

黄麻塑料复合材料

余 权 英

(中国科学院广州化学研究所, 广州, 510650)

摘要 本文介绍了国外黄麻塑料复合材料研究开发的历史和现状。说明利用各式黄麻纤维产物作为塑料增强剂以生产低成本、轻量化复合材料方面已取得成功, 其发展前景具有很大吸引力。

关键词 黄麻纤维、增强剂、塑料、复合材料

塑料及木材需求量的不断增长与石油及森林资源日益枯竭所形成的矛盾是全球性的。中外有关专家警告说, 到2000年后这一矛盾将会更加尖锐, 世界各国若不及时制定对策并迅速行动起来, 将使人类面临严峻的形势。为此, 近年来科学家们对研究自然资源更有效的综合利用技术、同时提高以这些原材料制成品的耐久性和耐用性、研究可替代塑料和木材的新材料, 已成为热门和有意义的课题。

以资源丰富价廉的天然纤维为例, 若使其与各种单体、合成树脂或塑料通过适当的技术制成天然纤维塑料复合材料, 或以天然纤维作原料, 通过适当的化学反应直接将其转变成可熔可溶的塑性材料的研究, 已经引起了有关国家的重视, 并在开辟新的研究领域、加速这类新材料的产品开发及其应用方面均取得了新的突破。

前文^[1]已介绍了甘蔗渣塑料复合材料的研究开发状况, 本文则着重介绍黄麻塑料复合材料(Jute Plastics Composites, 以下简称JPC)的研究开发现状。对其它天然纤维塑料复合材料, 今后将陆续加以介绍。

一、黄麻塑料复合材料 研究开发的历史

黄麻的化学成份主要由约60%的纤维

素、23%的半纤维素、14%的木质素及3%其它如蜡、果胶、无机盐、含氮物质、色素物质等组成。是由彼此重叠的细胞核纤维通过木质素逐个将其连结在一起而形成连续的长丝纤维。黄麻纤维是普通天然纤维中硬度最高的, 故不适用于作纺织用纤维, 长期仅用于制造麻绳及麻包袋。

然而作为增强材料, 高模量、高硬度是结构材料的基本要求之一。因此很早以前就曾有人用于制造黄麻虫胶复合材料^[2]。60年代以来逐渐以合成树脂制造JPC, 如研究用一步法水溶性酚醛树脂^[3]、不饱和聚酯树脂^[4~6]与黄麻粗纱及其织物以手工方式试制住宅、粮仓及船用JPC。其时所用的技术消耗树脂比例高达65~75%, 在充分利用黄麻纤维内在的机械强度及硬度特性以及研究各



余权英 1938年生, 高级工程师。1961年毕业于中山大学化学系高分子化学专业, 同年分配到中国科学院化学研究所, 从事脂环族新型环氧树脂等耐高温树脂及其复合材料的研究。1973年调到无锡电影胶片厂感光研究所, 从事彩色感光材料的研究。1985年到中国科学院广州化学研究所, 从事高低表面能材料之间用粘合剂及天然纤维塑料复合材料的研究。曾有多项成果通过鉴定、推广和大批量生产并获市、部级奖。

