

竹原纤维增强低熔点聚酯复合材料的制备及其性能研究^{*}

王春红 王 瑞 于 飞

(天津工业大学纺织学院, 天津 300160) (中国民航大学职业技术学院, 天津 300300)

摘要 采用非织造加工工艺将经适当脱胶处理的竹原纤维与低熔点聚酯(LMPET)纤维制成混合纤维预成型件,经模压成型制成竹原纤维增强LMPET复合材料板材。研究表明,当模压温度、时间及压力分别为170℃、20 min及30 MPa,竹原纤维的质量分数为40%时,制得的复合材料的纵、横向拉伸强度分别为136.0、87.6 MPa;纵、横向弯曲强度分别为534.0、470.0 MPa。竹原纤维增强LMPET复合材料初步确定可用于汽车、建材等领域。

关键词 竹原纤维 热塑性树脂 非织造工艺 复合材料 模压成型 力学性能

竹子是世界上的第二大森林资源,全世界竹林面积2 000万hm²,分布广泛。我国竹类植物资源十分丰富,竹子的种类和竹林面积均居亚太地区之首,其中主要竹类约有40属、400余种,竹类面积约700万hm²,占世界竹林面积的35%左右,占亚太地区的58%强。

目前,国内有关竹原纤维的研究主要集中在纤维脱胶、纺纱及面料设计方面,但由于竹原纤维脱胶工艺还不完善,脱胶后纤维的抱合力差,成纱质量较低^[1~3]。而国外工业发达国家如日本、美国等则将更多的注意力投向了竹原纤维复合材料的开发研究,目前已经对竹原纤维增强热固性复合材料的力学性能进行了测试与分析^[4],同时也就竹原纤维增强聚丙烯及可降解型树脂复合材料的结晶性、粘弹性及可降解性能展开了探索性研究^[5~9]。

笔者制备了竹原纤维增强低熔点聚酯(LMPET)复合材料,并就材料的相关性能进行研究。

1 竹原纤维增强LMPET复合材料的制备

1.1 原材料的选用及处理

(1) 竹原纤维

采用浙江林学院提供的竹原纤维,其为采用物理机械方法制成的束状竹原纤维。经测试,其基本物理性能、化学组成见表1、表2。

表1 竹原纤维的基本物理性能

平均长度/cm	平均直径/ μm	平均长径比	密度/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	断裂强力不均匀率/%	拉伸强度/ $\text{CN}\cdot\text{dtex}^{-1}$
15	450	333	1.5	33	0.204

表2 竹原纤维、苎麻纤维化学成分对比 %

项目	纤维素	木质素	果胶	半纤维素	其它
竹原纤维	44.35	31.28	0.87	22.30	1.20
苎麻纤维	65~75	0.8~1.5	4~5	14~16	2.5~6

束状竹原纤维中因含有果胶、纤维素等韧性成分,使得纤维束的拉伸强度较低,同时纤维的手感粗

硬,不能适应梳理加工工艺。由表2可以看出,竹原纤维与苎麻纤维的化学成分相似,所以在借鉴苎麻化学脱胶的基础上,采用酸洗-碱煮工艺对竹原纤维进行化学脱胶处理,以去除纤维中的韧性成分,提高其可梳理性,同时适当的脱胶处理还可以进一步提高纤维与基体的界面结合强度^[10~12]。

脱胶处理工艺主要包括纤维的膨化处理、酸碱处理及柔化处理。其中膨化处理中尿素溶液的质量浓度为1.5 g/L;酸处理溶液的质量浓度为1.5 g/L,处理时间和温度分别是50 min和85℃;碱处理溶液的质量浓度为8 g/L,处理时间和温度分别是120 min和96℃;酸、碱处理中竹原纤维的质量(g)与溶液体积(mL)的比值即溶比分别取1/35和1/25;柔化处理中使用了液态FD-10型柔软剂(天津市福金达商贸有限公司提供),柔软剂溶液的质量浓度为15 g/L。

脱胶处理工艺中,尿素作为膨化剂可以使纤维间隙扩大,以去除杂质。酸洗和碱煮则可以去除纤维中的果胶、木质素和聚戊糖等成分^[13~15];柔软剂的使用可以有效改善纤维的柔软性。

