

剑麻纤维增强聚丙烯复合材料的性能研究

研究生：梁小波

导 师：曾汉民 教授

摘 要

采用片状层压工艺制备了剑麻纤维（SF）增强聚丙烯（PP）复合材料，研究了不同表面处理对 SF 增强 PP 复合材料性能的影响。主要介绍含氟防水剂和硅烷偶联剂处理对剑麻纤维及复合材料的影响，并与未改性剑麻纤维增强聚丙烯复合材料的性能进行对比。

为了减少现有加工工艺对剑麻纤维的损伤，引进片状层压工艺制备剑麻纤维增强聚丙烯复合材料。此工艺适用于制备大型复杂形状的制品，在加工过程中能减少剑麻纤维的受损程度，且产品中剑麻纤维较长，从而提高产品的综合性能。

本论文研究了 SF 增强 PP 复合材料不同 SF 长度和不同 PP 含量对复合材料无缺口冲击强度、弯曲强度和弯曲模量的影响，采用高级仪器化摆锤冲击试验机对复合材料的冲击过程进行全面分析，并借助扫描电子显微镜对复合材料的冲击破坏断口进行观察。发现在一定范围内增加 SF 长度和降低 PP 含量有利于复合材料力学性能的提高，当 SF 的长度为 20mm、 $W_{pp}=30\%$ 时，SF 对 PP 的增韧效果最好。

通过扫描电镜（SEM）、热重分析（TG）、红外光谱（IR）、X-射线光电子能谱（XPS）和表面张力试验等手段表征了含氟防水剂和硅烷偶联剂处理前后的 SF 表面状况和热性能的变化，并对复合材料的力学性能和防水性进行了研究。发现含氟防水剂与 SF 的作用主要以化学作用为主，并使得 SF 束的结合力减弱，含氟防水剂能有效地降低 SF 的吸水性。硅烷偶联剂与 SF 的作用主要以物理作用为主，并使得 SF 束结合得更紧密，但是防水性比用防水剂处理过的 SF 要差。含氟防水剂和硅烷偶联剂对 SF 热稳定性的影响均不大。硅烷偶联剂能有效地改

善 SF 和 PP 基体之间的界面粘结，从而提高复合材料的力学性能，而含氟防水剂的改善效果不明显，但是含氟防水剂能使复合材料的防水性大大提高。

关键词: 剑麻纤维, PP, 复合材料 , 力学性能, 冲击特性, 表面处理, 表面状况, 热性能 , 防水性

The Study of the Properties for Short Sisal Fiber-Reinforced Polypropylene Composites

M.S. Candidate: Liang Xiaobo

Supervisor: Professor Zeng Hanming

The thesis is to study the effect of different kinds of surface treatments on the properties of short sisal fiber/polypropylene composites, which are produced by the method of Sheet Molding Compounding. It mostly introduces the effect of Silane Coupling Agent and Fluorine Containing Waterproofing Agent on SF and SF/PP composites, which are contrasted with SF/PP composites untreated.

For the purpose of reducing the damnification of existing technics on sisal fiber , we introduce into the technics of Sheet Molding Compounding for SF/PP composites. It has been found that the technics is suited for large-scale products with complex shape, and it can reduce the injured degree of SF in the process , and the SF in the products is longer, thereby improves the integrate properties of produces.

The effect of different length of SF and different content of PP on the non-notched impact strength、the bending strength and modulus of SF/PP composites has been studied. The impact processes for composites are analyzed thoroughly by means of API impact test machine, and the impact fracture surface is observed by Scanning Electron Microscope (SEM). It has been found that the mechanical properties could be improved by increasing the length of SF and decreasing the content of PP, and sisal fiber could improve the toughness of polypropylene most obviously when the length of SF was 20mm and the content of PP was 30%.

The means of SEM, TG, IR, XPS and surface tension test are used to study the surface conditions and thermal properties of SF after treated by Fluorine Containing Waterproofing Agent and Silane Coupling Agent, the mechanical properties and the water resistance of SF/PP composites have been studied. It has been found that the Fluorine Containing Waterproofing Agent makes the cohesion of fiber tow weakened

and also decrease the water absorbance of SF treated by Fluorine Containing Waterproofing Agent effectively. Silane Coupling Agent can make the cohesion of fiber tow more tighter by physical action but the water resistance of SF after treated by Silane Coupling Agent is worse. Both the Fluorine Containing Waterproofing Agent and Silane Coupling Agent have little effect on the thermal stability of SF. Silane Coupling Agent can improve cohesiveness between SF and PP basic resin , so the mechanical properties of composites can increase. But the effect of Fluorine Containing Waterproofing Agent was not obvious. The Fluorine Containing Waterproofing Agent can increase the water-resistance of composites to a great extent.

Keywords: Sisal fiber, PP , composite, mechanical properties, impact properties, surface treatment , surface condition, thermal properties, water resistance.

目 录

└─┬─文摘

└─┬─英文文摘

└─┬─第一章前言

└─┬─┬─1.1 剑麻纤维概况及与其他纤维的比较

└─┬─┬─1.2 剑麻纤维的表面处理方法及表征

└─┬─┬─1.3 剑麻纤维增强复合材料的结构与性能

└─┬─┬─1.4 剑麻纤维增强复合材料的应用

└─┬─┬─1.5 本论文的目的、意义和构思

└─┬─第二章实验部分

└─┬─┬─2.1 实验

└─┬─┬─┬─2.1.1 原料

└─┬─┬─┬─2.1.2 实验方法

└─┬─┬─2.2 主要表征技术与方法

└─┬─第三章未改性剑麻纤维增强聚丙烯复合材料的性能研究

└─┬─┬─3.1 未改性剑麻纤维增强聚丙烯复合材料的力学性能研究

└─┬─┬─┬─3.1.1 不同纤维长度对 SF/PP 复合材料力学性能的影响

└─┬─┬─┬─3.1.2 不同 PP 含量对 SF/PP 复合材料力学性能的影响

└─┬─┬─3.2 未改性剑麻纤维增强聚丙烯复合材料的抗冲击特性研究

└─┬─┬─┬─3.2.1 不同纤维长度对 SF/PP 复合材料冲击性能的影响

└─┬─┬─┬─3.2.2 不同 PP 含量对 SF/PP 复合材料冲击性能的影响

└─┬─┬─┬─3.2.3 SEM 观察到的界面形态与短切 SF/PP 复合材料冲击性能的关系

└─┬─┬─┬─3.2.4 短切 SF/PP 复合材料与纯 PP 的冲击过程比较

└─┬─┬─3.3 小结

└─┬─第四章含氟防水剂和硅烷偶联剂处理对剑麻纤维及复合材料的影响

└─┬─┬─4.1 表面处理对剑麻纤维表面状况及热性能的影响

└─┬─┬─┬─4.1.1 扫描电镜观察

└─┬─┬─┬─4.1.2 红外光谱分析

└─┬─┬─┬─4.1.3 热重分析

└─┬─┬─┬─4.1.4 X-射线光电子能谱分析 (XPS)

└─┬─┬─┬─4.1.5 表面张力试验

└─┬─┬─┬─4.1.6 表面处理原理分析

└─┬─┬─4.2 表面处理对剑麻纤维增强聚丙烯复合材料力学性能及防水性的影响

└─┬─┬─┬─4.2.1 SFF/PP (SFKH/PP) 复合材料与 SF/PP 复合材料的力学性能比较

└─┬─┬─┬─4.2.2 SFF/PP 复合材料和 SFKH/PP 复合材料的防水性

└─┬─┬─4.3 SFF/PP 复合材料浸水前后的力学性能比较

└─┬─┬─4.4 小结

└─┬─第五章结论及有待进一步研究的方向

└─┬─参考文献

└─┬─附录：发表文章及专利

└─┬─致谢

└─┬─原创声明

第一章 前言

1.1 剑麻纤维概况及与其他纤维的比较

剑麻原产于中美州墨西哥约克丹半岛。墨西哥人民自古就利用剑麻纤维作为编织原料。1750 年欧洲开始用于制造船舰索, 1845 年传入巴拿群岛、西印度群岛, 1893 年传入东非, 后逐步传入印度、菲律宾、印度尼西亚等地。据资料记载, 剑麻在中国栽培已有 100 多年, 早在 1901 年曾由华侨从国外引进我国台湾和福建种植, 以后推广到广东、广西和云南省的南部地区种植^[1,2]。现在剑麻已经广泛生长于非洲、亚洲、拉丁美洲等热带地区的十几个国家^[3,4]。全球每年的剑麻产量高达 4.5 百万吨^[5,6], 坦桑尼亚和巴西是主要的生产国家^[7-12]。

剑麻是龙舌兰麻类的一种, 属龙舌兰科 (Agavaceae), 龙舌兰属 (Agave)。它是多年生单子叶草本植物。剑麻的叶片疏生, 叶片较长, 剑形, 叶缘分有刺和无刺两种, 叶片深绿, 初生叶片稍附腊粉。叶肉多汁, 根据测定, 一般纤维含量为 4~5%, 麻汁为 35~45% (加工后压榨出来部分), 麻渣为 50~60% (内含麻汁, 即不流出部分)^[1]。

剑麻纤维来自剑麻叶片中的许多纤维束, 而不是象其他麻类纤维取自茎韧皮的韧皮纤维束^[8]。剑麻每一叶片含有 1000 多个纤维束, 而每个纤维束由 100 个~200 个纤维细胞组成, 纤维束的尺寸为 $100\mu\text{m}\sim 300\mu\text{m}$ ^[12]。与其它天然植物纤维一样^[13,14], 剑麻纤维的化学组成以纤维素(50%~65%)、木质素(8%~20%)、半纤维素(12%~10%)三大组分及少量提取物为主, 这些化学成分含量随种植地域及生长年份的不同而有所差异, 从而影响剑麻纤维的结构和性质^[15]。表 1 为剑麻纤维中三大组分的组成表。另外, 实验条件如纤维长度、测试速度等对剑麻纤维的性质测试也造成一定的影响^[16,17]。Chand 等人^[15]报道了天然纤维的测试长度和测试速度对力学性能的影响。几个研究小组对剑麻纤维的化学组成进行了研究^[18-21]。Wilson 等人^[18]报道, 剑麻纤维含有 78% 的纤维素、10% 的半纤维素、8% 的木素、2% 的蜡粉和大约 1% 的灰分 (以上百分数均指重量百分数)。Rowell 等人^[19]发现, 剑麻纤维含有 43%~56% 的纤维素、7%~9% 的木素、21%~24% 的戊聚糖和 0.6%~1.1% 的灰分。Joseph 等人^[20]报道, 剑麻纤维含有 85%~88% 的纤维素。Chand 和 Hashmi^[21]通过对剑麻生长年份的研究指出, 剑麻纤维

的纤维素和木素含量分别在 49.62%~60.95%和 3.75%~4.40%范围内变化。剑麻纤维的长度介于 1.0~1.5m 之间,直径大约为 100~300 μm ^[22]。剑麻纤维的强度主要由纤维素原纤提供,纤维素是 D-吡喃葡萄糖酐彼此以 β -1,4 苷键连接而成的线形高分子^[23],其重复单元中每一基环含有 3 个羟基,大量的羟基使得剑麻纤维具有亲水性,从而导致剑麻纤维与疏水基体之间较差的界面粘结和较差的防水性。这些羟基还可以在分子内或分子间形成氢键,因而纤维素具有很高的结晶度;纤维素大分子的原纤沿纤维轴形成螺旋,原纤与轴向的夹角越小则纤维的强力和硬度就越高。此外,纤维素的聚合度和结晶度也是决定植物纤维力学性能的重要因素。

由于具有以上的化学组成和结构,所以剑麻纤维质地坚韧、富有弹性、拉伸强度高、耐摩擦、耐腐蚀、耐低温。在水湿条件下,剑麻纤维拉伸强度更强,经海水浸泡不易腐烂,此特性是黄麻、红麻等韧皮纤维所韧皮纤维不能比拟的^[24],而且剑麻纤维的拉伸断裂强度比黄麻及红麻高一倍以上,是所有麻类纤维中最高的,所以剑麻纤维往往作为高强度及耐腐蚀的海上缆绳材料使用^[25]。在植物纤维中,剑麻纤维的强度和模量是比较高的,纤维的拉伸强度和模量分别为 450MPa~700MPa 和 7GPa~13GPa^[26],价格也比较低廉,是玻璃纤维价格的 1/9,碳纤维价格的 1/500^[27]。表 2 为剑麻和其他麻类及玻璃纤维的性能比较。

表 1-1 纤维素、木质素和半纤维素的组成^[30]

Tab1-1 The composing of cellulose、hemicellulose and lignin^[30]

组成物	单体组成	分子状态
纤维素	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$	线型高聚物
木质素	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	三维网状高聚物
半纤维素	多缩戊糖	线型高聚物

表 1-2 剑麻和其他麻类及玻璃纤维的比较^[31-39]Tab1-2 The compare of sisal fiber and other hemp fiber and glass fiber^[31-39]

	剑麻	亚麻	黄麻	苧麻	大麻	玻璃纤维
比重/g · cm ⁻³	1.26	1.49	1.21	1.54	1.40	2.60
纤维素/%	50~65	67	60	75	60	
半纤维素/%	12~20	11	12	12	18	
木质素/%	8~10	2	18	2	8	
果胶等/%	5	20	10	11	14	
抗张强度 /MPa	718	715	387	1078	672	2300
抗张模量 /GPa	2.9	1.8	1.7	3.2	2.5	73
断裂伸长率 /%	2.2	1.8	1.5	1.8	2.2	3.2
比强度	570	480	320	700	480	855
比模量	2.3	1.2	1.4	2.1	1.8	28

1.2 剑麻纤维的表面处理方法及表征

复合材料是多相非均匀材料,由纤维、基体和界面三大组分构成,它的性能与材料各相的组分、界面相容性、纤维排列方向,铺层顺序以及工艺条件有关^[40],其中界面对材料的物理和化学性能起到重要的作用^[41-42]。剑麻纤维由于含有大量的羟基而呈现亲水性,而大部分聚合物是憎水的,因而不利于剑麻纤维与树脂基体的界面粘结;同时亲水性的纤维还容易吸取外界的水分,使材料在使用过程中界面逐渐脱粘,造成性能下降。此外,剑麻纤维还存在着结构不均匀和尺寸稳定性差的缺陷。因此,在制备剑麻纤维/树脂基复合材料前通常需要对纤维进行改性处理,以降低其亲水性及吸湿性,提高复合材料的界面粘结力。目前改性的方法有物理方法和化学方法两类。这些改性方法对纤维和基体之间的界面粘结产生不同的效果。

1.2.1 物理处理方法

物理方法不改变纤维的化学成分，通过影响纤维的结构和表面特性，由此改变纤维和基体的亲和力。剑麻纤维是由纤维素、木质素、半纤维素、果胶等组成的复杂体系。其中木质素、半纤维素和果胶的分子量较低，在物理作用（热、辐射等）下其物理和化学变化与大分子纤维素有所不同；而纤维素大分子是结晶性高聚物，存在着晶区和非晶区，在物理作用下其物理和化学性质都会发生变化，进而影响到复合材料的力学性能。物理方法包括热处理、放电处理、 γ 射线辐照处理、蒸汽爆破处理、等离子体处理和拉伸处理等。

1.2.1.1 热处理

热处理是很常用表面改性的方法，适度的热处理可以提高剑麻纤维的结晶度，使其断裂强度和初始模量有明显增加，吸水性略有下降，提高复合材料的综合性能。杨桂成等人^[43]使用 IR, X-ray 衍射和 TG 研究了热处理对剑麻纤维化学结构和结晶度的影响。他们得出结论：在低于 200℃ 的处理下，剑麻纤维的化学结构不发生改变而结晶度和密度都会升高。热处理可以使剑麻纤维的拉伸强度上升约 30%，这是由于纤维素的结晶度增加所致^[44]。

1.2.1.2 放电处理

放电处理包括电晕和低温等离子体处理，可以改变植物纤维的表面能。研究表明，木材表面经电晕放电处理后可有效增加极性的醛基数目；同样，不同的纤维在经过低温等离子体处理后，能影响其表面活性基团和界面分子的交联度^[45]。放电处理方法对于非活性的聚合物如聚苯乙烯、聚乙烯和聚丙烯等是非常有效的。它被成功的应用在植物纤维的改性上，从而降低植物纤维增强复合材料的熔体粘性和改进力学性能。

1.2.1.3 γ 射线辐照

γ 射线辐照可在纤维表面引发活性基团，与基体反应后增强界面。刘原^[46]研究了 γ 射线辐照对剑麻纤维增强复合材料性能的影响。结果表明，在低的辐照剂量下，原纤间的木质素部分降解而纤维素大分子本身被破坏不多，材料的拉伸

性能下降不多。当辐照剂量增加到一定程度以后,纤维素晶体中的长链段发生了断裂降解,导致材料强度降低很多。随着辐射剂量继续上升,纤维本身强度受到极大的损伤,材料的冲击强度下降剧烈。

1.2.1.4 蒸汽爆破处理

蒸汽爆破处理是最近发展起来的新技术。主要是利用高温高压水蒸气处理纤维原料,并通过瞬间泄压过程实现原料的组分分离和结构变化。在蒸汽爆破过程中存在以下几方面作用:类酸性水解作用及热降解作用、类机械断作用、氢键破坏作用和结构重排作用。廖双泉^[47,48]等人采用蒸汽爆破处理技术处理剑麻纤维。通过化学分析方法及扫描电镜、红外光谱、X-射线衍射等现代分析手段分析蒸汽爆破处理前后剑麻纤维化学组分和形态结构的变化。结构表明,蒸汽爆破处理技术能够实现剑麻纤维各组分的有效分离,减少杂质成分,提高纤维素含量;同时,蒸汽爆破处理能改善剑麻纤维的形态结构,提高化学试剂的可及度,改善化学反应性能。

1.2.2 化学处理方法

强极性的植物纤维从本质上说很难与疏水的 C-H 聚合物相容,但由于纤维存在着大量的活性羟基基团,可通过适当的化学改性,改变纤维表面性质和结构,或在其表面引入新的官能团,增加纤维与基体的相容性,改善界面性能,从而改善材料的力学性能和吸湿性能。

1.2.2.1 碱处理

最常见的化学改性方法是碱处理(丝光处理),通过适度的碱处理,可以溶去表面的半纤维素和木素及其它杂质,使纤维产生粗糙的表面形态,同时由于碱与羟基反应,破坏了部分纤维素分子链间的氢键,降低纤维密度,纤维变得松散,这些都增加了纤维与基体浸润的有效接触面积,从而有利于增强界面的粘合,提高复合材料的力学性能;另一方面,碱处理可以导致剑麻纤维中部分原纤解旋,使原纤更贴近纤维轴向,有利于提高纤维的弹性模量,因此对复合材料的性能改善也有所帮助^[49]。