州化学研究所, 从事高低表面能材料之间用粘合剂及天然纤维塑料复合材料的研究。曾有多项成果通过鉴定、推广和大批量生产并获市、部级奖。

种加工成型技术, 开发具有商业价值的JPC产品方面注意不够。

70年代的世界性能源危机促进了JPC的研究开发, 特别是从70年代中期开始, JPC进入了系统研究和实用化阶段。其中以黄麻生产大国印度开展的研究最具代表性。在印度政府出面主持下, 由印度黄麻工业研究协会与英国专家组成的研究队伍, 对通过发展基础工作、开发JPC的系统制造技术以及具有实用物理机械性能的JPC产品的应用技术等一系列目标开展研究^[7]。他们利用玻璃纤维增强塑料(Glass Fiber Reinforced Plastics, 以下简称GFRP)的各种制造技术如手铺成型、接触成型、模压、缠绕成型、预浸渍等技术对不同树脂、填料、夹芯结构或黄麻与玻璃纤维混用等基础工作进行了较系统的研究。结果发现用GFRP的制作技术基本上可以或经适当修改后可以开发出满意的JPC产品。例如, 采用玻璃/黄麻/玻璃纤维夹芯结构用接触成型制造的小船在加尔各答湖使用多年, 性能十分满意; 利用缠绕成型制造的管道和屋顶材料性能良好; 用聚酯、酚醛或环氧树脂与黄麻碎纤维制造的工业零件已以商业规模生产; 以工业废料飞灰作填料制造的酚醛树脂JPC板材, 具有耐候、阻燃、重量轻、成本低等特点。通过这一阶段的研究, 为进一步研究开发具有商业价值的低成本、轻重量JPC打下了良好的基础。

研究表明, 用黄麻纤维作为热固性塑料的增强剂生产低成本、轻重量的复合材料, 其成本/性能和强度/重量指标具有很大的吸引力, 用于代替玻璃纤维增强塑料是有潜力的。

为了将低成本、轻重量的JPC推广到建筑业作结构材料, 印度黄麻工业研究协会专门对JPC材料的设计、黄麻填料树脂复合材料体系及相应的成型技术进行了系统的研究, 并将JPC材料的性能、成本与常规使用

材料进行了对比^[9]。

除了热固性树脂外, Murty等^[9~14]还研究了以黄麻短纤维作增强剂的黄麻橡胶复合材料, 重点研究了黄麻用量、二氧化硅、炭黑、间苯二酚及六亚甲基四胺等对复合材料性能的影响。发现加入间苯二酚(作粘合剂)及二氧化硅和六亚甲基四胺可以提高天然橡胶黄麻纤维之间的粘合力, 而加入黄麻短纤维的量超过10%体积分数时方能起到应有的增强作用。这种天然橡胶黄麻复合材料具有优良的耐老化性^[9~12]。

研究对比黄麻短纤维及玻璃纤维对丁苯橡胶的增强作用时发现, 黄麻纤维表现出良好的增强作用。扫描电子显微术(SEM)研究表明, 材料破坏的方式并不取决于纤维本身的性质, 而是取决于纤维与橡胶之间的粘合力。玻璃纤维对丁苯橡胶增强效果不好的原因, 主要是由于纤维自身断裂以及纤维与橡胶之间粘合力低所致^[11]。

近年来的研究表明, 用黄麻纤维作为热塑性塑料的增强剂制成的复合材料, 具有良好的物理机械性能, 特别是尺寸稳定性、硬度等较原热塑性塑料有所提高, 可用作汽车内部构件^[15,16]。

与玻璃纤维比较, 黄麻纤维具有挠曲强度低、吸湿量大、不易染色等缺点。实验表明, 单独用黄麻纤维毡制造的复合材料, 其挠曲强度仅为玻璃纤维毡复合材料的50%, 组合挠曲模量则为80%左右。但黄麻纤维具有相对密度低(仅为玻璃纤维的一半)、成本低、易加工、易使用等特点。为了充分利用黄麻纤维的特点, 苏格兰的Tay Textiles Ltd. 设计开发了一种商品名叫Taytec的黄麻纤维毡, 专门用于部分代替玻璃纤维毡生产纤维增强塑料, 使成本降低30~40%, 重量降低10~30%。这种Taytec产品作为复合材料的增强剂, 在轻重量、低成本、硬度、操作性等方面占有相当优势, 不单适于和玻璃纤维混用以降低成本和重量, 而且也可单

独用于制造低重量厚断面结构的JPC产品,被认为是黄麻纤维应用技术的重要突破^[17]。实际上,以黄麻纤维为芯、玻璃纤维为壳的夹芯结构制造复合材料,早在70年代开始至今一直在研究和应用^[18~23],并曾用于制造二间一套的低成本活动住宅^[18,19]及船舶^[7]等。

