

碱处理对竹纤维增强聚乳酸基复合材料力学性能的影响*

刘 丹 叶张龙 王春红 唐模秋 王 瑞 王 放

(天津工业大学纺织学院, 天津, 300387)

摘 要:以竹原纤维和聚乳酸(PLA)纤维为原料,采用非织造工艺、热压成型工艺制成了竹原纤维/PLA 可降解复合材料。探索了竹原纤维配比及碱处理工艺对复合材料拉伸性能的影响,并采用光学显微镜观察了复合材料拉伸断口形貌。结果表明:体积比为 60/40 的竹原纤维/PLA 复合材料的拉伸强度和模量最高,用经过碱处理的竹原纤维制复合材料可使拉伸性能提高,其拉伸强度与模量分别达到 26.02 MPa 和 5.38 GPa,比碱处理前分别提高了 27.68% 和 37.60%;竹原纤维/PLA 复合材料拉伸断面形貌显示碱处理后的竹原纤维与 PLA 树脂的界面黏合性能有所改善;碱处理的最佳碱液浓度是 NaOH 的质量分数为 4%。

关键词:复合材料,竹纤维,聚乳酸,碱处理,拉伸性能

中图分类号:TB334.3

文献标志码:A

文章编号:1004-7093(2013)03-0023-05

当今社会资源短缺,开发新能源已成为当务之急。在绿色环保背景下,植物纤维增强复合材料便应运而生。竹纤维和聚乳酸(PLA)纤维为天然可降解材料,其复合材料的研究与开发将具有广阔的前景。本课题主要研究汽车内饰用竹原纤维/PLA 复合材料,旨在减轻车身质量,降低车身使用成本,以推动汽车工业低碳、节能、环保的世界性变革。

Phuong 等^[1]以可循环利用的聚丙烯(PP)树脂为基体,竹纤维为增强材料制作复合材料。当材料中竹纤维质量分数为 40% 时,其拉伸强度最大值为 29 MPa,而当竹纤维经碱处理后,其复合材料拉伸强度可提高 23%~35%。王春红等制作的植物纤维增强 PLA 基复合材料,在增强材料含量为最佳值(质量分数 45%)时,复合材料的纵向拉伸强度达 20.60 MPa^[2];而竹纤维增强 PP 基复合材料,在竹纤维含量为最佳值(质量分数 40%)时,复合

材料的纵向拉伸强度最大值为 96.04 MPa^[3]。Ratna Prasad 等^[4]发现竹纤维增强不饱和聚酯树脂基复合材料的纵向拉伸强度可达 126.2 MPa,弯曲强度达 128.5 MPa。Nahar 等^[5]研究了黄麻和竹纤维增强 PP 基复合材料,增强材料含量均为 50%(质量分数),其中黄麻纤维增强复合材料的拉伸强度、弯曲强度、拉伸模量和弯曲模量依次为 48、56、900 和 1 500 MPa,而竹纤维增强复合材料依次为 60、76、4 210 和 6 210 MPa,后者的力学性能优于前者。

通过查阅文献发现:纤维的对比对复合材料的性能具有显著影响^[4-7];碱处理可增大植物纤维表面的粗糙度,去除其中的木质素、蜡质和果胶,使纤维素含量增大,单纤的强力提高^[8],可增大纤维与基体的有效接触面积^[9],同时降低其表面极性,使两相的极性相近,提高界面的黏结性能,从而提高复合材料的力学性能^[10]。因此,探索最优的纤维配比和碱处理工艺对提高复合材料性能具有重要意义。

1 试验部分

1.1 原料

(1) PLA 纤维,由江苏塑料有限公司提供。纤

* 国家自然科学基金项目(11102169);天津工业大学大学生创新性实验计划项目(10010)

收稿日期:2012-08-30

作者简介:刘丹,女,1988 年生。大学本科学历,纺织工程专业。

通信作者:王春红, E-mail: cn_wangch@163.com

维基本性能: 长度 38 mm, 强度 1.80 ~ 5.30 cN/tex, 密度 1.25 g/cm³, 回潮率 0.40% ~ 0.60%。

(2) 竹原纤维, 由福建建州集团提供。单纤长度和断裂强度分别参照标准 GB 5887—1986^[11] 和 ASTM D3822-07^[12] 进行测试。本试验所用竹原纤维基本性能的测试结果是: 长度 74.90 mm, 强度 192.03 MPa, 密度 1.00 g/cm³, 回潮率 9.5%。