1.2.2.2 碱+热处理

刘原^[46]用碱+热处理剑麻纤维,发现复合材料的拉伸强度比相同体积含量的碱处理纤维复合材料略有下降,而模量则有较大增长,这是因为在碱处理时,SF中的木质素被部分溶掉,而暴露出原纤界面,在热处理时,该界面的表面能上升,吸附树脂能力增强,使树脂更易渗入原纤间隙中使原纤间界面增强。由于渗入原纤间的树脂增加,能更强烈地限制原纤在受力时的解旋与重排,所以材料的拉伸强度略有下降。热处理后由于纤维素大分子的结晶度上升,纤维本身的模量有所上升,同时,由于原纤的表面能升高导致的原纤间界面增强,使原纤在受力时相互之间的位移也受到限制,因此导致剑麻纤维增强复合材料的模量上升。60%纤维含量的碱处理后热处理纤维增强复合材料,其弯曲强度和模量均有升高,这是由于热处理后表面能升高导致形成更强的界面,增加了材料的弯曲强度和模量。

1.2.2.3 化学偶联

化学偶联是另一类重要的化学改性方法^[50,51]。当纤维和基体两组分不相容时,可通过引入第三组分的方法以改善纤维和基体的界面来提高材料的性能,包括接枝共聚、涂敷偶联剂(如有机硅烷、异氰酸酯)等。偶联作用的几种机理是^[13]:

- (1) 偶联剂消除弱的结合层;
- (2) 偶联剂产生韧性的新结合层;
- (3) 偶联剂在纤维与基体间产生高度相间交联区;
- (4) 偶联剂改善了纤维与基体的浸润性;
- (5) 在纤维与基体间形成共价键;
- (6) 改变纤维表面的酸碱度。

1.2.2.3.1 接枝共聚

接枝共聚是植物纤维化学改性较有效方法之一^[52,53]。这个反应由纤维分子的自由基引发。纤维先用具有选择性离子水溶液处理,然后在高能辐射下曝光。这样,纤维素分子裂解形成自由基,然后用一种合适的溶液(与聚合物基体相容)处理纤维素的自由基部分,如乙烯基单体、丙烯腈、甲基丙烯酸甲酯,聚苯乙烯。共聚的结果使得其同时具有纤维素纤维和嫁接聚合物的特性。例如,用 MAH-PP

共聚物进行纤维素纤维的处理能提供通过界面的共价键。经过这种处理后,纤维的表面能升高到和基体的表面能非常接近的水平,这样可以得到更好的润湿性和更高的表面粘结性。PP 链允许改性纤维和 PP 基体之间部分结晶和粘结偶合。接枝共聚合的方法虽然很有效但是很复杂。

Barkakaty^[54]对 SF 用 γ 射线和硝酸铈铵引发接枝甲基丙烯酸, 乙基丙烯酸, 甲基丙烯酸甲酯等单体, 并研究了其表面形态和力学性能。发现在接枝 MA>20% 以上时, 才可以观察到纤维表面有较多的沉积物。当 MMA 接枝率更高时, 纤维表面起毛, 在各单纤间产生均聚物的架桥, 直至由于共聚层太厚而产生开裂。在低于 26% 的 PEA 接枝率下随接枝率的提高, 接枝物可进入官腔, 附着在管壁的中间层。SF 接枝后表面形态的变化受以下因素的影响: (1) 接枝引发的方法 (2) 接枝时的试验条件 (3) 接枝前的化学改性方法 (4) 接枝单体。在接枝 PEA 和 PMA 后, SF 变得较为柔软, 而接枝 PMMA 的 SF 则变得坚韧。接枝 SF 的力学性能依赖于以下条件: 引发防水、单体种类、接枝率和接枝前的碱处理程度。

周兴平等人^[55]研究了 PP/PMMA 接枝剑麻纤维复合材料的结构和性能。结果表明, PMMA 表面接枝的 SF 增强了 PP 和 SF 之间的作用力, 改善了 PP/SF 的热稳定性, 降低了 PP 相的熔点。PMMA 接枝的 SF 提高了 PP 的模量, 对 PP 有明显的增韧作用。

1.2.2.3.2 有机硅烷处理

经过有机硅烷处理后的剑麻纤维拉伸强度略有提高, 可归因于硅烷中所含有的氨基可与环氧树脂中的环氧基反应而参与其固化形成较强的界面。单向 SFRP 材料的破坏方式主要表现为沿纤维方向的纵向开裂, 硅烷偶联剂所产生的强界面在一定程度上抑制了这种破坏方式, 所以其拉伸强度略有提高。

Singh^[56]研究了硅烷偶联剂处理后的 SF 表面性能, 发现其表面接触角和表面能的极性分量均无变化而自由能略高。硅烷处理后相同克数的纤维制备的复合材料纤维体积含量相同, 所以材料总的空隙率也无太大变化。说明硅烷处理后的纤维/基体界面增强并非来自于纤维表面的树脂浸润性的改善, 而是与硅烷链段在界面上的交联作用有关。当由于单向材料的承载以纤维为主, 且环氧树脂中的—OH、—NH—基可与纤维上的—OH 基产生氢键作用, 本身已具有较强的作用, 所以其

提高的效果有限。从硅烷偶联剂处理后材料的冲击性能可以看出,有机硅所形成的强界面在一定程度上抑制了纤维的拔出,使材料的冲击性能下降。硅烷偶联剂处理后材料的弯曲性能的提高也说明材料的界面有一定的提高。

1.2.2.4 乙酰化处理

乙酰化处理能改进纤维表面性能。有人报道乙酰化后,棉纤维表面的表面能升高了 40%,这是由于表面极性基团的作用。轻度乙酰化后, SF 的表面能提高了 120%,甚至略高于碱处理后的纤维。这是因为高表面能的物体通常易吸收低表面能有机物以降低其表面能^[57]。而且乙酰化纤维的表面能中非极性部分很低。根据 Sihgh^[56]的观点表面自由能中非极性部分越高,树脂越能均匀的附着在材料表面。

剑麻纤维在 NaOH 溶液中处理时,一方面碱液将部分的果胶、木质素等杂质溶解,造成空隙增多;另一方面是碱液对 SF 有溶胀作用,使纤维素大分子氢键变弱,并破坏了一部分晶体结构^[58]。但洗去碱液以后,已分离的纤维素大分子链又重新接近,降低了碱液的膨润作用。为了尽可能保持碱液的膨润作用,经碱处理后在刚形成的水化纤维素大分子链羟基上引入少量(1.6~2.4%)的乙酰基来限制其结构规整性,从而可以增加 SF 的柔韧性^[59]。Chand^[60]等人在对剑麻纤维用冰醋酸和醋酐乙酰化制得乙酰化率为 47.7%的纤维,发现其细胞壁已经破裂,纤维强度也从 445MP 降至 320MP。

1.2.2.5 氰乙基化处理

氰乙基化处理与乙酰化相似,也是在用 NaOH 溶液膨润纤维素的分子链以后,使丙稀氰与纤维素上的羟基反应以限制分子链的规整性。由于纤维素的结晶度降低所以其塑性有所增加,这一点从材料的模量变化可以看出。氰乙基化后的纤维基本保持了原来的形态,纤维表面的一CN 基团,在 NaOH 溶液中极易水解为酰胺基、羧酸等,因此纤维表面有较多的活性基团,易与树脂产生化学或物理反应,导致其界面较强。

季晓雷等人^[61]研究了剑麻纤维经氰乙基化变性后理化性能的变化情况。发现氰乙基化变性使得剑麻纤维的物理机械性能发生了显著改变,断裂伸长率增加,杨氏模量下降。同时,纤维化学组成也发生了变化,纤维素含量大幅提高,半纤

纤维素、木质素等杂质含量下降，纤维刚性下降，柔韧度提高。

1.3 剑麻纤维增强复合材料的结构与性能

根据剑麻纤维增强复合材料中的基体类型，可以将复合材料分为以下几类：

- (1) 剑麻纤维增强热塑性树脂复合材料
- (2) 剑麻纤维增强热固性树脂复合材料
- (3) 剑麻纤维增强橡胶复合材料
- (4) 剑麻纤维增强水泥和石膏复合材料
- (5) 其它的基体复合材料

植物纤维/树脂基复合材料的增强机理有以下四种^[40,61]：

(1) 树脂浸润机理

植物纤维和树脂经热压或混合后渐进渗合，基体树脂浸入植物纤维束的导管、筛管和细胞壁等的空腔内，由于树脂的浸入，填充了植物纤维细胞中的空腔和细胞的间隙，在试件表观尺寸相同的情况下，植物纤维/树脂基复合材料的实际承载能力有所增强，大部分力学性能得到提高。

(2) 分子间扩散、结合机理

在植物纤维中，纤维素分子间除了有强的氢键作用外，也包括弱的范德华结合力。受热压时，纤维素分子的自由羟基间的距离缩短，形成氢键数目增加，结合力增大。而且在足够高的热压温度下，纤维表面相互接触，分子之间彼此扩散，充分发挥邻近纤维的结合力。同时，大多数树脂具有能与纤维表面上的游离羟基形成氢键的官能团，形成相互作用的氢键和范德华力结合。以上作用都能提高了微结构的结合力，增强了复合效果。

(3) 天然纤维胶合的增强机理

在植物的纤维周围和木质素中存有果胶质，果胶自身虽没有多少强度，但在纤维受热压后，果胶可发挥更好的粘结作用，即使不加树脂，在适当的热压条件下，纤维由自身胶粘合也可成形。这种特性是人工合成复合材料所不具备的，而是植物纤维复合材料共有的，既有自身的胶结，再加上树脂的粘合，使复合增强更有效。

(4) 密度增强机理

植物纤维比合成纤维具有更明显的粘弹性和可压缩性。在热压条件下,植物纤维受侧压而收缩,纤维排列更紧密,纤维间隙减少,薄壁细胞体积也缩小,其效果相当于纤维密度提高,而且界面受热压后也致密,从而增强了热压植物纤维/树脂基复合材料的强度和刚度。

1.3.1 剑麻纤维增强热塑性树脂复合材料

由于热塑性树脂具有价格低廉、成型工艺简单并可回收再利用的优点,近年来,剑麻纤维增强热塑性树脂开始吸引了人们更多的关注。从已有的报道来看,热塑性树脂复合材料的加工多采用熔融或溶液共混的方法将纤维和基体均匀混合后,经挤出、注射成型^[27,62]。

1.3.1.1 剑麻纤维增强聚乙烯

Joseph 等^[63]将短剑麻纤维混入低密度聚乙烯中并对其力学性能进行了研究,发现材料的性能受纤维含量、长度、纤维排列方向和成型工艺的影响。在采用溶剂法混料时,由于避免了熔融高温混料对纤维造成的损害,其材料的拉伸强度提高了 30%;复合材料的强度随纤维体积含量的提高而逐步增加,与混合律相符;短剑麻纤维的长度增加使材料的性能提高,当纤维长度为 6mm 时,材料的强度达到最大值,然后开始下降;纤维取向研究表明:单向排列时复合材料的拉伸强度和模量是无规排列时的两倍多。他们还研究了几种常用的纤维处理方法(包括碱处理、异氰酸酯处理和过氧化物引发接枝聚乙烯处理等)对短剑麻纤维/低密度聚乙烯体系性能的影响。结果表明:这几种处理方法均可提高材料的性能(拉伸强度提高达 25%~35%),其中过氧化物引发接枝聚乙烯处理的效果最好,异氰酸酯处理次之。研究还表明:纤维采用接枝处理后,复合材料的拉伸强度随引发剂浓度的增加而增加并存在极大值,说明当纤维表面完全被接枝的聚乙烯包覆后,阻碍了聚乙烯自由基与纤维继续反应,引发反应将被终止,过量的过氧化物会引起一些聚乙烯分子自身交联,使得材料的强度反而有所下降。Joseph 等人^[64]还研究了以异氰酸酯处理和未处理的剑麻短纤维增强低密度聚乙烯的动态力学特性。通过对 SF/LDPE 体系的纤维含量、纤维长度、纤维取向和纤维表面处理后性能的研究发现:填充了 10%剑麻短纤维的 LDPE 可明显增加材料的储能模量(E')和损耗模量(E''),但随后 E' 和 E'' 随剑

麻纤维含量上升而变化缓慢。这是由于较高纤维含量的复合材料中纤维与纤维间的相互作用导致了其分散性不良。材料的阻尼特性随着纤维含量的增加而增加。材料的 E' 和 E'' 随着温度的上升而下降。材料的动态力学性能受纤维方向的影响很大, 剑麻纤维纵向排列的材料显示出最大的 E' 和 E'' , 而横向排列的材料 E' 和 E'' 最低。剑麻纤维随机排列的材料性能介于纵向和横向的材料之间。纤维长度对复合材料的动态力学性能也有影响。当剑麻纤维的临界长度为 6mm 时, 材料可得到最大的动态模量。这是因为对与最佳的基体—纤维的力传递来说存在一个临界的纤维长度。异氰酸酯处理的剑麻纤维增强低密度聚乙烯复合材料的 E' 和 E'' 较未经过处理的剑麻纤维增强低密度聚乙烯复合材料的 E' 和 E'' 高, 说明了材料界面对材料动态力学性能有影响。

Paul 等人^[65]对短剑麻纤维增强低密度聚乙烯复合材料的电性能进行了研究。为了改善复合材料的界面粘结, 预先对剑麻纤维进行表面处理, 如碱处理、CTDIC 处理、硬脂酸处理、过氧化处理、高锰酸钾处理和乙酸化处理。结果表明, 复合材料的介电常数随着纤维填充量的增加而逐步升高, 随着频率的升高而降低。化学处理导致复合材料介电常数值降低。这是由天然纤维预处理后亲水性降低引起的。预处理的 SF/LDPE 复合材料的体积电阻系数值比未处理的复合材料要高。高锰酸钾处理的 SF/LDPE 复合材料体积电阻系数值依赖于高锰酸钾溶液的浓度, 随着高锰酸钾溶液浓度的升高, 体积电阻系数值先上升到最大值, 然后降低。预处理后的 SF/LDPE 复合材料的介电损耗因子比未处理的复合材料低。对所有的复合材料, 松弛峰都在同一区域出现。

Manolache 等人^[66]在无线电频 (RF) 一等离子体条件下, 用二氯硅烷 (DS) 对剑麻纤维增强高密度聚乙烯进行表面功能化, 并用化学分析的电子光谱 (ESCA) 和荧光技术对其进行表征。研究表明, $-\text{SiH}_x\text{Cl}_y$ 存在于等离子体裸露的表面, 可以通过选择合适的等离子参数来控制功能化反应的发生。

1.3.1.2 剑麻纤维增强聚丙烯

Joseph 等^[67]对短剑麻纤维/聚丙烯进行了研究, 结果表明: 纤维长度为 2mm 时复合材料的强度最高; 纤维经向排列时材料的强度优于纬向排列和随机排列, 而纬

向排列时材料的强度最差;复合材料的强度随纤维体积分含量的增加而提高。用氢氧化钠、高锰酸钾、二异氰酸甲酯和马来酸酐对纤维处理后,材料的拉伸强度均有所提高,其中氢氧化钠处理提高的程度最大,达 20%左右。他们还用苄基氯处理剑麻纤维,结果表明,苯甲酰化作用能改善纤维和基体之间的界面粘结^[68]。用熔融混合和溶液混合方法制备短剑麻纤维增强 PP 复合材料的过程中大量纤维受损,利用光学显微镜对纤维受损情况进行了分析。用一个多项式方程可以模拟熔融混合中纤维长度的分布。对 SF/PP 复合材料力学性能的实验值和现有的理论模型值进行了比较,如改进的混合物规律、平行和序列模型、Hirsch 模型和 Bowyer-Baders 模型^[69]。用毛细管流变仪对短剑麻纤维增强聚丙烯复合材料的熔融流变性能进行研究^[70]。结果表明,剑麻纤维加入到 PP 中导致熔体粘度的升高和熔体弹性的降低。比较熔融混合和溶剂混合这两种制备复合材料的制备方法,发现溶剂混合方法制备的复合材料粘度较高。为了改善基体和纤维的相互作用,用异氰酸酯、马来酸酐和高锰酸钾等化学试剂进行表面改性。通过对粘度理论值和实验值的比较发现,非线性的纤维导致粘度的实验值比理论值稍高。该研究小组还对 SF/PP 复合材料的热行为和结晶行为进行了研究^[71]。为了改善纤维和基体之间的界面粘结,使用 PPG/TDI、MAPP 和 KMnO_4 对剑麻纤维进行表面改性。研究发现,处理过的剑麻纤维增强复合材料的性能比未处理的要好。DSC 结果表明,剑麻纤维的加入使得材料结晶温度和结晶度提高,这是由纤维表面的成核作用导致跨晶区域的形成引起的。增加纤维含量,PP 组分的熔融温度移向更高的温度表明 PP 的熔融受阻。跨晶粒层形成的厚度依赖于结晶温度和时间。在静止的状态下,跨晶粒的生长速度较慢,但是在应力存在的情况下则生长较快。加载在纤维和基体界面的应力引发成核,PPG/TDI 处理对剑麻纤维成核能力的提高程度较小。对 SF/PP 复合材料的动力学性质进行的研究表明^[72],SF 加入到 PP 中使得材料的储能模量和损耗模量上升而机械损失因子下降。储能模量随着温度的升高而降低。处理过的剑麻纤维增强复合材料相对于未处理过的表现出更好的性能。

Selzer^[73]等研究了环境对短剑麻纤维增强聚丙烯复合材料的影响。在 HCl、NaOH 和沸水中试验 500 小时后,材料的弯曲强度受到了极大的影响,分别下降了 37%、49%和 71%。材料的刚度在前 50 小时内即有很大的降低,分别为 37%、27%和 64%。但随后几乎是恒定值。因此,水分对材料的破坏大于 HCl 和 NaOH。