脱胶处理后竹原纤维的物理性能测试结果见表3。比较表1、表3可知,脱胶处理后纤维的直径减小,纤维的长径比较处理前提高了3倍,拉伸强度提高了近26倍,同时强力分布较为均匀。脱胶处理前后纤维纵向结构的扫描电镜(SEM)照片可以更直

表3 脱胶处理后竹原纤维的基本物理性能

平均长度/cm	平均直径/ μm	平均长径比	断裂强力不均匀率/%	拉伸强度/ $\text{CN}\cdot\text{dtex}^{-1}$	热分解温度/℃
10	100	1 000	21	5.5	302.3

^{*} 教育部高等学校博士学科点专项科研基金项目(20050058002)

收稿日期:2006-07-24

观地表现出这一点,见图1。

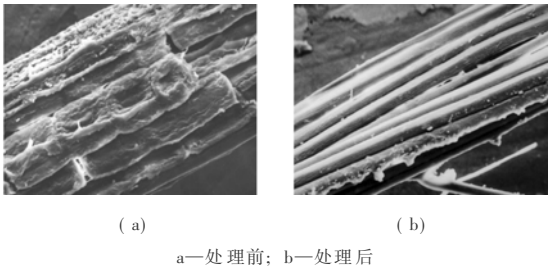


图1 脱胶处理前后竹原纤维的纵向SEM照片(×300)

由图1还可以看出,脱胶处理可以去除纤维中大量的韧性成分,但还没有使竹原纤维达到单纤化的程度。本研究只要确保竹原纤维能适应梳理成网加工以制作非织造物预成型件即可,所以在保证脱胶处理效果的基础上重点研究了提高纤维强度的处理工艺。经反复试验确定的上述脱胶处理工艺可以满足本研究的需要。

(2) LMPET 纤维

考虑到目前市场上可自然降解的树脂价格高、产量小,笔者采用价格便宜、广泛使用的 LMPET 纤维作为基体材料。采用天津石油化工有限公司产的 LMPET 纤维。这种 LMPET 纤维具有比常规聚酯纤维更低的熔点,且在干、湿状态下性能变化不大,此外还具有拉伸强度较高、回弹性好、热性能优良、化学稳定性及耐磨性好等优点^[16,17]。LMPET 纤维的基本物理性能见表4。

表4 LMPET 纤维的基本物理性能

平均长度/ mm	回潮率/%	拉伸强度/ CN·dtex ⁻¹	断裂伸长 率/%	含油率/%	熔点/℃
50.3	0.36	3.20	40.6	0.21	165

1.2 仪器、设备

- 生物显微镜:XSZ-H型,北京泰克仪器有限公司;
- 差示扫描量热仪:DSC7型,美国PE公司;
- 综合热分析仪:STA409PC型,德国耐驰公司;
- 小和毛机:XFH型,青岛市胶南针织机械厂;
- 罗拉式梳理机:天津工业大学;
- 液压机:Y/TD71-45A型,天津液压机厂;
- 电子万能试验机:WDW-100型,长春市朝阳试验仪器有限公司;
- 万能强力机:3369型,美国Instron公司;
- SEM:Quanta 200型,捷克FEI公司。

1.3 预成型件及复合材料的制作

(1) 预成型件的制作

采用非织造工艺中的开松、梳理工艺制作复合

材料预成型件。即首先在开松机上对竹原纤维、LMPET 纤维进行初步的开松与混合,以去除混合纤维中的杂质及较短纤维,改善增强竹原纤维长度、细度、整齐度。因增强纤维较长,采用罗拉式梳理机对开松过的纤维混合体进行梳理成网,转速为110 r/min,成网质量较好。

在借鉴国内外相关研究的基础上^[6,9-12],通过试验确定了复合材料预成型件制作工艺参数为:开松4次,罗拉梳理3次,增强纤维与基体纤维的质量配比分别为30:70、40:60、50:50和60:40,采用操作简单的平行铺网方式进行铺网,复合材料预成型件的面密度为1200 g/m²左右。

