

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2015.10.027

植物纤维改性不饱和聚酯复合材料研究进展^{*}

魏佳佳,何小芳,许明路,秦刚,曹新鑫

(河南理工大学材料科学与工程学院,河南焦作 454000)

摘要:概述了木纤维、麻纤维、棕榈纤维以及其它植物纤维改性不饱和聚酯复合材料的研究进展及其应用领域。并对植物纤维改性不饱和聚酯复合材料的发展方向进行了展望。

关键词:植物纤维; 不饱和聚酯; 复合材料; 强度; 模量

中图分类号: TQ323.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2015)10-0133-04

Research Progress of Plant Fiber Modified Unsaturated Polyester Composite

Wei Jiajia, He Xiaofang, Xu Minglu, Qin Gang, Cao Xinxin

(School of Materials Science and Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000, China)

Abstract: The research progress of wood fiber, hemp fiber, palm fiber and other plant fibers modified unsaturated polyester composite materials and their applications were summarized. And the development trend of plant fiber modified unsaturated polyester composite was prospected.

Keywords: plant fiber; unsaturated polyester; composite; strength; modulus

不饱和聚酯(UP)树脂是一类多功能工业树脂,从航空航天到微电子技术都有广泛的应用^[1]。对于热固性复合材料,玻璃纤维(GF)增强UP复合材料已经广泛应用于汽车、建筑和造船等行业^[2]。但相比植物纤维增强复合材料,GF增强的复合材料造价高,不环保,特定的物理力学性能较低^[3]。而天然植物纤维如甘蔗渣^[4-5]、竹纤维^[6]、麻纤维^[7-8]、棉花^[9]和木粉^[10]等便宜易得、密度低,具有可再生性和生物降解性,特别是它们优异的比强度和高比弹性模量等性质可以弥补UP固化后的低冲击强度和低韧性等缺陷,因此天然植物纤维是较常用的GF替代品^[11-15]。经天然植物纤维改性的UP复合材料拥有高物理力学性能,而且制造成本相对较低,在航空航天、运输行业、土木工程、体育产业等领域广泛应用^[16-18]。笔者主要概述了近年来不同植物纤维改性UP的研究进展和复合材料的应用前景。

1 植物纤维改性UP复合材料的研究进展

UP固化后交联密度大、断裂伸长率低、冲击性能差,因此在很多应用领域受到限制。用植物纤维改性UP可以改善UP的韧性等力学性能,同时,植物纤维与UP的界面化学处理和纤维梳理方式都会影响到复合材料的性能。目前,最常用于UP的植物纤维有木纤维、棕榈纤维和麻纤维等。

1.1 木纤维改性UP

木纤维是一种具有低成本效益的热固性聚合物填料^[19]。另外,极性高的UP本身就是木材良好的胶粘剂和涂料,可以与木纤维良好的粘合在一起,并且赋予木纤维改性UP

复合材料更高的力学性能。

王爱军等^[20]采用丙烯酸(AA)作为木纤维表面处理剂,制备了木纤维增强UP复合材料,发现复合材料的断裂伸长率和拉伸强度随着木纤维含量的增加而增加;当木纤维质量分数为15%,AA的浓度为0.15 mol/L时,力学性能最佳。胡忠勤等^[21]发现经硅烷偶联剂处理的桦木纤维(BF)可使BF与UP之间的界面相容性得到改善,并且当偶联剂质量分数为16%时,复合材料的拉伸强度和冲击强度比纯UP体系分别提高了31.0%和28.5%。马叠英等^[22]以乙烯基异氰酸酯为偶联剂处理Kraft(牛皮纸)木纤维与UP之间的界面,得到的复合材料拉伸强度高达167.6 MPa。在湿热老化过程中,与未改性复合材料相比,偶联剂改性复合材料的拉伸性能降幅较小。S. N. Monteiro等^[23]用Curaua纤维(生长于亚马逊地区的一种木质纤维)增强不饱和邻苯型聚酯并用冲击试验证明了随纤维体积分数的增加,复合材料的韧性显著提升。F. Ansari等^[24]用木质纤维素纳米纤维(CNF)增强UP,并发现在纤维体积分数为45%时,复合材料的模量和强度可增强3倍,延展性和断裂韧性可增加1倍。

