

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 99116291.9

[45] 授权公告日 2002 年 8 月 28 日

[11] 授权公告号 CN 1089783C

[22] 申请日 1999. 7. 16

[21] 申请号 99116291.9

[73] 专利权人 中山大学

地址 510275 广东省广州市新港西路

[72] 发明人 章明秋 容敏智 卢珣

石光 曾汉民 杨桂成

[56] 参考文献

CN1128038A	1996. 7. 31	C08L3/02
CN1168316A	1997. 12. 24	B29C70/12
US5709925A	1998. 1. 20	B32B27/14
WO9804102A1	1995. 2. 9	C08L3/02

审查员 王珍仙

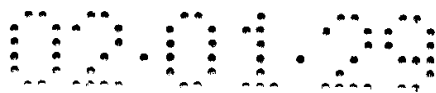
权利要求书 2 页 说明书 4 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 天然复合材料的制备方法

[57] 摘要

本发明属于植物纤维增强塑化植物纤维基天然复合材料的制备方法。采用剑麻纤维或苧麻纤维作为纤维原料,塑化植物纤维-氯代氰乙基化木粉或氯代氰乙基化剑麻纤维作为基体,纤维原料与基体原料定量混合均匀后热压成型,得到植物纤维增强塑化植物纤维基天然复合材料。本发明方法工艺简单,适用范围广,产品中纤维所占的重量百分含量可控制在 10~45%,材料具有较高的强度和模量,且由于纤维和基体原料都取自于天然可再生的植物纤维,材料可以完全自然降解。

ISSN 1008-4274



权 利 要 求 书

1. 一种天然复合材料的制备方法,其特征是以塑化植物纤维作为复合材料的基体,以植物纤维作为复合材料中的增强材料,经热压成型,具体工艺过程如下:

①纤维原料的处理:将植物纤维丝束切短成为纤维长度为 5~12 mm 的短纤维原料,80℃以下烘干备用;

②塑化植物纤维基体原料的制备:将过 40 目筛后的木粉或剑麻屑用热水抽提 10~12 小时,于 80℃以下空气干燥;干燥后的木粉或剑麻屑用硫氰酸钠饱和的 4%氢氧化钠水溶液浸泡 1 小时,然后抽滤至增重 100~150%,再将湿木粉或湿剑麻屑与丙烯腈在 39~41℃水浴中反应 4 小时,反应结束后,加入适量无水乙醇稀释,然后用乙酸中和至 pH 6.5~7.0,过滤并用水充分洗涤,干燥至恒重;恒重的氰乙基化木粉或氰乙基化剑麻纤维用浓度为 0.05~0.2% 的稀氯水处理 40~60 分钟,反应完毕后抽滤,用水充分洗涤至中性,压干后于 80℃以下空气干燥至恒重,得到塑化植物纤维基体原料—氯代氰乙基化木粉或氯代氰乙基化剑麻纤维;

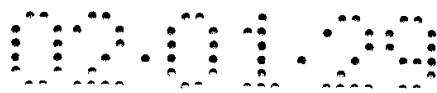
③混料:将短纤维原料与基体原料定量混合均匀,混合物中短纤维的重量百分含量为 10~30%;

④热压成型:将纤维原料与基体原料的混合物放入已加热至 70~80℃的模具内,在油压机中预压实,然后将模具继续加热至 160~170℃,置于油压机中热压成型,压力 8~10 MPa,时间 10~20 分钟,模具降温至 60℃以下退模,得到短植物纤维增强塑化植物纤维基复合材料。

2. 按照权利要求 1 所述的天然复合材料的制备方法,其特征是作为增强材料的植物纤维是剑麻纤维或苕麻纤维。

3. 按照权利要求 2 所述的天然复合材料的制备方法,其特征是将预处理后的短剑麻纤维或短苕麻纤维与基体原料定量混合均匀,放入已加热至 80℃的模具内,在油压机中预压实,然后将模具继续加热至 165℃,置于油压机中热压成型,压力为 10 MPa,时间 15 分钟,模具降温至 60℃以下退模,得到短剑麻纤维增强塑化植物纤维基天然复合材料或短苕麻纤维增强塑化植物纤维基天然复合材料。

4. 一种天然复合材料的制备方法,其特征是以塑化植物纤维作为复合材料的基体,以植物纤维作为复合材料中的增强材料,经热压成型,具体工艺过程如下:



①纤维原料的处理：将植物纤维丝束制成层状单向连续纤维，80℃以下烘干备用；

②塑化植物纤维基体原料的制备：将过40目筛后的木粉或剑麻屑用热水抽提10~12小时，于80℃以下空气干燥；干燥后的木粉或剑麻屑用硫氰酸钠饱和的4%氢氧化钠水溶液浸泡1小时，然后抽滤至增重100~150%；再将湿木粉或湿剑麻屑与丙烯腈在39~41℃水浴中反应4小时，反应结束后，加入适量无水乙醇稀释，然后用乙酸中和至pH 6.5~7.0，过滤并用水充分洗涤，干燥至恒重；恒重的氰乙基化木粉或氰乙基化剑麻纤维用浓度为0.05~0.2%的稀氯水处理40~60分钟，反应完毕后抽滤，用水充分洗涤至中性，压干后于80℃以下空气干燥至恒重，得到塑化植物纤维基体原料—氯代氰乙基化木粉或氯代氰乙基化剑麻纤维；

