

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2016.02.009

黄麻纤维接枝聚醚增强 UP 复合材料研究^{*}

张永春¹,董艳杰¹,陈碧凤¹,刘艳¹,陈鹏²

(1. 宁波职业技术学院,浙江宁波 315800; 2. 中国科学院宁波材料技术与工程研究所,浙江宁波 315201)

摘要:采用经过氢氧化钠和甲苯二异氰酸酯-聚醚二元醇(TDI-PPG)表面处理的黄麻纤维织物作为增强体,以191[#]通用不饱和聚酯树脂(UP)作为基体,通过模压成型的方法制备了黄麻纤维增强UP复合材料。傅立叶变换红外光谱及X射线光电子能谱分析表明,TDI-PPG接枝于黄麻纤维上;通过热分析确定了复合材料的加工温度为160℃,根据生产经验确定成型压力为2 MPa;用短梁弯曲法测试了黄麻纤维接枝前、后UP复合材料的层间剪切强度,后者大于前者;随着黄麻纤维体积分数的增加,接枝黄麻纤维增强UP复合材料的力学性能得到提高,当黄麻纤维体积分数为54.44%时,接枝黄麻纤维增强UP复合材料的拉伸强度、弯曲强度和冲击强度分别为112.31 MPa,109.32 MPa和14.85 kJ/m²。

关键词:黄麻纤维;不饱和聚酯树脂;力学性能;复合材料;界面性能

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2016)02-0046-05

Research on Polyether Grafted Jute Fiber Reinforced UP Composites

Zhang Yongchun¹, Dong Yanjie¹, Chen Bifeng¹, Liu Yan¹, Chen Peng²

(1. Ningbo Polytechnic, Ningbo 315800, China;

2. Ningbo Institute of Material Technology & Engineering, Chinese Academy Sciences, Ningbo 315201, China)

Abstract: The composites were prepared by mold compression employing jute fiber treated by toluene diisocyanate (TDI)-polyether diols (PPG) as reinforcements, and 191[#] general unsaturated polyester resin (UP) as matrix. FTIR and XPS analysis indicate TDI-PPG is grafted onto the jute fiber. The temperature of compression molding is 160℃, which is determined by thermal analysis and the pressure of compression molding is 2 MPa, which is determined by production experience. Interlaminar shear strengths (ILSS) of before and after TDI-PPG grafting jute fiber reinforced composite were tested by short beam blending, the results show that the ILSS of the latter superior to that of the former. When the TDI-PPG grafting jute fiber volume fraction is 54.44%, the tensile strength, flexible strength and impact strength of TDI-PPG grafting jute fiber reinforced UP composite are 112.31 MPa, 109.32 MPa and 14.85 kJ/m², respectively. Mechanical properties of TDI-PPG grafting jute fiber reinforced UP composites increase with TDI-PPG grafting jute fiber volume fraction increasing.

Keywords: jute fiber; unsaturated polyester resin; mechanical property; composite; interfacial performance

热固性树脂的品种有很多,其中不饱和聚酯树脂(UP)的用量远远超过其它热固性树脂。UP是一种性能优良的热固性树脂,但是通用UP的最大弱点是固化后普遍存在着冲击性能较低的问题,从而制约其应用范围。近些年来,随着人们环保意识的增强,以天然纤维为增强体的复合材料日益受到广大科研工作者的关注。天然纤维复合材料具有生产工艺简单、能耗较低、价格低廉、污染少等优点,然而,具有强烈亲水性的天然纤维与亲油性的树脂存在界面粘结性和互容性差的问题,该问题的存在直接制约了天然纤维复合材料的应用^[1-2]。目前的研究主要集中于小分子如硅烷偶联剂、异氰酸酯类、马来酸酐接枝等,而采用高分子接枝改性的研究不

多。众所周知,物质的结构决定性能,在黄麻纤维表面接枝高分子长链必然会带来界面性能的变化^[3-6],进而影响到材料的力学性能。笔者以UP为基体,采用高活性的甲苯二异氰酸酯(TDI)将聚醚二元醇(PPG)接枝于黄麻纤维上,制备了黄麻纤维接枝聚醚增强UP复合材料,对黄麻纤维与UP的界面性能进行了表征,测试了复合材料的力学性能。

