

天然植物纤维的改性与树脂基复合材料

唐建国^{1,2} 胡克鳌¹

(1 上海交通大学复合材料研究所, 上海, 200030)

(2 青岛大学化工系, 青岛, 266071)

提要 对如象黄麻、亚麻、木材纤维、棉等十余种天然纤维的物理和化学改性方法以及将其应用于树脂基复合材料的性能作了系统的评述

关键词 天然纤维, 复合材料, 改性

表 1 纤维素与传统纤维机械性能的比较

纤维	密度 /g·cm ⁻³	断裂伸 长 /%	抗张强 度 /MPa	扬氏模 量 /GPa	成本 (\$/kg)*
黄麻 (Jute)	1.45	1.5	550	13	0.3
亚麻 (Flax)	1.50	2.4	1100	100	—
大麻 (hemp)	—	1.6	690	—	—
苧麻 (Ramie)	1.50	1.2	870	128	—
剑麻 (Sisal)	1.45	2.0	640	15	0.36
椰纤维 (Coir)	1.15	15.0	140	5	0.25
E-玻璃纤维	2.5	2.5	2000~3500	70	3.25
S-玻璃纤维	2.5	2.8	4570	86	—
芳酰胺	1.4	3.3~3.7	3000~3150	63~67	—
碳纤维	1.7	1.4~1.8	4000	230~240	>16

* 此价只能作为相对比价。

引言

纤维增强工程塑料是结构复合材料, 它已在航天、发动机零件、战略导弹^[1,2]等方面作为工程材料取得广泛的应用, 同时新型复合材料又不断出现^[3~6]。在这类复合材料中, 聚合物基体与纤维紧密结合。纤维在复合材料中的特定结构使复合材料的强力、硬度得以增加^[7]。在这些复合材料中, 所用纤维多为玻璃纤维、芳香族聚酰胺纤维和碳纤维等高性能纤维^[1~5], 这些合成增强纤维材料性能较为均一, 是理想的增强材料。

麻、棉杆皮、木质素等纤维素类的天然植物纤维 (Natural Vegetable Fibers, NVF) 不仅具有质轻廉价易得的特点而且在大部分情况下其强度可以满足使用要求, 表 1 数据表明由亚麻、黄麻和苧麻制得复合材料是令人满意的。这些天然纤维没有在复合材料的增强中得到应用, 确实是一件憾事, 原因是天然纤维的不均匀性和纤维素与疏水聚合物基体 (Matrix) 的不相容性。

1 NVF改性的化学基础

1.1 NVF的来源决定了它的组成和结构的不均匀性

NVF性能的不均匀性在于它在植物中的

部位 (如秸秆、叶等), 植物生长地域和生长条件的不同而引起的组成和结构的差异。

依据其来源, NVF可分为种、韧皮、叶或果等。韧皮和叶称为硬纤维 (例如: 亚麻、黄麻和苧麻) 而且是常用的纤维, 其化学组成以纤维素为主^[8], 其次是木素和蜡质。硬纤维的不同晶胞 (cell) 由木素 (或半纤维素) 充当粘合剂而连接^[8], 木素的含量影响植物纤维的结构与性能^[9,10], 蜡质可由有机溶剂萃取。

纤维素大分子的重复单元中每一基环含有 3 个羟基 (—OH)^[11,12], 这些羟基在分子内或分子间形成氢键, 并使植物纤维具有亲水性, 含湿率达 8%~12.6%^[8]。纤维素大分子的原纤

