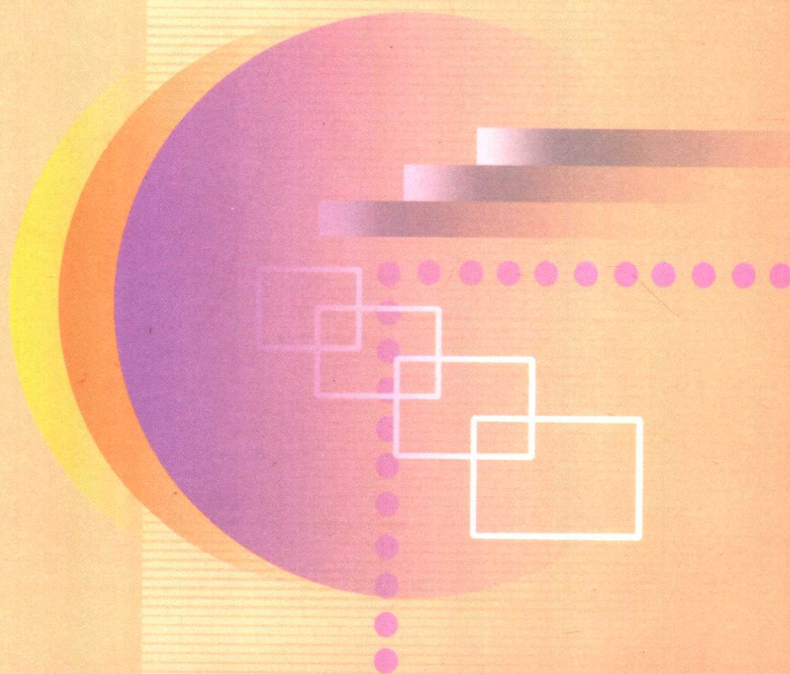


复合材料探索与求实

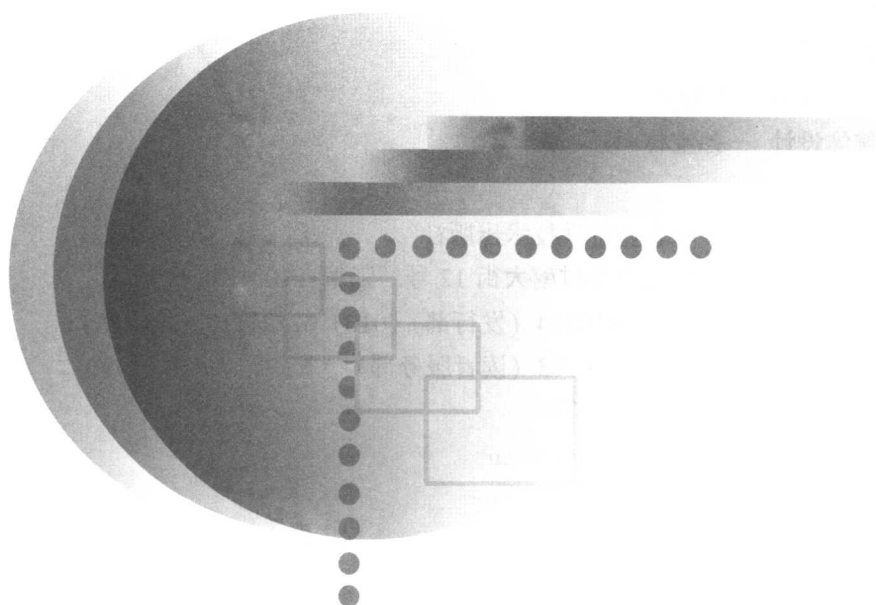
燕 瑛 主编



中国农业科学技术出版社

复合材料探索与求实

燕 瑛 主编



中国农业科学技术出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

复合材料探索与求实/ 燕瑛主编. —北京: 中国农业科学技术出版社, 2007.1

ISBN 978-7-80233-134-1

I. 复… II. 燕… III. 复合材料—文集 IV. TB33-53

中国版本图书馆 CIP数据核字 (2007) 第 006642 号

责任编辑 刘 建
责任校对 贾晓红
整体设计 孙宝林 马 钢

出 版 者 中国农业科学技术出版社
北京市中关村南大街 12 号 邮编: 100081
电 话 (010) 68919704 (发行部) (010) 62121118 (编辑室)
(010) 68919703 (读者服务部)
传 真 (010) 68919709
网 址 <http://www.castp.cn>
经 销 者 新华书店北京发行所
印 刷 者 北京科信印刷厂
开 本 787 mm × 1 092 mm 1/16
印 张 15.75
字 数 400 千字
版 次 2007 年 1 月第 1 版 2007 年 1 月第 1 次印刷
印 数 1~900 册
定 价 80.00 元

