

碱处理对废旧涤纶织物/汉麻秆复合 材料性能影响研究

卢梅婕^{a,b} 李飞^{a,b} 谢周强^{a,b} 王子涵^{a,b} 冯佳昕^{a,b} 张继心^{a,b} 牛梅^{a,b}
太原理工大学 a. 轻纺工程学院, b. 新材料界面科学与工程教育部重点实验室, 山西 太原 030024

摘要:为解决汉麻秆粉末与疏水性聚合物基体间界面相容性差的问题,以 8% (质量分数) NaOH 溶液为改性剂对汉麻秆进行碱处理,再制备废旧涤纶织物/汉麻秆复合材料。通过力学性能测试,结合扫描电镜 (SEM)、X 射线衍射 (XRD)、差示扫描量热 (DSC) 等技术手段,对复合材料性能进行研究。结果表明:对汉麻秆进行碱处理后,汉麻秆粉末表面被刻蚀,粗糙度增加,非纤维素成分溶解,与基体之间的结合力增大。相较未经碱处理制备的废旧涤纶织物/汉麻秆复合材料,碱处理制备的复合材料弯曲强度提升了 25.0%,内结合强度提升了 29.7%;玻璃化转变温度和结晶温度分别由 71.2 °C 和 216.5 °C 上升至 79.1 °C 和 220.7 °C,界面相容性得以改善;结晶度减小。

关键词: 废旧涤纶织物;汉麻秆;碱处理;力学性能;界面相容性

中图分类号:TB 332

文献标志码:A

文章编号:1004-7093(2024)03-0033-05

Study on effect of alkali treatment on properties of waste polyester fabric/hemp stalk composite material

*Lu Meijie^{a,b}, Li Fei^{a,b}, Xie Zhouqiang^{a,b}, Wang Zihan^{a,b}, Feng Jiaxin^{a,b},
Zhang Jixin^{a,b}, Niu Mei^{a,b}*

a. College of Textile Engineering, b. Key Laboratory of Interface Science and Engineering in Advanced Materials,
Ministry of Education, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, Shanxi, China

Abstract: In order to solve the problem of poor interfacial compatibility between hemp stalk powders and hydrophobic polymer matrix, the hemp stalks were alkalinized with 8% (mass fraction) NaOH solution as modifier, and then the waste polyester fabric/hemp stalk composite material was prepared. The properties of composite materials were studied through mechanical property testing, combining with scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD) and differential scanning calorimetry (DSC) technical means. The results showed that after alkali treatment of hemp stalks, the surface of hemp stalk powders was etched, the roughness increased, the non-cellulose component dissolved, and the binding force between powders and matrix increased. The bending strength of comparing with the waste polyester fabric/hemp stalk composites prepared without alkali

基金项目:山西省回国留学人员科研资助项目(2020-052);山西浙大新材料与化工研究院资助项目(2021SX-TD013);山西省自然青年科学基金(20210302124200)

收稿日期:2024-01-02

作者简介:卢梅婕,女,2002年生,在读本科生,主要研究方向为废旧涤纶纺织品再资源化

通信作者:牛梅,主要研究方向为废旧纺织品再生复合材料,niumei@tyut.edu.cn

treatment, the bending strength of the composite prepared with alkali treatment increased by 25.0%, and the internal bonding strength increased by 29.7%. The glass transition temperature and crystallization temperature increased from 71.2 °C and 216.5 °C to 79.1 °C and 220.7 °C, respectively. And the interfacial compatibility was improved. Crystallinity decreased.

Keywords: waste polyester fabric; hemp stalk; alkali treatment; mechanical property; interfacial compatibility

作为资源消耗大国,我国在消耗着大量资源的同时也在产生着数以吨计的垃圾。随着环保意识的不断增强,如何合理利用资源以及将废物资源化成为研究的热点^[1]。废旧涤纶织物/汉麻秆复合材料正是从绿色环保、废物资源化角度出发,以废旧涤纶织物为基体材料、汉麻秆粉末为增强材料,配以水性环氧树脂胶液为胶黏剂,通过物理共混和模压成型制备的一种新型聚合物基复合材料。该复合材料不仅解决了废弃物处理的问题,减轻了环境压力,还能作为一种良好的代木材料,广泛应用于建材、家具、包装、地板等领域^[2-4]。

汉麻秆纤维主要由纤维素、半纤维素及木质素等物质组成^[5],其是一种不均匀的各向异性材料,分子结构中存在大量的极性羟基基团,它们赋予了汉麻秆纤维显著的亲水性及易团聚的特性,纤维不易分散于基体中,导致纤维在复合材料中分散不均匀,与疏水性的聚合物基体界面相容性差,进而影响复合材料的力学性能^[6-8]。因此,制备废旧涤纶织物/汉麻秆复合材料时,需要解决汉麻秆纤维与疏水基体之间界面相容性差的问题。

