

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2014.02.002

洋麻纤维的表面改性及其在聚丙烯基复合材料中的应用^{*}

李津,王春红,贺文婷,岳鑫敏,任子龙

(天津工业大学纺织学院,天津 300387)

摘要:采用碱处理、偶联剂处理以及碱-偶联剂复合处理对洋麻纤维进行表面改性,然后将其与聚丙烯(PP)纤维复合,采用非织造-模压工艺制备了PP/洋麻纤维复合材料。研究了上述3种表面改性方法对洋麻纤维强度及其复合材料弯曲与剪切性能的影响,并采用扫描电子显微镜(SEM)研究了洋麻纤维表面改性前后的形貌变化及其与PP基体之间的界面结合状况。结果表明,表面改性后洋麻纤维的拉伸强度均降低,但复合材料的弯曲强度及层间剪切强度均提高,表明这3种改性方法均提高了洋麻纤维与PP之间的界面结合强度;碱处理可去除纤维表面的果胶成分,使纤维束变得松散,使复合材料的弯曲强度及层间剪切强度分别较未表面改性时提高了21%和169%,但弯曲弹性模量降低了21%;偶联剂处理则使复合材料的弯曲强度,弯曲弹性模量和层间剪切强度较未表面改性时提高了23%,7%和160%;碱-偶联剂复合处理兼顾了碱处理和偶联剂处理的优点,使复合材料弯曲强度、弯曲弹性模量和层间剪切强度分别较未表面改性时提高了26%,18%和572%,综合性能最佳。SEM结果表明,碱-偶联剂复合处理后,复合材料中纤维与树脂之间的界面结合较好。

关键词: 洋麻纤维; 聚丙烯; 复合材料; 力学性能

中图分类号: V258 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2014)02-0006-05

Surface Modification of Kenaf Fiber and Application of It on Polypropylene Composite

Li Jin, Wang Chunhong, He Wenting, Yue Xinmin, Ren Zilong

(School of Textile, Tianjin Polytechnic University, Tianjin China, 300387)

Abstract: Surface modification of kenaf fiber was done by using three sorts of methods including alkali treatment, silane coupling treatment and alkali-silane treatment, then through blending kenaf fibers and PP fibers, polypropylene (PP) / kenaf fiber composites were prepared by means of non-woven and compression molding technology. The effects of the three surface modification methods on strength of kenaf fiber and flexural and shearing properties of the composites were studied, the scanning electron microscope (SEM) was also adopted to describe the morphology change of kenaf fiber and the interface bonding conditions in the composites. The results reveal that after treating kenaf fibers using the three modification methods, the tensile strengths of the fibers all decrease, but the flexural strength and interlaminar shear strength of the composites all increase, which indicates that the three modification methods can improve the interface bonding strength of PP and the fibers. Alkali treatment can remove the pectin ingredient on the surface of the fibers and make the fiber bundle become loose, and improves the flexural strength and interlaminar shear strength by 21% and 169% comparing with the conditions of unmodification but decreases the flexural modulus by 21%, silane coupling treatment improves the flexural strength, flexural modulus and interlaminar shear strength by 23%, 7% and 160%, alkali-silane treatment has the advantages of alkali treatment and silane coupling treatment, improves the three mechanical properties mentioned above by 26%, 18% and 572% and makes the composite has best comprehensive properties. SEM results show that a better interface adhesion occurs between the fiber and PP matrix after alkali-silane treatment.

Keywords: kenaf fiber; polypropylene; composite; mechanical property

近年来植物纤维增强复合材料由于力学性能好、质轻价廉等特点已被汽车内饰行业广泛应用,其中所应用的植物纤维主要包括亚麻、汉麻^[1-2]。目前有关汽车用洋麻纤维增强复合材料的研究鲜有报导,仅有长春部分汽车零部件厂商尝试应用该材料制作汽车用衣帽架。洋麻纤维作为韧皮纤维的一种,

其植株可以在盐碱地或山坡地生长,仅4~5个月就可以生长到3~4 m高^[3]。传统的洋麻纤维主要被

^{*} 国家自然科学基金项目(51303131);中国纺织工业协会科技指导性项目(2008026,2012002)