1.2 试剂

(1) 梳理剂 T-4212, 在梳理前喷洒, 由天津工业大学纺织助剂有限公司提供。主要成分是非离子表面活性剂和阴离子表面活性剂, 浓度为 40% (质量分数), pH 值为 9.5。

(2) 脱模剂 PMR, 模压时在模具表面涂抹, 最高耐热温度为 400 ℃。

(3) NaOH, 由天津市风船化学试剂科技有限公司提供, 固体颗粒状。

1.3 主要仪器与设备

(1) JN-A 型精密扭力天平, 上海第二天平仪器厂;

(2) VHX-1000 光学显微镜, 苏州西恩士工业有限公司;

(3) Instron 万能强力机, 美国英斯特朗公司;

(4) XFH 型小和毛机, 青岛市胶南针织机械厂;

(5) 罗拉式梳理机, 青岛市胶南针织机械厂;

(6) Y802A 型八篮恒温烘箱, 常州纺织仪器厂;

(7) Y/TD71-45A 型塑料制品液压机, 天津市天锻压力机有限公司。

1.4 复合材料制作

本试验共制作了竹纤维体积分数分别为 30%、40%、50%、60% 和 70% 的五种竹原纤维/PLA 复合材料。按不同配比分别称取竹原纤维和 PLA 纤维, 混合后使用和毛机对纤维开松两遍, 用罗拉梳理机梳理一次, 锡林转速为 560 r/min; 将梳理得到的纤网进行裁切和叠层, 制成竹原纤维/PLA 预成型件, 在温度为 80 ℃ 的八篮烘箱中烘干 0.5 h, 去除纤网中的水分; 采用模压机对预成型件进行压制成型, 使用敞开式模具, 分预成型件预压、压实、冷却定型三个步骤进行, 模压温度为 190 ℃, 压强为 10 ~ 15 MPa, 使 PLA 充分熔融。

1.5 竹纤维碱处理及其复合材料制作

在碱处理工艺中, 碱浓度是影响最为显著的因素^[4-5, 7-8, 13-14], 故设计了以碱浓度为单因子变量的

碱处理工艺。以尿素作为膨胀剂, 质量分数为 0.15%。碱液的 NaOH 质量分数设定为 1%、4% 和 7% 三个水平, 在 20 ℃ 下处理 1 h, 采用单纤断裂强度^[13] 和纤维表面结构电镜观察作为碱处理改性评价指标。在探索得到较优碱浓度后, 再进行碱浓度精细化试验。依据不同碱浓度进行处理后的竹原纤维各项性能的变化, 确定最优碱处理工艺, 设置竹纤维体积分数为 30%、40%、50%、60% 和 70% 五个水平, 并制作碱处理竹原纤维/PLA 复合材料, 其制作流程同 1.4。

1.6 复合材料拉伸性能测试

复合材料拉伸性能采用 Instron 3369 万能强力机, 主要参考标准 ASTM D3039/D3039M-00^[15] 中的方法进行测试。夹头拉伸速度 2 mm/min, 样品隔距 80 mm, 有效测试样品 5 个; 在样品两侧粘贴厚度为 2 mm、长度为 35 mm 的铝片, 以保护样品, 达到有效测试的目的。试样尺寸见图 1。

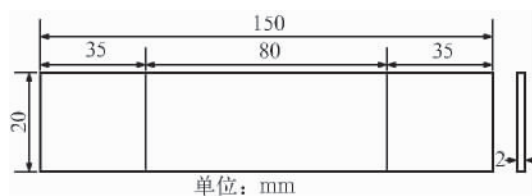


图 1 测试小样尺寸示意

2 结果与分析

2.1 碱处理工艺的确定

2.1.1 碱处理对竹原纤维断裂强度的影响

经测试, 未经碱处理的竹纤维单纤断裂强度为 192.03 MPa, 而经 NaOH 质量分数为 1%、4% 和 7% 的碱液处理的竹纤维其单纤断裂强度分别为 185.43、211.06 和 105.88 MPa。可以看出, 用 NaOH 质量分数为 4% 的碱液处理的竹纤维的单纤断裂强度比未处理的竹纤维提高了 9.91%。

如图 2 所示, 经过碱处理的竹纤维的单纤强度均匀度也有明显改善, 其中以 NaOH 质量分数为 7% 的碱液处理的竹原纤维强度分布最为集中, 但纤维强度也大大降低。这是由于过量的 NaOH 会损害竹纤维中的纤维素, 而纤维素是竹纤维的承力成分, 纤维素的损失会影响纤维的强度, 从而影响

