

棉秆皮预处理对棉秆皮纤维/PP 复合材料力学性能的影响研究

颜丹丹

(新疆巴州纤维检验所,库尔勒 841000)

摘 要 用碱处理、蒸汽闪爆、蒸汽闪爆结合碱处理这 3 种预处理方法制备的棉秆皮纤维作为增强体,通过热压成型制备了棉秆皮纤维/聚丙烯复合材料。首先优化了制备该复合材料的棉秆皮纤维长度、热压温度、压力以及时间等工艺参数,并以此优化工艺为基础,研究了 3 种预处理方法制备的棉秆皮纤维对复合材料拉伸、弯曲、冲击性能以及微观形貌的影响。结果表明:在棉秆皮纤维长度为 8cm、热压温度 170℃、热压压力 3MPa、热压时间 4min 条件下制备的复合材料性能较优;在 3 种预处理方法中,采用蒸汽闪爆与碱预处理棉秆皮纤维制备的复合材料性能最优,复合材料拉伸强度为 36.290MPa、拉伸模量为 4557.40MPa、弯曲强度为 63.31MPa、弯曲模量为 4780.00MPa、冲击强度为 485.0J/m。

关键词 碱处理,蒸汽闪爆,棉秆皮纤维,聚丙烯,复合材料

Study on influence of pre-treatment for cotton stalk on mechanical property of cotton stalk/PP composite

Yan Dandan

(Xinjiang Bayingol Mongolian Autonomous Prefecture Fiber Inspection, Korla 841000)

Abstract Cotton stalk were pre-treated by three different methods including alkali treatment, steam explosion and steam explosion followed by alkali treatment in order to prepare cotton stalk fibers. The three different cotton stalk fibers were then used as reinforcing fibers in cotton stalk fiber/polypropylene (PP) composite material using molding-compress method. The process parameters including the length of fiber, temperature, pressure and time of molding-compress were optimized. According to the optimized process parameters, the effects of the three different methods on the tensile, flexural, impact property and microstructure of composites were studied. The results demonstrated that the optimum process conditions were as following: fiber length of 8cm, molding-temperature of 170℃, and pressure of 3MPa and time of 4min. In these three methods, steam explosion followed by the alkali treatment was the best method which could prepare the composite with best mechanical property. The composites had tensile strength of 36.290MPa, tensile modulus of 4557.40MPa, flexural strength of 63.31MPa, flexural modulus of 4780.00MPa and impact resistance of 485.0 J/m.

Key words alkali treatment, steam explosion, cotton stalk fiber, polypropylene, composite material

研究开发植物纤维复合材料对于资源综合利用、环境保护具有重要的实用价值^[1]。天然植物纤维是一种纯天然的高分子材料^[2]。我国棉花资源丰富,据估算废弃棉秆年产量为 1530 万 t,棉秆皮为 400 万 t^[3],经提取得到的棉秆皮纤维具有与麻类纤维相似的机械性能。聚丙烯(PP)纤维质轻,密度为 0.9g/cm³,PP 纤维熔点低,约为 165~170℃,易作为热熔固结纤维,适用于复合材料的热压工艺^[4],故

以 PP 为树脂基体的热塑性复合材料,具有优异的力学性能、低廉的价格、耐腐蚀和无毒性等优点。华南理工大学聚合物成型加工工程教育部重点实验室瞿金平课题组对蒸汽爆破棉秆皮纤维/PP 复合材料做了一些研究^[5]。本研究采用碱处理、蒸汽闪爆以及二者相结合的方法对棉秆皮进行预处理,以制备棉秆皮纤维,并以棉秆皮纤维为增强纤维,以轻质 PP 为基体,采用长度经优化的棉秆皮纤维和热压复

合成型工艺制备复合材料,并测试复合材料的力学性能,以研究棉秆皮预处理方法对复合材料性能的影响。

1 实验部分

1.1 原料

棉秆皮,购于江苏盐城农户;PP,江苏扬州永辉纺织科技有限公司,熔点 $165 \sim 170^{\circ}\text{C}$,密度 $61.5\text{g}/\text{m}^3$;氢氧化钠(NaOH),分析纯,国药集团化学试剂有限公司;冰乙酸(CH_3COOH),分析纯,国药集团化学试剂有限公司;洗涤剂,上海和黄白猫有限公司。

