

剑麻纤维 / 聚合物复合材料研究进展

杨 芳 , 于淑娟 , 朱永飞 , 庞锦英

(广西师范学院化学与材料科学学院, 广西 南宁 530001)

摘 要 : 主要概述了剑麻纤维(SF)的表面处理方法、SF增强热塑性聚合物及热固性聚合物复合材料的结构及性能, 指出了SF增强聚合物复合材料今后的研究与发展方向。

关键词 : 剑麻纤维 ; 聚合物 ; 复合材料 ; 表面处理 ; 增强

中图分类号 : TB 334

文献标识码 : A

文章编号 : 1671-9905(2015)04-0028-04

剑麻(Sisal hemp)又名菠萝麻,属龙舌兰科,是一种广泛种植的多年生麻类经济植物^[1],原产中美洲,现主要在非洲、拉丁美洲、亚洲等地种植,我国剑麻主要分布在广东、广西、海南和福建等地。剑麻纤维(Sisal Fiber, 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%)为主。剑麻纤维纤维长(1.0~1.4m),色泽洁白,耐海水腐蚀,质地坚韧,密度小,拉伸强度和模量高,来源广泛,价格低廉^[2-3],因此,SF用于制备轻质、高强高模、价廉的纤维增强聚合物基复合材料具有明显优势,并已引起各国学者的广泛关注和竞相研究。本文主要对近5年来SF的表面处理方法及其对不同聚合物基体的改性进行了总结。

1 SF 的表面处理方法

SF 由于含有大量的羟基而呈现亲水性,而大部分聚合物是亲油的,从而导致SF/聚合物复合材料界面粘合性差,最终影响复合材料的整体性能。此外,SF还存在结构不均匀和尺寸稳定性差的缺陷^[4]。因此,对SF进行表面改性,可改善剑麻与聚合物基体的相容性,提高复合材料的性能。目前,SF的表面处理方法主要可分为2大类:物理处理方法和化学处理方法,其目的都在于改善SF增强体与聚合物基体之间的亲和力。

1.1 SF 的物理处理方法

物理方法不改变纤维的化学成分,通过改变纤

维表面形貌和结构特性来改善纤维与基体的相容性,主要包括热处理法、蒸汽爆破处理法等。

李向丽^[5]采用真空干燥箱对SF进行热处理,制备了SF含量为50%的SF/聚乳酸(PLA)全降解环保型复合材料。考察了真空条件下热处理温度与时间对SF组成、结构及复合材料性能的影响,并通过红外光谱(FTIR)和扫描电镜(SEM)分析其作用机理。结果表明,对SF进行热处理能使其半纤维素降解,有利于降低纤维的亲水性,使纤维表面自由能降低,改善了纤维与PLA基体的界面结合力,且适宜的热处理温度、热处理时间有利于复合材料力学性能的提高。

蒸汽爆破能使剑麻纤维形态结构发生变化,纤维变细变小,表面裂纹增多,增大比表面积,提高剑麻纤维的化学反应性^[6-7]。李展洪^[8]采用蒸汽爆破预处理剑麻纤维(SESF)作为增强体,通过模压成型制备聚丁二酸丁二醇酯(PBS)/SESF复合材料,研究了SESF含量对复合材料力学性能的影响,发现随SESF含量增加,复合材料的拉伸强度呈先增大后减小趋势,而弯曲强度和弯曲模量均提高。当SESF含量为30%时,SESF与PBS基体材料界面结合比较紧密,复合材料的拉伸强度达到最大值,比纯PBS提高了15.5%,而弯曲强度比纯PBS提高了132.5%。但复合材料的断裂伸长率和冲击强度均随SESF含量的增加而降低。

此外,在SF与聚合物复合的时候,施以特殊的

基金项目 : 广西自然科学基金项目 (2013GXNSFAA019300); 广西高校重点实验室合成与天然功能分子化学 (广西师范学院) 开放课题

作者简介 : 杨芳 (1982-), 女, 硕士, 讲师, 主要从事聚合物复合材料的研究; 电话 : 0771-3908065, 15878177193, E-mail : fangzhi2913@163.com

收稿日期 : 2015-02-12

剪切力场或拉伸力场,也可达到改善纤维与聚合物基体界面相容性的目的。韩宋佳^[9]采用动态保压注塑成型技术(DPIM)在加工过程中施加往复的剪切应力,使纤维分散得更加均匀,并在聚丙烯(PP)基体中形成取向结构,改善纤维与基体的界面相互作用,从而制备出拉伸强度与冲击强度都明显高于传统工艺制备的复合材料。当SF质量分数为20%时,动态样品拉伸强度由53 MPa提高至64 MPa,提高了21%,提高幅度明显大于静态样品提高幅度。

