

不饱和聚酯树脂/大麻纤维复合材料性能的研究^{*}

雷文 杨涛

(南京林业大学信息学院, 南京 210037)

摘要 采用模压工艺制备了不饱和聚酯(UP)树脂/大麻纤维复合材料,研究了大麻纤维加入量及纤维的碱处理、乙酰化处理及偶联剂处理对复合材料力学性能的影响;采用傅立叶变换红外光谱仪对复合材料的结构进行了表征和分析。结果表明,随着大麻纤维含量的增加,UP树脂/大麻纤维复合材料的拉伸弹性模量逐渐增加,拉伸强度、弯曲强度、弯曲弹性模量及冲击强度等均先降低而后逐渐增大;偶联剂处理对复合材料力学性能的改善效果最好;偶联剂与纤维之间发生了酯化反应。

关键词 不饱和聚酯树脂 大麻纤维 复合材料 力学性能 红外光谱

近些年来利用天然植物纤维增强聚合物的研究受到了人们的广泛关注^[1-3],天然植物纤维质轻、比强度高、来源广、价格便宜,且环保、可再生,用其与聚合物制成复合材料不仅可降低复合材料的成本,而且具有易降解、无污染等优点。在所有植物纤维中,研究较多的有木纤维^[4]、麻纤维^[5]、农作物秸秆^[6]等,其中,麻纤维产量大、分布广、模量高,是一种应用前景广阔的聚合物用增强材料。

我国是大麻纤维的主产国,近年来大麻产量已占世界大麻产量的1/3左右,居世界第一位。大麻纤维细、强度高,单纤断裂强度虽然低于苧麻,但优于亚麻^[7]。我国是不饱和聚酯(UP)树脂生产和消费大国,2006年我国UP树脂的产量达到115万t,其市场年消费总量达到122万t^[8]。因此利用大麻纤维增强UP树脂不仅原料来源十分丰富,而且可进一步促进UP树脂及大麻纤维的市场应用,在某些场合替代玻璃钢制品,以减少环境污染,减少玻璃纤维生产过程中的能源消耗,具有重要的经济效益和社会效益。笔者以UP树脂为基体,大麻纤维为增强材料,制备了UP树脂/大麻纤维复合材料,并研究了其性能。

1 实验部分

1.1 主要原材料

UP树脂:邻苯型,南京费隆复合材料有限责任公司;

大麻原麻:金海苧麻纺织公司;

氢氧化钠(NaOH):分析纯,上海凌峰化学试剂有限公司;

冰乙酸:分析纯,汕头市西陇化工厂;

偶联剂:KH-570,南京康普顿曙光有机硅化工有限公司。

1.2 主要仪器及设备

电子天平:T-500型,常熟双杰测试仪器厂;

分析天平:BS124S型,精度0.0001g,北京塞多利斯仪器系统有限公司;

电热恒温鼓风干燥箱:GZX-9240MBE型,上海博讯实业有限公司医疗设备厂;

平板硫化机:XLB-D350×350×2型,上海第一橡胶机械厂;

电子万能试验机:CMT4204型,深圳新三思材料检测有限公司;

简支梁冲击试验机:XJJ-5型,承德市试验机厂;

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪:VERTEX70型,德国布鲁克公司。

1.3 试样制备

1.3.1 大麻纤维的制备及预处理

利用钢丝刷对大麻原麻进行梳理,将大麻原麻细化成大麻纤维,然后将纤维切成长7mm的短切纤维,在105℃下烘至恒重。分别采用下列方法处理:

(1) 碱处理 配制20%浓度的NaOH溶液,将大麻纤维放入其中浸泡,待30min后从溶液中取出,用水漂洗纤维,直到其为中性;

(2) 乙酰化处理^[9] 使用一定量的冰乙酸,将大麻纤维放入其中浸泡,然后放入120℃的烘箱中,放置150min后从溶液中取出纤维,晾干;

(3) 偶联剂处理 称取质量分数为纤维含量3%的KH-570偶联剂,加入适当溶剂配制成溶液,

^{*} 江苏省高校自然科学基金项目(06KJD220083)