(2) 复合材料的模压成型工艺

复合材料的模压成型工艺可以简单概括为:低压预热 定时恒温加压 冷却定型。采用平板敞开式模具,并在模压前将模具上下表面均涂以最高耐热温度为400℃的PMR型脱模剂(石家庄玻璃钢材料公司生产)。

采用5 MPa压力对模具内的预成型件进行预压,预热温度为LMPET的起熔温度——115℃,预热时间为5 min。通过预热可使热量向预成型件内部快速传递,同时可以排挤出预成型件内部的气泡;模压温度为170℃(即高于熔点3%),可以使预成型件中的LMPET纤维充分熔融,确保模压成型的复合材料表面光滑;模压压力选定为30 MPa,这一压力既可使树脂熔融流动,达到很好的粘结效果,同时又不会使材料表面产生热积聚现象;模压时间确定为20 min,其依据是在保证材料质量的基础上降低能耗。

图2示出采用上述工艺参数制备的竹原纤维质量分数为40%的复合材料的外观照片。由图2可以看出,复合材料表面竹原纤维分布得较为均匀,纤维排列无明显的方向性。

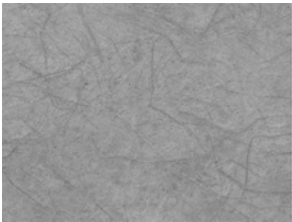


图2 复合材料的外观照片

2 竹原纤维增强 LMPET 复合材料的力学性能

按照GB/T 1447-2005和GB/T 1449-2005对材料纵、横向的力学性能进行了测试。其中沿梳理

方向切取试样的测试数据为纵向力学性能,沿垂直于梳理方向取样的测试数据为横向力学性能。夹具间试样尺寸依照国标要求裁取,其中拉伸试样为哑铃型,夹具间试样的尺寸为 115 mm ×10 mm ×1 mm;弯曲试样的尺寸为 60 mm ×10 mm ×1 mm,拉伸、弯曲速率为 2 mm/min。表 5 为竹原纤维增强 LMPET 复合材料的力学性能。

表 5 竹原纤维增强 LMPET 复合材料的力学性能

竹原纤维 /LMPET 质量比	纵向拉伸强度 /MPa	横向拉伸强度 /MPa	纵向弯曲强度 /MPa	横向弯曲强度 /MPa
30 /70	102.2	73.0	385.0	320.0
40 /60	136.0	87.6	534.0	470.0
50 /50	110.8	82.7	400.7	283.3
60 /40	87.8	75.0	367.3	316.7

由表 5 可以看出,竹原纤维的质量分数为 40%~60% 时,复合材料的纵、横向拉伸强度和弯曲强度处于较高水平,均超过了普通工程塑料的力学性能(拉伸强度 50 MPa,弯曲强度 70 MPa);当竹原纤维的质量分数为 40% 时,复合材料的拉伸与弯曲强度均呈现较大值,其纵、横向拉伸强度分别达到 136.0 MPa 和 87.6 MPa,弯曲强度分别达到 534.0 MPa 和 470.0 MPa。由此可以发现,竹原纤维的质量分数对材料的力学性能有很大影响:当竹原纤维的质量分数过小时,不能发挥竹原纤维的增强功能,复合材料的强度不高;当竹原纤维的质量分数过大时,基体不能很好包覆竹原纤维,界面结合强度低,材料内部易出现孔洞,使复合材料的强度降低。

图 3 示出竹原纤维质量分数为 40% 的复合材料的拉伸断口 SEM 照片。由图 3 可以看出,材料的拉伸断口较不平齐,在一定程度上属于韧性破坏。断口处有部分纤维被抽拔出,还有部分空隙,说明竹原纤维与 LMPET 的界面结合有待进一步提高。



图 3 试样拉伸断口的 SEM 照片

3 竹原纤维增强 LMPET 复合材料的应用领域

将竹原纤维增强 LMPET 复合材料与汽车、建材领域使用的部分热塑性玻璃纤维增强塑料(GFRP)的力学性能进行对比,结果列于表 6。

由表 6 可知,竹原纤维增强 LMPET 复合材料具

表 6 竹原纤维增强 LMPET 复合材料与热塑性 GFRP 的力学性能对比

材 料	拉伸强度 /MPa	弯曲强度 /MPa
竹原纤维增强 LMPET 复合材料 ¹⁾	111.8	502.0
热塑性 GFRP 中 GF 的质量分数 /%		
27.5	86	115
31	85	120
30	80	120