③混料和热压成型：将单向连续植物纤维原料与基体原料在模具内按同一方向叠加铺层或正交叠加铺层，在油压机中预压实，然后将模具继续加热至160~165℃，置于油压机中热压成型，压力8~10 MPa，时间10~20分钟，模具降温至60℃以下退模，得到单向连续纤维增强塑化植物纤维基天然复合材料，材料中纤维的重量百分含量可控制在30~45%。

5. 按照权利要求4所述的天然复合材料的制备方法，其特征是所用的单向连续植物纤维为剑麻纤维。

天然复合材料的制备方法

本发明属于植物纤维增强塑化植物纤维基天然复合材料的制备方法。

合成纤维增强树脂基复合材料以其特有的质轻、强度高、优良特性在许多领域得到了广泛应用。近年来，面对石油等不可再生资源的日益减少、能源危机及环境协调性等一系列问题，采用植物纤维替代合成纤维作为复合材料中的增强材料越来越引起人们的重视（A. K. Bledzki, J. Gassen, in: Handbook of Engineering Polymeric Materials, edited by N. P. Cheremisinoss, Marcel Dekker, New York, 1997, p. 787~810），但由于作为基体的合成聚合物一般难以自然降解，因此植物纤维增强树脂基复合材料实际上未能达到完全自然降解的目的，仍然对环境构成威胁；此外植物纤维为亲水型，而合成聚合物是亲油型，导致所得复合材料的性能不高，通常植物纤维须经较为复杂的表面改性才能使用。

本发明的目的是提供一种天然复合材料的制备方法，该复合材料在改善性能的同时，可实现完全自然降解。

本发明方法是以塑化植物纤维作为复合材料的基体、植物纤维作为复合材料的增强材料，将植物纤维丝束切短后，经预处理制成短纤维，再和塑化植物纤维基体原料定量混合，在一定温度和压力条件下热压成型，得到短纤维增强塑化植物纤维基复合材料，具体工艺过程如下：

①纤维原料的处理：将植物纤维切短，得到纤维长度为 5~12 mm 的短纤维，烘干备用；

②塑化植物纤维基体原料的制备：将过 40 目筛后的木粉或剑麻屑用热水抽提 10~12 小时，于 80℃ 以下空气干燥，干燥后的木粉或剑麻屑用硫氰酸钠饱和的 4% 氢氧化钠水溶液浸泡 1 小时，浴比为 1: 15，然后用 G-2 砂芯漏斗抽滤至增重 100~150%，将湿木粉或湿剑麻屑放入带回流冷凝器和温度计的三口烧瓶中，于不断搅拌下加入定量丙烯腈，浴比为 1: 3，充分搅拌后塞紧瓶塞，在 39~41℃ 水浴中反应 4 小时，反应结束后，加入适量无水乙醇稀释，并用浓度为 1~2 mol/L 的乙酸中和至 pH 6.5~7.0，然后用 G-2 砂芯漏斗过滤，再用水充分洗涤，压干后于 60~80℃ 烘箱中干燥至恒重；恒重的氰乙基化木粉或氰乙基化剑麻纤

维用浓度为 0.05~0.2% 的稀氯水处理 40~60 分钟，浴比为 1: 200，反应完毕后，用 G-2 砂芯漏斗抽滤，水充分洗涤至中性，压干后于 80℃ 以下空气干燥至恒重，即得具有热塑性的塑化木粉或塑化剑麻纤维基体原料；

③混料：将短纤维原料与基体原料定量混合均匀，混合物中短纤维的重量百分含量可控制在 10~30%；

④热压成型：将短纤维原料与基体原料的混合物放入已加热至 70~80℃ 的模具内，在压力机中预压实，然后将模具继续加热至 160~170℃，置于压力机中热压成型，压力 8~10 MPa，时间 10~20 分钟，模具降温至 60℃ 以下退模，得到短植物纤维增强塑化植物纤维基复合材料。

为了使短纤维原料和基体原料在热压时结合得更好，可将短纤维原料进行氰乙基化处理，具体做法如下：将短纤维浸泡于硫氰酸钠饱和的 2~6% 氢氧化钠溶液中 0.5 小时，浴比为 1: 15~25，过滤压干至增重 100~150%，处理过的短纤维装入磨口烧瓶中，加入设定量的丙烯腈，浴比为 1: 3，充分搅拌后塞紧瓶塞，水浴加热，在 40℃ 反应 0.5~1 小时，反应结束后，立即加入适量无水乙醇稀释，并用浓度为 1~2 mol/L 的乙酸中和至 pH 6.5~7.0，然后过滤，用水充分洗涤，压干后于 60~80℃ 烘箱中干燥至恒重，得到短氰乙基化植物纤维原料。