^{*} 河南省安全生产科技发展计划项目(H12-089),河南理工大学博士基金项目(B2013-010),国家级大学生创新创业训练计划项目(201210460019)

联系人:曹新鑫,博士,副教授,硕士生导师,主要研究方向为聚合物共混改性

收稿日期:2015-08-07

1.2 棕榈纤维改性 UP

棕榈具有良好的力学性能,如油棕叶的撕裂指数可达 $1.8 (\text{N} \cdot \text{m}^2)/\text{g}$,耐破指数达 $0.9 (\text{kPa} \cdot \text{m}^2)/\text{g}^{[25]}$ 。用棕榈纤维改性 UP 可使复合材料物理力学性能显著提高。此外,选用合适的化学处理剂可使棕榈纤维与 UP 之间的表面相容性得到改善。纤维与基体表面良好的吸附胶接是表现出优异物理力学性能的基础。

O. Nabinejad 等^[26]发现用甲醇清洗油棕壳粉(OPS)会对 UP/OPS 复合材料的物理力学性能有较明显的影响:相比含有未清洗 OPS 粉的复合材料,经甲醇清洗 OPS 的复合材料的拉伸强度和弯曲强度分别提高了 22.86% 和 61.36%,并且拉伸强度和弯曲强度的最大值所对应的纤维粉末粒径区间为 $75 \sim 150 \mu\text{m}$ 。Tan Chiachun 等^[27]分别用硅烷偶联剂, NaOH 溶液,马来酸酐处理空果串纤维(EFB),并发现硅烷处理后的复合材料的拉伸强度增量是 21%, NaOH 溶液和马来酸酐处理的复合材料拉伸强度的增量分别是 18% 和 13%。N. Srinivasababu 等^[28]分别用 NaOH 处理过的和未用 NaOH 处理过的棕榈叶柄纤维改性 GF 增强 UP 复合材料,发现经化学处理的棕榈叶柄纤维改性复合材料的最高拉伸强度和拉伸弹性模量分别为 56.69 MPa (棕榈叶柄纤维体积分数为 12.19% 时)和 1052.83 MPa (棕榈叶柄纤维体积分数为 22.72% 时),比未处理的复合材料分别提高了 3.16% 和 34.76%。棕榈叶柄纤维增强复合材料的冲击强度比未加棕榈叶柄纤维的提高了 97.07%。

1.3 麻纤维改性 UP

麻自古以来都被用于生产质地柔韧的服饰,用麻纤维改性 UP 可改善 UP 的韧性,提高复合材料的力学性能。张永春等^[29]用 NaOH 和油酸处理黄麻纤维布,制备了黄麻纤维增强 UP 复合材料,发现 NaOH 的适宜浓度为 20%,复合材料的最大冲击强度和拉伸强度分别为 12.75 kJ/m^2 和 33.05 MPa,最大吸水率为 4.07%。胡新煜等^[30]以 KH550 为偶联剂,分别以苧麻原麻和碱麻(碱处理的原麻)为增强体,发现两种复合材料的力学性能都有较大提高:苧麻原麻改性 UP 复合材料的拉伸强度达 132.6 MPa,弯曲强度达 364.6 MPa;而碱麻改性 UP 复合材料的拉伸强度达 116.5 MPa,弯曲强度达 297.7 MPa。S. H. Aziz 等^[31]用浓度为 6% 的 NaOH 溶液处理洋麻纤维并将体积分数分别为 63%,56%,58% 和 62% 的纤维与 UP 复合成复合材料 A, B, C 和 D。研究发现,复合材料 B 的弯曲弹性模量最高, A 的最低;复合材料 B 的抗弯强度最高, A 的最低;复合材料 A 的断裂功最大。

