

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2018.07.028

麻纤维增强聚丙烯复合材料研究进展

周颖¹, 罗阳¹, 郭建兵^{1,2}, 何敏^{1,2}

(1. 国家复合改性聚合物材料工程技术研究中心, 贵阳 550058; 2. 贵州大学材料与冶金学院, 贵阳 550025)

摘要: 基于麻纤维作为复合材料的增强体具有价廉、质轻、可生物降解、可再生等优点, 以及近年来麻纤维增强聚丙烯复合材料的研究备受关注的现状, 介绍了麻纤维的化学改性和物理改性方法, 包括低温热解、硅烷改性、果胶酶处理等; 重点概述了剑麻纤维、大麻纤维和黄麻纤维增强 PP 复合材料的研究进展, 展望了麻纤维增强 PP 复合材料的应用前景和发展方向。

关键词: 麻纤维; 聚丙烯; 复合材料

中图分类号: TQ 321.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2018)07-0142-04

Research Progress of Hemp Fiber Reinforced Polypropylene Composites

Zhou Ying¹, Luo Yang¹, Guo Jianbing^{1,2}, He Min^{1,2}

(1. National Engineering Research Center for Compounding and Modification of Polymer Materials, Guiyang 550058, China;

2. College of Materials Science and Metallurgy Engineering, Guizhou University, Guiyang 550025, China)

Abstract: Hemp fibers are considered as strengthen packing of polymer materials because of their cheap, light, biodegradable, renewable characteristics. In recent years, the research of hemp fiber reinforced polypropylene composite attracted much attention. The methods of chemical and physical modification of hemp fibers, including low temperature pyrolysis of silane modified pectinase, were introduced. The progress in the study of sisal fiber, hemp fiber and jute fiber reinforced PP composite was reviewed, and the application prospect and development direction of PP composites reinforced by hemp fiber were prospected.

Keywords: hemp fiber; polypropylene; composite

麻纤维按大类分为韧皮纤维和叶纤维。韧皮纤维主要有大麻、黄麻、亚麻、苕麻和青麻等, 叶纤维主要有剑麻和蕉麻等。其中, 亚麻等胞壁不木质化, 纤维的粗细长短同棉相近, 可作纺织原料; 黄麻、剑麻、蕉麻等胞壁木质化, 纤维短且粗硬, 属于硬质纤维, 适宜包装用麻袋和纺制绳索等。

目前, 麻纤维除应用在纺织工业、麻制缆绳外, 还广泛应用于汽车内饰行业。麻纤维增强聚丙烯 (PP) 在汽车中的应用由仪表盘等内饰件扩展到发动机罩等外装件、车身和结构件^[1]。麻纤维以其价廉、质轻、可生物降解、可再生以及生长速度快等特点, 不但可以成为木材的替代品, 也可以部分取代玻璃纤维等合成纤维。同时, 天然纤维复合材料减少了塑料废弃的环境污染, 也降低了植物焚烧给环境带来的污染

^[2]。麻纤维增强材料具有密度小、耐冲击、吸音隔热性好、可回收等优点, 麻纤维部件不仅可使汽车发动机减重 10%, 其成本也比玻璃纤维部件低, 满足了汽车工业轻量化、环保和可持续的要求^[3]。近年来, 运用麻纤维增强聚合物基体复合材料的研究越来越多。笔者围绕麻纤维增强 PP 复合材料这一主题, 从麻纤维结构、麻纤维的改性方法及不同种类麻纤维增强 PP 复合材料三个方面综述取得的进展。

1 麻纤维的结构

麻纤维的主要成分是纤维素 (64%~66%), 还含有半纤维素 (13.1%~16.6%)、木质素 (11%~15%)、胶质 (1.8%) 等^[4]。其中纤维素的重复单元中每一基环内含有 3 个羟基, 这些羟基形成分子间氢键或分子内氢键^[5]。在自然状态下, 40~70

基金项目: 贵州省科技计划项目 (黔科合重大专项 [2015]6005 号, 黔科合基础 [2018]1087 号), 贵州省高层次创新人才培养项目 ([2015]4039, [2016]5667 号), 贵州省优秀青年科技人才项目 ([2015]26 号), 贵阳市白云区科技计划项目 (白科合 [2017]66 号)

通讯作者: 郭建兵, 研究员, 主要从事高性能复合材料研究及应用 E-mail: guojianbing_1015@126.com

收稿日期: 2018-04-17

引用格式: 周颖, 罗阳, 郭建兵, 等. 麻纤维增强聚丙烯复合材料研究进展 [J]. 工程塑料应用, 2018, 46(7):142-145.

