

新材料技术

硅烷偶联剂改性的木粉/P34HB 复合包装材料的制备

朱李子, 马晓军

(天津科技大学, 天津 300222)

摘要: **目的** 研究硅烷偶联剂 KH550 含量对木粉/P34HB 复合包装材料性能的影响。采用 KH550 改性木粉, 提高与聚(3-羟基丁酸酯-4-羟基丁酸酯)(P34HB)的结合强度, 改善复合材料的力学性能和界面相容性。**方法** 以 KH550 为改性剂, 木粉和 P34HB 为原料, 利用共混热压工艺制备改性木粉/P34HB 复合材料; 通过对复合材料的形貌进行观察, 以及傅里叶变换红外光谱 (FTIR)、热重分析 (TGA) 和力学性能分析, 研究 KH550 质量分数不同时对复合材料界面相容性、力学性能和热性能的影响。**结果** 添加 KH550 后, 复合材料的界面相容性得到改善; FTIR 分析表明, KH550 已经成功接枝到木粉中; 适量的 KH550 提高了复合材料的热稳定性; 复合材料的储能模量增加; 复合材料的力学性能也有所提高。此外还得到了最佳的 KH550 添加量, 即质量分数为 0.5%。**结论** KH550 不仅使得木粉与 P34HB 的相容性得到改善, 同时也增强了复合包装材料的力学性能和热性能。

关键词: KH550; 复合包装材料; 力学性能; 相容性

中图分类号: TB484.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2019)21-0061-07

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2019.21.009

Preparation of Silane Coupling Agent Modified Wood Flour/P34HB Composite Packaging Material

ZHU Li-zi, MA Xiao-jun

(Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300222, China)

ABSTRACT: The work aims to study the effect of silane coupling agent KH550 content on the properties of wood flour/P34HB composite packaging materials, increase the bonding strength of wood flour modified by KH550 with poly(3-hydroxybutyrate-4-hydroxybutyrate) (P34HB), and improve the mechanical properties and interfacial compatibility of the composites. Modified wood flour/P34HB composites were prepared with KH550 as modifier and wood flour and P34HB as raw materials by blending hot pressing process. The effects of different mass fractions of KH550 on interfacial compatibility, mechanical properties and thermal properties of composites were studied by morphology observation, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), thermal analysis (TGA) and mechanical properties analysis. After the addition of KH550, the interfacial compatibility of the composites was improved. FTIR showed that, KH550 had been grafted into wood flour; the proper amount of KH550 improved the thermal stability of the composite; the storage modulus of the composite increased; and the mechanical properties of the composite were also improved. In addition, the best addition amount of KH550 was obtained, and the mass fraction was 0.5%. KH550 not only improves the compatibility of wood flour with P34HB, but also enhances the mechanical and thermal properties of composite packaging materials.

收稿日期: 2019-05-19

基金项目: 天津市自然科学基金 (18JCYBJC90100)

作者简介: 朱李子 (1994—), 女, 天津科技大学硕士生, 主攻可降解包装材料。

通信作者: 马晓军 (1975—), 男, 天津科技大学教授, 主要研究方向为功能性包装材料。

KEY WORDS: KH550; composite packaging materials; mechanical properties; compatibility

由于石化类商品的负面影响,导致迫切需要开发基于可生物降解和自然材料的环境友好且具有成本竞争力的系统^[1]。可生物降解聚合物因其生物相容性和可持续性受到了极大关注,这些聚合物与聚乙烯(PE)和聚丙烯(PP)等热塑性塑料具有相似的力学性能和热性能^[2],其中聚(3-羟基丁酸酯-4-羟基丁酸酯)(P34HB)被认为是最具有前景的环保聚合物的代表。然而,与传统的油基聚合物相比,生物聚合物市场仍然相对较小,因为价格昂贵,热处理窗口窄,脆性高。