收稿日期:2008-01-20

将大麻纤维放入其中浸泡,待 30 min 后从溶液中取出纤维,晾干。

1.3.2 UP 树脂/大麻纤维复合材料试样制备

复合材料试样制备工艺如图 1 所示。

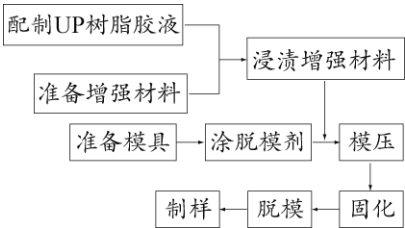


图 1 UP 树脂/大麻纤维复合材料试样制备工艺流程

1.4 性能测试

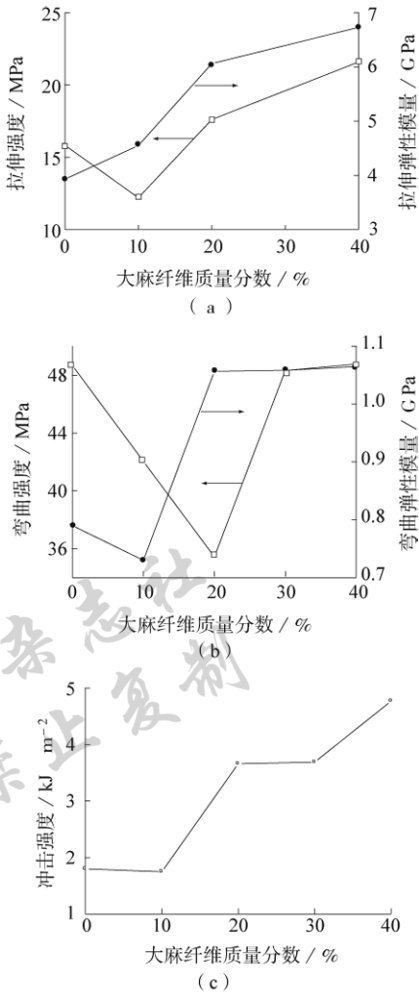
拉伸性能按 GB/T 1447 - 1983 测试,拉伸速率 10 mm/min;弯曲性能按 GB/T 1449 - 1983 测试,弯曲速率 10 mm/min,跨距 50 mm;冲击性能按 GB/T 1451 - 2005 测试,摆锤能量 2 J。

FTIR 分析:选取冲击试样,利用切片法从其断面上制样,采用 ATR 技术对材料进行 FTIR 分析。

2 结果与讨论

2.1 纤维含量对复合材料力学性能的影响

图 2 为不同大麻纤维含量对 UP 树脂/大麻纤维复合材料力学性能的影响。从图 2 可以看出,纯 UP 树脂浇注体的拉伸强度、弯曲强度及冲击强度分别为 15.83 MPa、48.67 MPa 和 1.80 kJ/m²,随着大麻纤维含量的增加,UP 树脂/大麻纤维复合材料的拉伸强度、冲击强度值均先减小而后又逐渐增大,即当大麻纤维质量分数为 10% 时,复合材料的拉伸强度及冲击强度均达最低值,分别为 12.20 MPa 和 1.75 kJ/m²,较纯 UP 树脂浇注体分别下降了 22.93% 和 2.78%,说明此时大麻纤维的加入对复合材料的性能特别是拉伸强度不利,但随着大麻纤维含量的进一步增加,复合材料的拉伸强度及冲击强度又逐渐增大,当大麻纤维的质量分数为 40% 时,复合材料的拉伸强度及冲击强度分别达到 21.59 MPa 和 4.77 kJ/m²,较纯 UP 树脂浇注体分别提高了 36.39% 和 165.00%,增强增韧效果非常明显。但复合材料弯曲强度受纤维含量变化的影响有所不同,虽然总体趋势也是先降低而后增加,但其最低值出现在纤维质量分数为 20% 处,而后弯曲强度逐渐增加,但即使纤维含量达到 40% 时,复合材料的弯曲强度仍然只与纯 UP 树脂浇注体相当。纤维含量对复合材料弯曲强度的影响与拉伸强度不同,其原因可能是两者的断裂机理不一致造成的^[10]。



a—拉伸性能; b—弯曲性能; c—冲击强度

图 2 纤维含量对复合材料力学性能的影响

由图 2 还可以发现,随着纤维含量的增加,复合材料的拉伸弹性模量逐渐增加,与混合法则的理论推测的趋势是一致的;但材料弯曲弹性模量的变化趋势却明显与混合法则不同,而是呈先降低而后增大趋势,但当纤维质量分数达到 20% 后,复合材料的弯曲弹性模量又基本保持不变。实验结果既表明了复合材料结构上的复杂性,又说明混合法则作为一种理论公式在实际使用过程中也存在某些局限性。