Zhou Ying, Luo Yang, Guo Jianbing, et al. Research progress of hemp fiber reinforced polypropylene composites[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(7):142-145.

个纤维素分子通过分子之间的氢键可以形成微纤维。微纤维具有优良的力学性能和化学稳定性^[6]。而木质素是一种复杂的酚类高分子化合物,包括对羟基苯基、紫丁香基和愈创木基三种基本结构,这三种结构通过醚键和碳碳键连接形成网状三维结构^[7]。

2 麻纤维的改性方法

麻纤维含有大量的羟基,极性且亲水,而PP是疏水的非极性材料,两者的相容性差,所以未经改性处理的麻纤维与树脂基体的界面粘合性较差,而且亲水性的纤维还容易吸收水分,造成界面脱粘,性能下降。因此,在制备PP/麻纤维复合材料前普遍需要对麻纤维进行改性处理以降低其亲水性,提高复合材料的界面粘结力。

麻纤维常用的改性方法有化学改性和物理改性。物理改性的目的是改善纤维与基体之间的物理粘合性能,它只改变纤维的一些物理特性,如表面结构和性能,主要的方法包括蒸汽爆破处理法、高能射线辐射法、热处理法等。而化学改性则是改变了纤维的化学组成,导致纤维与基体之间的粘结程度发生变化,进而改变了纤维在基体中的分散程度,提高材料的力学性能,主要包括界面偶合改性、高锰酸钾改性、氢氧化钠改性、乙酰化改性等^[8-9]。

刘兴静等^[10]以大麻、黄麻和苧麻为原料,采用苯甲酰氯、丙烯酸、氢氧化钠和亚氯酸钠对麻表面进行处理,考察了麻种类和化学处理方式对麻纤维力学性能和吸湿度的影响。研究表明,丙烯酸处理的大麻纤维对麻纤维力学性能和吸湿度影响最显著,纤维经处理后表面积增大,表面变粗糙。

李闲闲等^[11]采用紫外光辐射、生物酶处理、冷冻骤热和高温高压联合处理的方法,对汉麻纤维进行脱胶处理,研究了其工艺条件对汉麻纤维残胶率、力学性能等的影响。经上述方法处理后木质素含量和残胶率大幅降低,纤维变细且均匀,力学性能优良,热稳定性提高。

M. Vukcevic等^[12]对短麻纤维进行了氧化和碱处理,运用碘吸附、扫描电镜和比表面积等方法研究了影响短麻纤维吸附性能的因素。研究表明,短麻纤维的吸附性能主要受表面酸度和官能团数量的影响,而纤维结构和比表面积对锌离子的吸附具有次要作用。

3 不同种类麻纤维增强PP复合材料

不同种类的麻纤维对PP复合材料的增强效果有差异,黄麻纤维可以增强PP复合材料的刚性,剑麻纤维可以增强PP复合材料的冲击强度,洋麻纤维可以增强PP复合材料的弯曲强度^[13]。此外,纤维形态、纤维尺寸、纤维分布和纤维杂化对复合材料的力学性能均有影响。

3.1 剑麻纤维增强PP复合材料

N. Mokaloba^[14]研究了碱处理对剑麻纤维增强PP复合

材料力学性能、形态结构和结晶度的影响,发现剑麻纤维增强PP复合材料的极限抗拉强度达到580 MPa。

Wu Lingyan等^[15]制备了PP/超支化聚酯接枝剑麻微晶(MCC-g-HPG-SA)/碳酸钙复合材料,采用热重分析、差示扫描量热、广角X射线衍射、扫描电子显微镜、熔体流动速率、动态力学性能分析等方法,研究了复合材料的热性能和力学性能。结果表明,添加4%质量分数的MCC-g-HPG-SA可显著提高复合材料的力学性能,冲击强度和弯曲强度分别达到64.71 kJ/m²和42.72 MPa。

Sun Zhanying等^[16]研究了纤维形态、纤维分布、纤维杂化和纤维尺寸对剑麻纤维增强PP复合材料拉伸性能的影响。研究表明,纤维分布对轴向拉伸弹性模量有较大影响。纤维的形状和纤维尺寸对横向拉伸弹性模量影响较大。玻璃纤维杂化和纤维形态是影响轴向剪切模量的重要因素。