编 委 会

主 编：燕 瑛

副主编：郇正能 杨乃宾 卢子兴

程小全 李玉彬

全国首届青年复合材料学术交流会

北京 2007.1

主办单位：中国复合材料学会

支持单位：中国科学技术协会

北京航空航天大学

前 言

中国复合材料学会为促进复合材料领域青年科技工作者的学术交流，于 2007 年元月在北京航空航天大学召开了“全国首届青年复合材料学术交流会”。会议得到了中国科学技术协会和北京航空航天大学的大力支持，得到了广大青年复合材料科技工作者的积极回应。

本次会议共收到论文 53 篇，经专家评审委员会评审，论文集收录论文 37 篇。本届会议论文反映了我国青年复合材料科技工作者在复合材料领域孜孜不倦探索研究所取得的科研成果。

我们期望通过论文集的出版，为我国复合材料的研究提供参考，并能促进我国复合材料发展。

在这里请允许我代表中国复合材料学会向论文作者、论文评阅与编辑的全体同志表示崇高的敬意和衷心的感谢！向中国农业科学技术出版社表示感谢！

由于编辑时间较紧，文稿中难免有疏漏、错误之处，敬请谅解！

中国复合材料学会秘书长
北京航空航天大学 教授 燕瑛
2006 年 12 月

目 录

高性能超薄预浸料的制备与性能研究	张宝艳, 许健翔, 陈祥宝等 (1)
木材液化物纳米纤维的制备初探	马晓军, 赵广杰 (6)
丁腈橡胶/受阻酚复合材料的制备与表征	赵秀英, 向平, 张立群 (12)
聚乳酸/丝素复合材料的制备和肝细胞的生长性能	吕强, 胡琨, 冯庆玲等 (20)
超顺磁性聚酰亚胺/铁氧化物纳米复合薄膜: 制备与表征	战佳宇, 姜立忠, 武德珍, 吴战鹏, 罗宁 (26)
我国竹材复合人造板研究现状	徐明, 任海青 (30)
纳米 SiO_2 有机胡须化对其络合稀土荧光性能的影响	孔令波, 王瑶等 (38)
高分子纳米胶体制备与铜梯度复合膜结构研究	杨培花, 唐建国, 刘继宪等 (45)
碳纤维表面化学镀镍研究	严艳, 李鹏, 杨小平等 (51)
反应火焰喷涂 $\text{TiC}_x\text{N}_y - \text{TiB}_2 - \text{Ni}_m\text{Al}_n$ 梯度过渡涂层的组织与性能	王建江, 付永信, 刘宏伟等 (57)
纳米改性飞机雷达罩氟碳涂料的研究	卢翔, 冯振宇, 徐建新 (65)
分子量对 RTM 聚酰亚胺树脂流变学特性的影响	刘志真, 杨慧丽, 王震等 (72)
高性能 RTM 双马树脂体系的研究	许亚洪, 程群峰, 益小苏 (78)
碳/环氧复合材料航天光学遥感相机镜筒研制技术	殷永霞, 王建明, 谭放 (86)
环氧复合泡沫材料压缩力学行为的实验研究	卢子兴, 刘崇, 邹波等 (93)
热固性复合材料层合板固化过程有限元数值模拟	张纪奎, 程小全, 邴正能等 (99)
水浸法对 $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 基复合材料性能的影响	赖金权, 王蕾, 许伯藩 (106)
石英纤维增强的异构聚酰亚胺复合材料	杨慧丽, 孟祥胜, 范卫峰等 (114)
三维五向编织复合材料细观结构分析	吴立巍, 郑锡涛, 杨帆 (117)
玻璃纤维和石英纤维拉挤复合材料牙桩的弯曲性能研究	林松, 李鹏, 于运花等 (126)
缝合复合材料接头的二维有限元模拟	杨宇, 沈真 (133)
复合材料层合曲梁非对称分层问题的解析解法	王薇, 孟庆春, 张行 (140)
聚醚砜改性双马来酰亚胺树脂体系的相分离机理、力学性能及其相形貌研究	程群峰, 唐邦铭, 许亚洪等 (148)
基于三种单胞模型的复合泡沫材料弹性性能的有限元分析	卢子兴, 袁本立, 胡守华 (156)
CFRP 层合板疲劳性能试验分析	冯振宇, 柳永波 (162)
拉挤互锁复合材料格栅结构的两个力学问题分析	沙璘, 梁伟 (166)
SiCp/Al 复合材料的应力松弛行为	张琪, 樊建中, 肖伯律等 (173)
平面编织复合材料层合板冲击后性能试验研究	俞彬彬, 程小全, 邹健等 (178)

