

天然纤维预处理技术研究进展

刘兴静, 孙 赟*, 林亚玲, 赵有斌

(中国 农业 机械 化 科学 研究 院, 北 京 100083)

摘要:天然纤维预处理是影响天然纤维强化生物复合材料的关键因素。文章首先从天然纤维的物理特性、化学成分和吸湿特性三方面对纤维性能进行了陈述, 针对这些性能综述了国内外常用的天然纤维预处理方法, 重点介绍了碱化处理、硅烷处理、高锰酸盐处理和过氧化物处理等化学方法, 并对比了天然纤维经常用化学改性方法处理后产生的结果; 其次介绍了机械加工、低温等离子体技术和蒸汽爆破技术等物理方法和生物酶的生物处理方法; 最后对改性技术方面还存在的一些问题及未来的发展方向做了简单的陈述。

关键词:天然纤维; 生物复合材料; 预处理; 改性技术

引言

随着人们环境意识的逐渐提高, 可完全生物降解的复合材料越来越引起人们的关注。天然植物纤维由于其价格低廉、密度小、可生物降解的特性, 将其作为增强材料的潜在优势日益凸显。尤其是俗称高性能天然纤维的麻类纤维, 由于它具有较高的拉伸强度和模量, 比强度接近玻璃纤维, 可作为玻璃纤维的替代品^[1]。用纤维增强热塑性复合材料是一种环保型复合材料, 既符合环境要求, 又能创造经济效益。但是天然纤维并没有在复合材料中得到广泛的应用, 这主要是因为纤维与基体的界面相容性不好, 须对其进行表面处理。因此, 国内外的科技工作者对纤维处理方面进行了大量深入的研究, 本文对纤维预处理技术的新进展做了详细的陈述。

1 天然纤维的性能

为了更好地理解天然纤维改性处理的作用, 有必要知道天然纤维的物理化学特性。

1.1 天然纤维的物理特性

天然纤维可以分成种子、皮、叶子和果实的特性。复合材料中常用的是皮和叶子(硬质纤维)。富含韧皮纤维的例子有大麻、黄麻、亚麻、苧麻及洋麻。富含叶纤维的有剑麻和香蕉^[2]。

纤维的性能取决于植物不同的部位(杆、叶等)、植物生长环境以及纤维的成熟度、纤维的成分和纤维提取所用的工艺方法等的不同而不同。纤维的强度、电阻系数、极限抗拉强度和起始模数与纤维的内部结构和化学组成有很大关系^[3]。天然纤维具有良好的抗拉强度和模数、高持久性、低堆密度、可塑性及再循环能力。

1.2 天然纤维的化学组成

天然纤维的结构比较复杂, 成分大多是木质纤维素, 由存在于木质素和半纤维素模型中的成螺旋形的微米原纤维组成。纤维素成分和微纤维角决定了其机械性能。在复合材料强化过程中需要有高纤维素含量和低微纤维角的纤维。麻类纤维的细胞主要是由纯纤维素构成。由一些非纤维素成分如木质素、

收稿: 2011-03-11; 修回: 2011-04-21;

基金项目: 国际科技合作项目(2009DF A32880);

作者简介: 刘兴静(1984—), 女, 硕士在读, 主要从事环保型农产品天然纤维新型复合材料制品研究, E-mail: liuxingjing1985@126.com;

*通讯联系人; E-mail: dsyun@caams.org.cn.

