甘蔗渣。

1.4 对硝基苯甲醛2%乙酸水溶液中的测定

称量0.0250g对硝基苯甲醛,溶解在250mL乙酸水溶液(2%)中作为原液,测得其吸光度为2.813。取原液1.00,2.00,3.00,4.00,6.25mL定容至50mL,配制成浓度分别为 1.32×10^{-5} , 2.65×10^{-5} , 3.97×10^{-5} , 5.29×10^{-5} , 8.28×10^{-5} mol/L的5组溶液,测其吸光度分别为0.129,0.232,0.332,0.439,0.628,作出吸光度—浓度标准工作曲线,求出其摩尔消光系数。

1.5 对硝基苯甲醛法检测改性蔗渣表面胺基密度

将KH-550硅烷偶联剂改性的甘蔗粉用无水乙醇洗涤,抽干,在真空干燥箱中100℃干燥1h,取出保存。将0.6g对硝基苯甲醛溶解在60.0mL无水甲醇中,加入0.1mL冰乙酸和4.0g改性甘蔗粉,60℃下回流反应4h。抽滤,用无水甲醇洗涤3次,真空抽干。然后将甘蔗粉放入100mL乙酸(2%)水溶液中,30℃水解30min,真空抽滤,洗涤。用紫外光谱仪检测水解液的吸光度,根据朗伯比尔定律计算水解液中对硝基苯甲醛的含量,计算接枝偶联上的百分比:

$$A = \log(I_0/I) = \epsilon c L$$

其中 I 与 I_0 为入射光及通过样品后的透射光强度; A 为吸光度; c 为样品浓度, L 为光程; ϵ 为摩尔消光系数。

1.6 偶联剂浓度对偶联效果影响试验

称量4份1.0g的干燥甘蔗粉,分别加入0,0.3,0.6,1.2g的偶联剂稀释混合液,即分别加入了0%,5%,10%,20%的硅烷偶联剂,在混合搅拌机中混合搅拌1h,然后真空干燥1h。按本文“1.5”方法进行胺基定量检测。

1.7 真空干燥条件对偶联效果影响试验

称取2份1.0g的干燥甘蔗粉,分别加入

1.2 g的偶联剂稀释混合液,在混合搅拌机中混合搅拌1 h。将1份甘蔗渣置于干燥器中,在100℃下干燥1 h;另一份甘蔗粉置于真空干燥器中,在100℃、抽真空条件下干燥1 h。干燥后的甘蔗粉按本文“1.5”方法检测水解液的紫外吸收光谱。

1.8 偶联反应时间对偶联效果影响试验

称取4份1.0 g的干燥甘蔗粉,分别加入1.2 g偶联剂稀释混合液,在混合搅拌机中分别搅拌20,40,60,720 min。真空干燥1 h后按本文“1.5”方法检测水解液的紫外吸收光谱。

2 结果与分析

2.1 对硝基苯甲醛 2%乙酸水溶液中 ϵ 值

由图1可知,对硝基苯甲醛在2%乙酸水溶液中的 ϵ 值即为图中直线的斜率, $\epsilon = 7.95 \times 10^6 \text{ cm}^2/\text{mol}$ 。

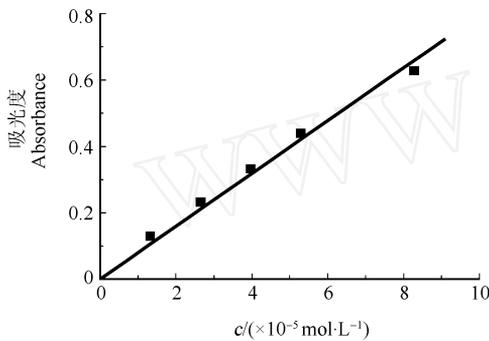


图1 对硝基苯甲醛 2%乙酸水溶液中 ϵ 测定

Fig. 1. The molar extinction coefficient determination of p-nitro benzaldehyde in 2% acetic acid solution