1.2 SF的化学处理方法

化学处理可以改变SF化学极性和组成,或在其表面引入新的官能团,增加纤维与基体的亲和性,改善界面性能,并最终提高复合材料的性能。方法主要有碱液处理、KMnO₄处理、化学偶联处理、乙酰化以及烷基化处理等。

刘婷^[10]采用不同碱处理浓度、处理时间对SF进行表面改性,制备SF/PP复合材料。研究了碱处理方法、含量对SF/PP复合材料力学性能的影响。结果表明,碱处理使SF表面变得粗糙,有效提高了SF与PP树脂的相容性,从而提高复合材料的力学性能。在碱浓度为10%、处理4h、SF含量为20%时,复合材料的冲击强度为15.78 kJ·m⁻²,达到最大值,而弯曲强度和弯曲模量随着SF含量的增加而增大。

Caroline Pigatto^[11]首先采用碱液NaOH预处理SF,再经熔融共混制备PP/EPDM/SF复合材料,发现经NaOH处理后的SF与基体PP、EPDM的相容性较好,可大幅提高复合材料的杨氏模量、拉伸强度及弯曲强度。

刘峥^[12]为改善SF与聚合物基体的相容性,采用过硫酸铵作为引发剂,制备了丙烯酸稀土接枝SF,并利用FTIR、SEM、X射线粉末衍射仪(XRD)观察其结构,证明丙烯酸稀土已成功接枝到SF表面上。热分析表明接枝SF的热稳定性、吸油性能均优于未接枝SF。

Zou Hantao^[13]分别对SF表面进行乙酰化、硅烷化、高锰酸钾化及丝光处理,再经熔融复合制备改性SF增强PLA生物降解复合材料。发现SF经表面处理后可改善其与PLA基体的粘结对性能,使复合材料的力学性能提高。其中,经乙酰化处理的SF/PLA复合材料具有最大的拉伸强度、冲击强度、耐水性及最小的降解率。

李肖建^[14]通过对SF进行预处理、碱处理、酸

解等,从SF中成功提取了剑麻纤维素微晶,并对产物进行了表征。FTIR分析表明,所制备的剑麻纤维素微晶的主要成分为纤维素;而XRD、POM和SEM结果表明,剑麻纤维素微晶以纤维素的形式存在,具有一定的长径比,长度尺寸在50~150 μm之间,直径约为10 μm;热分析表明制得微晶的结晶度为61.11%,熔融温度为323.7,初始分解温度达337,比SF要高60。

2 SF增强不同基体复合材料

聚合物基体是纤维增强复合材料的重要组成部分,按聚合物基体的不同,SF增强复合材料可分为SF增强热塑性聚合物和SF增强热固性聚合物。

2.1 SF增强热塑性聚合物

SF增强热塑性聚合物的基体主要包括PP、聚乙烯(PE)、聚氯乙烯(PVC)等。

Sulawan Kaewkuk^[15]制备了SF质量含量分别为10%、20%、30%的SF/PP复合材料,考察了复合材料的力学性能、热性能、形态及吸水性,同时比较了纤维的不同处理方法(碱液处理、热处理)和添加相容剂(马来酸酐接枝PP、MAPP)对复合材料性能的影响。纤维经碱液处理、热处理或添加相容剂均可提高复合体系的力学性能、分解温度及亲油性。SEM观察可看出,纤维经表面改性后或添加相容剂可提高其与基体PP的界面粘结性。其中,添加相容剂MAPP对于复合材料的增强效果最明显。随SF含量增加,SF/PP复合体系的拉伸强度、模量及吸水性增加,冲击强度和断裂伸长率降低。

Zhao Xuefeng^[16]考察了纤维含量、界面相容剂对SF增强高密度聚乙烯(HDPE)复合材料力学性能的影响,发现增加SF和相容剂(马来酸酐接枝HDPE、MAPE)的含量,可提高复合材料的力学性能。

何和智^[17]采用蒸汽爆破原位改性技术使石墨较好地包覆于SF表面,制备了剑麻/石墨/PVC复合的一种低成本屏蔽材料,并研究了该材料的屏蔽性能和力学性能。结果表明,通过石墨对SF包覆改性,提高了复合材料的屏蔽效能。当改性剑麻含量大于10%时,随其含量增加,复合材料的拉伸和弯曲性能均提高,而改性SF含量对材料冲击性能影响不大。