目前,天然植物纤维预处理的主要方法有物理方法(如机械粉碎、蒸汽爆破、热处理、微波处理和高能辐射等)、化学方法(如酸处理、碱处理、过氧化物处理等)和组合方法等^[9]。其中,采用碱对植物纤维进行表面改性是最常见、简单且比较有效的一种处理方法。碱处理可以除去纤维中的非纤维素成分,破坏氢键的网络结构,提高分子取向度;降低纤维直径,增加长径比,显著提高纤维强度和模量,同时增加表面粗糙度,增大比表面积,增强与基体间的界面黏结力;使纤维内部发生原纤化,纤维束分裂成更细的纤维^[10-12]。

因此,本文将采用碱处理的方式对汉麻秆进行改性,探讨汉麻秆碱处理前后制成废旧涤纶织物/汉麻秆复合材料的性能变化。

1 材料与方法

1.1 试验材料与仪器

(1)试验材料:废旧涤纶织物,购自太原市废旧纺织品回收工厂;废弃汉麻秆,购自晋中市汉麻基地;氢氧化钠(NaOH)颗粒,分析纯,购自天津市北辰方正试剂厂;聚丙烯(PP)粉末,分析纯,购自丰泰高分子材料有限公司;水性环氧树脂乳液,分析纯,黏度>2 000 MPa·s,购自深圳市吉田化工有限公司;水性环氧固化剂,分析纯,黏度>2 000 MPa·s,购自深圳市吉田化工有限公司; γ -氨基丙基三乙氧基硅烷(KH550),分析纯,购自南京辰工有机硅材料有限公司。

(2)试验仪器:DLH-1000A型高速多功能粉碎机,武义祺腾仪器公司;DA2004N型电子天平,上海菁海仪器有限公司;DHG-9075AD型电热恒温鼓风干燥箱,上海博讯实业有限公司;VT-LH20A型平板硫化机,东莞市仪器检测设备科技有限公司;CMT4204G型微机控制高温电子万能试验机,山东盛林精密机械设备有限公司;JSM-IT700HR型场发射扫描电子显微镜(SEM),上海百贺仪器科技有限公司;DX-2700BH型X射线衍射仪,丹东通达科技有限公司;DSC-6000型差示扫描量热仪,美国PerkinElmer公司。

1.2 复合材料的制备

1.2.1 原材料的预处理

废旧涤纶织物预处理:对高温灭菌后的废旧涤纶织物进行致密化处理,形成的涤纶颗粒料经清洗干燥后用粉碎机粉碎,再通过孔径0.6 mm的标准筛得到涤纶粉末。

废弃汉麻秆预处理:将废弃汉麻秆折成长1~2 cm的小长条,蒸馏水清洗后干燥,粉碎机粉碎,再通过孔径0.35 mm的标准筛得到汉麻秆粉末(其中

含有细短的汉麻秆纤维)。

废弃汉麻秆碱处理:将干燥好的汉麻秆长条置于质量分数为 8% 的氢氧化钠溶液中,常温环境下浸泡 4 h,然后用蒸馏水洗涤至滤液呈中性,干燥后用粉碎机粉碎,最后通过孔径 0.35 mm 的标准筛得到碱处理汉麻秆粉末(其中含有细短的汉麻秆纤维)。

1.2.2 胶液的制备

常温下,按 8:4:3 的质量比将水性环氧树脂乳液、水性环氧固化剂和 KH550 充分混合,制备总质量为 15 g 的水性环氧树脂胶液。

1.2.3 复合材料的制备

(1)手工铺装成型。将总质量恒定为 25 g 的未经碱处理/碱处理的汉麻秆粉末、涤纶粉末(质量比 3:7)在烧杯中混合均匀,加入配制好的水性环氧树脂胶液充分搅拌,然后倒入铁质模具中手工均匀铺装成型,再在 90 °C 的烘箱中干燥 120 min,得到复合预制品。

(2)热压成型。将干燥后的复合预制品放入铁质模具中,一起置入平板硫化机中进行第一次热压,得到复合材料半成品;待模具冷却后取出,在复合材料半成品上下表面均匀包覆一层 PP 粉末,再放入平板硫化机中进行第二次热压,自然冷却脱模后即得到分别含未经碱处理/碱处理的汉麻秆粉末的废旧涤纶织物/汉麻秆复合材料。第二次热压的目的是在材料表面均匀地包覆一层 PP,利用 PP 优良的力学性能与化学稳定性提高复合材料的力学性能,同时赋予材料防虫蛀、不开裂及不易翘曲等特性^[13-14]。