与合成纤维相比,天然木质纤维是一种可再生、可生物降解、热填充、成本低和具有良好物理力学性能的原料来源。在聚合物中添加木质纤维来生产复合材料,既可提高力学性能,也降低了复合材料的生产成本^[3-4]。由于木质纤维是亲水性材料,与疏水性塑料P34HB本身不相容。多项研究表明,改善界面相容性最有效的手段是添加偶联剂对原材料进行改性。偶联剂具有的两相结构可以将性质差异很大的材料紧密结合起来,从而提高复合材料的综合性能^[5],常见的偶联剂包括硅烷偶联剂、钛酸酯偶联剂、铝酸酯偶联剂、异氰酸酯等。在这些偶联剂中,最成功和最经济的方法是用有机硅烷进行填料处理^[6]。硅烷具有化学结构R-Si-X₃,其中R代表有机官能团,X代表烷氧基。烷氧基能够稳定化合物以防止缩合反应形成硅氧烷键。这些烷氧基可在与表面反应之前或期间水解形成反应性硅烷醇基团。有机官能团R决定了改性木材颗粒表面的最终性能^[7-10]。

文中利用由硅烷偶联剂KH550改性的杨木粉与生物聚合物聚(3-羟基丁酸酯-4-羟基丁酸酯)(P34HB)生产复合包装材料,改善木粉与P34HB的界面相容性。通过扫描电子显微镜(SEM)、傅里叶变换红外光谱(FTIR)、热重分析(TGA)、动态热机械分析(DMA)和力学性能对复合材料的性能和结构进行表征,从而提高木粉与P34HB的相容性,改进复合材料的综合性能。

1 实验

1.1 材料

主要实验材料:80目杨木粉,临颖县立昌木业有限公司;P34HB,天津国韵生物材料有限公司;硅烷偶联剂KH550(AR),南京创世化工助剂有限公司;无水乙醇(AR),天津市大茂试剂厂;冰醋酸(AR),天津化学试剂三厂;四氟乙烯膜片,天津天塑滨海氟塑料制品有限公司。

1.2 仪器

主要仪器有风冷式粉碎机(FL-30,江阴市满达机械设备有限公司);电热恒温鼓风干燥箱(DHG-9240A,天津科诺仪器设备有限公司);真空干燥箱(DZF-6050,上海一恒科学仪器有限公司);电动搅拌器(JJ-1,金坛市中大仪器厂);高速混合机(BF-D10KG,东莞市奔凡通用机械有限公司);自动热压机(CARVER3895,美国迈可诺技术有限公司);平板硫化机(XLB,青岛亚东机械集团有限公司);扫描电子显微镜(JSM-IT300LV,日本电子公司);傅里叶变换红外光谱分析仪(ThermoFisher Scientific iS5,美国赛默飞世尔科技公司);热重分析(SDT650,美国TA仪器);动态热机械分析仪(DMA+450,德国耐驰仪器制造有限公司);万能试验机(Instron 3369,美国英斯特朗公司)。

1.3 方法

1.3.1 原材料的预处理

将80目木粉在103℃条件下的鼓风干燥箱中干燥12h,P34HB在80℃真空干燥箱中干燥6h。

1.3.2 木粉的改性

配置蒸馏水和无水乙醇体积比为1:9的乙醇水溶液于1000mL的烧杯中,按照总质量为150g,分别称取质量分数为0.5%、1%、2%、4%、8%的KH550;将不同量的KH550分别加入到配置好的乙醇水溶液中,用冰醋酸调pH至4~5,搅拌均匀;将烧杯口用保鲜膜密封,常温条件下水解1.5h。将木粉加入KH550/乙醇水溶液中,电动搅拌2h,随后在通风橱自然风干12h,待乙醇和冰醋酸挥发后,将改性木粉在103℃条件下烘干6h,冷却至室温后密封备用。

1.3.3 样品制备

将总质量为150g的改性木粉与P34HB按照质量比1:1称取,放入高速混合机以1420r/min的转速共混4min,然后将混合物均匀铺平在250mm×250mm×2mm的厚度规模具中,在温度为170℃,压力为170kN的条件下热压10min。完成热压后将模具放入1MPa条件下的平板硫化机中冷压3min,取下厚度规获得KH550改性木粉/P34HB复合材料。

1.3.4 性能检测

1)扫描电子显微镜(SEM)。将样品断面粘在载物台上进行喷金,通过扫描电子显微镜观察样品的断面结构。

2)傅里叶变换红外光谱(FTIR)。裁取适量

KH550 改性木粉/P34HB 复合材料于测试样品台，研磨压片，将其放在傅里叶变换红外光谱分析仪进行检测，分辨率为 4 cm^{-1} ，扫描 32 次。

3) 热重分析 (TGA)。将样品制成粉末状，取 5~10 mg 于坩埚中，放入热重分析仪中在氮气流氛围下进行测试，在常温下以 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