(fibril)沿纤维轴形成螺旋^[8],纤维轴和原纤的夹角越小纤维的强力和硬度就越好。

1.2 纤维素的亲水性是引起它与聚合物基体不相容的致因

纤维素的亲水性是导致 NVF 应用局限性的另一重要原因。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 (Compatibility)。纤维素类聚合物中的羟基可与基体聚合物之间形成强烈的分子间氢键、共价键或其它化学键,如酚醛树脂用木粉作为填料,树脂中的羟甲基与纤维素中的羟基形成醚键,故在纤维素和基质聚合物之间形成良好的相容性。但不幸的是纤维素中未反应羟基的吸湿性 (absorption of moisture) 和不易被基体聚合物的润湿性 (Wettability) 引起基体聚合物与纤维之间不良的粘附性,这样就使纤维素增强材料在使用过程中随时间推移而解除键合。由此可知,增强纤维被聚合物润湿性不良是致因,界面粘合性较差是结果。缺乏良好的界面粘合性所导致的恶果是界面张力的增加、材料多孔性 (Porosity) 和环境降解的出现。润湿性取决于聚合物的粘度和两种材料的界面张力。聚合物的界面张力要尽量低,至少要低于纤维的界面张力^[13]。几种改善纤维和聚合物表面张力的方法^[14]可使纤维的表面张力最小值降到对环氧树脂 (EP) 为 $43 \times 10^{-3} \text{ N/M}$,对不饱和聚酯 (UP) 为 $35 \times 10^{-3} \text{ N/M}$ 。

2 改性方法

极性的纤维素纤维从本质上来说很难和 C-H 聚合物具有相容性,增强用纤维与基体聚合物两种材料不相容时,就很难形成增强复合材料,有效的办法是改善两种材料 (或其中之一) 的表面能。

2.1 表面处理

2.1.1 物理加工 用拉伸 (stretching) 压延 (Calendering)^[15,16],和热处理^[17]等方法不改变纤维的化学组成,但可以改变结构和表面性能,

从而改善纤维与基体聚合物的物理粘合。

2.1.2 表面刻蚀 静电放电是重要的表面刻蚀方法,如电晕放电 (corona)、低温等离子体 (cold plasma) 处理等,其中电晕放电是最具吸引力的技术,可使纤维的表面氧化活性 (surface oxidation activation) 提高,改变表面能,可增加木材等的表面醛基的含量^[18]。

原则上,低温等离子体可获得类似的效果^[19],合适选择所用气体的类型和性质,可得到各种表面改性的效果,如表面交联、降低或提高表面能、产生活泼自由基或含自由基金团^[20,21]。

放电法通常用于惰性的聚合物,如 PS、PE 和 PP 等,它也成功地用在纤维素纤维的改性,例子之一是用此方法达到减小纤维素-聚乙烯复合材料的熔融粘度^[22]和提高机械性能^[20]。

2.1.3 碱试剂处理 纤维素纤维改性的一个古老的方法是丝光 (mercerization)^[8,23],即用碱液处理纤维。通过调节过程的条件 (如碱浓度、温度、时间、材料张力及添加剂) 既可得不同的丝光度,一直在纺织工业中得到广泛应用。近年来,丝光也用于 NVF。优化的丝光条件可保证改善纤维的抗张性能和吸水性^[23]。

2.1.4 降低 NVF 的亲水性 亲水性是体现纤维表面能的重要物性^[13],有些关于表面处理的研究就是针对降低亲水性而考虑。例如,木材纤维素纤维的硬脂酸改性就是降低其亲水性以改善其在 PP 中的分散性。再如,用聚醋酸乙烯酯处理黄麻表面的改性也是为了降低黄麻 (Jute) 纤维的亲水性和增加该纤维与不饱和聚酯树脂所形成复合材料的机械性能^[24]。

2.1.5 纤维的包润 (impregnation) 较好的包润方法是用聚合物的溶液^[18]或树脂低粘度分散体^[25]包润增强织物。包润树脂可根据实际需要选择常见聚合物或为专门目的改性过的聚合物,如常见的聚氯乙烯 (PVC) 由邻苯二甲酸丁苯酯增塑后即可用作包润树脂。

