

蒙脱土/球磨木粉/苄基化木粉 复合材料的制备研究

叶菊娣, 李小保, 虞 霁, 洪建国*

(南京林业大学生物与环境学院, 江苏 南京 210037)

摘要:对球磨胡桑木粉进行苄基化改性,研究了增重率与材料的热塑性、拉伸强度以及力学性能的关系。以胡桑木粉苄基化产物为基体,蒙脱土和球磨木粉为增强材料进行共混制备复合材料,探讨球磨木粉与木粉苄基化产物基体的质量比对复合材料拉伸强度和弯曲强度的影响。实验结果表明,随着球磨木粉质量的增加,复合材料的拉伸强度和弯曲强度均先增加后降低,木粉质量分数为15%时达最高,拉伸强度和弯曲强度分别为37.09 MPa和49.24 MPa。

关键词:球磨木粉;苄基化;蒙脱土;复合材料;力学性能

中图分类号:TQ351.9

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2015)04-0092-04

Preparation of montmorillonite/ball-milled mulberry flour/benzylated mulberry flour composites

YE Ju-di, LI Xiao-bao, YU Ji, HONG Jian-guo*

(College of Biology and the Environment, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China)

Abstract: The ball-mill mulberry flour is benzylated under different reaction conditions. The relationships of the weight gain rate with the thermoplasticity, tensile strength and flexural strength are investigated. The composite is prepared by blending montmorillonite, ball-mill mulberry flour and benzylated mulberry flour. The influence of the mass ratio of ball-mill mulberry flour and benzylated mulberry flour on the mechanical property of composites is studied. The results show that increasing the content of ball-mill mulberry flour leads to the increase of both the tensile strength and flexural strength firstly and then the decrease. When the content of ball-mill mulberry flour is 15%, the highest tensile strength and flexural strength can be achieved, which are 37.09 MPa and 49.24 MPa, respectively.

Key words: ball-milled mulberry flour; benzylation; montmorillonite; composite; mechanical property

利用农林废弃物开发环境友好型生物质高分子材料,不仅有效利用了农林废弃物,解决因焚烧农林废弃物带来的环境污染问题,还能在一定程度上缓解热塑性材料对石油的依赖性。苄基化属于醚化改性,是苄基在碱性条件下取代游离羟基的过程。苄基化改性能够降低纤维原料表面极性,使其具备较好的热塑成型性能,改善了和其他高分子聚合物之间的界面相容性。国内外许多研究者^[1-6]将不同的木质纤维原料苄基化改性后作为增强材料与不同高分子原料复合制备出具有不同性能的高分子复合材料。笔者在具有自增强作用的苄基化木粉基体中添加蒙脱土和球磨木粉作为增强剂,制备出了力学性能明显优于苄基化木粉基体的复合材料。

1 实验

1.1 实验原料及试剂

扶桑枝条取自江苏农村,洗净晒干后剥皮粉碎,

过60目筛,烘干。扶桑枝条木粉的综纤维素质量分数为68.95%,木质素质量分数为21.25%,灰分质量分数为1.06%;氢氧化钠、十六烷基三甲基溴化铵、二甲苯、氯化苄、95%乙醇等均为分析纯。

1.2 实验方法

1.2.1 木粉球磨预处理

胡桑枝条木粉置于玛瑙球磨罐中(罐中大、中、小球个数比为30:50:80),在行星式球磨机中球磨4 h后取出烘干备用。

1.2.2 木粉苄基化改性

准确称取2 g球磨4 h的木粉,放入装有搅拌棒、冷凝管和温度计的100 mL三口烧瓶中,加入一定量的十六烷基三甲基溴化铵(PTC)和一定浓度的NaOH溶液10 g,润胀30 min后加入二甲苯和氯化苄,在油浴下反应一段时间,反应结束后冷却,抽滤,然后分别用乙醇和蒸馏水洗涤至中性,于70℃干燥箱中至恒重,计算木粉苄基化产物的

