

木质纤维表面改性对木塑复合材料力学性能的影响

李雅丽, 付新, 高锦红, 刘娟

(渭南师范学院 化学与生命科学学院, 陕西 渭南 714000)

摘要:目的 改善木质纤维与热塑性塑料的界面相容性,提高木塑复合材料的力学性能。方法 采用毛细管上升法测定不同探测液在未改性玉米秸秆粉和硅烷偶联剂改性玉米秸秆粉表面的接触角,通过Owens法计算玉米秸秆粉改性前后的表面张力及其分量。结果 未改性玉米秸秆粉的表面张力为28.88 mN/m,极性分量为22.20 mN/m;而改性玉米秸秆粉的表面张力为35.69 mN/m,极性分量为3.51 mN/m。结论 在与热塑性塑料复合时,改性玉米秸秆粉有更好的界面相容性,其制备的木塑复合材料有更好的力学强度。

关键词: 玉米秸秆粉; 表面接触角; 表面张力; 复合材料

中图分类号: TQ351

文献标识码: A

文章编号: 1001-3660(2014)05-0033-04

Effect of Lignocellulose Surface Characteristics on the Mechanical Properties of Wood-plastic Composites

LI Ya-li, FU Xin, GAO Jin-hong, LIU Juan

(College of Chemistry and Life Sciences, Weinan Normal University, Weinan 714000, China)

ABSTRACT: **Objective** To improve the interfacial compatibility of lignocellulose with thermoplastic plastics, and increase the mechanical properties of wood-plastic composites. **Methods** The contact angles of three probe liquids against unmodified and modified corn stover fibers were tested by capillary rise method, and the surface tension and its components of unmodified and modified corn stover fibers were calculated based on the method of Owens-wendt-Kaelble. **Results** The results showed that the surface tension of the unmodified corn stover fibers was 28.88 mN/m and its polar component was 22.20 mN/m, while the surface tension of the modified corn stover fibers was 35.69 mN/m and its polar component was 3.51 mN/m. **Conclusion** Modified corn stover fibers had better interfacial compatibility with thermoplastics, which was also confirmed by the better mechanical properties of wood-plastic composites.

KEY WORDS: corn stover fibers; surface contact angles; surface tension; composite material

木塑复合材料(WPC)是一种外观似木质,性能又优于木质材料的环保材料,广泛应用在建筑、包装运输、家具等领域^[1-2]。木塑复合材料研究急需解决

的关键问题是界面相容性问题,研究的热点集中在木质纤维的改性和加工工艺方面^[3-6],而对木质纤维的表面特性研究较少。笔者通过毛细管上升法,测定未

收稿日期: 2014-04-16; 修订日期: 2014-06-19

Received: 2014-04-16; Revised: 2014-06-19

基金项目: 陕西省军民融合研究基金项目(13JMR22);渭南师范学院特色学科项目(14TSXK04)

Fund: Supported by the Military and Civilian Integration Research Fund of Shaanxi Province (13JMR22), Item of Weinan Normal University Specific Subjects(14TSXK04)

作者简介: 李雅丽(1965—),女,陕西渭南人,教授,主要从事高分子复合材料的研究。

Biography: LI Ya-li(1965—), Female, from Weinan, Shaanxi, Professor, Research focus: polymer composite materials and its application.

改性玉米秸秆粉和硅烷偶联剂改性玉米秸秆粉的接触角^[7],依据 Washburn 方程,结合 Owens 法计算玉米秸秆粉在改性前后的表面张力,进而研究玉米秸秆粉的表面特性对木塑复合材料力学性能的影响。

