

讨论与建议

麻纤维增强热塑性树脂复合材料的加工方法

张晨夕, 王伟宏, 王清文

(东北林业大学; 生物质材料科学与技术教育部重点实验室, 黑龙江哈尔滨 150040)

摘要: 介绍麻纤维增强热塑性树脂制备复合材料的主要加工方法, 包括麻纤维增强体的形态和加工工艺、增强体与聚合物的复合工艺和成型工艺。指出目前存在的问题, 并针对问题, 提出可行的建议和措施。

关键词: 麻纤维; 热塑性树脂; 成型; 增强; 复合材料

中图分类号: TS6 文献标识码: B 文章编号: 1001-8654(2011)05-0024-04

Manufacturing Methods of Thermoplastic Composites Reinforced with Hemp Fiber

ZHANG Chen-xi, WANG Wei-hong, WANG Qing-wen

(Northeast Forestry University; Key Lab of Bio-Based Material Science and Technology of
Ministry of Education, Harbin 150040, Heilongjiang, China)

Abstract: The authors introduced the commonly used methods for manufacturing hemp reinforced thermoplastic composites. They briefly described different forms of hemp reinforcement and their processing technologies. Finally, they analyzed the existing barriers in the processing of thermoplastic composites and discussed future research needs.

Key words: hemp fiber; thermoplastic resin; molding; reinforcement; composite

随着环境和能源问题日益突出, 对可再生资源及可循环使用材料的开发已受到人们重视, 如竹、藤、秸秆、麻等生物质原料, 应用领域不断扩大。其中, 麻纤维来源广泛、成本低廉、密度小, 结晶度和比强度高, 是天然纤维中强度最大、伸长率最小的纤维。

麻纤维增强复合材料, 是利用麻纤维细长的纤维形态和较高的强重比等特点, 与树脂复合而制备的一种高力学性能复合材料, 不仅利于麻纤维原料的增值, 而且其长纤维形态还利于提高热塑性树脂的力学性能。与挤出工艺制造的型材相比, 以麻纤维为原料借助多种成型工艺, 目前生产中制备的大幅面、形状复杂的模压板材, 装饰性、力学性能更优, 应用领域更广泛。

笔者总结归纳了麻纤维增强热塑性树脂基复合材料的加工工艺, 分析目前生产中存在的问题, 并提出可行的改进建议, 旨在为开发新型复合材料制备技术, 提供借鉴。

1 麻纤维的形态和制备

1.1 麻纤维的利用形态

1) 短纤维增强体

在生产中, 长度 <20 mm的纤维被称为极短纤维, 常当做废弃物处理, 然而, 极短纤维因具有良好的介质分散性, 可用作纤维增强体。短纤维在基体中自由分散, 无固定结构, 虽不宜用于制备高模量试件, 但可用来与塑料颗粒混合后, 热压或挤出成型。国内外对短纤维增强复合材料的工艺研究已较成熟^[1]。

2) 长纤维增强体

长纤维为连续态, 呈长丝束状, 如原麻长纤维、麻纱线等, 常用作长纤维增强体。长麻原料不适合常规型材或板材加工, 生产中多将其加工成机织物、两轴向编织物、针织物、非织造织物等作为增强体。

长麻纤维复合材料不仅力学性能优于短麻纤维

收稿日期: 2011-01-24; 修改日期: 2011-08-20

作者简介: 张晨夕(1984—), 女, 东北林业大学硕士研究生。

通讯作者: 王伟宏, 女, 东北林业大学材料科学与工程学院教授。

增强复合材料,而且可用于形状复杂的构件成型,使用范围更加广泛。

1.2 麻纤维增强体的加工

麻纤维在被用于制备增强体之前,一般需要进行预加工,使其形成具备初级强度和形状的增强体坯料。预加工工艺有如下种类。

1) 针刺法 原料来源可用工厂加工时的落麻,通常,先将麻纤维开松、梳理,由铺网机铺成麻纤维网,再利用刺针反复穿刺,形成具有一定强度和厚度的无纺针刺毡,并可实现对针刺毡的定量和厚度控制。如图1所示。针刺毡具有良好的尺寸稳定性和通透性,常用于浸渍胶黏剂后制成复合材料。

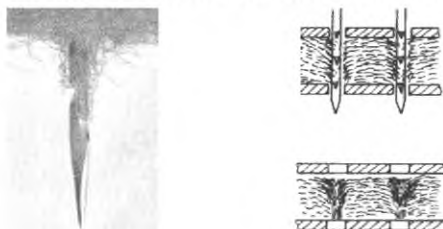


图1 针刺法原理^[2]