二、黄麻塑料复合材料的 研究动向

前面提到,黄麻纤维具有挠曲强度低、吸湿性大、染色性差等缺点,作为塑料增强剂常给复合材料带来吸湿性大、耐水耐候性及强度不够理想等问题。为此如何改进黄麻纤维本身性能、提高黄麻纤维的润湿性和与塑料界面的粘合力,从而提高复合材料的耐水性、耐候性及总体物理机械性能,进一步提高JPC产品的商业价值方面开展工作是当前的主要研究方向。

1. 黄麻纤维塑料复合材料吸湿性的研究

印度学者Rao等^[24~27]专门研究了不饱和聚酯和环氧树脂JPC的吸湿性,发现起始阶段的吸湿速度随黄麻纤维体积分数的增大而增加,而达到平衡吸湿值所需的时间则相反。这一现象恰与不具渗透性的玻璃和石英纤维相反。说明JPC的吸湿主要是由于黄麻纤维本身的可渗透性、黄麻纤维的用量以及黄麻纤维与树脂界面结合较差、存在空隙等原因所致,从而为改进JPC的吸湿性研究提供了理论依据。

2. 偶联剂的应用

为了提高JPC中黄麻纤维与树脂界面的结合力,从而提高JPC的耐水、耐候和总体物理机械性能,使用偶联剂是行之有效的办法。

Semsarzadeh等^[28~30]发现不饱和聚酯JPC的吸水性随黄麻体积分数的增大而线性

增加,但若用聚醋酸乙烯酯乳液对黄麻布进行喷涂预处理,则JPC的机械性能和吸水性均得到改进。这是由于纤维素的羟基与聚醋酸乙烯酯的羰基之间形成了氢键,增强了纤维与树脂间的粘合力,使纤维彼此之间更加紧密,减少了空隙含量,从而起到更强的增强作用。

研究亦表明,使用聚醋酸乙烯酯处理仅使黄麻的吸水性得到有限的改进。如果用丙烯酸预处理黄麻布,则可以获得高的机械性能及低吸水性。这是由于形成了交联导致更高的粘合力 and 增强作用。用上述两种方法预处理的黄麻布可用缠绕成型技术制作大口径的管材及其它结构材料^[28]。

Pal等^[31~33]合成了聚酯酰胺-聚醇树脂作为JPC的偶联剂,并用SEM研究所得不饱和聚酯JPC破坏前后及在沸水中浸煮前后纤维与树脂界面的粘合情况,发现控制最佳分子量及羟基含量的偶联剂,可使JPC的机械性能及吸水性获得大大的改进。另外,使用 γ 甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷作为偶联剂,亦可使不饱和聚酯JPC的机械性能和吸水性能大大改进^[32]。

3. 接枝共聚反应

通过接枝共聚反应将乙烯类单体接枝到纤维素或其他天然纤维(羊毛、棉花)上去以期获得新的性能早已有广泛的研究。但利用这一技术对黄麻进行改性的研究则开展较晚,直至80年代才逐渐引起重视。

不少学者曾用甲基丙烯酸甲酯^[34~41]、丙烯腈^[40~41]、苯乙烯^[41]、丙烯酰胺^[42,43]、丙烯酸乙酯^[40]等单体,以硫酸钾胺^[34]、 $\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$ ^[35]、 KMnO_4 -丙二酸^[36]、 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ -硫脲^[37]、 V^{5+} -环己酮^[38,39]、 Fe^{2+} (或 Fe^{3+})/ H_2O_2 ^[40,41]、 γ 射线辐照^[42]等引发体系对黄麻纤维进行接枝共聚改性,发现用甲基丙烯酸甲酯接枝的黄麻纤维耐热性提高、用碱性染料染色的可染性及色牢度提高,随接枝率的增加其吸湿性下降,硬度提高而