联系人:李津,教授,主要研究方向为纺织新材料

收稿日期:2013-11-11

用于制作绳索、帆布和麻袋布等^[4],将洋麻纤维与树脂复合进而开发汽车用洋麻纤维增强复合材料对提升农产品价值、保护环境均大有裨益。

但是由于洋麻纤维表面极性高、与树脂尤其聚烯烃树脂的相容性差,一般的制备工艺会导致洋麻纤维增强复合材料的力学性能较低,因此笔者采用非织造-模压工艺制备了洋麻纤维增强聚丙烯(PP)复合材料,为了提高洋麻纤维与PP之间的界面相容性,采用碱处理、硅烷偶联剂处理以及碱-偶联剂复合处理等方法对洋麻纤维进行了表面改性,并研究了纤维表面改性对复合材料弯曲强度、模量、剪切强度及界面性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

洋麻纤维:长度约60 mm,直径81 μm ,马来西亚 Sri Jentayu Sdn Bhd 公司;

PP 纤维:长度约38 mm,山东陵县华龙化纤有限公司;

氢氧化钠:天津市风船化学试剂科技有限公司;

3-氨丙基三乙氧基硅烷偶联剂(APS):天津发展乐泰化工有限公司。

1.2 主要设备及仪器

和毛机:XFH 型,青岛市胶南针织机械厂;

小型数字式梳棉试验机:DSCa-01 型,天津市嘉诚机电设备有限公司;

热压机:Y/TD71-45A 型,天津液压机厂;

万能强力仪:3369 型,美国 Instron 公司;

扫描电子显微镜(SEM):Quanta 200 型,捷克 FEI 公司。

1.3 试样制备

(1) 洋麻纤维表面改性。

未表面改性的洋麻纤维标记为 K。

碱处理:处理条件为碱液浓度4%、纤维与碱液浴比1:20、处理温度60℃、处理时间60 min,碱处理完毕后将纤维洗至中性,并在80℃下干燥1 h后在空气中自然晾干,得到的改性纤维标记为 A-K。

偶联剂处理:处理条件为 APS 溶液浓度2%、纤维与 APS 溶液浴比1:20、处理温度25℃、处理时间120 min,处理后将纤维取出并在80℃下干燥2 h后在空气中自然晾干,得到的改性纤维标记为 S-K。

碱-偶联剂复合处理:首先按碱处理的工艺进行处理,然后再按偶联剂处理的工艺进行处理,得到

的改性纤维标记为 A-S-K。

(2) PP/洋麻纤维复合材料试样的制备。

将以上4种洋麻纤维和PP纤维分别经过开松、梳理、热压等工艺制成复合材料板,其中洋麻纤维的质量分数为50%。开松和梳理的速度分别为280和110 r/min^[5],开松及梳理的次数均为3次,铺层方式为平行铺层;热压过程中热压温度,热压时间及压力分别为190℃,30 min和12.5 MPa;所制成复合材料板的厚度为3 mm,密度为1.5 g/cm³,然后对其进行裁切以制备标准试样。

1.4 性能测试与结构表征

洋麻纤维拉伸强度按 ASTM D 1294-2005 测试;

复合材料弯曲性能按 ASTM 790-2007 测试;

复合材料层间剪切强度按 JC/T 773-2010 测试,采用短梁法;

用 SEM 观察改性处理前后的洋麻纤维及复合材料微观形貌并拍照。

2 结果与讨论

2.1 洋麻纤维拉伸性能及微观形貌

(1) 拉伸性能。

图1为表面改性前后洋麻纤维的拉伸强度。由图1可以看出,未表面改性洋麻纤维的拉伸强度为264 MPa,而碱处理、偶联剂处理和碱-偶联剂复合处理后的洋麻纤维的拉伸强度分别下降了20%,16%和14%。这表明表面改性降低了洋麻纤维的强度,其主要原因在于:碱处理或偶联剂处理时,洋麻纤维中主要发挥增强作用的纤维素的表面羟基与NaOH或APS水解产生的硅醇之间发生了化学反应,从而使纤维素被腐蚀,进而导致洋麻纤维的拉伸强度降低。