1 实验原理

1.1 接触角的测定

采用透过速度法测定接触角 θ 。由 Washburn 方程得^[8-9]:

$$h^2 = \frac{\gamma_L R t \cos \theta}{2\eta} \quad (1)$$

式中: h 为探测液渗入毛细管的高度 (mm); t 为渗入时间 (s); γ_L 为液体表面张力 (mN/m); R 为毛细管的平均有效半径 (μm); θ 为探测液在玉米秸秆粉表面的接触角 ($^\circ$); η 为探测液的黏度 ($\text{mN} \cdot \text{s}/\text{m}^2$)。

$$\text{令: } K = \frac{\gamma_L R \cos \theta}{2\eta} \quad (2)$$

$$\text{则: } h^2 = Kt \quad (3)$$

可见, h^2 对 t 作图所得直线的斜率为 K 。测定液体渗入玉米秸秆粉填充的毛细管高度 h 与所需时间 t ,作图并求得直线斜率 K ,代入(4)式即可确定不同探测液体在该玉米秸秆粉表面的接触角 θ 。

$$\cos \theta = \frac{2K\eta}{\gamma_L R} \quad (4)$$

1.2 毛细管平均有效半径 R 的测定

当粉末体系一定时,在装填质量、高度、速度等一定的条件下,毛细管的平均有效半径 R 为常数。选择接触角为 0° 的探测液(实验中选甲醇)进行实验,根据(4)式可求得 R 。

1.3 固体表面张力及其非极性分量和极性分量的测定

依据 Owens 观点,固体总表面张力为固体表面张力非极性分量和极性分量之和,即 $\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p$ 。根据 Young 方程,固体表面张力与液体接触角 θ 的关系为^[10-11]:

$$\gamma_L (1 + \cos \theta) = 2(\gamma_s^d \times \gamma_L^d)^{\frac{1}{2}} + 2(\gamma_s^p \times \gamma_L^p)^{\frac{1}{2}} \quad (5)$$

式中: γ_L 是液体的表面张力 (mN/m); γ_s^d , γ_s^p 分别是固体表面张力非极性分量和极性分量 (mN/m); γ_L^d , γ_L^p 分别是液体表面张力的非极性分量和极性分

量 (mN/m)。因此,测定两个已知 γ_L^d 和 γ_L^p 的探测液体在固体表面的接触角,代入(5)式中,联立方程求解可得固体的 γ_s^d 和 γ_s^p 以及固体的表面张力 γ_s 。

2 实验

2.1 玉米秸秆粉的表面改性

将 40 g 硅烷偶联剂 KH550(工业品)加入 2 kg 水中,高速搅拌均匀后,均匀喷洒在 1 kg 玉米秸秆粉(40~60 目过筛)上,再放入 105 $^\circ\text{C}$ 烘箱中烘烤 24 h,使其中水的质量分数低于 3%,密封,备用。

2.2 接触角的测定

向自制标尺玻璃管(截取 2 mL 玻璃移液管中间部分约 10 cm 长,玻璃管两端打磨光滑,并标明每一刻度线对应的长度)中加入准确称量的玉米秸秆粉,轻敲管壁使其装填紧密。固定已装填好玉米秸秆粉的玻璃管,将其下端在选定的探测液面上放置 2 h,达到吸附平衡。再调节玻璃管浸入探测液的高度为 3 mm。当探测液液面升至基础刻度线的位置时开始计时,记录液面在不同时间(t)上升的高度 h 。

2.3 木塑复合材料力学性能测试

按质量比 70:30 的比例,将未改性的玉米秸秆粉和改性玉米秸秆粉分别与高密度聚乙烯(HDPE,工业品)混合均匀,造粒,然后加入到 SHJ-72B 双螺杆挤出机中挤出成形。

按照国家标准 GB/T 1040—1992 测定木塑复合材料的抗张强度;按照国家标准 GB/T 9341—2000 测定木塑复合材料的弯曲强度。

3 结果与讨论

3.1 探测液的表面张力测定

实验中选择了三种探测液:蒸馏水、甲醇及甲酰胺(后两者为分析纯)。表 1 中列出了三种探测液在 20 $^\circ\text{C}$ 的 γ_L , γ_L^d 和 γ_L^p ^[12]。在实验温度下,采用乌贝路德黏度计测定液体的黏度,结果见表 1。