聚丙烯腈/碳纳米管杂化纳米纤维的结构与性能研究	吉建英, 刘演新, 李鹏等 (185)
含裂纹正交叠层板的弯曲应力分析	欧阳茂华, 曾庆敦 (191)
聚晶金刚石复合片显微结构的 SEM 研究	李端心, 黎明发, 张力 (198)
基于网格理论的纤维缠绕环形容器设计分析	祖磊, 何钦象, 李辅安等 (201)
碱处理对苧麻/聚碳酸亚丙酯复合材料的影响	万春杰, 余剑英, 刘思苒等 (208)
Cr - Ni/SiO ₂ 复合薄膜式光衰减片的制备与显微特征	汤卉, 王凤春, 张磊 (213)
MoS ₂ 基复合润滑薄膜制备研究	张晔, 李长生, 姚固文等 (224)
氧传感器的电极材料进展	周君, 张跃 (230)
热熔法制备 NY9200G 树脂基复合材料性能研究	张旭坡, 李勇, 肖军等 (236)

高性能超薄预浸料的制备与性能研究

张宝艳, 许健翔, 陈祥宝, 周正刚

(北京航空材料研究院, 北京 100095)

摘要: 本文采用热熔预浸机成功制备了高性能环氧 5228/T700 和高性能双马 5428B/T700 超薄预浸料, 预浸料单位面积纤维重量为 $(85 \pm 5) \text{g/m}^2$ 、单层压厚为 $(0.085 \pm 0.01) \text{mm}$ 。复合材料力学性能测试结果表明, 和常规预浸料制备的复合材料相比, 由超薄预浸料制备的复合材料的基本力学性能没有明显变化。

关键词: 复合材料; 超薄预浸料; 环氧; 双马

高性能碳纤维增强树脂基复合材料以其高比强、高比模、性能可设计性及综合性能优异等特点而在航空、航天、兵器和舰船等领域得到普遍重视, 并已在航空航天领域得到了较广泛的应用。先进军用飞机为提高战技性能, 降低结构重量, 需大量采用高性能碳纤维增强树脂基复合材料^[1,2]。

单向预浸料是复合材料层合结构应用的基本中间材料形式, 是复合材料结构制造和应用的基础与关键。当前常规单向预浸料的单层厚度一般在 0.125mm 左右, 单位面积纤维重量为 130g/m^2 左右。所谓超薄预浸料是指单层厚度可达 0.08mm 左右的预浸料。超薄预浸料对于复合材料结构优化设计、提高复合材料的使用效能具有非常重要的意义。但由于纤维本身以束状形式供应, 制备超薄预浸料的技术和关键在国内没有得到彻底解决, 国内目前也没有超薄预浸料批量供应。

本文主要采用高性能双马和环氧树脂体系与 T700SC-12000-50C (简称 T700) 纤维复合制备超薄预浸料, 研究超薄预浸料及其复合材料的基本性能并与相应的常规厚度预浸料和复合材料的性能进行比较分析。

1 实验部分

1.1 原材料

5228 高性能环氧和 5428B 高性能双马树脂皆由中国一航北京航空材料研究院研制, T700SC-12000-50C (T700) 由日本东丽公司生产。

1.2 预浸料制备

采用美国生产的 12 英寸热熔预浸机制备常规和超薄预浸料。首先将纱筒固定在纱架上, 引出纱束, 经过篦子、展平辊、预热平台、冷却板到牵引装置。并根据纤维类型、欲制预浸料单位面积纤维质量和宽度, 按公式(1)计算所需纱筒数。

$$N = \frac{G_f}{\rho_f} \cdot L \quad (1)$$

式中, N 为纱筒数, 筒; G_f 为单位面积纤维质量, g/m^2 ; ρ_f 为单位长度纤维质量, g/m ;

L 为宽度, m。

将所选用的脱模纸装于开卷机架上, 将纸依次穿过各导向辊、加热平台、刮刀板、涂布头、牵引装置, 参照表 1 设定工艺参数, 制造预浸料。

表 1 预浸料制备工艺参数

体系	预浸料类型	纤维根数	涂布头温度/℃		刀板间隙/mm	压辊压力/MPa			速率 m/min
			刀板	热板		1#辊	2#辊	3#辊	
5228/	常规预浸料	50	60 ~ 80	80 ~ 120	0.03 ~ 0.08	0.05 ~ 0.25	0.20 ~ 0.45	0.20 ~ 0.45	1 ~ 2
T700	超薄预浸料	30	80 ~ 100	100 ~ 120	0.02 ~ 0.04	0.05 ~ 0.25	0.20 ~ 0.45	0.40 ~ 0.60	1 ~ 2
5428B/	常规预浸料	50	80 ~ 90	100 ~ 150	0.03 ~ 0.08	0.05 ~ 0.25	0.20 ~ 0.45	0.20 ~ 0.45	1 ~ 2
T700	超薄预浸料	30	90 ~ 100	120 ~ 150	0.02 ~ 0.04	0.05 ~ 0.25	0.20 ~ 0.45	0.40 ~ 0.60	1 ~ 2

