

碱处理对酚醛树脂/剑麻纤维复合材料性能的影响^{*}

才红 韦春

(桂林工学院材料与化学工程系,桂林 541004)

摘要 用碱处理方法对剑麻纤维(SF)进行表面改性,再与酚醛树脂(PF)混合、塑炼、模压成型,制备了PF/SF复合材料,对其冲击强度、弯曲强度、耐磨性、吸水性及热性能进行测试,借助偏光显微镜和扫描电子显微镜观察、分析了复合材料的形态结构。结果表明,经碱处理的SF提高了PF/SF复合材料的综合性能,其原因与界面作用得到加强有关。

关键词 剑麻纤维 酚醛树脂 碱处理 复合材料

剑麻又名西沙尔麻,是一种硬质天然纤维作物,主要生长在热带、亚热带地区,我国广东、广西、海南等省均有种植。剑麻纤维(SF)是取自剑麻叶片中的维管束纤维^[1],具有密度小、无毒无害、强度和模量高、价格低廉等特点,是易于获取的可再生资源,因此SF作为增强材料使用受到人们的广泛关注^[2~6]。

SF的化学组成以纤维素为主,其次是半纤维素、木质素和果胶等,由于生长区域和生长条件的不同,剑麻组成结构略有差异,造成性能分散性大、不均匀,而且纤维素大分子的重复单元之中有大量的羟基,这些羟基在分子内或分子间形成氢键,使剑麻具有亲水性,导致其在复合材料中的应用领域有一定的局限性。笔者采用碱处理方法对SF进行改性,使其细微结构发生变化,再与酚醛树脂(PF)共混制成PF/SF复合材料,并探讨了碱处理对PF/SF复合材料性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

SF: 广西剑麻集团公司;

PF: 上海树脂厂;

其它助剂: 化学纯,市售。

1.2 实验仪器、设备

塑料制品液压机: YA71-45A型,天津锻压机床厂;

开放式塑炼机: SK-160B型,上海橡胶机械厂;

无尘高效粉碎机: GFZW-31型,国营岳池县农机修造厂;

微型植物试样粉碎机: 河北黄骅市齐家务科学仪器厂;

电子万能试验机: AG-201型,日本岛津制作所;

磨损试验机: MM-200型,上海工业大学附属工厂;

简支梁冲击试验机: XJJ-5型,承德试验机厂;

微量热天平: WRT-3P型,上海实验仪器厂;

偏光显微镜(POM): Nikan-3型,日本岛津制作所;

扫描电子显微镜(SEM): S-570型,日本日立公司。

1.3 PF/SF复合材料试样的制备

为了改善PF与SF的界面粘结性,在制备复合材料之前先用碱处理方法对SF进行表面处理,即将SF浸泡于2%的NaOH溶液中,常温下处理2h,再用去离子水冲洗呈中性,于烘箱中80℃烘干恒重。

将碱处理的SF粉碎后与适量的木粉、固化剂、固化促进剂、无机填料、润滑剂、增塑剂等一起加入到PF中进行混合,并在开放式塑炼机上塑炼,空转筒温度控制在100~110℃,工作筒温度控制在125~135℃,塑炼4~5min,冷却后粉碎,制成模塑料备用,将模塑料装入预热至160~165℃的模具中热压成型为试样,成型压力为180~200MPa。