2.2 纤维预处理对复合材料力学性能的影响

图 3 为大麻纤维不同处理方法对 UP 树脂/大麻纤维复合材料力学性能的影响。图 3 表明,3 种预处理方法对复合材料拉伸强度的影响均不十分明显,即使采用效果最好的偶联剂处理也仅能使复合材料的拉伸强度由处理前的 17.61 MPa 提高到 19.64 MPa,提高幅度仅为 11.53%;纤维处理对复

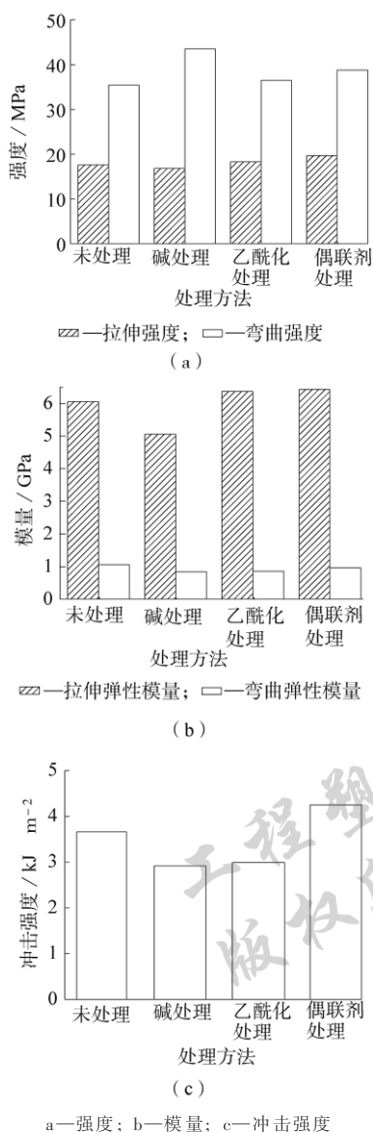


图3 纤维处理方法对复合材料力学性能的影响

合材料弯曲强度的改善效果也不理想,只有碱处理可明显改善复合材料的弯曲强度,提高幅度达22.69%,另外两种处理方法提高幅度分别为2.87%和9.48%。从图3还可看出,乙酰化处理及偶联剂处理可使复合材料的拉伸弹性模量分别提高5.13%和6.16%,但碱处理却使复合材料的拉伸弹性模量降低;且3种处理方法均能降低复合材料的弯曲弹性模量,下降幅度分别为20.86%、18.93%和8.70%。冲击强度测试结果表明,采用偶联剂处理可使复合材料的冲击强度从原来的3.66 kJ/m²提高到4.25 kJ/m²,提高幅度为16.12%;而其它两种处理方法使复合材料的冲击强度降低。由此可见,偶联剂处理对UP树脂/大麻纤维复合材料力学性能的改善效果最好,而碱处理对材料弯曲强度的提

高效果最好。在3种处理方法中,乙酰化处理的作用最差。

另外,需要补充说明的是,碱处理对复合材料力学性能的影响情况较为复杂,其浓度、处理时间对复合材料的力学性能均存在明显的影响,且这种影响无规律性,其影响趋势也与UP树脂/苧麻布复合材料的影响趋势并不完全一致。

