

文章编号:1673-9981(2010)04-0765-06

改性甘蔗纤维增强不饱和聚酯复合材料的制备与性能

谢青, 游长江, 贾德民

(华南理工大学材料科学与工程学院, 广东 广州 510640)

摘要:制备了 NaOH 和丙烯酸改性甘蔗纤维, 将其与热塑性聚氨酯(TPU)复合, 对不饱和聚酯(UPR)进行增强改性. 采用热重分析(TGA)方法进行表征, 用扫描电镜观察了复合材料冲击断面的形貌, 并测试了复合材料的力学性能. 结果表明, 加入适量改性甘蔗纤维提高了 UPR 复合材料的拉伸强度、弯曲强度和热稳定性, 但降低了冲击强度; TPU 的加入大幅度提高了复合材料的冲击强度, 但降低了拉伸强度、弯曲强度和热稳定性. 当改性甘蔗纤维与 TPU 并用时, 对 UPR 起到很好的增强和增韧效果. SEM 揭示, TPU 进一步提高了改性甘蔗纤维与 UPR 之间的粘结.

关键词:甘蔗纤维; 热塑性聚氨酯; 不饱和聚酯; 复合材料

中图分类号: TQ323142

文献标识码: A

不饱和聚酯树脂(UPR)具有良好的力学性能、电性能和耐化学性能, 而且原料易得和价格低廉, 其复合材料被广泛用于船舶、汽车、建材业等工业. 但不饱和聚酯的固化物一般存在着韧性差, 强度不高, 容易开裂, 收缩率大等缺点, 从而限制了其应用范围^[1]. 弹性体改性 UPR 能使韧性提高, 但模量和耐热性会下降, 高温性能也会受影响^[2-3]. 为了扩大不饱和聚酯树脂应用范围需要对不饱和聚酯进行改性.

天然植物纤维具有价廉质轻、比强度和比模量高等优良特性, 天然植物纤维复合材料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、木材供应紧缺的矛盾. 其应用范围非常广泛, 主要应用在建材、汽车工业、货物的包装运输、仓储业、装饰材料及日常生活用具等方面, 特别是植物纤维属于可再生资源, 具有可以自然降解的特性, 有良好的工业前景^[4,5]. 但是, 植物纤维容易吸潮、纤维/基体间界面粘结性能差, 必须通过纤维改性处理来改善复合材料的界面性能, 才能提高复合材料的力学性能, 其中对纤维进行碱处理或酸处理能获得很好的效果.

本工作采用碱和丙烯酸处理甘蔗纤维, 探讨了改性甘蔗纤维与热塑性聚氨酯(TPU)并用对 UPR 力学性能和形态等的影响; 并对制备的复合材料的热稳定性和冲击断面形貌进行了研究.

1 实验部分

1.1 原材料

不饱和聚酯(UPR), 广东番禺福田化工有限公司产品; 热塑性聚氨酯(TPU)、环烷酸钴和过氧化甲乙酮、丙烯酸(AA), 均为工业品, 广州南飞贸易有限公司提供; 改性甘蔗纤维(bagasse), 本实验室自制.

1.2 制备方法

1.2.1 改性甘蔗纤维的制备

将烘干的甘蔗纤维放在浓度为 3% 的 NaOH 溶液中浸泡 10 h, 用蒸馏水洗净干燥后得到 NaOH 改性甘蔗纤维, 然后再将其置于浓度为 3% 的 AA 溶液中浸泡 10 h, 用蒸馏水洗涤 7~8 次, 干燥后得到 AA 改性甘蔗纤维用于制备复合材料.

1.2.2 UPR/TPU/甘蔗纤维复合材料的制备

将 TPU 熔融搅拌 0.5 h, 降温至 130℃ 加入

收稿日期:

作者简介: 谢青(1985-), 女, 江西新余人, 硕士研究生.

UPR 搅拌 1 h, 冷却至 100℃ 加入甘蔗纤维, 搅拌均匀后在室温下加入促进剂和固化剂, 室温下固化 24 h, 最后 80℃ 后固化 4 h, 得到样品。

1.3 测试与表征

在日本岛津公司 AG-1 万能拉力试验机上进行拉伸和弯曲性能测试, 在 X CJ-4 型简支梁式冲击试验机上测试冲击强度。用德国耐驰公司 NETZSCH-TG 生产的 209F1 型热失重分析仪进行热重分析 (TGA), 用德国产 FEI-XC30 型环境扫描电镜观察冲击试样断口形貌。