1.2 仪器及设备

QBS-80 汽爆工艺试验台,鹤壁正道重机;Carver 热压机,美国 CARVER 公司;KQL 微机控制电子万能试验机,深圳市凯强力实验仪器有限公司;MZ-2056 型悬臂梁冲击试验机,江都市明珠试验机械厂;扫描电子显微镜(HITACH-SU1510),日本日立公司;数显恒温水浴锅(HH-4),江苏省金坛市荣华仪器制造有限公司;天子天平(EL602),梅特勒-托利多仪器;电热鼓风干燥箱(GZX-9140),上海博讯实业有限公司医疗设备厂。

1.3 试样制备

1.3.1 棉秆皮纤维的制备

将棉秆皮切成段(段长 $7 \sim 10\text{cm}$),分别采用 3 种预处理方法制备棉秆皮纤维。棉秆皮预处理方法对比见表 1。

表 1 棉秆皮预处理方法对比

碱处理	蒸汽闪爆	蒸汽闪爆+碱处理
NaOH 质量浓度: $15\text{g}/\text{L}$ 处理温度: 100°C 处理时间: 120min 中和+清洗+干燥	蒸汽压力: 2.5MPa 处理时间: 120s 爆发时间: 0.00875s 清洗+干燥	2.5MPa 蒸汽压力, 120s 闪爆处理后,用质量浓度为 $5\text{g}/\text{L}$ 的 NaOH 在 100°C 条件下处理 120min 中和+清洗+干燥

1.3.2 复合材料的制备

将制备的棉秆皮纤维切成 2cm 、 4cm 、 8cm 3 种长度^[6],分别与 PP 以 $40\%:60\%$ 的比例混合均匀^[7],在 CAVER 热压机上热压成型,制得棉秆皮纤维/PP 复合材料。

1.4 性能测试

复合材料微观形貌分析:采用日本日立公司扫描电子显微镜(HITACH-SU1510),扫描加速电压为 10kV ,于室温 20°C 、相对湿度 65% 条件下对复合

材料样品进行喷金处理,利用扫描电子显微镜观察喷金处理后样品及其拉伸断裂面的微观结构。

拉伸性能测试:用 Instron 电子万能材料试验机,参照 GB/T 1040—1992 塑料拉伸试验方法进行测试。使用 ASTM D638 标准的条形试样,拉伸速度 $5\text{mm}/\text{min}$,上下夹头夹持距离为 65mm 。

弯曲性能测试:用 Instron 电子万能材料试验机,按照 ASTM D790-03 标准在室温下进行测试,采用三点弯曲法,加载速度为 $10\text{mm}/\text{min}$ 。试样尺寸:长度 63.0mm ,宽度 12.0mm ,厚度 2.0mm ,跨度 40.0mm 。

冲击性能测试:用 MZ-2056 悬臂梁冲击试验机,按 ASTM D256-03 标准进行测试。试样尺寸:长度 63.5mm ,宽度 12.7mm ,厚度 2.0mm 。

2 结果与讨论

2.1 棉秆皮纤维长度优化

在热压温度为 170°C 、热压压力 3MPa 、热压时间 4min 条件下,不同棉秆皮纤维长度对棉秆皮纤维/PP 复合材料力学性能的影响如表 2 所示。由表 2 可知:随着纤维长度成倍变长,复合材料的各项力学性能均有显著提高,这是由于短纤维在混合时呈杂乱的排列,没有方向性^[8],在与 PP 基体热熔混合时,会使得基体流动不均匀,造成混合不均的结果,严重影响复合材料的成型和力学性能;纤维长度增加,一方面纤维本身的长径比增大,有利于增强体与基体间的粘结^[9],另一方面可以规则排列与 PP 均匀混合,不易滑脱^[10],从而提高复合材料的力学性能。因此选择长度为 8cm 的纤维,在增强复合材料性能的同时也满足热压模具($10\text{cm} \times 10\text{cm}$)的尺寸要求。

表 2 纤维长度对复合材料力学性能的影响

项目	纤维长度		
	2cm	4cm	8cm
拉伸强度/ MPa	15.90	22.45	23.73
拉伸模量/ MPa	3803	3797	3276
弯曲强度/ MPa	24.735	36.353	46.992
弯曲模量/ MPa	3324.6	4184.6	4653.0
冲击强度/ $(\text{J} \cdot \text{m}^{-1})$	305	370	440