2.2 接枝共聚

Shukla 等^[26]用光引发法将苯乙烯接枝到

棉纤维上,结果表明,随聚苯乙烯接枝率的提高,纤维的吸水率降低(图 1),这有利改善与碳链基体聚合物的界面性能,但可能引起纤维强度的下降(图 2)。

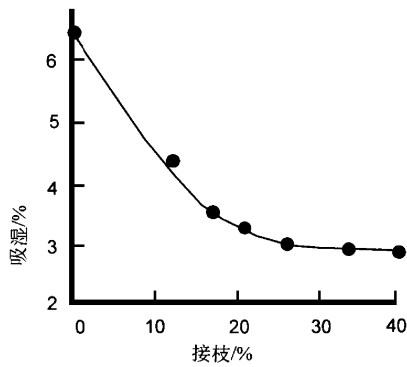


图 1 苯乙烯接枝率对棉纤维吸湿性的影响

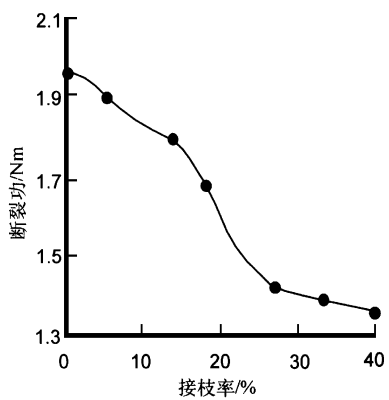


图 2 接枝共聚对纤维素纤维断裂功的影响

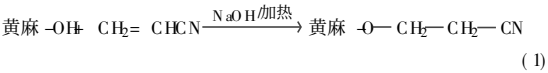
辐射引发是另一种接枝方法,一般分两步^[27],首先是在惰性气体保护下对纤维进行辐射使其表面产生反应活性点,而后立即将纤维放入含有接枝单体的溶液中接枝,如甲基丙烯酸甲酯、苯乙烯等烯类单体的溶液^[28, 29]。

Zubaidi等人^[19]将等离子表面刻蚀体与单体接枝反应相结合,接枝效率很高,对棉纤维可达 50~ 100%,但同样有棉强度下降的问题

以引发剂引发的接枝共聚也常见,如以铈离子为引发剂^[30, 31],铈离子与含半缩醛的纤维素链端发生氧化还原反应,自由基产生在链骨

架上。

Saha^[32]等对黄麻 (jute)进行氰乙醚化反应,得氰乙醚黄麻,其做法是用 NaOH水溶液处理黄麻后将黄麻与丙烯腈在 30~ 70℃温度范围内反应 1. 5h 左右,得产物 [反应 (1)]



在此反应中,NaOH的浓度为 4% 时,氰乙醚化黄麻的氮含量为 6. 83%;随反应时间、反应温度的增加氰乙醚化黄麻的氮含量呈增加趋势^[32]。

木素同样可以进行类似的氰乙醚化反应,氰乙醚化木素的含氮量见表 2

表 2 氰乙醚化黄麻和氰乙醚化木素的含氮量

NaOH的浓度 %	氰乙醚化黄麻的氮含量 %	氰乙醚化木素的氮含量 %
2	5. 02	3. 97
4	6. 83	5. 77
6	6. 67	6. 39

利用官能团的缩合反应也可进行表面接枝,并且是一种颇为有效的方法,例如,马来酸酐聚丙烯 (MAH-PP)共聚物作为接枝试剂^[33],在 170℃下,纤维素中的羟基与马来酸酐的羧基发生酯化(图 3)。

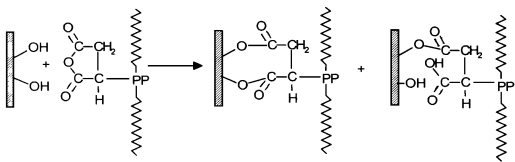


图 3 马来酸酐-聚丙烯 (MAH- PP)共聚物与纤维素的反应

////- 纤维素纤维

Collier及同事^[34]对甘蔗皮 (Sugar cane rind)、南非槿麻 (Kenaf)、甜胶木 (Sweet gum wood)等 NVF用马来酸聚丙烯 (MPP)或单一的异氰酸酯进行表面接枝,得较为良好的结果。马来酸化 PP(MPP)和 NVF复合制得 MPP/ NVF复合材料,该复合材料抗张强度从 38. 09

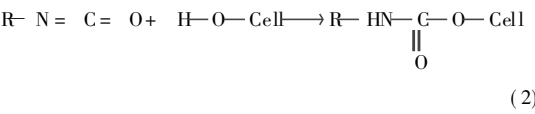
MPa(纯聚丙烯)跃至 43.95MPa(20%NVF, 1%MPP)(表 3),并随 MPP 的增加渐渐增至 45.40MPa(20%NVF, 9%MPP),而 MPP 的用量对断裂伸长(约 14%)和扬氏模量(约 650MPa)没有影响。

表 3 MPP 和 NVF 复合材料* 的机械性能

NVF 含量 /%	MPP /%	抗张强度 /MPa	断裂伸长 /%	扬氏模量 /MPa
0(纯) PP		38.09	51.12	529
20	1	43.95	14.80	656
20	3	44.78	15.45	628
20	5	43.94	14.25	632
20	7	44.58	15.54	648
20	9	45.40	14.78	656

