

剑麻纤维及其复合材料研究进展

房昆

(西安工程大学纺织与材料学院, 西安 710048)

摘要:介绍了剑麻纤维(SF)的结构特点、物理力学性能以及纤维改性处理方法,从纤维形态及增强基质出发综述了长、短SF及SF混杂纤维增强复合材料以及SF增强热塑性、热固性树脂和弹性体复合材料方面的研究与开发,指出了SF增强复合材料今后的研究方向。

关键词:剑麻纤维;复合材料;纤维改性

中图分类号: TQ327.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2012)04-0100-04

Advances on Research of Sisal Fiber and Its Composites

Fang Kun

(Department of Textile Material and Engineering, Xi'an Polytechnic University, Xi'an 710048, China)

Abstract: The structural features, physical and mechanical properties of sisal fiber (SF) were introduced, and the fiber surface modification was also introduced. Based on fiber morphology and enhanced matrix, short and long SF and SF mixed fiber reinforced composites and SF reinforced thermoplastic, thermosetting resin and elastomer matrix composites were reviewed. The developing trend of SF reinforced composites was pointed out.

Keywords: sisal fiber; composites; fiber modification

随着纤维增强复合材料的迅速发展,天然纤维增强复合材料已广泛应用于军事和民用的各个领域。剑麻属龙舌兰科龙舌兰属,原产于中美洲,是一种广泛种植的多年生麻类经济植物,全球SF年产量高达4.50 Mt。在我国广东、广西、海南和福建等地也种植剑麻,主要品种是东1号(H·11648麻)^[1]。剑麻纤维(SF)具有密度小、无毒无害、高强度、高模量、耐海水腐蚀、易于表面处理和获得以及价格低廉等优点,因此具有无可替代的优势。SF增强树脂基复合材料除了具有较高的拉伸和弯曲性能外,还具有很高的冲击强度。

1 SF的组成、结构特点及物理力学性能

1.1 SF的组成

SF取自剑麻作物的叶片,其化学组成以纤维素(50%~65%)、木质素(8%~10%)、半纤维素(12%~20%)三大组分为主,这些化学成分含量随种植地域及生长年份的不同而有所差异。其中,纤维素和木质素含量对SF性能的影响较大。纤维素含量越多,SF的弹性模量越大;木质素含量少,则纤维柔软富有弹性且色泽好、可纺性及染色性均较好(反之则木质化程度高,纤维强度高,质地较硬)。SF的木质素含量相对较高,而质地较硬。果胶含量也是直接影响纤维强度和硬度的因素^[2-3]。

1.2 SF的结构特点及物理力学性能

剑麻束纤维的长度不均匀率较小,平均长度较长,

长度在50~110 cm的纤维占绝大部分,主体长度在90~100 cm。有部分超长纤维,但比例不大。在加工过程中应尽量减少短纤维的形成,特别是在机械脱胶过程中,尽量减少纤维的损伤,防止加工过程中短纤维的混入。SF虽然平均长度较长,但支数很低,长径比很小,因此SF的加工原则应是充分利用纤维的长度,尽可能提高纤维支数,但由于长度和支数在植物生长过程中已基本固定,在目前的加工条件下要想得到改变是十分困难的。通过提高打麻质量,减少残留胶质和提高脱胶的均匀度,从而提高纤维的分离度,则有利于工艺纤维质量的提高。SF弹力高、伸长小、弹性模量大,属于高强度低伸长率、粗硬型纤维,制成产品后强力大,伸长变形小,且纤维刚硬。SF的压缩率较小,刚性大,即比较粗硬,压缩回弹率小;SF压缩弹性差,即纤维弹性差,变形后亦不易恢复,纤维的天然卷曲少,保形性差,在压缩率相近的情况下,剑麻的压缩功比羊毛大得多,说明SF刚硬、拉伸弹性模量大。SF对氯化钠溶液有较大的抗腐蚀性,而对H₂SO₄溶液的抗腐蚀性较差。