1.3 复合材料成型工艺

5228/T700 复合材料成型工艺: 130℃/1h + 180℃/2h + 190℃/3h, 130℃开始加压 0.5MPa。

5428B/T700 复合材料成型工艺: 160℃/0.5h + 180℃/2h + 210℃/4h, 160℃保温 20min 后加压 0.4MPa。

1.4 性能测试与表征

预浸料的外观主要采用目视法, 预浸料单位面积纤维重量的测定依据是 HB 7736.3 - 2004; 单层压厚主要采用游标卡尺法进行测量。复合材料基本力学性能的测试标准和依据见表 2。

表 2 主要测试标准

测试内容	标准	测试内容	标准
拉伸性能	GB/T 3354 - 199	压缩性能	GB/T 3856 - 1983
弯曲性能	GB/T 3356 - 1999	短梁剪切性能	JCT 773 - 1982

2 结果与讨论

2.1 树脂工艺特性对超薄预浸料制备的影响

在热压工作段, 树脂必须保持一定的黏度, 一方面易于浸润纤维, 另一方面在压力作用下, 能够向两侧流动的同时带动纤维展开, 从而使制备的预浸料中的纤维均匀分布。研究表明, 对于 T700 纤维体系, 5228 和 5428B 树脂体系的热压预浸黏度控制在 50 ~ 200Pa · S 之间效果较好。5428B 树脂在 120 ~ 150℃ 和 5228 树脂在 100 ~ 120℃ 时的黏度基本上在上述范围内。这是制备超薄预浸料时 5428B 和 5228 体系的热板温度分别选择在 120 ~ 150℃ 和 100 ~ 120℃ 的主要原因之一。另外, 预浸效果的好坏与树脂本身对纤维的浸润能力有关, 树脂浸润纤维的能力越高越好, 越有利于纤维展开, 此方面的研究需进一步细化深入。

2.2 工艺参数对超薄预浸料的影响

常规预浸料的制备可以依据现成的工艺规范, 这里不再赘述。在此主要讨论超薄预浸料的制备影响因素。

(1) 涂布头温度和辊压的影响。涂布头温度（包括刀板和热板温度）对预浸料制备有重要影响。刀板温度对预浸料制备过程的影响主要体现在影响树脂成膜性方面，温度太低，树脂成膜性差，无法连续制备预浸料，刀板温度太高，树脂黏度太低，树脂在离型纸上形成许多分离的树脂滴，也无法形成均匀树脂膜，影响预浸料的连续制备。另外，刀板温度的高低也会影响到树脂膜的厚度，从而影响树脂含量。热板温度主要对树脂浸润纤维的效果和预浸料中的树脂含量有重要影响，其与压辊同时影响上述两个主要方面。

压辊的压力和热板温度是控制预浸料制备的重要参数，压辊的压力和热板温度必须在一定范围内匹配才能制备出树脂含量和外观等满足要求的超薄预浸料。如果热板温度偏高压辊压力太大时，树脂流动性好易引起树脂向两侧的流出量显著增加，纤维也随之移动，并造成树脂含量明显降低；如果热板温度太低而同时压辊压力太低，树脂不易浸渍纤维，造成预浸料纤维束内存在大量干纱；热板温度太低而压辊压力太高时，易造成纤维损伤，并且树脂浸润纤维的效果也不好。总之，为了制备超薄预浸料，必须严格控制压辊的压力和热板温度，即控制树脂体系的流变特性，使树脂在浸润纤维的同时能使纤维束有效展开，从而连续制备超薄预浸料。通过实验优化后制备连续单向超薄预浸料的工艺参数见表1。

(2) 刀板间隙的影响。刀板间隙主要用来控制树脂膜的厚度，从而影响预浸料中的树脂含量。但由于刀板温度变化时，引起树脂密度等产生变化，因而对预浸料中的树脂含量也产生一定影响。因而在控制刀板间隙的时候需考虑刀板温度，也就是说需要根据具体树脂体系来调整刀板间隙。

