

毛竹纤维表面化学改性对竹塑复合材料力学性能的影响

于 辉^{1,2}, 叶晓丹^{1,2}, 邵 琼^{1,2}, 王 会³, 盛奎川³

(1. 国家林业局竹子研究开发中心, 浙江 杭州 310012; 2. 浙江省竹子高效加工重点实验室, 浙江 杭州 310012;
3. 浙江大学生物系统工程与食品科学学院, 浙江 杭州 310058)

摘要: 采用NaOH、Na₂SiO₃和NaHSO₃三种溶液对毛竹 (*Phyllostachys heterocycla* cv. *pubescens*) 纤维进行表面改性, 并利用改性竹纤维生产竹塑复合材料, 比较分析复合材料力学性能、热稳定性等性质。结果表明, 化学改性后竹纤维在聚氯乙烯 (PVC) 中的分布更加均匀, 竹纤维PVC复合材料界面相容性增加; 随着改性溶液按 0.5%、1%、2%、5%、10%的处理浓度增加, PVC基复合材料拉伸强度、静曲强度和弹性模量分别呈现先增大后减小的趋势, 5% Na₂SiO₃处理的PVC基复合材料拉伸强度达到最大值, 2%NaOH处理的PVC基复合材料静曲强度最大, 5%NaOH处理的PVC基复合材料弹性模量最大; 当处理溶液的pH值在 13.3~13.5 时, 制备的PVC基复合材料的拉伸强度、静曲强度、弹性模量均达到该处理条件下的最大值。

关键词: 竹纤维; 表面改性; 力学性能

中图分类号: S781

文献标识码: A

Impact of Chemical Modification of Bamboo Fibers on Properties of Fiber Reinforced PVC Composites

YU Hui^{1,2}, YE Xiao-dan^{1,2}, SHAO Qiong^{1,2}, WANG Hui³, SHENG Kui-chuan³

(1. China Bamboo Research Center, Hangzhou 310012, China; 2. Key Laboratory for High-Efficient Processing of Bamboo of Zhejiang Province, Hangzhou 310012, China; 3. College of Biosystem Engineering and Food Science, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China)

Abstract: Bamboo fibers were treated by solution of NaOH, Na₂SiO₃ and NaHSO₃ with different concentration, and then were reinforced with polyvinyl chloride (PVC). Comparison tests were conducted on mechanical properties and thermal stability of these bamboo fiber reinforced PVC composite. The results showed that the modified bamboo fiber distributed more evenly in PVC composites, and the interfacial compatibility of bamboo fiber and PVC increased. Tensile strength, modulus of elasticity and modulus of rupture(MOR) of tested composites increased first, then decreased, with the increase of concentration of solutions(0.5%, 1%, 2%, 5% and 10%). Tested composites with fiber treated with 5% of Na₂SiO₃ had the maximum tensile strength, that with fiber treated with 2% of NaOH had the maximum MOR, and that with fiber treated with 5% of NaOH had the maximum modulus of elasticity. Experiments demonstrated that tested composites with fiber treated with solution of pH between 13.3 and 13.5 had the maximum tensile strength, MOR and modulus of elasticity had tensile strength

Key words: bamboo fiber; surface modification; mechanical properties

近年来, 聚合物基木塑复合材料因其成本低、性能好、质量轻等优点, 已发展成一种极具发展前途的绿色环保材料, 它具有植物纤维和高分子材料两者的诸多优点, 能替代木材, 可有效地缓解我国森林资源贫乏、木

收稿日期: 2015-01-04; 修回日期: 2015-05-17

基金项目: 浙江省省院合作林业科技项目 (2013SY05)