2.2 热压工艺参数优化

2.2.1 热压温度对棉秆皮纤维/PP 复合材料力学性能的影响

在热压压力为 3MPa 、热压时间为 4min 条件

下,不同热压温度对棉秆皮纤维/PP 复合材料力学性能的影响如图 1 所示。由图 1 可知:复合材料的力学性能随着温度的升高而增强,170℃时达到最佳;随着温度的继续升高,复合材料的力学性能有较大幅度的下降。这是由于温度较低时 PP 基体不能完全熔融,不能充分与棉秆皮接触,界面粘结性较差^[11],因此力学性能差。PP 受热时容易氧化分解,其熔点在 165~170℃,因此温度也不宜过高,同时温度较高也会对棉秆皮纤维造成一定程度的影响^[12],使得复合材料力学性能变差。

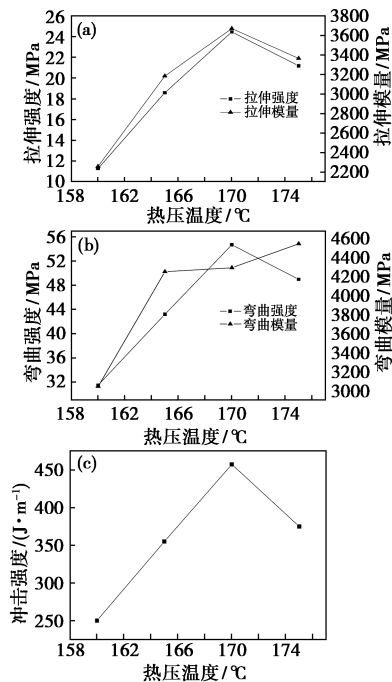


图 1 热压温度对复合材料力学性能的影响
[(a)热压温度对复合材料拉伸性能的影响;
(b)热压温度对复合材料弯曲性能的影响;
(c)热压温度对复合材料冲击性能的影响]

2.2.2 热压压力对棉秆皮纤维/PP 复合材料力学性能的影响

在热压温度为 170℃、热压时间 4min 条件下,热压压力对棉秆皮纤维/PP 复合材料力学性能的影响如图 2 所示。由图 2 可知:随着压力的上升,材料的拉伸、弯曲以及冲击强度都增大,当压力超过 3MPa 以后,复合材料的力学性能呈下降趋势。这是因为压力过小时,基体与增强纤维不能很好地结合以至于出现分层的现象,影响材料性能,压力的逐渐增大有利于 PP 基体熔融流动,使基体和纤维更好地浸润和粘结,从而得到力学性能良好的复合材料;压力过大,PP 基体容易被挤出,可能会造成纤维裸露,形成不均匀的复合材料,致使复合材料性能

变差。

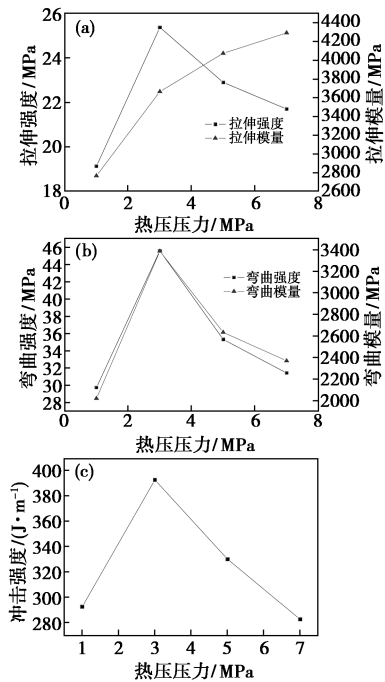


图 2 热压压力对复合材料力学性能的影响
[(a)热压压力对复合材料拉伸性能的影响;
(b)热压压力对复合材料弯曲性能的影响;
(c)热压压力对复合材料冲击性能的影响]

2.2.3 热压时间对棉秆皮纤维/PP 复合材料力学性能的影响

在热压温度 170℃、热压压力 3MPa 条件下,热压时间对棉秆皮纤维/PP 复合材料力学性能的影响如表 3 所示。由表 3 可知:热压时间对复合材料力学性能的影响不是很明显,由于 PP 受热容易氧化分解,因此应缩短受热时间,同时尽量减少受热时与氧气的接触。在热压前先将材料进行低温高压预压(50~80℃、12MPa),挤出空气,将预压好的预制件置于热压机上热压 4min,得到成型良好的复合材料。