注:1) 40% 竹原纤维增强 LMPET 复合材料,其拉伸、弯曲强度取横、纵向均值。

有明显的力学性能优势,初步确定可用于汽车、建材领域,如在汽车领域可用于制作汽车车门内饰板、吸噪音板、汽车零配件、汽车内装修材料及汽车仪表板等^[18,19],但需要进一步研究材料的冲击强度、热变形温度和燃烧性能等指标。目前国内用于汽车领域的热塑性 GFRP 的冲击强度为 705 J/m²,热变形温度为 152℃,燃烧速率为 0.07 mm/s;在建材领域可用于制作地板等建筑材料,但需要进一步研究材料的弯曲强度、弯曲弹性模量、内结合强度、含水率、表面胶合强度、甲醛释放量及吸水厚度膨胀等指标。目前市场上复合强化地板的弯曲强度、弯曲弹性模量、表面胶合强度、内结合强度分别是 30、5 000、4.5、1.0 MPa。目前竹原纤维增强 LMPET 复合材料在市场上还没有得到应用,但是通过与国内外市场上广泛使用的热塑性 GFRP 的比较,可以基本判定竹原纤维增强 LMPET 复合材料的应用前景乐观。

4 结论

(1) 采用开松、梳理等非织造工艺将增强竹原纤维与 LMPET 纤维均匀混合可制备复合材料预成型件,加工流程短、成本低、适合工业化生产。

(2) 开发的竹原纤维增强 LMPET 复合材料的力学性能超过了目前在工程承力件领域被广泛使用的热塑性 GFRP 的力学性能,初步确定可用于制作汽车车门、保险杠及家用地板等以替代普通工程塑料,从而达到节省石油资源、保护环境的效果。

(3) 竹原纤维的质量分数为 40% 时,复合材料的力学性能较佳,其纵、横向拉伸强度分别为 136.0、87.6 MPa,纵、横向弯曲强度分别为 534.0、470.0 MPa。

参考文献

1 方太君,孟家光,陈莉娜,等.竹纤维的研究开发现状.针织工业,2005(12):20

2 徐艳华,袁新林.竹纤维网孔针织面料的设计与应用.丝绸,2005(9):53

3 王越平,高绪珊,邢声远.几种天然纤维素纤维的结构研究.棉纺织技术,2006(2):8

4 Kim H J, Seo D W, Lim J K, et al. Tensile properties and water ab-

- sorption behavior of bamboo fiber reinforced composites. Key Eng Mat, 2006(1/2) : 306, 417
- 5 Lee S H, Wang S Q. Biodegradable polymers/bamboo fiber biocomposite with bio-based coupling agent. Compos Part A - Appl S, 2006, 37(1) : 80
- 6 Jae K L, Jun H S, Jun Y C, et al. Effects of matrix on mechanical property test bamboo fiber composite materials. Key Engineering Materials, 2005(297 ~300) : 1 529
- 7 Kori Y, Kitagawa K, Hamada H. Crystallization behavior and viscoelasticity of bamboo-fiber composites. J Appl Polym Sci, 2005, 98(2) : 603
- 8 Rajulu A V, Devi R R, Devi L G. Thermal degradation parameters of bamboo fiber reinforcement. J Reinf Plast Comp, 2005, 24(13) : 1407
- 9 Nguyen H T, Yamamoto H, Matsuoka T, et al. Effect of surface treatment on interfacial strength between bamboo fiber and PP resin. JSME International Journal, Series A (Solid Mechanics and Material Engineering), 2004, 47(4) : 561
- 10 Hughes M, Stuart T, Liu Q, et al. Structural biocomposites from flax-Part I: Effect of bio-technical fibre modification on composite properties. Composites Part A (Applied Science and Manufacturing), 2006, 37(3) : 393
- 11 Cao Y, Shibata S, Fukumoto I. Mechanical properties of biodegradable composites reinforced with bagasse fibre before and after alkali treatments. Compos Part A-Appl S, 2006, 37(3) : 423
- 12 Herrera-Franco P J, Valadez-Gonzalez A. A study of the mechanical properties of short natural-fiber reinforced composites. Compos Part B-Eng, 2005, 36(8) : 597
- 13 李振华, 董硕. 苎麻快速化学脱胶技术研究. 成都纺织高等专科学校学报, 2000(4) : 5
- 14 杨红穗, 张元明. 大麻快速化学脱胶工艺初探. 中国纺织大学学报, 1999(5) : 83
- 15 赵瑾, 王汝敏, 李宁. 植物纤维素在生物降解复合材料中的应用进展. 塑料工业, 2004(11) : 1
- 16 晏雄. 产业用纺织品. 上海: 东华大学出版社, 2003.
- 17 姚穆, 周锦芳, 黄淑珍, 等. 纺织材料学. 上海: 中国纺织出版社, 2000.
- 18 卢珣, 章明秋, 容敏智. 剑麻纤维增强聚合物基复合材料. 复合材料学报, 2002(5) : 1
- 19 邹晓文. 法国开发亚麻和大麻纤维的新用途. 包装世界, 2004(2) : 43