以上实验未能体现出 PP 良好的耐侵蚀性,这是因为在加工过程中形成的空隙使得水蒸气容易沿这些空隙浸入材料,使得 PP 良好的耐侵蚀性未发生作用。

Fung^[74]等人用注塑成型的方法制备了 MAPP 接枝剑麻纤维 (SF) 复合材料。研究表明, SF/MAPP 复合材料的熔体粘度比 SF/PP 复合材料低, PP 的马来化作用可以提高复合材料的拉伸强度,这是由 MAPP 可以改善纤维和树脂的界面粘结所导致,同时 SF/MAPP 复合材料的冲击强度降低。改善的纤维和树脂界面阻止了纤维/基体的剥离和纤维拔去的发生。Xie 等人用注塑成型的方法制备了 PP/MA-SEBS/SF 复合材料^[75,76],并研究了复合材料的结构和力学行为。广角 x 射线衍射分析表明, PP/MA-SEBS/SF 复合材料中同时存在 α 型和 β 型 PP 晶体。随着 MA-SEBS 含量的增加,复合材料的最大冲击力、冲击断裂能、冲击持续总时间、裂纹开始时间和裂纹扩散时间均有不同程度的提高。他们还用熔融混合和注射成型的方法制备了剑麻纤维增强全同立构 PP 复合材料,系统研究了 PP/SF 复合材料的熔融混合特性、热性能、形态、晶体结构和力学性能。结果表明,在低剑麻纤维含量下,纤维作为 PP 粒晶核形成的场所,使得结晶速率和结晶度提高。另一方面,在较高的剑麻纤维含量下,纤维阻碍了 PP 分子链的运动,从而使得结晶化受阻。剑麻纤维导致 PP/SF 复合材料 β 型 PP 晶体的形成和晶面间距相对不同衍射峰几乎不变。在不同的衍射峰如 $L_{(110)\alpha}$, $L_{(040)\alpha}$, $L_{(130)\alpha}$ and $L_{(300)\beta}$ 下, PP/SF 复合材料的 α 和 β 型晶体的外观尺寸呈现增长趋势,从而导致 PP 熔融温度的升高。此外, PP/SF 复合材料的硬度随着剑麻纤维的加入而提高,但是拉伸强度却下降,这是由于较差的混合粘结界面引起的。因为 PP 的 β 型晶体形成和剑麻纤维从 PP 基体中的拔出阻碍了裂纹生长,所以 PP/SF 复合材料由于剑麻纤维的加入而变得坚韧。用 MMA 接枝表面改性的剑麻纤维 (SF) 制备复合材料^[77],系统研究了反映时间、单体和起始浓度对接枝常数的影响。结果表明, MMA 可以成功地接枝到剑麻表面,和 PP 熔融混合后注射成型。PMMA 接枝到剑麻纤维表面可以提高 SF 和 PP 基体分子之间的作用力,改善 SF 在 PP 基体中的分散性和促进 PP 中 β 晶型的形成。接枝改性提高了 PP/SF 复合材料的热稳定性和力学性能。

Albano 等人^[78]对 PP 混合预先处理过的剑麻纤维 (10mm) 增强复合材料在不同剂量 (10, 25, 50, 60, 70 kGy) γ 射线下的热降解行为进行了研究。剑麻纤维的预处理方法包括硅烷偶联剂处理、NaOH 处理和聚硫橡胶粘合剂处理,然后把 PP

和 20% 的剑麻纤维混合。可以观察到, 在 40 kGy 的 γ 射线辐射下, 在 NaOH 中处理一个小时的剑麻纤维混合 PP 复合材料的最大活化能大约为 60 kJ/mol, 在更高剂量的 γ 射线辐射下可以观察到活化能的衰减。在更高的辐射剂量下(>50 kGy), 在 NaOH 中预处理 30 分钟剑麻纤维混合 PP 复合材料的活化能从 55 kJ/mol 下降到 45 kJ/mol。这是因为当剑麻纤维在 NaOH 溶液中处理较长时间时, 表面变得粗糙, 杂质和木质素更容易除去, 使得纤维和聚合体的相互作用更强, 从而导致低辐射剂量下的混合更稳定。当剑麻纤维用硅烷偶联剂预处理后, 混杂复合材料热降解的活化能在高剂量的辐射下降低, 直到 50 kGy 的 γ 射线辐射下这种趋势才倒转过来。结果表明, 相比其他处理方法, 一个小时的 NaOH 处理使得材料的热稳定性最好, 而且这种处理方法性价比最好。分别在 0-50 kGy 和 50-70 kGy 的辐射范围内, PP 混和剑麻纤维材料(分别在 NaOH 中处理 1 h 和 12 h)为单分子分解, 而 PP 混合其他预处理的剑麻纤维材料则为双分子分解。对乙酰化在剑麻纤维增强 PP 复合材料的力学行为、热行为和热降解行为中产生的影响的研究^[79]表明, 乙酰化能改善纤维和基体之间的界面粘结。除了个别情况, 乙酰化的剑麻纤维一般都能提高复合材料的拉伸强度和模量。对热性能的研究发现, 当乙酰化剑麻纤维和 PP 的混合及成型温度为 160~230°C 时, 纤维和基体的界面粘结有所提高。相类似的情况同样发生在乙酰化剑麻纤维增强 PP/HDPE 和 PP/HDPE/EPR 复合材料上。这类复合材料有较高的性/价比。在室温、氧气存在和 γ 射线辐射(10, 25, 30, 50, 60 and 70 kGy) 的情况下, 对木粉末和剑麻纤维填充 PP 复合材料的力学行为、热行为和形态进行了研究^[80]。结果表明, 低剂量的辐射有利于复合材料力学性能的提高, 并可得到较好的热稳定性和较低的自由基浓度。由此可见, 使用低剂量的辐射可以改良 PP 和填充物的性能, 并具有无残余物污染、无化学反应和烦琐的加工后处理等优点。因此, γ 射线处理将是工业上改良这些复合材料的一种很有前途的技术。

Couto 等人^[81]对 PP 粉和剑麻纤维进行氧等离子体处理后制备成复合材料, 测试了材料的力学性能。结果表明, 在 13.56 MHz 的频率下, PP 和纤维素之间的粘结力比 40 kHz 的大, 这是由低频下更高的链断裂引起的, 这种情况也可能在高频和高压下发生。在最适宜的条件下对 PP 粉进行氧等离子体处理并不能提高复合材料的力学性能, 可能是聚合物熔融导致。在表面降解的情况下, 经过处理的剑

麻纤维增强 PP 复合材料的弯曲和拉伸性能没有改进,但是抗冲击能力提高了,这与改进界面相容性得到的效果差不多。

Toledo 等人^[82]对剑麻纤维和椰纤维增强聚丙烯纤维研钵早期烘干的自由塑性收缩和裂化敏感性进行了研究。讨论了天然剑麻纤维的使用对控制研钵早期自由和受阻收缩的影响,并与聚丙烯纤维进行比较。

Jayaraman 等人^[83]从降低纤维降解的角度出发,研究了剑麻纤维增强聚丙烯复合材料在发展中国家的简单制备工艺。实验发现,纤维长度大于 10 mm 和纤维含量在 15%到 35%范围内的复合材料板表现出较好的力学性能。

Yuan 等人^[84]研究了等离子体处理对剑麻纤维增强聚丙烯复合材料界面的影响。研究表明,在最短的处理时间、中等功率水平和中等室压下可以获得最佳处理效果,这时空气等离子体处理纤维的界面剪切强度比氩气等离子体处理的高。通过扫描电子显微镜可以观察到,等离子体处理纤维表面的粗糙程度随着处理时间的增加而增加,氩气等离子体处理纤维表面显示出明显的皱纹状,而空气等离子体处理纤维的表面则有明显的破裂现象发生。

1.3.1.3 剑麻纤维增强聚苯乙烯

Manikandan 等人^[85]对短剑麻纤维/聚苯乙烯复合材料进行了研究。结果表明:纤维的长度变化对材料的模量没有明显的影响,在纤维长度为 10mm 时,材料的拉伸强度最大。对比低密度聚乙烯和聚丙烯基体,可以看出,对于不同的基体,增强所需的纤维临界长度也不一致。短剑麻纤维/聚苯乙烯复合材料的拉伸强度随纤维体积分含量的变化不遵循混合律,在 $V_f=10\%$ 时出现极小值。

Nair 等人^[86]研究了短剑麻纤维增强聚苯乙烯复合材料的纤维长度、纤维含量、剪切速率、剪切应力和温度对材料流变特性的影响。发现与其他短纤维增强热塑性树脂复合材料不同的是,在较低的温度下,短 SF/PS 复合材料的粘度低于较高温度下的。在 180℃时,复合材料的粘度由滑移力提供,这使得其粘度降低;而在 190℃时,材料的粘度由纤维融化时的相互作用力提供,这使得其粘度升高。

彭学成对短剑麻纤维和苯甲酰化剑麻纤维增强聚苯乙烯(PS)的研究成果进行了总结,评价了剑麻纤维长度、含量、取向及苯甲酰作用对这种复合材料拉伸性能的影响^[87]。剑麻纤维的掺入明显提高复合材料的模量。受纤维取向的影响,复

合材料的拉伸强度和模量的高低有如下顺序：纵向取向纤维复合材料>无规取向纤维复合材料>横向取向纤维复合材料。经苯甲酰处理的剑麻纤维能明显提高复合材料的拉伸性能。对纤维的 SEM 研究表明，处理纤维和 PS 基料之间的界面粘接力高于未处理纤维和 PS 之间的粘接力。掺入剑麻纤维能明显降低 PS 的玻璃化转变温度，加入苯甲酰化剑麻纤维会使 PS 的 T_g 降低更多。Talpin — Tsai 方程式用于预测单一取向的未处理和苯甲酰处理纤维复合材料的模量。纤维含量为 20% 时，复合材料模量的实验值与理论值能较好地吻合；但当纤维含量更高时，实验值与理论值有一定的偏差。

1.3.1.4 剑麻纤维增强聚氯乙烯

杨桂成等^[88]观察了热处理、乙酰化处理和硅烷偶联剂处理剑麻纤维/聚氯乙烯复合材料的力学性能和耐水性,发现几种纤维预处理均无助于界面粘结的提高,这表明针对不同的基体,只有选择合适表面处理,才能有效地改善复合材料的性能。

1.3.2 剑麻纤维增强热固性树脂复合材料

剑麻纤维增强热固性树脂基复合材料的复合工艺以树脂浸渍纤维后模压成型为主，树脂传递模塑(RTM)工艺用得较少。

1.3.2.1 剑麻纤维增强不饱和聚酯

在剑麻纤维增强热固性树脂中,研究最多的是剑麻增强不饱和聚酯复合材料。Sanadi 等^[89]研究了剑麻纤维/不饱和聚酯的力学性能,发现材料的拉伸强度、弹性模量及冲击强度与纤维体积含量在 $V_f < 40\%$ 的范围内呈线形增加关系,与混合律吻合得很好。

Gordon 等^[90]证实在纤维复合材料中,材料的韧性在纤维的原纤与纤维轴的夹角(原纤旋角)为 $15^\circ \sim 20^\circ$ 时达最大值,并随原纤旋角的增大而逐渐降低。几种不同天然纤维/不饱和聚酯复合材料的冲击强度比较,剑麻纤维增强复合材料的强度最高,这是由于剑麻纤维有着最佳的原纤旋角(20°)的缘故。在 $V_f = 50\%$ 时,剑麻纤维/不饱和聚酯的冲击强度达 98.7 kJ/m^2 ,而棕榈叶纤维、芭蕉纤维、椰纤维增强不饱和聚酯复合材料的冲击强度分别只有 79.5 kJ/m^2 , 51.6 kJ/m^2 和 43.5 kJ/m^2 。剑麻/

不饱和聚酯在 $V_f=60\%$ 时的比冲击强度为 $115\text{kJ/m}^2 \cdot \text{g}$, 即便与相同体积含量的超高模量聚乙烯和玻纤增强不饱和聚酯的比冲击强度(其值分别为 $125\text{kJ/m}^2 \cdot \text{g}$ 和 $165\text{kJ/m}^2 \cdot \text{g}$)相比也相差不多。有关材料冲击断裂时的能量吸收机理分析表明, 这种高的韧性主要来源于纤维拔出和界面破坏的贡献。

Singh 等用 N-甲基丙烯酰胺、硅烷、锆酸盐和钛酸酯等偶联剂处理剑麻纤维来研究剑麻纤维/不饱和聚酯的性能变化^[91], 结果表明: 用各种偶联剂处理纤维后, 所得复合材料的力学性能均有不同程度的提高; 其原因是由于偶联剂在纤维表面通过氢键以及烷氧基作用, 与纤维形成结合紧密的界面层, 提高了纤维的憎水性, 因而纤维与基体的相容性得以增加, 同时减少了纤维与纤维的接触, 降低了复合材料的应力集中。纤维憎水性能的提高导致材料的吸湿性也有了显著的降低, 在潮湿环境下各材料的强度虽然也有明显的下降, 但强度保持均远远高于未处理的纤维增强材料(硅烷处理的除外)。N-甲基丙烯酰胺处理后的纤维, 其表面能的极性成分最低, 因此所得复合材料的性能也较好。其拉伸强度和模量分别比未处理的高 32% 和 90% ($V_f=50\%$)。

Pai^[92,93]等研究了不同种类的植物纤维(剑麻, 黄麻, 苧麻和菠萝)与不饱和聚酯复合材料的成型工艺过程对材料性能的影响。他还研究了聚氨酯多元醇(PEAP)用作偶联剂时对材料性能的影响。将偶联剂处理纤维增强复合材料放入沸水中, 72 小时后进行冲击试验, SEM 研究表明其复合材料界面粘结有明显的改善。该复合材料的弯曲强度在纤维含量 40% 以前的增长率大于 40%~70%。这是由于在高 V_f 条件下, 基体材料的不足引起的界面间空洞的原因。固化温度低于 100°C 时, 复合材料的弯曲强度随着温度的升高而升高。在 100°C 以后复合材料的强度随着温度的升高而降低。这可能是由于在 100°C 以下升高固化温度可以在相同时间内使材料固化得更完全, 而 100°C 以后升温则引起基体或纤维的降解, 从而对材料产生不良影响。固化温度在 100°C 时, 材料的弯曲强度随固化时间的延长而增大, 但在 3h 以后, 性能的增加非常缓慢。固化压力在低于 600psi 时, 随压力的增加材料的弯曲强度略有增加。当高于 600psi 时随着压力的增加略有降低, 而后达到一个平衡点。这是由于 600psi 以前, 压力增加可导致树脂流动更好, 减少了材料中的空洞, 因此材料的性能上升。当压力过大时, 由于纤维受压破裂, 材料性能反而下降。

Chawla 等人^[94]对碳纤维、Kevlar-29、剑麻纤维和玻璃纤维的微观结构特性、拉伸强度和弹性模量进行了研究。结果表明,通过对这些纤维性价比的比较,可以发现剑麻纤维是最有前途的树脂增强基。但是剑麻纤维增强不饱和聚酯复合材料的冲击试验表明,纤维和基体的界面粘结是最差的。为了提高剑麻纤维增强复合材料的性能,应该对纤维进行表面处理^[95]。

Calado 等人^[96]为了提高剑麻纤维增强不饱和聚酯复合材料的界面粘结,预先对剑麻纤维进行两步化学处理(先硫化钠水溶液处理,后乙酸酐/乙酸混合液处理)。分析浸入蒸馏水中不同时间下的复合材料的弯曲行为,可以发现,浸入时间短的复合材料弯曲性能有所提高。经过预处理的复合材料长期行为并不比没有处理过的要好。这是由长时间浸入水中纤维和树脂基体对增塑的控制作用引起的。

Mishra 等人^[97]研究了不同处理方法和不同程度的剑麻纤维表面处理(包括脱蜡处理、碱处理、漂白处理、氰乙基化处理和乙烯基接枝处理)对提高剑麻纤维增强不饱和聚酯复合材料力学性能(包括拉伸强度、弯曲强度和冲击强度)的影响。研究表明,当纤维填充量为 30 wt% 时,材料的力学性能是最佳的。在所有的改性方法中,氰乙基化处理和碱处理能提高材料的性能。氰乙基化剑麻纤维增强不饱和聚酯复合材料表现出最好的弯曲强度(153.94 MPa)和冲击强度(197.88 J/m),分别比未经过处理的复合材料高 21.8% 和 20.9%。在乙烯基接枝处理中,丙烯腈(AN)接枝剑麻纤维增强不饱和聚酯复合材料比 MMA 接枝的表现出更好的力学性能。

Chand 等人^[98]研究了碱处理对剑麻纤维增强聚酯复合材料表面粘结的影响。结果表明,碱处理对改进界面粘结起到很重要的作用。在最长的碱处理时间(90 h)下可以观察到拉伸强度的提高。

1.3.2.2 剑麻纤维增强环氧树脂

刘原等^[99]详细讨论了连续剑麻纤维/环氧树脂复合体系的各种性能,并用碱处理、硅烷偶联剂处理、乙酰化处理、氰乙基化处理、热处理等方法对剑麻纤维进行预处理。结果表明:复合材料的力学性能随纤维体积分含量的增加而升高;碱处理纤维后,复合材料的各项力学性能均有显著提高,其它各种处理方法也能改善纤维/基体的界面粘接,使材料的弯曲性能提高,但材料的拉伸性能未有明显增加,冲击性能

随纤维处理方法的不同而呈现出不同的变化规律。研究还发现,碱处理、硅烷处理、热处理等方法不能使材料的耐水性提高,但氰乙基化和乙酰化处理剑麻后可使材料的抗水性能有所增强。

Bisanda 等^[100]先采用碱处理再用硅烷偶联剂处理剑麻纤维,研究改性剑麻纤维增强环氧树脂的力学性能及耐水性,发现材料的力学性能比单用一种方法处理要高,材料的耐水性也有了明显的提高。这主要是由于前面所提到的机理,即经碱处理后,剑麻纤维表面产生大量的空隙,使偶联剂能渗入到纤维内部,从而更有效地提高了纤维与基体的界面粘接,同时堵塞了水分进入纤维的部分通道,使得复合材料的力学性能和吸湿性都有了改善。比较剑麻纤维/环氧树脂复合材料与黄麻纤维/环氧树脂复合材料的吸水行为表明^[101-103],由于剑麻纤维物理结构较紧密,所以其吸水性比黄麻纤维低;另一方面,由于剑麻纤维的纤维素含量较高,导致纤维—树脂界面粘结不良,致使剑麻纤维/环氧树脂复合材料的吸水性反而比黄麻纤维/环氧树脂复合材料的大,从而影响了剑麻纤维/环氧树脂复合材料力学性能的提高,相类似的情况在剑麻纤维/不饱和聚酯复合材料中也出现。Bisanda 等^[104]研究了碱处理对剑麻纤维增强环氧复合材料润湿能力和一致性的影响。结果表明,用氢氧化钠溶液(0.5N)处理的剑麻纤维能导致刚性材料的低孔性和高密度。由于表面张力和表面粗糙程度的提高,碱处理后的复合材料的粘结性得到改善,同时材料的压缩强度和防水性也得到改善。碱能除去晶体内和晶粒间的木质素以及其他表面蜡物质,充分提高了机械连锁和化学粘结的可能性。由此可见,相对于其他复杂的表面改性方法,碱处理是一种简单易行的处理方法。

容敏智等^[105,106]研究了纤维预处理和材料吸水对短剑麻纤维/不饱和聚酯及短剑麻纤维/环氧体系冲击性能的影响。纤维预处理包括:碱处理、偶联剂处理和热处理。结果表明:各种预处理对材料的冲击性能有强烈的影响,随基体的不同,影响程度也不一样。热处理能提高材料的冲击强度。材料中剑麻纤维吸水导致纤维和基体的界面变弱,剑麻纤维/聚酯材料的吸水率为剑麻纤维/环氧材料的 2 倍~3 倍,因此材料吸水后,剑麻纤维/不饱和聚酯材料的冲击强度比剑麻/环氧体系有着更为严重的下降。容敏智等人^[107]还研究了纤维预处理对单向剑麻纤维增强环氧复合材料力学性能的影响。纤维预处理包括碱处理,乙酰化处理,氰乙基化处理,硅烷偶联剂处理和热处理。层压复合材料的力学特性表明存在两种重要的界面,一种

