

高强高模聚乙烯纤维纸基复合材料的制备及性能

马 锐¹, 吕文志², 金圣楠¹, 孙 昌¹, 郭 帅³, 龙 柱^{1*}

(1. 江南大学 纺织科学与工程学院, 江苏 无锡 214122; 2. 黔南民族师范学院 化学化工学院, 贵州 都匀 558000; 3. 连云港纤维新材料研究院有限公司, 江苏 连云港 222002)

摘要: 以高强高模聚乙烯 (UHMWPE) 短纤维和针叶木浆为原料, 通过湿法成型技术结合树脂浸渍热压方法制备了 UHMWPE 纤维纸基复合材料, 研究了原纸制备工艺和浸渍热压工艺对 UHMWPE 纤维纸基复合材料性能的影响。结果表明, 当 UHMWPE 纤维与针叶木浆质量比为 7 : 3、针叶木浆打浆度为 58 °SR、酚醛树脂水溶液质量分数为 10%、上胶量为 44%、热压工艺为 15 min、10 MPa、130 °C 时, 制得的 UHMWPE 纤维纸基复合材料性能较好。当原纸经过浸渍热压后, 所制备的 UHMWPE 纤维纸基复合材料抗张指数为 59.11 N·m/g, 与原纸相比抗张指数提高了 6.9 倍, 表面变得更光滑, 同时具有较低的介电常数 (约 1.97)、介质损耗因数 (0.45×10^{-2}) 和较好的热稳定性。

关键词: UHMWPE 纤维; 针叶木浆; 纸基复合材料; 酚醛树脂; 力学性能; 介电性能; 造纸化学品
中图分类号: TS722 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2023) 02-0415-09

Preparation and properties of high strength and high modulus polyethylene fiber paper-based composite materials

MA Rui¹, LYU Wenzhi², JIN Shengnan¹, SUN Chang¹, GUO Shuai³, LONG Zhu^{1*}

(1. College of Textile Science and Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, Jiangsu, China; 2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Qiannan Normal University for Nationalities, Duyun 558000, Guizhou, China; 3. Lianyungang Fiber New Materials Research Institute Co., Ltd., Lianyungang 222002, Jiangsu, China)

Abstract: High strength and high modulus polyethylene (UHMWPE) staple fiber paper-based composite materials were prepared from UHMWPE staple fiber and softwood pulp via wet forming technology combined with resin impregnation and hot pressing. The effects of base paper preparation technology and hot pressing technology on UHMWPE fiber paper-based composite materials were then investigated. The results showed that, under the conditions of the mass ratio of UHMWPE fiber to softwood pulp 7 : 3, the beating degree of softwood pulp 58 °SR, the mass fraction of phenolic resin solution 10%, the sizing amount 44%, and the hot pressing process conducted at 10 MPa and 130 °C for 15 min, the UHMWPE fiber paper-based composite material exhibited good properties. The UHMWPE fiber paper-based composite material prepared from impregnated and hot pressed base paper showed a tensile resistance index of 59.11 N·m/g, which was increased by 6.9 times, a smoother surface, a low dielectric constant of ~1.97, a dielectric loss factor of 0.45×10^{-2} and good thermal stability.

Key words: UHMWPE fiber; softwood pulp; paper-based composite materials; phenolic resin; mechanical properties; dielectric properties; papermaking chemicals

收稿日期: 2022-06-01; 定用日期: 2022-09-15; DOI: 10.13550/j.jxhg.20220523

基金项目: 贵州省科技计划项目 (黔科合支撑[2019]2860 号)

作者简介: 马 锐 (1995—), 女, 硕士生, E-mail: 2295589754@qq.com。联系人: 龙 柱 (1966—), 男, 教授, E-mail: longzhu@jiangnan.edu.cn。

高强高模聚乙烯纤维（又称超高相对分子质量聚乙烯纤维，简称 UHMWPE）是一种具有战略意义的高性能纤维，其与芳纶纤维、碳纤维（CF）并称为当今世界三大高科技纤维^[1]。UHMWPE 纤维外观为白色，不仅具有强度高、模量高、质量轻、化学稳定性好、绝缘性好、耐光性好、耐低温、使用寿命长等优异的性能^[2]，还具有比能量吸收高、电磁波透射率高、耐冲击和抗切割性能优良，以及不吸水、生物相容性好等特点^[3-4]。目前，其被广泛应用于安全防护、体育、医疗、航海、造船、建材、航空、航天等各个领域^[5]。

国家《新材料产业“十三五”发展规划》已经提出将高性能纤维纸基功能材料作为重点发展的高性能功能材料，是战略性物资之一。目前，碳纤维和芳纶纤维已经有较为成熟的湿法抄造工艺^[6]，制得的纸基材料展现了纤维本身具有的功能（耐高温、耐腐蚀和抗冲击性能等）和纤维交织集合体形成纸的功能（可用作增强材料、体育用品和航空航天材料等）。然而，关于 UHMWPE 纤维应用于纸基功能复合材料的研究鲜有报道。目前，只有本课题组王长红等^[7-8]利用湿法成型技术制备了 UHMWPE 纤维纸，并对其形貌、热稳定性、强度、孔径进行了初步研究。UHMWPE 纤维纸基材料理论上不仅具备 UHMWPE 纤维本身所具有的强度高、模量高、质量轻、化学稳定性好等优异性能，而且具有纤维交织成集合体后形成纸的功能（耐腐蚀性好、过滤效率高等），可用作优异的过滤材料等。因此，UHMWPE 纤维纸基材料的开发对拓展该纤维应用途径和制备高性能材料具有积极的意义。与芳纶纤维和碳纤维等高性能纤维类似，UHMWPE 纤维表面光滑而缺乏化学官能团，导致其基纸湿法成型困难。通常需采用添加浆粕配抄或通过黏合剂黏合得到基纸，并进一步通过热压或浸胶等方法进行增强处理得到强度等性能优良的纸基材料。

因此，本文在王长红等^[7-8]制备 UHMWPE 纤维纸的基础上，通过工艺优化，采用 UHMWPE 短切纤维和针叶木浆为原料湿法抄造基纸，利用酚醛树脂浸渍和热压的方法制备 UHMWPE 纤维纸基复合材料。探讨了原纸制备工艺和树脂浸渍热压工艺对基纸材料性能的影响，并对纸基材料的力学性能、孔径分布、热稳定性以及介电性能进行了测试，旨在为 UHMWPE 纤维纸基复合材料的进一步开发和应用提供理论依据和技术支持。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