表 1 天然纤维与传统纤维机械性能的比较

Table 1 Mechanical performance compare of natural fiber and traditional fiber

纤维	密度/(g·cm ⁻³)	断裂伸长/ %	抗张强度/ MPa	杨氏模量/GPa
黄麻(Jute)	1.3~1.46	1.5~1.8	393~800	10.0~30.0
亚麻(Flax)	1.40~1.50	1.2~3.2	345~1500	27.6~80.0
大麻(Hemp)	1.48	1.6	550~990	70
苧麻(Ramie)	1.5	2.0~3.8	220~938	61.4~128.0
剑麻(Sisal)	1.33~1.50	2.0~14	400~700	9.0~38.0
椰纤维(Coir)	1.2	15.0~30.0	175~220	4.0~6.0
E-玻璃纤维	2.5	2.5~3.0	2000~3500	70
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
棉花(Cotton)	1.50~1.60	3.0~10.0	287~597	5.5~12.6

半纤维素、果胶或蛋白质、矿物质、树脂、单宁酸、漂白剂和少量的蜡状物、脂肪形成的束状结构与纯纤维素黏合在一起。一个成熟的纤维细胞由 70%到 75%的纤维素, 15%的半纤维素和果胶构成。纤维素是一种由高强度和刚度的天然聚合物, 是长纤维细胞的主要构架。

选择性地去除一些非纤维素成分来构成纤维化学处理的主要目标物。半纤维素和果胶在纤维束状结合、纤维素强度以及吸湿性方面都起着很重要的作用^[4]。单个纤维产品并没有成束, 但是可以产生较强的内部固有纤维强度, 这个特性对于复合材料的特性是非常有意义的。

表 2 天然纤维的化学成分和结构参数

Table 2 Chemical composition and structure parameters of natural fiber

纤维	纤维素/ %	半纤维素/ %	木质素/ %	果胶/ %	蜡/ %	微纤维角(°)
黄麻(Jute)	61~71.5	13.6~20.4	12.0~13.0	0.2	0.5	8
亚麻(Flax)	71~78.5	18.6~20.6	2.2	2.2	1.7	10
大麻(Hemp)	70.2~74.4	17.9~22.4	3.7~5.7	0.9	0.8	6.2
苧麻(Ramie)	68.6~76.2	13.1~16.7	0.6~0.7	1.9	0.3	7.5
剑麻(Sisal)	67~78	10~14.2	8.0~11.0	10	2	20
椰纤维(Coir)	36~43	0.15~0.25	41.0~45.0	3.0~4.0	—	—
棉花(Cotton)	82.7	5.7	—	—	0.6	41.0~45.0

1.3 天然纤维的吸湿特性

天然纤维是易潮湿的。它们吸收或释放水分取决于外部的环境条件。在耐久性复合材料中应用天然纤维, 一个主要的限制条件就是高吸湿性和低稳定性。纤维吸水后的膨胀可导致复合材料的微裂纹, 降低材料的机械性能, 可通过合适的化学方法减少纤维的羟基基团来克服这个问题。

Stamboulis^[5]曾报道经过处理的亚麻纤维复合材料的吸湿性和膨胀性比未经处理的大约可降 30%。强的分子内纤维基质的黏合大大降低了生物复合材料的吸湿性。为了增加纤维和基质的表面黏合性, 纤维表面必须得进行处理, 通过化学、物理或生物改性, 改善纤维表面的粗糙度。

2 天然纤维改性方法

2.1 改性的理论观点

原则上说, 天然纤维强化复合材料相对于传统纤维复合材料可以提供特殊的特性。然而, 纤维和聚合物基质间低的界面特性往往降低了天然纤维作为增强剂的潜能。界面对复合材料的物理和机械特性

起着重要的作用。对纤维简单的化学处理可以改善表面的引力和极性。

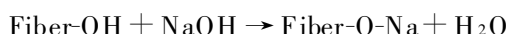
通过化学耦合作用将黏着剂耦合到材料上,可提高材料的黏着性。硅烷偶联剂是一种重要的应用于工业纤维中的化学试剂之一。偶联剂中的化学成份与纤维表面发生化学反应,在纤维和基质间形成一种化学键。选择一种合适的偶联剂对提高复合材料的强度和韧度是非常重要的,可以较好地促进纤维和基质界面间的最适压力转换。常用的纤维表面处理方式分为化学、物理和生物处理三个方面。