是纤维束和基体之间的界面,另一种是纤维细胞之间的界面。通常纤维预处理能改善界面粘结和导致基体树脂进入纤维,从而阻止纤维细胞的拔出。因此,层压复合材料的力学性能对预处理方法的依赖变得复杂。用表面张力计和动力学分析仪对剑麻纤维增强环氧复合材料的界面作用力进行表征^[108],随后进行的冲击试验表明,界面粘结和纤维长度的连续性对微观机理起着重要的作用。在单向层压复合材料中,适宜的纤维预处理能导致纤维束和基体的结合力变强和细胞间粘结力变弱。在这个过程中,剑麻纤维螺旋型微纤维的解旋和延展(主要的能量消耗过程)可以使得复合材料的韧性提高。对缝合单向剑麻纤维增强环氧层压材料的研究发现^[109],层压材料的平面强度和硬度受缝合线的影响不大,而层间韧性得到很大的改善,尤其是在较高的纤维含量下。在缝合加工过程中,剑麻纤维层压材料相比玻璃纤维增强聚合物复合材料有着较好的抵抗磨损能力。实验表明,层压复合材料抵抗分层的能力受到缝合密度、缝合线直径和种类、缝合连续性和剑麻纤维改性方法的影响。

Bai 等人^[110]对剑麻纤维增强环氧复合材料进行了拉伸试验(加载速率为 0.325 mm/min)。发现复合材料塑性形变较小且易脆。试样的平均拉伸强度为 68 MPa,比基体拉伸强度(75 MPa)低。当应力达到纤维微细胞的拉伸强度时,纤维微细胞破裂并被拔出,这是由微细胞和表皮之间较弱的粘结引起的。纤维微细胞破裂迅速沿着纤维和环氧树脂的界面蔓延。

Oksman 等人^[111]用 RTM 工艺制备单向剑麻纤维增强环氧复合材料,研究了材料的纵向硬度、强度以及相貌。结果表明,复合材料中包含的工业剑麻纤维比测试用的工业纤维表现出更高的模量(前者为 40 GPa,后者为 24 GPa)。复合材料中有效的工业纤维强度大概为 400 MPa 左右,相比之下,测试的拉伸强度为 550 MPa。

1.3.2.3 剑麻纤维增强酚醛树脂

韧性的剑麻纤维还可用于增强脆性的酚醛树脂^[112],同时加入硅烷偶联剂能有效地改善界面,提高复合材料的强度并降低材料的吸湿性。此外,用丙烯酸接枝改性剑麻纤维后,也能提高复合材料的耐水性。

Joseph^[113]等人研究了取向短剑麻纤维增强 PET、EP、酚醛树脂和 LDPE 的力

学行为。发现酚醛基体复合材料的力学性能随着纤维长度的增加(5~30mm)而提高;PET材料无明显变化;环氧复合材料的力学性能在纤维长20mm左右时达到最大值。这是由于长纤维使纤维接触点增多,当热压时,接触处成为无树脂点。而酚醛树脂在热压前已部分固化在纤维表面,所以随纤维增长不会成为无树脂点。因此,醛与羟基反应形成较强界面,导致各类材料的力学性能均随纤维体积分含量的增加而增加。纤维长度为5mm时,剑麻纤维增强酚醛复合材料的弯曲性能高于环氧和PET基材料的20%和45%。

1.3.3 剑麻纤维/玻璃纤维/聚合物基混杂复合材料

在单一基体中用两种或两种以上的纤维作为增强剂可以导致复合材料性能的多样性。其中剑麻纤维和玻璃纤维混杂增强聚合物基复合材料是很好的例子。有人发现剑麻纤维/玻璃纤维/红泥复合材料也有优良的物理和力学性能^[114]。

1.3.3.1 剑麻纤维/玻璃纤维/不饱和聚酯复合材料

由于剑麻纤维/不饱和聚酯复合材料具有较高的比冲击强度,但其它力学性能不佳,所以利用剑麻纤维复合材料密度低及玻璃纤维复合材料力学性能高的优点,人们通过铺层设计来达到提高冲击性能、降低密度的目的^[115]。研究表明:铺层时剑麻纤维处在表层的层压板冲击性能比在芯部的高,当剑麻纤维体积分含量为40%,玻纤为20%时,剑麻纤维/玻璃纤维/不饱和聚酯复合材料与玻纤/不饱和聚酯复合材料的比冲击强度相近,而其它力学性能比剑麻纤维/不饱和聚酯体系大为提高。

Tsang 等人^[116]利用挤出成型的方法制备剑麻纤维/玻璃纤维/不饱和聚酯复合材料,研究了 γ 射线处理对复合材料短束剪切(short beam shear)行为的影响。结果表明,剑麻纤维和基体之间较差的界面粘结导致混杂复合材料的短束剪切强度比玻璃纤维增强塑料复合材料(GFRP)要低。 γ 射线处理对混杂复合材料的SBS行为有很大的影响,对GFRP复合材料的SBS行为影响却不大。

1.3.3.2 剑麻纤维/玻璃纤维/低密度聚乙烯复合材料

Kalapradad 等人^[117,118]对剑麻纤维/玻璃纤维/低密度聚乙烯复合材料研究表明,纤维的取向、含量、预处理均会对复合材料的力学性能产生明显的影响。复

合材料的各项性能(断裂伸长除外)随玻纤含量的提高而提高,呈现正的混杂效应;剑麻纤维经碱处理后,复合材料的强度得到进一步增加,拉伸强度和模量比未处理的高 10%以上(剑麻纤维:玻纤=1:1),混杂纤维复合材料的吸水率也从 11.6%降至 3.1%。该研究小组还对剑麻纤维增强聚乙烯(SRP)、玻璃纤维(GRP)和剑麻纤维/玻璃纤维/聚乙烯复合材料(GSRP)的热传导率和热扩散率(120-350 K)进行了比较^[119]。结果表明,含有正交分布剑麻纤维的 LDPE 和 SRP 复合材料的热传导率随温度的变化基本一致。LDPE 和 GRP 复合材料热传导率的差值比 SRP 和 LDPE 的差值要大。玻璃纤维热传导率的提高是由于纤维中 Fe^{2+} 的存在所引起。热传导率随纤维填充量的线性变化可以用 Agari 提出的模型来解释。剑麻纤维的各向异性导致 SRP 的热传导性在正交分布和平行分布方面的差异最大,而玻璃纤维的各向同性导致 GRP 在这方面的差异很小。GSRP 的这种差异则是处于 SRP 和 GRP 之间。从实验中还能看出,热扩散率随温度的变化规律恰好和热传导率相反。这可能是由声子平均自由程的减少引起的。

1.3.3.3 剑麻纤维/玻璃纤维/聚氯乙烯复合材料

利用剑麻纤维质轻价廉的优点,通过与玻纤混杂增强聚氯乙烯,以达到降低成本及提高材料的比强度和比模量的目的。结果表明:剑麻纤维/玻璃纤维/聚氯乙烯复合材料在弯曲模量和冲击强度上同样存在着正的混杂效应,但复合材料经水浸泡后,水份仍会对纤维与基体的界面产生不良的作用,导致复合材料的性能下降^[120]。

1.3.4 剑麻纤维增强橡胶

橡胶是剑麻纤维增强复合材料中应用最广的基体之一,仅次于聚苯乙烯^[121-126]。橡胶基体包括天然橡胶和聚乙烯-丁二烯橡胶。对剑麻纤维增强橡胶复合材料的研究包括纤维长度、纤维取向、纤维分布、纤维粘合剂的类型和纤维/基体的相互作用对复合材料性能的影响。实验表明,当纤维长度为 6mm 时,剑麻纤维增强橡胶复合材料的综合性能最好,这与剑麻纤维增强聚乙烯复合材料一致。橡胶中加入短剑麻纤维可以起到增强作用,用适当的偶联剂如间苯二酚/六键合体系处理剑麻纤维可以更好地提高强度。

Varghese 等人^[127, 128]研究了短剑麻纤维增强橡胶的流变行为和应力松弛。发现用双螺杆机进行混料和挤出时对剑麻纤维有很大损伤。混料后不足 3% 的纤维能保持 10mm 的起始长度, 而在较高的剪切速率下挤出后, 50% 以上的纤维长度都在 2mm 以下, 其损伤程度随着剪切率的增加而上升。材料的流变行为表现为假塑性, 粘度随着剪切速率的增加而降低, 随着温度的升高而增加。由于剑麻纤维的取向能力随剪切速率而上升, 所以剑麻纤维含量和温度对材料剪切粘度的影响在低剪切率下表现得尤为明显。在低剪切率下, 剑麻纤维易团聚于材料周边。而高剪切率下易制得均一的材料。材料的应力松弛受纤维方向、偶联剂、纤维含量和温度等因素的影响。填充剑麻纤维后, 材料的应力-应变特性从一阶线性方式变为不相等的二阶线性方式这表明在材料中出现了不同的松弛力学原理。前 200 秒内的松弛原理和以后时间内的松弛原理有明显的不同。研究表明前者的机理是由于纤维-橡胶界面的破坏引起的, 后者则来源于橡胶分子链的物理或化学破坏。由于松弛破坏涉及到材料界面, 所以纤维表面处理可影响到复合材料的松弛速率。Varghese 等人^[129]还研究了剑麻短纤维增强天然橡胶的溶胀性, 通过多次挤出, 得到纤维定向率超过 90% 的样品。结果表明, 在加入剑麻纤维后, 天然橡胶的溶胀性受到抑制, 并表现出各向异性。随着纤维含量的增加, 复合材料的溶胀性降低, 用偶联剂处理和乙酰化处理的剑麻纤维增强橡胶复合材料的溶胀性明显低于未经过处理的剑麻纤维增强橡胶复合材料。

Prasantha 等人^[130]研究了短剑麻纤维增强聚苯乙烯-丁二烯橡胶 (SBR) 在苯、甲苯和二甲苯等芳香族溶剂中的溶胀性。结果表明, 溶胀后的短 SF/SBR 复合材料表现出各向异性, 溶剂摄取量随着纤维含量的增加而减少, 这是由纤维和橡胶之间较好的相互作用力引起的对溶剂进入复合材料的阻碍所导致。从溶胀指数值可以看出, 随着渗透分子尺寸的增加, 材料对溶剂的摄取量反而降低。SF 和 SBR 之间较好的界面粘结导致材料溶胀前后的橡胶体积分数比 (V_r) 下降。通过电镜观察表明复合材料中的纤维存在取向现象。溶胀实验的数据证明了菲克扩散趋势的存在, 这在交联橡胶中是很典型的。用英斯特朗 (Instron) 毛细管流变仪对未处理及处理过的短剑麻纤维增强聚苯乙烯-丁二烯橡胶 (SBR) 复合材料的熔体流动行为进行分析^[131]。研究包括复合材料熔体粘度对温度的依赖关系、流动特性指数、熔体弹性、挤出扭曲和变形。最后还用光学和电子显微镜对复合材

料挤出试样的形态和变形进行分析。研究发现, 这些复合材料是假塑性材料。短纤维使得低剪切速率下的粘度比高剪切速率的要高。化学处理后纤维和橡胶基体之间较强的界面粘结导致粘度升高。

徐凤飞等人^[132]研究了改性剑麻纤维-天然橡胶复合材料的制备方法及其对结构与性能的影响, 包括剑麻纤维的改性方法, 分散剂与乳剂的预处理, 粘合体系的选择等, 同时还观察了纤维用量对复合材料力学性能的影响。结果表明, 所设计的工艺能保证纤维均匀地与橡胶复合, 且两者有足够的粘合强度, 所以复合材料具有良好的性能。

剑麻短纤维经氯气氧化降解后, 纤维变细, 柔性增强, 长径比趋于一致, 可用于补强橡胶。赵旭升等人^[133,134]研究了三种不同的表面预处理方法——分散剂、分散剂+粘合剂、分散剂+粘合剂+胶乳及其对复合材料性能的影响。他们还从复合材料的溶胀性能出发, 用三种不同方法——试样的拉伸溶胀、Lorenz-Parks 方程和 Kraus 公式分析了短纤维/橡胶的界面粘合状况。结果表明, 粘合体系 HRH 比 RH 更适合于剑麻短纤维/天然橡胶复合材料的界面粘合。

刘惠伦等人^[135]研究了剑麻短纤维用量和环氧化天然橡胶(ENR)/PVC 共混比对剑麻短纤维补强 ENR/PVC 复合材料性能的影响。结果表明, 该复合材料具有较高的硬度和纵向拉伸强度、较低的扯断伸长率和扯断永久变形、良好的耐油和耐老化性能。剑麻短纤维的用量宜为 30 份, ENR/PVC 的共混比宜为 70/30。

1.3.5 剑麻纤维增强石膏和水泥复合材料

各国学者对 SF 增强水泥(混凝土)复合材料进行了一系列的研究^[136-146], 并与其他水泥复合材料进行比较^[147,148]。

Bessell 和 Mutuli^[149]研究了剑麻纤维/水泥复合材料的界面粘结。结果表明, 剑麻纤维/水泥复合材料的界面粘结比其他复合材料差, 这是由剑麻纤维从水泥中吸收水分产生的较差的界面所导致。

Savastano 等人^[150]用剑麻纤维增强普通的波特兰水泥(OPC)和有化学活性的炉渣(BFS)。研究发现, 在 28 天内, 含有 8% 纤维席增强的 OPC 和 BFS 复合材料的弯曲强度均在 18 到 22 Mpa 之间变化, 相应的弹性模量值分别为 11 GPa 和 7 GPa。在纤维席密度为 1.5 g/cm³ 和纤维含量为 8% 时, 复合材料的吸水率在 21-31% 之间。

变化。在剑麻纤维增强 BFS 复合材料中, 断裂韧性随着纤维含量的升高而上升, 在纤维含量为 12% 时达到最大值 1.6 kJ/m^2 。

Gram 等人^[151]对热带气候下用剑麻纤维增强水泥制成的屋顶瓦进行了研究, 发现这种材料在六个月的时间内会显著地变脆。原因是水泥中碱性的多孔水溶解了纤维成分, 从而导致材料分解并失去增强能力。实验结果表明, 最有效的阻止这类材料脆化的方法是降低多孔水的碱度。剑麻纤维增强水泥材料常用在屋顶瓦上, 这种材料价格低廉, 但是天然纤维的降解会导致材料脆化。Gram 等人^[152]的研究表明, 用高凝硬活性的材料(如 SiO_2 烟和稻壳灰)替换一部分普通波特兰水泥可以防止脆化的发生^[153,154]。他们还发现同时用盐和防水剂处理能起到一定的抗脆化作用^[155]。SF 增强低碱度基体材料的抗脆化效果最好, 这是由水泥中微孔被密封引起的。

Blicblau 等人^[156]研究了剑麻纤维增强水泥压片的性能。研究表明, 经过化学处理后的剑麻纤维增强水泥压片适合用在房屋建造上, 力学性能测试证明了这一点。

Toledo 等人^[157]研究了剑麻纤维和椰纤维增强水泥复合材料的混合比例、纤维长度和纤维体积分数对材料烘干收缩所产生的影响。结果表明, 剑麻纤维(长 25mm)体积分数为 0.2% 时, 自由塑性收缩大大减少, 当纤维(长 25mm)体积分数高达 3% 时, 基体的烘干收缩从 0% 上升到 27%。他们还研究了 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 NaOH 处理过的剑麻纤维增强灰砂水泥复合材料的耐久性和微观结构^[158]。研究发现, 剑麻纤维(在 PH 值为 12 的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液中处理)放置 300 天后, 完全失去韧性和强度。短剑麻纤维增强普通波特兰(OPC)复合材料露天放置 6 个月或置于潮湿和干燥的循环交替条件下, 韧性明显下降。复合材料的脆化主要和 SF 的矿化有关, 由水合产物的迁移导致, 尤其是 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 向剑麻纤维腔、壁和空隙的迁移。

Ziraba 等人^[159]研究了剑麻纤维增强混凝土材料, 剑麻纤维预先浸渍于增塑硫磺中处理, 从而把混凝土体系的微孔密封上。研究表明, 硫处理能有效的防止剑麻纤维性能变坏。Mwamila 等人^[160]也对低模量的 SF^[161]增强混凝土复合材料进行了研究, 并从理论上分析了弹性模量的重要性。

Morrissey 等人^[162]研究了张力存在下水泥包埋剑麻纤维复合材料的纤维取向和载荷—延伸行为。被包埋的纤维长度为 10~60mm, 平均拉伸强度为 420Mpa。研

究发现纤维从水泥中剥离的开始与包埋长度无关,包埋长度短的纤维较容易拔出。

Aggarwal 等人^[163]等人研究了剑麻纤维(SF)增强水泥复合材料中 SF 含水溶物的数量及对水泥凝结时间和压缩强度的影响。结果表明, SF 中水溶物的存在提高了水泥凝结的起始和结束时间,降低了材料的压缩强度,这与 SF 的本质和数量有关。水泥混合物中加速剂的加入使得凝结时间置后,最后得不到预期的强度。

Hernandez 等人^[164,165]使用特殊设置的实验装置研究了剑麻纤维增强石膏复合材料的耐火性。结果表明,虽然石膏本身有很好的抗燃性,但是随着水分的减少会产生收缩,从而使得石膏龟裂程度加深,这与温度升高导致的效果一致。在石膏基体中加入剑麻纤维可以提高石膏的防火性和减少表面龟裂的产生。澳大利亚的建筑业越来越多地使用这种植物纤维增强石膏材料^[166]。

1.3.6 其他基体体系

Bisanda 和 Ansell^[167]用坚果壳(CNSL)作为剑麻纤维增强复合材料的基体。CNSL 是一种天然单体掺合物,在碱催化剂存在下,可以用甲醛缩聚来生产热固性树脂,然后与剑麻纤维粘合就可以得到既便宜又有用的复合材料。CNSL 树脂在 230℃下仍保持热稳定性,当把它暴露在模拟的太阳光下可以得到更好的交联。当用 CNSL/甲醛树脂浸泡碱处理的剑麻纤维编织的席子时能产生一种具有波纹的薄片复合材料。这种材料的拉伸强度为 94.5Mpa,杨氏模量为 8.8Gpa^[168]。有人建议把这些价格低廉且具有足够抗压强度的波纹板用在房顶上。