由表 1 可见,甲醇的表面张力相对很低,可在玉米秸秆粉的表面铺展。实验中选其作为标准液,计算填充玉米秸秆粉的毛细管平均有效半径 R 。

表 1 探测液的表面自由能及黏度

Tab. 1 The surface free energies and viscosities of probe liquids

探测液	$\gamma_{\text{L}} /$ ($\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$)	$\gamma_{\text{L}}^{\text{d}} /$ ($\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$)	$\gamma_{\text{L}}^{\text{p}} /$ ($\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$)	$\eta /$ ($\text{mN} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-2}$)
蒸馏水	72.80	21.80	51.00	1.175
甲醇	22.50	22.50	0	0.619
甲酰胺	57.90	34.40	23.50	4.641

3.2 不同探测液对玉米秸秆粉的表面接触角

测定不同探测液在毛细管中的上升高度 h 和上升

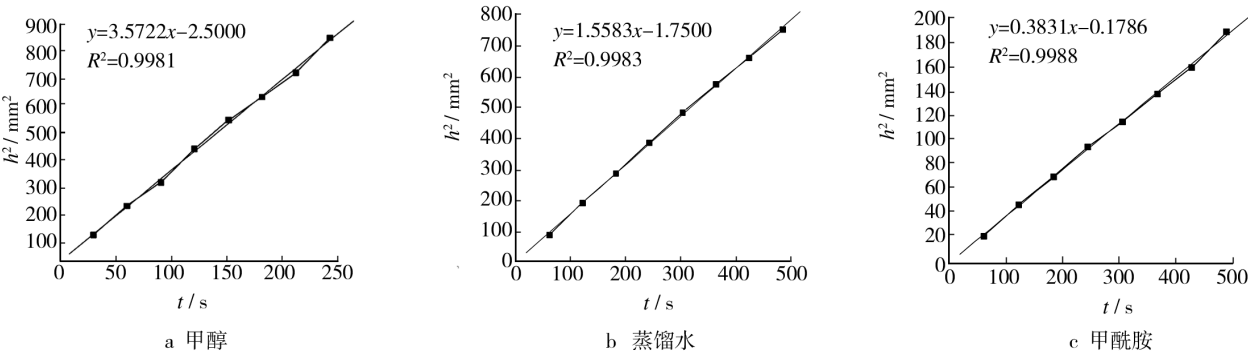


图 1 三种探测液对未改性玉米秸秆粉的 h^2-t 曲线

Fig. 1 The h^2-t curves of three probe liquids against unmodified corn stover fibers

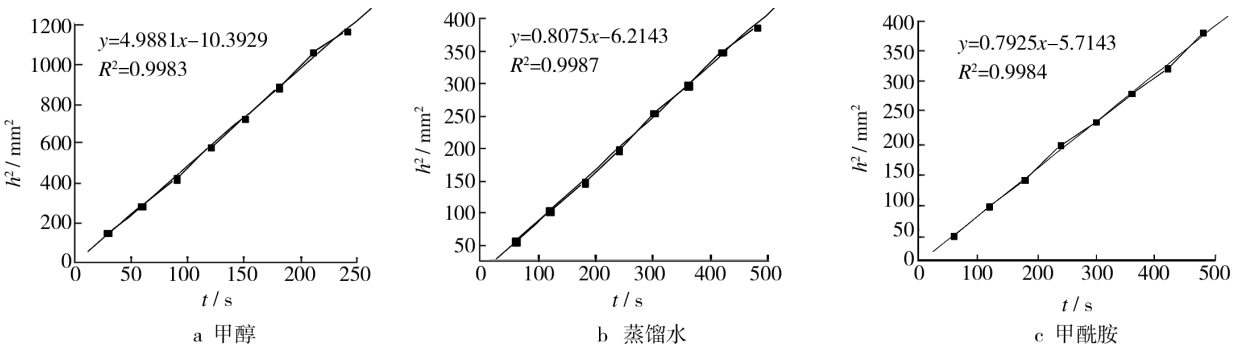


图 2 三种探测液对改性玉米秸秆粉的 h^2-t 曲线

Fig. 2 The h^2-t curves of three probe liquids against modified corn stover fibers