表 3 热压时间对复合材料力学性能的影响

项目	热压时间		
	4min	8min	12min
拉伸强度/MPa	23.27	22.08	22.83
拉伸模量/MPa	3378.00	3234.80	3403.75
弯曲强度/MPa	43.20	43.65	44.70
弯曲模量/MPa	4199	4053	4261
冲击强度/(J·m ⁻¹)	407.50	392.55	415.00

2.3 预处理方法对棉秆皮纤维/PP 复合材料性能的影响

在热压温度 170℃、热压压力 3MPa、热压时间

4min 条件下,预处理方法对棉秆皮纤维/PP 复合材料力学性能的影响如表 4 所示。由表 4 可知:蒸汽闪爆与碱处理相结合的预处理方法有效地提高了复合材料的力学性能。这是由于单纯的闪爆处理无法清除棉秆皮表面杂质,闪爆的最显著效果是使纤维分离,没有改变棉秆皮的化学组成,导致与 PP 结合时界面粘结性较差;而仅用碱处理的方法,可以有效地提高纤维的表面能,纤维杂质得以去除,但是纤维分离度较差;将两种方式结合,一方面可以得到性能优良的纤维,另一方面减少碱的用量更加生态环保,也可以降低蒸汽爆破的压力,实验简单易行。有学者研究了蒸汽闪爆次数对棉秆皮纤维/PP 复合材料力学性能的影响,从对比可以看出,蒸汽与碱处理相结合处理棉秆皮的方法对基体的增强效果比较显著。

表 4 预处理方法对复合材料力学性能的影响

项目	棉秆皮预处理方法			
	碱处理	蒸汽闪爆	蒸汽闪爆+碱处理	二次闪爆 ^[9]
拉伸强度/MPa	29.630	24.663	36.290	23.550
拉伸模量/MPa	4258.40	3587.20	4557.40	1615.26
弯曲强度/MPa	62.71	55.60	63.31	39.33
弯曲模量/MPa	4773.60	3865.40	4780.00	2676.22
冲击强度/(J·m ⁻¹)	450.5	397.5	485.0	137.0

2.4 不同预处理方法复合材料横截面与拉伸断面形貌观察

图 3(a)为碱处理的棉秆皮纤维/PP 复合材料的拉伸断裂微观形貌。由图 3(a)、图 4(a)可知,棉秆皮纤维在 PP 基体中分散均匀,无规趋向,纤维表面与基体结合较为紧密,说明纤维与 PP 基体的界面结合作用较强。这主要是由于碱处理使棉秆皮中的部分果胶、木质素、半纤维素溶解除去,同时碱处理后的棉秆皮接触角变小,表面能和粘附力变大,纤维的浸润性有很大的改善,有利于基体熔融进入纤维内部^[13],提高了与 PP 的相容性,从而使得粘结的较紧密。图 3(b)、图 4(b)为蒸汽闪爆处理的棉秆皮纤维/PP 复合材料的拉伸断裂微观形貌。由图 3(b)可知,蒸汽闪爆使纤维束解离^[14],但棉秆皮纤维与 PP 基体的空隙较大,说明棉秆皮纤维与 PP 基体界面结合作用较弱,这主要是棉秆皮纤维含有大量的羟基,蒸汽闪爆处理没有有效地改变纤维与 PP 之间的粘结性。由图 3(c)、图 4(c)可以看出,经过闪爆后再用低碱处理的棉秆皮,复合材料的界面呈

现较好的粘结性。这是因为复合材料经闪爆处理后纤维分离,除去了一部分木质素、半纤维素、果胶等杂质,由于纤维分离,与碱接触面积增大,有利于碱与纤维接触,杂质被进一步去除。果胶、半纤维素、木质素是亲水性的^[15],PP 是疏水的,除去这些亲水的物质有利于纤维素与 PP 的有效粘合,从而提高复合材料界面粘结性。