复合材料的力学性能^[16]。由于竹纤维的强度是影响复合材料性能的重要因素^[2],因此试验确定 NaOH 质量分数为 4% 的碱液是较优的碱处理浓度方案。

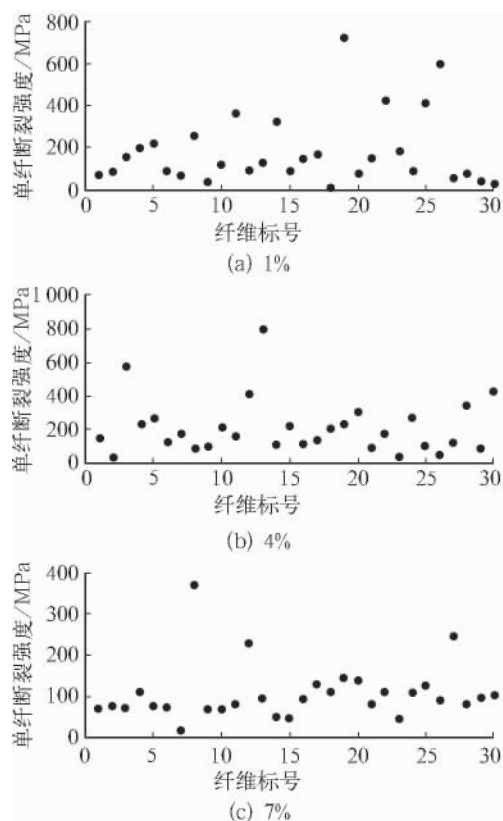


图2 用不同质量分数 NaOH 碱液处理的竹纤维断裂强度分布

在初步确定碱液的 NaOH 质量分数为 4% 的基础上,增加 3% 和 5% 两个 NaOH 质量分数水平,作精细化碱处理试验。试验表明,NaOH 质量分数为 3% 和 5% 时,竹纤维单纤断裂强度分别为 183.92 和 168.79 MPa,可见 NaOH 质量分数为 4% 仍是碱处理的佳浓度方案。

2.1.2 碱处理对竹原纤维表面结构的影响

图 3 是用不同浓度碱液处理的竹纤维电镜照片。可以看出:未处理纤维表面覆盖有果胶和半纤维素等成分[图 3(a)];经 3% NaOH 碱液处理的竹纤维表面果胶、半纤维素被部分去除,杂质含量大幅减少,纤维的分离度增加[图 3(b)];经 4% NaOH 碱液处理的竹纤维表面杂质含量进一步减少,纤维表面的果胶、半纤维素等韧性成分几乎被

完全去除[图 3(c)],纤维素含量提高,单纤强力改善,同时纤维分散度及取向度也有明显改善,增大了竹纤维与 PLA 之间的接触面积,界面黏结性能得到增强;经 5% NaOH 碱液处理的竹纤维表面杂质含量较少,但由于纤维表面的纤维素也受到损坏,纤维表面出现不规则沟槽,且纤维的分散度过大,纤维表面出现较大缝隙[图 3(d)],导致竹纤维的单纤断裂强度下降。

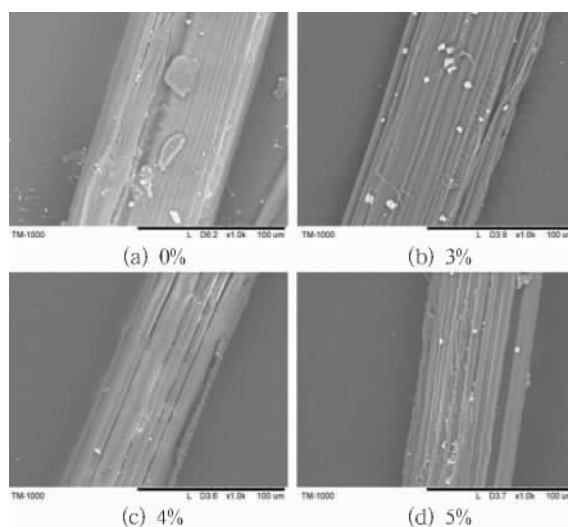


图3 用不同质量分数 NaOH 碱液处理的竹纤维电镜照片

2.1.3 碱处理工艺

通过对碱处理前后竹纤维力学性能和表面结构研究,最终确定碱处理方案为碱液的 NaOH 质量分数 4%、尿素质量分数 0.15% 在 20℃ 下处理 1 h。

2.2 碱处理对复合材料性能的影响

2.2.1 拉伸性能

表 1 是碱处理前后竹原纤维/PLA 复合材料拉伸性能的比较。可以看出,随着竹纤维比例的增高,竹原纤维/PLA 复合材料的拉伸强度先增大后减小,当竹原纤维/PLA 体积比为 60/40 时,复合材料拉伸强度达到最大值。这是由于当竹纤维含量较少时,随着竹纤维含量增大,复合材料可承受的载荷增大,拉伸强度变大;当竹纤维含量过高时,树脂不能完全浸渍竹纤维,导致两相界面出现缺陷,使复合材料拉伸性能下降。