2.3 超薄预浸料的基本性能

通过控制刮胶温度、热压温度和压力以及胶膜厚度等成功制备出新型双马和环氧与T700连续纤维复合的常规预浸料和超薄预浸料。预浸料中碳纤维平整连续，没有明显交叉、起皱或松散等缺陷；预浸料中的树脂分布均匀，没有明显的富树脂区。常规预浸料的单位面积纤维重量为 $(130 \pm 5) \text{g/m}^2$ ，树脂含量在30%以上可控；超薄预浸料的单位面积纤维重量为 $(85 \pm 5) \text{g/m}^2$ ，树脂含量在45%以上可控，预浸料的基本性能见表3。

表3 预浸料的基本性能

项 目	5228/T700 常规预浸料	5228/T700 超薄预浸料	5428B/T700 常规预浸料	5428B/T700 超薄预浸料
挥发分/%	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0
树脂含量/%	35 ± 3	50 ± 5	35 ± 3	50 ± 5
单位面积纤维重量/ $\text{g} \cdot \text{m}^{-2}$	130 ± 5	85 ± 5	130 ± 5	85 ± 5
单层压厚/mm	0.125 ± 0.01	0.085 ± 0.01	0.125 ± 0.01	0.085 ± 0.01

2.4 复合材料的力学性能

研究了由环氧5228/T700超薄预浸料和常规预浸料制备的复合材料的基本性能，主要结果见表4。结果表明，相对于常规5228/T700预浸料复合材料，由5228/T700超薄预浸料制备的复合材料的拉伸强度和弯曲强度稍有提高，这主要是由于在超薄预浸料的制备过程中，纤维束被完全展开和拉直，从而使拉伸强度和弯曲强度有所提高，但从总体上讲，二者性能差别不明显。由双马5428B/T700超薄预浸料制备的复合材料也体现了同样的变化规律，具体见表5。

表 4 环氧 5228/T700 复合材料基本力学性能

项 目	测试条件	5228/T700 常规预浸料	5228/T700 超薄预浸料
纵向拉伸强度/MPa	RT	2 467	2 554
纵向拉伸模量/GPa	RT	130	138
泊松比	RT	0. 318	0. 302
纵向压缩强度/MPa	RT	1 296	1 061
弯曲强度/MPa	RT	1 679	1 896
弯曲模量/GPa	RT	127	131
层间剪切强度/MPa	RT	103	97. 6

注：5228/T700 复合材料的纤维体积含量为 63% ±2%。

表 5 双马 5428B/T700 复合材料基本力学性能

项 目	测试条件	5428B/T700 常规预浸料	5428B/T700 超薄预浸料
纵向拉伸强度/MPa	RT	2 853	3 133
纵向拉伸模量/GPa	RT	158	154
泊松比	RT	0. 316	0. 287
纵向压缩强度/MPa	RT	1 272	1 227
纵向压缩模量 GPa	RT	155	154
弯曲强度/MPa	RT	1 930	1 998
弯曲模量/GPa	RT	146	137
层间剪切强度/MPa	RT	98. 6	94. 2

注：5428B/T700 复合材料的纤维体积含量为 64% ±2%。

3 结 论

通过控制涂布头温度、刮刀间隙和压辊压力等，采用 12 英寸热熔预浸机成功连续制备出外观和物理性能合乎要求的超薄预浸料，超薄预浸料单位面积纤维重量为 $(85 \pm 5) \text{g/m}^2$ ，单层压厚可以达到 $(0.085 \pm 0.01) \text{mm}$ 。

由环氧 5228/T700SC 和双马 5428B/T700 超薄预浸料制备的复合材料与相应的由常规预浸料制备的复合材料的基本性能比较分析表明，由超薄预浸料和常规预浸料制备的复合材料基本力学性能相当。

参考文献

- [1] 陈祥宝等. 高性能树脂基体. 北京: 化学工业出版社, 1999
- [2] 梁国正, 顾媛娟. 双马来酰亚胺树脂. 北京: 化学工业出版社, 1997

PREPARATION AND PROPERTIES OF HIGH PERFORMANCE SUPER-THIN PREPREGS

Zhang Baoyan, Xu Jianxiang, Chen Xiangbao, Zhou Zhenggang
(Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China)

Abstract: Epoxy 5228/T700 and bismaleimide 5428B/T700 super-thin prepregs have been prepared successfully by using a hot-melt prepregger. The areal fiber weight of prepared super-thin prepregs is $(85 \pm 5) \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$, and thickness of single prepreg ply is $(0.085 \pm 0.01) \text{ mm}$. Results of mechanical test indicate that there are no significant difference between the main mechanical properties of composite from super-thin prepreg and those from regular prepregs.