作者简介: 于辉 (1971-), 男, 北京人, 高级工程师, 从事木材加工研究。

材供应紧缺的矛盾, 应用范围非常广泛^[1~2]。但是由于天然纤维呈亲水性, 而基体树脂呈疏水性, 纤维与基体的相容性一直是木塑复合材料研究的一大难点^[3~5], 其中最常用的为化学改性法, 化学改性主要是利用纤维素表面的羟基形成各种疏水化学键, 如将纤维表面的羟基进行乙酰化以降低纤维表面活化能^[6], 或利用相容剂的羧基或酰基与纤维素中的羟基发生酯化反应^[7~8], 常用的化学改性方法有碱处理法、乙酰化处理、偶联剂修饰等^[9~11]。碱处理法主要是利用NaOH水溶液处理天然纤维, 以改善纤维和基体间的界面结合力, 由于能去除木质素、果胶和半纤维素等低分子杂质, 同时使植物纤维表面变得粗糙, 增强树脂对纤维的浸润, 因而得到了广泛的使用。Sinha等^[12]于室温下对黄麻纤维进行 2、4 和 8 h NaOH改性, 研究表明碱处理能改善纤维的机械强度, 并改变纤维结晶度。Towo等^[13]采用弱碱处理的剑麻纤维并通过制备聚酯/环氧树脂复合材料, 证明化学处理能明显改善复合材料力学性能。然而, 现关于强碱盐改性剂如硅酸钠等研究较少, 不同碱溶液对纤维改性效果及作用规律、对复合材料力学特性研究还不够深入。

本文以毛竹 (*Phyllostachys heterocycla* cv. *pubescens*) 为原料, 采用NaOH、Na₂SiO₃两种碱溶液对竹纤维进行表面改性, 并与弱酸性NaHSO₃对竹纤维表面改性效果进行对比, 分别制备了竹纤维增强聚氯乙烯 (PVC) 基复合材料, 研究竹纤维增强聚氯乙烯复合材料的微观结构、力学性能; 揭示不同化学处理对复合材料性能的影响, 探讨不同处理方式对竹纤维与PVC界面相容性的改善效果及利用该方法生产竹纤维/PVC复合材料的可行性, 为竹质材料的高效利用提供理论依据和技术支持。

1 材料与方法

1.1 试验材料

试验竹材来自浙江省临安市, 试验用毛竹条经过去青, 并在 75℃左右的干燥窑中烘干至含水量 8%左右。先切成 1~3 cm 的小片, 再用锤片粉碎机将竹纤维粉碎成直径 200~400 μm, 然后在 75℃下干燥至含水率小于 3%; 基体树脂为聚氯乙烯 (PVC), 粒径为 300 μm, 上海氯碱化工股份有限公司生产, 牌号 M-1000。

1.2 竹纤维表面化学改性

常温常压下, 将竹纤维浸入不同浓度 (分别为 0.5%、1%、2%、5%、10%) 的NaOH、Na₂SiO₃、NaHSO₃处理液中, 搅拌均匀, 浸泡 15 min, 处理溶液与竹纤维质量比为 3: 1, 结束后过滤、干燥至恒重, 供测试分析和复合材料制备使用。

1.3 竹纤维增强 PVC 基复合材料制备

竹纤维增强 PVC 基复合材料的制备主要采用闭模热压成型技术, 模具为实验室自主设计。将处理后的竹纤维与 PVC 按照质量比 7: 3 的比例混合, 放入模具并均匀铺装, 通过水冷式电动加硫成型机压制成型。每组实验重复 3 次, 取平均值。成型过程参数设置如下: 预热温度为 170℃, 预热时间 5 min, 成型压力为 10 MPa, 保压时间 5 min, 成型温度为 180℃。