1.4 其它纤维改性 UP

竹纤维具有很高的比强度与比模量,单根毛竹纤维轴向拉伸强度可达到 1.69 GPa,最大拉伸弹性模量可达到

32.0 ~ 34.6 GPa。沈云玉等^[32]发现聚对苯二甲酸乙二酯废纤和竹原纤维质量比为 2 : 8 时,纤维混合梳理的复合材料的弯曲强度和弯曲弹性模量比纤维分别处理的复合材料高 39.9% 和 58.6%。且当竹原纤维在整个纤维中的质量分数小于 70% 时,纤维混合梳理的复合材料拉伸强度显著高于分别处理的复合材料。随竹原纤维含量增大纤维梳理方式对复合材料拉伸强度无显著影响。

N. Srinivasababu 等^[33]将扫帚草纤维用浓度分别为 0.25, 0.50 mol/L 溶液浸泡 240 min, 标记为 CT-1 和 CT-2; 将扫帚草纤维用浓度为 0.25 mol/L 溶液浸泡 480 min, 标记为 CT-3。CT-1, CT-2 分别具有最高的拉伸强度 (82.39 MPa) 和拉伸弹性模量 (1.05 GPa)。CT-2 改性的 UP/GF 复合材料的弯曲强度 (78.51 MPa) 和弯曲弹性模量 (5.31 GPa) 在 3 种复合材料中最高。CT-2 体积分数为 39.35% 时,其改性的 UP/GF 复合材料的冲击强度高达 91.11 kJ/m^2 。

G. D. Babu 等^[34]发现牛角瓜果实纤维改性 UP 复合材料的拉伸强度和拉伸弹性模量均随纤维含量的增加而增加。当纤维体积分数为 35% 时,拉伸强度比纯 UP 增加了 52.26%,拉伸弹性模量为 1.25 GPa。随纤维含量的增加,复合材料的摩擦系数减小,在摩擦运动中的磨损量增加。当纤维体积分数为 30% 的复合材料在 3 kg 载荷下以 50 cm/s 的速度进行摩擦运动时,磨损量是纯 UP 的 0.281 倍。

2 植物纤维改性 UP 复合材料应用领域

植物纤维改性 UP 复合材料具有低污染特性和商业可行性,并且在性能需求上植物纤维可以替代人工合成纤维^[35]。现今,植物纤维改性 UP 复合材料的广泛应用已经体现在生活的方方面面,如室内装修基材、航空航天材料、电子材料、汽车零件、科研实验器材生产等。

2.1 建筑工程领域

新型木塑复合材料适合用于建筑工程中的结构材料,该材料具有优异的力学性能,解决了普通材料受力情况下易出现蠕变等问题,而且寿命长,具有生物可降解性。高振华等^[36]把过氧化甲乙酮加入到稀释过的 UP 树脂中并将其涂到由木质纤维浆模压干燥制成的板状基材上,从而得到木质纤维改性 UP 交联型木塑复合材料。该材料拉伸强度和拉伸弹性模量分别为 60 ~ 113 MPa 和 250 ~ 400 MPa,比市场上热塑性木塑复合材料力学性能高;拉伸蠕变变形变为热塑性复合材料的 80% ~ 81%。

在生活中,人们往往要求建筑材料拥有优异的吸声性能。E. Jayamani 等^[37]发现槟榔纤维改性 UP 复合材料的声吸收系数随纤维含量增加而增加,特别是在纤维含量较高时吸声性能变化更明显。当槟榔纤维质量分数为 20% 时,