2 SF增强复合材料研究进展

近年来,国内外许多学者先后对SF增强复合材料进行了大量的研究。研究重点主要是改变SF的表面处理方法、

联系人:房昆,硕士,主要从事纺织新材料、新工艺的研究与开发

收稿日期:2012-02-08

纤维形态以及基质材料,从而获得不同性能的复合材料。

2.1 SF 的表面处理

SF 表面特征对聚合物 /SF 复合材料界面的形成及强度有较大的影响。复合材料的性能取决于组分的性能和组分间的界面相容性。因此,对 SF 的表面进行改性,提高 SF 中纤维素对试剂的可及度和反应性,改善 SF 与聚合物基体之间的相容性十分重要^[4]。

SF 的改性方法有物理方法和化学方法两类,具体包括热处理、酸碱处理、有机溶剂处理、改变界面张力、界面偶合、表面接枝聚合等。

容敏智等^[5]采用碱、硅烷偶联剂、乙酰化、氰乙基化、热等物理和化学方法对 SF 进行预处理。结果表明,各种方法不仅可以改变纤维与基体的界面,而且可以影响纤维本身的结构以及原纤间界面;纤维经过碱处理后,复合材料的各项力学性能均有显著提高;其它处理方法也能改善纤维 / 基体的界面粘接,使材料的弯曲性能提高,但材料的拉伸性能未有明显改善。

周兴平等^[6]采用碱处理或甲基丙烯酸甲酯(MMA)接枝聚合的方法对 SF 表面改性,研究 SF 表面处理对聚丙烯(PP) /SF 复合材料结构和性能的影响。将 SF 用 10% NaOH 液浸泡 1 h 后,经水反复洗涤至中性,干燥至恒量,在氮气保护下,采用硝酸铈铵的稀硝酸溶液作引发剂,在去离子水体系中于 30℃ 恒定温度下与 MMA 进行接枝聚合反应。此种方法降低 SF 与基体树脂界面间的张力,可提高复合材料的力学性能和抗湿能力。SF 表面接枝聚合处理可以有效地改善聚合物基复合材料的界面相容性,提高复合材料性能。复合材料冲击断裂方式的改变说明 SF 表面接枝聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA),提高了 SF 与基体 PP 之间的相容性,增强了 PP 与 SF 的界面键合。SF 表面接枝 PMMA 对 PP / SF 复合材料结构和性能的影响比表面碱处理更显著。

杨桂成等^[7]采用热处理、乙酰化处理以及使用 KH-550 偶联剂“搭桥”等方法预处理 SF,对 SF 增强聚氯乙烯复合材料的力学性能和耐水性进行研究。结果发现,几种纤维预处理均无助于界面粘结的提高,而纤维不经处理的复合材料有更高的综合力学性能。这表明,针对不同的基体,只有选择合适的表面处理方法,才能有效地改善复合材料的性能。

2.2 不同形态 SF 及其增强复合材料

作为复合材料中的增强材料,SF 的形态主要有长纤维、短纤维和混杂纤维 3 种。对于长纤维,由于含量提高后,难以获得基体树脂的完全浸润,故使复合物的流动性和粘结较差,从而使得材料的性能下降,因此在增强复合材料中的研究相对较少;短纤维则较好地避免了长纤维的弊端,但复合材料的性能受到纤维长度、含量、排列方向和成型工艺等

的影响;混杂纤维复合材料的研究,主要是 SF 与玻璃纤维(GF)、SF 与晶须混杂,由于存在混杂效应,从而使得复合材料的热稳定性、弹性模量、冲击强度和弯曲强度等性能得到很好的改善,而且也可降低 GF 复合材料的成本。

(1) 长 SF 增强复合材料

刘原等^[8]研究了单向连续 SF 增强环氧树脂(EP)复合材料的力学性能。结果表明,当 SF 的体积分数为 30% ~ 70% 时,EP / SF 复合材料的拉伸强度及弹性模量均符合混合律公式;SF 在潮湿空气中露置以后,其吸收的水分显著地影响其增强复合材料的界面粘结,致使材料的拉伸强度下降,但断裂功却有明显提高。

卢殉等^[9]将单向连续 SF 与基体树脂混合均匀,混合物在压力机上于 120℃,8 MPa 热压成型制得单向连续 SF 增强苧基化木纤维基复合材料片材。结果表明,当 SF 体积分数小于 30% 时,各种强度保持较好;当 SF 体积分数大于 30% 后,各种强度迅速下降。这主要是由于塑化的植物纤维流动性能仍然不够好,当增强纤维的比例提高后,基体树脂无法完全浸润纤维,粘结较差,从而使得材料的性能下降。