收稿日期:2014-10-24

基金项目:国家林业公益性行业科研专项(201204803);江苏高校优势学科建设工程资助项目

作者简介:叶菊娣(1975-),女,硕士,实验师,从事废弃物资源化利用方面研究,yjdlxb@163.com;洪建国(1956-),博士,教授,博士生导师,主要从事废弃物资源化利用方面研究,通讯联系人,jghongnj@163.com。

增重率(WPG):

$$WPG\% = [(m_2 - m_1)/m_1] \times 100\%$$

式中, m_2 为苜蓿基产物质量; m_1 为球磨木粉质量。

1.2.3 复合材料的制备方法

按不同质量比分别取蒙脱土与增重率为 84.57% 的苜蓿基木粉, 在 HAAKE Mini 双螺杆挤出机中于 150℃ 共混, 在 HAAK MiniJet II 注塑机中注塑成所需测试样条(注塑条件: 温度为 180℃, 压力为 50 MPa)。

1.3 测试与表征

1.3.1 红外分析

利用 KBr 压片法在 Nicolet 380 FTIR spectrometer 上测试。

1.3.2 电镜分析

样品表面喷金后在 JSM-7600F 上测试。

1.3.3 力学性能测试

利用 SANS CMT6000 型电子万能试验机, 参考标准为 GB/T 1040—1992(塑料拉伸性能试验方法); 参考标准为 GB/T 9341—2000(塑料弯曲性能试验方法)。

1.3.4 熔融指数测试

利用 XNR-400AM 型熔体流动速率测定仪, 温度为 180℃, 荷重为 3.80 kg。

2 结果与讨论

2.1 苜蓿基反应条件的影响

苜蓿基改性反应的影响因素主要有反应试剂的用量、分散介质的用量、催化剂用量、相转移催化剂用量、反应温度和反应时间等。采用二甲苯作分散剂, 二甲苯用量对反应产物增重率的影响较大, 但在反应过程中, 二甲苯是不参与反应的, 二甲苯用量越多, 反应结束分离时需要的水和乙醇越多, 后续溶剂回收提纯分离处理成本越高。综合考虑实验操作和后续处理的问题, 选择二甲苯用量为 4 mL/(g 木粉), 此时二甲苯能刚好浸没木粉, 易搅拌均匀。选择 NaOH 质量分数、氯化苜蓿用量和反应时间 3 个影响因素对增重率的影响进行单因素实验。

2.1.1 NaOH 质量分数的影响

由于苜蓿基试剂体积较大, 很难与木粉纤维素超分子结构内部的羟基接触并发生取代反应, 氢氧化钠通过润胀部分渗入木粉结构中, 破坏纤维素、木质素和半纤维素的结构, 使羟基裸露出来与苜蓿基试剂进行反应。2 g 木粉与 8 mL 氯化苜蓿在 8 mL 二甲苯作分散剂的条件下, 加入 0.02 g 相转移催化剂

十六烷基三甲基溴化铵, 在 10 g 不同质量分数的 NaOH 溶液润胀及催化作用下, 于 120℃ 反应 4 h, NaOH 质量分数对苜蓿基反应产物增重率的影响如图 1 所示。由图 1 可知, NaOH 质量分数为 40% 时增重率最高, NaOH 的质量分数过低或过高增重率均降低。这是因为 NaOH 用量不足时, 木粉润胀效果不好, 氯化苜蓿不易扩散渗入细胞壁与羟基发生反应, 且随着反应进行 NaOH 消耗到一定程度, 苜蓿基反应受阻, 产物的水解反应逐渐成为主反应, 因此, 初始 NaOH 质量分数过低导致增重率较低及苜蓿基试剂利用率低。由此可见, 适当增加 NaOH 用量有利于苜蓿基反应。但 NaOH 质量分数过高, 促进氯化苜蓿和苜蓿基醚键水解副反应, 同时加剧纤维素、半纤维素的降解, 增重率反而会下降。