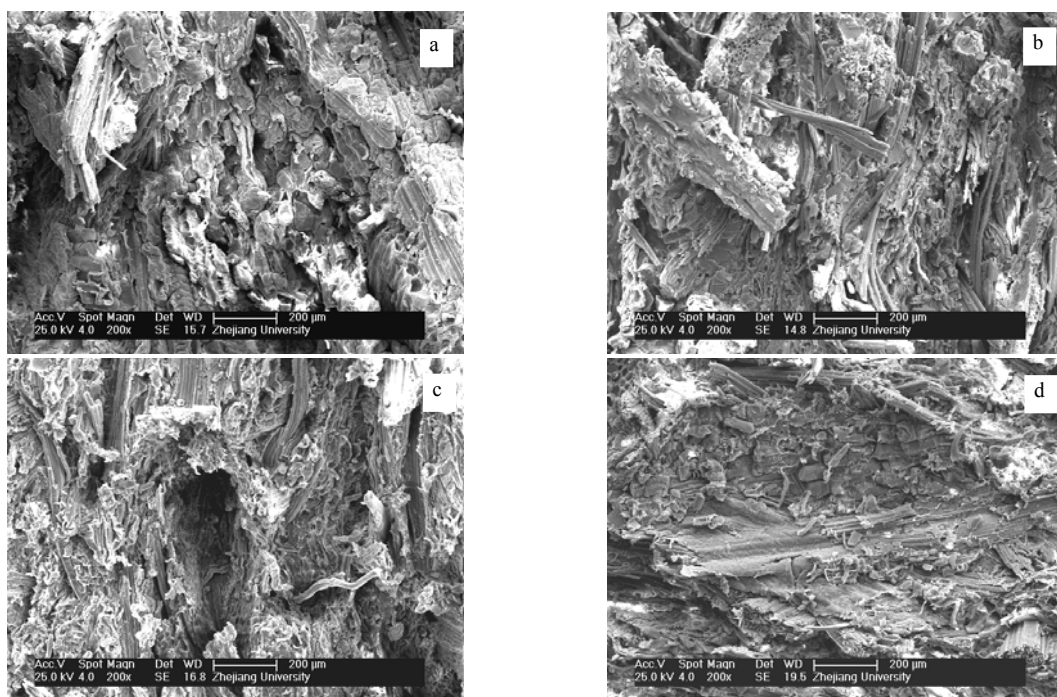
1.4 复合材料性能表征

采用 SIRION-100 场发射扫描电子显微镜 (美国 FEI 公司) 对化学处理后的竹纤维及其复合材料表面结构进行表征。采用差示扫描量热仪 (DSC200F3, 德国耐驰公司) 测定竹纤维及其复合材料热特性, 试验过程为氮气保护, 升温速率为 10℃/min, 温度范围为 25~300℃。采用精密酸度计 (PHS-4CT) 测量溶液 pH。在万能材料试验机 (CMT4503) 上测试复合材料的力学性能指标。根据 ASTM D638 和 ASTM D790 标准制样分别测试材料的拉伸试验、弯曲试验。

2 结果与分析

2.1 化学改性后 PVC 基复合材料的微观结构与热稳定性分析

图 1 为选取的复合材料部分拉伸断面的SEM图。图 1 中对未经任何化学处理的竹纤维所得的复合材料与经 5%NaOH、Na₂SiO₃和NaHSO₃ 3 种溶液处理的拉伸断面进行比较。从图中可看出, 未经处理的竹纤维在PVC基



A—未处理, b—5%NaOH溶液处理, c—5% Na_2SiO_3 溶液处理, d—5% NaHSO_3 溶液处理, 下同

图 1 不同溶液处理后所得 PVC 基复合材料的 SEM 图

Figure 1 SEM of bamboo fiber reinforced PVC composites with treatment of different solution

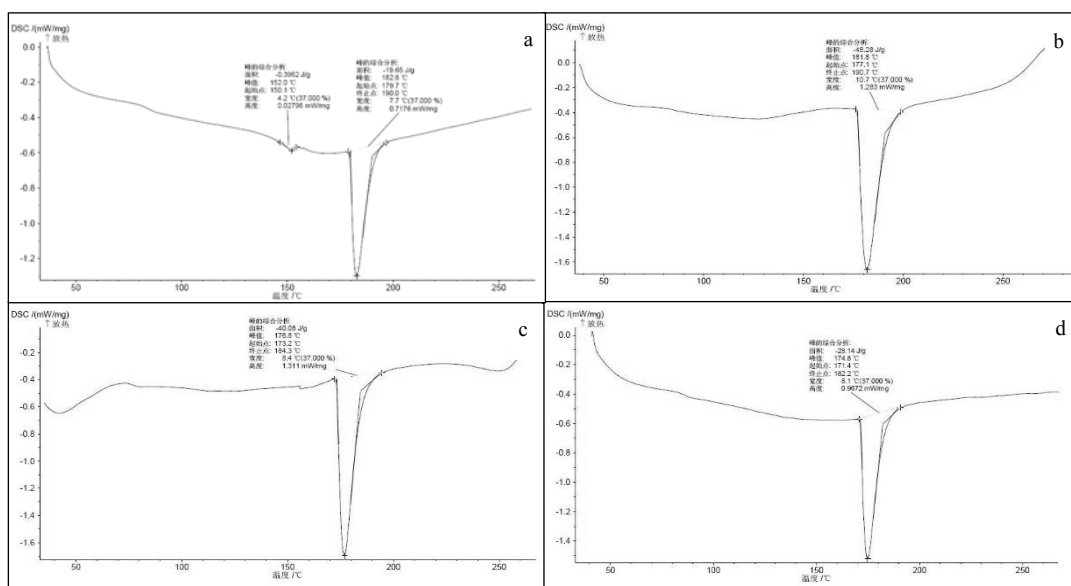


图 2 不同溶液处理后所得 PVC 基复合材料的热稳定性

Figure 2 Thermal stability of bamboo fiber reinforced PVC composites with treatment of different solution