UHMWPE 短切纤维，长度 6 mm，东莞市盛芯

特殊绳带有限公司；漂白针叶木浆板，浙江美森纸业业有限公司；渗透剂 SF，江苏省海安石油化工厂；AFE-1410 消泡剂，山东优索化工科技有限公司；酚醛树脂，河南中帆东盛新材料技术有限公司。其他试剂为市售分析纯。

PL4-3 型瓦利打浆机、PL26 型标准游离度测定仪，咸阳泰斯特实验设备有限公司；ZQJ1-B-II 型纸样抄取器，陕西科技大学机械厂；IMT-SJ01 标准纤维解离器、IMT-Tensile02 材料抗张强度测定仪，东莞市英特奈森精密仪器有限公司；SLY-1000 型撕裂度测定仪，杭州轻通博科自动化技术有限公司；CFP-1100A 多孔材料孔径分析仪，美国 PMI 公司；CARVER 4128 热压机，美国 CARVER 公司；Concept 40 宽频介电分析仪，德国 Novocontrol 公司；Sul510 扫描电子显微镜，日本日立公司；MuLtime 8 原子力显微镜，德国布鲁克科技有限公司；Nicolet iS10 傅里叶变换红外光谱仪，美国赛默飞世尔科技公司；Q500 热重分析仪，美国 TA 仪器公司；CU-6 纤维细度仪，北京和众视野科技有限公司。

1.2 方法

1.2.1 打浆

将 360 g 漂白针叶木浆板撕成碎片后放于 5 L 自来水中浸泡 4 h 以上，用瓦利打浆机进行打浆处理，打至预设打浆度（10~65 °SR），然后将浆料中的水分甩干，将经过打浆还未平衡水分的针叶木浆纤维撕碎后装入塑料袋密封，于恒温恒湿〔(23±1) °C, 湿度 50%±2%〕条件下处理 24 h，然后测定水分含量，并用标准游离度测定仪测定实际打浆度，备用。

1.2.2 原纸的制备

预设 UHMWPE 纤维纸基复合材料原纸的定量为 75 g/m²，称取不同质量分数的 UHMWPE 纤维（80%~30%）放入水中浸泡，纤维与水的质量比为 1:18，加入 9%（以绝干浆质量为基准）渗透剂 SF，超声处理 10 min。然后加入不同质量分数且打浆过的针叶木浆（20%~70%），加入 0.1%（以绝干浆质量为基准）消泡剂，用标准纤维解离器疏解，分散均匀后通过纸样抄取器抄造成纸，经压榨、干燥（110 °C，2h）后保存，备用。

1.2.3 纸张浸渍及热压

配制不同质量分数（5%~30%）酚醛树脂水溶液，再将抄造的原纸（半径为 10 cm 的圆形纸）浸渍于 300 mL 酚醛树脂水溶液中一段时间（10~1500 s），取出后置于 60 °C 鼓风干燥箱中烘 20 min。然后使用热压机对浸渍后原纸进行热压（热压时间 5~25 min，热压压力 0~20 MPa，热压温度 90~140 °C），制得 UHMWPE 纤维纸基复合材料。

1.3 测试与表征

1.3.1 物理性能检测

纸张的定量、紧度、抗张指数和撕裂指数分别按照国标 GB/T 451.2—2002、GB/T 451.3—2002、GB/T 12914—2008、GB/T 455—2002 进行测定。

将纸样剪切成大小约 3 cm×3 cm, 然后将其置于无水乙醇中浸泡 10 min, 采用多孔材料孔径分析仪测量纸样孔径。

室温下, 利用宽频介电分析仪对纸样进行介电性能测试, 频率为 1~1.0×10⁷ Hz。

1.3.2 形貌表征

采用纤维细度仪观察针叶木浆在不同打浆度下的纤维形态。将制备好的纸张样品经过喷金处理, 使用 SEM 观察纸样的表面形貌。

1.3.3 原子力显微镜 (AFM) 测定

将纸样粘贴在圆形铁片上, 采用原子力显微镜对纸张表面进行扫描并拍照, 并使用仪器自带软件 Nanoscope analysis 对所拍照片进行分析。

1.3.4 热重分析

采用热重分析仪对纸样进行热性能分析。氮气保护, 从 30 °C 升温至 600 °C, 升温速率为 10 °C/min。

1.3.5 红外光谱测试

室温下, 采用傅里叶变换红外光谱仪对不同打浆度针叶木浆纤维的化学结构进行表征。扫描范围为 4000~500 cm⁻¹。

1.3.6 上胶量的测定

将抄造的原纸置于 60 °C 烘箱中烘 2 h 后, 称取质量 m_1 (g), 然后将原纸浸入酚醛树脂水溶液中并置于 60 °C 烘箱中烘 30 min, 称取质量 m_2 (g), 通过公式(1)计算上胶量:

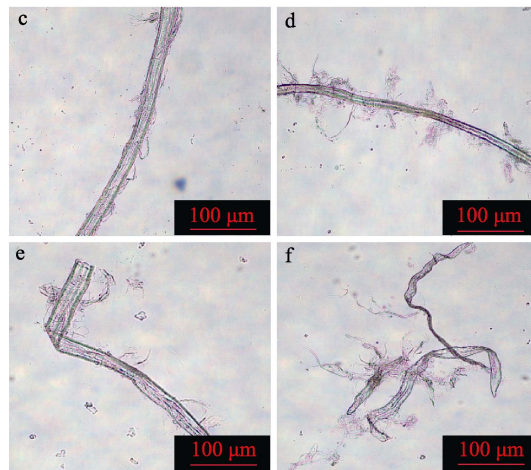
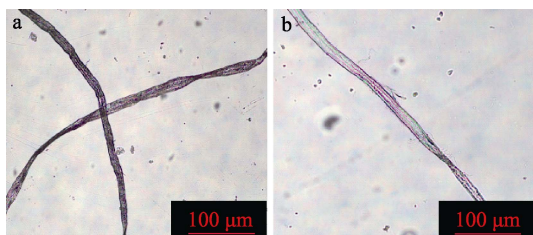
$$\text{上胶量}/\% = (m_2 - m_1) / m_1 \times 100 \quad (1)$$