拉伸强度下降。用苯乙烯接枝亦获得类似的结果。用丙烯酸接枝的黄麻纤维其断裂伸长增加。用丙烯酰胺接枝的黄麻纤维其耐酸碱性及拉伸强度提高,但吸湿性也提高。

从这些研究看出,利用不同乙烯类单体的接枝共聚反应可使黄麻纤维改变并获得希望的性能,进一步开辟黄麻纤维的应用前景。但这类研究尚不够广泛深入,亦未取得真正具有实用价值的成果,有待进一步研究。

三、结 束 语

玻璃纤维增强塑料具有优异的物理机械性能,广泛用作结构材料。但由于玻璃纤维生产工艺复杂、能耗高、成本贵,从而限制了玻璃纤维增强塑料在民用及建筑业中的更广泛应用。

黄麻纤维是一年生草本经济作物,资源丰富、价格低廉、制造及应用方便,是代替玻璃纤维作复合材料增强剂的较理想材料之一。国外通过近十多年的研究,已在对黄麻纤维单独或与玻璃纤维混杂用于生产不同用途的复合材料方面取得了突破,特别是黄麻生产大国印度,在这一领域组织了广泛深入的研究。

我国是世界三大黄麻生产国之一,但在黄麻塑料复合材料方面的研究至今仍属空白。组织开展这一领域的研究,对促进黄麻的种植、黄麻的综合利用、新型材料的开发和应用、节省玻璃纤维以及作为低成本、轻重量的结构材料用以部分代替塑料、木材、金属、陶瓷等方面均有积极的意义。

参 考 文 献

- [1] 余权英,化学通报,1988,(3),18.
- [2] Verman, L. C., *J. C. S. I. R.*, 1946, 4, 744.
- [3] Bhattacharyya, D. N., Chakkaverti, I. B., Sengupta, S. R., *J. Sci. Ind. Res.*, 1960, 19A, 616; 1961, 20D, 192; 1962, 21D, 82.
- [4] Leach, D. F., *Reinforced Plastics.*, 1964,

- 181.
- [5] Philip, A. R., *ibid.*, 1964, 306.
- [6] Philip, A. R., *Eng. Mater. Design.*, 1965, 8, 475.
- [7] Pal, P. K., *Plast. and Rubber Proc. and Appl.*, 1984, 4, 215.
- [8] Pal, P. K., Ranganathan, S. R., *Pop. Plast.*, 1986, 31(7), 22.
- [9] Murty, V. M., De, S. K., *Rubber Chem. Technol.*, 1982, 55, (2), 287.
- [10] *idem.*, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1982, 27 (12), 4611.
- [11] Murty, V. M., De, S. K., Bhagawan, S. S., Sivaramakrishnan, R., Athithan, S. K., *ibid.*, 1983, 28(11), 3485.
- [12] Murty, V. M., Gupta, B. R., De, S. K., *Plast. and Rubber Proc. and Appl.*, 1985, 5(4), 307.
- [13] Murty, V. M., De, S. K., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1984, 29(4), 1355.
- [14] Chakraborty, S. K., Setua, D. K., De, S. K., *Rubber Chem. Technol.*, 1982, 55(5), 1286.
- [15] Hishida, Iwao, *Ger. Offen.*, 3 150 547(1982).
- [16] Yasukawa, Yoshiaki; Asakino, Hiroyoshi; Mori, Kinya; Iwai, Kenji, *Jpn. Kokai Tokkyo Koho*, 62, 146, 945; 62, 146, 946; 62, 146, 947(1987).
- [17] David, McDonald, *Reinforced Plastics*, 1983, 27(1), 21, 23.
- [18] Winfield, A. G., Winfield, B. L., *Adv. Chem. Ser.*, 1974, 134, 207.
- [19] *idem.*, *Proc. Annu. Conf. Reinf. Plast. Compos. Inst., Soc. Plast. Ind.*, 1974, 29, 7A.
- [20] MOhan, R., Kisore, Shridhar, M. K., Rao, R. M. V. G. K., *J. Mater. Sci. Lett.*, 1983 2(3), 99.
- [21] Mohan, R., Kishore, J., *Reinf. Plast. Compos.*, 1985, 4(2), 186.
- [22] Eddleston, Ian, Laflin, P., *Fr. Demande*, 2,532,587(1984).
- [23] Klunder, J., Oosterhoff, R. D., *Kunststoffberater.*, 1987, 32(12), 37.
- [24] Rao, R. M. V. G. K., Balasubramanian, N., Chanda, M., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1981, 26(12), 4069.
- [25] *idem.*, *J. Reinf. Plast. Compos.*, 1984, 3(3), 232.
- [26] Giridher, J., Kishore, Rao, R. M. V. G. K., *J. Reinf. Plast. Compos.*, 1986, 6 (2), 141.
- [27] Aminabhavi, J. M., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1988, 35(5), 1251.
- [28] Semsarjadeh, M. A., Lotfali, A. R., Mirjadeh, H., *Polym. Compos.*, 1984, 5(2), 134; 141.

