

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2017.11.023

剑麻纤维的溶胶-凝胶技术改性^{*}

吴明明,孙占英,赵雄燕

(河北科技大学材料科学与工程学院,石家庄 050018)

摘要:通过溶胶-凝胶技术以正硅酸乙酯作为溶胶前驱体对剑麻纤维进行改性,采用傅里叶变换红外光谱 (FTIR)、热重 (TG) 分析、X 射线光电子能谱 (XPS) 分析以及单根纤维拉伸性能测试对改性剑麻纤维进行表征。FTIR 和 XPS 测试结果表明, SiO₂ 凝胶成功引入剑麻纤维中; TG 分析结果表明,经过溶胶-凝胶技术改性后,剑麻纤维的起始热分解温度变化很小,仅提高约 0.5℃,但失重率明显降低;拉伸性能测试结果表明,溶胶-凝胶技术改性剑麻纤维的拉伸强度高于未改性的纤维,且剑麻纤维的吸湿率越高,单根纤维的拉伸强度越高,当纤维吸湿率为 22.7% 时,其拉伸强度较未改性纤维提高了 29.21%,较 KH550 改性纤维提高了 7.84%。

关键词:溶胶-凝胶; 剑麻纤维; 正硅酸乙酯; 改性; 吸湿率; 拉伸强度

中图分类号: TQ321.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2017)11-0118-05

Modification of Sisal Fiber by Sol-Gel Technology

Wu Mingming, Sun Zhanying, Zhao Xiongyan

(College of Material Science and Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050018, China)

Abstract : The sisal fibers were modified by the use of tetraethyl orthosilicate (TEOS) as the precursor through sol-gel technology, the modified fibers were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), thermogravimetric (TG) analyzer, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analysis and single fiber tensile test. The FTIR and XPS results show that SiO₂ gel is successfully introduced into the sisal fibers. TG analysis results show that, after being modified by sol-gel technology, the initial thermal decomposition temperature of the fiber changes little and only increases by about 0.5℃, but the weight loss rate decreases obviously. Tensile test results show that the modified fiber has a higher tensile strength than the unmodified fiber, and the higher the moisture absorption rate is, the higher the tensile strength is. When the moisture absorption rate reaches 22.7%, the tensile strength of the fiber modified by sol-gel technology increases by 29.21% compared with the unmodified fiber and by 7.84% compared with the fiber modified by KH550.

Keywords : sol-gel ; sisal fiber ; tetraethyl orthosilicate ; modification ; moisture absorption rate ; tensile strength

剑麻纤维在天然植物类纤维中,具有长径比及比表面积大、质地坚韧、高强度、高弹性、高比模量、耐海水腐蚀、易表面处理、减震降噪、密度小、耐摩擦、耐低温以及来源广且价格低等优于其它类纤维的特点^[1]。作为天然纤维材料,剑麻还具有可降解、环保的优点,因此将其用作树脂基体的填充材料,来制备综合性能优异的复合材料的研究较为广泛^[2-4]。该项研究也对资源匮乏、环境污染等问题有着深远意义。但是作为天然纤维材料,其所需的力学性能远不及玻璃纤维、碳纤维等一些人工合成的纤维,故许多学者尝试用物理和化学改性方法对剑麻纤维进行改性处理,来增强剑麻的性能,进而增强复合材料的性能^[5]。

目前,剑麻纤维的物理改性方法包括机械改性

(拉伸、压延、混纺等)、热处理、低温等离子体处理^[6],如杨桂成等^[7]通过热处理方式对剑麻纤维进行了改性,结果表明,热处理温度在 150~200℃ 范围内,对剑麻纤维的热行为影响不大,但是纤维密度及结晶度得到提高。A. C. Milanese 等^[8]采用物理方法在 60℃ 对麻纤维热处理 72 h,结果表明含水率对酚醛树脂/麻纤维复合材料力学性能的提高效果要优于聚氨酯/麻纤维复合材料。化学改性包括碱处理、偶联剂处理、酰化法、表面接枝法和纤维素表面超支化改性,如陈波^[9]分别采用 NaOH 碱液、马来酸酐、乙酸酐对剑麻纤维处理并填充到聚丙烯中,

^{*} 河北省自然科学基金项目 (E2016208083)