Fig. 1 Needle punching method

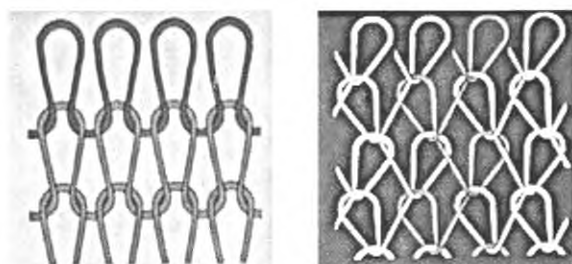
与玻纤毡相比,同等温度、压力和同一基体时,麻针刺毡的树脂浸渍速率可提高3.5倍^[3]。在生产中,根据麻纤维的种类,选择合适的纤维含量、铺网方式、针刺密度等加工参数,以及适宜的纤维长度。如苧麻以50~70 mm为宜,粗硬的麻纤维以100 mm左右为宜,以保证树脂对纤维的充分浸渍^[4],同时降低树脂固化过程中的回弹率。

针刺法操作流程短、成本低,结构独特,产品性能优越,广泛应用于汽车内饰生产。如山西某公司,实现了从麻的种植到麻毡产品的研发规模化发展,引进德国技术和设备,年产天然麻毡材料1 000万 m²。

2) 化学粘合 采用胶黏剂与麻纤维增强体复合,在一定压力下粘合而成。化学粘合法简单,且灵活多变,生产成本较低,但有一定的环境污染;另外胶黏剂固化后可导致纤维间的空隙率变小,不利于材料复合时的两相结合等。

3) 针织法 分为经编和纬编(见图2),可制成平面二维织物和多轴向多层经编织物,以满足复合材料对稳定性和拉伸性能方向性的要求^[5];断裂韧性和抗冲击性能,均优于针刺毡和机织法的增强复合材料,弹性模量和拉伸强度介于二者之间^[6]。

4) 机织法 有平纹、席纹、斜纹和缎纹等交织结构(图3),且不同结构制品具有不同的性能优势。除

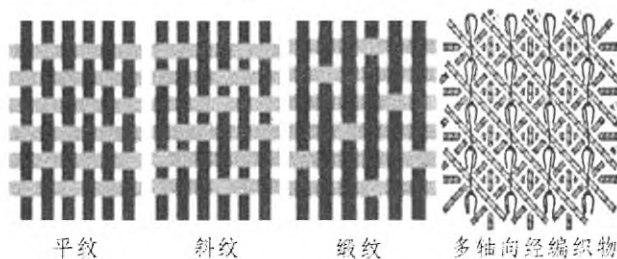


纬平针织物

经平针织物

图2 纬平针织物和经平针织物^[7]

Fig. 2 Weft plain knitting fabric and warp plain knitting fabric



平纹

斜纹

缎纹

多轴向经编织物

图3 机织物与多轴向经编织物^[6]

Fig. 3 Woven fabric and multiaxial warp-knitted fabric

将织好的麻纤维增强体直接与热塑性树脂层叠热压外,亦可将麻线和热塑性树脂长丝捻合成包覆纱结构,5层亚麻/聚丙烯平纹布模压制成的复合板材,两相混合均匀,拉伸性能良好,其经向拉伸强度达69.4 MPa,拉伸模量高达11.24 GPa^[8]。另外,改进后的织机可以一次织造出性能各异的3D复合材料,避免了层间剪切破坏,但成本相对较高。

2 麻纤维复合材料的浸渍工艺

在常温下,热固性树脂呈液体状态,具有较好的浸透性能,可以采用喷淋、浸泡、加压浸注等方式对麻纤维增强体进行浸润。热塑性树脂的黏度远高于热固性树脂,除麻纤维增强体自身形态、密度,以及浸渍压力外,熔体黏度也是浸渍效果的主要影响因素。所以通常采用以下两种浸渍方法。

2.1 预浸渍法

1) 溶液浸渍法 针对目前常用的聚乙烯、聚丙烯等,还未找到树脂溶解性好、毒性低且挥发性好的溶剂。

该方法制备的复合材料,可避免高温对纤维的损害,复合材料的拉伸性能提高约1/3。但耐溶剂性较差,后续需要对溶剂进行回收处理,导致成本增加。

2) 熔体浸渍法 通常在熔体黏度 $<30 \text{ Pa}\cdot\text{s}$

时,麻纤维的浸渍效果较好。该方法工艺简单,但对于熔体黏度较低的聚酰胺 6 等,在 250 ℃下,黏度仍高达 300 Pa·s 左右,所以浸渍效果不如溶液浸渍法。

经预浸渍法加工的预浸料硬挺且铺覆性差,无粘性,成型加工较困难。通过提高加工温度可降低熔体黏度,但也可能导致树脂分解。

2.2 后浸渍法

后浸渍法适用于熔体黏度很大的热塑性树脂,如聚乙烯、聚丙烯等,该工艺包括:

1) 混织法

将麻纤维丝束和热塑性树脂纤维丝束混合编织形成织物,当树脂熔融后实行纤维浸渍。

2) 混纤法

将麻纤维和热塑性树脂纤维,均匀混和,并保持增强纤维延展平直,树脂熔融后浸渍。

3) 包覆纱法

热塑性树脂短纤或长丝均匀地缠绕在平行无捻的麻纤维上,外层的树脂对增强纤维有保护作用。此法制备的预型件及其复合材料的孔隙率较低,浸渍效果较好,拉伸强度比混织法制备的复合材料有大幅度提高,达 48.86 MPa^[9]。

4) 薄膜叠层法

将麻纤维织物与热塑性树脂薄膜间隔铺叠。在高压高温下,使树脂熔融浸渍纤维。

5) 粉末浸渍法

利用静电流化床或树脂槽,将热塑性树脂粉末吸附在纤维丝束周围,或采用粉末悬浮液进入丝束中间。但热塑性树脂粉末制备困难,成本偏高。

3 麻纤维复合材料的成型工艺

3.1 热压法

1) 平压法 将纤维增强体与塑料混合组坯后,在平板压机上加热加压,冷却成型制备板材。在板材成型前后,还可在其表面覆贴面板进行装饰,或制成功能性材料。一般复合材料中麻纤维含量占 50%左右,笔者利用平压法制成的复合板材,麻纤维含量达 75%时,板材的力学性能最优;但继续增加,则出现树脂包覆不佳的现象。

2) 模压法 将麻纤维增强体与塑料,放入金属对模中加热、加压固化成型,热压的温度、时间和压力等对复合材料的性能均有显著影响^[10]。

模压法可以制备尺寸精确、形状复杂的制品。目前多以针刺毡为增强体,模压成型的复合材料大量用

于汽车内饰件的生产。如安徽某汽车内饰材料公司已建有 4 条热压麻板生产线,年产麻板 3 500 t。

3.2 注射成型法

也称注塑成型,用于制造外形复杂、尺寸精确或带有金属嵌件的制品。成型工艺分为:

一步法,麻纤维与塑料共混直接注射成型;

两步法,麻纤维与塑料混合挤出造粒,以颗粒为原料注射成型。

该工艺要求原料干燥充分,流动性好,因此,纤维添加比例以 10%~30%为宜,但也有将麻纤维添加到 60%,纤维长度达 30 mm 的范例。在注射成型工艺中,纤维长度、纤维含量及其长径比等,均对材料性能影响显著。随着纤维含量或长度增加,复合材料冲击强度下降,拉伸强度、弯曲强度和模量递增^[11]。山西某公司生产的注塑成型麻塑系列产品,年产量达 6 000 t。

3.3 纤维缠绕成型法

将浸透胶液的连续纤维束,按预定的排列方式缠绕到芯模上,该增强方法的方向性很强,充分发挥了连续纤维的高强度特性,还可以按照设计承受应力要求铺设纤维,适于对强度有方向性要求的结构件。因为省却了纤维的编织工序,降低了成本,减少了纤维的磨损。一般用于制备各种传输管道等。

3.4 挤出成型法

热塑性树脂和麻纤维在挤出机中通过加热加压熔融后,凭借螺杆旋动均匀挤出,冷却定型。因其低消耗、高产出,产品尺寸稳定、混合均匀,在木塑复合材料的制造领域大量应用,尤其适宜各种异型材、板材的制备。但是长纤维容易缠住螺杆^[12],目前大多利用麻纤维粉尘为原料^[13]。75%左右的亚麻原料为亚麻屑和亚麻粉,经筛选、干燥后可用于挤出成型法制备复合材料,成本较同类塑料制品降低 20%以上。

3.5 隔膜成型法

将未固结的热塑性预浸料或后浸料,置于两个可以变形的隔膜之间,并抽真空,在热压罐内形成加工所需的温度和压力,适用于对表面有较高光滑度要求、形状复杂的纺织用结构复合材料,是生产双曲面大型热塑性树脂复合材料制品的成型方法之一。因为成本较高,在民用用途方面用量很有限。

4 存在问题与建议

4.1 目前存在问题

1) 木塑生产的主要加工方式为挤出成型,而麻

纤维柔软、尺寸大、易结团,与塑料原料混合均匀性较差,不适合采用挤出加工工艺。

2) 在麻纤维增强复合材制造过程中,极性麻纤维与非极性热塑性塑料相容性差,主要依靠物理作用使麻纤维镶嵌在塑料基质中,导致复合材料物理力学性能较低,限制了该材料在结构领域的应用。

3) 目前采用较多的是模压或平压成型方法,为使热塑性塑料充分熔融、浸润麻纤维,麻纤维长时间处于高温、高压下,易热降解,进而影响复合材料的性能;而冷却成型阶段,又会造成大量的热能损耗。