2 测试与表征

2.1 力学性能

参照 GB/T 9341—2008^[15] 标准测试试样的弯曲强度。测试方法为 3 点弯曲法,试样尺寸为 60 mm×25 mm,跨距为 48 mm,厚度为 3 mm,加载速度为 10 mm/min。每组测试 5 个试样,结果取平均值。

参照 GB/T 17657—2013^[16] 标准测试试样的内结合强度。试样尺寸为 50 mm×50 mm,加载速度为 4 mm/min。每组测试 6 个试样,结果取平均值。

2.2 扫描电镜(SEM)观测

采用 JSM-IT700HR 型场发射扫描电子显微镜

观察试样横截面微观形貌。测试前需对试样进行喷金处理,加速电压为 5 kV。

2.3 X 射线衍射(XRD)测试

利用 DX-2700BH 型 X 射线衍射仪测定试样的衍射图谱,并进行结晶度分析。测试角度(2θ)为 $10^\circ\sim 80^\circ$,扫描速度为 $8^\circ/\text{min}$ 。

2.4 差示扫描量热(DSC)测试

利用差示扫描量热仪对试样进行 DSC 测试。氮气保护,测试温度范围为 $30\sim 280^\circ\text{C}$,升温速度为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

3 结果与讨论

3.1 力学性能

图 1 为 2 种废旧涤纶织物/汉麻秆复合材料的力学性能,可以看出,碱处理后制得的复合材料的弯曲性能与内结合强度均得到大幅提升。碱处理后制得的复合材料的弯曲强度为 39.5 MPa,与未经碱处理制得的复合材料弯曲强度(31.6 MPa)相比增大了 25.0%;碱处理后制得的复合材料的内结合强度为 5.07 MPa,相较未经碱处理制得的复合材料的内结合强度(3.91 MPa)增大了 29.7%。

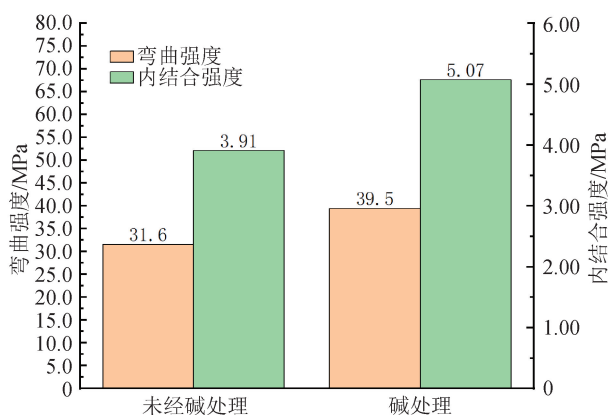


图 1 2 种废旧涤纶织物/汉麻秆复合材料的力学性能
Fig. 1 Mechanical properties of two kinds of waste polyester fabric/hemp stalk composite materials

碱处理后制得的复合材料力学性能与汉麻秆纤维强度、基体强度以及汉麻秆粉末与基体之间的结合强度有关。汉麻秆粉末中的纤维强度越高,则复合材料力学性能越好。而汉麻秆纤维的强度又主要取决于其纤维素的含量,纤维素含量越高,则纤维强度越高^[17-18]。NaOH 溶液可以使汉麻秆中的部分果

胶、半纤维素、木质素等杂质溶解,提高纤维素含量,进而使汉麻秆纤维强度得以提高;同时汉麻秆粉末表面被刻蚀,粗糙度增加,其与基体的有效接触面积增大,这有利于树脂胶液的渗透,并能在固化后产生机械锁结效应,从而形成较好的结合界面,提高复合材料的载荷承载力^[19]。此外,碱处理还会使汉麻秆暴露出更多的羟基,促进其与树脂胶液发生结合,提升纤维与基体的界面黏结性,增大界面结合力,进而提高复合材料力学性能。