* 该复合材料基体为 PP

Wendler 等^[35]用异氰酸酯在木材表面接枝,制备甲基苯二异氰酸酯-木材夹层复合材料,木材和异氰酸酯间发生反应(2)所示的木材接枝反应



用高比例的二异氰酸酯与甘蔗皮(sugarcane rind)反应挤出^[34]是利用二异氰酸酯改性 NVF 的另一实例。异氰酸酯与甘蔗皮的反应原理与反应(2)类似,若体系含少量水,则发生图 4 所示的反应。用这种经异氰酸酯改性的 NVF 与 PP 制备复合材料,所得复合材料的模量和强力随纤维的含量而增加(图 5),特别是模量可从约 220MPa(纤维含量不到 4%)到约 380MPa(纤维含量 7%),而且,不同的木材纤维均具有与此类似的特性(图 6)

用木材纤维增强聚氯乙烯(PVC)或聚苯乙烯(PS)树脂也可以通过异氰酸酯对 NVF 进行改性而实现^[36]。例如,纯聚亚甲基-聚苯基-异氰酸酯(PMPIC)或在其增塑剂中形成的溶液,在合适的反应条件下,与纤维素生成共价键结合。

从上述内容来看,接枝共聚是非常有效的方法,但与表面改性方法比较要复杂些,界面偶合法要比表面接枝法简单一些。

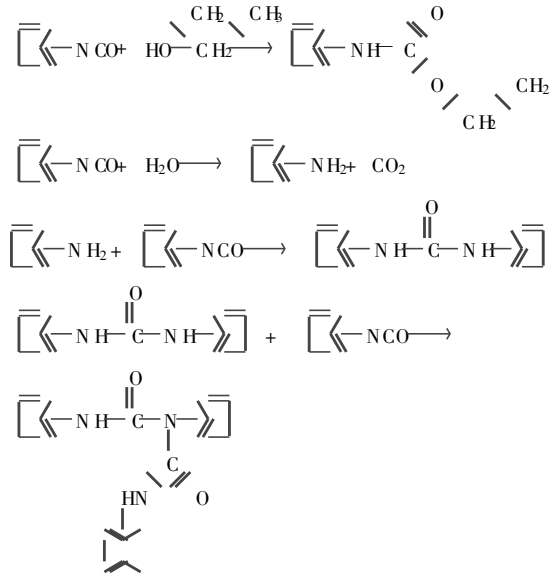


图 4 木材和异氰酸酯之间的反应
表示甲基苯异氰酸酯

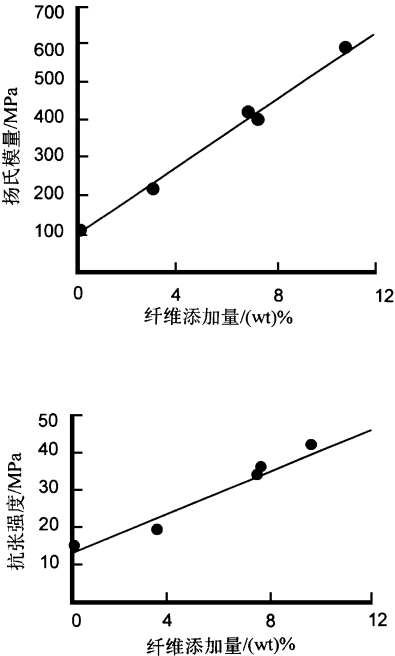


图 5 复合材料中木材纤维含量对机械性能的影响

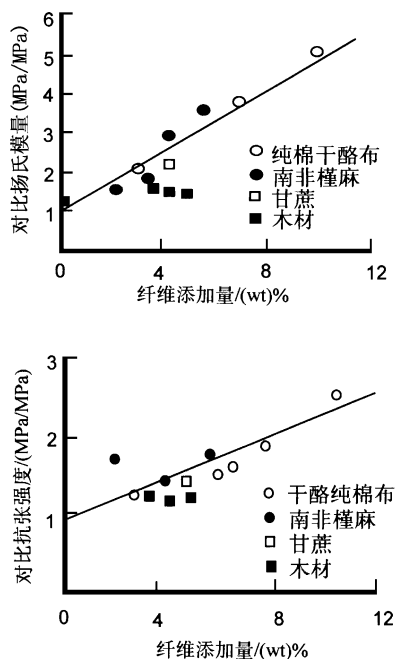
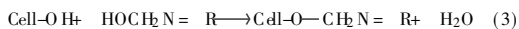