2 结果与讨论

2.1 UPR/甘蔗纤维复合材料的力学性能

图 1 和图 2 分别是改性甘蔗纤维用量对 UPR/甘蔗纤维复合材料拉伸强度和弯曲强度的影响。从图 1 和图 2 可知, 随着改性甘蔗纤维用量的增加, 材料的拉伸强度和弯曲强度呈现先上升后下降的趋势。这主要是因为甘蔗纤维的填充量增加, 使纤维凝聚现象严重, 引起应力集中, 材料产生缺陷的几率增大。另外, 由于甘蔗纤维为有机填料, 密度较小, 随着甘蔗纤维填充量的增加, 甘蔗纤维在体系中所占体积比增大, UPR 相对含量减少, 承力部分减少, 材料的拉伸强度降低。经过处理的植物纤维, 纤维表面比较粗糙, 并且变得松散和有空隙存在, 在与 UPR 混合时, UPR 很容易渗入甘蔗纤维表面形成结合界面, 有利于提高 UPR 和甘蔗纤维之间的界面粘附效果。由于甘蔗纤维的主要成分是纤维素属于刚性大分子, 使得复合材料的刚性增加。

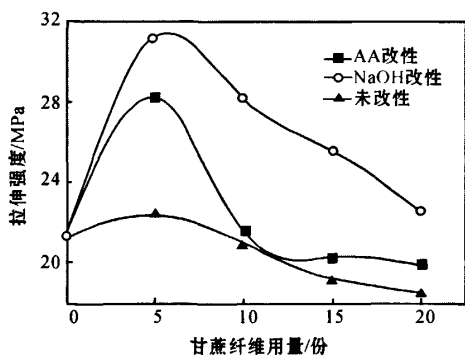


图 1 改性甘蔗纤维的用量对 UPR/甘蔗纤维复合材料拉伸强度的影响

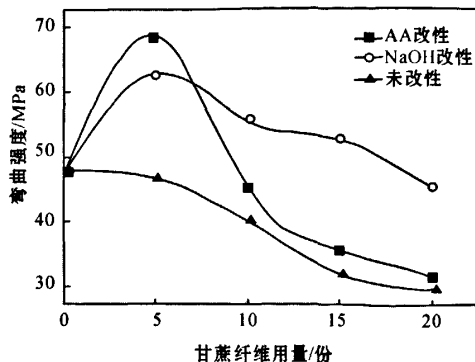


图 2 甘蔗纤维的用量对 UPR/甘蔗纤维复合材料弯曲强度的影响

图 3 为甘蔗纤维用量对 UPR/甘蔗纤维复合材料冲击强度的影响。从图 3 可见, 改性甘蔗纤维复合材料的冲击强度大于未改性甘蔗纤维复合材料。UPR/甘蔗纤维复合材料的冲击强度随甘蔗纤维用量的增加而总体呈现下降趋势。这是因为随着甘蔗纤维用量的增加, 甘蔗纤维聚集现象加剧, 粒径大的颗粒引起应力集中, 容易产生破坏, 使复合材料的韧性下降。其次, 作为分散相的甘蔗纤维颗粒在基体中起到应力集中的作用, 这些填料是刚性的, 不能在受力时变形, 也不能终止裂纹或产生银纹吸收冲击能, 使复合材料的脆性增加。并且甘蔗纤维的用量增加, 严重地影响了作为主要受力部分的 UPR 基体的连续性, 从而使复合材料的冲击强度下降。

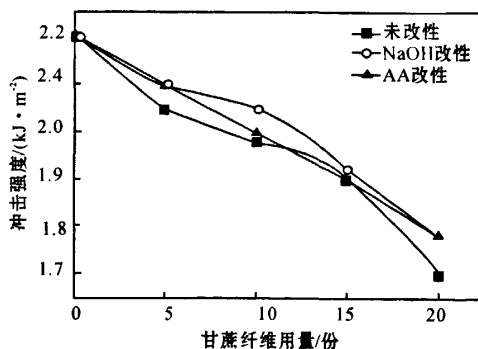


图 3 甘蔗纤维的用量对 UPR/甘蔗纤维复合材料冲击强度的影响

2.2 UPR/TPU/甘蔗纤维复合材料的力学性能

2.2.1 甘蔗纤维用量的影响

如图4所示,当固定TPU的用量为10份时,随着甘蔗纤维含量的增加,复合材料的拉伸强度先增大,但当含量超过10份后呈下降趋势.这是因为随着甘蔗纤维用量的增加,甘蔗纤维凝聚现象严重,材料产生缺陷的几率增大,使材料的拉伸强度降低.