联系人: 孙占英,副教授,主要从事植物纤维复合材料方面研究

收稿日期: 2017-09-08

研究不同处理方式对聚丙烯/剑麻纤维复合材料的影响,结果显示纤维经 NaOH 碱液和马来酸酐组合处理后,对复合材料力学性能提高最明显。但以上各种方法均侧重于纤维与聚合物基体间界面性能的改善,通过提高剑麻纤维自身的性能来提高复合材料的性能是剑麻纤维改性的另一种思路,为此,笔者采用溶胶-凝胶技术改性剑麻纤维,以求直接提高剑麻纤维的自身力学性能,为后续的复合材料制备奠定基础。

溶胶-凝胶技术的基本原理是:由化学前驱体经过转化过程,从溶液状态转化为溶胶态,最终固化成凝胶,然后通过后处理程序生成氧化物或者其它类的化合物^[10]。C. Brostow 等^[11]采用溶胶-凝胶技术改性木纤维,并和高密度聚乙烯进行复合,研究了该技术对木纤维结构及高密度聚乙烯的力学、摩擦性能的影响;L. Boulos 等^[12]通过溶胶-凝胶技术制备 ZrO₂ 颗粒改性亚麻纤维,证实了 ZrO₂ 对亚麻纤维亲水性的降低有显著作用。而笔者采用溶胶-凝胶技术对剑麻纤维进行改性处理时,选用正硅酸乙酯 (TEOS) 作为溶胶前驱体,在酸性条件下形成溶胶-凝胶,该过程中会产生二氧化硅活性中间体,这种活性中间体表面存在大量的硅羟基,部分羟基会与纤维表面的羟基以氢键的形式结合,再经脱水过程形成醚键,这些活性中间体再聚集形成胶粒,胶粒再聚集形成三维网状结构的大分子^[13-15],当这种聚集的大分子填充整个纤维内部时,便会逐渐失去流动性,随着时间推移最终在纤维表面形成一层凝胶,继而起到改性纤维的效果。

1 实验部分

1.1 主要原料

剑麻纤维:市售;

TEOS:天津市科密欧化学试剂有限公司;

无水乙醇、冰醋酸:天津市永大化学试剂有限公司;

硅烷偶联剂 (KH550):南京创世化工助剂有限公司;

硫酸钾:天津博迪化工股份有限公司;

氯化钠:天津市百世化工有限公司。

1.2 主要仪器及设备

电热鼓风干燥箱:101-2AB 型,天津市泰斯特仪器有限公司;

干燥器:500 型,盐城市华欧实业有限公司;

增力电动搅拌器:JJ-1100W 型,江苏金坛宏华

仪器厂;

便携式酸度计:PHB-3 型,杭州奥立龙仪器有限公司;

真空干燥箱:DZ-2BC 型,天津市泰斯特仪器有限公司;

分析天平:X5205 型,美国 TA 公司;

电子天平:HZF-A500 型,美国康州 HZ 电子科技有限公司;

傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 仪:FTS-13 型,美国 BIO-RAD 公司;

差示扫描量热 (DSC)/热重 (TG) 联用分析仪:STARe 型,瑞士梅特勒公司;

纤维投影仪:CYG-055DI 型,上海光学仪器厂;

英斯特朗材料试验机:3344 型,上海英斯特朗实验设备贸易有限公司;

X 射线光电子能谱 (XPS) 仪:TSE-250Xi 型,美国赛默飞世尔科技公司。

1.3 实验步骤

选取一定量的剑麻纤维,对其进行乙醇、水洗预处理,再将洗好的纤维放置电热鼓风干燥箱内进行烘干至恒重,放置干燥器中备用。称取一定量绝干剑麻纤维分别置入不同浓度的含有氯化钠和硫酸钾的饱和盐溶液的吸湿器中进行吸湿处理,一定时间后,按照式 (1) 计算吸湿率。

$$w_t = (m_w - m_0) / m_0 \times 100\% \quad (1)$$

式中: w_t ——吸湿率;

m_w ——纤维吸湿后质量;

m_0 ——纤维绝干质量。

将 TEOS、无水乙醇、冰醋酸按照物质的量之比 1:1:0.01 混合并搅拌一定时间,制得溶胶前驱体溶液。将具有一定吸湿率的剑麻纤维置入真空干燥箱中进行抽真空 1 h,保持绝对真空度为 0.01 MPa,将制得的前驱体溶液迅速注入含有一定吸湿率的剑麻纤维中,在此状态下养护 5 d,然后取出纤维,并放置陈化 3 d,再经醇洗过程去除纤维表面溶胶后置于烘箱中干燥至恒重。溶胶-凝胶法改性纤维的增重率按式 (2) 计算。KH550 改性剑麻纤维的处理过程参照文献 [16]。

$$w_n = (m_t - m_0) / m_0 \times 100\% \quad (2)$$

式中: w_n ——增重率;

m_t ——经 TEOS 改性后纤维质量。

1.4 测试与表征

使用 FTIR 仪对剑麻纤维结构及化学键进行

表征,测定扫描范围在 $500 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$,分辨率为 4 cm^{-1} 。