卢询等人^[169]通过化学改性,将木屑转变为热塑性材料,制备出剑麻纤维增强塑化木屑复合材料,其性能可与植物纤维增强聚合物基复合材料以及部分玻璃纤维增强聚合物基复合材料相媲美。这样的全植物纤维复合材料生产工艺简单,具有环境友好性和较低的价格。这类复合材料中的增强体和基体都来自植物纤维,不仅保持了原料的生物降解特性,还有望解决剑麻纤维增强聚合物基复合材料中由于纤维与基体化学异质而引起的相容性问题^[170]。下一步需要对塑化植物纤维熔体粘度的降低进行系统研究,为复合材料力学性能的提高提供理论基础。卢询等人^[171]还用热压成型的方法制备了剑麻纤维自增强复合材料,预先须对剑麻纤维进行轻微的苯基化处理,这样可以把剑麻纤维的外皮层转化为热塑性材料,而纤维的中心部分没有改变。其中剑麻纤维的塑化部分作为基体,未塑化部分则作为

增强物。不同的苣基化条件对自增强复合材料的结构、热流动性和力学性能的影响表明, 必须对苣基化剑麻纤维熔融加工性能和增强效果之间的平衡加以考虑。相对传统的植物纤维增强复合材料, 剑麻纤维自增强复合材料本身具有好的界面相容性和全降解性。

Gillah 等人^[172]用剑麻纤维和木纤维混合制备了中等密度的纤维板(MDF)。研究表明, MDF 板具有改良的物理性能和力学性能。剑麻纤维的数量对板的性能起到重要的影响, 而纤维长度的影响则不大。相比标准的 MDF 板, 由剑麻纤维和木纤维混合制成的 MDF 板具有较好的力学性能。

Cyras 等人^[173]利用 DSC 结果建立了聚己酸内酯/淀粉和它们的剑麻纤维增强复合材料结晶行为的动力学模型。模型考虑了成核现象和晶体生长的影响, 可以用来描述等温和非等温情况, 尤其是在低的冷却速率下。在剑麻纤维增强聚己酸内酯/淀粉复合材料的结晶中, Avrami 指数为 2。在聚己酸内酯/淀粉和剑麻纤维增强复合材料中, 结晶过程的活化能分别是 4.3 和 4.0 kJ/mol。剑麻纤维的存在不影响结晶感应时间和结晶速率。他们还在不同温度下对剑麻纤维增强聚己酸内酯/淀粉复合材料进行挠曲蠕变试验^[174]。结果表明, 随着温度的增加和纤维含量的降低, 蠕变柔量增加。聚合物高分子和天然纤维的碎裂对蠕变行为产生影响。用剑麻纤维增强聚己酸内酯/淀粉可以制备出生物降解型复合材料^[175]。为了改善纤维和基体之间的相容性和界面粘结, 使用碱对纤维进行预处理。对工艺条件和复合材料性能之间关系的研究表明, 纤维含量能提高复合材料的拉伸性能。在不同的纤维填充量下, 对剑麻纤维增强生物型基体复合材料拉伸模量和强度的试验值和现存的增强理论值进行比较。并用电子扫描显微镜对复合材料的断裂面进行观察。

Shibata 等人^[176]用熔融混合和挤出成型的方法制备了短剑麻纤维增强聚丁烯一琥珀酸酯复合材料, 研究了纤维长度、纤维含量和天然纤维的表面处理方法对复合材料力学性能的影响。当纤维长度为 5 mm 时, 复合材料的拉伸和弯曲性能达到最大值, 复合材料的弯曲和拉伸模量随着纤维含量的增加而上升。虽然拉伸强度几乎不变, 但是弯曲强度一直上升直到纤维含量为 10 wt%。

有人用剑麻纤维增强甘蔗废弃物来制备复合材料^[177], 这是一类化学同质且相容性较好的材料。

Prabakar 等人^[178]研究了无规剑麻纤维增强泥土复合材料的强度,选择的四个纤维含量分别是 0.25、0.5、0.75 和 1% (相对未处理的泥土的重量比),四个纤维长度分别是 10、15、20 和 25mm。压紧实验和三维压缩实验表明,剑麻纤维增强泥土材料的破坏偏应力和剪切参数(C and f)均得到改进。由此证明剑麻纤维是一种很好的泥土增强材料。这类材料广泛用在房屋建造方面^[179]。

Mishra^[180]用剑麻纤维填充酚醛清漆树脂,剑麻纤维预先用马来酸酐处理。研究表明,未经过处理的复合材料吸水率较高。在未经过处理和经过 MA 处理的剑麻纤维复合材料中,杨氏模量随着纤维含量的增加分别升高至 45% 和 50%。经过 MA 处理的复合材料的冲击强度和肖氏硬度均比未经过处理的要高。

1.4 剑麻纤维增强复合材料的应用

自古以来,天然纤维就在人类的生产活动中占有极为重要的地位,天然纤维及其衍生物应用于几乎所有日用品和工业品的领域,但随着各种高性能人造纤维的涌现,天然纤维的地位在逐渐降低。但近年来,由于人们对环境问题日益关注,以及保护和循环利用自然资源的呼声日益高涨,天然纤维以其可再生、可降解的特性再次受到人们的重视。欧洲关于麻纤维复合材料及其制品的研究开发工作以德国^[181, 182]、英国^[183]、丹麦^[184]和意大利^[185]为主。亚洲以印度^[186]等国的研究工作为主,采用黄麻、剑麻和亚麻纤维作为增强材料,与热固性和热塑性聚合物复合,制成天然纤维聚合物复合材料制品,已开始工程应用。国内关于麻纤维复合材料及其制品的研究开发工作主要以中山大学^[188]为主,中山大学与有关企业合作利用剑麻纤维材料代替玻璃钢及木料生产各类家具等制品。另外,西北纺织学院^[187]和国防科技大学^[189]等单位也对麻类纤维复合材料进行了研究。

早在 1896 年,天然纤维复合材料就应用于制作飞机的座位和油箱^[190]。现在的天然纤维复合材料在汽车和包装方面仍有着很重要的应用,如 Mercedes 公司已计划推出应用黄麻和大麻复合材料的“K”型车^[191]。

德国 BASF 公司生产出剑麻纤维增强聚氨酯泡沫,主要应用在轿车内饰件、车门内饰板和吸噪音板等方面^[192-194]。剑麻纤维增强硬质泡沫材料在汽车工业上得到了广泛的应用^[195]。

Veluraja 等人^[196]用罗望子(Tamarind)种子胶和剑麻纤维制备复合材料,这

是一种在工业应用上很有潜力的新材料，可用在屋顶结构和房间分隔物上。

Swift 等人^[197,198]研究了剑麻纤维增强水泥复合材料及其在美国农村和发展中国家房屋构造方面的应用潜力。它研究了包括弯曲性能和能量吸收在内的力学性能，并指出剑麻纤维增强水泥复合材料适用于以下几种结构的应用，例如，覆盖在房子墙上的结构^[199]可以产生防震效果，另外在屋顶^[200]、储谷仓和水管等结构中都得到应用。在澳大利亚的建筑业上，越来越多的剑麻纤维用来增强石膏材料^[201]。

目前，国内已经开发出剑麻纤维—玻纤混杂增强不饱和聚酯树脂的复合材料及制品，并获得了国家有关专利技术。李家驹^[202]等报导了一种环保性好、回收问题容易解决而力学性能优越的新型剑麻纤维增强玻璃靠背椅性能研究。这一类复合材料有着优良的握螺力，这就大大简化椅的结构，方便运输和提高用户保养能力。

广东省东方剑麻有限公司生产的环保绿色纯天然剑麻地毯是理想的室内装饰材料，因其具有耐磨损、耐酸碱、无静电、无污染的绿色环保性能以及尺寸稳定不易变形等特点，在现今崇尚绿色，回归自然的生活理念影响下，日益深受广大消费者的青睐^[203]。

1.5 本论文的目的、意义和构思

为了确保人类社会经济可持续发展，人们已越来越重视采用取之不尽用之不竭的可再生生物资源（Biomass renewable resource）制造新材料，特别是那些在自然界可容易再生的植物纤维用来制备各类具有优良性能/价格比的复合材料引起人们高度重视^[204]，人们越来越重视研究开发新材料对资源和环境的影响及应前瞻性注意到与资源和环境保持相协调^[205]。剑麻纤维具有密度小、比强度和比模量高、价廉等优点，用作树脂基复合材料的增强材料有利于制得价廉、具有较高强度和模量的纤维增强复合材料^[28]。高性能天然纤维复合材料制品，可以广泛应用于汽车、建筑、船舶、家居装饰和工业品包装等行业。开展高性能天然纤维复合材料及其制品的应用开发研究，对充分利用我国丰富的天然纤维资源优势 and 已有的复合材料技术优势，改造传统的农林业和工业产品，加强环境保护，坚持可持续发展道路，提高新材料技术对我国国民经济增长的贡献率，具有重大意义^[29]。

由于剑麻纤维是环保型的可再生资源，并具有优良的综合性能，近年来剑麻纤维增强聚合物复合材料的研究工作有了很大的进展。然而，这种复合材料尚未得到广泛的应用，其主要原因是剑麻纤维束结构较为复杂，含有大量的羟基而呈现亲水性，而大部分聚合物树脂是憎水的，树脂不易渗透到每个纤维细胞之间，使复合材料在承载过程中容易因纤维细胞间开裂而造成破坏，影响了层间性能的提高。同时，亲水性的剑麻纤维还容易吸收外界的水分，使复合材料在使用的过程界面逐渐脱粘，造成性能下降。此外，对于短剑麻纤维制品，纤维在与树脂混合时，因润湿性差等问题，十分容易聚集成团，难以得到均匀分散的结构，也不利于制备高强度的复合材料。因此，如何通过剑麻纤维的表面处理，达到降低其吸水性，并且针对不同的树脂基体，在剑麻纤维上引入相应的官能团，从而改善剑麻纤维与树脂基体的粘结性，这是现在以及今后研究的重要方面。

本论文选取聚丙烯作为树脂基体，分别研究剑麻纤维增强聚丙烯复合材料的片状层压工艺和表面处理前后的性能。从已有的研究报告来看，剑麻纤维增强热固性树脂基复合材料的复合工艺以树脂浸渍纤维后模压成型为主；而热塑性树脂基复合材料的加工，则多采用熔融或溶液共混的方法将纤维和基体均匀混合后，经挤出、注射成型。熔融混料法的特点是对剑麻纤维的损伤严重，导致复合材料的性能下降，而溶液混料工艺需使用大量有毒溶剂，造成环境污染，且成本也高。挤出成型工艺螺杆对剑麻纤维损伤严重，而且高温会导致剑麻纤维出现分解。本论文所采取的片状层压工艺在加工过程中能降低剑麻纤维受损程度，且剑麻纤维长，从而提高复合材料综合性能，适合于制备剑麻纤维增强热塑性纤维、粉料及其无纺布的复合材料。另外本工艺也适用于制备大型复杂形状的制品。我们希望通过新制备工艺的引进，提高剑麻纤维增强聚丙烯复合材料的综合性能。

本论文所选取的剑麻纤维表面处理的方法有含氟防水剂处理、硅烷偶联剂处理。含氟防水剂是由法国引进的 21 世纪高科技绿色环保产品，无毒、无害，绝不改变原有材质的性能、结构和颜色，能防止紫外线辐射，保持原有颜色不褪色，防雨水、冰冻和风化侵蚀，有效延长材料的寿命。用含氟防水剂处理过的表面仍保持 100% 的原有透气性能，使内部水汽能自由蒸发，而外部雨、水却不能渗入，长期保持干燥。硅烷偶联剂是一种在无机材料与有机材料或在不同有机材料之间，通过化学作用和物理作用，使两者相容性得到改善的一种小分

子有机化合物。偶联剂分子结构特点是含有两类性质不同的化学基团：一类是亲无机基团，另一类亲有机基团。所以它能同时与无机物及聚合物作用，在两者之间起“分子桥”的作用，使两者紧密地粘结在一起。因此，它具有可以改善剑麻纤维与聚合物的结合情况，使复合材料的强度提高；改善制品的加工性能，延长其使用寿命；改善塑料在高温或浸水环境中的性能。

据文献报道，硅烷偶联剂已成功的应用在剑麻纤维增强不饱和聚酯和酚醛树脂等热固性树脂基复合材料的改性上，我们用硅烷偶联剂改性剑麻纤维增强热塑性树脂聚丙烯复合材料，希望也能得到较高的综合性能。而含氟防水剂的改性方法却未见报道，作为一种新的表面处理方法，希望其不但能提高剑麻纤维增强聚丙烯复合材料的力学性能，而且能起到防水的作用。

剑麻纤维增强聚丙烯复合材料的性能研究

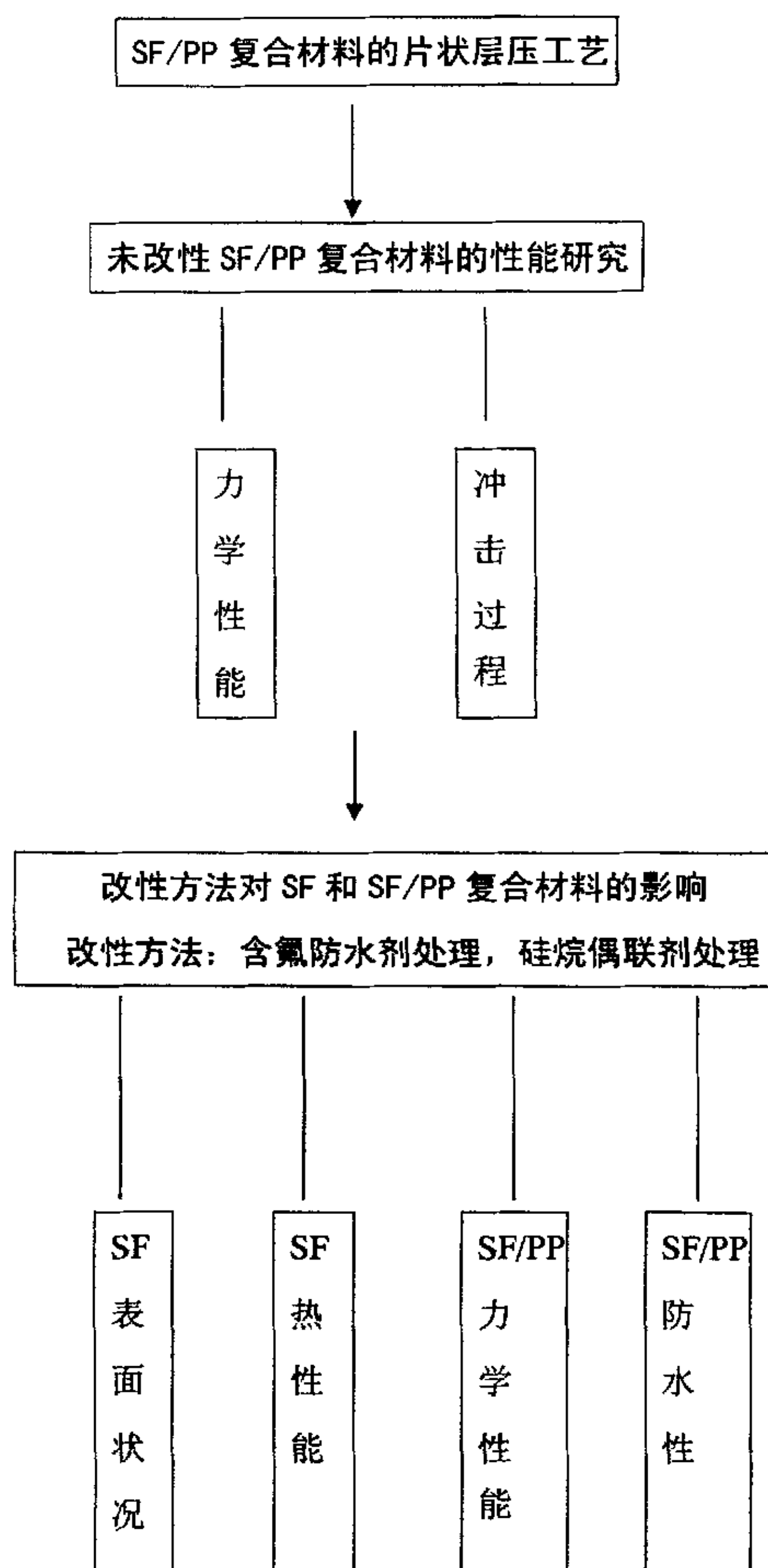


图 1-3 论文结构图

Fig 1-3 Scheme of dissertation

第二章 实验部分

2.1 实验

2.1.1 原料

剑麻纤维 (SF): 束状纤维, 广东省东方剑麻集团有限公司提供

聚丙烯 (PP) 无纺布: 规格为 17.0g/m^2 , 经 DSC 测试, 其熔融温度为 163.5°C , 广州荣盛无纺布厂生产

聚丙烯 (PP) 粉: F401, 白色粉末状, 中国石化有限公司广州分公司生产

聚乙烯醇 PVA-124: 白色颗粒 (分析纯), 广东西陇化工厂生产

含氟防水剂: 白色乳液, 广州康普嘉新型建材有限公司提供

硅烷偶联剂: 微黄色液体, 广州聚成兆业有机硅原料中心提供

乙醇: 分析纯, 汕头市光华化学厂生产

2.1.2 实验方法

2.1.2.1 原料的预处理

- (1) 将原料 SF 切短成 $5\sim 30\text{mm}$ 长的短纤维, 采用预处理方法处理后, 置于 $80^\circ\text{C}\sim 100^\circ\text{C}$ 的烘箱中干燥, 收藏备用。
- (2) 防水剂处理: 将原料 SF 用含氟的防水剂浸泡 $1\sim 10$ 分钟, 取出晾干, 于 $80^\circ\text{C}\sim 100^\circ\text{C}$ 烘干后得到 SF_F 原料。
- (3) 偶联剂处理法: 将原料 SF 浸泡于 2.5% 的 KH-550 硅烷乙醇溶液中 $1\sim 10$ 分钟, 取出晾干, 于 $90^\circ\text{C}\sim 100^\circ\text{C}$ 烘箱中烘 $1\sim 6$ 小时, 得到 SF_KH 原料。
- (4) 抽提处理: 用乙醇抽提 SF、 SF_F 和 SF_KH 24 小时 (抽提后的 SF 分别简称为 SF^1 、 SF_F^1 和 SF_KH^1), 以除去黏附在纤维表面的物质。

2.1.2.2 采用 PP 无纺布作为树脂基体的工艺

(1) 剑麻纤维毡的制备

将浓度为 $1\%\sim 3\%$ (质量百分比) 的 PVA 水溶液和短切 SF/ SF_F / SF_KH 搅拌均匀后制成纤维毡, 然后置于油压机上加压成型, 调节油压机温度为

90℃~120℃，压力为 1~2.5MP_a。制得的剑麻纤维毡中 PVA 含量为 1%~3%。

(2) 复合材料板材的制备

选取若干块剑麻纤维毡，隔层夹入等量的 PP 无纺布或薄膜，在油压机上加压成型，成型温度为 165℃~180℃，压力为 3~5MP_a。所选取的 PP 含量为 30%~60%。