1.4 性能测试

(1) 力学性能

弯曲性能用电子万能试验机按GB/T 9341-1988测试,加载速度为1mm/min;冲击性能用简支梁试验机按GB/T 1043-1993测试。

(2) 耐磨性

磨损性能用磨损试验机按GB/T 3960-1989测试,耐磨性能评定方法为用体积磨损量表示耐磨性。

^{*} 广西自治区学位委员会 2003 学位授权点学科建设经费资助项目

(3) 热性能
热分解温度用微量热天平按 GB/T 1035 - 1970 测试,升温速率为 20 ℃/min,温度范围为室温 ~ 500 ℃。

(4) 吸水率
吸水率按 GB/T 1034 - 1998 测定。

(5) 形态结构
采用 POM 和 SEM 对 PF/SF 复合材料试样的形态结构进行观察并拍照。

2 结果与讨论

2.1 碱处理对 PF/SF 复合材料力学性能和耐磨性的影响

将 20% 的未处理与碱处理的 SF 加入到 PF 中,制成 PF/SF 复合材料,分别测试其冲击强度、弯曲性能和耐磨性,结果见表 1。

表 1 碱处理对 PF/SF 复合材料性能的影响		
项目	碱处理	未处理
冲击强度/ $\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$	7.19	5.37
弯曲强度/MPa	85.7	77.3
弯曲弹性模量/MPa	5078.6	4665.9
体积磨损量/ cm^3	0.006597	0.016273

由表 1 可知,碱处理后其复合材料的力学性能有所提高,冲击强度达到 7.19 kJ/m^2 ,弯曲强度为 85.7 MPa,比未处理的复合材料体系分别提高了 34% 和 10%,弯曲弹性模量由 4 665.9 MPa 提高到 5 078.6 MPa,这与组分的性能及组分之间界面粘结的好坏有关。

从表 1 还可看出,碱处理 SF 后复合材料的体积磨损量由原来的 0.016 273 cm^3 降低到 0.006 597 cm^3 ,即耐磨性有所提高,其原因可能是由于未处理的 SF 表面存在大量的杂质,不利于与基体 PF 结合。碱处理后 SF 溶胀,柔软性、弹性和断裂伸长率增加,除掉部分杂质后与 PF 的界面结合增强,因而复合材料的耐磨性显著提高。

2.2 碱处理对 PF/SF 复合材料热性能的影响

图 1 为 SF 未处理及碱处理时 PF/SF 复合材料的热分解图谱。表 2 列出 SF 未处理及碱处理时 PF/SF 复合材料的热重分析数据。

从图 1 和表 2 可以看出, SF 经过碱处理后其复合材料的初始分解温度由原来的 260 ℃ 提高到 276 ℃,最大分解速率温度由 324 ℃ 提高到 340 ℃,这可能是因为 SF 经过碱处理后其表面变得粗糙,当与 PF 共混、模压成型时,界面发生了机械互锁作用,提

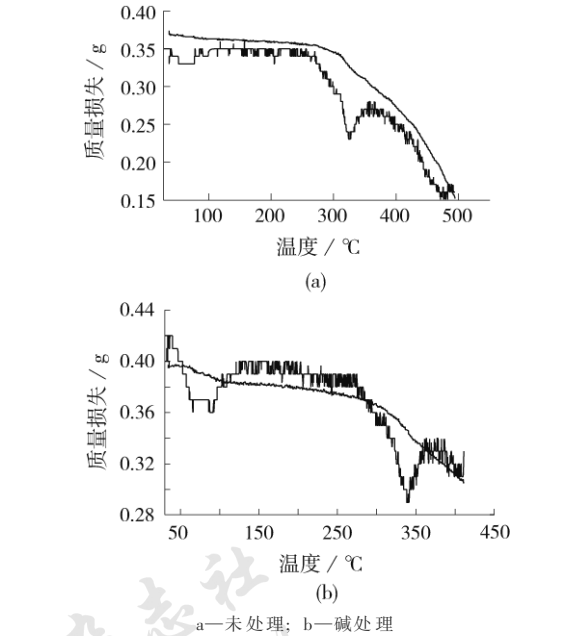


图 1 SF 未处理及碱处理时 PF/SF 复合材料的热分解图谱

表 2 SF 未处理及碱处理时 PF/SF 复合材料的热重分析数据		
项 目	未处理	碱处理
初始分解温度 $T_{d0}/^{\circ}\text{C}$	260	276
失重率/%	3.89	1.52
最大分解速率温度 $T_{d\max}/^{\circ}\text{C}$	324	340
失重率/%	9.7	14.1