复合材料的声吸收系数达到最高,为0.27。该植物纤维改性UP复合材料不仅具有优异的使用价值而且造价低。

生活中实木地板不耐磨、易变形且实木生长周期长会造成实木地板价格不断上涨,而强化地板等存在一定的甲醛的释放。因此,市场上需要一种性能更全面的地板。包柏青等^[38]将UP、低收缩树脂、石墨烯、内脱模剂以及高温引发剂、延时剂搅拌均匀后与GF,植物纤维和填料捏合成团状模塑料(BMC),再将该BMC热压固化成地板,经涂料光固化淋涂和抛光做成地板成品。该地板比传统地板更加耐磨,使用寿命更长,能更牢固的结合玻璃钢基材的涂料。此外,该地板具有较好的导电性能,可以消除静电,使其应用领域更加广泛。

2.2 家电日用领域

UP模塑料广泛应用在家电领域的绝缘材料中,如转化继电器、家电控制器件、开关灯等。王明军等^[39]在UP模塑料中采用麻纤维或棉纤维,按配方将各组分(如UP、交联剂、引发剂、有机润滑剂等)混合均匀并在温度为80~105℃的平行双螺杆挤出机中炼塑,然后在温度为85~110℃的单螺杆造粒机中制得粒状自润滑耐磨UP模塑料。该材料自润滑效果好、磨损率低、力学性能高,并且在实际生产中可以制成不同颜色。张文军等^[40]在制备密胺树脂改性UP模塑料过程中选用竹、棉、麻纤维等作为有机增强纤维。选择并称量所需组分,将它们混合均匀,在100~120℃温度下混炼至树脂熔融后模压成片,然后粉碎成颗粒状。实验研究发现,该材料不仅固化收缩率低、介电性能好、高温条件下大小稳定,而且具有优异的阻燃性、耐磨性以及表面硬度。

市面上有很多橱柜、卫生间、实验室、医院等的台面原材料是植物纤维增强UP复合材料。郭栋等^[41]先用剑麻纤维、柔性UP、石英粉料等制取共混料,再经真空模压、高温固化、水磨抛光得到剑麻纤维增强的石英合成石板材料。该石板材料的劈裂抗拉强度和抗折强度均得到提高,减少了使用过程中开裂情况的发生。

2.3 其它领域

获原伸人等^[42]选用纸浆纤维等作为纤维增强材料与UP、交联剂、空心填料、无机填料制取UP复合材料。该复合材料不仅密度低(1.1~1.3 g/cm³),而且自攻强度高(在1.7 N·M以上)。该材料被广泛应用于OA设备、前照灯所代表的等反射器等。失野浩之等^[43]将UP以及微纤化植物纤维在0.1~100 MPa压力下进行压缩成型。该材料耐冲击性等力学性能高,可应用于工业部件、住宅设施、汽车部件等。

3 结语与展望

目前,植物纤维改性UP复合材料的研究已经取得了优

异的成果,但还需从以下几个方面进行完善:①优化植物纤维改性UP复合材料改性方法,可以从植物纤维原料的选取,植物纤维表面处理剂的选用以及复合材料成型方法等方面着手;②提高复合材料的抗老化性能以及减少老化降解过程中有害气体的释放;③增加复合材料中植物纤维填充材料的种类,使废物回收利用,例如,废弃报纸书籍,废弃木制家具等;④扩大应用领域,取代不环保、造价高的材料。