4) 麻纤维增强热塑性复合材制备缺乏专用设备。目前主要利用塑料注塑、模压或平压加工设备,而麻纤维与热塑性塑料混合体的形态、熔体特性及加工温度等都与塑料有较大差别。

4.2 建议

1) 针对麻纤维的形态特点,突破传统的木塑挤出成型加工模式,开发热压法、注射成型法等多种加工方式,同时根据物料特点,深入开发与之配套的专用设备,为实现工业化生产提供基础设施。

2) 为改善麻纤维与热塑性树脂之间的相容性,提高麻纤维复合材的性能。继续在纤维和塑料的改性、偶联剂的开发等方面开展研究,以及对复合材料的结构与性能关系的深入研究。

3) 干燥的麻纤维与塑料混合物料,在热压过程中传热速度慢,且由于塑料的非极性,使得高频辅助热压效果不佳。因此,需研究热压前的物料预热等预处理工艺,从而缩短热压过程中的升温时间;缩短麻纤维在高温下的停留时间,避免麻纤维热降解。

4) 建议采用连续热压工艺规模化生产,板坯通

过连续压机的预热、热压和冷却阶段,成为制品,避免了同一压机反复加热-冷却造成的热能损失。

参考文献:

- [1] Min Z R, Wu S P, Ming Q Z. Natural fiber reinforced plastic foams from plant oil-based resins [C]. Advanced Materials Research, 2008: 149-152.
- [2] 非织造学[EB/OL]. [2010-06-17]. <http://www.ttmn.com/topic/fq032/070926/41.htm>.
- [3] 刘晓辉,戴干策. 热塑性树脂浸渍黄麻纤维毡的研究[J]. 高校化学工程学报, 2007, 21(4): 586-591.
- [4] 冷延延,粘伟诚. 针刺法非织造布的发展现状及前景[J]. 产业用纺织品, 2002(8): 11-13.
- [5] 陶丽军,刘伟,殷肖海,等. 苧麻混纺纱针织复合材料的制备与研究[J]. 武汉科技学院学报, 2010, 23(1): 9-13.
- [6] 刘晓明,陈南梁. 针织增强复合材料的研究概况[EB/OL]. [2010-06-17]. <http://www.chinaliba.com.cn/academic/2004dhuTechConf/general%20condition.htm>
- [7] 朱波,余同希,陶肖明. 机织复合材料的本构关系与成形性研究[J]. 力学进展, 2004, 34(3): 327-339.
- [8] 刘丽妍. 亚麻聚丙烯机织复合材料薄板的制备与研究[J]. 玻璃钢/复合材料, 2005(5): 17-19.
- [9] 徐惠虹. 不同预成型工艺对亚麻/聚丙烯热塑性复合材料力学性能的影响[J]. 纤维复合材料, 2009, 12(4): 53-56.
- [10] 杜兆芳,张元明,黄晨,等. 热压工艺对黄麻/聚丙烯复合板材性能的影响[J]. 苏州大学学报, 2006, 26(6): 19-21.
- [11] 张安定,马胜,丁辛. 黄麻纤维增强聚丙烯的力学性能[J]. 玻璃钢/复合材料, 2004(2): 3-5.
- [12] 王清文,王伟宏. 木塑复合材料与制品[C]. 化学工业出版社, 2007: 115.
- [13] 任恕,刘德钧. 亚麻粉尘与PVC树脂复合新材料挤出微发泡成型研究和试验[J]. 上海毛麻科技, 2009(1): 7-9.

(责任编辑 张一萍、姜征)

行业简讯

富乐新厂在宁盛大开业

在粘合剂、密封胶、油漆及特殊化学品领域,富乐公司(H. B. Fuller)是全球首屈一指的生产、销售商。集团总部位于美国 Minnesota 的 Saint Paul 市,在 39 个国家设有生产企业和销售机构,员工 3 300 人。

成立的 120 多年来,富乐公司一直致力于粘合剂的技术革新和解决方案,产品广泛应用于包装、纸张加工、木制品加工、特殊聚合物等行业,客户遍布 100 多个国家和地区,2010 年的销售额为 13.6 亿美元。

富乐公司从 1976 年进入中国市场,生产、销售高品质的化工制品。2010 年生产销售产品的总值超过

1 300 万美元。为了更迅速地应对亚太地区客户的需求,继上海亚太区总部和亚太区综合实验室、广州销售办事处和工厂之后,富乐公司又在南京新建工厂,2011 年 5 月盛大开业。

新工厂投资 1 200 万美元,用于厂房、设备和实验反应器建设。工厂将与富乐上海亚太区技术中心紧密合作,面向建造、包装、木制品等多种行业,专业生产反应型热熔胶产品,为区域内的客户提供优质产品及服务。

本刊讯