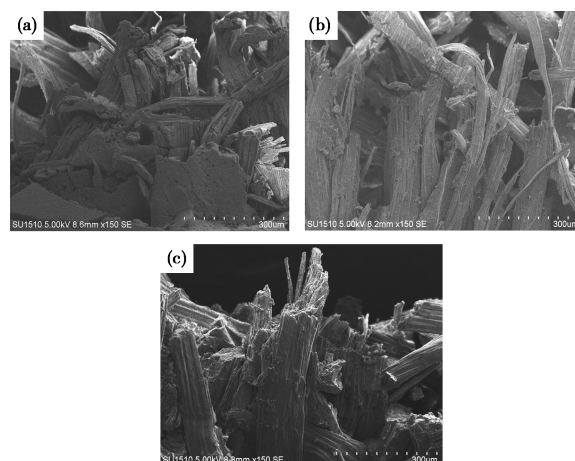


图 3 不同预处理方法棉秆皮纤维/PP 复合材料拉伸断面微观形貌

[(a)碱处理;(b)蒸汽闪爆;(c)蒸汽闪爆加碱处理]

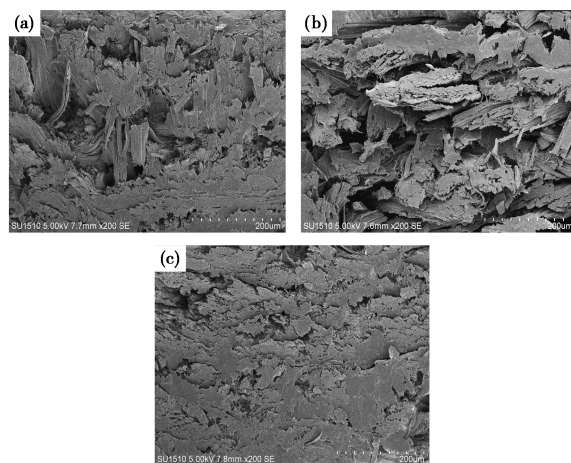


图 4 不同预处理方法棉秆皮纤维/PP 复合材料截面微观形貌

[(a)碱处理;(b)蒸汽闪爆;(c)蒸汽闪爆加碱处理]

3 结论

(1)棉秆皮纤维长度为 8cm,纤维排列有规则,与基体熔融混合更加均匀,从而提高了复合材料的性能,制备的棉秆皮纤维/PP 复合材料的力学性能最优,材料的拉伸强度为 23.73MPa、拉伸模量为 3276MPa、弯曲强度为 46.992MPa、弯曲模量为 4653.0MPa、冲击强度为 440J/m。

(2)棉秆皮纤维/PP复合材料热压优化工艺参数为热压温度 170℃、热压压力 3MPa、热压时间 4min。在此优化条件下,采用碱处理工艺制备的棉秆皮纤维/PP复合材料的拉伸强度为 29.630MPa、拉伸模量为 4258.40MPa、弯曲强度 62.71MPa、弯曲模量为 4773.60MPa、冲击强度为 450.5J/m;采用蒸汽闪爆处理工艺制备的棉秆皮纤维/PP复合材料的拉伸强度为 24.663MPa、拉伸模量为 3587.20MPa、弯曲强度为 55.60MPa、弯曲模量为 3865.40MPa、冲击强度为 397.5J/m。通过扫描电子显微镜观察复合材料以及拉断面的微观形貌,发现碱处理棉秆皮纤维与 PP 基体的粘结性优于蒸汽闪爆处理的粘结性。

(3)探索性地研究了蒸汽闪爆与碱处理相结合的方式处理棉秆皮纤维,制备的复合材料力学性能优于单一的处理方法,复合材料拉伸强度为 36.290MPa、拉伸模量为 4557.40MPa、弯曲强度为 63.31MPa、弯曲模量为 4780.00MPa、冲击强度为 485.0J/m。