表 2 探测液对玉米秸秆粉的 K 值及 $\cos \theta$ 值

Tab. 2 The K values and cosine of contact angles of probe liquids against corn stover fibers

探测液	未改性玉米秸秆粉		改性玉米秸秆粉	
	K	$\cos \theta$	K	$\cos \theta$
甲醇	3.5722	1.0000	4.9881	1.0000
蒸馏水	1.5583	0.2559	0.8075	0.0950
甲酰胺	0.3831	0.3125	0.7925	0.4628

时间 t , 作 h^2-t 图, 其直线斜率即为探测液 K 值。甲醇、蒸馏水、甲酰胺对未改性玉米秸秆粉和改性玉米秸秆粉的 h^2-t 曲线见图 1 和图 2。

由甲醇对玉米秸秆粉的 h^2-t 曲线可得其 K 值, 将此 K 值代入(4)式, 即可求出毛细管的有效半径 R 。由水及甲酰胺对玉米秸秆粉的 h^2-t 曲线可得到 K' 值, 将 K' 值和有效半径 R 代入(4)式, 即可求得不同探测液在玉米秸秆粉表面的接触角 θ 及 $\cos \theta$ 值。以甲醇为标准液, 分别以蒸馏水和甲酰胺为探测液, 获得未改性玉米秸秆粉和改性玉米秸秆粉的 K 值及 $\cos \theta$ 值, 列于表 2。

3.3 玉米秸秆粉表面张力及其分量的求取

将蒸馏水及甲酰胺的 $\cos \theta$, $\gamma_{\text{L}}^{\text{d}}$ 和 $\gamma_{\text{L}}^{\text{p}}$ 值分别代入(5)式, 解方程组可求出未改性和改性玉米秸秆粉的表面张力及其分量, 结果列于表 3。根据临界表面自由能理论的观点, 固体表面与一种流体表面接触形成新界面时, 相融的条件是流体的表面张力等于或低于固体的表面张力, 而且差值越大, 流体越容易对固体的表面润湿, 并形成良好的界面融合。HDPE 在复合

材料加工温度下呈液态,其表面张力为 31.2 mN/m,低于改性后的玉米秸秆粉,因此液态 HDPE 能铺展在改性玉米秸秆粉的表面并稳定融合。

表 3 玉米秸秆粉改性前后的表面张力

Tab.3 The surface tension and its components of un-modified and modified corn stover fibers

单位:mN/m

玉米秸秆粉	γ_s	γ_s^d	γ_s^p
未改性	28.88	6.68	22.20
改性	35.69	32.18	3.51

3.4 木塑复合材料的力学强度

图 3 是未改性和改性的玉米秸秆粉制备的木塑复合材料的力学强度对比。从图 3 可以看出,采用改性玉米秸秆粉制备的木塑复合材料的抗张强度和弯曲强度均大幅增加。这是因为 HDPE 与改性玉米秸秆粉具有良好的界面相容性,增加了木塑复合材料的界面结合强度,从而相应地增加了复合材料的力学强度^[13]。