2.3 UP树脂/大麻纤维复合材料的FTIR分析

图4示出UP树脂/大麻纤维复合材料中纤维处理前后的FTIR谱图。

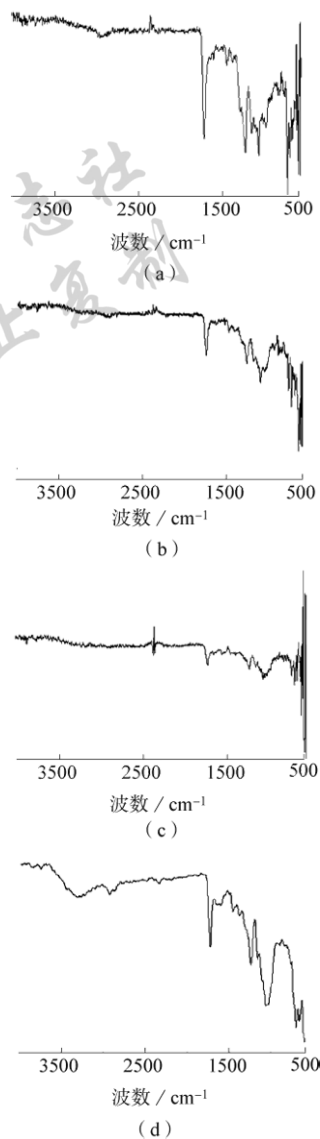


图4 UP树脂/大麻纤维复合材料中纤维处理前后的FTIR谱图

图4a表明,在3400~3600 cm⁻¹处出现的主要是大麻纤维上的羟基(还有少量UP树脂长链末端

的羟基)吸收峰,在 $2\ 800\sim3\ 000\text{ cm}^{-1}$ 处出现的是一 CH_3 和一 CH_2 的伸缩振动吸收峰,在 $1\ 720\text{ cm}^{-1}$ 处是羧酸基团的特征吸收峰,在 $1\ 240\text{ cm}^{-1}$ 处是酯基的特征吸收峰,在 721.26 cm^{-1} 处是一 CH_2 的面内摇摆振动吸收峰^[11]。

在图4b中 $3\ 400\sim3\ 600\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰隐约出现,但峰的强度与图4a中同一位置的峰相比明显降低。其原因是大麻纤维经碱处理后形成纤维素钠盐(纤维素—ONa)^[12],导致纤维表面的羟基含量降低,所以表现为峰强度降低。对比图4a和图4b可以发现两者在其它波数的特征峰位置及形状都基本相似,说明碱处理对纤维表面化学结构的影响可能主要是降低羟基含量。

图4c表明, $3\ 400\sim3\ 600\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰基本消失,说明乙酰化处理可使纤维表面的一OH基团发生酯化反应,但在 $1\ 735\sim1\ 740\text{ cm}^{-1}$ 处的酯基中C—O的特征吸收峰并不十分明显,说明乙酰化处理对纤维的酯化效果并不十分理想。

由图4d可见,在 $3\ 400\sim3\ 600\text{ cm}^{-1}$ 处却出现较强的吸收峰,可能是由于偶联剂的烷氧基水解形成硅醇^[13],而Si—OH缔合时O—H伸缩振动处于高波数,从而可观察到强度较高的吸收峰;在 $2\ 800\sim3\ 000\text{ cm}^{-1}$ 处出现的是一 CH_3 和一 CH_2 的伸缩振动吸收峰。偶联剂的引入使得一 CH_3 相对含量升高,使该处的峰强度较图4a、图4b和图4c均有所提高;在 $1\ 240\text{ cm}^{-1}$ 处出现了相对增强的酯基特征吸收峰。这可能是由于偶联剂化学结构中含有酯基所致;在 $1\ 735\sim1\ 740\text{ cm}^{-1}$ 处出现了酯基中C—O的特征吸收峰,该处吸收峰较其它3种复合材料的吸收峰均有所增强,说明偶联剂与纤维发生了反应,使得纤维中的酯键增多,纤维与树脂间的键合稳定性更高,这点可与力学性能相印证。

3 结论

(1) 使用适量的大麻纤维与UP树脂复合可明显提高复合材料的拉伸性能和冲击性能。

(2) 对大麻纤维进行预处理将对复合材料的力学性能产生明显影响,其中偶联剂处理对复合材料力学性能的改善效果最佳。

(3) FTIR分析表明,碱处理大麻纤维将主要降低其中—OH的含量;乙酰化处理对酯化效果作用不大;偶联剂处理可使大麻纤维上的酯键增多,纤维与树脂之间的结合稳定性更高。