使用 XPS 仪对纤维表面元素组成及含量进行测定, X 射线激发源为 Al K_{α} X 射线 (1486.6 eV 光子),以 C_{1s} (284.8 eV) 的结合能进行峰位校正。

使用 DSC/TG 联用分析仪对改性前后剑麻纤维的热分解温度进行测定,氮气氛围,升温范围 $30 \sim 600^\circ\text{C}$,升温速率 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

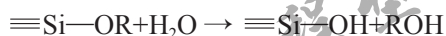
单根纤维拉伸强度按 GB/T 14337-2008 测试,从处理方式不同的每组纤维中挑选 50 根粗细适中、表面光滑、尺寸均一的纤维进行拉伸测试,并对最终结果计算平均值,选定的测试速率为 $2 \text{ mm}/\text{min}$,跨距为 20 mm 。

2 结果与讨论

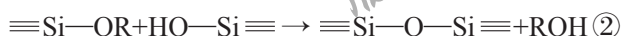
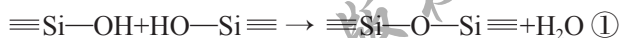
2.1 溶胶-凝胶法改性剑麻纤维反应机理

将以 TEOS 为主要组分的溶胶前驱体溶液注入含有一定吸湿率的剑麻纤维中,其主要反应机理^[17]如下所示。

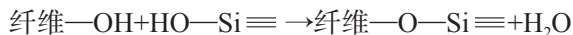
(1) TEOS (Si-OR) 在纤维内部遇水首先发生水解形成硅醇,反应式为:



(2) 硅醇再进一步缩聚,主要缩聚形式有两种,分别为失水缩聚①和失醇缩聚②。



(3) 纤维表面部分羟基也会参与硅醇间的缩聚反应,反应式为:



2.2 纤维增重结果分析

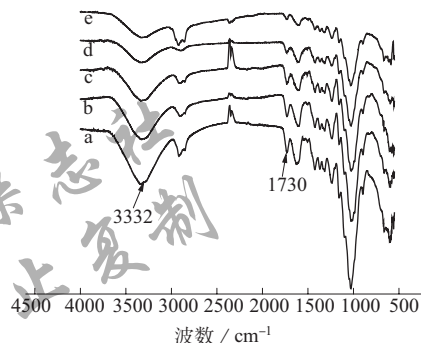
剑麻纤维吸湿率及增重率的计算结果见表 1。由表 1 可以看出,随着纤维吸湿率的增加,采用溶胶-凝胶技术对纤维进行改性后的增重效果相应越好,这主要是由于纤维吸湿率越高,满足进入纤维内部进行水解反应的 TEOS 量也就越多,在纤维表面接入的硅凝胶量增加,即增重率提高。但是由于条件限制,放入吸湿器中的纤维吸湿率最高可达到 22.7%,因此如何提高吸湿率会在后续研究工作中逐步展开。

表 1 剑麻纤维的吸湿率与增重率 %

吸湿率	增重率
13.30	3.47
16.33	4.51
21.00	5.62
22.70	6.23

2.3 FTIR 分析

经溶胶-凝胶法改性的不同吸湿率的剑麻纤维 FTIR 谱图如图 1 所示。由图 1 可知,位于 $2340 \sim 2359 \text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰由 CO_2 吸收振动引起,是由当时测试环境影响所致。吸湿率越高,位于 3332 cm^{-1} 处的羟基特征吸收振动峰越弱,说明纤维表面的羟基含量减少,可能参与了 TEOS 的水解缩合反应过程,在纤维表面包覆了 SiO_2 凝胶,这种稳定的凝胶降低了纤维碳氢链的变形振动。 1730 cm^{-1} 附近的特征峰是纤维固有峰,由 C=O 键振动产生,由该位置峰为基准,也能够观察到改性后纤维羟基变弱现象。