2.2 对硝基苯甲醛法甘蔗渣表面胺基化检测结果

按本文“1.5”方法检测改性甘蔗渣,所得水解液再稀释200倍后得到图2所示的对硝基苯甲醛的紫外吸收光谱。水解液在284 nm处有最大特征吸收峰,根据文献可知,此处为对硝基苯甲醛的吸收峰。吸光度为 $A = 0.456$ 。利用 ϵ 值,根据朗伯比尔定律计算得水解液中对硝基苯甲醛的物质的量为 $1.147 \times 10^{-3} \text{ mol}$,即为胺基的摩尔量,也就是偶联剂的量(0.254 g)。由于改性时放入 KH-550 的质量 $m_0 = 0.8 \text{ g}$,故代表着偶联剂中有 $(m_1/m_0) \times 100\% = 31.75\%$ 偶联到甘蔗渣上,即约占甘蔗渣质量的6.7%的偶联剂偶联到甘蔗渣纤维表面。

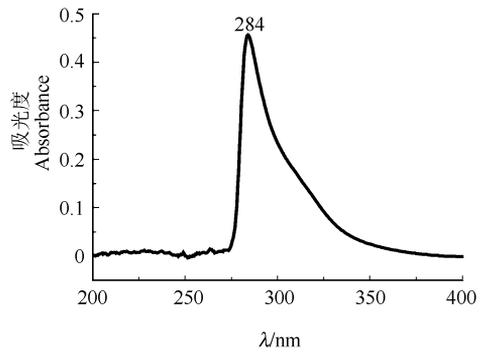


图2 对硝基苯甲醛的紫外光谱图

Fig. 2. The UV spectra of p-nitro benzaldehyde

2.3 偶联剂浓度对偶联反应的影响

由图3中可以看出,未用 KH-550 偶联剂改性过的空白甘蔗渣,其用对硝基苯甲醛法的紫外光谱图也有吸收峰,但很小,表明甘蔗渣中含有少量的胺基基团。在284.5 nm处的吸收峰值分别为0.023,0.237,0.429,0.729。所用甘蔗粉质量为1.0 g,水解液为100 mL 乙酸(2%)水溶液,母液稀释30倍。对硝基苯甲醛的 ϵ 值为 $7.95 \times 10^6 \text{ cm}^2/\text{mol}$,根据朗伯比尔定律计算得偶联效果分别为0.195% (相当)、1.980%、3.580%、6.090%。如图3中所示,在本试验条件下改性时添加的硅烷偶联剂越多,则偶联上甘蔗渣的偶联剂也越多。

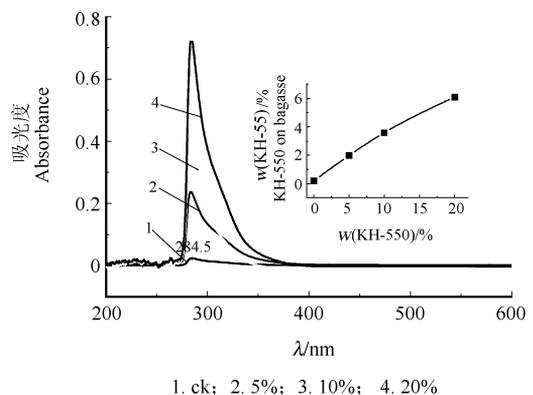


图3 偶联剂浓度对甘蔗渣改性影响

Fig. 3. Effect of coupling agent concentration on bagasse modification

2.4 真空干燥条件对偶联反应的影响

从图4中可以看出,真空干燥比常压干燥箱干燥处理紫外吸收光谱的吸光度值大,表明真空偶联条件下的偶联效果好。这是因为真空条件下溶剂挥发较快、样品含水量减少,导致偶联剂的偶

联活性增强。

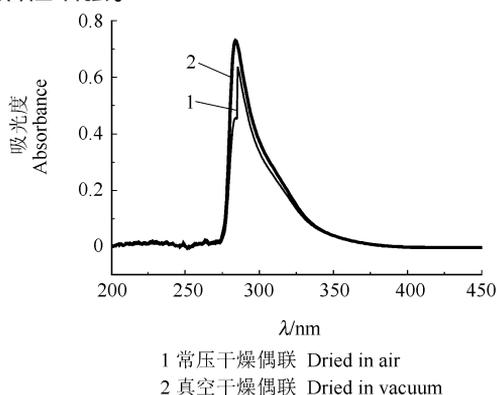


图4 真空条件下干燥对甘蔗渣改性的影响

Fig. 4. Effect of dryness under vacuum conditions on bagasse modification

2.5 偶联反应时间对偶联反应的影响

由图5中可以看出,随着偶联时间的延长,偶联 KH-550 的效率也越大,但偶联 12 h 与偶联 1 h 的紫外光谱吸光度相差不明显,表明偶联反应 1~2 h 时偶联剂改性已经大体完成,延长意义不大。