(2) 短 SF 增强复合材料

刘婷等研究了短 SF 增强 PP 复合材料力学性能^[10]。结果发现,在一定范围内,增加 SF 的长度(LSF)和降低 PP 的质量分数(WPP)均有利于提高复合材料的力学性能。当 LSF 为 30 mm, WPP 为 50% 时,复合材料的综合力学性能较好,弯曲强度为 47.85 MPa,弯曲弹性模量为 3.17 GPa;当 LSF 为 20 mm, WPP 为 30% 时,PP / 短切 SF 复合材料的冲击性能最好。

梁小波等^[11-12]采用短切 SF 增强 PP 基体,可使复合材料断裂过程所吸收的能量增加,裂纹扩展缓慢,断裂后期吸收能量增大,即复合材料具有更大的裂纹扩展功;当 WPP 为 30% 时,不同纤维长度的短切 SF 增强 PP 复合材料的冲击强度与最大形变值、最大冲击载荷及其出现的时间成正比。

K. Joseph 等^[13]研究了短 SF 增强低密度聚乙烯(PE-LD)复合材料的力学性能。结果表明,复合材料的力学性能受 SF 的长度、含量、排列方向以及加工成型工艺的影响。增加短 SF 的长度可提高材料的力学性能,当 LSF 为 6 mm 时,材料强度达到最大值,然后开始下降;复合材料的强度随 SF 体积分数增大而逐步增加,与混合律相符;纤维单向排列时,材料的拉伸强度和拉伸弹性模量是无规则排列时的 2 倍多。

(3) SF 混杂纤维增强复合材料

由于 GF 复合材料的力学性能优于 SF 复合材料,所以可利用 SF 复合材料密度低及 GF 复合材料力学性能高的优点,制得树脂 /SF /GF 复合材料。杨桂成等^[14]将 SF 和 GF 与适量的有机、无机填料、固化剂、润滑剂等加入酚醛树

脂(PF)中进行混合。在开放式塑炼机上辊炼,空转筒温度控制在 $100\sim 110^{\circ}\text{C}$,工作筒温度控制在 $125\sim 135^{\circ}\text{C}$,塑炼 $4\sim 5\text{ min}$,冷却后粉碎,制成模塑料备用。将模塑料装入预热至 $160\sim 165^{\circ}\text{C}$ 的模具中热压成型,成型压力为 20 MPa 。

杨桂成等^[15]还研究了SF/GF混杂增强PVC复合材料,发现复合材料的弯曲弹性模量和冲击强度方面均存在正的混杂效应;在弯曲强度上存在负的混杂效应,故使弯曲强度有所下降。

才红等^[16]研究了SF, GF增强PF复合材料。当SF/GF质量比为1:1时,PF/SF/GF材料的冲击和弯曲强度、弯曲弹性模量有最大值,出现正的混杂效应。随着GF质量的增加, SF质量的减少,材料的吸水性随之减少;PF/SF/GF复合材料经过270 h后,吸水性只有0.1855%,说明材料的耐水性较好。因此,可采用SF与GF混杂的方法,利用混杂效应从而制得某些性能优异的复合材料^[15],并降低GF复合材料的成本。用SF和GF混合增强PE时,混合增强复合材料的断裂伸长率等性能均有所提高,很少量的GF就能大幅度提高PE/SF复合材料的弯曲和拉伸强度^[17]。

2.3 不同基质的SF增强复合材料

(1) SF增强热固性树脂基复合材料

目前研究较多的SF增强热固性树脂主要包括PF, EP, 不饱和聚酯(UP)等。

周兴平等^[18]将SF经碱处理后,再经KH-550硅烷偶联剂处理,然后再将长度为5 mm的短SF与PF树脂定量混合,去溶剂,制成预浸料备用。将预浸料装入预热至 120°C 的模具内,并于 $150\sim 160^{\circ}\text{C}$ 热压10 min,成型压力小于 40 MPa 。由于硅烷的偶联作用,使刚性的SF与脆性的PF基体之间形成了一个有效的界面层(相),改善了两者的粘结性能,从而可提高复合材料的综合力学性能^[19-20]。