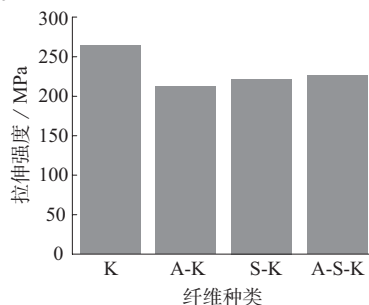
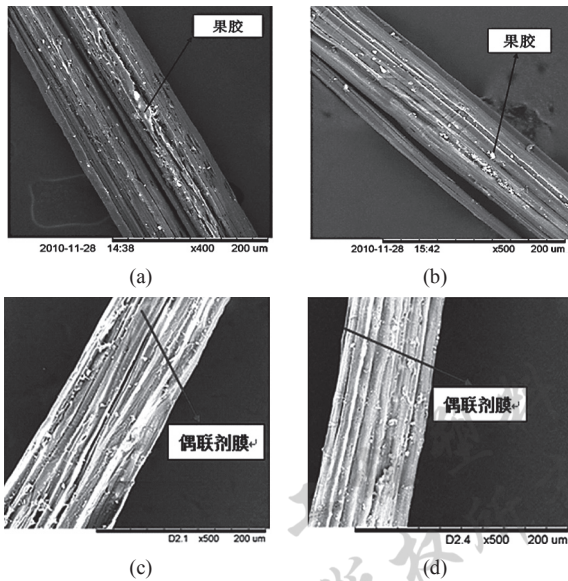


图1 表面改性前后洋麻纤维的拉伸强度变化

(2) 微观形貌。

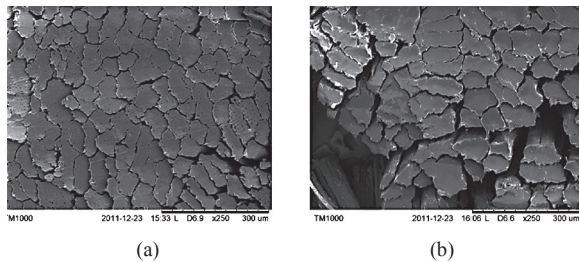
图2为表面改性前后洋麻纤维的纵向 SEM 照片。图3为碱处理前后洋麻纤维的横向 SEM 照片。由图2a可以看出,碱处理前洋麻纤维表面的果胶呈

片状分布,果胶量较多;而由图 2b 可以看出,碱处理后洋麻纤维表面的果胶呈点状分布,果胶量明显减少。图 3 中碱处理前后洋麻纤维横截面的 SEM 照片也可以支撑图 2 所观察到的现象,如图 3a 所示,碱处理前洋麻纤维中各单纤维之间因为果胶成分较多结合得非常紧密,而碱处理后由于果胶成分的减少各单纤维之间的结合已变得较为松散,从而使其易于和 PP 树脂之间产生机械锁结。如图 2c 和 2d 所示,偶联剂及碱-偶联剂复合处理后洋麻纤维表面形貌相差不大,都覆有一层偶联剂的膜。



a—K ; b—A-K ; c—S-K ; d—A-S-K

图 2 碱处理前后洋麻纤维的纵向 SEM 照片



a—K ; b—A-K

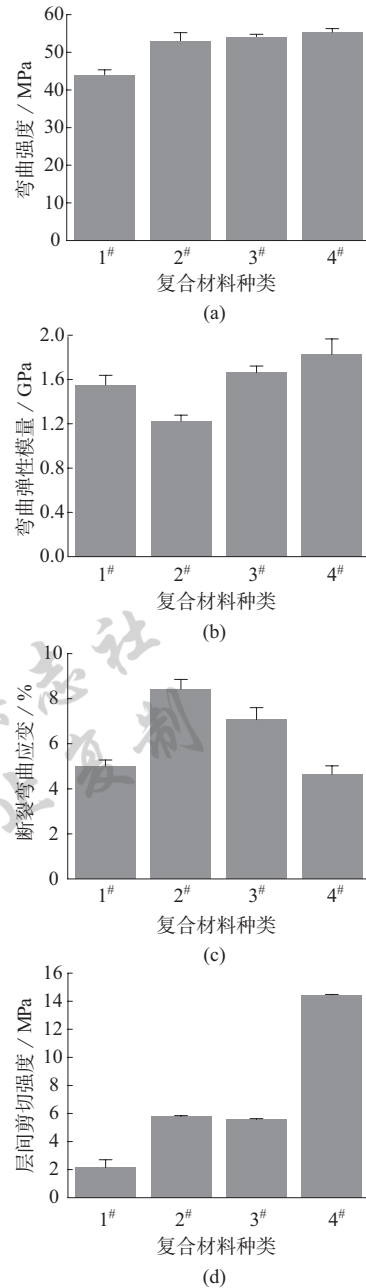
图 3 碱处理前后洋麻纤维的横截面 SEM 照片

2.2 PP/洋麻纤维复合材料力学性能及微观形貌

(1) 力学性能。

图 4 为 PP/K, PP/A-K, PP/S-K, PP/A-S-K 复合材料的力学性能。

根据复合材料强度的简单复合公式,由于碱处理后洋麻纤维强度下降,则复合材料的强度一般也应当下降,但由图 4 可以看出,与 PP/K 复合材料相比,PP/A-K 复合材料的弯曲强度提高了 21%,由此可以推断出碱处理后洋麻纤维与 PP 树脂之间