Key words: Composite; Super-thin prepreg; Epoxy; Bismaleimide

木材液化物纳米纤维的制备初探*

马晓军^{1,2}, 赵广杰¹

(1. 北京林业大学, 北京 100083; 2. 天津科技大学, 天津 300222)

摘 要: 为拓宽木材液化产物的应用领域, 提高木材产品的附加值, 解决木材微米、纳米级纤维材料的加工难题, 在对木材苯酚液化产物特性研究的基础上, 提出了静电纺制具有纳米级尺度的木材纤维材料的工艺路线。利用木材苯酚液化产物为前驱体, 通过加入反应剂如六次甲基四胺等调制纺丝液, 在合适的温度下高压静电纺制成纳米级纤维, 然后将纤维在 HCl 和 HCHO 混合溶液中加热固化, 最终获得强度较高的木材纤维。同时分析了在制备过程中可能影响纤维形成的纺丝液因素和纺丝工艺因素, 认为纺丝液的温度和施加的电压是影响纳米纤维形成的主要因素。该纤维可进一步加工成用途广泛、性能优良的碳纤维和活性碳纤维材料。

关键词: 木材液化; 苯酚; 静电纺丝; 纳米纤维

木材资源丰富且可再生, 具有良好的环境协调性, 但是木材难溶性, 限制了其更广泛的利用, 尤其在利用木材加工具有微米、纳米级尺度的纤维状材料方面^[1]。传统的将木材加工成纤维的方法主要有两种形式: 一是机械热磨; 二是化学分离出纤维素, 再加工成黏胶纤维^[2,3]。虽然这两种方法都可以将木材加工成纤维状材料, 但都有不足之处。第一种方法加工的纤维非常短, 直径较大, 且难以实现长丝; 第二种方法虽然可以形成长丝, 但需要化学分离纤维素, 加工过程复杂, 操作难度大。而且两种方法都会产生大量的污染物, 不利于环保, 同时由于只能利用木材的部分主要成分, 而其他的主要成分都被丢弃, 木材资源浪费严重, 形成的纤维直径难以达到纳米级尺度。

要使木材形成纤维状微米、纳米尺度材料, 拓宽其应用领域和提高其产品的附加值, 必须解决两个问题: 一是使木材变得具有可纺性, 二是合适的纳米纺丝工艺。只有把木材变成液体才具有可纺性, 而木材液化技术正好解决了木材这个难题。通过液化, 固态木材被分离成具有活性的液态小分子, 并且具有一定的流动性, 这就使可纺性得以实现^[4]。高压静电纺丝技术的发展使其成为纺制纳米纤维的主要手段。这两个条件的成熟使得制备纳米级木材纤维材料成为现实, 而关于木材纳米纤维的研究国内外未曾有过报道, 因此本文在对木材苯酚液化及其产物特性研究的基础上, 提出了木材苯酚液化物静电纺制具有微米、纳米级尺度纤维的工艺路线以及探讨了影响纤维形成的主要因素。

1 木材苯酚液化及其产物特性

木材苯酚液化分为有催化剂和无催化剂两种。无催化剂下的木材苯酚液化要求的温度较

* 基金项目: 国家自然科学基金项目 (30471351)

作者简介: 马晓军, 博士生。主要研究方向: 木材液化产物的利用。E-mail: mxj75@tust.edu.cn

高, 能源消耗大, 因此当前较为常用的方法是以在酸性催化剂条件下的木材苯酚液化。在苯酚液化木材体系中, 以木素最容易液化, 其次是半纤维素, 而纤维素是最难液化的。由于酚化木材的结合酚量越大, 则反应生成物的物理力学性能越好, 因此液化产物中结合酚和残渣率被作为液化程度和效果好坏的重要指标^[5]。

研究发现, 纤维素的苯酚液化物产物为 5-羟甲基糠醛 (HMF)、低聚糖和葡萄糖等; 木质素的苯酚液化产物主要是松柏醇和愈创木酚以及酚化物。这样苯酚液化木材中含有大量的酚化物和未反应的少量苯酚, 只要加入甲醛或六次甲基四胺等就可以生成线型酚醛树脂 (Novolak)。在酸性催化剂下苯酚中液化木材制取的 Novolak 树脂, 黏度比常规合成的 Novolak 树脂高一个数量级, 其表观热流动温度也高于 Novolak 的热流动温度。对生成的木材基线型酚醛树脂的剪切应力 (τ) 与剪切速率 (v) 的关系研究表明, 苯酚化木材树脂熔体是剪切稀化流体。酚化木材的固化行为依赖于结合苯酚的数量, 结合苯酚在 80% 以上时与常规树脂相似, 其机械性能也随着结合苯酚的数量增加而提高; 结合苯酚高于 100% 时, 其弹性模量 (MOE) 与常规树脂相当。同时, 由于 Novolak 树脂在熔融状态具有一定的拉丝性, 可用于纺制酚醛纤维, 因此木材苯酚液化产物生成的线型酚醛树脂完全可以用于制备纺丝液^[6-9]。