E. T. N. Bisanda等^[21]用碱再用硅烷偶联剂处理SF,研究改性SF增强EP的力学性能及耐水性。结果表明,材料的力学性能比单用一种方法处理高,材料耐水性也有了明显提高。

牟秋红等^[22]采用不同的化学方法对SF进行表面处理,并与UP共混,制备UP/SF复合材料,该复合材料性能优良。具体方法是将处理后的SF粉碎细化,按一定比例加入到UP中混合均匀,并经过塑炼,使物料进一步混匀;然后将物料粉碎,通过模压成型样品。当SF采用偶联剂和TDI处理且用量为10%时,复合材料有较好的冲击、弯曲强度和耐磨性。随着SF用量的增加,UP/SF复合材料的冲击和弯曲强度降低。当SF用量达到25%时复合材料耐磨性最差,继续增加SF用量,耐磨性变好。随着SF用量的增加,UP/SF复合材料的耐水性变差。SF的用量对UP/SF复合材料的电、热性

能影响较小。

(2) SF增强热塑性树脂基复合材料

SF增强热塑性树脂基复合材料,主要是SF增强聚苯乙烯(PS), PE-LD和PP。

C. Svelto等^[23]研究了PP/短SF复合材料的制备条件与性能的关系。结果表明,LSF为2 mm时,复合材料的强度最高;纤维经向排列时,材料的强度最高,随机排列时则次之,而纬向排列时最差;复合材料的强度随SF体积分数的增大而提高。纤维用氢氧化钠、高锰酸钾、二异氰酸甲酯和马来酸酐处理后,材料的拉伸强度均有所提高,其中用氢氧化钠处理的提高幅度最大,达到20%左右。

A. Paul等^[24]研究了SF的含量、长度、取向和成型方法对PE-LD/SF复合材料拉伸性能的影响。结果表明,在SF与PE-LD熔融混合注塑过程中,纤维的损伤程度要比溶液混合后挤压成型的大;随着纤维长度增加,复合材料的拉伸性能也随之增加,LSF为6 mm时达到最大值;复合材料的拉伸性能随纤维含量的增加有所提高;纤维的取向使复合材料的轴向拉伸性能比无规则取向时高2倍。

国外研究学者研究了SF增强PS复合材料的拉伸性能。结果表明,用苯甲酰处理SF,能提高其与PS的相容性,同时也能提高纤维的憎水性,增大SF与PS基料之间的界面黏合力,显著提高复合材料的拉伸性能;纤维的长径比对复合材料的弹性模量无明显影响,但对拉伸性能影响较大;当SF的体积分数增加至20%时,复合材料的拉伸强度最大^[25]。

(3) SF增强弹性体复合材料

陈卫丰等^[26]制成了SF增强SBS/PE热塑性弹性体复合材料。他们将双辊筒温度升至 120°C 左右,先加入SBS和PE进行塑炼,待上辊后再加入SF,打包7~9次,时间为3~5 min,混合均匀后出片。在压力 12 MPa ,温度 110°C 的条件下压制成型。组分PE的用量对SBS/PE/SF三元共混材料的拉伸强度影响较大,而组分SF的用量对材料的断裂伸长率和拉伸永久变形有较大的影响。SBS, PE, SF的比例为60:30:30时,共混材料可获得较好的拉伸强度;而想要获得永久变形较小的共混材料,三者的比例宜为80:20:30。

3 结语

SF综合性能优良,然而其增强复合材料尚未得到广泛应用,最主要的原因是剑麻的结构较为复杂,树脂不易渗透到每一个纤维细胞之间,使复合材料在承载过程中容易因细胞间开裂而造成破坏,影响了层间性能的提高。此外,对短SF制品而言,纤维在混合时,因润湿性差等问题,十分容易聚集成团,难以得到均匀分散的结构,也不利于制备高强度的复合材料。

SF增强聚合物复合材料真正进入广泛使用阶段,还需

要开展大量的基础研究工作,应注意以下几点:

(1) 剑麻的改性是制备优良性能的聚合物/SF 复合材料的先决条件之一^[27],由于剑麻本身成分的复杂性,应针对不同的聚合物基体,选择合适的化学改性剂及用量,控制最佳的改性程度,以尽可能提高复合材料的性能。

(2) 由于剑麻自身是一种纤维素增强半纤维素和木质素的复合,在剑麻内部存在多种界面,与聚合物复合后,界面情况更加复杂,因此需要深入研究剑麻增强复合材料在不同尺寸范围内的界面微观结构和断裂机理,以指导复合材料的制备和应用。

(3) 利用纤维编制和缝合技术制备剑麻预浸料,可显著提高复合材料的性能和降低加工成本。

参考文献

- [1] 谢恩高. 热带作物研究, 1993 (2): 30-33.
- [2] 杨之礼, 等. 纤维素科学与技术, 1993, 1 (1): 38-44.
- [3] 高洗, 等. 华南理工大学学报: 自然科学版, 1992, 20 (3): 104-114.
- [4] 席建岭, 等. 塑料, 2010, 39 (1): 42-44, 57.
- [5] 容敏智, 等. 北京: 2000 年中国材料研讨会论文集, 2001.
- [6] 周兴平, 等. 高分子材料科学与工程, 2004, 20 (4): 138-141, 145.
- [7] 杨桂成, 等. 玻璃钢/复合材料, 1995 (6): 22-26.
- [8] 刘原, 等. 合肥: 第十一届全国复合材料学术会议论文集, 2000.
- [9] 卢殉, 等. 合肥: 第十一届全国复合材料学术会议论文集, 2000.
- [10] 刘婷, 等. 塑料科技, 2010, 38 (1): 58-61.
- [11] 梁小波, 等. 广东化工, 2003, 30 (6): 16-19.
- [12] 梁小波, 等. 塑料工业, 2003, 31 (7): 18-20.
- [13] Joseph K, et al. Journal of Applied Polymer Science, 1993, 47 (10): 1731-1739.
- [14] 杨桂成, 等. 工程塑料应用, 2001, 29 (1): 6-8.
- [15] 杨桂成, 等. 塑料工业, 1996, 24 (1): 79-82.
- [16] 才红, 等. 塑料工业, 2004, 32 (6): 38-39, 45.
- [17] 肖长发. 纤维复合材料[M]. 北京: 中国石化出版社, 1995: 171-174.
- [18] 周兴平, 等. 工程塑料应用, 2004, 32 (3): 51-55.
- [19] 杨桂成, 等. 玻璃钢/复合材料, 1997 (3): 12-14.
- [20] 才红. 机械工程材料, 2010, 34 (3): 15-18.
- [21] Bisanda E T N, et al. Composites Science and Technology, 1991, 41 (2): 165-178.
- [22] 牟秋红, 等. 塑料工业, 2004, 32 (3): 36-39.
- [23] Svelto C, et al. Composites Science and Technology, 1999, 59 (11): 1625-1640.
- [24] Paul A, et al. Journal of Applied Polymer Science, 1997, 63 (2): 247-266.
- [25] 彭学成译. 国外塑料, 1997, 15 (4): 28-38.
- [26] 陈卫丰, 等. 塑料科技, 2004 (2): 18-21.
- [27] 彭川明. 广西纺织科技, 2010, 39 (1): 13-14.

青岛中科塑料机械有限公司依靠科技创新实现稳步发展



青岛中科塑料机械有限公司依靠科技创新实现了健康稳步发展,相继研制推出的环保型燃气/供水管生产线、PMMA/ASA 彩色塑钢门窗异型材共挤机、PVC 胶条共挤机、无屑管材切割机和以三北地区为主研制生产的 PE-RT 地暖管生产线等多种塑机产品填补了国内空白,获得 18 项国家专利。图为总经理于习臣(左)正在同技术人员进行工艺技术交流。

若需了解更多信息,详见我公司网站 www.qdzhongke.com

联系人: 周茂林

电话: 0532-87212770, 87213330

地址: 山东省胶州市扬州西路 233 号

E-mail: info@qdzhongke.com

传真: 0532-87213330

邮编: 266300