1#—PP/K ; 2#—PP/A-K ; 3#—PP/S-K ; 4#—PP/A-S-K

a—弯曲强度 ; b—弯曲弹性模量 ; c—断裂弯曲应变 ; d—层间剪切强度

图 4 4 种 PP/洋麻纤维复合材料的力学性能

因机械锁结而形成了强度较高的界面。另外,PP/A-K 复合材料的层间剪切强度比 PP/K 复合材料提高了 169%,这进一步证明了碱处理后洋麻纤维与树脂之间有较强的界面结合。由图 4 还可以看出,PP/A-K 复合材料的弯曲弹性模量较 PP/K 复合材料降低了 21%,断裂弯曲应变则提高了 68%,其原因在于碱处理软化并部分去除了纤维束中单纤维之间的果胶成分(如图 2 和图 3 所示),使单纤维之间的结合变得松散,从整体上降低了纤维的刚度,进

而降低了复合材料的刚度但提高了其韧性^[3]。

从图4可以看出, PP/S-K复合材料的弯曲强度、弯曲弹性模量、断裂弯曲应变和层间剪切强度较PP/K复合材料分别提高了23%, 7%, 24%和160%, 其中, 弯曲强度和弯曲弹性模量分别比PP/A-K复合材料提高了2%和35%, 断裂弯曲应变较PP/A-K复合材料有所下降, 层间剪切强度则变化不大。从图1可知, 偶联剂处理后洋麻纤维的拉伸强度下降16%, 即纤维自身强度下降, 故PP/S-K复合材料弯曲强度提高的主要原因在于偶联剂处理后纤维与树脂之间的界面结合性能得以提高(层间剪切强度提高160%亦可以证明)。APS中硅氧基水解成硅醇, 硅醇的硅羟基与洋麻纤维表面的羟基反应, 经脱水而形成化学键, APS与洋麻纤维表面就以化学键的形式进行了结合, 同时偶联剂在洋麻纤维表面缩聚成膜, 形成有机基团朝向外面的结构形态^[6], 有机基团中含有的乙烯基—C=C—等基团可以与PP发生反应, 通过这种反应APS就与PP以化学键的形式结合起来。这种纤维与树脂之间因化学键作用形成的界面结合优于因机械锁结形成的界面, 因而使PP/S-K复合材料的弯曲强度比PP/A-K复合材料提高了2%; 但由于洋麻纤维表面的果胶等成分并未去除, 因此有可能减少了APS与洋麻纤维之间的作用点, 从而使PP/S-K复合材料的层间剪切强度相比PP/A-K复合材料没有提高。

与PP/S-K复合材料相比, PP/A-S-K复合材料的弯曲强度和弯曲弹性模量进一步提高, 提高幅度分别为2%和10%, 同时较PP/K复合材料分别提高了26%和18%; 层间剪切强度则大幅提高, 分别较PP/S-K, PP/A-K和PP/K复合材料提高了150%, 159%和572%, 这表明碱-偶联剂复合处理兼顾了碱处理和偶联剂处理的优点, 可进一步提高洋麻纤维与树脂之间的界面结合强度。这是因为碱处理后洋麻纤维表面的部分果胶等成分被去除, 同时纤维束变得松散增加了APS与洋麻纤维之间的作用点, 进而增多了偶联过程中纤维与树脂间的化学键数量, 从而进一步增强了两者之间的界面结合。另外, PP/A-S-K复合材料的断裂弯曲应变相比PP/S-K和PP/A-K复合材料大幅下降, 甚至略低于PP/K复合材料, 这可能是较高的界面结合强度限制了分子链的运动所致。