2.1.2.3 采用 PP 粉作为树脂基体的工艺

采用 PP 粉作为树脂基体与采用 PP 无纺布作为树脂基体工艺的不同之处是：将 20%~60% 的 PP 粉直接倒入 PVA 水溶液中搅拌 1~2 分钟，然后与 SF 混合均匀后铺毡，选取 5~9 块剑麻纤维毡叠加模压成板。其他工艺与 2.1.2.2 相同。

注：当 PP 无纺布或薄膜足够薄，能在 165℃~180℃ 的加压温度下短时间熔融时，可以采用 2.1.2.2 的工艺；当 PP 粉颗粒足够细，能在 165℃~180℃ 的加压温度下短时间熔融时，可以采用 2.1.2.3 的工艺。

2.2 主要表征技术与方法

1. 力学性能测定

弯曲实验在 WD-5A 电子微控万能试验机上进行，跨度为 80mm，加载速度 $V=2\text{mm/min}$ 测定弯曲模量， $V=10\text{mm/min}$ 测定弯曲强度。短 SF/PP 复合材料试件尺寸为 $3\sim7\times 15\times 120\text{mm}^3$ 。冲击实验在 ATLAS 公司生产的 API 高级仪器化摆锤冲击试验机上用无缺口冲击来完成，跨度为 70mm，试件尺寸为 $3\sim7\times 10\times 100\text{mm}^3$ 。每一实验项目的试件数均为 5 个，结果取它们的平均值。

2. 防水性试验

将复合材料试件放入蒸馏水中浸泡 24 小时后擦干表面的水分，观察其被破坏情况，进行力学性能试验。

3. 含/吸水率测定

用电子天平称量干燥前的试件，然后放入 $103\pm 2^\circ\text{C}$ 的烘箱中烘 8 小时后恒

重, 计算含水率。

将试件放入蒸馏水中浸泡 24 小时后擦干表面的水分, 用电子天平称量, 然后放入 80℃ 的烘箱中烘干恒重, 计算吸水率

4. 扫描电子显微镜 (SEM) 观察

在日立 S-520 型扫描电子显微镜上, 观察经过真空镀金的剑麻纤维形貌, 目的是观察表面处理对纤维表面结构的影响。

5. 热重量分析 (TG)

将 SF 剪碎, 在 NETZSCH TG209 型热重分析仪上测定样品的热失重曲线。测定条件: 空气, 升温速度 10℃/min。

6. 红外光谱分析 (IR)

将 SF 磨碎, 与 KBr 混合压片, 在美国 5DX 型红外光谱仪上测定其红外光谱, 扫描范围 4000~400cm⁻¹。

7. X-射线光电子能谱分析 (XPS)

仪器采用英国 VG ESCALAB MK II 型 X-射线光电子能谱仪, 仪器分辨率为 0.8eV, 分析深度小于 10nm。样品用双面胶带粘在样品台上固定, 样品室真空度低于 10⁻⁸Pa。测试条件: 使用 Al K 射线, 功率为 440W, 能量分析器固定透射能为 20eV

8. 表面张力试验

采用德国 Kruss 公司生产的 K12 表面张力测定仪, 纤维长度为 2~3cm, 溶剂为正己烷, 水和乙醇, 测试温度为 22℃。

第三章 未改性剑麻纤维增强聚丙烯复合材料的性能研究

本章研究了不同纤维长度和基体含量对复合材料力学性能的影响,从而得到制造这一新型复合材料的最佳配方和成型工艺,为推广利用剑麻纤维这一类无污染、可再生利用的材料提供参考。另外还采用国际上较先进的高级仪器化摆锤冲击试验机,对短切 SF/PP 复合材料的冲击过程进行了全面的分析,实现了冲击过程的动态监测,从而更为清楚地说明了剑麻纤维对 PP 冲击性能的影响。

3.1 未改性剑麻纤维增强聚丙烯复合材料的力学性能研究

3.1.1 不同纤维长度对 SF/PP 复合材料力学性能的影响

从图 3-1 (a) 可以发现,随着 SF 长度的增加, SF/PP 复合材料的 a_k 曲线在 SF 的长度小于 20mm 时表现出上升趋势,而后则趋于下降。这是由于 SF/PP 复合材料在外应力的作用下,通过作为连续相的树脂基体传递应力于纤维,即 SF 在复合材料中起着承受载荷的作用。在一定范围内, SF 越长这种作用力就越强,从而表现为冲击强度的提高。表 3-1 给出了不同 SF 长度和不同 PP 含量下复合材料的一些力学性能值。可以看出,当 $W_{pp}=30\%$, SF=20mm 时, a_k 达到最大值 47.8KJ/m^2 。从图 3-1 (b) 的无缺口冲击破坏断口的扫描电子显微镜 (SEM) 照片图可以看到, SF 与 PP 界面的树脂出现明显的被拉伸状,说明纤维与基体的界面粘结较好。当 $W_{pp}=60\%$, SF=5mm 时, a_k 为最小值。从图 3-1 (c) 可以看到,纤维从 PP 基体中拉出后留下的空洞端口无明显变形痕迹,说明纤维与基体界面的粘结性较差。

表 3-1 SF/PP 复合材料的力学性能值

Tab 3-1 The mechanical property values of SF/PP composites

	$W_{pp}=30\%$			$W_{pp}=40\%$			$W_{pp}=50\%$			$W_{pp}=60\%$		
	a_k	S_f	E_f	a_k	S_f	E_f	a_k	S_f	E_f	a_k	S_f	E_f
SF=5 (mm)	14.1	17.7	1.58	15.8	26.4	2.66	17.7	19.3	1.66	8.8	17.6	1.61
SF=10 (mm)	34.1	27.9	2.47	19.7	27.3	3.07	16.7	20.8	1.77	18.3	36.1	2.63
SF=20 (mm)	47.8	38.3	3.32	38.6	42.7	2.98	26.3	23.5	1.58	33.5	35.1	2.06
SF=30 (mm)	40.6	36.6	3.03	39.4	35.0	2.57	28.1	47.9	3.17	27.6	33.5	1.65

注: 1. a_k (KJ/m²), S_f (MPa), E_f (GPa)

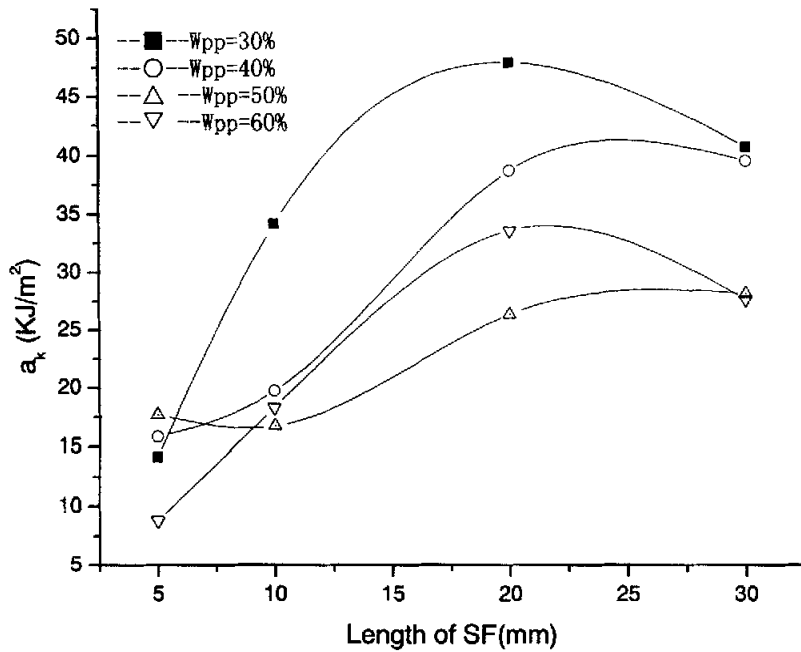
图 3-1 (a) .SF 长度对 SF/PP 复合材料无缺口冲击强度 (a_k) 的影响曲线

Fig3-1(a) Curve of non-notched impact strength of SF/PP composites affected by SF length

注: 考虑到材料分散性对以上性能造成的误差, 在计算 5 条试样的平均力学性能时将误差控制在 $\pm 10\%$ 的范围内。

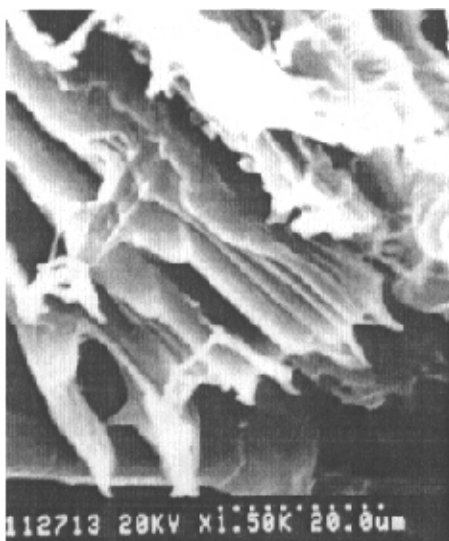


图 3-1 (b) SF/PP 复合材料无缺口冲击破坏断口的 SEM 照片 ($W_{pp}=30\%$, $SF=20mm$)
Fig3-1(b) SEM photomicrograph of non-notched impact fracture surface of
short sisal fiber/PP composites ($W_{pp}=30\%$, $SF=20mm$)



图 3-1 (c) SF/PP 复合材料无缺口冲击破坏断口的 SEM 照片 ($W_{pp}=60\%$, $SF=5mm$)
Fig3-1(c) SEM photomicrograph of non-notched impact fracture surface of
short sisal fiber/PP composites ($W_{pp}=60\%$, $SF=5mm$)

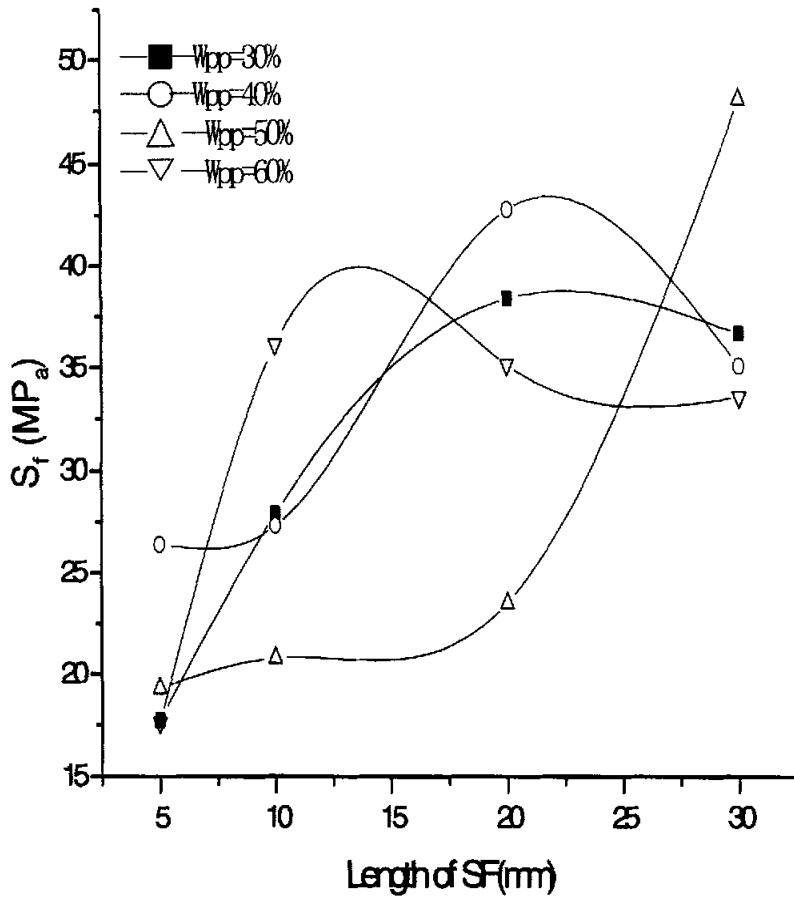


图 3-2 (a) SF 长度对 SF/PP 复合材料弯曲强度 (S_r) 的影响曲线

Fig3-2(a) Curve of bending strength of SF/PP composites affected by SF length

注：考虑到材料分散性对以上性能造成的误差，在计算 5 条试样的平均力学性能时将误差控制在 $\pm 10\%$ 的范围内。

图 3-2 (a) 可以看出，当 SF 长度小于 20mm 时， S_r 曲线随着纤维长度的增加而表现出上升的趋势，当纤维长度大于 20mm 则趋于下降。但是在 $W_{pp}=50\%$ ，SF=30mm 这个配比时出现例外， S_r 达到最大值。如图 3-2 (b) 所示，SF 表面黏附的 PP 基

体被严重拉扯变形, 说明纤维与界面的粘结较好。从表 3-1 还可以看到, 当 $W_{pp}=30\%$, $SF=5mm$ 时, S_i 为最小值。这可以从图 3-2 (c) 得到说明。SF 表面较光滑, 黏附的 PP 树脂较少, 证明纤维和基体的界面粘结不好。



图 3-2(b) SF/PP 复合材料无缺口冲击破坏断口的 SEM 照片 ($W_{pp}=50\%$, $SF=30mm$)

Fig3-2(b) SEM photomicrograph of non-notched impact fracture surface of short sisal fiber/PP composites ($W_{pp}=50\%$, $SF=30mm$)



图 3-2 (c) SF/PP 复合材料无缺口冲击破坏断口的 SEM 照片 ($W_{pp}=30\%$, $SF=5mm$)

Fig3-2(c) SEM photomicrograph of non-notched impact fracture surface of short sisal fiber/PP composites ($W_{pp}=30\%$, $SF=5mm$)

图 3-3 (a) 是在不同的 PP 含量下, 不同的纤维长度对 SF/PP 复合材料弯

曲模量 (E_t) 的影响曲线。可以发现, 随着 SF 长度的增加, E_t 曲线表现出先上升后下降的趋势。而 $W_{pp}=30\%$, SF=20mm 这个配比时的 E_t 是个例外, 其达到最大值。这与 a_k 曲线最大值点时的配比一致, 同样可以从图 3-1 (b) 的无缺口冲击破坏断口的 SEM 照片图上得到说明。从表 3-1 可以看到, 当 $W_{pp}=50\%$, SF=2mm 时 E_t 为最小值。从图 3-3 (b) 的冲击破坏断口形貌可以看出, SF 的冲击断口较平整, 树脂黏附较少, 说明纤维与基体的粘结效果不好。

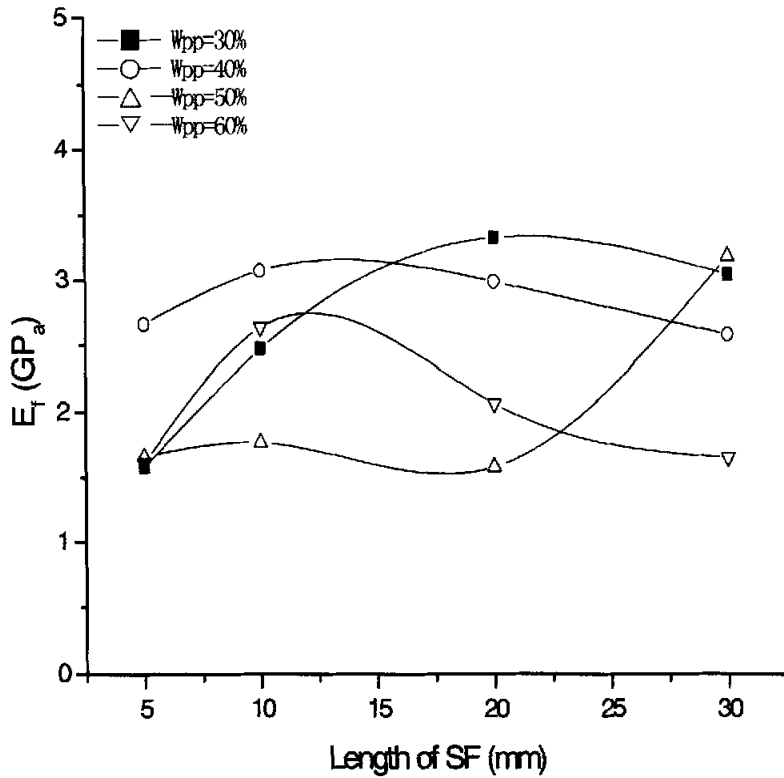


图 3-3 (a) SF 纤维长度对 SF/PP 复合材料弯曲模量 (E_t) 的影响曲线

Fig3-3 (a) Curve of bending modulus of SF/PP composites affected by SF length

注: 考虑到材料分散性对以上性能造成的误差, 在计算 5 条试样的平均力学性能时将误差控制在 $\pm 10\%$ 的范围内。



图 3-3 (b) SF/PP 复合材料无缺口冲击破坏断口的 SEM 照片 ($W_{pp}=50\%$ $SF=20mm$)

Fig3-(b) SEM photomicrograph of non-notched impact fracture surface of short sisal fiber/PP composites ($W_{pp}=50\%$, $SF=20mm$)

3.1.2 不同 PP 含量对 SF/PP 复合材料力学性能的影响

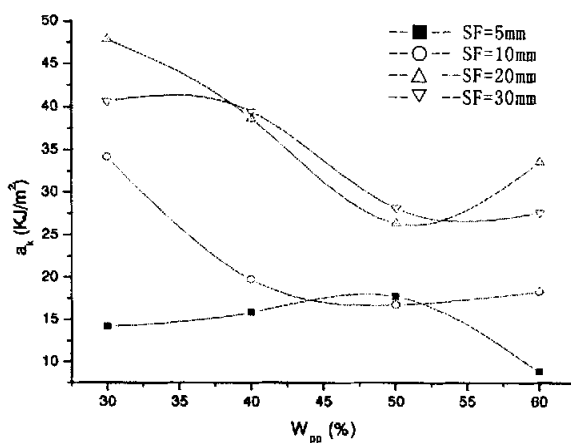


图 3-4 (a) PP 含量对 SF/PP 复合材料无缺口冲击强度 (a_k) 的影响曲线

Fig 3-4(a) Curve of non-notched impact strength of SF/PP composites affected by PP content