2 结果与讨论

2.1 打浆度对针叶木浆的影响

2.1.1 不同打浆度对针叶木浆纤维形态的影响

采用光学显微镜观察针叶木浆在不同打浆度下的纤维形态 (此处针叶木浆纤维打浆度为平衡水分后用标准游离度测定仪重新测定的实际打浆度), 结果如图 1 所示。



a—原浆纤维; b—15 °SR 打浆度; c—30 °SR 打浆度; d—40 °SR 打浆度; e—58 °SR 打浆度; f—70 °SR 打浆度

图 1 不同打浆度下的针叶木浆纤维形态

Fig. 1 Morphology of softwood pulp fiber under different degree of beating

由图 1 可见, 当针叶木浆打浆度逐渐提高时, 纤维表面“起毛”现象越来越明显, 这里的“起毛”即为纤维发生不同程度的分丝帚化。当打浆度超过 30 °SR 时, 纤维“起毛”现象明显, 细小纤维含量和纤维的外比表面积逐渐增加, 当打浆度逐渐提高并超过 58 °SR 时, 纤维横向断裂现象明显, 强度降低, 内结合强度下降。

2.1.2 不同打浆度下制得针叶木浆的 FTIR 谱图

图 2 为针叶木浆在不同打浆度下的红外光谱图。由图 2 可知, 当针叶木浆打浆度不断提高时, 并没有新的吸收峰出现, 但部分吸收峰的强度发生了变化。其中, 在 3330 cm⁻¹ 处纤维上羟基的特征吸收峰变化最为明显。当打浆度逐渐提高时, 羟基特征吸收峰的强度不断增大, 表明羟基的数目逐渐增多。主要原因是, 随着打浆度的提高, 针叶木浆纤维不断发生润胀和细纤维化, 纤维的比表面积不断增加, 致使游离出更多的羟基, 有利于纤维之间的氢键结合, 使纤维之间的结合力不断提高^[9]。

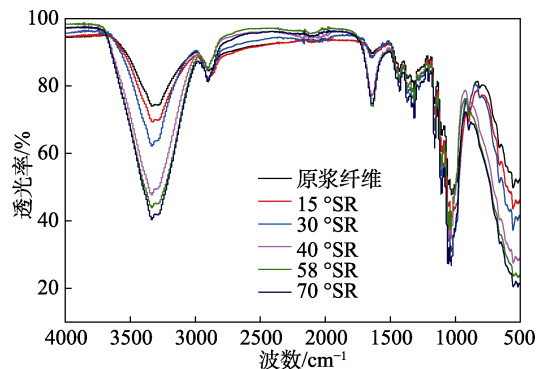


图 2 不同打浆度下针叶木浆的红外光谱图

Fig. 2 FTIR spectra of softwood pulp with different degree of beating

UHMWPE 纤维由于其表面惰性、反应活性低、界面黏结性能较差等性质使其湿法成纸极为困难。因此, 本文期望通过添加具有较多化学键的针叶木浆纤维与之配抄, 能够在一定程度上解决 UHMWPE 短切纤维湿法抄纸困难的问题, 同时能够提高基纸强度。

2.2 UHMWPE 纤维纸基复合材料湿法成形工艺的优化

2.2.1 UHMWPE 纤维与针叶木浆质量比对原纸抗张指数和撕裂指数的影响

UHMWPE 纤维与针叶木浆质量比对原纸抗张指数和撕裂指数的影响见图 3。由图 3 可知, 当针叶木浆 (针叶木浆纤维打浆度为 10 °SR, 即原浆纤维) 比例不断增加时, 纸张的抗张指数和撕裂指数均呈现出不断上升的趋势。原因可能是, 针叶木浆纤维自身带有较多羟基, 随着针叶木浆比例的增多, 羟基增多, 能够促进纤维间的结合, 有利于提高纸张的抗张强度。UHMWPE 纤维长度较针叶木浆纤维更长, 且强度较高, 当长纤维与短纤维相互交织逐步形成稳定的二维网络结构时, 纸张的强度性能越来越好。当 UHMWPE 纤维与针叶木浆质量比为 7 : 3 时, 纸张的抗张指数和撕裂指数分别为 1.43 N·m/g、2.01 mN·m²/g, 在此比例下, 纸张的性能不仅满足了纤维网从网目上揭下的最小湿强^[9], 又满足了 UHMWPE 纤维更多的使用要求。因此, 选择最佳 UHMWPE 纤维与针叶木浆质量比为 7 : 3。

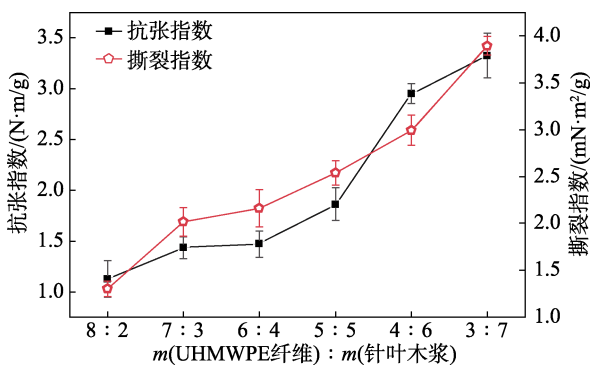


图 3 UHMWPE 纤维与针叶木浆质量比对原纸抗张指数和撕裂指数的影响

Fig. 3 Effect of mass ratio of UHMWPE fiber to softwood pulp on tensile index and tear index of base paper

2.2.2 针叶木浆打浆度对原纸抗张指数和撕裂指数的影响

图 4 为针叶木浆打浆度对原纸抗张指数和撕裂指数的影响 (UHMWPE 纤维与针叶木浆质量比为 7 : 3)。

由图 4 可知, 当针叶木浆打浆度不断提高时, 原纸抗张指数呈现出先升后降的趋势。主要原因是:

当打浆度逐渐提高时, 纤维分丝帚化越发明显, 纤维吸水润胀, 细小纤维和羟基增多, 促进了纤维间的结合^[10]。在打浆初期 (10~30 °SR), 抗张指数上升很快, 说明一定程度的纤维分丝帚化有助于纸张强度性能的提升; 打浆中期 (30~58 °SR), 抗张指数上升速率较为缓慢, 说明纤维的外比表面积显露完全, 纤维间的结合力增加速率逐渐平稳; 在打浆后期 (58~70 °SR), 抗张指数逐渐减小, 这一阶段主要是由于纤维发生横向断裂和细纤维化, 纤维间的结合力从最高点开始下降, 因而, 抗张指数逐渐降低。