(2) 微观形貌。

图5为PP/K和PP/A-S-K复合材料的弯曲

断面SEM照片。从图5a可以看出, PP/K复合材料弯曲断面处纤维之间的结合较松散, 纤维从树脂中被抽拔出的长度较长, 且基体的连续性遭到破坏, 分层现象严重, 说明未经任何改性处理的洋麻纤维与PP树脂之间的粘结力较低, 界面结合较差。而如图5b所示, PP/A-S-K复合材料弯曲断面处纤维之间的结合较PP/K复合材料更为紧密, 纤维从树脂中被抽拔出的长度较短, 基体的连续性较好, 分层现象较不明显, 说明碱-偶联剂复合处理后洋麻纤维与PP树脂之间的界面结合较好。

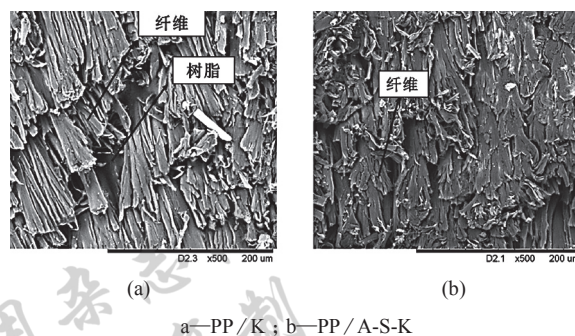


图5 PP/K和PP/A-S-K复合材料的弯曲断面SEM照片

3 结论

(1) 碱处理可使洋麻纤维表面的果胶等成分被去除, 纤维束变得松散。由碱处理制备的复合材料的弯曲强度、断裂弯曲应变和层间剪切强度相比未表面改性时分别提高了21%, 68%和169%, 弯曲弹性模量则降低了21%。

(2) 由偶联剂处理制备的复合材料的弯曲性能和层间剪切强度均高于未表面改性的复合材料, 其中, 弯曲强度和弯曲弹性模量较碱处理时分别提高了2%和35%, 断裂弯曲应变有所下降, 层间剪切强度则变化不大。

(3) 碱-偶联剂复合处理兼顾了碱处理和偶联剂处理的优点, 由此制备的复合材料的弯曲强度、弯曲弹性模量和层间剪切强度最高, 相比未经表面改性的复合材料, 其提高幅度分别为26%, 18%和572%。

参考文献

- [1] Bajpai P K, Singh I, Madaan J. Comparative studies of mechanical and morphological properties of polylactic acid and polypropylene based natural fiber composites[J]. Journal of Reinforced Plastics and Composites, 2012, 31(24):1 712-1 724.
- [2] 韩海山, 孙占英, 沈春银, 等. 剑麻纤维增强聚丙烯复合材料的制备及性能研究[J]. 工程塑料应用, 2009, 37(5):21-25.
Han Haishan, Sun Zhanying, Shen Chunying, et al. Preparation and properties of sisal fiber reinforced PP composite[J]. Engineering

Plastics Application, 2009, 37(5):21-25.

- [3] El-Shekeil Y A, Sapuan S M, Khalina A, et al. Influence of chemical treatment on the tensile properties of kenaf fiber reinforced thermoplastic polyurethane composite[J]. Express Polymer Letters, 2012, 6(12):1 032-1 040.
- [4] Rashdi A A A, Sapuan S M, Ahmad M, et al. Review of kenaf fiber reinforced polymer composites[J]. Polimery, 2009, 54:775-788.
- [5] 王春红,王瑞,沈路,等. 亚麻落麻纤维/聚乳酸基完全可降解复

合材料的成型工艺[J]. 复合材料学报, 2008, 25(2):63-67.

- Wang Chunhong, Wang Rui, Shen Lu, et al. Forming technology of flax noil fibers reinforced polylactide biodegradable composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2008, 25(2):63-67.
- [6] Masud S H, Lawrence T D, Amar K M. Effect of fiber surface-treatments on the properties of laminated biocomposites from poly (lactic acid) (PLA) and kenaf fibers[J]. Composites Science and Technology, 2008, 68:424-432.