1 实验部分

1.1 主要原材料

黄麻纤维织物:工业品,分别为40[#],60[#],70[#]和

^{*} 2013年宁波职业技术学院院级课题(NZ12020)

联系人:张永春,硕士,讲师,从事复合材料的研制工作

收稿日期:2015-11-12

80[#],山东滨州大顺网绳厂;

191[#] UP:工业品,25℃时,凝胶时间8~14 min,固体含量60%~67%;

过氧化甲乙酮、环烷酸钴:工业品,广东通莱玻璃钢材料科技有限公司;

二丁基锡二月桂酸酯:T-12,工业品,上海雨田化工有限公司;

NaOH:分析纯,无锡市达妮化工厂;

TDI:工业品,烟台万华聚氨酯股份有限公司;

PPG:N220,工业品,分子量为2000,官能度为2,烟台万华聚氨酯股份有限公司;

丙酮:分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

1.2 主要仪器与设备

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪:FTIR-8400S型,日本岛津公司;

同步热分析仪:STA449F3型,德国耐驰公司;

X射线光电子能谱(XPS)仪:Thermo ESCALAB 250XI型,美国赛默飞世尔科技公司;

万能试验机:CMT-6104型,深圳三思纵横科技股份有限公司;

万能制样机:TWZY-24型,吉林省泰和试验机有限公司;

简支梁冲击试验机:XJJ-50型,承德市金建检测仪器有限公司;

平板硫化机:XLB50—0型,湖州双力自动化科技装备有限公司。

1.3 实验方法

(1) 碱处理。

于5 L大烧杯中配置6%的NaOH溶液。将4种牌号的黄麻纤维织物完全浸没在6%的NaOH溶液中(固液比为1:20)。在电炉上加热煮沸后冷却至室温,滗出NaOH残液,用大量自来水反复漂析黄麻纤维,最后加入适量的乙酸中和黄麻纤维织物残留的NaOH至中性(PH试纸检测),再用蒸馏水冲洗黄麻纤维,自然风干1 d后放入105℃的红外线干燥箱中,干燥至恒重,转移至带有硅胶的干燥器中,备用。用6%的NaOH溶液处理后,4种牌号的黄麻纤维织物的面密度分别为0.0209,0.0287,0.0358,0.0474 g/cm²,用显微镜测量显示直径介于10~80 μm之间。

(2) 接枝处理。

以80[#]黄麻织物为例,将经过碱处理的80[#]黄麻纤维织物约20 g置于带有电动搅拌冷凝回流装

置的1 L三口烧瓶中,加入750 mL丙酮、42 g TDI及2滴催化剂T-12,油浴加热控制反应体系温度为60℃,通入N₂后开始搅拌反应,30 min后停止反应。取出TDI改性的黄麻纤维织物,将其投入另一含有750 mL丙酮、2滴T-12和235 g PPG的1 L三口烧瓶中,保持反应体系温度为60℃,继续恒温冷凝回流搅拌反应1 h,停止。取出TDI-PPG接枝的黄麻纤维织物,于索氏提取器中以丙酮作为提取剂抽提24 h后,将其平铺于厚玻璃板上,用大纸夹将TDI-PPG接枝黄麻纤维夹住防止干燥受热变形,转移至60℃真空干燥箱中抽真空干燥至恒重,最后置于样品袋中贴标签备用。

(3) 复合材料试样的制备。

将接枝处理的40[#],60[#],70[#]和80[#]黄麻纤维织物各自重叠3层作为增强体,制备4种复合材料板。热压成型阴模槽内尺寸为260 mm×160 mm×3 mm,分别量取UP为106,99,93,83 mL和1%的环烷酸钴(以UP为基准),搅拌均匀,再加入3%(以UP为基准)的过氧化甲乙酮,搅拌均匀,用毛刷蘸取UP涂覆在每层黄麻纤维织物上,并用毛刷码平。设定热压机压力为2 MPa,时间为0.5 h,温度为160℃,压制结束待冷却后取出。1周后按照标准制备复合材料试样。