图 6 不同纤维对机械性能的影响

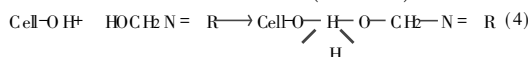
2.3 界面偶合

这是一类重要的改性方法,由此方法可以改变界面粘合性。从理论方面来考虑,在复合材料中,纤维和 碱基体聚合物与偶连剂形成共价键或络合键

2.3.1 羟甲基化合物偶连 含羟甲基的化合物可与纤维素反应形成稳定的共价键(反应 3)。这些反应在纺织工业中早有应用^[37]。



在这一反应中还有氢键形成(反应 4):



该反应原理应用于纤维素纤维增强不饱和聚酯

用羟甲基三聚氰胺对纤维素处理,可降低纤维素的吸水性和增加纤维素的湿态强度^[38]。

2.3.2 三嗪偶连 三嗪($\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_3$)及其衍生物与纤维素纤维形成共价键,三嗪衍生物与纤维素的反应见图 7

2.3.3 有机硅交联 硅偶联剂可以改善相界面的亲水性(表 4),特别是环氧基硅和氨基基

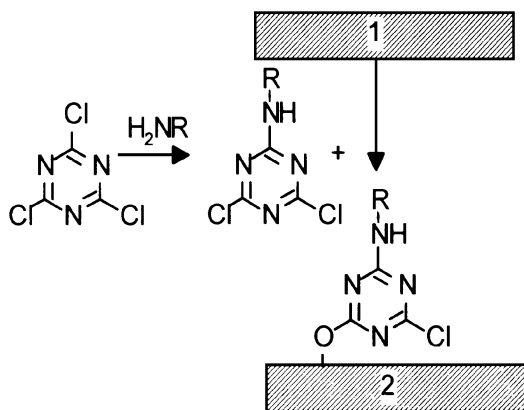
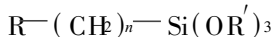


图 7 三嗪衍生物与纤维素纤维的反应

1 2- 分别表示参与反应前和反应后的纤维素纤维

硅尤为如此。如聚合物的骨架带有氨基时,骨架上过量的胺基与界面上拥有的环氧基硅或氨基硅反应偶联,而未反应胺基又起到疏水作用,从而克服了化学键的不耐水性并改善了纤维与聚合物骨架的粘合性。

有机硅早期用作玻璃增强聚合物(glass-reinforced polymers)的交联剂,它几乎可以将所有的聚合物交联在任何用于增强复合材料的矿物质上。大部分有机硅偶连剂可以用



表示,式中 $n=0-3$; OR' 是烷氧基; R 是有机官能团。

与上述类似,硅烷可用作天然纤维和聚合物复合材料的偶联剂。例如用乙烯基有机硅可以改善木材的尺寸稳定性^[39],用胺基硅处理剑麻,生成的剑麻-环氧复合材料的耐潮性明显改善。

L. Uma Devi 等人^[40]的工作证明,用硅烷试剂处理菠萝叶纤维(Pineapple leaf fiber, PLF)与不饱和聚酯树脂制备复合材料,其机械性能优于用 2% NaOH 溶液处理过的 PLF 所制得的同种复合材料(表 5)。之所以如此,是因为硅烷 A172 中的烷氧基氢化形成硅醇,而后羟基与 PLF 的羟基形成氢键,同时 A172 中的乙烯与不饱和聚酯发生键合反应。