方伟^[18]通过熔融共混工艺制备SF和低密度

聚乙烯 (LDPE) 共同改性的聚甲醛 (POM) 复合材料, 考察其摩擦磨损性能。结果表明, 添加适量的 LDPE 能显著降低 POM 的摩擦因数和磨损率; 在 LDPE 量一定的情况下, POM/LDPE/SF 复合材料的摩擦因数和磨损率随 SF 质量分数的增加呈先增大后减小再增大的趋势。当 SF 质量分数为 5% 时, 复合材料摩擦磨损性能优异, 其稳定摩擦因数为 0.16, 磨损率为 $1.61 \times 10^{-6} \text{ mm}^3 \cdot (\text{N} \cdot \text{m})^{-1}$ 。通过 SEM 观察材料磨损表面形貌可知, 纯 POM 主要以黏着磨损为主, 填充 LDPE 和 SF 后, 复合材料的磨损机制主要是疲劳磨损, 并伴随转移膜的剥落。

2.2 SF 增强热固性聚合物

目前 SF 增强热固性聚合物主要包括环氧树脂、酚醛树脂、不饱和聚酯等。

M.K. Gupta^[19] 利用手糊成型制备了 SF 质量含量分别为 15%、20%、25%、30% 的 SF 增强环氧树脂, 并研究了复合材料的拉伸和弯曲性能。发现 SF 延铺垫方向呈单轴取向, 在纤维含量为 30% 时, 复合材料的拉伸和弯曲强度达到最大, 说明纤维的单轴取向可提高材料的力学性能。

赵立波^[20] 采用碱液、高锰酸钾及热处理分别对剑麻纤维布进行表面处理, 并用真空辅助树脂传递模塑成型 (VARTM) 工艺制备了剑麻纤维布增强不饱和聚酯复合材料。研究了不同剑麻纤维布表面处理方法对其不饱和聚酯树脂复合材料力学性能及吸水性的影响。结果表明, 经碱液、高锰酸钾和热处理后, 剑麻纤维布增强复合材料的界面性能得到改善, 从而较大改善其力学性能及吸水性, 拉伸强度分别提高 26.5%、25.4% 和 14.1%, 弯曲强度分别提高 16.5%、8.6% 和 7%, 冲击强度分别提高 22.6%、16.2%、4.1%。经 NaOH 处理的复合材料的吸水率降低了 47.5%, KMnO_4 处理可以大大缩短吸水达到平衡的时间。

曾铭^[21] 采用碱、硅烷偶联剂 (KH-550) 对 SF 进行表面处理, 以纳米 SiO_2 改性的酚醛树脂 (PF) 作为基体树脂, 制备 SF/酚醛树脂复合材料, 研究纳米 SiO_2 的加入及 SF 处理方式对 SF/PF 复合材料动态力学、蠕变、应力松弛性和热性能的影响。结果表明, 纳米 SiO_2 的加入, 使纳米复合材料的储能模量达到 4783MPa, 提高了 46.8%; SF 经过碱和硅烷偶联处理后, 明显提高了 SF 与 PF 之间的界面粘接性, 改善了 SF/纳米 PF 复合材料的动态力学性能、蠕变和应

力松弛性能。纳米 SiO_2 的加入及对 SF 改性均能显著提高 SF/PF 复合材料的热稳定性。

3 结论

SF 作为一种天然植物纤维, 不仅环境友好、可再生可降解, 而且质轻、比强度高、价格低廉, 可降低复合材料的成本。因此大力发展剑麻等植物纤维增强聚合物基复合材料及其制品的应用研究, 对于充分利用我国丰富的资源优势, 改造传统的工农业, 发现新材料新技术具有重要意义。目前关键在于寻求更简单、更高效、更安全的 SF 表面处理方法, 解决其与不同聚合物复合时的相容性问题, 以尽可能提高复合材料的综合性能, 实现 SF 增强聚合物复合材料在军事和民用各个领域的广泛应用。

参考文献:

- [1] 汤芬. 剑麻连续长纤维增强聚丙烯复合材料的研究 [D]. 武汉: 武汉纺织大学, 2011.
- [2] 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.
- [3] 姚东明. 剑麻纤维增强热塑性淀粉复合材料的研究 [D]. 广州: 华南理工大学, 2012.
- [4] 梁小波, 杨桂成, 曾汉民. 剑麻纤维增强复合材料的研究进展 [J]. 材料导报, 2005, 19(2): 63-66.
- [5] 李向丽, 董晓龙, 冯彦洪, 等. 热处理剑麻/PLA 复合材料的制备与力学性能研究 [J]. 塑料科技, 2012, 40(8): 72-75.
- [6] He Hezhi, Wang Kexiang, Yao Dongming. Sisal pretreatment of thermoplastic starch composites mechanical properties and degradation properties [J]. The influence of plastic science and technology, 2013, 9(2): 71-74.
- [7] 张叶青, 冯彦洪, 瞿金平, 等. 蒸汽爆破预处理 PLA/剑麻复合材料的性能研究 [J]. 工程塑料应用, 2011, 39(4): 30-33.
- [8] 李展洪, 冯彦洪, 刘斌, 等. PBS/剑麻复合材料制备与性能研究 [J]. 现代塑料加工应用, 2010, 22(2): 1-4.
- [9] 韩宋佳, 王柯, 张琴, 等. 剑麻纤维增强聚丙烯复合材料的制备与性能研究 [J]. 塑料工业, 2013, 41(6): 35-38.
- [10] 刘婷, 陆绍荣, 王一靓, 等. 碱处理对 SF/PP 木塑复合材料力学性能的影响 [J]. 化工新型材料, 2010, 38(5): 117-120.
- [11] Caroline Pigatto, Jos é Humberto Santos Almeida J únior, Heitor Luiz Ornaghi J únior, et al. Study of polypropylene/ethylene-propylene-diene monomer blends reinforced with sisal fibers [J]. Polymer Composites, 2012, 33(12): 2262-2270.