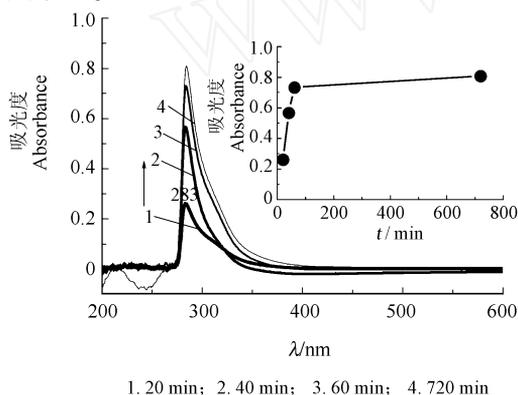


图5 偶联反应时间对甘蔗渣改性的影响

Fig. 5. Effect of coupling reaction time on bagasse modification

2.6 改性木塑复合材料力学性能测试结果

将 4.0 g 马来酸酐接枝聚乙烯增容剂、12.0 g 40 目硅烷改性甘蔗粉和 27.0 g 聚乙烯放入转矩流变仪中混炼(190)300 s,冷却,用粉碎机粉碎,然后用平板硫化机制样(16 cm × 16 cm),在 190 ,20 MPa 下预压 10 min,热压 5 min,然后 20 MPa 下冷却 3 min,取出,用万能制样机成型。将制作好的样片放置 24 h,测试其抗冲击强度为 19.8 kJ/m²,拉伸强度为 22.0 MPa,较好地提高了甘蔗渣木塑复合材料的力学性能。

3 结 论

在木塑复合材料制备过程中,采用有机硅烷对植物纤维进行偶联改性,可以提高植物纤维与塑料的相容性;利用对硝基苯甲醛作为紫外检测探针,可以定量表征硅烷改性纤维表面胺基密度,从而定量表征硅烷偶联改性效果。在偶联反应中随着偶联时间的延长,键合偶联剂的也越多,但反应 1 h 时偶联剂改性已经基本完成;在真空条件下进行硅烷偶联反应会取得较好的偶联效果,而且有助于胺基的稳定;硅烷改性时添加的硅烷偶联剂浓度越大,键合到甘蔗渣的偶联剂也越多;在木塑复合材料制备过程中,添加硅烷偶联剂可以显著提高木塑复合材料的力学性能。

参考文献:

- [1] 苑志伟,张国立,刘育春,等. 木粉填充改性 PE 和 PP 再生料的研究[J]. 北工新型材料,2000,28(9): 38-39.
- [2] 薛平,张明珠,何亚东,等. 木塑复合材料及挤出成型特性的研究[J]. 中国塑料,2001,15(8): 53-59.
- [3] Oksman K, Lindberg H. Interaction between wood and sythetic polymers[J]. Holzforschung, 1995, 49(3): 249-254.
- [4] Felix J M, Gatenholm P. The nature of adhesion in wood/ PVC composites of modified cellulose fibers and polypropylene [J]. J Appl Pply Sci, 1991, 42: 609-620.
- [5] Da nya di L, Janecska T, Szabo Z, et al. Wood flour filled PP composites: compatibilization and adhesion[J]. Composites Science and Technology, 2007, 67: 2838-2846.
- [6] Ichazo M N, Albano C, Gonzalez J, et al. Polypropylene/ wood flour composites: treatments and properties [J]. Compos Struct, 2001, 54(2-3): 207-214.
- [7] Kamrarkar A, Chauhan S S, Modak J M, et al. Mechanical properties of wood-fiber reinforced polypropylene composites: Effect of a novel compatibilizer with isocyanate functional group [J]. Composites: Part A, 2007, 38: 227-233.
- [8] Bengtsson M, Oksman K. The use of silane technology in crosslinking polyethylene/ wood flour composites [J]. Composites: Part A, 2006, 37: 752-765.
- [9] Liang B H, Mbrt L, Shaler S M, et al. Properties of transfer-molded wood-fiber/ polystyrene wood/ PVC composites [J]. Wood and Fiber Science, 1994, 26(3): 382-389.
- [10] Zhou X D, Dai G C, Guo W J, et al. Influence of functionalized polyolefin on interfacial adhesion of glass fiber reinforced polypropylene [J]. J Applied Pply Sci, 2000, 76(8): 1359-1365.