表 4 有代表性的商业硅偶联剂

有机基团	化学结构	硅处理后的玻璃 的表面张力 /N° m ⁻¹	可应用的聚 合物体系*
乙烯基	C H ₂ = C HSi(O C H ₃) ₃	2. 5× 10 ⁻²	1
乙烯基	C H ₂ = C HSi(O C H ₃) ₃	3. 0× 10 ⁻²	1, 2, 3, 4, 5
氯丙基	C l C H ₂ C H ₂ C H ₂ S i(O C H ₃) ₃	4. 1× 10 ⁻²	
环氧基	 C H ₂ C H C H O(C H ₂) ₃ S i(O C H ₃) ₃	3. 9× 10 ⁻²	6, 7, 8, 9
甲基丙烯酸基	C H ₂ = C(C H ₃) C O O(C H ₂) ₃ S i(O C H ₃) ₃	~ 4. 3× 10 ⁻²	
伯胺基	H ₂ N(C H ₂) ₃ S i(O C ₂ H ₅) ₃	2. 9× 10 ⁻²	3, 4, 5, 10
二胺基	H ₂ N(C H ₂) ₂ N H(C H ₂) ₂ S i(O C H ₃) ₃	3. 5× 10 ⁻²	1, 6, 7, 9, 11, 12, 13
阳离子苯乙烯基	C H ₂ = C H C ₆ H ₄ C H ₂ N ⁺ H ₂ (C H ₂) ₃ S i(O C H ₃) ₃ C l ⁻	3. 4× 10 ⁻²	1, 6, 7, 9, 11, 12, 13
苯基	C ₆ H ₅ S i(O C H ₃) ₃	-	1~ 15全部
氢硫基	H S(C H ₃) ₃ S i(O C H ₃) ₃	4. 0× 10 ⁻²	14
		4. 1× 10 ⁻²	4, 9, 15

* 表中数字所代表的聚合物: 1- 不饱和聚酯; 2- 聚丁烯; 3- 聚丙烯; 4- 乙丙三元橡胶; 5- 乙丙二元橡胶; 6- 聚酰胺; 7- 聚碳酸酯; 8- 聚氯乙烯; 9- 聚氨酯; 10- 聚乙烯; 11- 三聚氰酰胺甲醛树脂; 12- 酚醛树脂; 13- 聚酰亚胺; 14- 聚苯乙烯; 15- 丁苯橡胶

表 5 不同化学处理的菠萝叶纤维 (PLF)与所得的复合材料的机械性能的关系

处理方法	抗张强度 /M Pa	断裂伸长 %	扬氏模量 /M Pa
未处理的 PLF	52. 9	3. 6	2290
2% NaOH (处理 1h)	55. 4	4. 7	1460
硅烷 A172 ²	73. 5	4. 3	—

* 硅烷 A172 为三 (2-乙氧基甲氧基) 乙烯硅烷 [vinyltri (2-ethoxy methoxy) silane]

上述偶连剂处理方法的共同优点一方面是发生偶联反应后纤维表面的羟基减少,从而纤维的吸水性减小,有利 NVF 与基体聚合物的键合稳定性;另一方面,偶连剂处理可使纤维和聚合物之间形成交联网络,减少纤维的溶胀。

3 结 论

综上所述, NVF 是一大类可用于增强复合材料的纤维材料,它有质轻价廉的优势; NVF 的缺点可用本文提到的诸方法来加以改善。改性后,它可在某些应用领域满足使用要求

4 参 考 文 献

1 徐海江. 宇航材料工艺, 1990, (4): 49-55
2 徐海江. 飞航导弹, 1990, (7): 49- 55
3 Ralf, A. Faith, 33rd International Symposium, 1988