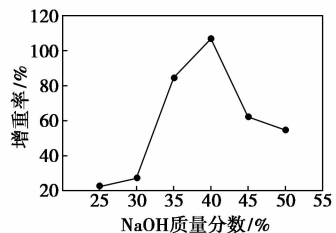
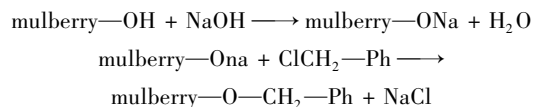


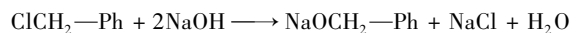
图 1 NaOH 质量分数对苜蓿基木粉增重率的影响

2.1.2 氯化苜蓿用量的影响

木粉苜蓿基反应过程中, 氯化苜蓿的用量是影响反应速度、增重率及成本的重要因素之一。木粉的苜蓿基反应如下^[7]:



副反应:



2 g 木粉与氯化苜蓿在 8 mL 二甲苯作分散剂条件下, 加入 0.02 g 相转移催化剂十六烷基三甲基溴化铵, 在 10 g 40% NaOH 溶液润胀及催化作用下, 于 120℃ 反应 4 h, 氯化苜蓿用量对苜蓿基反应产物增重率的影响如图 2 所示。由图 2 可以看出, 氯化苜蓿用量少, 反应不完全, 过量的氯化苜蓿会增加副反应的发

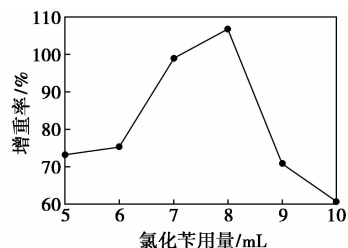


图 2 氯化苜蓿用量对苜蓿基木粉增重率的影响

生,而且提高反应成本,所以,当氯化苄用量为 8 mL 时,木粉苄基化产物的增重率最高,为 104.35%。

2.1.3 反应时间的影响

木粉细胞壁结构紧密,用 NaOH 溶液润胀后,结构受到一定程度的破坏,有利于苄基化反应的进行。此外,氯化苄只有扩散到木粉细胞壁中才能与羟基发生反应,因此反应过程中存在扩散因素的影响。从理论上说,在适当的碱质量分数和反应温度下,即副反应得到适当的控制的条件下,在一定范围内延长时间是有利于氯化苄分子通过扩散渗入木粉并与 3 个主要成分中的羟基接触,从而促使苄基化反应。2 g 木粉与 8 mL 氯化苄在 8 mL 二甲苯作分散剂条件下,加入 0.02 g 相转移催化剂十六烷基三甲基溴化铵,在 10 g 40% NaOH 溶液润胀及催化作用下,于 120℃ 反应不同时间得到的苄基化反应产物增重率的变化情况如图 3 所示。结果表明,过多延长反应时间不仅不能使增重率增加,还会因为反应时间过长而导致产物降解,增重率下降。

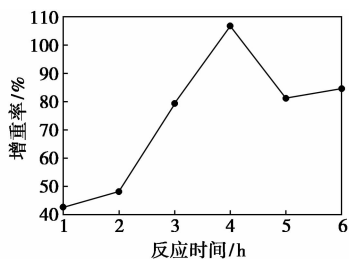


图 3 反应时间对苄基化木粉增重率的影响

NaOH 质量分数、氯化苄用量和反应时间 3 个单因素实验发现,通过在上面的试验范围内改变 3 个因素可以得到增重率在 20% ~ 107% 之间的苄基化产物。

2.2 增重率对木粉苄基化产物熔融指数的影响

木粉苄基化时,纤维素晶体被破坏,原纤维素晶体分子间的氢键被破坏,当温度升高时,改性木粉就会软化,从而具有了热塑性。熔融指数可表征热塑性塑料在熔融状态下的黏流特性,熔融指数越大,其热塑加工性越好。对木粉进行苄基化改性时,改性反应的条件对反应产物的增重率有较大的影响。选择不同增重率的木粉苄基化产物进行熔融指数的测定,来判定其热塑加工性。不同增重率的木粉苄基化产物的熔融指数如图 4 所示。从图 4 可以看出,随着增重率的增加,木粉苄基化产物的熔融指数也相应增加,这表示木粉苄基化产物的流动性能随着增重率的增加而变好。随着增重率增加,即木粉苄基化反应程度提高,产物的热塑性增强。增重率小,