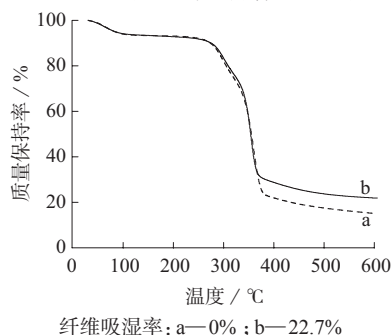


纤维吸湿率: a—0%; b—13.3%; c—16.33%; d—21%; e—22.7%

图 1 经溶胶-凝胶法改性的不同吸湿率的剑麻纤维 FTIR 谱图

2.4 TG 分析

由于吸湿率为 22.7% 的改性剑麻纤维增重率最高,为了进一步了解改性后的纤维与未改性纤维性能的变化,选用了吸湿率为 22.7% 的改性剑麻纤维及未改性纤维进行 TG 分析,其结果如图 2 所示。



纤维吸湿率: a—0%; b—22.7%

图 2 吸湿率为 22.7% 的改性剑麻纤维及未改性纤维的 TG 曲线

从图 2 中可以获得纤维在分解 5% 时的热分解温度,将其作为起始热分解温度,其中未改性纤维的起始热分解温度为 90.13°C ,吸湿率为 22.7% 的改性纤维起始热分解温度为 90.64°C 。可以看出,剑麻纤维经溶胶-凝胶技术改性后其起始热分解温度变化幅度很小,仅比未改性纤维提高约 0.5°C 。理论上,当溶胶浸渍液进入纤维内部与纤维表面的部分羟基

反应时,可形成一种互穿网络结构,并包覆在纤维的外部,从而在一定程度上隔绝纤维与外部气体的接触,以此来提高纤维的热分解温度。但是单靠纤维吸湿的水分满足 TEOS 发生水解的量比较低,原位生成的 SiO_2 凝胶不多,故对纤维热分解温度的提高并不明显。从图 2 可观察到,改性后的剑麻纤维与未改性纤维的 TG 曲线变化趋势基本相同,吸湿率为 22.7% 的改性纤维最终失重率低于未改性纤维,证明了 FTIR 分析所得的结论,即成功在剑麻纤维内部原位引入 SiO_2 凝胶。

2.5 XPS 分析

选取吸湿率为 22.7% 的改性纤维和未改性纤维进行 XPS 测试,两种纤维的各元素含量如图 3 所示。

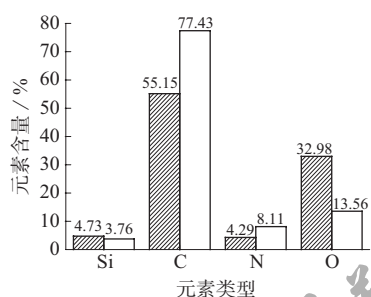
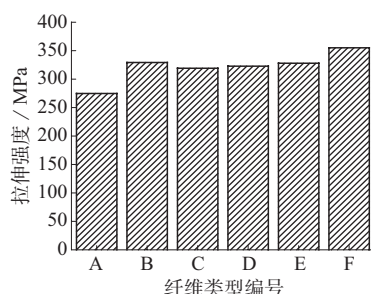


图3 吸湿率为 22.7% 的改性纤维和未改性纤维的 XPS 测试结果

由图 3 可知,经溶胶-凝胶法改性的剑麻纤维表面 Si 及 O 含量有所提高,证明了改性剑麻纤维中引入了 SiO_2 凝胶,相应纤维表面 C 及 N 的含量会有所降低。而未改性纤维表面也存在一定量的 Si 元素,这是因为剑麻纤维本身含有一定量的 Si 元素。

2.6 拉伸强度分析

剑麻纤维属于硬质纤维,拉伸性能在麻类纤维中处于较高的水平,通过测量单根纤维的拉伸强度考察溶胶-凝胶法改性后剑麻纤维拉伸强度的变化情况,同时与 KH550 改性剑麻纤维进行了对比,结果如图 4 所示。



编号 A, B, C, D, E, F 分别表示未改性纤维, KH550 改性纤维, 吸湿率分别为 13.3%, 16.3%, 21% 和 22.7% 的溶胶-凝胶法改性纤维