由图5可见,复合材料的弯曲强度随着甘蔗纤维含量的增加先上升后下降,在10份时达到最大值.这是因为甘蔗纤维的主要成份纤维素和木质素属于刚性大分子,使复合材料的刚性增加,但植物纤维中含有大量的分子内氢键,在混合时容易聚集,在基体的分散性较差,甘蔗纤维增加引起甘蔗纤维凝聚,导致应力集中,使复合材料的弯曲强度下降^[6].

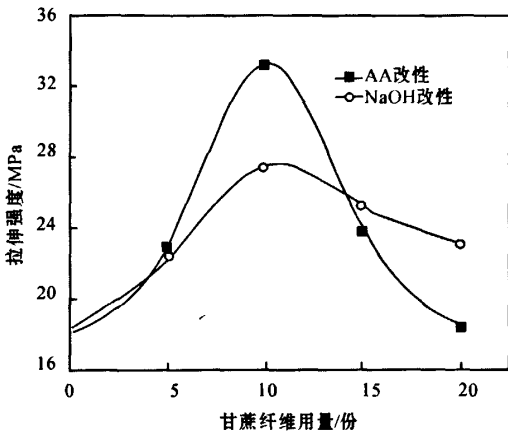


图4 改性甘蔗纤维的用量对UPR/TPU/甘蔗纤维复合材料拉伸强度的影响

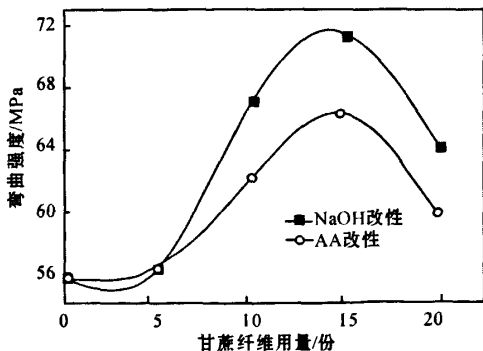


图5 改性甘蔗纤维的用量对UPR/TPU/甘蔗纤维复合材料弯曲强度的影响

如图6所示,固定TPU的用量为10份,随着改性甘蔗纤维用量的增加,复合材料的冲击强度下降.

冲击强度主要是由基体树脂本身的柔韧性及纤维在基体中的分散状态决定,因为甘蔗纤维为刚性材料,其含量增加必然引起韧性降低.另外,甘蔗纤维在UPR中的分散性较差,使冲击强度下降.

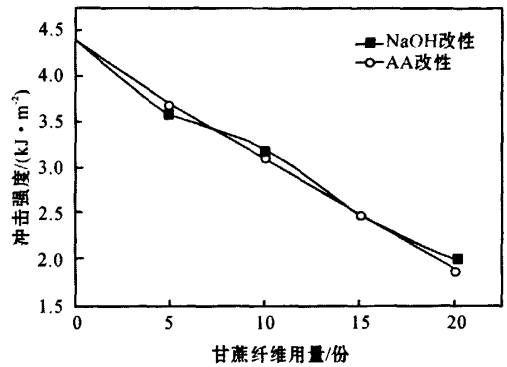


图6 甘蔗纤维的用量对UPR/TPU/甘蔗纤维复合材料冲击强度的影响

2.2.2 TPU用量的影响

图7、图8和图9分别为TPU的用量对UPR/TPU/甘蔗纤维复合材料拉伸强度、弯曲强度和冲击强度的影响,固定改性甘蔗纤维的用量为10份.由图7、图8和图9可知,随着TPU的增加,拉伸强度和弯曲强度呈现下降的趋势,而冲击强度呈现上升的趋势.这是因为TPU与UPR共固化后,形成含有一定量聚氨酯微相的体型大分子结构.当复合材料受到冲击的时候,TPU粒子起到提高材料形变能力和阻止裂纹扩散的作用,而且TPU有利于增加树脂与纤维间的粘接力,使复合材料的强度提高,并使得材料能够吸收大量的冲击能,韧性得到提高^[7].但随着TPU用量增大,拉伸强度和弯曲强度均呈下降趋势.因此,TPU与改性甘蔗纤维并用有助于提高复合材料的拉伸强度和弯曲强度.

2.3 UPR及其复合材料的TGA分析

UPR和UPR/TPU/NaOH改性的甘蔗纤维复合材料的TGA结果列于表1,其中 T_{onset} 为失重5%处的温度、 $T_{0.5}$ 为失重50%处的温度和 T_{dc} 为最大失重速率对应的温度.由表1可知,UPR/NaOH改性甘蔗纤维复合材料的 T_{onset} 、 $T_{0.5}$ 和 T_{dc} 均比纯UPR的高.这是因为甘蔗纤维是天然高分子材料,耐热性较高,从而较大地提高了复合材料的热稳定性.