4) 动态热机械分析 (DMA)。通过动态热机械分析仪对试样进行测试。采用三点弯曲模式，将试样裁成 $50\text{ mm}\times 10\text{ mm}\times 2\text{ mm}$ 的样条，DMA 图在频率为 1 Hz，幅度为 $15\text{ }\mu\text{m}$ ，载荷为 5 N，从 $-50\sim 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的温度范围内以 $2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的加热速率记录。

5) 力学性能。根据 GB/T 1040—2006 和 GB/T

9341—2008^[11]分别对 KH550 改性木粉/P34HB 复合材料的拉伸性能和弯曲性能进行测试。拉伸性能和弯曲性能分别检测 5 个样品，然后取平均值。

2 结果

2.1 断面结构分析 (SEM)

利用扫描电镜对未处理和改性木纤维复合材料的断面结构进行了表征，见图 1。从图 1a 可以看出，由于材料界面相容性差，未经改性的木粉和 P34HB 粘附性相对较弱，因此两者是分离的。未经改性的木粉制备的复合材料的断裂面具有很高的粗糙度，有明

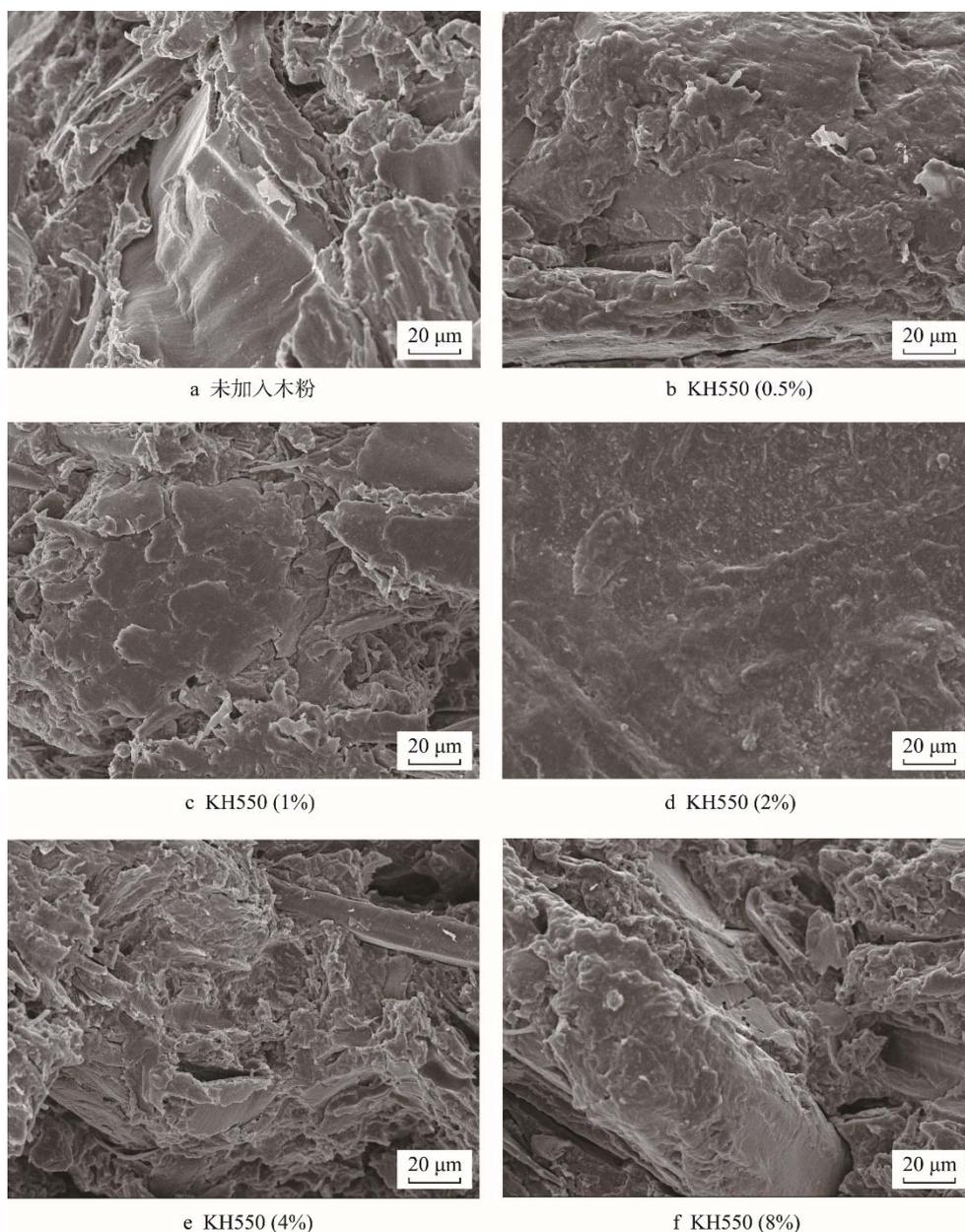


图 1 不同 KH550 质量分数复合材料的扫描电子显微镜图

Fig.1 Scanning electron microscopy of composites with different KH550 mass fractions