3.2 断裂面微观形貌

为探究废旧涤纶织物/汉麻秆复合材料界面结合情况,分别对2种复合材料弯曲断裂面及汉麻秆粉末的微观形貌进行观察(图2和图3)与分析。从图2可以看出:未经碱处理制得的复合材料中汉麻秆粉末与基体之间界面结合较弱,断裂面崎岖不平,存在许多大小不一的孔洞与间隙,有汉麻秆粉末被拔出的痕迹,还存在部分团聚体,界面相容性差,这是由于未经碱处理的汉麻秆外表面角质层中含有硅质细胞及蜡质晶体,其不利于基体及树脂胶液向汉麻秆粉末的渗透,影响了它们之间的界面结合;而碱处理后制得的复合材料断裂面光滑平整,间隙较小,结构更加密实,汉麻秆粉末分布均匀,团聚现象少,界面结合较好^[20]。图3也进一步证实了碱处理后汉麻秆粉末表面发生的变化:碱处理对汉麻秆角质层有溶解作用,使得汉麻秆粉末与基体、树脂胶液的结合更加积极,同时汉麻秆粉末表面发生刻蚀反应,粗糙度增加,其与基体的有效接触面积增大,汉麻秆粉末与基体之间结合得更加紧密,复合材料中界面键合增强,界面结合力增大,界面相容性提升^[21]。这也与3.1节中碱处理后复合材料力学性能提升的结果一致。

3.3 DSC 分析

图4为2种复合材料的DSC曲线,表1为2种复合材料的DSC数据。通常,复合材料的界面状况可以通过其玻璃化转变温度(T_g)和结晶温度(T_c)来表征。界面状况越好,复合材料中基体与分散相间的结合更加牢固,玻璃化转变温度和结晶温度越高^[22]。

由图4和表1可见,与未经碱处理制得的复合材料相比,碱处理制得的复合材料的 T_g 和 T_c 均有小幅度上升。未经碱处理的汉麻秆粉末与基体之间的界面相容性差,导致基体的分子链只能沿界面迁

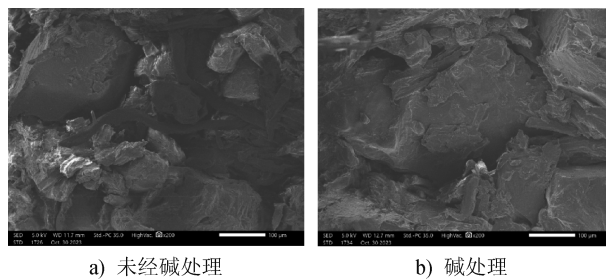


图2 2种废旧涤纶织物/汉麻秆复合材料断裂面SEM照片
Fig. 2 SEM images of fracture surface of two kinds of waste polyester fabric/hemp stalk composite materials

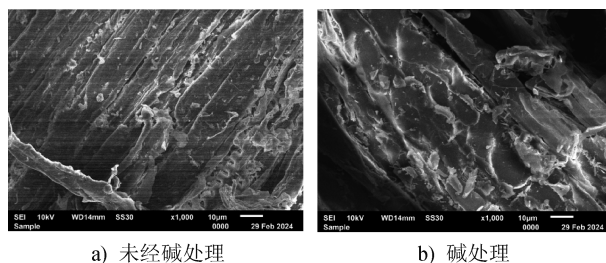


图3 碱处理前后汉麻秆粉末的SEM照片
Fig. 3 SEM images of hemp stalk powder before and after alkali treatment

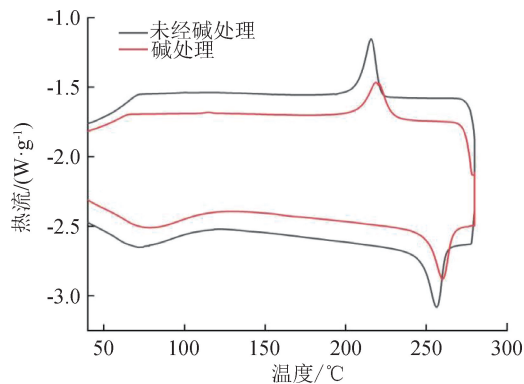


图4 2种复合材料的DSC曲线
Fig. 4 DSC curves of two kinds of composites

表1 2种复合材料的DSC数据

试样名称	$T_g/^\circ\text{C}$	$T_c/^\circ\text{C}$
未经碱处理制得的复合材料	71.2	216.5
碱处理制得的复合材料	79.1	220.7

移。而碱处理后汉麻秆粉末的界面状况得到改善,树脂胶液和涤纶基体更易向汉麻秆粉末中渗透,复合材料的界面键合增加,汉麻秆粉末与基体结合更加牢固,交联作用增强,涤纶基体和树脂胶液的分子链被限制于不动的微晶上,因此靠近汉麻秆粉末的

基体和树脂胶液分子链迁移率降低,玻璃化转变温度和结晶温度升高^[23]。

3.4 晶体结构

2 种废旧涤纶织物/汉麻秆复合材料的 X 射线衍射图谱如图 5 所示,从 XRD 图谱中计算得到的结晶度归纳于表 2。由表 2 可得,未经碱处理制得的复合材料结晶度为 46.97%,而经过碱处理制得的复合材料结晶度降低至 40.20%。结晶度的降低有利于汉麻秆粉末与基体的结合,使汉麻秆粉末能均匀地分散在材料内部,进而导致环氧树脂胶液渗透更加充分,形成的界面性能更优异,从而使复合材料弯曲强度得以提升^[24]。