体中的分布不均匀,且断面不平整;但经 3 种溶液处理后,竹纤维在PVC集体中分布较为均匀。图 2 为未处理及经 5%NaOH、 Na_2SiO_3 和 NaHSO_3 3 种溶液处理的竹纤维与PVC基复合所得材料的热性能分析结果。由图 2 (a)可知,未经任何处理后所得的PVC基复合材料在 152℃和 182.8℃时出现 2 个吸热峰,其中 182.8℃的峰为PVC的温度峰值,152℃的峰为竹纤维的温度峰值,可看出,二者混合后复合材料存在明显相分离,相容性差。经 3 种溶液处理后,复合材料DSC曲线中均只出现一个温度峰值,分别为 181.5、176.8、174.8℃,3 个峰值均介于纤维素和PVC温度峰值之间,因此表明经化学改性后,竹纤维与PVC相容性明显改善。

2.2 不同化学处理对 PVC 基复合材料力学性能的影响

对表面处理和未处理的 PVC 基复合材料进行拉伸强度、弹性模量和静曲强度测试,结果如图 3 至图 5 所示。

经 3 种溶液改性后, 复合材料拉伸强度、静曲强度和弹性模量均表现为先增大后减小。

由图 3 可知, 分别采用不同浓度的NaOH、Na₂SiO₃和NaHSO₃溶液处理竹纤维, 结果发现当处理液浓度为 5%时, 复合材料拉伸强度均达到最大值。其中, 改善效果最为显著的是经 5%的Na₂SiO₃处理后的PVC基复合材料, 提高到 15.72MPa, 其次是经浓度 5%的NaOH溶液处理后的PVC基复合材料, 其拉伸强度提高到 14.43 MPa, 经NaHSO₃溶液处理后的复合材料拉伸强度增幅最小, 约为 2.5 倍。

研究表明, 采用浓度小于 5%的Na₂SiO₃溶液处理竹纤维时, 其复合材料拉伸强度总的来说是增大的。而采用较小浓度 (<1%) 的NaOH溶液处理就可较大影响复合材料性能, 当随后继续增大浓度, 拉伸强度略有增加, 当浓度大于 5%后, 拉伸强度反而出现显著下降。而经NaHSO₃溶液处理, 浓度<5%时, 拉伸强度随浓度的增加而增大。

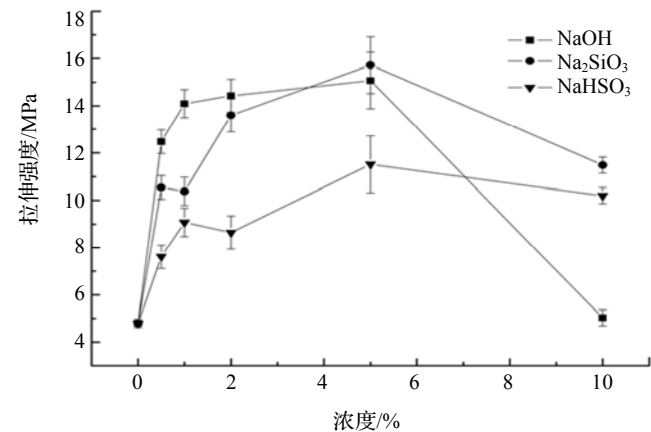


图 3 不同处理 PVC 基复合材料的拉伸强度
Figure 3 Tensile strength of bamboo fiber reinforced PVC composites

通过比较材料静曲强度, 发现NaOH和Na₂SiO₃最佳处理浓度为 2%, 复合材料在该浓度下的静曲强度比未经处理的增大 2 倍以上, 当浓度大于 2%时, 静曲强度反而下降显著, 且经 10%NaOH处理后的PVC基复合材料静曲强度小于未经任何处理的复合材料的强度。竹纤维经Na₂SiO₃处理后, 制备的PVC基复合材料静曲强度增幅小于NaOH溶液处理后的增幅, NaHSO₃溶液处理的最佳浓度为 5%。