1.4 性能测试与表征

FTIR测试:分别将接枝处理前后的黄麻纤维与高纯KBr粉末压片,进行FTIR测试,分辨率为8 cm⁻¹,扫描次数16次。

XPS测试:单色化Al K_α,对接枝处理前后的黄麻纤维进行XPS测试。

差示扫描量热(DSC)测试:对纯UP,接枝前、后的黄麻纤维进行DSC测试,测试条件为升温范围40~700℃,升温速度为10℃/min,N₂保护。

热失重(TG)测试:对接枝前、后的黄麻纤维进行TG测试,测试温度范围为40~700℃,升温速率为10℃/min,N₂保护。

层间剪切强度(ILSS)测试:采用短梁弯曲法测试,参照GB/T 1450.1-2005制作试样,其计算公式为:

$$ILSS = \frac{3F_b}{4bh}$$

式中:ILSS——层间剪切强度,MPa;

F_b ——试样破坏时的最大载荷,N;

b, h ——分别为受剪面的宽度和高度,cm。

力学性能测试:拉伸强度按 GB/T 1447-2005 测试,弯曲强度按 GBT 1449-2005 测试,冲击强度按 GB/T 1451-2005 测试。

2 结果与讨论

2.1 接枝反应原理

本研究中用于接枝反应的黄麻纤维均经过 6% 的 NaOH 溶液预处理,其反应原理如图 1 所示。一般情况下,过量的 TDI 与羟基发生反应时,由于 TDI 分子苯环上甲基的空间位阻效应,TDI 对位的异氰酸酯基团 (—N=C=O) 率先与黄麻纤维发生反应;邻位的异氰酸酯基团再与 PPG 发生反应。这样,通过高活性的 TDI 将反应活性较低的黄麻纤维的羟基与 PPG 实现化学桥联,从而将高分子接枝于黄麻纤维表面。具有反应活性的羟基数目的确定方法见文献 [7],TDI : 活性羟基 : PPG=2 : 1 : 1。