显的纤维拔出现象，许多纤维拔出的孔洞清晰可见。如图 1b 和图 1c 所示，与未改性的复合材料相比，孔洞相对较小，断面粗糙度和相容性也得到了改善。由图 1d 可知，硅烷处理的木粉实现了极好的湿润性，木粉和 P34HB 的相容性得到进一步提高，也无明显的空隙，这与复合材料力学性能中的拉伸强度和断裂伸长率达到峰值基本一致。由图 1e 和图 1f 可知，断面平整度降低，图 1e 中又出现了棒状纤维拔出现象，孔洞进一步增大，在图 1f 中发现了若干小孔，这些因素都可能导致力学性能的下降。

2.2 红外光谱分析 (FTIR)

复合材料的红外光谱见图 2，波长范围为 500~4000 cm^{-1} 。从图 2 可知，随着 KH550 含量的增加，3400 cm^{-1} 处—OH 的伸缩振动峰有所增强，大概因为过量偶联剂的加入可以诱发木粉内羟基数量的增加^[12]。与未加入 KH550 的复合材料相比，质量分数为 0.5% 的 KH550 (简称为 KH550 (5%)) 的复合材料在 770 cm^{-1} 有新的伸缩振动峰，为 Si—O—Si 键的特征峰，这主要是由硅醇基团自聚合形成的。另外，KH550 中 1108 cm^{-1} 处的吸收峰出现了增强，应该是水解硅烷产生的硅烷醇基团与木粉纤维形成共价 Si—O—C 键，表明偶联剂通过共聚反应接枝到木粉上，此时的改性效果达到最优。1450 cm^{-1} 为饱和烷烃—CH₂—的伸缩振动峰，说明 KH550 反应后为复合材料提供了大量的饱和烷烃结构。2920 cm^{-1} 是 C—H 的伸缩振动峰，主要来源于木粉化学组成中的饱和烷烃链。

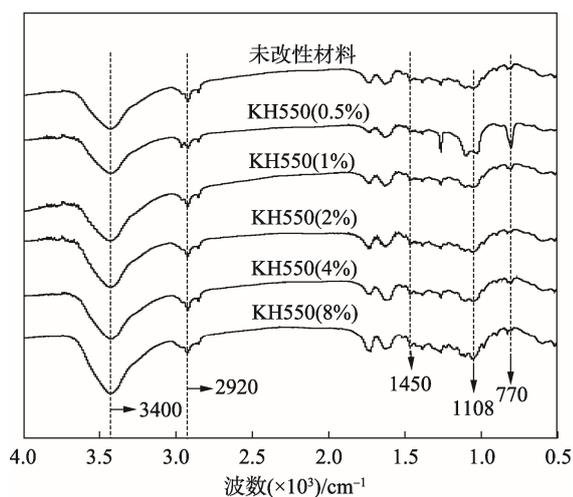


图 2 不同 KH550 质量分数复合材料的红外光谱图
Fig.2 FTIR spectra of composites with different KH550 mass fractions

2.3 热性能分析 (TGA)