参考文献

- [1] Yang Hanseung, Kim Hyunjoong, Park Heejun, et al. Water absorption behavior and mechanical properties of lignocellulosic filler-polyolefin bio-composites[J]. Composite Structures, 2006, 72: 429–437.
- [2] Luyt A S, Malunka M E. Composites of low-density polyethylene and short sisal fibres: The effect of wax addition and peroxide treatment on thermal properties[J]. Thermochimica Acta, 2005, 426: 101–107.
- [3] Arbelaiz A, Fernández B, Ramos J A, et al. Mechanical properties of short flax fibre bundle/polypropylene composites: Influence of matrix/fibre modification, fibre content, water uptake and recycling[J]. Composites Science and Technology, 2005, 65: 1582–1592.
- [4] Liu Shihjing. Modeling and simulation of the vacuum forming of wood fiber-filled thermoplastic composites[J]. Polymer Composites, 1997, 18(6): 673–680.
- [5] Eichhorn S J, Young R J. Composite Micromechanics of Hemp Fibres and Epoxy Resin Microdroplets[J]. Composites Science and Technology, 2004, 64(): 767–772.
- [6] Jen Borda, Be áta Tesláry, Mikl ó Zsuga. Biologically degradable fiber-reinforced urethane composites from wheat straw[J]. Polymer Composites, 1999, 20(4): 511–514.
- [7] 高志强, 马会英. 大麻纤维的性能及其应用研究[J]. 北京纺织, 2004(6): 30–31.
- [8] 王绪江, 肖淑红, 赵鸿汉. 2006年我国UPR市场分析及动向[C]//中国不饱和聚酯树脂行业协会第十一届年会论文集. 宜兴: 中国不饱和聚酯树脂行业协会, 2007.
- [9] Tserki V, Zafeiropoulos N E, Simon F, et al. A study of the effect of acetylation and propionylation surface treatments on natural fibres[J]. Composites: part A, 2005(36): 1110–1118.
- [10] Dhakal H N, Zhang Z Y, Richard M O W. Effect of water absorption on the mechanical properties of hemp fibre reinforced unsaturated polyester composites[J]. Composites Science and Technology, 2007, 67: 1674–1683.
- [11] 孙占英. 塑木复合材料的耐久性研究[D]. 南京: 南京林业大学, 2005.
- [12] 王俊勃, 郑水蓉, 赵川, 等. 碱处理对苧麻醋酸纤维素复合材料的影响[J]. 复合材料学报, 2002, 19(6): 130–133.
- [13] 鲁博, 张林文, 曾竟成, 等. 天然纤维复合材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.

STUDY ON PROPERTIES OF UNSATURATED POLYESTER RESIN/HEMP FIBER COMPOSITES

Lei Wen, Yang Tao

(College of Information Science and Technology, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China)

ABSTRACT The unsaturated polyester resin/hemp fiber composites were formed by compression molding process. The effects of hemp fiber dosages and treating methods on the mechanical properties of composites were investigated, and FTIR technology was em-

ployed to investigate the structures of different composites. The results showed that the tensile modulus of the composites increased with hemp fiber dosage increasing, while the tensile strength, flexural strength and modulus and impact strength decreased first then increased gradually. Pre-treating the fiber with silane coupling agent KH-570 could comprehensively improve the mechanical properties of the composites. FTIR showed that, esterifying reaction between silane agents and hemp fiber had happened.

KEYWORDS unsaturated polyester resin, hemp fiber, composite, mechanical property, FTIR

650 nm 塑料光纤传输系统研制成功

最近中国科学院西安光机所投资企业——西安飞讯光电有限公司承担研制的 650 nm 塑料光纤传输系统通过了专家的鉴定。650 nm 塑料光纤传输系统是由 OBH 型光波长转换器、OEJH 型 650 nm 光以太网交换机、OZJ 型 650 nm 光中继器、OWK 型 650 nm 光网卡、ODH 型 650 nm/RJ45 光电转换器、650 nm 塑料光纤光缆等 9 个单元产品组成,是一个新型的、配套齐全且功能完善的塑料光纤局域网传输系统。该系统采用 2 Gbps 高速存储交换技术实现网络交换和低损耗塑料光纤作为传输介质,相对于 5 类线铜缆系统具有传输频带宽、保密性能好、抗干扰能力强、防雷击、质量轻、韧性好、节约铜资源等特点,相对于石英光纤系统具有施工简便、接口容易、光源便宜、综合成本低等特点。该系统可用于各类公用、专用局域网,特别适用于短距离、保密要求高及环境特殊的场合。鉴定委员会认为该系统总体设计合理,具有自主知识产权,为光纤到桌面的局域网传输系统提供了新的解决方案,填补了国内空白,总体技术达到国际先进水平,具有广泛的应用价值和前景。(中聚网)

我国塑料模具行业发展日趋大型化

目前,我国塑料模具行业日趋大型化,而且模具加工精度将越来越高。10 年前精密塑料模具的精度一般为 5 μm ,现在已达 2 ~3 μm 。不久 1 μm 精度的模具将上市。随着零件微型化及精度要求的提高,有些模具的加工精度公差要求在 1 μm 以下,这就要求发展超精加工。