注：考虑到材料分散性对以上性能造成的误差，在计算 5 条试样的平均力学性能时将误差控制在 $\pm 10\%$ 的范围内。

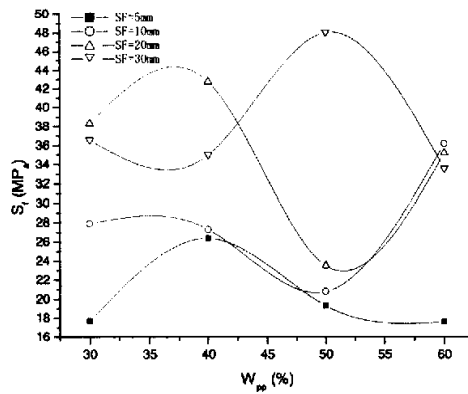


图 3—4 (b) PP 含量对 SF/PP 复合材料弯曲强度(S_r)的影响曲线

Fig 3—4(b) Curve of bending strength of SF/PP composites affected by PP content

注：考虑到材料分散性对以上性能造成的误差，在计算 5 条试样的平均力学性能时将误差控制在 $\pm 10\%$ 的范围内。

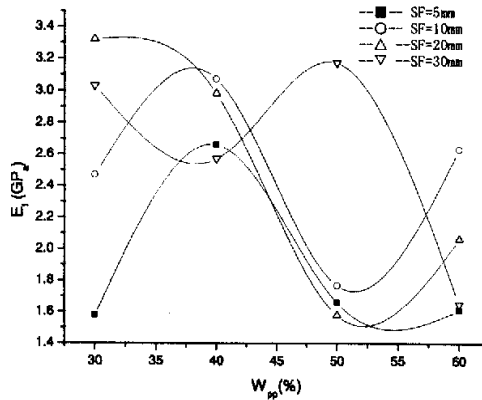


图 3—4 (c) PP 含量对 SF/PP 复合材料弯曲模量(S_r)的影响曲线

Fig 3—4(c) Curve of bending modulus of SF/PP composites affected by PP content

注：考虑到材料分散性对以上性能造成的误差，在计算 5 条试样的平均力学性能时将误差控制在 $\pm 10\%$ 的范围内。

从图 3-4 (a)、3-4 (b) 和 3-4 (c) 可以看到,除了个别特殊点之外,复合材料的力学性能曲线在一定范围内 ($W_{pp} \leq 50\%$) 随着 PP 含量的增加 (即纤维含量的减少) 而呈现下降的趋势。这是因为当 $W_{pp} \leq 50\%$, 即纤维含量 $\geq 50\%$ 时 (复合材料中粘合剂含量较少, 约为 2%, 可忽略不计), 纤维含量较多, 所以相互重叠, 形成连续相, 纤维之间能有进行有效的应力传递, 这时, 外界所施加的应力主要由纤维承担, SF 的高强度和高模量使得复合材料也表现出强度和模量高的特点。

3.2 未改性剑麻纤维增强聚丙烯复合材料的抗冲击特性研究

3.2.1 不同纤维长度对复合材料冲击性能的影响

表 3-2 SF/PP 复合材料 ($W_{pp}=30\%$) 冲击过程的表征值

Tab 3-2 Symbol values of impact processes of short sisal fiber/PP composites

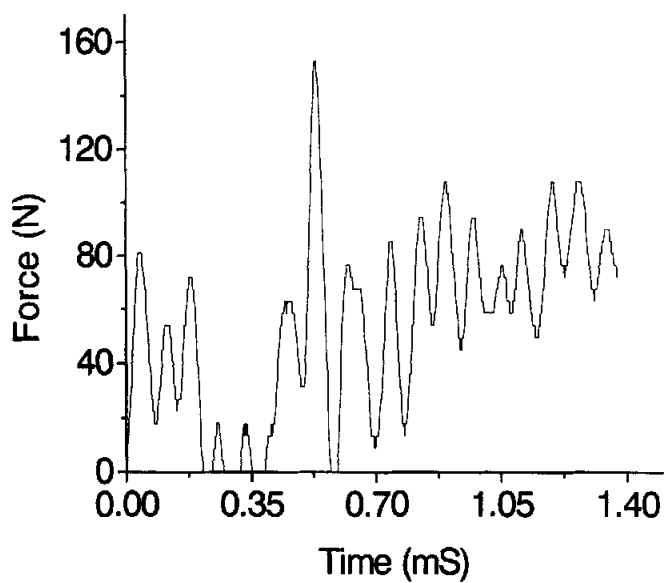
	SF=10mm	SF=20mm	SF=30mm
a_k (kJ/m ²)	34.1	47.8	40.6
$W_{\text{吸收}}$ (J)	1.35	1.83	1.66
F_{max} (N)	153	175	158
T_{max} (mS)	0.53	0.64	0.58
D_{max} (mm)	3.95	4.23	4.09

注: a_k —冲击强度, $W_{\text{吸收}}$ —代表冲击过程中试样吸收的能量, F_{max} —代表最大冲击载荷, T_{max} —代表最大冲击载荷出现的时间, D_{max} —代表最大形变值。

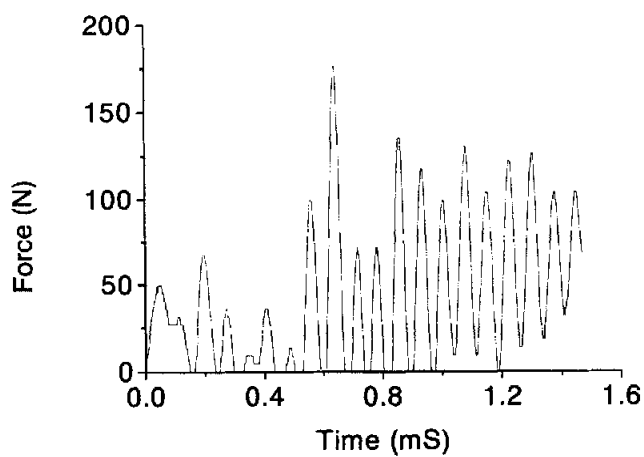


图 3—5 SF/PP 复合材料无缺口冲击破坏断口的 SEM 照片 (SF=20mm, $W_{pp}=30\%$)

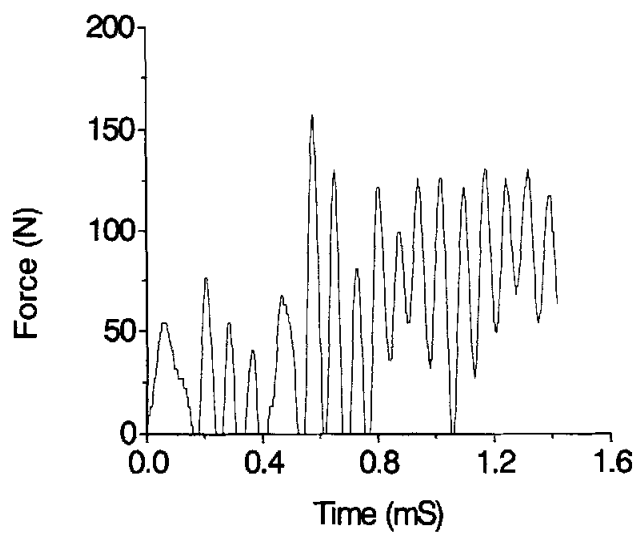
Fig 3—5 SEM photomicrograph of non-notched impact fracture surface of short sisal fiber/PP composites (SF=20mm, $W_{pp}=30\%$)



(a) SF=10mm



(b) SF=20mm



(c) SF=30mm

图 3—6 冲击过程的载荷—时间曲线($W_{pp}=30\%$)Fig 3—6 Curves of load-time for impact processes ($W_{pp}=30\%$)

比较表 3-2 中最大形变值 ($D_{\max}$)、最大冲击载荷 ($F_{\max}$) 及其出现的时间 ($T_{\max}$) 与冲击强度的关系, 可以知道: 当 SF 长度为 20mm、 $W_{pp}=30\%$ 时, 短切 SF/PP 复合材料的冲击强度最高, 最大形变值、最大冲击载荷及其出现的时间也最大; 当 SF 长度为 10mm 时, SF/PP 复合材料的冲击强度最低, 最大形变值、最大冲击载荷及其出现的时间也最小。从图 3-5 的短切 SF/PP 复合材料 (SF=20mm, $W_{pp}=30\%$) 的无缺口冲击破坏断口的扫描电子显微镜照片可以看到, SF 与 PP 树脂界面的树脂出现明显的被拉伸状, 说明纤维与基体的界面粘结较好, 因而在破坏时吸收了较多的冲击功。图 3-6 是 $W_{pp}=30\%$, SF 分别为 10mm, 20mm 和 30mm 时, 短切 SF/PP 复合材料典型的载荷—时间曲线, 曲线下部的面积大小可以反映复合材料在冲击过程中吸收能量的高低。

3.2.2 不同 PP 含量对复合材料冲击性能的影响

表 3-3 SF/PP 复合材料冲击过程的表征值 (SF=30mm)

Tab 3-3 Symbol values of impact processes of short sisal fiber/PP composites

	$W_{pp}=30\%$	$W_{pp}=40\%$	$W_{pp}=50\%$
a_k (kJ/m ²)	40.6	39.4	28.1
$W_{\text{吸收}}$ (J)	1.66	1.56	1.18
$F_{\max}$ (N)	158	215	180
$T_{\max}$ (mS)	0.58	0.44	0.02
$D_{\max}$ (mm)	4.09	3.68	2.52

注: a_k —冲击强度, $W_{\text{吸收}}$ —代表冲击过程中试样吸收的能量, $F_{\max}$ —代表最大冲

击载荷, $T_{\max}$ —代表最大冲击载荷出现的时间, $D_{\max}$ —代表最大形变值。

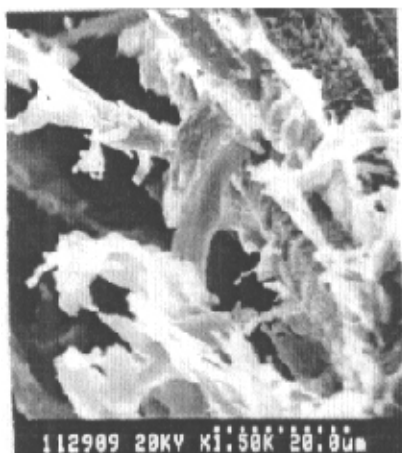
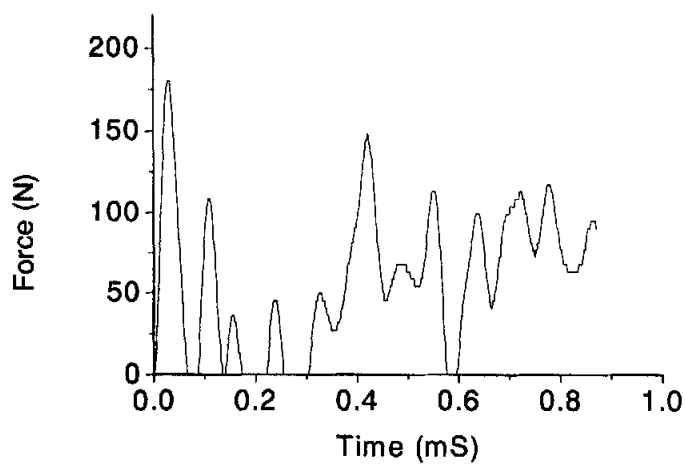
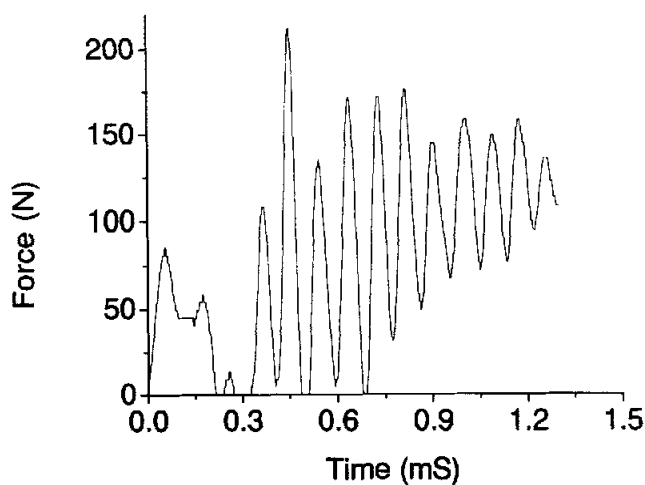


图 3-7 SF/PP 复合材料无缺口冲击破坏断口的 SEM 照片($W_{pp}=30\%$, $SF=30mm$)

Fig3-7 SEM photomicrograph of non-notched impact fracture surface of short sisal fiber/PP composites($W_{pp}=30\%$, $SF=30mm$)



(a) $W_{pp}=50\%$



(b) $W_{pp}=40\%$

图 3-8 冲击过程的载荷—时间曲线(SF=30mm)

注: $W_{pp}=30\%$ 的载荷—时间曲线见图 3-6 (c)

Fig 3-8 Curves of load-time for impact processes (SF=30mm)

从表 3-3 可以看出, 当 SF=30mm 时, 短切 SF/PP 复合材料的冲击强度随着 PP 含量的增加反而下降。这是因为当 $W_{pp} \leq 50\%$, 即纤维含量 $\geq 50\%$ 时 (复合材料中粘合剂含量较少, 约为 2%, 可忽略不计), 纤维含量较多, 所以相互重叠, 形成连续相, 纤维之间能进行有效的应力传递。这时, 外界所施加的应力主要由纤维承担, SF 的高强度和高模量使得复合材料也表现出强度高的特点。比较表 3-3 中的最大形变值、最大冲击载荷及其出现的时间和冲击强度的关系, 可以发现除了 $W_{pp}=30\%$ 的 F_{max} 这个特殊值外, 其余的 D_{max} 、 F_{max} 以及 T_{max} 和 a_k 有着相同的变化趋势。

从图 3-7 的短切 SF/PP 复合材料 ($W_{pp}=30\%$, SF=30mm) 的 SEM 照片可以看出, 包裹着 SF 的 PP 基体被严重拉扯变形, 断口有明显的塑性变形的痕迹, 说明纤维与树脂的界面粘结较好。图 3-8 是 SF=30mm, W_{pp} 分别为 50% 和 40% 时, 短切 SF/PP 复合材料冲击过程的载荷—时间曲线, 曲线下部的面积大小可以反映复合材料在冲击过程中吸收能量的高低。

3.2.3 SEM 观察到的界面形态与短切 SF/PP 复合材料冲击强度的关系



图 3-9 (1) 无缺口冲击破坏断口的 SEM 照片

SF=30mm $W_{pp}=30\%$ ($\alpha_k=40.6\text{KJ/m}^2$)

Fig3-9(1) SEM photomicrograph of non-notched

impact fracture surface



图 3-9 (2) 无缺口冲击破坏断口的 SEM 照片

SF=30mm $W_{pp}=40\%$ ($\alpha_k=39.4\text{KJ/m}^2$)

Fig3-9(2) SEM photomicrograph of non-notched

impact fracture surface



图 3-9 (3) 无缺口冲击破坏断口的 SEM 照片

SF=20mm $W_{pp}=40\%$ ($\alpha_k=38.6\text{KJ/m}^2$)

Fig 3-9(3) SEM photomicrograph of non-notched

impact fracture surface



图 3-9 (4) 无缺口冲击破坏断口的 SEM 照片

SF=10mm $W_{pp}=30\%$ ($\alpha_k=34.1\text{KJ/m}^2$)

Fig3-9(4) SEM photomicrograph of non-notched

impact fracture surface



图 3—9 (5) 无缺口冲击破坏断口的 SEM 照片 图 3—9 (6) 无缺口冲击破坏断口的 SEM 照片

SF=20mm $W_{pp}=60\%$ ($a_k=33.5\text{KJ/m}^2$)

SF=30mm $W_{pp}=50\%$ ($a_k=28.1\text{KJ/m}^2$)

Fig 3—9(5) SEM photomicrograph of non-notched impact fracture surface Fig 3—9(6) SEM photomicrograph of non-notched impact fracture surface

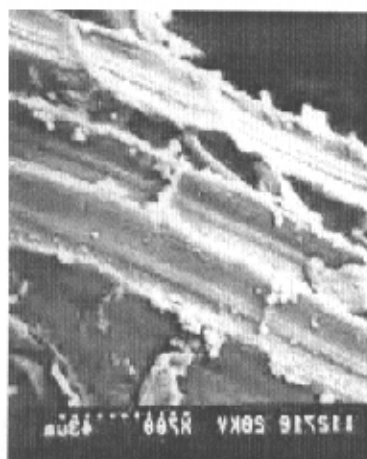
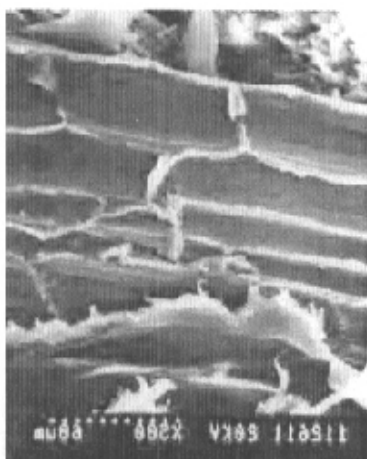


图 3—9 (7) 无缺口冲击破坏断口的 SEM 照片 图 3—9 (8) 无缺口冲击破坏断口的 SEM 照片

SF=30mm $W_{pp}=60\%$ ($a_k=27.6\text{KJ/m}^2$)

SF=20mm $W_{pp}=50\%$ ($a_k=26.3\text{KJ/m}^2$)

Fig 3—9(7) SEM photomicrograph of non-notched impact fracture surface Fig 3—9(8) SEM photomicrograph of non-notched impact fracture surface

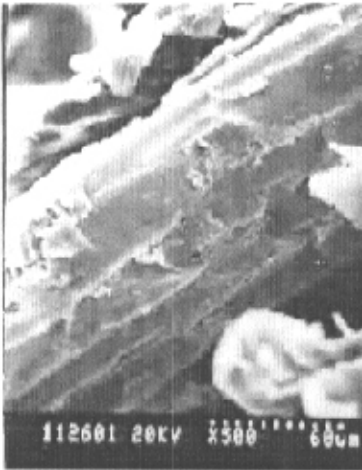


图 3—9 (9) 无缺口冲击破坏断口的 SEM 照片 图 3—9 (10) 无缺口冲击破坏断口的 SEM 照片

SF=10mm $W_{pp}=40\%$ ($a_k=19.7\text{KJ/m}^2$)

SF=10mm $W_{pp}=60\%$ ($a_k=18.3\text{KJ/m}^2$)

Fig 3—9(9) SEM photomicrograph of non-notched
impact fracture surface

Fig 3—9(10) SEM photomicrograph of non-notched
impact fracture surface

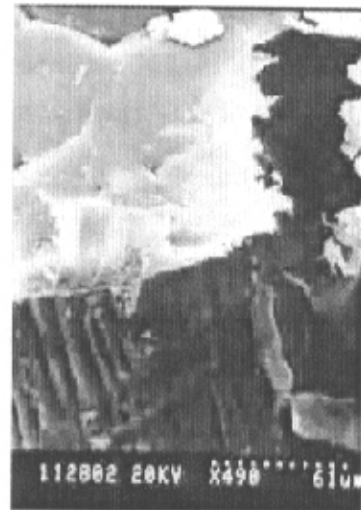


图 3—9 (11) 无缺口冲击破坏断口的 SEM 照片 图 3—9 (12) 无缺口冲击破坏断口的 SEM 照片

SF=5mm $W_{pp}=50\%$ ($a_k=17.7\text{KJ/m}^2$)

SF=10mm $W_{pp}=50\%$ ($a_k=16.7\text{KJ/m}^2$)