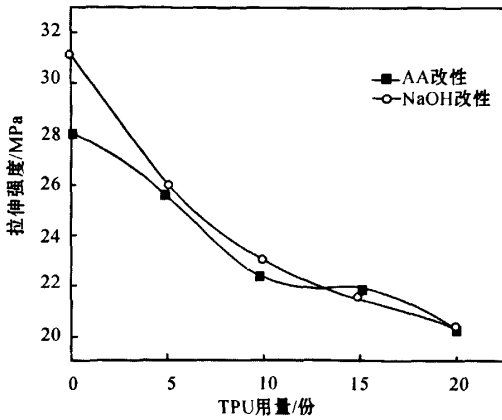


图7 TPU的用量对UPR/TPU/甘蔗纤维复合材料拉伸强度的影响

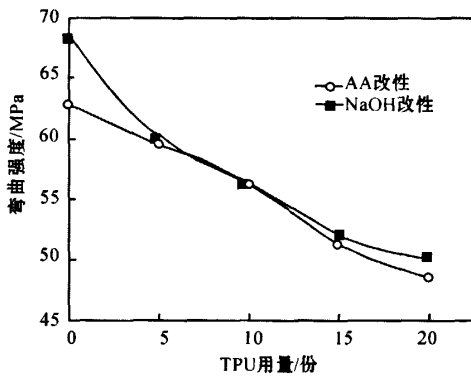


图8 TPU用量对UPR/TPU/甘蔗纤维复合材料弯曲强度的影响

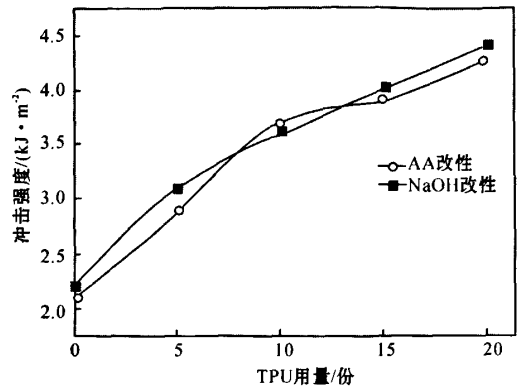


图9 TPU的用量对UPR/TPU/甘蔗纤维复合材料冲击强度的影响

加入TPU后复合材料的 T_{onset} , $T_{0.5}$ 和 T_{dc} 有所降低,这主要是因为加入TPU后引入了柔性链,并且降低了甘蔗纤维在复合材料中的质量百分数,从而降低了复合材料的热稳定性。

2.4 SEM分析

2.4.1 UPR/甘蔗纤维复合材料的SEM分析

冲击断面的SEM照片(图10)表明,未改性甘蔗纤维与UPR之间的界面光滑,纤维表面没有被UPR基体包覆,而且纤维界面处存在着空隙,说明未改性甘蔗纤维与UPR的粘结性差(图10(a)).而NaOH和AA改性甘蔗纤维与UPR之间的界面模糊,粘合良好,表明改性甘蔗纤维与UPR基体之间的粘结性较好.因为经过碱处理甘蔗纤维表面比较粗糙,且松散和存在空隙,与UPR混合时,UPR很容易渗入植物纤维表面形成结合界面,有利于提高UPR与植物纤维的界面粘合效果。

表1 纯UPR和UPR/TPU/NaOH改性的甘蔗纤维复合材料的TGA结果

样品	$T_{onset}/^{\circ}\text{C}$	$T_{0.5}/^{\circ}\text{C}$	$T_{dc}/^{\circ}\text{C}$	$w(\text{残余})/\%$
UPR	263.42	381.93	398.43	0.47
UPR/NaOH改性甘蔗纤维复合材料	270.89	388.76	409.93	5.97
UPR/TPU/NaOH改性甘蔗纤维复合材料	264.51	384.63	399.28	4.78