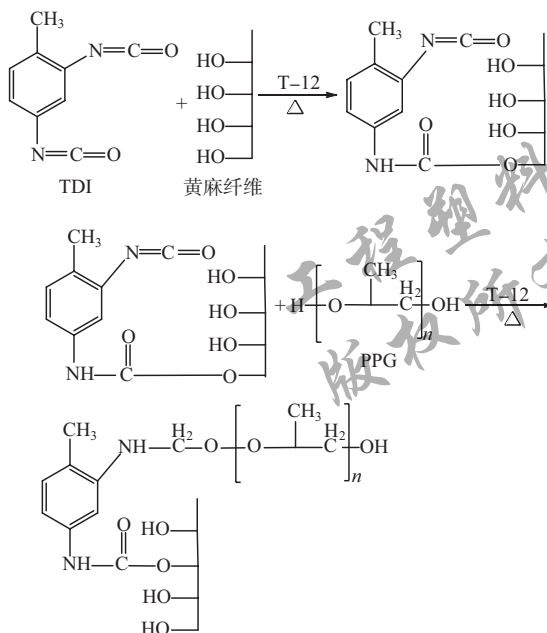


图 1 TDI-PPG 接枝黄麻纤维的化学方程式

2.2 FTIR 谱图分析

接枝前、后黄麻纤维的 FTIR 谱图如图 2 所示。

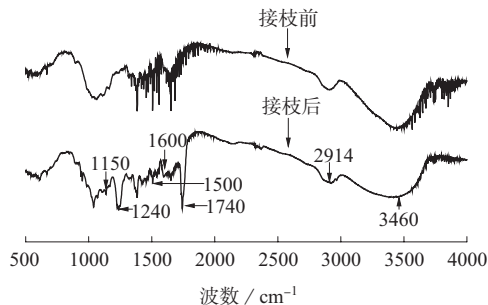


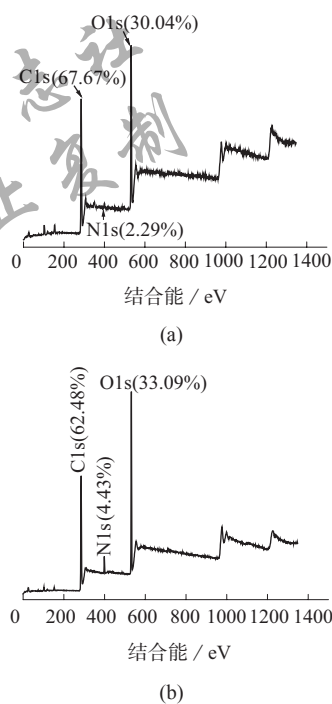
图 2 接枝前、后黄麻纤维的 FTIR 谱图

从图 2 可知,在波数 3024~3700 cm^{-1} 范围

内,大而宽的峰归属于 —OH 的伸缩振动峰,这是由于黄麻纤维表面的羟基在分子内和分子间形成氢键,因此峰形较宽。经过 TDI-PPG 接枝处理后,峰形变钝,强度减弱,此现象应该是接枝后羟基数目减小之故;波数为 2914 cm^{-1} 处的吸收峰归属于甲基和亚甲基的对称与不对称伸缩振动峰;波数为 1740 cm^{-1} 处的吸收峰应归属于羰基的伸缩振动峰;1500 cm^{-1} 处的吸收峰归属于脂肪醚的吸收峰;1500 cm^{-1} 及 1600 cm^{-1} 处的两个吸收峰归因于苯基的吸收峰。上述分析可判定黄麻纤维与 TDI-PPG 发生了接枝反应。

2.3 XPS 谱图分析

XPS 是材料表面界面分析最为有效的工具之一。图 3 为接枝前、后黄麻纤维的 XPS 谱图。



a—接枝前; b—接枝后

图 3 接枝前、后黄麻纤维的 XPS 谱图

从图 3 可以看到,接枝前、后黄麻纤维表面的元素含量发生重要变化。C1s 的含量由本体的 67.67% 降至 62.48%,这是由于接枝后引入 N, O 原子的比例增加;N 原子含量的提高是因为 TDI 的引入所致;O 原子含量提高是由于接枝后引入 PPG 中的酯键所致。

2.4 成型工艺对复合材料性能的影响

(1) 成型温度。

在热压成型工艺中,温度是一个重要的参数,直接影响材料的性能。如果成型温度太低,可能会

导致 UP 中顺丁烯二酸酐的双键与苯乙烯单体的双键交联不完全;反之,可能导致黄麻纤维发生热降解,影响材料的力学性能。

图 4 为纯 UP 的 DSC 曲线。

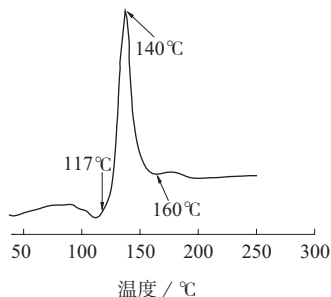
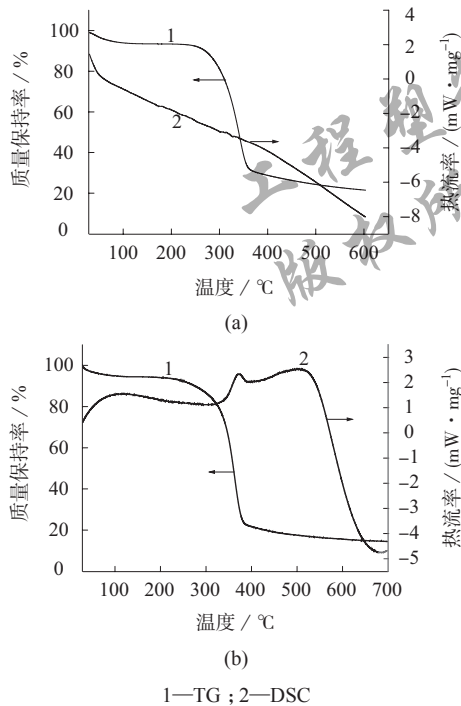


图 4 纯 UP 的 DSC 曲线

由图 4 可以看出,热吸收的温度大约从 117 °C 开始,140 °C 时达到最高点,于 160 °C 结束。这些数据表明 UP 在 160 °C 时完全固化,因此笔者将 160 °C 作为热压成型的设定温度^[8]。

图 5 为接枝前、后黄麻纤维的热分析曲线。



1—TG; 2—DSC

a—接枝前; b—接枝后

图 5 接枝前、后黄麻纤维的热分析曲线

比较图 5 接枝前、后黄麻纤维的 TG 曲线可以看出,TDI-PPG 接枝处理对黄麻纤维增强体的耐热性影响不大,在 250 °C 之前接枝后的黄麻纤维没有明显热降解,也就是说,加工极限温度不应超过 250 °C。图 5b 的 DSC 曲线显示,接枝后的黄麻纤维在 375 °C 有一吸热峰,这应该归因于接枝长链的热分解,同时也说明黄麻纤维发生了接枝反应。