2 木材苯酚液化物电纺纤维的工艺路线

一般来讲, 纤维材料的制备主要由调制纺丝液、纺丝、纤维稳定化 (纤维固化) 构成, 因此木材液化物通过高压静电纺丝制备具有微米、纳米尺度纤维材料的工艺也主要由这三部分组成。

2.1 纺丝液的制备

在酸性催化剂条件下, 将木材与苯酚混合加热进行液化, 液化产物由木材主成分小分子和少量未反应的苯酚构成, 具有一定的反应活性和流动性。但这种液化产物不能直接用于纺丝, 主要由于木材液化后其主要成分已被分解成小分子, 分子链已被打断, 分子间的线性长链结构难以形成。如果用该溶液进行静电纺丝, 难以形成射流, 最终在接受装置上得不到纤维。需在液化物中加入少量反应剂如六次甲基四胺、甲醛等通过加热使液化产物调制成能够用于纺丝的纺丝液, 该纺丝液具有一定的黏度和拉丝性, 溶液中分子初步形成线性结构, 可进行纺丝^[10,11]。但注意在调制纺丝液时一定要控制好反应剂的量和加热温度, 反应剂投入过多或加热温度过大都会使纺丝液中的分子结构由线性向体型转变, 造成溶液玻璃化转变温度升高, 纤维固化加快, 脆性较大不易缠绕; 同时溶液黏度增加, 纺丝液的流动性变差, 增加了纺丝难度。理想的纺丝原液应该为具有一定相对分子量, 但黏度不能太高, 即相对分子量增加阶段的产物, 这样, 不仅可以保证纺丝的顺利进行, 而且可以使生成的纤维在后处理过程中交联, 保证了强度的需要。

2.2 静电纺丝

在适当的温度下, 使木材苯酚液化产物制备的纺丝液通过 N_2 压供给静电纺丝设备 (如图 1 所示为静电纺丝示意图), 可控制 N_2 压的大小调节液体的流量, 纺丝液在高的强电压下从静电纺丝装置的锥口处喷出形成射流, 带电的木材苯酚液化物纺丝液液滴在电场力的作

用下在毛细管的 Taylor 锥顶点被加速。当电场力足够大时,液滴可克服表面张力形成喷射细流,这一喷射的临界电压可由 Taylor 方程计算而得^[12~14]:

$$V_c^2 = \frac{4H^2}{L^2} \left(\ln \frac{2L}{R} - \frac{3}{2} \right) 0.117\pi\gamma R$$

其中, H 为收集距离, L 为溶液触电点至喷射点之间毛细管的长度, R 为毛细管半径, γ 表示溶液的表面张力。

木材苯酚液化产物调制的纺丝液细流在喷射过程中固化,最终落在接收装置上,形成尺度在微米与纳米之间的超细旦纤维。随着电压和射流距离的增大,形成的纤丝直径变细,接近纳米尺度。利用静电纺丝制备的纤维直径一般在几微米到几十纳米之间^[15~17]。由于木材苯酚液化产物制备的纺丝液随着射流温度的提高其液体黏度减小,这样流体较容易的克服表面张力而形成射流,因此,射流温度的高低直接影响射流的形成,同时也影响形成的纤丝直径。