专家认为,我国塑料模具行业要进一步发展多功能复合模具,一套多功能模具除了冲压成型零件外,还担负叠压、攻丝、铆接和锁紧等组装任务。通过这种多功能模具生产的不再是成批零件,而是成批的组件,如触头与支座的组件、各种微小电机、电器及仪表的铁芯组件等。多色和多材质塑料成型模具也将有较快发展。这种模具缩短了产品的生产周期,今后在不同领域将得到发展和应用。

随着热流道技术的日渐推广应用,热流道模具在塑料模具中的比例将逐步提高。采用热流道技术的模具可提高制件的生产率和质量,并能大幅度节约原材料。这项技术的应用在国外发展很快,已十分普遍。国内热流道模具也已经生产,有些企业已达 30% 左右,但总的来看,比例太低,亟待发展。随着塑料成型工艺的不断改进与发展,气辅模具及适应高压注射成型工艺的模具将随之发展。

有关专家认为,模具标准件的应用将日渐广泛,模具标准化及模具标准件的应用能极大地影响模具制造周期。使用模具标准件不但能缩短模具制造周期,而且能提高模具质

量和降低模具制造成本。同时,快速经济模具的前景十分广阔。由于要求模具的生产周期越短越好,因此开发快速经济模具越来越引起人们重视。例如研制各种超塑性材料来制作模具;用环氧、聚酯或在其中填充金属、玻璃纤维等增强物制作简易模具。这类模具制造工艺简单,精度易控制,收缩率较小,价格便宜,寿命较高。还可用水泥塑料制作汽车覆盖件模具。中、低熔点合金模具、喷涂成型模具、电铸模、精铸模、层叠模、陶瓷吸塑模及使用热硬化橡胶快速制造的低成本模具等快速经济模具将进一步发展。快换模架、快换冲头等也将日益发展。另外采用计算机控制和机械手操作的快速换模装置、快速试模装置技术也会得到发展和提高。

模具行业中压铸模的比例将不断提高。随着车辆和电机等产品向轻量化方向发展,对压铸模的数量、寿命和复杂程度将提出越来越高的要求。随着以塑代钢、以塑代木的发展和零件的精度和复杂程度的不断提高,塑料模的比例将不断提高,其精度和复杂程度也将随着相应提高。(锐)

美国华人科学家研制出“纤维纳米发电机”

美国佐治亚理工学院著名华人材料学家王中林领导的科研小组最近研制出一种能产生电能的新型纳米纤维,命名为 KEVLAR。他们用这种纤维织成布料,用来制造衣服、鞋和生物植入物如起搏器等。

在这种合成纤维上涂布四乙氧基硅烷,再在其上面涂一层氧化锌,这种氧化锌向外生长,形成许多凸起的晶体棒,就像卷式发梳上的梳齿。当有机应力如弯曲、挤压等作用于这些氧化锌晶体“发梳”时,它们就会产生电压。他们解释说,所研制的两种涂有氧化锌的纤维,其中一种上面的氧化锌晶体“发梳”被涂上了一层薄金,可作为电极,另一种表面是未经处理的氧化锌晶体“发梳”。当这两种纤维相互摩擦时,涂金且较硬的“发梳”使没有涂金的“发梳”的梳齿弯曲,由于压电效应,氧化锌晶体上出现电荷。这两种纤维末端的电线可以将电流输送到照明装置上,实现机械能到电能的转换。(中聚网)

9 层阻隔膜 VARRX 吹膜生产线

塑料加工机械制造商 Windmoller & Hoelscher(W & H)最近推出 Varex 吹膜生产线。该新设备可以生产整个厚度只有 30 μm 、宽度为 2400 mm 的 9 层阻隔膜。这种 9 层阻隔膜中有 1 层(乙烯/乙烷醇)共聚物(E/VAL)膜,厚度为 1 μm ,该 E/VAL 层被夹在 2 层聚酰胺(PA)之间,接着是 2 层茂金属线性低密度聚乙烯(m-LLDPE),还有 1 层(乙烯/乙酸乙烯酯)共聚物(E/VAC)及 1 层低密度聚乙烯(LDPE)等。这种 9 层阻隔膜较之传统的多层阻隔膜降低了成本。

(代芳)