RESEARCH ON RAW BAMBOO FIBER REINFORCED LOW MELTING POINT POLYESTER COMPOSITES

Wang Chunhong, Wang Rui

(Textile Engineering Department, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300160, China)

Yu Fei

(Vocational Technical College, Civil Aviation University of China, Tianjin 300300, China)

ABSTRACT The non-woven technology is adopted to mix the raw bamboo fibers treated by proper degumming method with low melting point polyester fibers so as to make the fibers performed parts, which can be made into the raw bamboo fiber reinforced low melting point polyester composite panels by pressure forming. The optimized technology of this research is worked out by reduplicate experiments and optimization methods in condition of even fiber webs, which can be described as the weight ratio of the raw bamboo fibers and low melting point polyester fibers is 40/60, the molding temperature, time and pressure are respectively 170 °C, 20 min and 30 MPa. The tensile strengths of the composite are 136.0 MPa and 87.6 MPa in longitudinal and transverse directions respectively, and the bending strengths of the composite are 534.0 MPa and 470.0 MPa in longitudinal and transverse directions respectively. This composite can be used in the fields such as automobiles, building materials according to primary experiments.

KEYWORDS raw bamboo fiber, thermoplastic resin, non-woven technology, composite, pressure forming, mechanical property

市场准入制度启动 塑料包装企业首当其冲

国家质监总局开始启动 39 种食品用塑料包装、容器和工具等制品的市场准入制度,从 9 月 1 日起食品用塑料包装生产企业可以开始申请市场准入。业界人士称,这一制度的实施,将进一步促进中国食品质量安全保障水平的提高。近期,由包装容器等引发的食品安全问题日益为社会各界广泛关注。今年初质监总局在全国范围内部署了一次对食品用包装、容器、工具等制品生产企业的普查。结果表明,全国约有 7000 多家食品用包装、容器、工具等制品生产企业,其中塑料制品企业有 3700 多家,超过总数一半以上。针对这一现状,食品包装市场准入制度首先从塑料包装入手。

第一批实施市场准入制度的食品用塑料包装制品包括

用量大、范围广、消费者关注度高的 3 大类共 39 种产品,其中有饮用水桶、零售商品包装袋、方便面袋、膨化食品袋、一次性塑料餐饮具、塑料奶瓶、儿童和学生用蜜胺塑料餐具等,都有国家标准或行业标准。对于其它食品用塑料包装制品,由于缺乏相应的技术标准,质监总局目前正在组织专家调研,在提出相应的技术要求后将在第二批列入。

业界专家指出,目前中国食品包装材料存在较多的质量问题,突出表现在卫生指标不合格、使用性能差、降解性能不达标等。一些中小企业为获取非法利润,违规使用廉价劣质原材料生产食品用包装容器,严重扰乱了市场秩序。食品包装市场准入制度的实施,将对保障食品质量安全,规范市场秩序,维护产业健康发展起到积极的推动作用。(石化网)