- [12] 刘峥, 王国瑞, 马肃, 等. 丙烯酸稀土接枝剑麻纤维及性能研究 [J]. 中国稀土学报, 2010, 28 (4) : 454-458.
- [13] Zou Hantao, Wang Luoxin, Gan Houlei, et al. Effect of fiber surface treatments on the properties of short sisal fiber/poly(lactic acid) biocomposites[J]. Polymer Composites, 2012, 33(10):1659-1666.
- [14] 李肖建, 刘红霞, 韦春, 等. 剑麻纤维素微晶的制备与表征 [J]. 高分子材料科学与工程, 2012, 28 (8) : 160-162.
- [15] Sulawan Kaewkuk, Wimonlak Sutapun, Kasama Jarukumjorn, et al. Effects of interfacial modification and fiber content on physical properties of sisal fiber/polypropylene composites [J]. Composites, 2013, 45(1): 544-549.
- [16] Zhao Xuefeng , Robert K.Y. Lib, Bai Shu-Lin. Mechanical properties of sisal fiber reinforced high density polyethylene composites: Effect of fiber content, interfacial compatibilization, and manufacturing process [J]. Composites, 2014(65): 169-174.
- [17] 何和智, 何熹, 周卉青, 等. 剑麻 / 石墨 / 聚氯乙烯电磁屏蔽材料制备与性能研究 [J]. 塑料工业, 2013 (1) : 72-75.
- [18] 方伟, 向定汉, 李文娟, 等. 剑麻纤维和低密度聚乙烯填充聚甲醛复合材料的摩擦磨损性能 [J]. 润滑与密封, 2011, 36 (1) : 49-51.
- [19] M.K. Gupta, R.K. Srivastava. Tensile and flexural properties of sisal fibre reinforced epoxy composite: A comparison between unidirectional and mat form of fibres[J]. Procedia Materials Science, 2014(5): 2434-2439.
- [20] 赵立波, 秦泽云, 张旻, 等. 表面处理对剑麻纤维布 / 不饱和树脂材料性能影响 [J]. 热固性树脂, 2012 27(2) : 28-31.
- [21] 曾铭, 韦春, 熊雪梅, 等. 剑麻纤维 / 纳米酚醛树脂复合材料的动态力学性能和热性能 [J]. 高分子材料科学与工程, 2010, 26 (9) : 37-40.

Research Progress of Sisal Fiber/Polymer Composites

YANG Fang , YU Shu-juan , ZHU Yong-fei , PANG Jin-ying

(College of Chemistry and Material Science, Guangxi Teachers Education University, Nanning 530001, China)

Abstract :The methods of surface treatment for sisal fiber were introduced. The structure and performance of sisal fiber reinforced thermoplastic and thermosetting polymer were reviewed. The developing trend of sisal fiber reinforced composites was pointed out.

Key words :sisal fiber; polymer; composite; surface treatment; reinforce

(上接第7页)

Synthesis of Maleic Anhydride Esterified Cassava Starch by Reactive Blending

TAN Deng-feng, HUANG Xue-mei, PANG Jin-ying, MO Xian-zhong Mo

(College of Chemistry and Materials Science, Guangxi Teachers Education University, Nanning 530001, China)

Abstract: Maleic anhydride esterified cassava starch was prepared by reactive blending with cassava starch as raw material, glycerol as a plasticizer and maleic anhydride (MA) as esterifying agent. The effect of reaction temperature, reaction time, rotational speed and maleic anhydride dosage on substitution degree (DS) of esterified starch was studied, and the esterified starch was characterized by XRD, TGA and DSC. The results showed that substitution degree of esterified starch increased gradually with the increase of reaction temperature, reaction time duration and rotational speed. When the temperature reached 130 °C, or when the reaction time duration was extended to 12.5 min, the substitution degree of esterified starch tended to be stable, and the DS was growth along with the increment of MA amount. When the speed of blend reached 70 r/min, the DS was the highest. FTIR analysis showed that maleic anhydride grafted onto the starch chain.

Key words: reactive blending; cassava starch; maleic anhydride; esterified