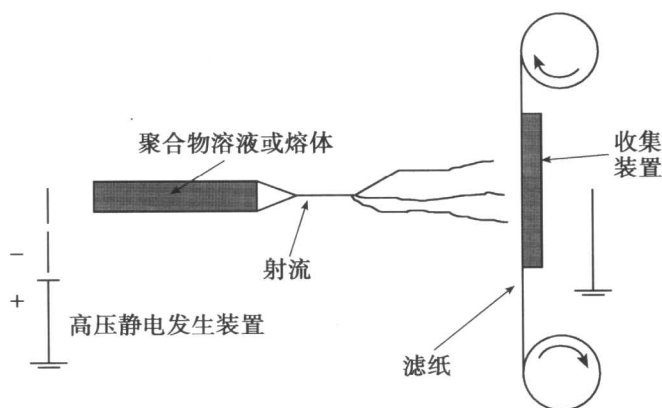


图1 静电纺丝示意图

2.3 纤丝固化

由于初始纤维内部没有完全形成体型网状结构,纤维抗拉强度较低,因此需要对初始纤维进行固化交联,增加其强度。将初始纤维浸入主成分为 HCl 和 HCHO 的溶液中进行固化,使得纤维原丝在酸催化作用下进一步同甲醛发生加成缩合反应,生成亚甲基桥键 $-\text{CH}_2-$ 和亚甲基醚 $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$ 键化合物。由于纺出的纤维和甲醛的反应为固液反应, $^+\text{CH}_2\text{OH}$ 碳正离子需扩散到纤维内部才能与芳环反应。因此,调变固化反应过程中的酸浓度、交联剂浓度、反应温度和时间等参数,有效控制 $^+\text{CH}_2\text{OH}$ 碳正离子的扩散和与芳环的反应,是最终形成外表及内部高度均匀交联的不熔纤维的关键。溶液升温速度不超过 $5^\circ\text{C}/\text{min}$,否则初始纤维由于来不及固化而被熔融。加热到 95°C 保持数小时,使纤维充分固化,然后将纤维水洗烘干,最终得到由木材苯酚液化物制备的高强度、高模量的微米、纳米级纤维^[18~20]。

3 影响木材液化物纺制纳米纤维的因素

影响木材液化物电纺纳米纤维形成的因素主要有两个方面,一为纺丝液性质,包括浓度、黏度、表面张力等;二为纺丝设备参数,包括电场强度(电压)、流体速度以及锥口与

收集装置之间的距离等。除此之外还包括温度、湿度、纺丝室的气流速度等一些环境参数的影响。

3.1 木材苯酚液化物纺丝液因素

纺丝液黏度决定着静电纺丝的稳定性的,同时纺丝液在高压静电作用下从锥口形成射流时主要靠表面张力来保持细流的形态,因此,木材液化产物静电纺丝液的黏度是对于能否实现稳定的纺丝非常重要^[21,22]。纺丝液黏度太大,纺丝阻力增大,难以形成射流;黏度过小,液体表面张力降低,只能产生液滴而无法形成射流^[23]。由于木材苯酚液化产物制备的纺丝液黏度、表面张力与温度关系密切,温度增加,纺丝液黏度下降,有利于形成直径较小的纤维,但是温度增加时,木材苯酚液化产物纺丝液会进一步发生反应,液体的分子质量逐渐增大,玻璃化转变温度上升,使得射流与收集装置的距离减小,否则射流未到达收集装置就已凝固,这样由于锥口离收集板太近,射流还未细化就已被收集,从而使收集的纤维直径又会变大,且丝条容易黏结,因此控制纺丝液的射流温度是木材苯酚液化产物的静电纺丝主要内在因素。

3.2 静电纺丝设备因素

在木材苯酚液化产物纺丝液体系确定的情况下,静电纺丝还受纺丝工艺参数的影响,即纺丝设备因素。静电纺丝施加的电压对形成的纤维直径影响较大,在其他工艺参数确定后,高的电场强度使射流获得更大的加速度,从而使射流及纤维具有更大的拉伸应力,纤维的直径变小^[24,25]。而在喷孔直径和电压一定下,如果使流体速度增加,即纺丝液的供给量增大,会造成射流来不及细化,形成的纤维直径增大。增加锥口与收集装置的距离,射流的行程加长,纤维直径也会变小^[26~28]。一般来讲,在静电纺丝装置中电压对所形成的纤维直径影响最大,因此,合理的设定纺丝电压以及其他工艺参数才能保证实现木材液化产物纺制纳米纤维。

4 结 论

利用木材液化产物通过静电纺丝制备出具有纳米尺度的纤维,通过进一步加工可以变成使用价值更高的纳米级碳纤维及活性纤维,其可以作为纤维增强材料和复合材料使用^[29~31],这样不仅开拓了木材液化产物的应用领域,提高了木材产品的附加值,同时由于在加工过程中可以使木材全部转化成纤维材料,真正实现了木材全面、高效、高产值的利用理念。

参考文献

- [1] 木质新素材ハンドブック編集委員会. 木质新素材ハンドブック. 日本: 技报堂出版, 1996
- [2] 尹思慈. 《木材学》[M]. 北京: 中国林业出版社, 1996
- [3] 杨之礼, 蒋听培. 《纤维素与黏胶纤维》(中)[M]. 北京: 纺织工业出版社, 1981
- [4] Fierz H E. Chemistry of wood utilization [J]. Chemistry and Industry Review, 1925, 44: 942
- [5] 张求慧, 赵广杰. 木材的苯酚及多羟基醇液化 [J]. 北京林业大学学报, 2003, 25