4 田慧洁,陈学信,林尚安. 功能高分子学报, 1993, 6(3): 206
5 黄汉生. 现代化工, 1991, (5): 48~ 52
6 Nishioka N, Nakano Y, Hirota T et al. J Appl Polym Sci, 1996, 59 1203~ 1211
7 MohdIs Shak Z A M, Berry J P. Polymer Engineering and Science, 1993, 33(22): 1483~ 1485
8 扬之礼, 王庆瑞, 邬国铭. 粘胶纤维工艺学, 北京: 纺织工业出版社, 1991
9 Barkakaty B C. J Appl Polym Sci, 1976, 20: 2921~ 2940
10 Lewin L M, Pearce E M. Handbook of Fiber Science and Technology: Vol. IV, Fiber Chemistry, New York: Marcel Dekker, 1985
11 Stevens M P. Polymer Chemistry, An Introduction, Second Edition, London Oxford University Press, 1990
12 Allcock H R, Lampe F W. Contemporary Polymer Chemistry, New Jerwy: Prentice-Hall, Inc, 1981
13 Westerlind B S, Berg J C. J Appl Polym Sci, 1988, 36 523 ~ 534
14 Plueddemann E P. Interfaces in Polymer Matrix Composites, New York: Academic Press, 1974
15 Semsarzadeh M A. Polym Comp, 1986, 7(2): 23~ 25
16 Semsarzadeh M A, Loffali A R, Mirzadeh H. Polym Comp, 1984, 5(2); 141~ 142
17 Ray P K, Chakravarty A C, Bandyopadhyay S B. J Appl Polym Sci, 1976, 20: 1765~ 1767
18 Sakatal, Morita M, Tsuruta N. J Appl polym Sci, 1993, 49 1251~ 1258
19 Zubaidi, Hirotsu T. J Appl. Polym. Sci. 1996, 61: 1579~ 1584
20 Wang Q, Kaliaguine S, Ait-Kadi A. J Appl Polym Sci, 1993, 48: 121~ 136
21 Belgacem M N, Bataille P, Sapieha S. J Appl Polym Sci, 1994, 53 379~ 385
22 Dong S, Sapieha S, Scheiber H P. Polym Eng Sci, 1992, 32 1734~ 1739

- 23 Nevell T P, Zeronian S H. Cellulose Chemistry and Its Applications, New York: Wiley, 235, 1985
- 24 Sem sarzadeh M A, Lotfali A R, Mirradeh H. Polym Comp, 1984, 5(2): 141~ 142
- 25 Gatenholm P, Bertilsson H, Mathiasson A. J Appl Polym Sci, 1993, 49: 197~ 208
- 26 Shukla S R, Rao G V, Athalye A R. J Appl Polym Sci, 1993, 49: 1423~ 1430
- 27 Kabay N, Katakai A, Sugo T. J Appl Polym Sci, 1993, 49: 599~ 607
- 28 Ghosh P, Biswas S, Datta C. J Mater Sci, 1989, 24: 205~ 212
- 29 Kroschwitz J I, Polymers: Fibers and Textiles. New York: Wiley, 1990
- 30 Eromosele I C. J Appl Polym Sci, 1994, 53: 1709
- 31 Sathe S N, Rao G S, Devi S. J Appl Polym Sci, 1994, 53: 1239
- 32 Saha A K, Mitra B C. J Appl Polym Sci, 1996, 62: 733~ 742
- 33 Felix J M, Gatenholm P. J Appl Polym Sci, 1991, 42: 609~ 620
- 34 Collier J R, Lu M, Fahrurazi M. J Appl Polym Sci, 1996, 61: 1421~ 1430
- 35 Wendler S L, Frazier C E. J Appl Polym Sci, 1996, 61: 775~ 782
- 36 Maldas D, Kokta B V, Daneaulf C. J Appl Polym Sci, 1989, 37: 751~ 775
- 37 H. 马克等著, 水佑任译. 纺织物的化学整理. 北京: 纺织工业出版社, 1984
- 38 Hua L, Zadorecki P, Flodin P. Polym Comp, 1987, 8(3): 199~ 202
- 39 Schneider M H, Brebner K I. Wood Sci Technol, 1995, 19: 67~ 73
- 40 Devi L U, Bhagawan S S, Thomas S. J Appl Polym Sci, 1997, 64: 1739~ 1748

Modifications of Natural Fiber and its Applications in Composite Materials

Tang Janguo^{1,2}, Hu Keao¹

(1. Institute of Composite Material, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200030)

(2. Department of Chemical Engineering, Qingdao University, Qingdao 266071)

Summary In this paper, the means of modification of natural fibers, such as jute, flax, wood, and cotton, et al, and its applications of these modified fibers to composite materials were reviewed with 40 references.

Key words Modification, Natural fiber, Composite

(上接第 55页)

Progress in the Functionalization of Polyolefin

Yan Weidong, Hu Youliang^{*}

(Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 10080)

Summary Recently, in the field of olefin polymerization people pay more attention to the functionalization of polyolefins based on its good properties. In this paper, the post-functionalization by the solution, melting, solid phase and irradiation methods, and the intermediated-functionalization were reviewed. Some applications of functionalized polyolefins were mentioned as well.

Key words Functionlized polyolefins, Post-funtionalization, Intermediated-functionalization, Application