从图 5 可知, NaOH、Na₂SiO₃和NaHSO₃溶液处理的最佳浓度均为 5%。其中, 5%NaOH处理后复合材料弹性模量增幅达 5 倍以上, 改善效果最为显著。5%NaHSO₃和 5%Na₂SiO₃处理后复合材料弹性模量差异不大。

2.3 不同处理液酸碱度对竹纤维处理效果的影响

为考察竹纤维处理液酸碱度对处理效果的影响, 对 3 种不同浓度处理液的 pH 值进行比较。结果如表 1 所示。

通过上述力学性能分析, 发现处理液种类及其

浓度与竹纤维的处理效果存在一定相关性。由表 1 可知, NaOH溶液最佳pH值约为 13.5, 而Na₂SiO₃溶液最佳pH值约为 13.3, 因此, 碱溶液处理最佳pH值为 13.3 ~ 13.5。而NaHSO₃是弱酸, 与碱溶液NaOH和Na₂SiO₃相比, 其处理效果较弱。这是因为强碱性溶液能溶解竹纤维中部分半纤维素、木质素和果胶等低分子物质, 减小微纤旋

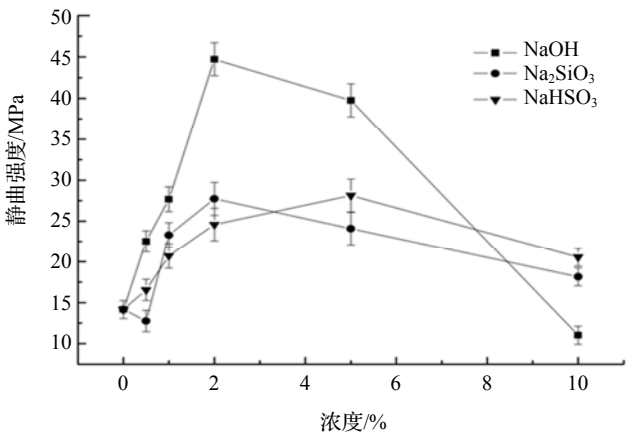


图 4 不同处理 PVC 基复合材料的静曲强度
Figure 4 MOR of bamboo fiber reinforced PVC composites

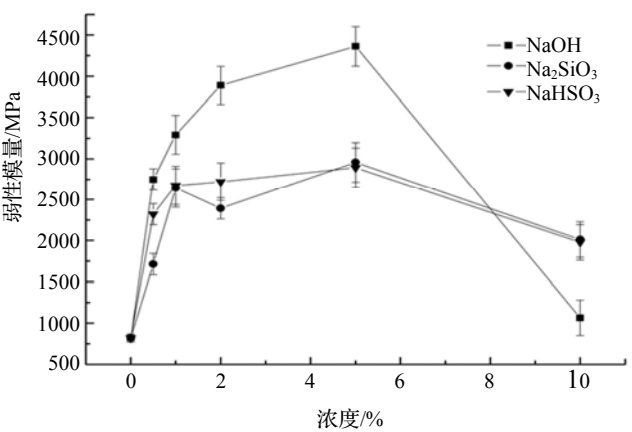


图 5 不同处理 PVC 基复合材料的弹性模量
Figure 5 Modulus of elasticity of bamboo fiber reinforced PVC composites

表 1 各种不同浓度处理液的 pH 值

Table 1 pH value of each solution with different concentrations

处理浓度 /%	溶液的 pH 值		
	Na ₂ SiO ₃	NaOH	NaHSO ₃
0.5	12.45	13.15	4.01
1.0	12.70	13.30	3.97
2.0	12.97	13.51	3.95
5.0	13.35	13.57	3.93
10.0	13.61	13.83	3.90

转角, 提高分子取向, 从而提高微纤的断裂强度。而低浓度 NaHSO_3 主要是除去果胶等杂质, 因而其处理效果相对于强碱溶液较差。

经 NaOH 溶液处理后复合材料呈深褐色, 远深于 Na_2SiO_3 和 NaHSO_3 的处理结果。由于 NaOH 能析出半纤维素, 因此, 颜色加深可能是半纤维素的析出引起。