高了界面的粘结力,同时也提高了 PF/SF 复合材料的热性能。

2.3 碱处理对 PF/SF 复合材料耐水性能的影响

SF 中存在大量的羟基,有很强的吸水性,水对 SF 的进攻主要从 SF 的表面开始,进入复合材料的途径主要是 SF 与 PF 基体之间的界面孔隙,因此对 SF 表面进行碱处理,改善了 SF 的表面状态,提高了 SF 与 PF 基体的界面粘合情况,进而有效地改善了 PF/SF 复合材料的耐水性。表 3 给出了 SF 未处理及碱处理时 PF/SF 复合材料在水中浸泡不同时间后的质量变化结果。由表 3 可知,PF/SF 复合材料经水浸泡 240 h 后,未处理 SF 填充 PF 复合材料的质量变化率为 5.22%;而经碱处理的 SF 填充 PF 复合材料的质量变化率减小到 3.53%,降低了 30%,由此表明 SF 经碱处理后其复合材料的耐水性是比较好的。

表 3 碱处理对 PF/SF 复合材料耐水性的影响								
项目	未处理 SF				碱处理 SF			
	浸泡时间/h				浸泡时间/h			
	24	72	144	240	24	72	144	240
质量变化/%	0.17	0.56	3.96	5.22	0.13	0.28	2.54	3.53

2.4 SF 含量对 PF/SF 复合材料性能的影响

复合材料中 SF 的含量有一最佳值才能赋予材料较优的力学性能。图 2 为 SF 含量对 PF/SF 复合材料力学性能的影响。由图 2 可知,纯 PF 的冲击强度和弯曲强度很低,分别为 5.4 kJ/m^2 、 82.7 MPa ,随着 SF 含量的增加,PF/SF 复合材料的力学性能有所提高,当 SF 的质量分数为 30% 时,冲击强度达到最大值(7.8 kJ/m^2),提高了 45%;当 SF 的质量分数达到 40% 时,弯曲强度达到最大值(96.9 MPa),提高了 17%。其原因是,当 SF 含量较低时 PF/SF 复合材料的强度主要取决于基体 PF 的强度, SF 在基体中所起的增强作用不足以抵消其在基体中形成的应力缺陷所起的破坏作用,随着 SF 含量的增加,复合材料所受应力均匀分布,强度才得以提高^[4]。当 SF 含量达到临界纤维体积分数时才出现最大值。PF/SF 复合材料的力学性能不仅与其本身的结构有关,加工工艺条件的影响也很大。

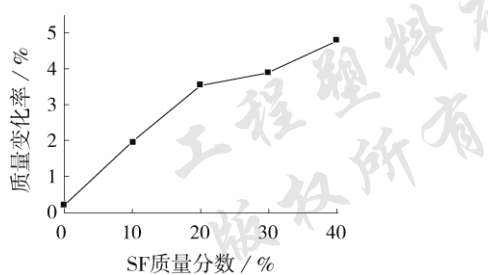


图 2 SF 含量对 PF/SF 复合材料力学性能的影响

笔者还研究了 SF 含量对 PF/SF 复合材料耐水性的影响,结果见图 3。从图 3 可以看出,随着 SF 含量的增加,PF/SF 复合材料的吸水质量变化率增大。其原因是 SF 中纤维素大分子链之间及其内部有强烈的氢键作用,植物纤维表现出较强烈的吸水性,而且由于 SF 丝束中含有许多空隙,形成微管现象,产生毛细管的吸水作用。但 SF 质量分数为 40% 的 PF/SF 复合材料经 240 h 的浸泡后,其质量变化率仍小于 5%,因此说这种复合材料的耐水性是较好的。