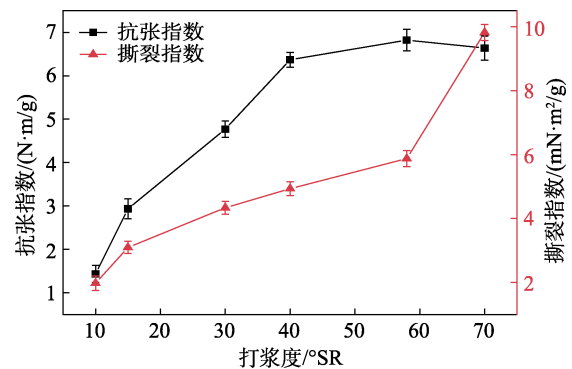


图 4 打浆度对原纸抗张指数和撕裂指数的影响

Fig. 4 Effect of beating degree on tensile index and tear index of base paper

由图 4 还可知, 当针叶木浆打浆度不断提高时, 纸张的撕裂强度不断增加, 并未出现转折点。主要原因是, 在打浆初期阶段 (10~30 °SR), 纤维长度未发生明显变化, 撕裂强度不断增加; 当打浆度逐渐升高时, 纤维长度逐渐变短, 由于与木浆配抄的 UHMWPE 纤维强度较高且纤维长度较长, 因此, 纸张的撕裂强度并未因木浆纤维长度变小而出现下降趋势^[11]。因此, 当打浆度为 58 °SR 时, 纸张的物理强度指标最佳, 抗张指数为 7.45 N·m/g, 撕裂指数为 5.87 mN·m²/g。后文所用针叶木浆的打浆度均为 58 °SR, UHMWPE 纤维与针叶木浆质量比为 7 : 3。

2.3 UHMWPE 纤维纸基复合材料树脂浸渍工艺的优化

2.3.1 酚醛树脂水溶液质量分数对上胶量的影响

当浸渍时间为 10 s 时, 酚醛树脂水溶液质量分数对上胶量的影响如图 5 所示。

由图 5 可知, 当酚醛树脂水溶液质量分数不断增大时, 上胶量不断增加。主要原因是, 酚醛树脂水溶液质量分数越大, 酚醛树脂固含量越高, 树脂分子上的链段增多, 链段的协同运动更加困难, 导致溶液的黏度增大。因此, 纸张在浸渍过程中, 纸张上黏附的树脂就越多, 上胶量就越大。

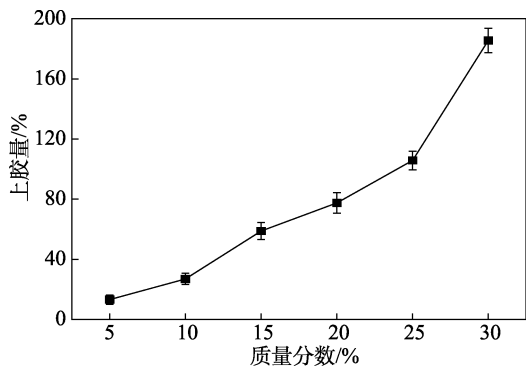


图 5 酚醛树脂水溶液质量分数对上胶量的影响

Fig. 5 Effect of mass fraction of phenolic resin solution on sizing amount

2.3.2 浸渍时间对上胶量的影响

当酚醛树脂水溶液质量分数为 10% 时, 浸渍时间对上胶量的影响如图 6 所示。由图 6 可知, 当浸渍时间不断增加时, 上胶量先不断增大后趋于平稳最后又下降, 当浸渍时间为 1200 s 时, 上胶量达到最大值 63.58%, 当浸渍时间为 1500 s 时, 上胶量较 1200 s 时有所下降。这是由于在 1200 s 时纸张的上胶量达到饱和状态。因此, 合理地选择酚醛树脂水溶液质量分数和浸渍时间, 不仅可以缩短实验时间和节约能源, 还可以控制上胶量。

综上所述, 优选的最佳酚醛树脂水溶液质量分数为 10%。后文所用 UHMWPE 纤维纸基复合材料均是在此条件下制备得到的。

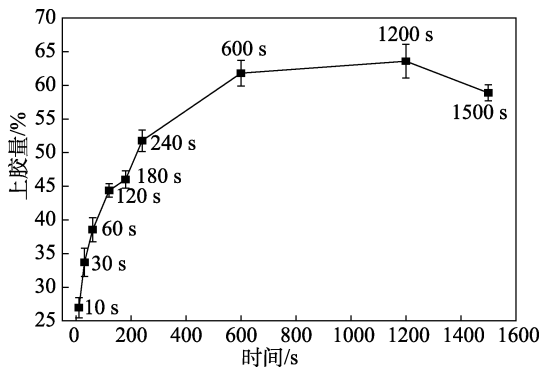


图 6 浸渍时间对上胶量的影响

Fig. 6 Effect of impregnation time on sizing amount

2.4 上胶量对 UHMWPE 纤维纸基复合材料抗张指数、撕裂指数和孔径的影响

2.4.1 上胶量对 UHMWPE 纤维纸基复合材料抗张指数和撕裂指数的影响

上胶量对 UHMWPE 纤维纸基复合材料 (热压温度为 120 °C、热压压力为 10 MPa、热压时间为 10 min) 抗张指数和撕裂指数的影响见图 7。上胶量分别在浸入 0 (浸入即拿出)、10、30、70、120、180、240 s 后得到。

由图 7 可以看出, 在上胶量小于 44% 时, 纸张

的力学性能随着上胶量的增加不断上升。这是因为酚醛树脂固化后发生交联反应, 树脂和纤维相互交织, 形成了稳固的三维网状结构^[12-13], 纸基复合材料的强度也不断增大。在上胶量较小的情况下, 纸基复合材料的强度由树脂和纸基复合材料共同决定, 力学性能随着上胶量的增加逐渐增大。当上胶量为 44% 时, 纸张的抗张指数为 39.11 N·m/g, 撕裂指数为 37.72 mN·m²/g。当上胶量超过 44% 时, 纸张因树脂固化变脆, 导致纸张撕裂指数呈下降趋势, 此时纸基复合材料的强度由树脂强度决定。因此, 为了获得性能较好的纸基复合材料需选择合适的上胶量, 故选择最佳上胶量为 44%。

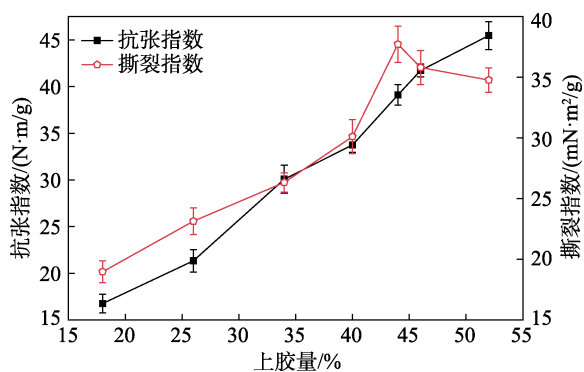


图 7 上胶量对 UHMWPE 纤维纸基复合材料抗张指数和撕裂指数的影响

Fig. 7 Effect of sizing amount on tensile index and tear index of UHMWPE fiber paper-based composite materials