我国塑料机械工业高速发展原因剖析

塑料机械工业的发展,在一定程度上反映出一个国家和地区国民经济及技术发展水平。同时,塑料机械又是一种重要的国际贸易机电产品,在国际贸易中占有相当比例。为此,各国政府及有关行业管理部门,都非常重视塑料机械工业的发展。

我国塑料机械工业高速发展利好因素分析

我国塑料机械已成为传统机械制造业中发展最为迅猛的行业之一,年需求额加大。未来几年,我国塑料机械行业仍将持续增长。

据了解,我国塑料机械工业的高速发展缘于下列因素:国内塑料加工业的高速发展,对塑料机械的需求旺盛;对高技术含量装备的需求所带来的设备更新及陈旧设备的淘汰。从数据的统计中可以看出,是塑料制品产量的增长引发了塑料机械销售额的增长。塑料加工业良好的发展前景,仍将是我国塑机业高速发展的主要动力。

我国塑料机械工业高速发展的原因及成就

在专业化协作生产方面,随着我国塑料机械工业化生产的进展,我国大多数企业已经意识到专业化协作生产的重要性。原来大而全、小而全的状况正在逐步改变,许多企业革除了诸如铸造等通用车间而转为外协制造;设备的一些关键部件如机筒、螺杆等也在生产集中地外购;设备所需的一些附属设备如料斗、上料装置等均可在专业协作厂购进。

在产品竞争力方面,我国塑料机械产品的功能价格比尚可,基本上能供给国内塑料原料加工与塑料制品加工、成型所需的一般技术装备。行业重点企业取得了多项自主化产品的突破,如 SCJ230 单、双层储料式塑料挤出中空成型机、木塑专用锥形双螺杆挤出设备、大口径双壁波纹管生产线以及大口径钢质防腐(3PE)减阻(树脂)内外复合管生产装备等产品达到同期国际先进水平。

在市场网络建设方面,我国塑料机械领域的大多数企业和本行业的全国性组织经过多年来的努力,在营销体系上已从原来计划经济的调拨体制基本过渡到了市场经济初期的模式。各企业的销售网络遍布全国;代理机制正在逐步走向规范;由全国性行业协会组织的塑料机械专业市场起到了积极的作用;由本行业协会和全国性专业公司组织举办的大型国际、国内展览和展示会,每年均吸引着大量中外参展商和参观者;利用现代化传播手段对内、对外的宣传攻势也陆续展开。

在科技队伍建设方面,由于塑料机械制造企业不少是从不规范的手工作坊式小企业发展而来的,在改革开放前技术力量极其缺乏。随着行业的不断发展,科技人员队伍也在不断壮大。从 1992 年以来,企业的科技人员比例一直保持在 10% 以上。科技队伍的稳定为企业产品的更新换代、技术进步提供了人才保障。

加入 WTO 后,给我国塑料机械工业的发展至少带来了两个有利条件:一是有利于出口;二是有利于引进技术,包括外商来华合资和独资办企业所带来的先进制造技术。我们必须充分利用加入 WTO 所带来的机遇,努力创造条件,增加出口,以拓展我国塑料机械工业发展的空间。(中塑网)

佛吉亚与三菱化学等合作研发全生物基塑料

近日,全球领先的汽车内饰系统供应商佛吉亚透露,目前正与三菱化学合作,开发一种 100% 绿色的生物基材料 Bio Mat,由 Bio Amber 公司提供生物基琥珀酸进行生产。

据介绍,该产品 100% 用天然材料合成,与普通材质相比,在质量减轻的同时,性能丝毫不会降低,将确保拥有较长的生命周期。新技术将使佛吉亚率先成为能够量产 100% 生物基塑料的汽车设备供应商。该公司自信这一技术今后将能够取代石油基塑料部件,帮助汽车厂商规避石油市场波动对树脂价格的影响。

目前各国家对于材料再生率和燃效标准的要求日益严格。比如,欧洲规定 2015 年车用材料的再生率将提高至 85%,油耗标准为 6.6 L/100 km;我国 2015 年油耗标准为 6.9 L/100 km。这些法规将促使汽车企业更多地采用源自天然资源材料。(雅式)

江苏投资 6.5 亿元的环保型塑料检查井项目奠基

日前,江苏河马井股份有限公司环保型塑料检查井项目在武进国家高新区举行奠基仪式。该环保型塑料检查井项目总投资 6.5 亿元,总用地 160 亩,其中一期项目投资 3 亿元,用地 80 亩,一期项目达产后将实现年产 100 万套雨污水收集系统用塑料制品、塑料给排水管件 30 万只、塑料给排水管道 50 万 m 的生产能力,将实现年销售收入约 10 亿元。

塑料检查井以高分子树脂为原料,采用组合结构,通常由井座、井筒、井盖、盖座和混凝土支承板等组成。由于采用高分子树脂为原料一次性注射成型,分体组合而成,且与井管采用柔性连接,解决了传统砖砌井和塑胶管道连接所产生的不均匀沉降问题,是国家重点推广使用的环保型排水产品。(武进新闻网)