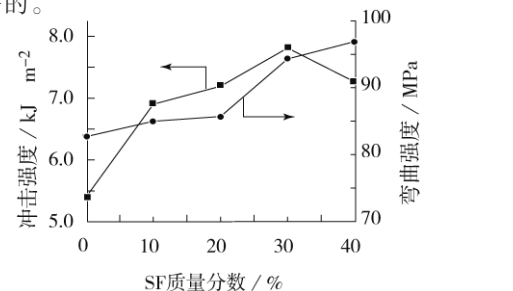
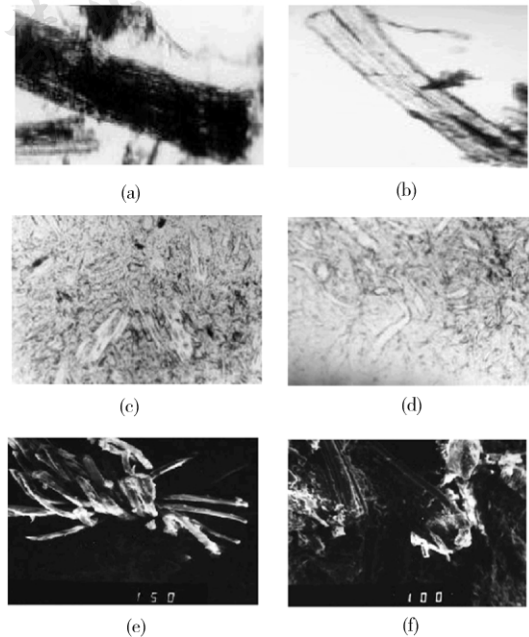


图 3 SF 含量对 PF/SF 复合材料耐水性的影响

2.5 PF/SF 复合材料的形态结构分析

图 4 是 SF 和 PF/SF 复合材料的 POM 和 SEM 照片。由图 4c、图 4e 可知, SF 未经处理时, PF/SF 复合材料的 SF 与 PF 界面明显,说明两者界面粘结较差。碱处理后, SF 以细小纤维分散在 PF 中,界面较为模糊(见图 4d,图 4f)。其原因可从图 4a 和图 4b 的比较中得出,一方面碱处理后 SF 脱去部分果胶,表面变得粗糙,而留下的单纤维之间的界面可增大 PF 与 SF 的粘结强度,使 PF/SF 界面粘合力增大;另一方面,碱处理导致 SF 原纤化,即复合材料中 SF 的纤维束分裂成更小的纤维,纤维的直径减小,长径比增加, SF 与 PF 的有效接触表面增加,因而均可增大弯曲强度。PF/SF 复合材料冲击强度提高的原因,一是碱处理后界面粘结强度提高;二是碱处理后 SF 溶胀、韧性提高,中间孔隙增大,这些都有利于吸收能量,提高冲击强度。未处理的 SF 由果胶粘接成束未完全分离,致使 SF 在 PF 中分散不均匀,这也是其复合材料力学性能不如碱处理者高的原因。



a—未处理 SF(POM); b—碱处理 SF(POM);
c—PF/未处理 SF(POM); d—PF/碱处理 SF(POM);
e—PF/未处理 SF(SEM); f—PF/碱处理 SF(SEM)

图 4 SF 和 PF/SF 复合材料的 POM 和 SEM 照片

3 结论

- (1) 碱处理方法提高了酚醛树脂/剑麻纤维复合材料的冲击强度和弯曲强度。
- (2) 碱处理方法使酚醛树脂/剑麻纤维复合材料的耐水性有所改善。
- (3) 剑麻纤维的含量对复合材料的力学性能有

一定的影响,当剑麻纤维质量分数为 30% 时冲击强度有最大值;其质量分数达到 40% 时弯曲强度有最大值。

(4) 从酚醛树脂/剑麻纤维复合材料的偏光显微镜和扫描电子显微镜照片可以看出,碱处理方法使剑麻纤维表面变得粗糙,有效地提高了剑麻纤维与酚醛树脂之间的界面结合力,使复合材料的综合性能得以提高。