(2) 成型压力。

有关植物纤维增强聚合物基复合材料成型压力的文献[9-11]提供的指标有所不同,根据经验,采用热压压力为 2 MPa 为宜。这是因为 UP 常温下呈粘流态,压力过大会导致树脂从模具中溢漏;压力过小,则复合材料可能会存在微孔及空穴,影响复合材料的性能。

2.5 复合材料的 ILSS

短梁剪切法测定复合材料 ILSS 是判定纤维与基体界面粘结性能的重要手段。图 6 为接枝前、后黄麻纤维对 UP 复合材料 ILSS 的影响。

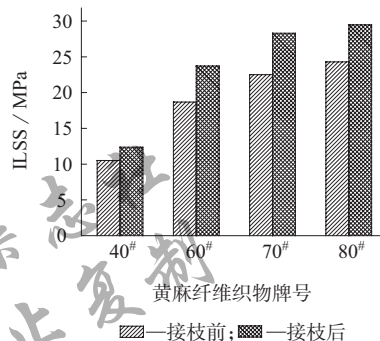


图 6 接枝前、后黄麻纤维对 UP 复合材料 ILSS 的影响

由图 6 可以看出,接枝前、后黄麻纤维增强 UP 复合材料的 ILSS 均随着黄麻纤维织物面密度的增加而增大。同一牌号的黄麻纤维织物增强体,接枝处理后的黄麻纤维增强 UP 复合材料的 ILSS 均高于接枝前仅经过 NaOH 处理的黄麻纤维增强 UP 复合材料的 ILSS。

2.6 复合材料的力学性能

由于 UP 分子链的运动能力有限,在外力作用下难以产生强迫高弹形变,表现为聚合物的冲击韧性差,断裂能及断裂伸长率低等缺陷。表 1 为接枝处理后黄麻纤维增强 UP 复合材料的力学性能。

表 1 接枝处理后黄麻纤维增强 UP 复合材料的力学性能

黄麻纤维牌号	黄麻纤维体积分数 / %	拉伸强度 / MPa	弯曲强度 / MPa	冲击强度 / (kJ · m ⁻²)
	0	42.32	63.27	5.15
40 [#]	24.02	77.85	83.63	8.05
60 [#]	33.00	90.47	98.21	10.45
70 [#]	41.11	102.75	100.70	12.75
80 [#]	54.44	112.31	109.32	14.85

从表 1 可以看出,随着接枝黄麻纤维体积分数的增加,复合材料的拉伸强度逐渐增大,当接枝黄麻纤维体积分数为 54.44% 时,拉伸强度达到最大值,为 112.31 MPa,与纯 UP 的拉伸强度 42.32 MPa 相比,增加了 165.38%。这是因为经过 PPG-TDI 接枝的黄麻纤维,长的高分子链可以嵌入到 UP 基体中,

与UP的长链发生缠绕,对黄麻纤维起到增容增韧的作用,这种增容和增韧机制具有其它小分子不具备的优势,对基体破坏起到延迟的效果。当UP固化后,原来的双键转变为单键,体积收缩,这种收缩力使嵌入到基体中的长链更加紧密地被机械“咬合”,实现基体应力向增强体的有效传递。

就冲击强度而言,纯UP的冲击强度仅为 5.15 kJ/m^2 ,经过TDI-PPG接枝的黄麻纤维增强UP复合材料的冲击强度随着接枝黄麻纤维体积分数的增加而增大。当接枝黄麻纤维体积分数为54.44%时,冲击强度达到最大值,为 14.85 kJ/m^2 ,与纯UP相比,韧性增加了188.35%。这是因为改性后的增强体表面长的柔性脂肪链不仅能起到增容增韧的作用,而且还提供了形式丰富的界面。当复合材料受到外力冲击时,这种韧性结构的界面相能将冲击载荷耗散于整个相界面上而不是点上。这种增容增韧机制能有效提高复合材料的冲击强度。