当树脂上胶量确定为 44% 时, 由图 6 可知, 酚醛树脂浸渍最佳工艺为酚醛树脂水溶液质量分数为 10%, 浸渍时间约为 120 s。后文所用 UHMWPE 纤维纸基复合材料均是在此条件下制备得到。

2.4.2 上胶量对 UHMWPE 纤维纸基复合材料孔径的影响

图 8 为上胶量对 UHMWPE 纤维纸基复合材料孔径的影响。

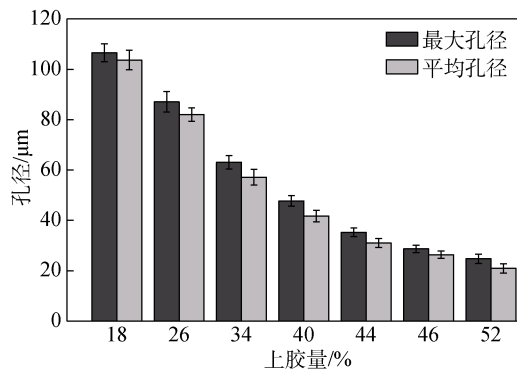


图 8 上胶量对 UHMWPE 纤维纸基复合材料孔径的影响

Fig. 8 Effect of sizing amount on pore size of UHMWPE fiber paper-based composite materials

由图 8 可知, 当上胶量不断增加时, UHMWPE 纤维纸基复合材料的最大孔径和平均孔径呈现下降趋势。这是因为随着上胶量的增加, 树脂浸入纸基复合材料的量不断增多, 而树脂在固化时会发生交联、成膜并附着于纤维表面, 形成一种较为致密的聚合物薄膜。因此, 纸基复合材料的孔径逐渐被填充, 孔径逐渐减小。

2.5 UHMWPE 纤维纸基复合材料热压工艺的优化

2.5.1 热压时间对 UHMWPE 纤维纸基复合材料抗张指数和撕裂指数的影响

热压温度为 110 °C、热压压力为 10 MPa 时, 探讨了热压时间对 UHMWPE 纤维纸基复合材料抗张指数和撕裂指数的影响, 结果如图 9 所示。由图 9 可知, 抗张指数随着热压时间的增加呈现出先增大后减小的趋势, 当热压时间为 15 min 时, 抗张指数达到最大值; 撕裂指数则随着热压时间的增加不断增大。主要是因为, 随着热压时间的增加, 酚醛树脂发生交联反应越来越完全, 树脂和纤维交织得更加紧密, 形成的三维网状结构越来越牢固, UHMWPE 纤维纸基复合材料的强度性能得到明显提高。但当热压时间超过 15 min 时, 纸张开始变脆, 导致纸张强度下降。因此, UHMWPE 纤维纸基复合材料的最佳热压时间为 15 min。

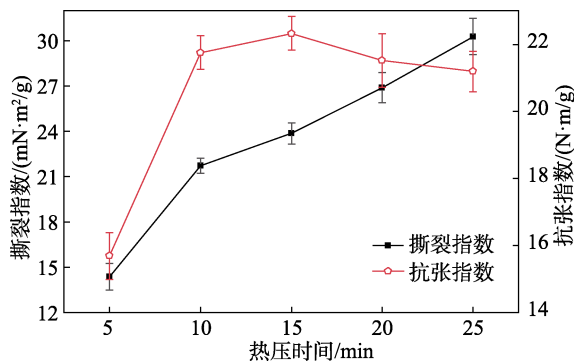


图 9 热压时间对 UHMWPE 纤维纸基复合材料抗张指数和撕裂强度的影响

Fig. 9 Effect of hot pressing time on tensile index and tear index of UHMWPE fiber paper-based composite materials

2.5.2 热压压力对 UHMWPE 纤维纸基复合材料抗张指数和撕裂指数的影响

热压温度为 110 °C、热压时间为 15 min 时, 探讨了热压压力对 UHMWPE 纤维纸基复合材料抗张指数和撕裂指数的影响, 结果如图 10 所示。

由图 10 可以看出, 抗张指数随着热压压力的增大呈现出先升后降的趋势, 当热压压力为 10 MPa 时, 抗张指数达到最大值; 撕裂指数则随着热压压力的增加不断增大。这是由于随着热压压力的不断增大, 纸张变得更加紧密, 纤维间的结合点也不断

增加, 从而 UHMWPE 纤维纸基复合材料的抗张指数不断增加。当压力超过 10 MPa 时, UHMWPE 纤维纸基复合材料的抗张指数下降。这是因为压力过大使纤维在水平方向上变得塌陷弯曲, Z 向的纤维逐渐被压得水平, 纤维交织力下降, 熔融黏合点被压薄或压溃, 纸张结构被破坏, 导致抗张指数下降。因此, 最佳热压压力为 10 MPa。

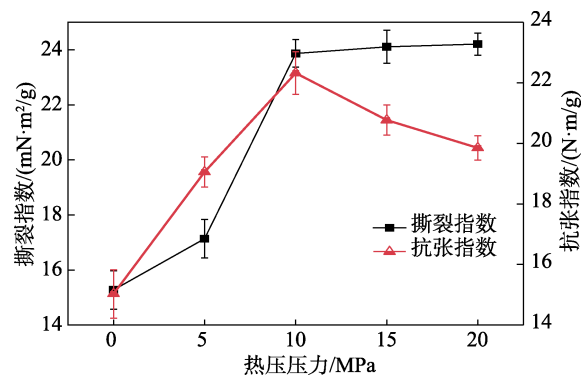


图 10 热压压力对 UHMWPE 纤维纸基复合材料抗张指数和撕裂指数的影响

Fig. 10 Effect of hot pressing pressure on tensile index and tear index of UHMWPE fiber paper-based composite materials