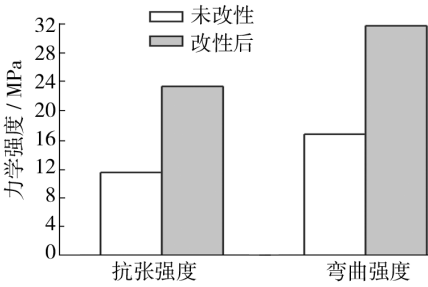


图 3 木塑复合材料的抗张强度和弯曲强度

Fig.3 The tensile strength and flexural strength of wood-plastic composites

4 结论

- 1) 采用毛细管上升法,结合 Washburn 方程和 Owens-wendt-Kaelble 法,测得硅烷偶联剂 KH550 改性的玉米秸秆粉表面张力为 35.69 mN/m,高于未改性玉米秸秆粉的值(28.88 mN/m),其极性分量从改性前的 22.20 mN/m 降低到 3.51 mN/m。
- 2) 处于加工温度下的液态高密度聚乙烯表面张力为 31.2 mN/m,低于改性玉米秸秆粉的值(35.69 mN/m),表明其易在改性玉米秸秆粉表面铺展。在与热塑性塑料复合时,改性玉米秸秆粉有更好的界面相容性。
- 3) 用硅烷偶联剂改性后,改性玉米秸秆粉木塑复合材料有更好的力学强度。

参考文献

[1] HFIATOV V N, VASILEVA S T, LACH M, et al. Deformation Mechanisms and Mechanical Properties of Modified Polypropylene/Wood Fiber Composites [J]. Polymer Composite, 2004, 25 (5) : 521—526.

[2] ZLMNG C, IA K, SIMONSEN J. A Novel Wood-binding Domain of a Wood-plastic Coupling Agent: Development and Characterization [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2003, 89: 1078—1084.

[3] WASHBURN E W. Dynamics of Capillary Flow [J]. Phys Rev, 1921, 17: 273—283.

[4] ERBIL H Y, MERIC R A. Determination of Surface Free-energy Components of Polymers from Contact-angle Data Using Nonlinear-programming Methods [J]. Colloids Surf, 1988, 33: 85—97.

[5] 周小芳. 塑性变形引起自由表面粗化的研究现状 [J]. 表面技术, 2012, 41 (1) : 99—101.

ZHOU Xiao-fang. Research Status of Surface Roughening During Plastic Deformation [J]. Surface Technology, 2012, 41 (1) : 99—101.

[6] 魏婷, 易红玲, 林珩, 等. 酶法脱墨作用下纤维的物理化学特性研究 [J]. 表面技术, 2012, 41 (2) : 64—66, 73.

WEI Ting, YI Hong-ling, LIN Heng, et al. The Study on Physical and Chemical Properties of Fiber Treated by Enzyme [J]. Surface Technology, 2012, 41 (2) : 64—66, 73.

[7] 崔盼, 陶加法, 刘秀生, 等. 新型低表面能涂层制备及紫外光照射研究 [J]. 装备环境工程, 2011, 8 (1) : 94—96.

CUI Pan, TAO Jia-fa, LIU Xiu-sheng, et al. Preparation and UV-irradiation Study of New Type Low Surface Energy Coating [J]. Equipment Environmental Engineering, 2011, 8 (1) : 94—96.

[8] JANCZUK B, BIALOPIOTROWICZ T. Surface Free-energy Components of Liquids and Low-energy Solids and Contact Angles [J]. J Colloid Interface Sci, 1989, 127: 189—204.

[9] JANCZUK B, BIALOPIOTROWICZ T. The Total Surface Free-energy and the Contact-angle in the Case of Low Energetic Solids [J]. J Colloid Interface Sci, 1990, 140: 362—372.

[10] OWENS D K, WENDT R C. Estimation of Surface Free-energy of Polymers [J]. J Appl Polym Sci, 1969, 13: 1741—1747.

[11] KAELEBLE D H. Dispersion-polar Surface Tension Properties of Organic Solids [J]. J Adhes, 1970, 2: 66—70.

[12] HAYNES W M. CRC Handbook of Chemistry and Physics [M]. USA: CRC Press, 2012.

[13] 王琦, 檀琳琳, 王洁. 碳纤维环氧复合材料盐雾老化试验研究 [J]. 装备环境工程, 2010, 8 (5) : 123—127.

WANG Qi, TAN Lin-lin, WANG Jie. Study of Accelerated Corrosion Methods of Graphite Epoxy Composite Materials [J]. Equipment Environmental Engineering, 2010, 8 (5) : 123—127.