当复合材料受到弯曲应力时,与压头接触的一面内部受到压缩应力的作用,另一面则受到拉伸应力的作用,增强体受到剪切拉伸作用。与压头接触处成为应力集中区,接枝于黄麻纤维上的PPG高分子链嵌入基体形成的界面相韧性增加,刚性减小,将应力集中区的应力扩散到附近区域和增强体上,纤维含量越高,承担的弯曲载荷越大,结果使弯曲强度随着纤维体积分数的增加而增大。当增强体的体积分数为54.44%时,弯曲强度达到最大值,为109.32 MPa,与纯UP的63.27 MPa相比,增加72.78%。

3 结论

(1) FTIR及XPS测试表明,TDI-PPG与黄麻纤维发生了接枝反应。

(2) 通过对基体及增强体热分析,确定了适宜的热压成型温度为 160°C 。

(3) 复合材料的ILSS随着增强体面密度的增加而增大。

(4) 复合材料的拉伸强度、弯曲强度、冲击强度随着接枝处理黄麻纤维体积分数的增加而增大,当增强体体积分数为54.44%时,均达到最大值,分别为112.31 MPa,109.32 MPa和 14.85 kJ/m^2 。

参考文献

- [1] 李岩,罗业.天然纤维增强复合材料力学性能及其应用[J].固体力学学报,2010(6):613-630.
- Li Yan, Luo Ye. Mechanical properties and applications of natural fiber reinforced composites[J]. Acta Mechanica Solida Sinica,

2010(6):613-630.

- [2] Bledzki A K, Jaszkiwicz A. Mechanical performance of biocomposites based on PLA and PHBV reinforced with natural fibres -A comparative study to PP[J]. Composites Science and Technology, 2010, 70(12):1 687-1 696.
- [3] 张波,陆绍荣,王敏,等.含柔性链大分子偶联剂对SF/PP木塑复合材料结构和性能的影响[J].高分子材料科学与工程, 2010(3):35-38.
- Zhang Bo, Lu Shaorong, Wang Min, et al. Effect of macromolecule coupling agent containing flexible segment on structure and property of SF / PP wood-plastic composites[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2010(3):35-38.
- [4] Sayeed M M A, Rawal A, Onal L, et al. Mechanical properties of surface modified jute fiber / polypropylene nonwoven composites[J]. Polym Compos, 2014, 35(6):1 044-1 050.
- [5] 朱德钦,生瑜,苏晓芬,等.硬脂酸/异氰酸酯摩尔比对聚丙烯/木粉复合材料性能的影响[J].应用化学,2013(10):1 107-1 113.
- Zhu Deqin, Sheng Yu, Su Xiaofen, et al. Effects of the molar ratios of stearic acid / isocyanate on the properties of polypropylene / wood flour composites[J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2013(10):1 107-1 113.
- [6] 周箭,盛建松,王永虎,等.长链嵌段式表面接枝改性木塑复合材料界面的研究[J].稀有金属材料与工程,2010(S2):390-393.
- Zhou Jian, Sheng Jiansong, Wang Yonghu, et al. Interface research of wood / plastic composites modified by long chain segment block graft[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2010(S2):390-393.
- [7] 张永春,施立钦,李爱元,等.确定天然纤维复合材料增强体羟基数目的一种方法[J].化工新型材料,2015(9):204-206.
- Zhang Yongchun, Shi Liqin, Li Aiyuan, et al. A method for determining hydroxyl number of natural fiber as composite reinforcement[J]. New Chemical Materials, 2015(9):204-206.
- [8] 陈婷婷,刘文地,邱仁辉,等.改性大麻纤维/不饱和聚酯复合材料的力学性能及界面表征[J].高分子材料科学与工程, 2013(9):94-97.
- Chen Tingting, Liu Wendi, Qiu Renhui, et al. Mechanical properties and interface characterization of modified-hemp-fiber reinforced unsaturated polyester composites[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2013(9):94-97.
- [9] Tran D T, Nguyen D M, Ha Thuc C N, et al. Effect of coupling agents on the properties of bamboo fiber-reinforced unsaturated polyester resin composites[J]. Composite Interfaces, 2013(5):343-353.
- [10] Joseph P V, Joseph K, Thomas S. Effect of processing variables on the mechanical properties of sisal-fiber-reinforced polypropylene composites[J]. Composites Science and Technology, 1999, 59(11):1 625-1 640.
- [11] Ghallabi Z, Rekik H, Boufi S, et al. Effect of the interface treatment on the dielectric behavior of composite materials of unsaturated polyester reinforced by Alfa fiber[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2010, 356(11-17):684-687.