2.5.3 热压温度对 UHMWPE 纤维纸基复合材料抗张指数和撕裂指数的影响

热压压力为 10 MPa、热压时间为 15 min 时, 探讨了热压温度对 UHMWPE 纤维纸基复合材料抗张指数和撕裂指数的影响, 结果如图 11 所示。

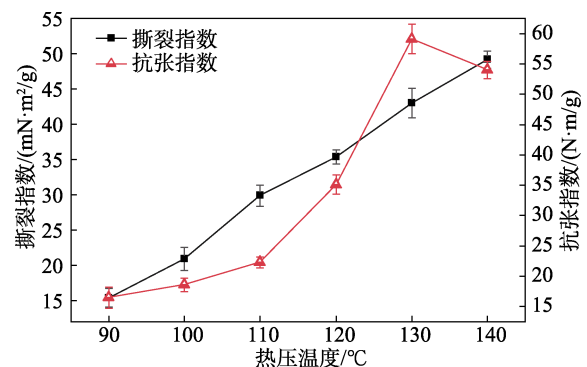


图 11 热压温度对 UHMWPE 纤维纸基复合材料抗张指数和撕裂指数的影响

Fig. 11 Effect of hot pressing temperature on tensile index and tear index of UHMWPE fiber paper-based composite materials

由图 11 可知, UHMWPE 纤维纸基复合材料的抗张指数随着温度的升高呈现出先增大后减小的趋势, 当温度为 130 °C 时, 抗张指数达到最大值, 为 59.11 N·m/g, 且与原纸相比, 其抗张指数提高了 6.9 倍。撕裂指数则随着热压温度的升高不断增大。主

要是因为, 温度较低时, 酚醛树脂未完全固化, 纤维间黏合不够充分, 随着热压温度升高, 酚醛树脂中交联反应和固化反应越来越完全, 树脂黏度逐渐变大, 使树脂和纤维连接在一起, 形成一种较为稳定的三维网状结构, 赋予了纸基较好的力学性能。当温度超过 130 °C 时, UHMWPE 纤维纸基复合材料抗张指数随着温度的升高而下降, 说明温度过高, 酚醛树脂脆性增加, UHMWPE 纤维熔融, 纤维强度降低^[14], 纸张变脆, 强度变小。因此, UHMWPE 纤维纸基复合材料热压温度选择 130 °C 为宜。

综合以上探讨结果, UHMWPE 纤维纸基复合材料的最佳热压工艺为: 热压时间为 15 min, 热压压力为 10 MPa, 热压温度为 130 °C。后文所用 UHMWPE 纤维纸基复合材料均是在此条件下制备得到。

2.6 扫描电子显微镜分析

图 12 为 UHMWPE 纤维纸基复合材料浸渍热压前后的 SEM 图。

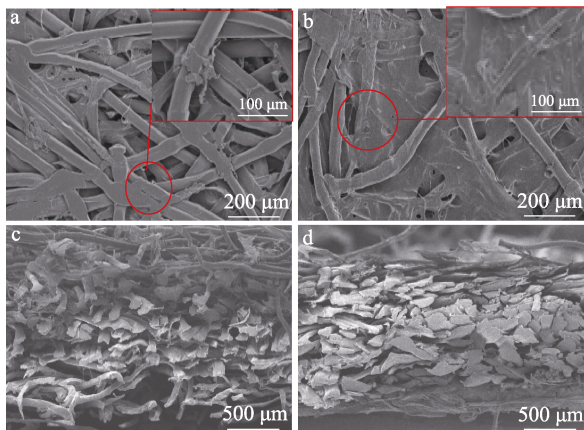


图 12 原纸 (a) 和 UHMWPE 纤维纸基复合材料 (b) 的表面 SEM 图; 原纸 (c) 和 UHMWPE 纤维纸基复合材料 (d) 截面的 SEM 图

Fig. 12 Surface SEM images of raw paper (a) and UHMWPE fiber paper-based composite materials (b); Cross-section SEM images of raw paper (c) and UHMWPE fiber paper-based composite materials (d)

其中, 图 12a 和 c 分别为浸渍热压前 UHMWPE 纤维纸基复合材料的表面和截面图。由 12a 可以看出, 纤维纵横交错, 且纤维间存在较大孔隙。从截面观察, 纤维之间结合的较为松散, 且在 UHMWPE 纤维上可以清晰地观察到有木浆纤维附着在上面, 纤维之间较为紧密地连接在一起。由于 UHMWPE 纤维表面光滑无化学结合键, UHMWPE 纤维纸基复合材料原纸强度较低, 结构疏松。由图 12b、d 可见, UHMWPE 纤维纸基复合材料表面具有纤维纹路, 但纸张表面变得光滑, 侧面结构紧实, 且纤维间孔隙

已被覆盖住。主要是因为树脂浸入到纸基复合材料中固化时会发生交联、成膜并附着于纤维表面, 然后形成一种较为致密的聚合物薄膜。

2.7 原子力显微镜分析

图 13 为浸渍热压前后的 UHMWPE 纤维纸基复合材料表面状况。从图 13a 可以看出, 浸渍热压前的 UHMWPE 纤维纸基复合材料表面凹凸不平, 其表面粗糙度为 39.0 nm; 而图 13b 中经过浸渍热压后的 UHMWPE 纤维纸基复合材料表面较为平滑, 其粗糙度为 7.8 nm。

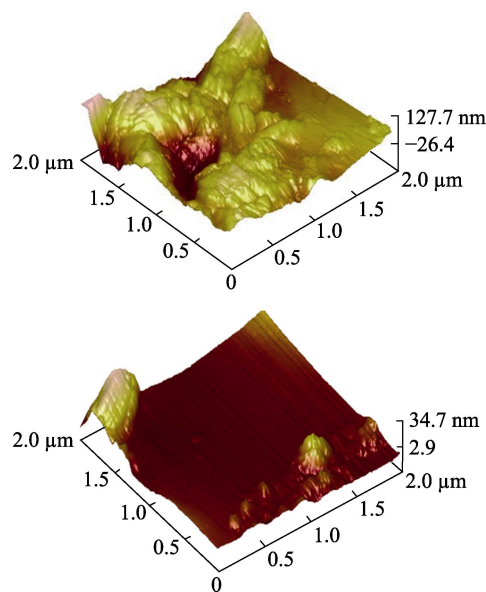


图 13 UHMWPE 纤维纸基复合材料浸渍热压前后的 AFM 图

Fig. 13 AFM images of UHMWPE fiber paper-based composite materials before and after impregnation and hot pressing

由此可知, 首先, 热压能够抚平纸基表面的“毛糙”纤维, 其次, 酚醛树脂固化后发生交联、成膜并附着在纤维上, 在纸基表面产生了一层平滑且较为致密的聚合物薄膜, 纸基表面因此变得平滑。