2.2 改性方法

2.2.1 天然纤维的表面化学改性

2.2.1.1 碱化处理 纤维素的碱处理也称碱化,是一种生产高质量纤维的最常用的方式。碱处理通过去除杂质改善了纤维基质黏着性。碱处理可以减小纤维直径,因此可以增加长宽比。纤维长宽比的增大将会增加纤维基质表面黏着性和机械性能。

碱化处理引起的化学反应:



Jähn^[6] 研究指出碱化处理对亚麻纤维的精细纤维素组织有影响。由于木质素、半纤维素和黏合剂的作用,碱处理会影响纤维的化学成分、聚合度和纤维素微晶体的分子取向。碱化处理可以将木质素和半纤维素去除。因此,碱处理会对纤维的机械特性产生持续的影响,尤其在纤维强度和刚度方面。

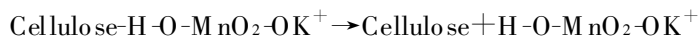
碱溶液浓度和碱处理时间对天然纤维结构有影响^[7],一般碱溶液浓度低于 10%,处理时间少于 2h。过低的碱浓度和过短的处理时间达不到脱胶效果;过高浓度和过长时间使纤维素降解成短分子链和微晶结构,损害了天然纤维结构,降低了天然纤维强度。

2.2.1.2 硅烷处理 偶联剂常可增进表面区域的交叉耦合,形成完美价键。硅烷偶联剂对改性天然纤维基质表面的作用是非常有效的。硅烷偶联剂结构简式为 $\text{RSi}(\text{OR}')_3$, OR' 为烷氧基, R 为氨基、甲基丙烯酰氧基等基团。偶联剂都是具有双重功能的分子:第一个功能就是与纤维素的羟基基团发生反应;第二个功能就是与基质的功能基团发生反应。

González^[8] 研究了硅烷偶联剂对龙舌兰纤维强化高密度聚乙烯复合材料表面特性作用的影响。这种硅烷化纤维表面处理可导致更好的界面荷载转移。硅烷的碳氢键影响了纤维的可湿性,改善了对聚乙烯的化学亲和力。硅烷处理可增强纤维素的表面强度,因此也可以改善复合材料的机械特性。这个处理同样也可以增强复合材料的抗张强度。

2.2.1.3 高锰酸盐处理 由于高锰酸盐溶液中含有 MnO_4^- 离子,在纤维改性过程中产生 MnO_3^- 离子, MnO_3^- 离子可使纤维有放射性。常采用的高锰酸盐是高锰酸钾。

高锰酸钾处理引起的化学反应:



纤维首先在碱溶液中预处理 1~3min,目的是去除纤维表面残余的胶质,后将其放入含有丙酮的高锰酸钾溶液中^[9]。Paul^[10] 研究了不同高锰酸钾浓度的溶液对剑麻纤维的影响,他所用的高锰酸钾的浓度分别为 0.033%、0.0625% 和 0.125%,得出的结论是纤维经过处理后,不仅纤维本身吸湿性有所下降,纤维强化的复合材料吸水性也有所下降。但是当高锰酸钾的浓度高于 1% 时,纤维素发生降解,由此在界面间产生极性基团。Joseph^[11] 研究指出经高锰酸钾处理的复合材料的拉伸强度值有了一定得提高。

2.2.1.4 过氧化物处理 在纤维强化热塑性复合材料中,由于过氧化物所诱发的易吸附性、易加工性和良好的机械特性,引起了人们的广泛关注。Sapieha^[12] 曾指出在加工过程中将苯甲酰氯或过氧化二异丙苯添加到纤维素高聚物(LLDPE)中,可以改善复合材料的机械特性。机械特性的改进是由于过氧化物诱使的聚乙烯嫁接到纤维素表面。Joseph^[11] 曾从事用过氧化苯甲酰处理短剑麻纤维强化聚乙烯复合材料的研究。他们指出经过过氧化处理的复合材料由于过氧化诱使的嫁接作用显示出更强的拉伸特性。Sreekala^[9] 指出用过氧化苯甲酰对油棕榈纤维强化苯酚甲醛复合材料进行处理,得出处理后的复合材料可承受较高的拉伸应力和引力水平。