复合材料的 TGA 和 DTG 图见图 3。从图 3a 可以看出，当室温升到 600 $^{\circ}\text{C}$ 时，复合材料的热分解主

要分为 2 个阶段，200~260 $^{\circ}\text{C}$ 阶段为 P34HB 的分解，260~350 $^{\circ}\text{C}$ 阶段为木粉的分解。随着 KH550 含量的增加，260~350 $^{\circ}\text{C}$ 时复合材料的分解曲线向高温偏移，说明硅烷处理的复合材料热稳定性有所增强。KH550 (8%) 的复合材料没有符合这一规律走向，可能是过量 KH550 的加入削弱了分子间作用力^[13]。在 500~600 $^{\circ}\text{C}$ 时，未加入 KH550 材料和 KH550 (4%) 复合材料的剩余物质量分别在两端，KH550 (0.5%) 和 KH550 (2%) 最后剩余物质量相同，这可能是过量 KH550 的加入导致木粉和 P34HB 的结构发生改变。从图 3b 中可以看复合材料有 2 个分解峰，在 260 $^{\circ}\text{C}$ 和 350 $^{\circ}\text{C}$ 附近，分别代表 P34HB 和木粉的分解峰。KH550 (0.5%) 复合材料在 260 $^{\circ}\text{C}$ 附近的分解峰最向右偏移，说明偶联剂的加入使复合材料的分解温度提高。与未改性材料相比，其余 4 种复合材料随着 KH550 质量分数的增加，260 $^{\circ}\text{C}$ 附近的分解峰向左偏移，这可能是过量的 KH550 导致木粉颗粒产生聚集的倾向，从而可能引起 P34HB 热稳定性减弱。而

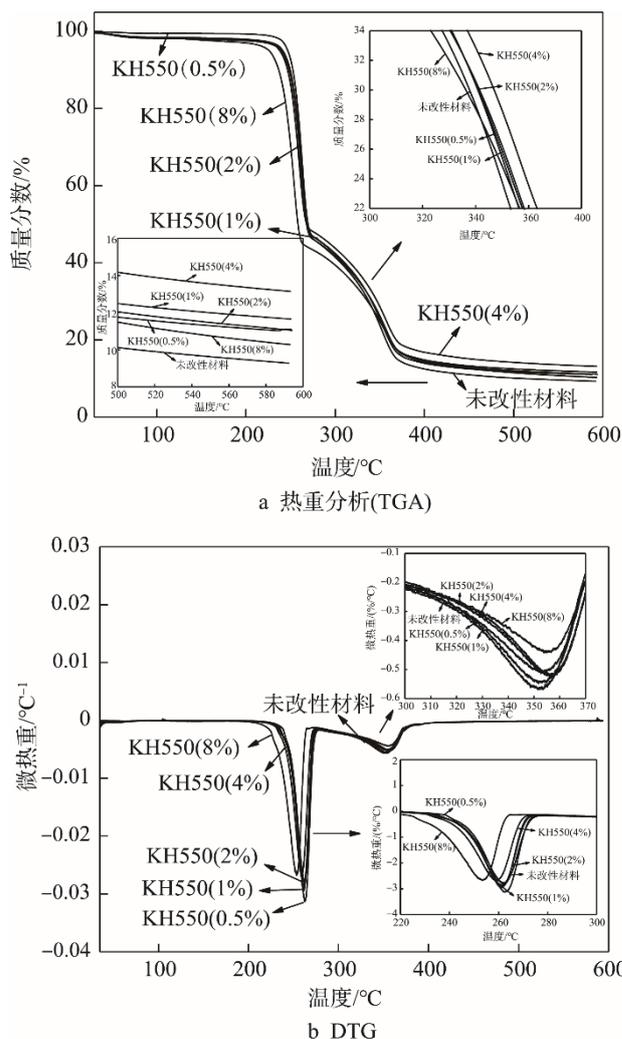


图 3 不同 KH550 质量分数复合材料的 TGA 与 DTG 曲线
Fig.3 TGA and DTG curves of composites with different KH550 mass fractions

350 °C附近的分解峰随着 KH550 质量分的增加逐渐减弱,说明 KH550 的加入对复合材料的热稳定性有所改善,这归因于 KH550 的添加改进了木粉与 P34HB 的界面强度^[14—15]。

2.4 动态热机械分析 (DMA)