图4 不同改性方法改性的剑麻纤维拉伸强度

由图 4 可知,经改性后的剑麻纤维均比未改性纤维拉伸强度高。在溶胶-凝胶法改性剑麻纤维中,纤维拉伸强度随着纤维吸湿率的增加而增大,当吸湿率为 22.7% 时,其拉伸强度可达到 355.12 MPa,比未改性纤维提高了 29.21%,比 KH550 改性纤维提高了 7.84%。说明吸湿率越高,满足进入纤维内部发生反应的前驱体溶液也就越多,最终原位形成的硅凝胶越多,纤维结构是有机大分子链,硅凝胶的引入,相当于在有机分子链上引入了无机刚性链,因此会使纤维力学性能提高。经 KH550 改性的剑麻纤维拉伸强度高于未改性纤维,这可能是由于 KH550 改性过程中,酸对纤维中一些小分子杂质的去除有催化作用,提高了纤维素(强度较高部分)的相对含量,使得纤维原纤化并提高了纤维拉伸强度;还有可能是处理过程中 KH550 发生水解形成硅烷醇并与纤维表面部分羟基反应,使得纤维表面被一层硅烷覆盖,反应机理类似硅凝胶改性,但该过程中大部分 KH550 水解产物进行自缩聚以填充的形式位于纤维空隙中或团聚成聚硅烷大颗粒不能进入纤维内部,致使与纤维表面羟基参与反应的硅烷醇极少,故 KH550 改性纤维强度低于吸湿率为 22.7% 的溶胶-凝胶法改性剑麻纤维。

3 结论

(1) 溶胶-凝胶法改性剑麻纤维是依靠活性物质 TEOS 引入 Si—O 键形成溶胶凝胶体系,由 FTIR 谱图可知, 1050 cm^{-1} 处观察到 Si—O—Si 键吸收振动峰的影响,以及 3332 cm^{-1} 附近羟基吸收峰随吸湿率增加而逐渐减弱,表明 SiO_2 凝胶成功引入剑麻纤维中。

(2) 由 TG 分析可知,经溶胶-凝胶法改性的纤维热分解温度与未改性纤维相比变化很小,仅提高约 0.5°C ,但其失重率明显低于未改性纤维。

(3) XPS 分析结果显示,溶胶-凝胶法改性剑麻纤维 Si, O 元素含量增加,进一步证明了 Si—O 键的形成。

(4) 单根纤维拉伸测试结果表明,经过溶胶-凝胶法改性后,单根剑麻纤维拉伸强度随着纤维吸湿率的增加而增大,当纤维吸湿率为 22.7% 时,其拉伸强度相比未改性纤维提高了 29.21%,比 KH550 改性纤维提高了 7.84%。

参考文献

- [1] 才红,韦春.剑麻纤维增强聚合物研究进展[J].塑料科技,2003(4):34-38.