2 2 1 5 其它化学处理方法 天然纤维的乙酰化^[13]作用是一种熟知的引起纤维塑化的酯化方法。乙酰化反应已广泛应用到木质纤维质中,可起到稳定细胞壁和改善行稳定性的作用,并可生物降解。这种改性技术已在日本被 Okura 公司用来生产酯化木头,这种木头可通过热处理铸造成塑制框架。

另一种有效的天然纤维表面化学改性方式就是接枝共聚^[14]。最佳的乙烯基接枝天然纤维,其接枝部分有序排序,可将强化纤维与几种树脂系统相兼容,以获得生物复合材料更好的纤维基质黏合性。

异氰酸盐^[15]有一个功能基团-N=C=O,这个基团与纤维素和木质素的羟基发生反应,形成强的共价键,因此可以使纤维与树脂间产生好的兼容性。

常用的化学处理试剂还有马来酸聚丙烯或者聚丙烯接枝的顺丁烯二酸酐^[16]作为一种偶联剂或增溶剂在天然纤维强化聚丙烯复合材料中得到了广泛的应用。一些化合物如铬复合物和酞酸盐^[17]也可作为偶联剂使用。经过酞酸盐偶联剂处理的复合材料,其扩散性和兼容性得到很大的提高。

表 3 纤维化学改性方法结果对比

Table 3 The results of fiber different chemical modification methods

化学改性方法	参考指标				
	单纤维中纤维素含量/ %	单纤维束拉伸强度/ (mN/ tex)	复合材料拉伸-冲击强度/ (kJ/ m ²)	单纤维吸湿性/ %	复合材料吸湿性/ %
未改性	65~75	59 56~207 45	163 27~216 12	4 61~6 04	0 07~0 10
碱	85~97	78 67~189 35	170 29~230 45	4 38~5 86	0 02~0 09
硅烷	80~95	92 58~206 15	171 20~242 80	4 48~5 28	0 01~0 12
高锰酸盐	86~96	89 56~200 63	169 86~245 85	3 76~4 87	0 00~0 11
过氧化物	90~97	69 75~174 31	179 81~222 42	3 29~4 33	0 00~0 13

2 2 1 6 常用纤维化学改性方法结果对比 所有的化学改性都可使纤维中纤维素的含量增加,减少了复合材料的吸湿性。许多改性处理由于价键结构的破裂降低了纤维本身的强度特性,也引起了非纤维素材料的分解。但如硅烷和过氧化物处理,可形成强烈共价键,使得强度得到较大提高。纤维的强化能力不仅取决于纤维的机械特性,还取决于其它一些因素,如纤维的极性、表面特性和反应中心的存在。这些因素决定了界面间的相互作用。

Joseph 和 Thomas^[11]研究表明甲苯二异氰酸盐腰果酚处理可降低剑麻的亲水性,增强剑麻-LDPE 复合材料的拉伸特性。他们指出过氧化物和高锰酸钾处理的纤维强化复合材料具有较好的拉伸特性。Mohanty^[18]研究指出苧麻经不同表面改性处理后对生物复合材料的特性产生较大影响,超过 40% 的拉伸特性的改变是由于碱化处理剑麻强化效应的结果。

2 2 2 天然纤维的物理处理方法

2 2 2 1 机械加工 机械的拉伸和压延也可以改变纤维的结构和表面特性,以利于复合过程中纤维的力学交联作用。纤维素是一种高分子的聚合物,在机械加工过程中可以吸收机械能,则导致了其形态和结构的改变。张长安^[19]采用研磨方法中的球磨法处理纤维,得出这种方法是比较有效的方法,可使纤维分子间的氢键断裂,大大增加了纤维素与其它基体间发生化学反应的速度。