参考文献

1 L. Joseph. 剑麻纤维增强聚苯乙烯复合材料的拉伸性能. 彭学成译. 塑料世界, 1997(4) : 15

2 Kuruvilla Joseph, Sabu Thomas. Effect of chemical treatment on the tensile properties of short sisal fibre-reinforced polyethylene composites. Polymer, 1996, 37(23) : 5 139

3 Joseph P V, Joseph K, Thomas S, et al. Effect of processing variables on the mechanical properties of SF/PP composites. Composites Science and Technology, 1999, 59(11) : 1 625

4 杨桂成,曾汉民,章明秋,等. 剑麻纤维/不饱和聚酯环境材料. 工程塑料应用, 2001, 29(1) : 6

5 杨桂成,曾汉民,简念保,等. 剑麻纤维与玻纤混杂增强 PVC 复合材料的性能研究. 塑料工业, 1996(1) : 79

6 周彦豪. 短剑麻/橡胶复合材料的开发应用. 化工进展, 1988(3) : 18

EFFECT OF ALKALI TREATMENT ON THE PROPERTIES OF PHENOLIC RESIN/SISAL FIBER COMPOSITES

Cai Hong, Wei Chun

(Department of Material and Chemical Engineering, Guilin Institute of Technology, Guilin 541004, China)

ABSTRACT The surface of sisal fiber(SF) was modified by alkali treatment. And then the modified SF was blended with phenolic resin(PF), by masticating and molding, the PF/SF composites were prepared. The impact strength, flexural strength, abrasion resistance, water absorption and thermal property were tested. The interface morphology of PF/SF composites were observed by POM and SEM. The results showed that the integral property of PF/SF composites was improved by adding the modified SF, which can enhance the interfacial effect.

KEYWORDS sisal fiber, phenolic resin, alkali treatment, composite

美施乐公司推出塑料晶体管新材料

近日,美国施乐公司宣布该公司新开发出一种有机半导体材料,有望用于制造塑料晶体管等新型电子器件。

测试显示,该新型聚合物材料的很多性能明显优于现有的类似聚合物材料,它不仅具有与硅材料相当的电学特性,而且在空气中稳定性很高,不像其它聚合物材料在有氧环境下会很快降解。与硅晶体管相比,塑料晶体管的好处在于成本低廉,生产便捷,不需要昂贵的制造设备和高度洁净的真空环境。这种材料最有可能首先用来为手机、便携电脑等制造质量轻、柔韧性强的新型塑料显示屏。(国信)

我国塑料片材需求旺盛

塑料片材在我国的应用范围日益扩大,以年均高于 12% 的速度持续快速增长,估计 2003 年其产量达 95 万 t。多层复合共挤塑料片材透明度高、表面光亮,且保鲜功能好,能满足乳品、饮料行业对包装材料的需求,这种片材的市场日渐趋旺;具有高阻隔性的片材能为食品提供较长的保质期和货架寿命,仍然是各企业竞相开发的“热点”;而采用高新技术制造的“纳米塑料片材”也是片材市场的亮点之一;另外,由环保降解片材生产线生产的各类降解片材因具有环境友好性的特点而在远期市场具有很大的发展潜力。(包材)

欢迎查询有关广告

对于在我刊刊登的所有广告,如读者需要查询更详细的资料或了解情况,请填好《读者查询广告资料服务卡》后寄回或来函。本杂志社将为您提供或转请有关单位提供资料,以满足您的要求。如需购买任何广告单位的材料、设备、仪器及配件等产品,我社将帮助您联系,以保证产品质量,争取优惠价格。欢迎各单位在我刊刊登广告。刊登办法函索即寄。

《工程塑料应用》读者查询广告资料服务卡

No _____

读者姓名_____单位_____

通讯地址_____电话_____邮政编码_____

欲获得《工程塑料应用》_____年第_____期第_____页_____

广告中有关_____的详细资料。

如空位不够,请另附纸。填好后请寄回。

山东省济南市 108 信箱杂志社

邮政编码: 250031