2.8 热重分析

图 14 为 UHMWPE 纤维纸基复合材料浸渍热压前后的热重曲线。

从图 14 可以看出, 样品的失重主要分 3 个阶段: 300 °C 之前, 样品都有轻微的失重, 这主要是因为样品中吸附的自由水挥发所致^[15]; 第二阶段 (300~450 °C) 中原纸失重率约为 20%, 最大分解温度约为 375 °C, 而 UHMWPE 纤维纸基复合材料的失重率约为 15%, 最大分解温度约为 380 °C, 这一阶段主要是 UHMWPE 纤维纸基复合材料中的纤维分解所致。由于原纸经过酚醛树脂浸渍热压后, 其热稳定性能略微提升; 第三阶段 (450~510 °C) 主要是

酚醛树脂、UHMWPE 纤维等有机物的分解。从图 14 可以看出, UHMWPE 纤维纸基复合材料的残炭率和最大分解速率处温度均高于原纸, 因此, 经过浸渍热压后的 UHMWPE 纤维纸基复合材料具有较好的热稳定性。

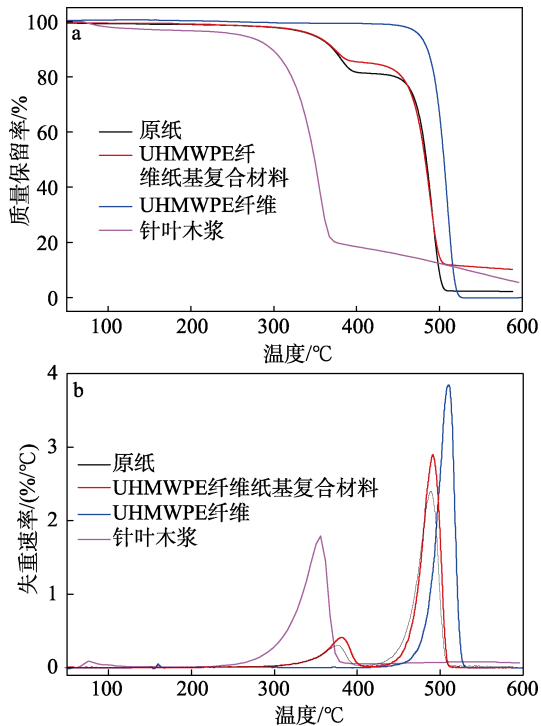


图 14 针叶木浆、UHMWPE 纤维、原纸和 UHMWPE 纤维纸基复合材料的 TG (a) 和 DTG (b) 曲线
Fig. 14 TG (a) and DTG (b) curves of softwood pulp, UHMWPE fiber, raw paper and UHMWPE fiber paper-based composite materials

2.9 介电性能分析

2.9.1 UHMWPE 纤维纸基复合材料介电性能

介电常数是表征材料储电能力的参数, 而介质损耗因数与分子运动过程中的热损耗有关^[16]。图 15 和 16 分别为 UHMWPE 纤维纸基材料的介电常数和介质损耗因数。

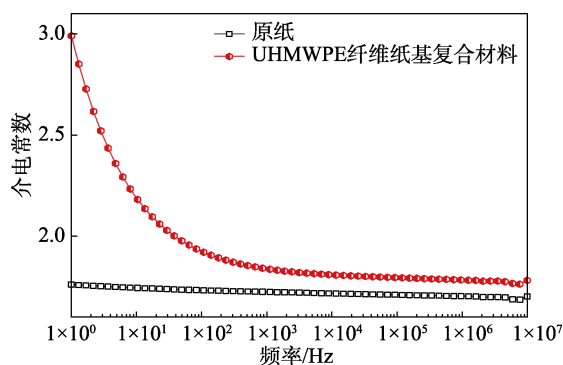


图 15 样品的介电常数
Fig. 15 Dielectric constant of samples

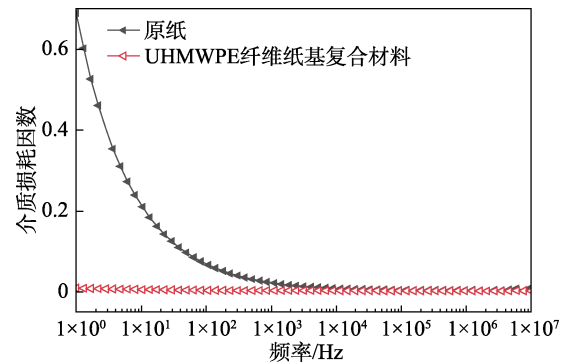


图 16 样品的介质损耗因数
Fig. 16 Dielectric loss factor of samples

由图 15 可知, 在频率为 50 Hz 时, 原纸的介电常数约为 1.73, UHMWPE 纤维纸基复合材料的介电常数约为 1.97。这主要是由于原纸中微纤的堆砌比较松散, 微纤之间的孔隙较大、较多所致^[17]。当原纸经过浸渍和热压工艺后, UHMWPE 纤维纸基复合材料的孔隙减少、变小, 纸张中的缺陷减少, 介电常数增大。

从图 16 可以看出, 在 $1 \sim 1.0 \times 10^7$ 测试频率范围内, 原纸的介质损耗因数随着频率的增大逐渐降低, 当频率大于 1.0×10^4 Hz 后, 介质损耗因数基本不变; 而 UHMWPE 纤维纸基复合材料的介质损耗因数随着频率的增大基本不变。在频率为 50 Hz 时, 原纸的介质损耗因数为 9.7×10^{-2} , 而 UHMWPE 纤维纸基复合材料的介质损耗因数为 0.45×10^{-2} 。由此可以看出, 当原纸经过浸渍和热压工艺后, 介质损耗因数降低。

2.9.2 介电性能对比

表 1 为不同种类绝缘纸介电性能的对比。由表 1 可知, UHMWPE 纤维纸基复合材料与其他种类的绝缘纸相比, 介电常数虽然较高, 但其介质损耗因数最低, 因此, UHMWPE 纤维纸基复合材料具有较好的介电性能。这是因为, 一方面, 制备 UHMWPE 纤维纸基复合材料的工艺不仅可以提高纸基的力学性能, 还可以完善其介电性能; 另一方面, UHMWPE 纤维本身就具有较好的绝缘性能, 具有较低的介电常数和介质损耗因数。因此, 所制备的 UHMWPE 纤维纸基复合材料介电常数和介质损耗因数较低。

表 1 不同种类绝缘纸介电性能对比 (工频 50 Hz)
Table 1 Comparison of dielectric properties of different kinds of insulating paper (power frequency 50 Hz)

样品种类	介电常数	介质损耗因数/($\times 10^{-2}$)
UHMWPE 纤维纸基复合材料	1.97	0.45
聚芳酯绝缘纸 ^[18]	2.40	3.53
聚酰亚胺绝缘纸 ^[19]	1.25	1.40
Nomex 绝缘纸 ^[20]	1.72	0.60
针叶木浆绝缘纸 ^[21]	1.38	9.80