2.4.2 UPR/TPU/甘蔗纤维复合材料SEM分析

由图11可见,TPU的加入使UPR的断裂面变得凹凸不平,增加复合材料的韧性,进一步提高了改

性甘蔗纤维与UPR间的粘结性.但未改性甘蔗纤维与UPR基体之间的界面较清晰,粘结性差。

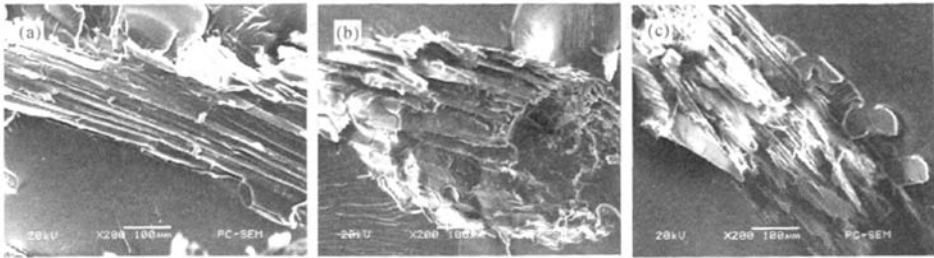


图 10 UPR/甘蔗纤维复合材料 SEM 照片

(a)UPR/未改性甘蔗纤维;(b)UPR/NaOH 改性甘蔗纤维;(c)UPR/AA 改性玻璃纤维

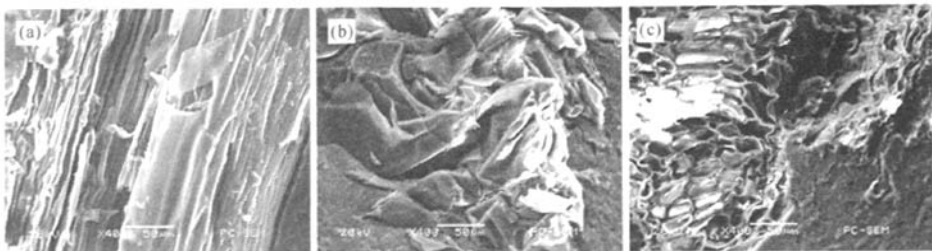


图 11 UPR/TPU/甘蔗纤维复合材料 SEM 照片

(a)UPR/TPU/未改性甘蔗纤维;(b)UPR/TPU/NaOH 改性甘蔗纤维;(c)UPR/TPU/AA 改性甘蔗纤维

3 结 论

UPR/TPU/甘蔗纤维复合材料的力学性能受甘蔗纤维和 TPU 两个因素的影响. 适量加入甘蔗纤维可提高复合材料的拉伸强度、弯曲强度和热稳定性,TPU 可以显著地提高复合材料的韧性,甘蔗纤维和 TPU 并用可以对 UPR 起协同增强增韧作用.

参考文献:

- [1] LIN S P, SHEN J H, HAN J L, et al. Volume shrinkages and mechanical properties of various fiber-reinforced hydroxyethyl methacrylate-polyurethane/unsaturated polyester composites [J]. *Composites Science and Technology*, 2008, 68: 709-717.
- [2] YOU C J, XU J G, JIA D M, et al. Properties and mor-

phology of unsaturated polyester/acrylate-terminated polyurethane/organo-montmorillonite nanocomposites [J]. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2005, 23(5): 471-478.

- [3] YOU C J, JIA D M. Unsaturated polyester/active rubber/montmorillonite nanocomposites and its preparation method; China, ZL 200410015450. 4[P]. 2007-05-09.
- [4] EL-TAYEB N S M. A study on the potential of sugarcane fibers/polyester composite for tribological applications [J]. *Wear*, 2008, 265: 223-235.
- [5] CORBIERE-NICOLLIER T, LABAN B G, LUNDQUIST L, et al. Life cycle assessment of biofibres replacing glassfibres as reinforcement in plastics [J]. *Resour Conserv Recycling*, 2001, 33: 267-287.
- [6] 张丽,冯绍华,王超,等. 甘蔗渣聚丙烯复合材料的研究 [J]. *塑料*, 2007, 36(4): 18-22.
- [7] 林茂青,张玉军. 聚氨酯改性不饱和聚酯树脂的研究 [J]. *哈尔滨理工大学学报*, 2002, 7(3): 55-58.

Preparation and properties of unsaturated polyester composites reinforced with modified bagasse

XIE Qing, YOU Chang-jiang, JIA De-min

(College of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: The effects of NaOH and acrylic acid (AA) modified bagasse fiber on the structure and properties of unsaturated polyester (UPR) composites were investigated by thermogravimetric analysis (TGA), scanning electron microscope (SEM) and mechanical testing. The results showed that the addition of suitable amount of bagasse fiber enhanced the tensile strength, flexural strength and thermal stability of the composites but decreased the impact strength. Addition of TPU increased markedly the impact strength but decreased the tensile strength, flexural strength and thermal stability of the composites. The use of bagasse fiber and TPU together had good reinforcement and toughness effect on UPR. The results of SEM revealed that TPU further increased the interface adhesion between UPR and modified bagasse fiber.

Key words: bagasse fiber; thermoplastic polyurethane; unsaturated polyester; composite