改性反应程度较低,流动性差。

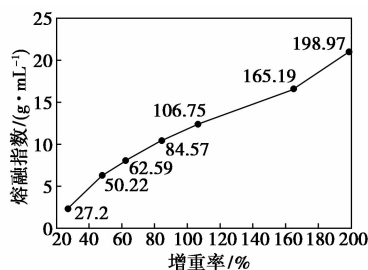


图 4 增重率对木粉苄基化产物熔融指数的影响

2.3 增重率对苄基化木粉力学性能的影响

经过苄基化改性后,木粉改性产物具有热塑性,可在 180℃、45 MPa 下注塑成型。不同增重率的木粉苄基化产物注塑样条的拉伸和弯曲强度如图 5 所示。

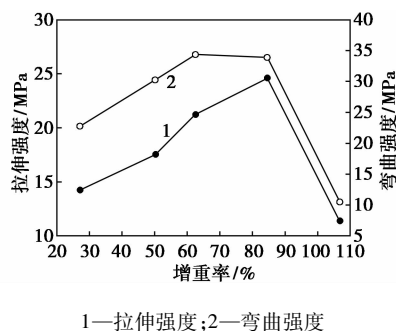
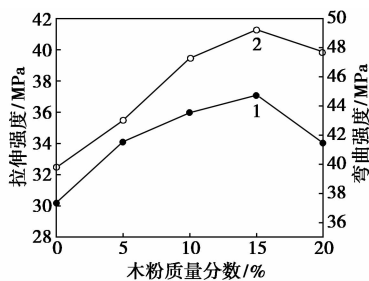


图 5 增重率对木粉苄基化产物力学性能的影响

由图 5 可以看出,随增重率的增加,拉伸强度和弯曲强度的变化趋势基本相同,都是先增加,后降低。增重率为 84.57% 的木粉苄基化产物样条具有最高拉伸强度 24.58 MPa,增重率为 62.59% 的木粉苄基化产物样条具有最高弯曲强度 34.35 MPa。当增重率大于 84.57% 时,产物的拉伸强度和弯曲强度均开始大幅下降。增重率低时,苄基化反应程度小,材料的热塑性较差,流动性不佳,作为基体的苄基化部分和作为自增强材料的未苄基化部分粘合不够,材料的拉伸强度和弯曲强度不高。随着增重率增加,苄基化程度增加,其反应程度越高,木粉纤维素上的羟基被取代的越多,原来被纤维素晶体分子内和分子间羟基禁锢的纤维素链段被解放出来,苄基化产物的热塑性提高^[8]。当苄基化部分和未苄基化部分达到某个平衡点时,其力学性能达最佳值^[9]。增重率过大,苄基化程度过高,木粉中纤维素和木质素被破坏过度,其纤维素和木质素原有性能不可避免地减弱,导致增重率超过 84.57% 后,其力学性能急剧下降。因此,选择增重率为 84.57% 的苄基化木粉作进一步研究。

2.4 木粉质量分数对蒙脱土/球磨木粉/苄基化木粉拉伸强度的影响

蒙脱土作为无机矿物填料具有独特的微观结构、尺寸稳定性和热稳定性,且价廉易得,是很好的增强材料。球磨木粉颗粒小,且与苄基化木粉的相容性好,因此选用蒙脱土和球磨木粉对苄基化木粉进行增强,并对制备的蒙脱土/球磨木粉/苄基化木粉复合材料的力学性能进行研究。复合材料力学性能随球磨木粉质量分数(蒙脱土质量分数为苄基化木粉质量的2%)的变化情况如图6所示。由图6可以看出,随着木粉质量分数的增加,复合材料的拉伸强度和弯曲强度都是先增加后降低,均在木粉质量分数为15%时达最高,分别为37.089 MPa和49.241 MPa。