复合材料的储能模量 E' 和损耗因子 $\tan \delta$ 随温度的变化见图 4。损耗因子曲线在 0 °C 附近的峰是复合材料的玻璃化转变峰。不同 KH550 质量分数复合材料在不同温度下的储能模量 E' 见表 1,可知复合材料的 E' 随温度升高而降低,这是由于 P34HB 基体开始软化和松弛。

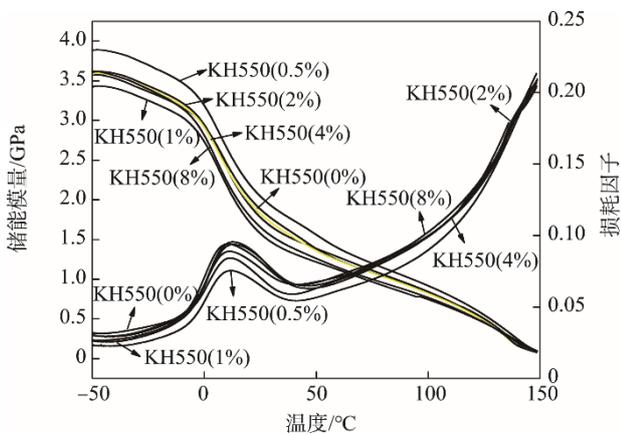


图 4 复合材料的储能模量 E' 和损耗因子 $\tan \delta$ 随温度的变化

Fig.4 Storage modulus E' of the composite and the loss factor $\tan \delta$ varying with temperature

表 1 不同 KH550 质量分数复合材料在不同温度下的储能模量 E'

Tab.1 Energy storage modulus E' of composites with different KH550 mass fractions at different temperatures MPa

质量分数/%	-25 °C	25 °C	100 °C
0	3363	1881	824
0.5	3698	2044	917
1	3250	1574	744
2	3436	1780	841
4	3405	1825	818
8	3394	1654	767

储能模量 E' 的变化比较复杂,与 KH550 含量之间没有大致的规律走向。当 KH550 质量分数为 0.5% 时, E' 始终处于最高值,与未改性的复合材料相比有显著提高,这可能是改性木粉与 P34HB 基体之间的强相互作用会降低填料表面附近的高分子迁移率,增强相容性^[16]。不同 KH550 质量分数复合材料的玻璃化转变温度 (t_g)、峰值及半峰宽见表 2,可知损耗因子 $\tan \delta$ 的 t_g 、峰值和半峰宽在 KH550 含量增加时都没有巨大的变化。此外,加入 KH550 复合材料的 t_g

相对于未改性材料有小范围的波动,说明 KH550 限制了复合材料内无定型分子链的运动^[17]。由于非晶含量高,在 KH550 质量分数为 2% 时峰宽变宽, t_g 值最大,分子间作用力加大。