参考文献

- [1] Patel N N, et al. Journal of Saudi Chemical Society, 2014, 18:728-734.
- [2] Chieruzzi M, et al. Composites Part A: Applied Science & Manufacturing, 2013, 45(1):44-48.
- [3] Pandey J K, et al. Macromolecular Materials and Engineering, 2010, 295(11):975-989.
- [4] 谢青,等. 材料研究与应用, 2010, 4(4):765-770.
Xie Qing, et al. Materials Research and Application, 2010, 4(4):765-770.
- [5] Naguib H M, et al. Journal of Radiation Research and Applied Sciences, 2015. doi:10.1016 / j.jrras.2015.06.004.
- [6] 温晓芸,等. 福建农林大学学报:自然科学版, 2012, 41(4):550-554.
Wen Xiaoyun, et al. Journal of Fujian Agriculture and Forestry University: Natural Science Edition, 2012, 41(4):550-554.
- [7] Aziz S H, et al. Composites Science & Technology, 2005, 65:525-535.
- [8] Nordin N A, et al. Procedia Engineering, 2013, 68:145-151.
- [9] Ahmed K, et al. Journal of Advanced Research, 2014. doi:10.1016 / j.jare.2014.06.007.
- [10] Hossain M F, et al. Procedia Engineering, 2014, 90:46-51.
- [11] Marcovich N E, et al. Polymer, 2001, 42(2):815-825.
- [12] Lu Tingju, et al. Composites Part B: Engineering, 2013, 51:28-34.
- [13] Tonoli G H D, et al. Cement & Concrete Composites, 2013, 37(3):68-75.
- [14] Zakikhani P, et al. Materials & Design, 2014, 63(2):820-828.
- [15] Ansari F, et al. Composites Science and Technology, 2015, 117:298-306.
- [16] Gopinath A, et al. Procedia Engineering, 2014, 97:2 052-2 063.
- [17] Srinivasababu N, et al. Procedia Engineering, 2014, 97:986-993.
- [18] Salleh Z, et al. Procedia Technology, 2014, 15:857-862.
- [19] Hossain M F, et al. Procedia Engineering, 2014, 90:46-51.
- [20] 王爱军,等. 材料导报, 2013, 27(18):71-73.
Wang Aijun, et al. Materials Review, 2013, 27(18):71-73.
- [21] 胡忠勤,等. 中国胶粘剂, 2011, 20(6):37-41.
Hu Zhongqin, et al. China Adhesives, 2011, 20(6):37-41.
- [22] 马叠英,等. 高分子材料科学与工程, 2012, 28(11):50-54.
Ma Dieying, et al. Polymer Materials Science and Engineering, 2012, 28(11):50-54.

- [23] Monteiro S N, et al. Journal of Materials Research & Technology, 2013, 2(1):2-9.
- [24] Ansari F, et al. Composites Science and Technology, 2015, 117:298-306.
- [25] Dauda Z, et al. Procedia-Social and Behavioral Sciences, 2015, 195:2047-2050.
- [26] Nabinejad O, et al. Materials & Design, 2015, 65:823-830.
- [27] Tan Chiachun, et al. Materials & Design, 2011, 32(8):4493-4501.
- [28] Srinivasababu N, et al. Procedia Technology, 2014, 14(14):252-259.
- [29] 张永春,等. 热固性树脂, 2013(2):46-49, 59.
Zhang Yongchun, et al. Thermosetting Resin, 2013(2):46-49, 59.
- [30] 胡新煜,等. 西安工程大学学报, 2011, 25(5):608-612.
Hu Xinyu, et al. Journal of Xi'an Polytechnic University, 2011, 25(5):608-612.
- [31] Aziz S H, et al. Composites Science & Technology, 2005, 65:525-535.
- [32] 沈云玉,等. 中国科技论文, 2014(6):703-706.
Shen Yunyu, et al. China Sciencepaper, 2014(6):703-706.
- [33] Srinivasababu N, et al. Procedia Materials Science, 2014, 6:1006-1016.
- [34] Babu G D, et al. Procedia Engineering, 2014, 97:531-535.
- [35] Hojo T, et al. Energy Procedia, 2014, 56:72-79.
- [36] 高振华,等. 中国, 101906741A[P]. 2010-12-08.
Gao Zhenhua, et al. CN, 101906741A[P]. 2010-12-08.
- [37] Jayamani E, et al. Procedia Engineering, 2014, 97:545-554.
- [38] 包柏青,等. 中国, 103483791A[P]. 2014-01-01.
Bao Baiqing, et al. CN, 103483791A[P]. 2014-01-01.
- [39] 王明军,等. 中国, 102504123A[P]. 2012-06-20.
Wang Mingjun, et al. CN, 102504123A[P]. 2012-06-20.
- [40] 张文军,等. 中国, 101157794A[P]. 2008-04-09.
Zhang Wenjun, et al. CN, 101157794A[P]. 2008-04-09.
- [41] 郭栋,等. 中国, 104193225A[P]. 2014-12-10.
Guo Dong, et al. CN, 104193225A[P]. 2014-12-10.
- [42] 获原伸人,等. 中国, 104334595A[P]. 2015-02-04.
Hagiwara Nobuhito, et al. CN, 104334595A[P]. 2015-02-04.
- [43] 矢野浩之,等. 中国, 102112509A[P]. 2011-06-29.
Yano Hiroyuki, et al. CN, 102112509A[P]. 2011-06-29.