对于同一处理液, 复合材料拉伸强度、弹性模量、静曲强度均达到最大值时, pH 值均为 13.3 ~ 13.5, 但对于不同溶液, pH 相同, 处理效果差异较大, 例如 NaOH 和 Na_2SiO_3 , 经 5% NaOH 溶液处理后材料的弹性模量和静曲强度高, 而经 5% Na_2SiO_3 溶液处理后的拉伸强度较高。但各处理液浓度为 10%时, 各项性能均出现下降, 尤其是 NaOH 溶液。这主要是因为较高浓度的碱溶液中纤维易水解, 且碱性越强, 水解越剧烈, 因此在使用碱溶液改性竹纤维时必须注意碱溶液浓度。

3 结论

经浓度为 5%的 NaOH 、 Na_2SiO_3 和 NaHSO_3 3 种溶液处理后大大提高了竹纤维在 PVC 中分布的均匀性及相容性。随着处理液浓度的增加, 复合材料拉伸强度、静曲强度和弹性模量均先增大后减小。5% Na_2SiO_3 处理的复合材料拉伸强度达到最大值, 2% NaOH 处理的复合材料静曲强度最大, 5% NaOH 处理的复合材料弹性模量最大。

复合材料的力学性能与处理液 pH 值存在明显相关性, 当 pH 值为 13.3 ~ 13.5 时, 制备的复合材料的拉伸强度、静曲强度、弹性模量均达到最大值。若碱溶液浓度过大, 纤维易水解, 则导致材料性能下降, 因此使用碱溶液时必须对浓度加以控制。

参考文献:

- [1] 朱德钦, 刘希荣, 生瑜, 等. 聚合物基木塑复合材料的研究进展[J]. 塑料工业, 2005, 33 (12) : 1 - 5
- [2] Fabiyi J S, McDonald A G. Effect of wood species on property and weathering Performance of wood Plastic composites[J]. Compos Part A-Appl Sci Manuf, 2010, 41 (10) : 1 434 - 1 440.
- [3] Gacitua W, Bahr D, Wolcott M. Damage of the cell wall during extrusion and injection molding of wood plastic composites[J]. Compos Part A-Appl Sci Manuf, 2010, 41 (10) : 1 454 - 1 460.
- [4] Gwon J G, Lee S Y, Chun S J, *et al.* Effects of chemical treatments of hybrid fillers on the physical and thermal properties of wood plastic composites[J]. Compos Part A-Appl Sci Manuf, 2010, 41 (10) : 491 - 497.
- [5] Kushwaha P K, Kumar R. Bamboo fiber reinforced thermosetting resin composites: effect of graft copolymerization of fiber with methacrylamide[J]. J Appl Polym Sci, 2010, 118 (2) : 1 006 - 1 013.
- [6] Cetin N S, Tingaut P, Ozmen N, *et al.* Acetylation of Cellulose Nanowhiskers with Vinyl Acetate under Moderate Conditions[J]. Macromol Biosci, 2009, 9 (10) : 997 - 1003.
- [7] Dikobe D G, Luyt A S. Comparative study of the morphology and properties of PP/LLDPE/wood powder and MAPP/LLDPE/wood Powder polymer blend composites[J]. Expr Polym Lett, 2010, 4 (11) : 729 - 741.
- [8] Karmarkar A, Chauhan S S, Modak J M, *et al.* Mechanical properties of wood-fiber reinforced Polypropylene composites: Effect of a novel compatibilizer with isocyanate functional group[J]. Compos Part A-Appl Sci Manuf, 2007, 38 (2) : 227 - 233.
- [9] 张晓萌, 马玲玲, 李晶, 等. 木塑复合材料改性研究进展[J]. 工程塑料应用, 2013, 41 (12) : 108 - 113.
- [10] 许民, 谭海彦, 姜晓冰, 等. 偶联剂对木塑复合材料性能的影响[J]. 林产化工, 2006, 33 (4) : 30 - 32.
- [11] 腾国敏, 张勇, 万超瑛, 等. 木塑复合材料的界面改性方法[J]. 化工新型材料, 2005, 33 (5) : 7 - 9.
- [12] Sinha E, Rout S K. Influence of fibre-surface treatment on structural, thermal and mechanical properties of jute [J]. J Mater Sci, 2008, 43 (8) : 2 590 - 2 601.
- [13] Towo A N, Ansell M P. Fatigue of sisal fibre reinforced composites: Constant-life diagrams and hysteresis loop capture [J]. Compos Sci Technol, 2008, 68 (3-4) : 915 - 924.