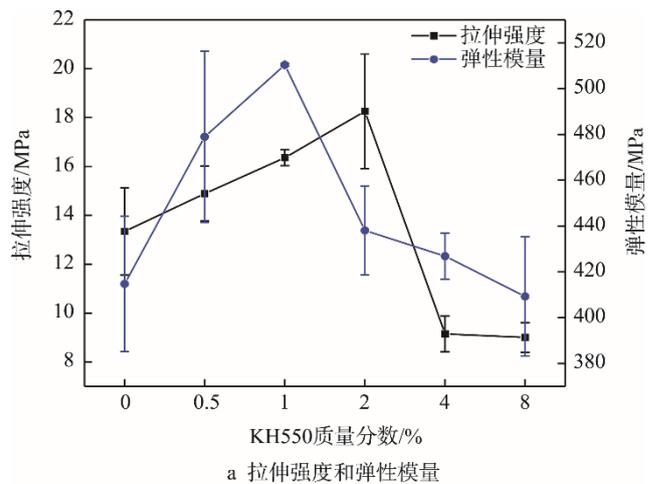
2.5 力学性能分析

不同 KH550 质量分数复合材料的见图 5—6。由图 5—6 可知,随着 KH550 质量分数的增加,复合材

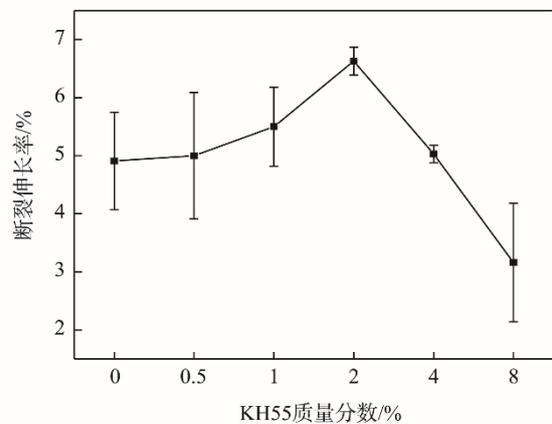
表 2 不同 KH550 质量分数复合材料的玻璃化转变温度 (t_g)、峰值及半峰宽

Tab.2 Glass transition temperature (t_g), peak value and half peak width of composites with different KH550 mass fractions

质量分数/%	t_g /°C	峰值	半峰宽
0	10.37	0.08	31.74
0.5	10.42	0.07	35.32
1	10.30	0.09	42.50
2	11.23	0.09	43.06
4	10.02	0.09	40.92
8	9.37	0.09	41.38



a 拉伸强度和弹性模量



b 断裂伸长率

图 5 不同 KH550 质量分数复合材料的拉伸性能
Fig.5 Tensile properties of composites with different KH550 mass fractions

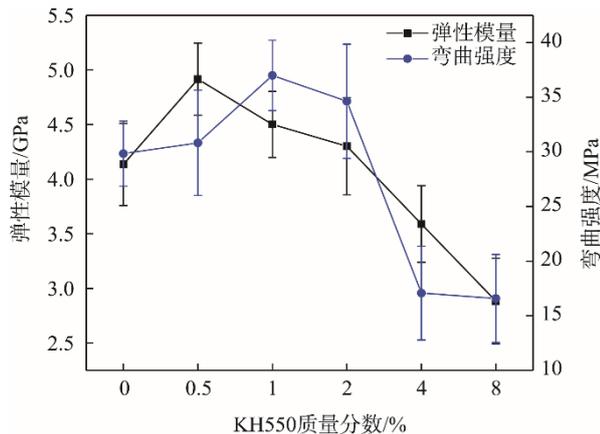


图6 不同KH550质量分数复合材料的弯曲性能
Fig.6 Flexural properties of composites with different KH550 mass fractions

料的拉伸性能和弯曲性能均呈先上升后下降的趋势。在KH550质量分数为2%时,拉伸强度和断裂伸长率达到最大值(18.86 MPa和6.63%);当质量分数为1%时,弹性模量和弯曲强度达到最大值(510.81 MPa和37.00 MPa)。这是由于KH550中的氨基与木粉中的羟基结合形成氢键,通过氢键增强木粉与P34HB之间的界面结合性,使复合材料在受到外界应力时,界面能将外力传递给木粉,从而提高了复合材料的力学性能。当KH550用量过多时,会在木粉表面覆盖过多的偶联剂分子,使得木粉与P34HB基体之间的界面偶联失效,弱化界面作用力,反而降低了复合材料的力学性能。

3 结语

结果表明,木粉与P34HB的界面相容性增强(SEM);KH550通过共聚反应成功接枝到木粉,达到了改性木粉的效果(FTIR);适量的KH550可以改善复合材料的热稳定性(TGA);随着温度的升高,复合材料的储能模量 E' 呈下降趋势,KH550(0.5%)复合材料的 E' 始终处于最大值;损耗因子 $\tan \delta$ 无明显变化规律(DMA);随着KH550质量分数的增加,复合材料的力学性能呈先上升后下降的趋势。在KH550质量分数为2%时,复合材料的拉伸强度和断裂伸长率达到最大值,弹性模量和弯曲强度在KH550的质量分数为1%时达到最大值。

参考文献:

- [1] ANGELINI S, CERRUTI P, IMMIRZI B, et al. From Biowaste to Bioresource: Effect of a Lignocellulosic Filler on the Properties of Poly (3-hydroxybutyrate)[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2014, 71: 163—173.
- [2] FERNANDES E M, CORRELO V M, MANO J F, et al. Cork-polymer Biocompo Sites: Mechanical, Structural and Thermal Properties[J]. Materials and Design, 2015, 82: 282—289.
- [3] TORRES E V, ROBLEDO J R, GONZALEZ Y, et al. Effect of Agave Fiber Content in the Thermal and Mechanical Properties of Green Composites Based on Polyhydroxybutyrate or Poly (Hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate)[J]. Industrial Crops and Products, 2017, 99: 117—125.
- [4] AN S, MA X. Properties and Structure of Poly (3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate)/Wood Fiber Biodegradable Composites Modified with Maleic anhydride[J]. Industrial Crops & Products, 2017, 109: 882—888.
- [5] 李春桃. 硅烷偶联剂改性木粉/HDPE 复合材料的研究[D]. 哈尔滨: 东北林业大学, 2010.
LI Chun-tao. Study on Wood Flour/HDPE Composites Modified by Silane Coupling Agent[D]. Harbin: Northeast Forestry University, 2010.
- [6] HASSAINI L, KACI M, TOUATI N, et al. Valorization of Olive Husk Flour as a Filler for Biocomposites Based on Poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate): Effects of Silane Treatment[J]. Polymer Testing, 2017, 59: 430—440.
- [7] CHEN Y, GUO X, PENG Y, et al. Water Absorption and Mold Susceptibility of Wood Flour/Polypropylene Composites Modified with Silane-wax Emulsions[J]. Polymer Composites, 2019, 40: 141—148.
- [8] CHEN F, HAN G, LI Q, et al. High-temperature Hot Air/Silane Coupling Modification of Wood Fiber and Its Effect on Properties of Wood Fiber/HDPE Composites[J]. Materials, 2017, 10: 286—302.
- [9] 夏南. 棉秆/聚丙烯薄膜定向复合板的制备及成板机理研究[D]. 咸阳: 西北农林科技大学, 2016.
XIA Nan. Study on Preparation and Formation Mechanism of Cotton Straw/Polypropylene Film Oriented Composite Plate[D]. Xianyang: Northwest A&F University, 2016.
- [10] 倪国章. 高密度聚乙烯/杨木粉复合材料的制备及其性能研究[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2016.
NI Guo-zhang. Preparation and Properties of High Density Polyethylene/Poplar Flour Composites[D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2016.
- [11] 安胜男. P34HB/木粉共混可降解包装材料的制备[D]. 天津: 天津科技大学, 2017.
AN Sheng-nan. Preparation of P34HB/Wood Flour Blend Degradable Packaging Material[D]. Tianjin: Tianjin University of Science & Technology, 2017.
- [12] 吴亚坤. 葵花秆/聚乙烯轻质复合材料制备工艺及性能研究[D]. 呼和浩特: 内蒙古农业大学, 2013.
WU Ya-kun. Study on Preparation Technology and Properties of Sunflower Stalk/Polyethylene Light Composite[D]. Hohhot: Inner Mongolia Agricultural

- University, 2013.
- [13] 周长奉, 彭培辉, 吴彩茵茵, 等. 硅烷偶联剂对 PLA/木粉复合材料性能的影响[J]. 塑料科技, 2014(42): 85—89.
- ZHOU Chang-feng, PENG Pei-hui, WU Cai-yinyin, et al. Effect of Silane Coupling Agent on Properties of PLA/Wood Flour Composites[J]. *Plastics Science and Technology*, 2014(42): 85—89.
- [14] ZHOU X, YU Y, CHEN L. Effects of Zirconaluminate Coupling Agent on Mechanical Properties, Rheological Behavior and Thermal Stability of Bamboo Powder/Polypropylene Foaming Composites[J]. *European Journal of Wood Prod*, 2015, 73: 199—207.
- [15] RAO J, ZHOU Y, FAN M. Revealing the Interface Structure and Bonding Mechanism of Coupling Agent Treated WPC[J]. *Polymers*, 2018, 10: 266—278.
- [16] GAO X, LIN L, PANG J, et al. Effects of Impulse-cyclone Drying and Silane Modification on the Properties of Wood Fiber/HDPE Composite Material [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2019, 207: 343—351.
- [17] 朱礼智. 木粉/聚丙烯复合界面分子运动弛豫过程解析[D]. 北京: 北京林业大学, 2013.
- ZHU Li-zhi. Analyses of the Relaxation Processes of Molecular Movement on Wood Flour/Polypropylene Composite Interface[D]. Beijing: Beijing Forestry University, 2013.