- Cai Hong, Wei Chun. Research development of polymer reinforced by sisal fiber[J]. *Plastics Science and Technology*, 2003(4):34-38.
- [2] Maurya H O, Gupta M K, Srivastava R K, et al. Study on the mechanical properties of epoxy composite using short sisal fibre[J]. *Materials Today Proceedings*, 2015, 2(4-5):1 347-1 355.
- [3] 房昆. 剑麻纤维及其复合材料研究进展 [J]. *工程塑料应用*, 2012, 40(4):100-103.
- Fang Kun. Advances on researches of sisal fiber and its composites[J]. *Engineering Plastics Applications*, 2012, 40(4):100-103.
- [4] Pickering K L, Efendy M G A, Le T M. A review of recent developments in natural fibre composites and their mechanical performance[J]. *Composites Part A*, 2016, 83:98-112.
- [5] kumre A, Rana R S, Purohit R. A review on mechanical property of sisal glass fiber reinforced polymer composites[J]. *Materials Today:Proceedings*, 2017, 4(2):3 466-3 476.
- [6] Sinha E, Panigrahi S. Effect of plasma treatment on structure, wettability of jute fiber and flexural strength of its composite[J]. *Journal of Composite Materials*, 2009, 43(17):1 791-1 802.
- [7] 杨桂成, 曾汉民, 张维邦. 剑麻纤维的热处理及热行为的研究 [J]. *纤维素科学与技术*, 1995(4):15-19.
- Yang Guicheng, Zeng Hanmin, Zhang Weibang. Thermal treatment and thermal behavior of sisal fibre[J]. *Cellulose Science and Technology*, 1995(4):15-19.
- [8] Milanese A C, Cioffi M O H, Voorwald H J C. Mechanical behavior of natural fiber composites[J]. *Procedia Engineering*, 2011, 10(10):2 022-2 027.
- [9] 陈波. 剑麻纤维填充聚丙烯复合材料性能研究 [D]. 南昌: 华东交通大学, 2014:1-49.
- Chen Bo. Study on property of polypropylene composites filled with sisal fiber[D]. Nanchang:East China Jiaotong University, 2014:1-49.
- [10] Pierre A C. Introduction to sol-gel processing[M]. Boston: Springer, 1998:268-70.
- [11] Brostow W, Datashvili T, Jiang P, et al. Recycled HDPE reinforced with sol-gel silica modified wood sawdust[J]. *European Polymer Journal*, 2016, 76:28-39.
- [12] Boulos L, Foruzanmehr M R, Tangnit-Hamou A, et al. Wetting analysis and surface characterization of flax fibers modified with zirconia by sol-gel method[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2017, 313:407-416.
- [13] 鲍筠, 赵宏宾, 盛世善, 等. 用聚合溶胶-凝胶法制备适用于纳米陶瓷膜的 SiO_2 聚合溶胶 [J]. *催化学报*, 1997, 18(2):89-90.
- Bao Yun, Zhao Hongbin, Sheng Shishan, et al. Preparation of SiO_2 polymeric sols for nanoporous ceramic membranes by polymeric sol-gel method[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 1997, 18(2):89-90.
- [14] Rashti A, Yahyaei H, Firoozi S, et al. Development of novel biocompatible hybrid nanocomposites based on polyurethane-silica prepared by sol gel process[J]. *Materials Science and Engineering*, 2016, 69:1 248-1 255.
- [15] 王娟, 李晨, 徐博. 溶胶-凝胶法的基本原理、发展及应用现状 [J]. *化学工业与工程*, 2009, 26(3):273-277.
- Wang Juan, Li Chen, Xu Bo. Basic principle, advance and current application situation of sol-gel method[J]. *Chemical Industry and Engineering*, 2009, 26(3):273-277.
- [16] Orue A, Jauregi A, Unsua U, et al. The effect of alkaline and silane treatments on mechanical properties and breakage of sisal fibers and poly(lactic acid) / sisal fiber composites[J]. *Composites Part A:Applied Science and Manufacturing*, 2016, 84:186-195.
- [17] 廖秋霞, 卢灿辉, 许晨. 原位溶胶-凝胶制备木材-PMMA- SiO_2 复合材料及其显微结构 [J]. *化学工程与装备*, 2001(1):21-23.
- Liao Qiuxia, Lu Canhui, Xu Chen. Preparation of wood-PMMA- SiO_2 composites by in-situ sol-gel method and its microstructure[J]. *Chemical Engineering and Equipment*, 2001(1):21-23.

青岛三大老牌化工企业合并重组为“海湾化学”

作为青岛市工业转型升级重点项目、化工产业搬迁发展重大项目——青岛海晶化工集团位于董家口的一期搬迁项目投产后, 一举淘汰落后的聚氯乙烯产能 16 万 t、烧碱产能 15 万 t, 新上产品在质量上达到世界高端水平。而抓住搬迁机遇, 海湾集团利用董家口的空间、港口优势, 创新实施“一体化”战略, 由三家化工企业合并重组成立海湾化学有限公司, 一举补齐了老企业在成本、能耗等方面的短板, 大大降低建设、人力、资源成本, 一年节省 1 亿元, 竞争力大大增强。

这家连年入围青岛市百强企业、中国化工 500 强企业、全国石油和化工行业先进集体的企业是由青岛市三家知名的化工企业合并组成。海湾化学有限公司隶属于青岛海湾集团有限公司, 其前身为青岛化工厂、海晶化工, 始建于 1947 年。秉承“技术国际化、装备大型化、环境生态化、管理现代化”建设理

念, 海晶化工于 2010 年启动环保搬迁, 2016 年下半年全线投产。2017 年 6 月 20 日, 海晶化工更名为青岛海湾化学有限公司。9 月 20 日, 海湾化学吸收合并青岛碱业新材料科技有限公司进行重组。东岳泡花碱有限公司, 始建于 1943 年, 是历史悠久的多品种硅酸盐类专业生产企业。搬迁至董家口产业园后, 建成 12 万 t/a 偏硅酸钠生产线, 新生产线在吸收美国 PQ 公司及瑞典 EKA 等国外企业先进技术的基础上, 进行了优化, 大大提升了装置的产能和自动化水平。2016 年 7 月, 东岳泡花碱偏硅酸钠装置转让给海晶化工。

据悉, 重组后的海湾化学总投资 53 亿元, 占地 2 000 亩, 拥有年产 30 万 t 烧碱、40 万 t 氯乙烯、30 万 t 聚氯乙烯、50 万 t 苯乙烯和 12 万 t 偏硅酸钠的能力, 另有 2 个万吨级泊位。项目全面投产后, 能生产出满足国内外中高端客户不同需求的产品。

(化工在线)