(下转第128页)

会 议 报 道

意大利高分子学会第3次高分子科学中的前沿课题学术会议将于1992年5月31日至6月5日在 Garda Lake 举行。会议主题是高分子材料的流变学、加工和性能。大约将有20位世界知名学者作主题演讲, 欢迎到会作报告交流或墙报展讲。

联系人:

G. Marrucci and L. Nicolais, Engineering Faculty, University of Naples,
Piazzale Tecchio, 80125 Napoli - Italy

Tel. 39 (81) 7682273-7682401; Fax 39 (81) 611800-7682404

D. Aclerno, Engineering Faculty, University of Salerno, Via S. Allende,
84081 Baronissi (AS)-Italy

Tel. 39 (89) 822391; Fax 39 (89) 822379

(高分子通报编辑部)

(上接第75页)

- [29] Semsarjadeh, M. A., Amiri, D., *Polym. Eng. Sci.*, 1985, 25(10), 618.
- [30] Semsarjadeh, M. A., *Polym. Compos.*, 1986, 7(1), 23.
- [31] Mukherjer, R. N., Pal, S. K., Sanyal, S. K., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1983, 28(10), 3029.
- [32] Mukherjer, R. N., Pal, S. K., Sanyal, S. K., Phani, K. K., *J. Polym. Mater.*, 1984, 1(2), 69.
- [33] Pal, S. K., Mukhopadhyay, D., Sanyal, S. K., Mukherjer, R. N., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1988, 35(4), 973.
- [34] Habibnoddowla, M., *ACS Symp. Ser.*, 1982, 187, 73.
- [35] Ghosh, P., Paul, S. K., *J. Macromol. Sci., Chem.*, 1983, A20(2), 169.
- [36] Tripathy, S. S., Misra, S. B., Padhi, N. P., Singh, B. C., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1985, 30(4), 1399.
- [37] Misra, M., Mohanty, A. K., Singh, B. C., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1987, 33(8), 2809.
- [38] Mohanty, A. K., Singh, B. C., Mishra, M., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1986, 31(6), 1763.
- [39] idem., *Angew. Makromol. Chem.*, 1987, 147, 185.
- [40] Mukhopadhyay, A. K., Sarkar, B. K., Dutt, A. S., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1982, 27(11), 4525.
- [41] Abon-zeid, N. Y., Higazv, A., Hebeish, A., *Angew. Makromol. Chem.*, 1984, 121, 69.
- [42] Ghosh, P., Bandyopadhyay, A. R., *J. Macromol. Sci., Chem.*, 1983, A19(8), 1165.
- [43] Samal, R. K., Samantaray, H. S., Samal, R. N., *Polym. J.*, 1986, 18(6), 471.

Jutue Plastics Composites

Yu Quangying

(Guangzhou Intitute of Chemistry, Academia Sinica, Guangzhou 510650)

Summary This paper introduce the history and status of the research and development of the Jute Plastics Composites. Using Jute fiber products as reinforcements for the thermosetting and thermoplastic plastics to produce low cost and light weight composite materials has been succeed and the future development is very attractive.

Key Words Jute fiber, Reinforcement, Plastic, Composite.