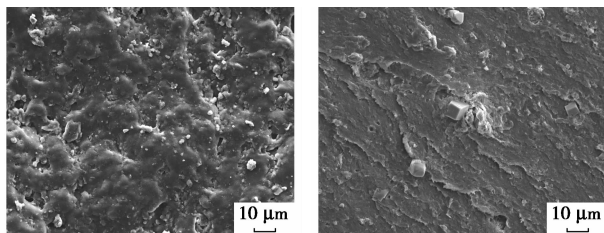


1—拉伸强度;2—弯曲强度

图6 球磨木粉质量分数对复合材料力学性能的影响

2.5 电镜分析

苄基化木粉注塑材料断面和蒙脱土/球磨木粉/苄基化木粉复合材料断面扫描电镜图(放大倍数为800倍)分别如图7所示。



(a) 苄基化木粉

(b) 蒙脱土/球磨木粉/苄基化木粉复合材料(木粉质量分数为15%)

图7 电镜扫描图

由图7发现,苄基化反应本身均一性不是太好,断面不是很平整,有的地方留有较明显的未反应完全的球磨木粉,这也是固液非均相反应的缺点。而蒙脱土/球磨木粉/苄基化木粉复合材料断面比较致密,球磨木粉基本被包裹在基体中,有少量絮状球磨

木粉分布在断面上,另外断面上有明显的坑洞和蒙脱土颗粒,说明蒙脱土不能被苄基化木粉基体很好地浸润。所用蒙脱土表面进行了硅烷化处理,颗粒较大,如果进行纳米改性,更好地分散在苄基化木粉中,其增强效果可能更好。

3 结论

(1)木粉球磨后进行改性苄基化,通过控制反应条件得到不同增重率的反应产物。

(2)木粉苄基化改性后具有较好的热塑性。随着增重率的增加,苄基化木粉的熔融指数升高,热塑性增强。但是增重率偏高,苄基化木粉的力学性能会降低。

(3)蒙脱土/球磨木粉/苄基化木粉复合材料中,蒙脱土质量为苄基化木粉基体质量的2%,球磨木粉质量为苄基化木粉基体质量的15%时,复合材料的拉伸强度和弯曲强度均达到最高,分别为37.09 MPa和49.24 MPa。

参考文献

- [1] Hon D N S, Chao W Y. Composites from benzylated wood and polystyrenes: Their processability and viscoelastic properties [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1993, 50: 7-11.
- [2] Dominkovics Z, Dányádi L, Pukánszky B. Surface modification of wood flour and its effect on the properties of PP/wood composites [J]. *Composites: Part A*, 2007, 38(8): 1893-1901.
- [3] Dányádi Livia, Móczó Janos, Pukánszky Bela. Effect of various surface modifications of wood flour on the properties of PP/wood composites [J]. *Composites: Part A Applied Science And Manufacturing*, 2010, 41(2): 199-206.
- [4] Zita Dominkovics, Livia Dányádi, Béla Pukánszky. Surface modification of wood flour and its effect on the properties of PP/wood composites [J]. *Composites: Part A*, 2007, 38: 1893-1901.
- [5] Luz S M, Goncalves A R, Del' Arco Jr A P. Mechanical behavior and microstructural analysis of sugarcane bagasse fibers reinforced polypropylene composites [J]. *Composites: Part A*, 2007, 38: 1455-1461.
- [6] 闫小宇, 史铁钧, 李忠, 等. 苄基化改性杉木粉的制备表征及对PP复合材料力学性能的影响 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2011, 27(5): 108-111.
- [7] 叶菊娣, 洪建国. 苄基化改性木质纤维材料研究进展 [J]. *化工时刊*, 2013, 27(12): 21-24.
- [8] Lu X, Zhang M Q, Rong M Z, et al. Self-reinforced melt processable composites of sisal [J]. *Composites Science and Technology*, 2003, 63: 177-186.
- [9] 叶菊娣, 虞霁, 李小保, 等. 球磨麦草苄基化改性自增强材料的研究 [J]. *现代化工*, 2014, 34(3): 93-96. ■