I. D. Ibrahim等^[17]制备了化学处理的剑麻纤维增强再生PP(rPP)纳米复合材料。剑麻纤维分别与10%,20%,30%和40%的rPP混合,并添加一定量的纳米粘土,采用马来酸酐接枝PP(MAPP)作为相容剂。研究结果表明,纤维表面改性使其与rPP基体间的界面粘附增强;纤维改性、添加MAPP和纳米粘土,提高了复合材料的力学性能,降低了吸水率。随着纤维含量的增加,MAPP和纳米粘土的加入,复合材料的拉伸强度、拉伸弹性模量和冲击性能均有所提高。

O. I. Oluwale等^[18]研究了化学改性对剑麻增强PP复合材料力学性能的影响。采用不同摩尔分数的KOH, HCl, NaCl和乙醇对剑麻纤维进行化学改性,得到了16种化学改性的剑麻纤维样品。结果表明,0.75 M HCl + 0.25 M KOH为最佳化学处理方法,此方法处理的剑麻改性均聚PP复合材料在硬度、拉伸强度和冲击强度方面均最佳。

M. Naushad等^[19]采用熔融混合技术制备了剑麻增强PP生物复合材料,添加相容剂MAPP制备的生物复合材料在拉伸强度和弯曲强度方面有显著提高。生物复合材料的冲击断裂形态揭示了剑麻纤维、MAPP和PP基体的界面粘结性更好。

3.2 大麻纤维增强PP复合材料

Li Xiaoping等^[20]采用果胶酶和偶联剂预处理大麻纤维,制备了改性大麻纤维增强PP复合材料。发现果胶酶预处理降低了大麻纤维中果胶含量。果胶酶预处理改性大麻纤维增强PP复合材料与偶联剂改性大麻纤维增强PP复合材料相比,力学性能有所提升。

D. M. Panaitescu等^[21]采用 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(MPS)和高锰酸钾(KP)改性大麻纤维,来改善大麻纤维增强PP复合材料的力学性能。与PP相比,MPS改性大麻纤维增强PP复合材料的弹性模量增加了

67%, KP 改性大麻纤维增强 PP 复合材料的弹性模量增加了 69%。

Ma Li 等^[22]制备了氢氧化钠改性及氢氧化钠和 γ -氨丙基三乙氧基硅烷共同改性大麻纤维,研究了化学处理对复合材料拉伸性能的影响。发现氢氧化钠和 γ -氨丙基三乙氧基硅烷改性大麻纤维对 PP 复合材料的拉伸性能有显著提升,尤其是碱-硅烷共同处理复合材料的拉伸强度比玻璃纤维增强复合材料的拉伸强度只低 4%。

T. Sullins 等^[23]采用不同浓度氢氧化钠化学处理大麻纤维和添加 MAPP 的方式对 PP 基体进行改性,分别比较了加入 5% MAPP, 5% 浓度氢氧化钠处理大麻纤维, 10% 浓度氢氧化钠处理大麻纤维, 和 5% 浓度氢氧化钠处理 +5% MAPP 的改性效果。结果发现,用 5% 浓度氢氧化钠处理大麻纤维并加入 5% MAPP 的复合材料具有最好的力学性能。

M. Doinaiorga 等^[24]采用 PP 和麻纤维分离进料的双螺杆挤出机制备了大麻纤维增强 PP 复合材料。经过处理的大麻纤维增强 PP 复合材料的拉伸强度和拉伸弹性模量分别提高了 78% 和 61%。

3.3 黄麻纤维增强 PP 复合材料

Y. Seki^[25]采用熔体纺丝制备了改性黄麻微颗粒增强 PP 复合材料。利用 5%~20% 的三水合硼酸钠 (SP) 水溶液处理黄麻微颗粒,使得黄麻疏水性增加。发现用 10% 的 SP 溶液处理后黄麻疏水性达到最大值。改性黄麻颗粒的质量分数为 1.4% 时,复合材料的吸湿性和亲水性均为最高。

G. George 等^[26]采用环境友好的混合工艺制备了 PP / 黄麻复合材料,并研究了太阳光老化对复合材料拉伸和弯曲性能的影响。发现 MAPP 和 KMnO_4 处理的复合材料相比纯 PP 在太阳光老化下有更好的热稳定性。MAPP 和 KMnO_4 的化学改性,使得复合材料基体与黄麻间的界面粘附增加。