本发明所选用的短纤维原料是剑麻纤维或苕麻纤维。

为提高复合材料的性能，可把植物纤维丝束制成层状单向连续纤维，然后将层状单向连续纤维与基体原料定量在模具内进行单向或正交铺层，在压力机中预压实，再将模具加热到 160~165℃，置于压力机中热压成型，压力 8~10 MPa，时间 10~20 分钟，模具降温至 60℃ 以下退模，得到单向连续植物纤维增强塑化植物纤维基复合材料，材料中的纤维重量百分含量可控制在 30~45%；这样制成的复合材料的性能更佳。

本发明中所选用的层状单向连续纤维是剑麻纤维。

本发明方法优选资源丰富，价格低廉但具有纤维长，质地坚硬，拉力强，富于弹性等优良特性的剑麻纤维或苕麻纤维作为纤维原料，采用塑化植物纤维-氯代氰乙基化木粉或氯代氰乙基化剑麻纤维作为基体原料，纤维原料与基体原料经简单的工艺过程混料和成型，制备出植物纤维增强塑化植物纤维基复合材料。本发明方法工艺简单，适用范围广，产品纤维重量含量可控制在 10~45%，具有较高的强度和模量，并且纤维和基体原料都取自于天然可再生的植物纤维，为一种新型可持续发展的复合材料，材料最终可以自然降解。

以下为本发明的具体实施例：

实施例 1 ~ 5: 将预处理后的短剑麻纤维或短苕麻纤维与氯代氰乙基化木粉基体原料定量混合均匀, 放入已加热至 80℃的模具内, 在油压机中预压实, 压力为 0.5 MPa。然后将模具继续加热至 165℃, 置于油压机中热压成型, 压力 10 MPa, 时间 15 分钟, 模具降温至 60℃以下退模, 得到短剑麻纤维增强塑化木粉复合材料或短苕麻纤维增强塑化木粉复合材料, 材料中的组成与性能如表 1 所示。塑化木粉热压材料的弯曲强度是 40 MPa, 弯曲模量为 2.8 GPa, 从表 1 可以看出短纤维增强材料的强度和模量比基体材料都有不同程度的提高。

实施例 6 ~ 8: 将经干燥预处理的单向连续剑麻纤维原料与氯代氰乙基化木粉基体原料定量在模具内按同一方向叠加铺层或正交叠加铺层, 在油压机中预压实, 压力为 0.5 MPa。然后将模具加热至 165℃热压 15 分钟, 压力 10 MPa, 模具降温至 60℃以下退模, 得到单向连续剑麻纤维增强塑化植物纤维复合材料, 其组成与性能如表 2 所示。表 2 表明, 对比基体材料和短纤维增强塑化植物纤维复合材料, 单向连续剑麻纤维增强塑化植物纤维复合材料的性能有了大幅度的提高。

实施例 9 ~ 12: 将预处理后的短剑麻纤维或短苕麻纤维与氯代氰乙基化剑麻纤维基体原料定量混合均匀, 放入已加热至 80℃的模具内, 在油压机中预压实, 压力为 0.5 MPa。然后将模具继续加热至 170℃, 置于油压机中热压成型, 压力 10 MPa, 时间 20 分钟, 模具降温至 60℃以下退模, 得到短剑麻纤维增强塑化剑麻纤维复合材料或短苕麻纤维增强塑化剑麻纤维复合材料, 材料中的组成与性能如表 3 所示。塑化剑麻纤维热压板的弯曲强度约为 33 MPa, 弯曲模量是 2 GPa, 从表 3 可以看出纤维增强材料的性能比基体材料均有一定程度的提高; 纤维经氰乙基化处理后所得复合材料的性能得到了明显改善。

表 1. 短纤维增强塑化木粉复合材料的组成与性能

实施例	纤维原料	纤维用量	σ_b (MPa)	E_b (GPa)	α_k (KJ/m ²)
1	SF	10%	72.1	7.75	2.77
2	SF	30%	63.8	15.32	2.43
3	RF	10%	46.8	6.75	2.75
4	RF	20%	46.1	24.46	2.58
5	RF	30%	45.9	25.70	2.46

SF---剑麻纤维

RF---苎麻纤维

σ_b ---弯曲强度

E_b ---弯曲模量

α_k ---无缺口冲击强度

表 2. 单向连续纤维增强塑化木粉复合材料的组成与性能

实施例	纤维原料	纤维用量	σ_{Lb} (MPa)	E_{Lb} (GPa)	α_{Lk} (KJ/m ²)
6	SF (单向)	30%	339.7	11.82	48.80
7	SF (单向)	45%	144.6	61.84	15.53
8	SF (正交)	30%	102.3	34.17	8.90

σ_{Lb} ---纵向弯曲强度

E_{Lb} ---纵向弯曲模量

α_{Lk} ---纵向无缺口冲击强度

表 3. 短纤维增强塑化剑麻纤维复合材料的组成与性能。

实施例	纤维原料	纤维用量	σ_b (MPa)	E_b (GPa)	α_k (KJ/m ²)
9	SF	10%	43.1	8.0	1.14
10	AN-SF	30%	62.5	35.4	17.03
11	RF	10%	89.0	13.6	4.07
12	RF	30%	61.8	21.5	3.35

AN-SF --- 氰乙基化剑麻纤维