塑料管件配套落后制约塑料管材推广

塑料管路通常由塑料管材、管件两部分组成,其配合比例为 100:(10~12)。

塑料管件又称管配件,是指把管材与管材、管材与仪表、设备、阀门等相连接的管接件。包括各种承插连接套管、三通、三通、弯头、活接头(油任)、螺纹接管、伸缩节、异径管件、密缝件等。

目前,我国塑料管材已得到了广泛应用,但塑料管件的配套还相对落后,国内生产的管配件规格品种,尚不能与管材生产相适应,在系列化、标准化方面还跟不上管材发展的步伐,致使管材与管件不能配套,这样必将制约塑料管材的推广使用。

管接件的制造一般采用注射成型或焊接成型,玻璃纤维增强塑料的管接件常用手糊或热压成型。大的法兰等可由硬质聚氯乙烯板材经机械加工而成,用于大型硬质聚氯乙烯管道。

管配件在管道中,与管材承受着同样来自管内流体和管外环境的力学和化学作用,因此要求管件的强度等性能应与管材本身相似。

塑料管路的质量好坏与配套的管接件有着密切的关系,但管材的连接方式也是影响管材连接质量的重要因素。国外广泛应用带弹性密封圈承插式接头用于硬质 PVC 管材的连接,这种连接方式既可拆卸,在一定压力范围内工作又十分可靠,管路可拆卸重复使用,已得到国际公认,是值得借鉴的施工方法。

(环塑网)

富士康将在大陆产业化生产全电注塑机

据《安徽商报》消息,富士康科技集团安庆研发中心项目近期正式开工。

富士康将此称之为参与《中国制造 2025》转型升级、迈向“智能装备强企业”的重要举措。

富士康赐福科技安庆研发中心处长巫金台表示,建立“安庆研发中心”是富士康集团转型升级的一项重要举措。他说,中国经过几十年的快速发展,制造业规模已经跃居世界第一,但与世界先进水平相比,在自主创新、关键技术发展及质量效益改善方面,企业面临加速转型升级发展的紧迫任务。面对产业转型升级发展的契机,富士康赐福科技积极布局,整合自主创新、产品开发与工艺技术能量,朝高精密、高附加值的“智能装备强企业”努力迈进。

富士康鸿庆精机公司整合了自动化、精密数控、伺服马达、马达驱控等领域的核心关键技术,加上鸿庆精机公司在数控机床、精密机械生产等方面的技术资源,成立了“技术研发中心”。

“技术研发中心”初期以建立“全电注塑机”、“五轴数控加工机”及“精密伺服马达”等高新自主产品技术平台为目标,计划在 2017 年实现注塑机、五轴及整机产品产业化目标。

该研发中心的全电注塑机和五轴数控加工中心两个项目的研发、量产布局安庆,是富士康在全球除台湾地区之外的唯一生产基地,而“精密伺服马达”是智能机器人的核心部件。

安庆将富士康项目作为高端装备制造的“龙头工程”,目前正在积极谋划富士康智能制造产业园,为后续项目的大批量生产和新项目的引进做好承接准备工作。

2014 年 11 月,由富士康科技集团旗下赐福科技公司收购了以生产智能数控机床为主的安徽鸿庆精机有限公司,成立了富士康鸿庆精机公司。

(塑新网)