3 结论

(1) 随着针叶木浆质量比不断增加, 原纸的强度逐渐增大; 随着针叶木浆打浆度的不断提高, 纸基材料原纸的抗张指数呈现先升后降的趋势, 当打浆度为 58 °SR 时, 纸基材料原纸的力学性能较好, 故 UHMWPE 纤维纸基复合材料的湿法成形的最佳工艺为: UHMWPE 纤维与针叶木浆质量比为 7 : 3、针叶木浆打浆度为 58 °SR。

(2) 酚醛树脂浸渍最佳工艺为: 酚醛树脂水溶液质量分数为 10%、浸渍时间约为 120 s、上胶量为 44%。

(3) UHMWPE 纤维纸基复合材料的最佳热压工艺为: 热压时间为 15 min、热压压力为 10 MPa、热压温度为 130 °C。

(4) 原纸经过酚醛树脂浸渍热压后, UHMWPE 纤维纸基复合材料表面变得平滑, 热稳定性好, 与原纸相比, 其力学性能得到进一步提高, 抗张指数提高了 6.9 倍。

(5) 根据所制备的 UHMWPE 纤维纸基复合材料性能, 可以推测这种纸基材料在绝缘材料、增强材料、耐磨损材料等方面具有一定的发展潜力和应用前景。

参考文献:

- [1] ZHAO D J (赵东瑾). Ultra high molecular weight polyethylene fiber and continuous basalt fiber[J]. *Textile Science Research (纺织科学研究)*, 2017,(5): 70-76.
- [2] WANG X W (王新威), ZHANG Y M (张玉梅), SUN Y F (孙勇飞), *et al.* Research progress of ultra-high molecular weight polyethylene[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress (化工进展)*, 2020, 39(9): 3403-3420.
- [3] CHEN L (陈林). Properties and applications of high strength and high modulus polyethylene fiber[J]. *Light and Textile Industry and Technology (轻纺工业与技术)*, 2020, 49(9): 117-118.
- [4] YU D Q (于达勤). Study on properties and application of ultra-high molecular weight high strength and high modulus polyethylene fiber[J]. *Textile Reports (纺织报告)*, 2021, 40(2): 10-12.
- [5] SUN S F (孙山峰), DAI S W (代士维), XU S K (徐绍魁). Properties and application of ultra-high molecular weight polyethylene fiber[J]. *Modern Chemical Research (当代化工研究)*, 2019,(7): 97-98.
- [6] LIU J H (刘俊华), ZHANG M Y (张美云), LU Z Q (陆赵倩). Mechanics research on resin enhanced PPTA paper[J]. *Paper and Paper Making (纸和造纸)*, 2013, 32(9): 46-49.
- [7] WANG C H (王长红), LONG Z (龙柱), ZHANG F S (张凤山), *et al.* Structure and properties of UHMWPE fiber paper[J]. *China Plastics Industry (塑料工业)*, 2016, 44(9): 137-140.
- [8] WANG C H (王长红), LONG Z (龙柱), CHEN J (陈杰), *et al.* Effects of basis weight and fiber length on properties of UHMWPE fiber paper[J]. *China Plastics Industry (塑料工业)*, 2017, 45(6): 70-73.
- [9] SHEN F Y (申飞艳). Study on paper base lithium ion battery separator[D]. Changsha: Changsha University of Science and Technology (长沙理工大学), 2013.
- [10] ZHANG M Y (张美云), DONG H B (董和滨), WANG J (王建). Effect of the ration of high and low freeness high yield pulps on the properties of the papers made of the mixed pulps[J]. *China Pulp & Paper (中国造纸)*, 2011, 30(1): 1-4.
- [11] XIE M Q (谢茂青), WANG L G (王雷刚), LUO Y Q (罗怡沁), *et al.* Thermal and mechanical propertyes of paper-based friction materials with nano-Al₂O₃ modified phenolic resin[J]. *Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy (粉末冶金材料科学与工程)*, 2021, 26(2): 182-188.
- [12] DMITRY Z, DILYUS C, VALERII T, *et al.* Manufacturing of single-polymer composite materials based on ultra-high molecular weight polyethylene fibers by hot compaction[J]. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2020, 29(3): 1522-1527.
- [13] LONG A Y (龙爱云), ZHAO C S (赵传山), JIANG Y F (姜亦飞), *et al.* Preparation of a water-soluble phenolic resin and its application in oil filter paper[J]. *China Pulp & Paper (中国造纸)*, 2015, 34(6): 28-34.
- [14] ZHAI X Y (翟晓勇), ZHOU W C (周万城), LUO F (罗发), *et al.* Effect of hot-pressing parameter on mechanical and dielectric properties of chopping SiCf/LAS composites[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2007, 24(11): 1051-1055.
- [15] ZHUANG S J (庄思杰), ZHANG J X (张静贤), LONG Z (龙柱), *et al.* Preparation of gallic acid/ethylenediamine co-deposited polyester fiber and its paper-forming properties[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38(4): 846-852.
- [16] LI M J (李梦洁), DONG J (董杰), ZHAO X (赵昕), *et al.* Preparation and properties of nanoaramid reinforced aramid pulp insulating composite paper[J]. *Insulating Materials (绝缘材料)*, 2020, 53(9): 13-18.
- [17] ZHANG P P (张盼盼). Study on preparation and properties of low dielectric constant polyimide films[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology (哈尔滨工业大学), 2018.
- [18] ZHAO Z Z (赵忠政), JIN W B (金文斌), LUO P D (罗培栋), *et al.* Preparation and properties of polyarylate fiber insulating paper[J]. *China Pulp & Paper (中国造纸)*, 2021, 40(10): 24-29.
- [19] LIU C C (刘崇崇), CHEN L (陈乐), GUO S (郭帅), *et al.* Preparation of dry spinning polyimide insulating paper and study on its performance[J]. *New Chemical Materials (化工新型材料)*, 2016, 44(10): 82-84, 87.
- [20] LIAO R J (廖瑞金), LI X (李萧), YANG L J (杨丽君), *et al.* Effect of the ratios of aramid fiber to pulp on the properties of aramid paper[J]. *High Voltage Engineering (高电压技术)*, 2015, 41(2): 364-373.
- [21] JIA W Q (贾旺强), ZHENG J Z (郑进智), LIU Z H (刘泽华), *et al.* Effect of cellulose nanofibrils on the performance of capacitor tissue paper[J]. *China Pulp & Paper (中国造纸)*, 2019, 38(10): 13-19.