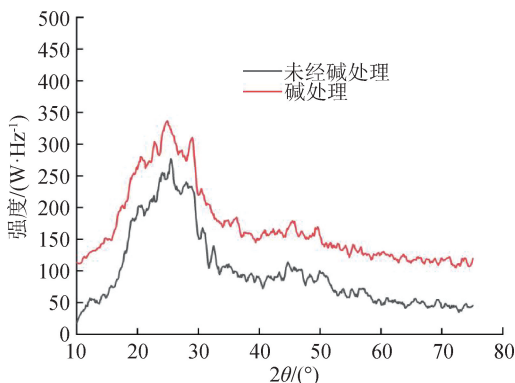


图 5 2 种复合材料的 X 射线衍射图谱
Fig. 5 X-ray diffraction spectra of two kinds of composites

表 2 2 种复合材料的结晶度

Tab. 2 Crystallinity of two kinds of composites

试样名称	总面积 (计数)	非结晶区 面积(计数)	结晶度/ %
未经碱处理制得的复合材料	4 109	2 179	46.97
碱处理制得的复合材料	3 725	2 227	40.20

4 结论

本文探讨了碱处理汉麻秆对废旧涤纶织物/汉麻秆复合材料性能的影响。研究表明,碱处理后制备的复合材料断裂面更加平整光滑,界面结合更加紧密;弯曲强度达 39.5 MPa,内结合强度达 5.07 MPa,分别提高了 25.0% 和 29.7%;玻璃化转变温度和结晶温度皆有所上升,结晶度减小,汉麻秆粉末分散更加均匀,团聚现象减少,与基体间的交联作用增强,界面相容性改善,界面形态得以优化。



期刊采编平台



中国知网下载

参考文献

- [1] 廖虹云. 加强城市废弃物循环和资源化利用的思路建议[J]. 环境保护, 2021, 49(7): 57-61.
- [2] 李萍, 左迎峰, 吴义强, 等. 秸秆人造板制造及应用研究进展[J]. 材料导报, 2019, 33(15): 2624-2630.
- [3] 刁晓倩, 翁云宣, 黄志刚, 等. 国内生物基材料产业发展现状[J]. 生物工程学报, 2016, 32(6): 715-725.
- [4] 缪星宇, 石振, 许迪, 等. 废旧涤纶纺织品制备纤维增强复合材料的研究现状[J]. 毛纺科技, 2023, 51(2): 129-134.
- [5] 王春红, 任子龙, 胜凯. 汉麻纤维表面改性对其增强聚丙烯复合材料性能及挥发性有机化合物释放影响[J]. 复合材料学报, 2018, 35(4): 804-814.
- [6] WANG F, LU M, ZHOU S J, et al. Effect of fiber surface modification on the interfacial adhesion and thermo-mechanical performance of unidirectional epoxy-based composites reinforced with bamboo fibers [J]. Molecules, 2019, 24(15): 2682.
- [7] 杨兰杰, 王宏光, 吴浩, 等. 纤维改性方法对植物纤维复合材料的高性能化研究进展[J]. 化工新型材料, 2021, 49(12): 67-72.
- [8] 廖丽萍, 段盛文, 刘亮亮, 等. 麻纤维表面改性及其增强复合材料研究进展[J]. 化工新型材料, 2022, 50(增刊 1): 60-65.
- [9] 马红亮, 陈健, 孔振武. 复合材料用天然植物纤维改性研究进展[J]. 生物质化学工程, 2019, 53(4): 50-58.
- [10] 焦学健, 李丽君, 董抒华, 等. 聚丙烯/麦秸秆木塑复合材料的力学性能[J]. 工程塑料应用, 2017, 45(12): 25-28.
- [11] 韩宁宁, 王训遒, 陈琦, 等. 植物纤维改性方法及其增强复合材料研究进展[J]. 化工新型材料, 2020, 48(3): 9-13.
- [12] CAI M, TAKAGI H, NAKAGAITO A N, et al. Effect of alkali treatment on interfacial bonding in abaca fiber-reinforced composites[J]. Composites Part A: Applied Science & Manufacturing, 2016, 90(4): 589-597.
- [13] 刘朝艳, 宁军, 朱永茂, 等. 2012—2013 年世界塑料工业进展[J]. 塑料工业, 2014, 42(3): 1-41.

(下转第 43 页)