2 2 2 2 蒸汽爆破技术 蒸汽爆破技术是将纤维放入已设置好温度的爆破器中,把具有一定温度和压力的热蒸汽通入爆破器中,保压一段时间后突然卸压,使已渗入纤维素内部的热蒸汽分子以气流的方式从较封闭的孔隙中高速瞬间释放出来,可破坏纤维的结构,得到了所需的性能。廖双泉^[20]采用蒸汽爆破处理技术处理剑麻纤维,通过化学分析方法及扫描电镜、红外光谱、X 射线衍射等现代分析手段分析了处理后纤维的化学组分和形态结构的变化。

2 2 2 3 低温等离子体技术 等离子体中含有活性的电子、离子和原子等粒子,当这些粒子轰击材料表面时,可使材料表面发生交联、降解和氧化,材料的表面性能得以优化。采用低温等离子体方法时,应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、产生活泼自由基或自由基基团,改善表面的黏合作用。李淳等^[13]比较了不同等离子体对亚麻纤维接枝改性的影

响,最后得出空气等离子体的处理效果最好。王亚亮^[21]指出苧麻纤维经过低温等离子体技术处理后,纤维的表面效应和主要参数发生了改变,但同时纤维本身的结构和力学性能被破坏,进而使复合材料整体性能下降,这些有待于进一步探索和研究。

2 2 2 4 其它物理处理方法 超声波处理,可使纤维无定形区的空隙和含量增大^[22~23],利于纤维和基体分子间的分散。高淑珍^[24]从直接染料上染亚麻织物的实验入手,初步探讨超声波在亚麻织物染色中的促进作用。结果表明,应用超声波技术可以提高上染百分率,增大扩散系数、降低活化能。电晕放电^[25~27]可使纤维的表面氧化活性提高、改变表面能,有人利用此方法达到了减小纤维素-聚乙烯复合材料的熔融黏度并提高了纤维的机械性能。

2 2 3 天然纤维的生物处理方法 常使用的生物技术就是生物酶,使用生物酶对纤维进行改性处理,既对环境没有污染,又能节约能源,是一种十分有应用前景的新方法。用于处理纤维素的生物酶主要有果胶酶、脂肪酶和纤维素酶等。储长流等^[28]采用了高活性的果胶酶和半纤维素酶对苧麻原麻进行脱胶处理,胶质的去除作用变得更加柔和、彻底,残胶率降低了,纤维支数和纤维制成率均得到提高^[29,30]。

3 展望

天然纤维是一大类可用于增强复合材料的新型材料,既环保又经济。但天然纤维增强复合材料还存在一些问题,如复合材料的界面性能通过上述改性处理方法虽有所改善,但其冲击韧性有所下降,拉伸时的断裂应变很小;科学家研究了许多的改性处理方法,但并没有得出哪一个是最好的,没有进行针对不同的界面基体所应采用的合适改性方法的研究。通过认真总结,继续钻研,相信天然纤维预处理技术会取得更新的突破。

参考文献:

- [1] Li X, Tabil L G, Panigrahi S. *Polym Environ*, 2007, 15(1): 25~33
- [2] Arbelaiz A, Cantero G, Mondragon I. *Polym Compos*, 2005, 26(3): 326~331
- [3] 赵梓年, 王立多. *塑料*, 2009, 38(1): 35~37
- [4] Keener T J, Stuart R K, Brown T K. *Appl Sci Manuf*, 2004, 35(3): 359~362
- [5] Stamboulis A, Baillie C A, Garkhail S K, Van M elick H G H, Peijs T. *Appl Compos Mater*, 2000, 7: 273~294
- [6] Jä hn A. *Mol Biom ol Spectrosc*, 2002, 58: 2271~2279
- [7] Leonard Y M, Martin P A. *Appl Polym Sci*, 2002, 84(12): 2222~2233
- [8] González L, Rodé guez A, Benito J L, Marcos-Ferná ndez A. *Appl Polym Sci*, 1997, 63(10): 1353~1359
- [9] Sreekala M S, Kumaran M G, Joseph S, Jacob M, Thomas S. *Appl Compos Mater*, 2000, 7: 229~295
- [10] Paul A, Joseph K, Thomas S. *Compos Sci Technol*, 1997, 57(1): 67~79
- [11] Joseph P V, Joseph K, Thomas S, Pillai C K S, Prasad V S, Groeninckx G, Sarkisova M. *Composites Part A*, 2003, 34(3): 253~266
- [12] Sapieha S, Allard P, Zang Y H. *J Appl Polym Sci*, 1990, 41: 2039~2048
- [13] Panthapulakkal S, Sain M. *J Appl Polym Sci*, 2007, 103(4): 24~33
- [14] Wang W, Sain M, Cooper P A. *Compos Sci Technol*, 2006, 66(3~4): 380~385
- [15] Specht K, Bledzki A K, Fink H P. *J Appl Polym Sci*, 2004, 93(5): 2152~2155
- [16] Manikandan N, Diwan S M, Thomas S. *Appl Polym Sci*, 1996, 60(9): 1483~1497
- [17] Biagiotti J, Puglia D. *Polym Compos*, 2004, 25(5): 471
- [18] Mohanty A K, Wibowo A, Misra M, Drzal L T. *Composites Part A*, 2003, 35: 363~370
- [19] 张长安, 鲁博, 曾竟成, 张一甫. *工程塑料应用*, 2004, 32(11): 5~9
- [20] 廖双泉, 邵自强, 马凤国, 廖建和, 谭惠民. *纤维素科学与技术*, 2002, 10(1): 45~49
- [21] 王亚亮, 杨敏, 王俊勃, 刘英, 张力. *材料导报*, 2008, 22: 342~345
- [22] 胡玉洁. *天然高分子材料改性与应用*. 北京: 化学工业出版社, 2003, 11
- [23] 肖加余, 曾竟成, 王春齐. *玻璃钢/复合材料*, 2000(2): 38
- [24] 高淑珍. *印染*, 2000, 12: 5~7
- [25] 秦特夫, 姜锋, 黄洛华. *塑料工业*, 2007, (增刊): 364~366
- [26] 张春红, 王荣华, 陈秋玲. *材料导报*, 2007, 21(10): 35~38

- [27] 王亚亮, 杨敏鸽, 王俊勃. 材料导报, 2008, 22: 342 ~ 345
- [28] 储长流, 郑皆德. 安徽工程科技学院学报, 2010, 25(2): 53 ~ 55
- [29] 黄玉东. 聚合物表面与界面技术. 北京: 化学工业出版社, 2003, 35
- [30] 王经武. 塑料改性技术. 北京: 化学工业出版社, 2004, 25

Developments of Pretreatment Technology of Natural Fiber

LIU Xing-jing, SUN Yun, LIN Ya-ling, ZHAO You-bin

(Chinese Academy of Agricultural Mechanization Sciences, Beijing 100083, China)

Abstract: Pretreatment technology of natural fiber is the key factor which affects biological composites which are reinforced by natural fiber. First of all, form physical properties, chemical composition and moisture absorption of natural fiber, this article reviews properties of natural fiber. For another, in view of these properties, this article in detail reviews domestic and overseas pretreatment methods of natural fiber and mainly introduces chemical methods of alkaline treatment, silane treatment, permanganate treatment and peroxide treatment, compares the results of natural fiber which is treated by ordinary chemical modification methods; and introduces physical methods of mechanical processing, low temperature plasma technology and steam blasting technology and other biological methods. Finally, this article prospects some existing problems and future development direction of modification technology.

Key words: Natural fiber; Biological composites; Pretreatment; Modification technology