H. Jeong 等^[27]采用低温热解法预处理黄麻纤维,分别在 200, 250, 300 $^{\circ}\text{C}$ 下消除黄麻纤维中的非纤维素化合物且不损害纤维素的结构。经证实,吸附水、低分子量化合物如蜡、半纤维素、木质素等亲水化合物基本从纤维中去除。低温热解降低了黄麻纤维的亲水性和吸水率,且最大热分解温度升高。热解黄麻纤维加入 PP 中,提高了黄麻纤维与 PP 的相容性。

K. M. Siddiquee 等^[28]研究了黄麻纤维改性 PP 复合材料的制备及生物降解性。采用 1 mm 和 3 mm 纤维长度的黄麻纤维制作复合材料,分别用 5%, 10% 和 15% 的纤维增强 PP。发现在堆肥条件下,复合材料的可生物降解性得到了提高。

4 结语

探究麻纤维与 PP 基体界面间的相互作用,对麻纤维增强 PP 复合材料结构和性能影响有非常积极意义。低温热解法、硅烷改性、果胶酶处理等处理方法为麻纤维在 PP 中良好分散和提高复合材料的力学性能提供了新的思路。麻纤维增强 PP 复合材料具有独特环境效益,如低 VOC、生物可降解性,可减少温室气体排放等,更具有潜在的巨大市场,如汽车内饰、过滤布、电缆防护层等。麻纤维表面修饰与改性处理、麻纤维增强 PP 复合材料的功能化是今后关注的方向。

参考文献

- [1] 陈家瑞. 汽车构造 [M]. 北京:机械工业出版社,2005.
Chen Jiarui. Automobile Mechanics[M]. Beijing:Mechanical Industry Press,2005.
- [2] 张璐. 麻纤维 / 聚丙烯热塑性复合材料的制备与机械性能研究 [D]. 天津:天津工业大学,2011.
Zhang Lu. Preparation and mechanical properties of hemp fiber / polypropylene thermoplastic composites[D]. Tianjin:Tianjin Polytechnic University,2011.
- [3] 田永. 汽车内饰用麻纤维增强聚丙烯复合材料的力学性能研究 [D]. 长沙:湖南大学,2008.
Tian Yong. Study on mechanical properties of ephedrine fiber reinforced polypropylene composite for automobile interior decoration[D]. Changsha:Hunan University,2008.
- [4] Liu Zhaotie, et al. Carbohydrate Polymers,2008,71(1):18-25.
- [5] 郭义明. 植物纤维化学 [M]. 北京:轻工业出版社,1990:20-25.
Wu Yiming. Chemistry of plant fibre[M]. Beijing:Light Industry Press,1990:20-25.
- [6] Hinterstoisser B, et al. Vibrational Spectroscopy,2000,22:111-118.
- [7] 倪晓艳. 漆酶改性黄麻纤维增强树脂复合材料的制备与性能研究 [D]. 无锡:江南大学,2015.
Li Xiaoyan. Study on preparation and properties of lactase modified jute fiber reinforced resin composites[D]. Wuxi:Jiangnan University,2015.
- [8] Lu Jue, et al. Polymer,2008,49(5):1285-1296.
- [9] Towo A N, et al. Composites Science and Technology,2008,68(3):925-932.
- [10] 刘兴静,等. 化工新型材料,2012,40(5):51-53.
Liu Xingjing, et al. New Chemical Materials,2012,40(5):51-53.
- [11] 李闲闲,等. 纺织导报,2015(7):72-75.
Li Xianxian, et al. China Textile Leader,2015(7):72-75.
- [12] Vukcevic M, et al. Fibers and Polymers,2014,15(4):687-697.
- [13] Oksman K, et al. Composites Science and Technology,2009:1847-1853.

- [14] Mokaloba N. Science and Technology, 2017, 9(3):31–40.
- [15] Wu Lingyan, et al. Fibers and Polymers, 2016, 17(12):2 153–2 161.
- [16] Sun Zhanying, et al. Journal of Composite Materials, 2016, 50(27):3 809–3 816.
- [17] Ibrahim I D, et al. Journal of Polymers and the Environment, 2017, 25(2):427–434.
- [18] Oluwole O I, et al. West Indian Journal of Engineering, 2016, 39(1):9–16.
- [19] Naushad M, et al. Journal of Composite Materials, 2017, 51(8):1 087–1 097.
- [20] Li Xiaoping, et al. Industrial Crops and Products, 2017, 97:465–468.
- [21] Panaitescua D M, et al. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2016, 37:137–146.
- [22] Ma Li, et al. AIP Conference Proceedings, 2017(1):1–5.
- [23] Sullins T, et al. Composites Part B:Engineering, 2017, 114:15–22.
- [24] Doinaiorga M, et al. Materiale Plastice, 2013, 50(4):296–299.
- [25] Seki Y. Science and Engineering of Composite Materials, 2017, 24(2):203–212.
- [26] George G, et al. Fibers and Polymers, 2017, 18(5):948–956.
- [27] Jeong H, et al. Fibers and Polymers, 2016, 17(4):540–552.
- [28] Siddiquee K M, et al. American Journal of Engineering Research, 2016, 3(1):200–206.