碱处理后竹原纤维/PLA 复合材料的拉伸性能有一定程度的提高,其中竹原纤维/PLA 体积比为

表 1 碱处理前后竹原纤维/PLA 复合材料
拉伸性能比较

项 目		竹原纤维/PLA(体积比)				
		30/70	40/60	50/50	60/40	70/30
未处理	断裂强度/MPa	14.23	15.73	19.43	20.38	15.28
	弹性模量/GPa	2.84	3.55	3.86	3.91	4.19
碱处理	断裂强度/MPa	15.31	20.18	20.65	26.02	12.86
	弹性模量/GPa	3.07	4.42	3.73	5.38	2.61

60/40 的复合材料性能最优, 拉伸强度为 26.02 MPa, 弹性模量为 5.38 GPa, 相比处理前的复合材料, 拉伸强度提高 27.68%, 弹性模量提高 37.60%。这是由于 4% NaOH 碱液处理改善了竹纤维表面结构, 使其与 PLA 树脂的界面结合更牢固; 另外, 碱处理提高了竹纤维的断裂强度, 也有利于提高复合材料的拉伸性能。

2.2.2 拉伸断裂形貌观察

图 4 和图 5 是通过 VHX-1000 光学显微镜观察到的竹原纤维/PLA 复合材料拉伸断裂形貌。

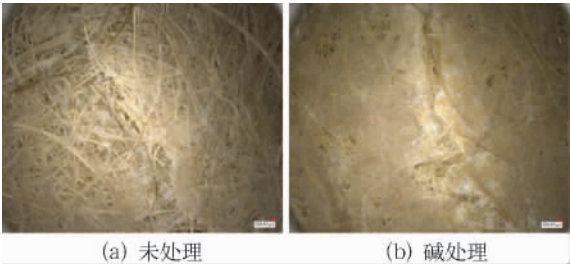


图 4 碱处理前后竹原纤维/PLA(体积比 40/60)
复合材料断裂面照片

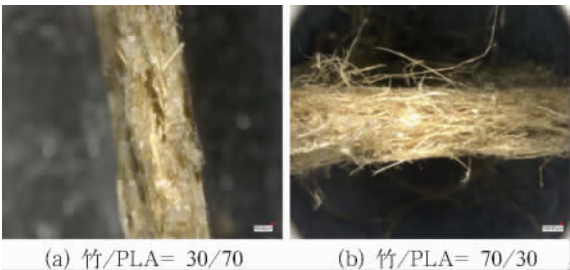


图 5 碱处理后不同体积比竹原纤维/
PLA 复合材料断裂面照片

由图 4(a) 和图 4(b) 对比可知, 经过碱处理的体积比为 40/60 的竹原纤维/PLA 复合材料其表面变得光滑, 树脂浸润更完全, 竹原纤维与 PLA 树脂间界面黏结更完善, 从而使复合材料的断裂强度提

高了 28.29%。

由图 5(a) 可见, 在体积比为 30/70 的竹原纤维/PLA 复合材料中, 树脂的流动性差, 树脂未能充分浸润竹纤维, 材料中存在缝隙, 局部熔融效果不好, 存有颗粒状树脂, 说明还需调整模压工艺予以改善。由图 5(b) 可见, 当竹原纤维体积分数为 70% 时, 复合材料中树脂成分已不明显, 这是由于竹原纤维比例过高, 此时的两相组成比已不能很好地体现复合材料的含义, 其界面浸润性下降, 使材料性能降低。

3 结论

(1) 未经碱处理的竹原纤维/PLA 复合材料其最优体积比为 60/40, 拉伸强度达到 20.38 MPa; 碱处理后的复合材料其最优体积比不变, 拉伸强度达到 26.02 MPa, 比处理前提高了 27.68%, 能够满足汽车内饰件的要求。

(2) 碱处理后拉伸强度提高幅度最大的是体积比为 40/60 的竹原纤维/PLA 复合材料, 提高了 28.29%; 其次是体积比为 60/40 的复合材料, 拉伸强度提高了 27.68%, 弹性模量达到 5.38 GPa, 提高了 37.60%; 而体积比为 70/30 的复合材料, 拉伸强度反而下降了 15.84%。