参考文献

- [1] 缪宗华.植物纤维复合材料最佳纤维含量的优化方法[J].化工学报,2003,54(2):1790-1794.
- [2] 张燕,李守海,黄坤,等.可降解聚乳酸/天然植物纤维复合材料研究进展[J].工程塑料应用,2012,40(5):102-106.
- [3] 李龙,盛冠忠,吴磊.棉秆皮资源利用开发研究[J].中国麻业科学,2008,30(4):204-206.
- [4] Mohammad L Hassan, Abd-Alla M A Nada. Utilization of lignocellulosic fibers in molded polyester composites[J]. Cellulose and Paper Department, 2002(5):653-660.
- [5] 曹素娇,谭斌,刘树荣,等.连续式蒸汽爆破对 PP/棉秆纤维复合材料力学性能的影响[J].塑料工业,2011,39(7):60-63.
- [6] 陈淙洁,白肃跃,王春红.聚丙烯/秸秆复合材料的成型工艺及性能探究[J].工程塑料应用,2012,40(1):39-42.
- [7] 崔萍,楚晓,艾红玲,等.亚麻/聚丙烯复合材料的成型工艺和拉伸性能研究[J].玻璃钢复合材料,2010(2):41-43.
- [8] 杨志生,贾丽霞,陶伟.纤维长度对树脂基复合材料模压制品的影响[J].制造技术研究,2008,10(5):20-22.
- [9] Zou Yi, Shah Huda, Yang Yiqi. Lightweight composites from long wheat straw and polypropylene web [J]. Bioresource Technology, 2010, 101:2026-2033.
- [10] Zou Yi, Xu Helan, Yang Yiqi. Lightweight polypropylene composites reinforced by long switchgrass stems[J]. Journal of Polymers and the Environment, 2010, 18:464-473.
- [11] 王善元,张汝光.纤维增强复合材料[D].上海:中国纺织大学,1998:92-99.
- [12] Chen Yingquan, Yang Haiping, Wang Xianhua. Biomass-based pyrolytic polygeneration system on cotton stalk pyrolysis: influence of temperature [J]. Bioresource Technology, 2012, 107:411-418.
- [13] 潘刚为,侯秀良,朱澍,等.用于复合材料的小麦秸秆纤维性能及制备工艺[J].农业工程学报,2012,28(9):287-292.
- [14] 张叶青,冯彦洪,瞿金平,等.蒸汽爆破与处理 PLA/剑麻复合材料性能研究[J].工程塑料与应用,2011,39(4):30-33.
- [15] Narendra Reddy, Yiqi Yang. Properties and potential applications of natural cellulose fibers from cornhusks [J]. Green Chemistry, 2005(7):190-195.
- [12] 饶中浩,汪双凤,张艳来,等.相变材料热物理性质的分子动力学模拟[J].物理学报,2013,62(5):323-328.
- [13] Ma P C, Kim J K, Tang B Z. Functionalization of carbon nanotubes using a silane coupling agent[J]. Carbon, 2006, 44(15):3232-3238.
- [14] 殷开梁,徐端钧,夏庆,等.正十六烷体系凝固过程的分子动力学模拟[J].物理化学学报,2004,20(3):302-305.
- [15] Fujiwara S, Sato T. Molecular dynamics simulations of structural formation of a single polymer chain: bond-orientational order and conformational defects[J]. J Chem Phys, 1997, 107(2):613-622.
- [16] 杨海凤,李海龙,肖亚梅,等.受限碳纳米管中水结构及其扩散的分子动力学模拟研究[J].人工晶体学报,2014,43(12):3295-3300.
- [17] Nie C D, Tong X Wu S Y, et al. Paraffin confined in carbon nanotubes as nanoencapsulated phase change materials: experimental and molecular dynamics studies[J]. Royal Society of Chemistry, 2015, 5(113):92812-92817.

收稿日期:2016-12-30

修稿日期:2018-01-08

(上接第 160 页)

- [4] 李志生,张姝婷.相变材料的研究进展与应用综述[J].建筑节能,2016,44(4):57-60.
- [5] 张飞,陶则超,郭全贵.压缩膨胀石墨/石蜡相变复合材料微观结构与强化传热研究[J].化工新型材料,2016,44(6):135-137.
- [6] Stritih U, Butala V. Experimental investigation of energy saving in buildings with PCM cold storage[J]. International Journal of Refrigeration, 2010, 33(33):1676-1683.
- [7] Li H, Marcus P, Christian D. Evaluation of paraffin/water emulsion as a phase change slurry for cooling applications[J]. Energy, 2009, 34(9):1145-1151.
- [8] 陈宇.管壳内石蜡相变传热过程的数值模拟与优化[D].长沙:中南大学,2014.
- [9] 张金辉.石蜡及其复合相变材料的热物性研究[D].青岛:青岛科技大学,2014.
- [10] 张平.石蜡类相变材料的设计及其热物性与阻燃性能研究[D].合肥:中国科学技术大学,2011.
- [11] 闫全英,王威.低温相变石蜡储热性能的实验研究[J].太阳能学报,2006,27(8):805-810.

收稿日期:2016-12-21

修稿日期:2018-01-10