普立万推出一款用于手机壳的 TPE 材料, 可防蓝色牛仔裤着色

普立万公司推出了一款全新的热塑性弹性体 (TPE) 材料 Versaflex™ CE3320-70, 这种材料能够防止蓝色牛仔裤对白色和浅色手机外壳的染色。

普立万特种工程材料全球营销总监, Michelle Hearn 表示:“领先的手机外壳品牌商一直在寻找一种蓝色牛仔裤抗染料材料, 提供更大的设计自由度。我们这款防染的热塑性弹性体除了提高设计能力之外, 还提供供应链柔性和易于处理, 这是各品牌将其白色和浅色的手机外壳快速、高效地推向市场所需要的。”

使用 Versaflex™ CE3320-70 能帮助品牌避免硅胶的采购和制造问题。应用在白色和浅色手机壳时, 经得起蓝色牛仔染色。

使用硅胶或 TPU 材料的品牌一直在寻求一种替代方案, 其原因有很多, 包括硅树脂长采购交货期和加工挑战, 以及 TPU 无法克服接触蓝色牛仔裤而不染色。

为测试材料的有效性, 普立万使用了测量蓝色牛仔裤在汽车座椅上着色同样严格的测试方法。Versaflex™ CE3320-70 显示没有染色的迹象, 与行业基准的白色硅胶外壳相当。

除了对蓝色牛仔裤耐染性, 新的 Versaflex CE 材料还提供了制造商在消费材料上需求的性能, 它能在承受紫外线的照射下, 经得起防晒霜、洗手液和异丙醇的考验。这种可回收的热塑性塑料也比硅树脂处理速度快, 在包覆成型时也能很好地附着在聚碳酸酯上。

这个新的 Versaflex 产品可以根据规格预着色, 或者和普立万的 OnColor™ 色母粒、着色剂一起使用。

(环球聚氨酯网)

(上接第 141 页)

- [27] 戴军, 等. 塑料科技, 2011, 39(5):72–75.
- Dai Jun, et al. Plastics Science and Technology, 2011, 39(5):72–75.
- [28] 孙斌, 等. 化学通报, 2011, 74(11):999–1 003.
- Sun Bin, et al. Chemistry, 2011, 74(11):999–1 003.
- [29] 张云芝. 精细石油化工, 1986(3):14–17.
- Zhang Yunzhi, et al. Speciality Petrochemicals, 1986(3):14–17.
- [30] 张伦, 等. 化学工业与工程, 2004, 21(1):48–52.
- Zhang Lun, et al. Chemical Industry and Engineering, 2004, 21(1):48–52.
- [31] Buntara T, et al. Angewandte Chemie, 2011, 50(31):7 083–7 087.
- [32] 石坤, 等. 工程塑料应用, 2016, 44(12):14–19.
- Shi Kun, et al. Engineering Plastics Application, 2016, 44(12):14–19.
- [33] 聂明文. 乙醛醋酸化工, 2014(6):20–25.
- Nie Mingwen, et al. Fine Chemical Industrial Raw Materials & Intermediates, 2014(6):20–25.
- [34] 郭灿城, 等. CN103772182B[P]. 2015-06-17.
- Guo Chancheng, et al. CN103772182B[P]. 2015-06-17.
- [35] 肖忠斌, 等. CN104549240A[P]. 2015-04-29.
- Xiao Zhongbin, et al. CN104549240A[P]. 2015-04-29.
- [36] Williams C L, et al. ACS Catalysis, 2012, 2(6):935–939.
- [37] 周佳栋, 等. 高分子学报, 2016(1):1–13.
- Zhou Jiadong, et al. Acta Polymerica Sinica, 2016(1):1–13.
- [38] Dijkman W P, et al. ACS Catal, 2015, 5(3):1 833–1 839.
- [39] Qin Y Z, et al. Green Chem, 2015, 17:3 718–3 722.
- [40] 孙学科, 等. 工程塑料应用, 2017, 45(2):1–5.
- Sun Xueke, et al. Engineering Plastics Application, 2017, 45(2):1–5.