(3) 竹原纤维/PLA 复合材料的优化加工工艺为: 竹原纤维用 NaOH 质量分数 4%, 尿素质量分数 0.15% 的碱液在 20℃ 下进行碱处理 1 h, 复合材料中竹原纤维/PLA 的体积比为 60/40。

参 考 文 献

- [1] PHUONG N T, SOLLOGOUB C, GUINAULT A. Relationship between fiber chemical treatment and properties of recycled PP/bamboo fiber composites[J]. Journal of Reinforced Plastics and Composites, 2010, 29(21): 3244-3256.
- [2] 王春红. 植物纤维增强可降解复合材料的制备及力学、降解性能研究[D]. 天津: 天津工业大学, 2010.
- [3] 王春红. 植物纤维增强热塑性树脂复合材料的开发[D]. 天津: 天津工业大学, 2005.
- [4] RATNA PRASAD A V, RAO K M. Mechanical properties of natural fibre reinforced polyester composites:

- jowar , sisal and bamboo [J]. *Materials and Design* , 2011(32) : 4658-4663.
- [5] NAHAR S , KHAN R A , DEY K , et al. Comparative studies of mechanical and interfacial properties between jute and bamboo fiber-reinforced polypropylene-based composites [J]. *Journal of Thermoplastic Composite Materials* 2012 ,15: 15-32.
- [6] 宋亚男 ,陈绍状 ,侯丽华 ,等. 植物纤维增强聚乳酸可降解复合材料的研究 [J]. *高分子通报* ,2011(9) : 111-118.
- [7] 芦长椿. 国内外天然纤维增强复合材料的技术进展 [J]. *纺织导报* 2011(3) : 80-84.
- [8] XUE Li , TABIL L G. , PANIGRAHI S. Chemical treatments of natural fiber for use in natural fiber-reinforced composites [J]. *A Review Polym Environ* ,2007(15) : 25-33.
- [9] 郑玉涛 ,陈就记 ,曹德榕. 改进植物纤维/热塑性塑料复合材料界面相容性的技术进展 [J]. *纤维素科学与技术* 2005(13) : 45-52.
- [10] 王裕银 ,刘民荣 ,高子栋 ,等. 碱处理对秸秆纤维石膏基复合材料力学性能的影响 [J]. *新型墙材* ,2009(11) : 38-40.
- [11] 纺织工业科学技术发展中心. GB 5887—1986 苎麻纤维长度试验方法 [S]. 北京: 中国标准出版社 , 2001.
- [12] ASTM. D3822-07. Standard test method for tensile properties of single textile fiber [S]. United States: ASTM International 2007.
- [13] CHARLET K , BAILEY C , MORVAN C , et al. Characteristics of herme's flax fibres as a function of their location in the stem and properties of the derived unidirectional composites [J]. *Sciencedirect* ,2007(38) : 1912-1921.
- [14] 倪敬达 ,于湖生. 天然植物纤维增强复合材料的研究应用 [J]. *化纤与纺织技术* 2006(2) : 29-33.
- [15] ASTM. D3039/D3039M-00. Standard test method for tensile properties of polymer matrix composite materials [S]. United States: ASTM International 2006.
- [16] 廖婷婷 ,吴宏武. 植物纤维增强复合材料界面黏结性测试与表征 [J]. *塑料* 2011 40(6) : 8-12.

The influence of alkali treatment on the mechanical properties of bamboo fibers reinforced polylactide composites

Liu Dan , Ye Zhanglong , Wang Chunhong , Tang Moqiu , Wang Rui , Wang Fang

(School of Textile , Tianjin Polytechnic University)

Abstract: Bamboo fibers reinforced polylactic biodegradable composites were prepared by means of bamboo fibers and polylactic acid fibers , nonwoven method and moulding pressing technology. The effects of volume fraction and alkali treatment of bamboo fibers on the tensile properties of the composites were discussed respectively. The tensile fracture surfaces and the adhesion were examined by optical microscopy. The results reveal that the tensile strength and modulus of the bamboo/PLA peaked with the fiber volume fraction of 60/40. After alkali treatment , the tensile property of bamboo/PLA could be improved to 26.02 MPa and the modulus be 5.38 GPa respectively improved by 27.68% and 37.60% comparing with that of untreated bamboo/PLA. The fracture surface of bamboo/PLA compound material shows that the interface adhesion between two kinds of fibers would improve after alkali treatment , and the optimum concentration of alkali treating liquid be 4% of NaOH mass fraction.

Keywords: composite , bamboo fiber , PLA , alkali treatment , tensile strength