Fig 3—9(11) SEM photomicrograph of non-notched
impact fracture surface

Fig3—9(12) SEM photomicrograph of non-notched
impact fracture surface

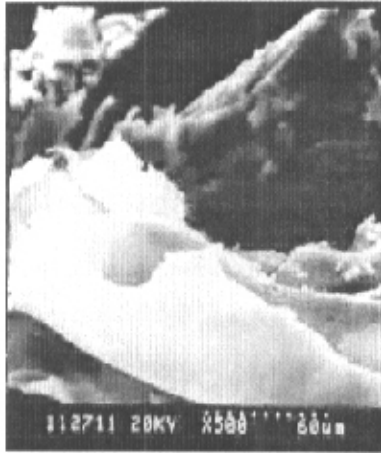


图 3—9 (13) 无缺口冲击破坏断口的 SEM 照片

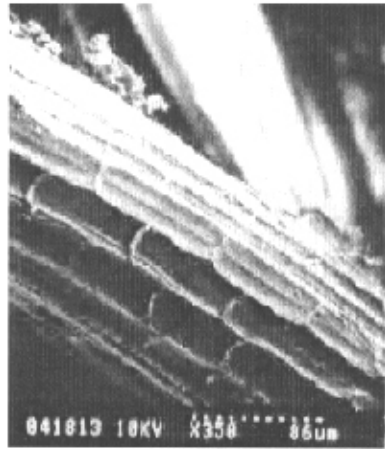
SF=5mm $W_{pp}=40\%$ ($a_k=15.8\text{KJ/m}^2$)

图 3—9 (14) 无缺口冲击破坏断口的 SEM 照片

SF=5mm $W_{pp}=30\%$ ($a_k=14.1\text{KJ/m}^2$)

Fig 3—9(13) SEM photomicrograph of non-notched impact fracture surface Fig 3—9(14) SEM photomicrograph of non-notched impact fracture surface

图 3—9 (1) ~ (14) 和的图 3—1 (b) 和图 3—1 (c) 分别是不同配比下的 SF/PP 复合材料无缺口冲击破坏断口的 SEM 照片。图 3—1 (b) 对应 SF=20mm $W_{pp}=30\%$, a_k 达到最大值 47.8KJ/m^2 ; 图 3—1 (c) 对应 SF=5mm $W_{pp}=60\%$, a_k 达到最小值 8.8KJ/m^2 。图 3—9 (1) ~ (14) 则是按照冲击强度从高到低的顺序, 依次排列 a_k 值处于最大值和最小值之间的不同配比的 SF/PP 复合材料 SEM 照片。剑麻纤维束结构较为复杂, 含有大量的羟基而呈现亲水性, 而 PP 树脂是憎水的, PP 树脂不易渗透到每个纤维细胞之间, 使 SF/PP 复合材料在承载过程中容易因纤维细胞间开裂而造成破坏, 影响了层间性能的提高。另外, 剑麻纤维在与 PP 树脂混合时, 因润湿性差等问题, 十分容易聚集成团, 难以得到均匀分散的结构, 也不利于制备高强度的 SF/PP 复合材料。因此, 剑麻纤维与 PP 树脂的界面问题十分重要, 我们可以从不同配比下的 SF/PP 复合材料无缺口冲击破坏断口的 SEM 照片观察到剑麻纤维和 PP 树脂的界面粘结情况。从图 3—9 (1) ~ (14) 和图 3—1 (b) 和图 3—1 (c) 无缺口冲击破坏断口的 SEM 照片可以看出, 剑麻纤维和 PP 树脂界面粘结较紧密, PP 树脂出现明显的被拉伸状或被严重拉扯变形的, 说明剑麻纤维和 PP 树脂界面粘结较好, 相应的 a_k 值也较高; 相反, 剑麻纤维表面

较光滑,黏附的 PP 树脂较少,或复合材料的冲击断口较平整的,说明剑麻纤维和 PP 树脂界面粘结较差,相应的 a_k 值也较低。剑麻纤维和 PP 树脂界面情况的好坏决定 SF/PP 复合材料无缺口冲击强度值的高低。

3.2.4 短切 SF/PP 复合材料与纯 PP 的冲击过程比较

纯 PP 为典型的脆性材料(见图 3-10),受冲击力作用后在弹性形变极限处形成裂纹并迅速增长,导致材料急剧开裂,载荷急剧下降至零^[206]。

如图 3-11 所示,我们将载荷—时间曲线分解为两部分,裂纹形成功 W_1 和裂纹扩展功 W_2 ,用 W_2/W_1 的比值可以反映出材料韧性的_{大小}。 W_2/W_1 的比值愈小材料韧性就愈小,反之, W_2/W_1 的比值愈大,材料韧性就愈大。很明显,图 3-10 中纯 PP 的裂纹扩展功 W_2 很小, W_2/W_1 比值接近为零,因此,纯 PP 是脆性材料。

采用短切 SF 增强 PP 复合材料(见图 3-10)的载荷~时间曲线峰形变宽,裂纹扩展功 W_2 明显增大,说明复合材料的韧性明显提高。从图 3-12 的能量~时间曲线也可以看到,短切 SF/PP 复合材料的冲击能量随时间的增加缓慢上升至极值,表明材料断裂过程吸收的能量增加,裂纹扩展缓慢,断裂后期仍吸收了较多的能量;而且复合材料完全断裂的时间比纯 PP 提高了 2 倍以上。因此,短切 SF 增强 PP 复合材料的韧性比纯 PP 有了明显的提高。

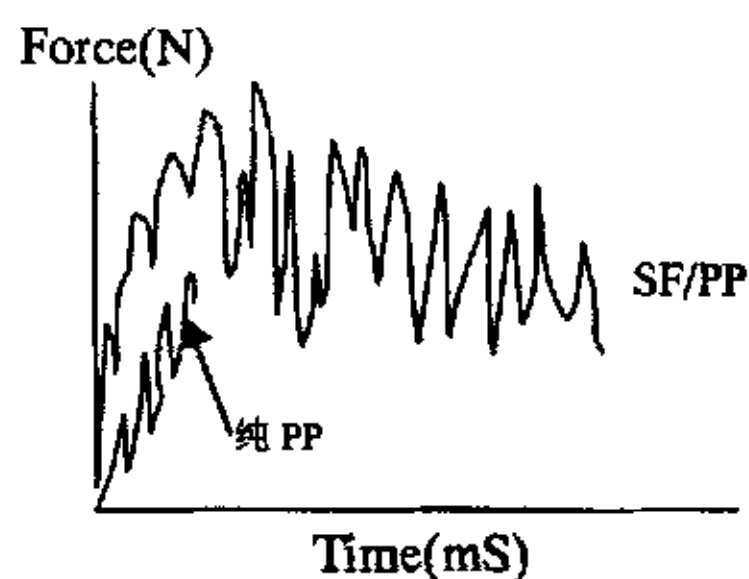


图 3-10 纯 PP 和短切 SF/PP 的
载荷—时间曲线

Fig 3-11. Curves of load-time of pure PP
And short sisal fiber/PP

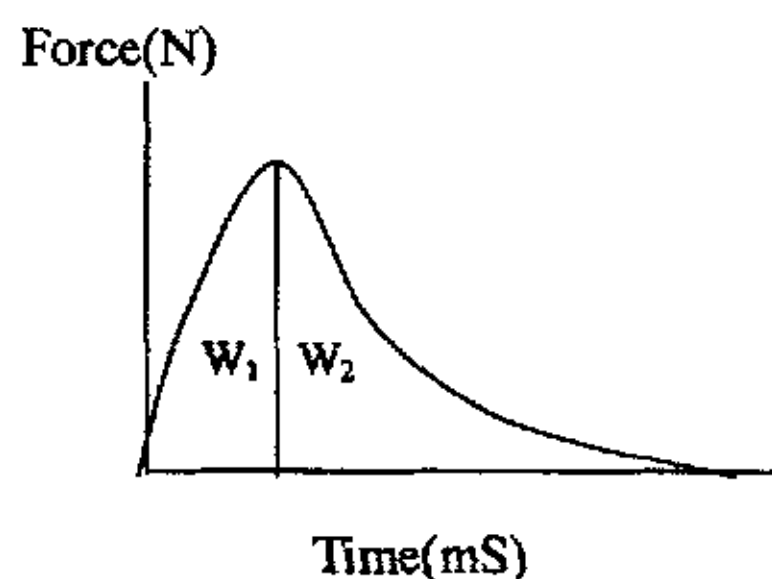


图 3-11 载荷—时间曲线
分解图

Fig 3-11. Resolution of curve for
load-time

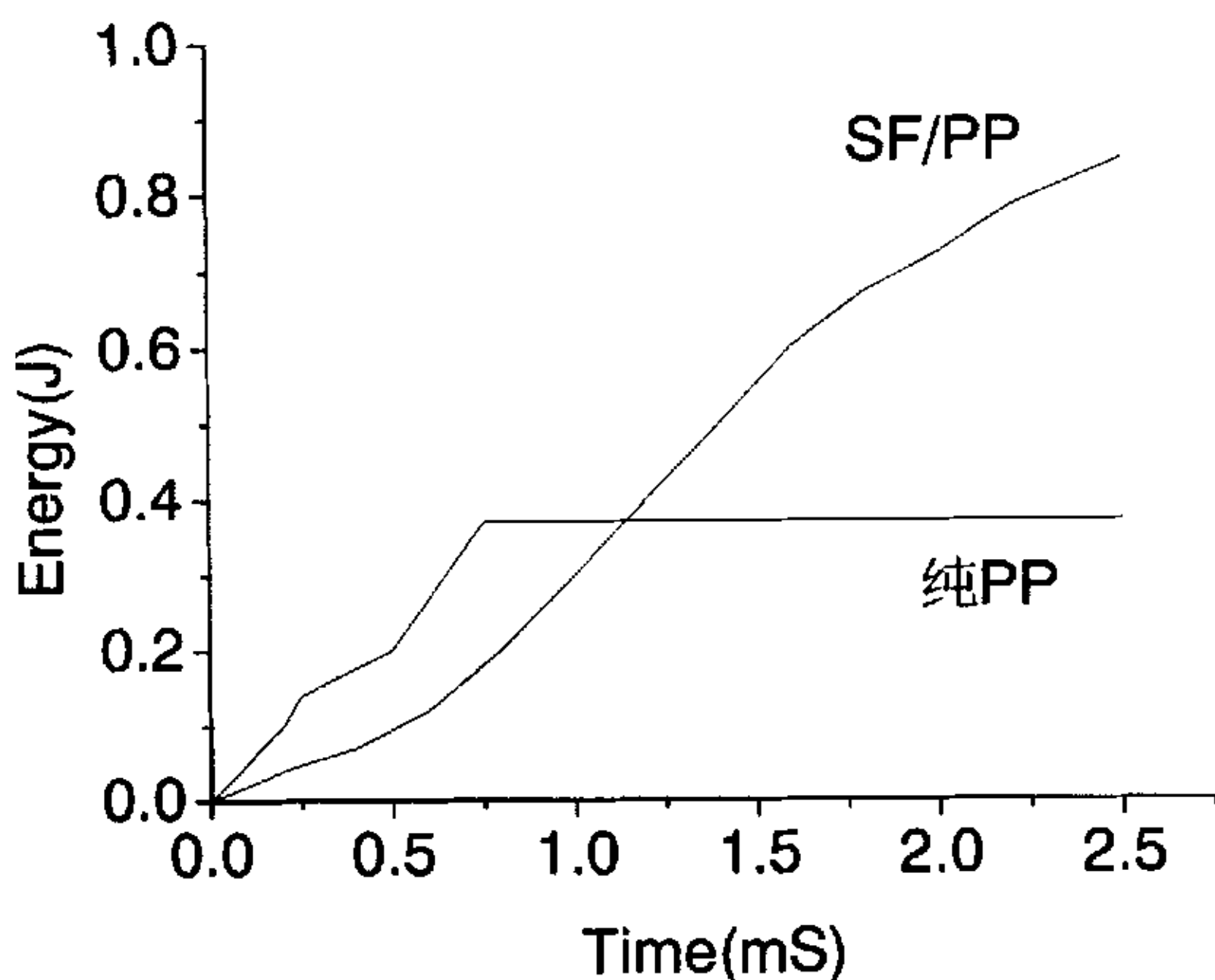


图 3-12 纯 PP 和短切 SF/PP 的能量—时间曲线

Fig 3-12 Curves of energy-time of pure PP and short sisal fiber/PP

3.3 小结

(1) 实验研究表明,可用片状层压工艺制备 SF/PP 复合材料,从而制成价廉、无污染、可再生利用的新型复合材料。而纤维长度和聚丙烯含量是决定其力学性能的重要因素。当我们了解纤维长度及纤维用量对材料性能的影响后,就可以根据实际应用的条件确定材料的纤维长度及用量,制造出满足性能要求的复合材料。通过对不同纤维长度下采用不同聚丙烯含量的短 SF/PP 复合材料力学性能的研究,发现在一定范围内纤维长度的增加和聚丙烯含量的降低有利于提高复合材料的力学性能。当 PP 长度为 30mm, $W_{pp}=50\%$ 时复合材料的综合力学性能较好,其弯曲强度为 47.85Mpa,与 PP 的弯曲强度(41.39~55.12MPa)相当;其弯曲模量为 3.17GPa,比 PP 的弯曲模量(1.18~1.57GPa)高。为了更好地推广应用这种复合材料,其力学性能有待提高。

(2) 研究表明,当 SF 长度为 20mm、 $W_{pp}=30\%$ 时,短切 SF/PP 复合材料的冲击性能最好,说明在这一条件下, SF 作为 PP 树脂的增强材料可以有效的提高材料的冲击韧性。当 $W_{pp}=30\%$ 时,比较不同纤维长度的短切 SF/PP

复合材料的冲击曲线，可以知道：复合材料的冲击强度与最大形变值、最大冲击载荷及其出现的时间成正比。剑麻纤维和 PP 树脂界面情况的好坏决定 SF/PP 复合材料无缺口冲击强度值的高低。采用短切 SF 增强 PP 基体，可以使复合材料断裂过程吸收的能量增加，裂纹扩展缓慢，断裂后期吸收能量增大，即复合材料比纯 PP 具有较大的裂纹扩展功。

第四章 含氟防水剂和硅烷偶联剂处理对剑麻纤维及复合材料的影响

本章采用含氟防水剂和硅烷偶联剂对剑麻纤维进行表面处理。通过扫描电镜 (SEM)、热重分析 (TG)、红外光谱 (IR)、X-射线光电子能谱 (XPS) 和表面张力试验等手段表征了处理前后的剑麻纤维表面状况和热性能的变化。通过片状层压工艺制备了短切 SF/PP 复合材料, 测定复合材料的无缺口冲击强度、弯曲强度和弯曲模量, 并借助扫描电子显微镜对复合材料的冲击破坏断口进行观察, 另外还对复合材料的防水性进行了研究。

4.1 表面处理对剑麻纤维表面状况及热性能的影响

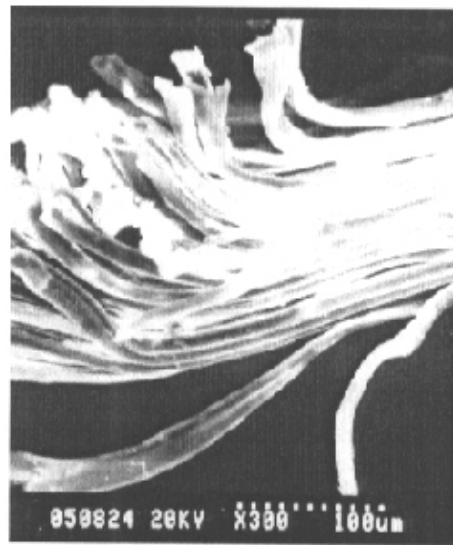
4.1.1 扫描电镜观察



A SF¹ (抽提后的 SF) (300 倍)



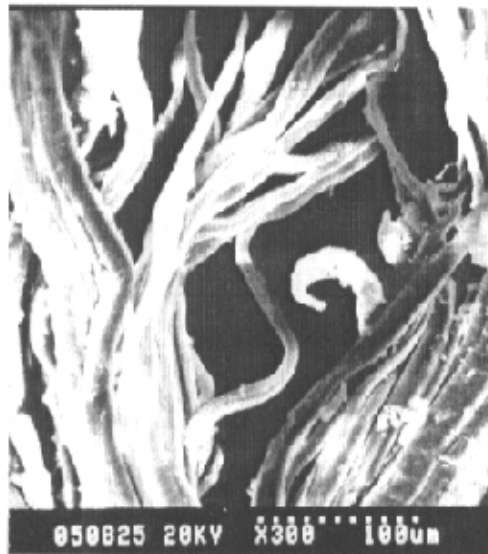
B SF_F (防水剂处理后的 SF) (150 倍)



C SF'_F ((抽提后的 SF_F) (300 倍)



D SF_{KH} (KH-550 处理后的 SF) (150 倍)



E SF_{KH}^1 ((抽提后的 SF_{KH}) (300 倍)

图 4-1. 剑麻纤维处理前后的扫描电镜图

Fig4-1 SEM photomicrograph of sisal fiber before and after treated

图 4-1 (A~E) 为剑麻纤维处理前后的扫描电镜图。比较 A~E 图可知, 图 A 中 SF^I 表面的杂质颗粒较少, SF 表面黏附的大部分杂质已被抽提除去。图 B 中 SF_F 经防水剂处理后, 纤维束发生分离, 表面有丝状物抽出, 而抽提后的 SF_F^I (图 C) 表面比较光洁, 杂质明显减少, 纤维束的分离现象更严重。图 D 中 SF_{KH} 经 KH-550 处理后, 纤维束没有发生分离现象, 比较同一放大倍数下 (150 倍) 的 SF_{KH} 和 SF_F , 可以看出, SF_{KH} 纤维表面比较光滑。图 E 是抽提之后的 SF_{KH}^I , 表面杂质较少, 纤维束开裂。这表明, 防水剂处理使得纤维束间的结合力减弱, 影响层间性能的提高, KH-550 处理可以除去纤维表面杂质, 纤维束间的结合更紧密, 有利于改善 SF_{KH}/PP 复合材料的界面粘结。

4.1.2 红外光谱分析

表 4-1 剑麻纤维处理前后的红外光谱图分析结果

Tab 4-1 The analysed result of IR spectrum of sisal fiber before and after treated

波数/ cm^{-1}	光谱归属和基团解释
3423	C—H 伸缩振动
2919	C—H 伸缩振动 (甲基和亚甲基)
1739	C=O 伸缩振动 (聚木糖)
1633	C=O 伸缩振动 (木质素)
1503	苯环的伸缩振动
1427	CH_2 弯曲振动 (纤维素), CH_2 弯曲振动 (木质素)
1375	CH 弯曲振动 (纤维素和半纤维素)
1321	C=O 伸缩振动 (木质素)
1157	C—O—C 伸缩振动 (纤维素和半纤维素)
1054	C=O 伸缩振动 (纤维素和半纤维素)
898	β —糖苷键振动

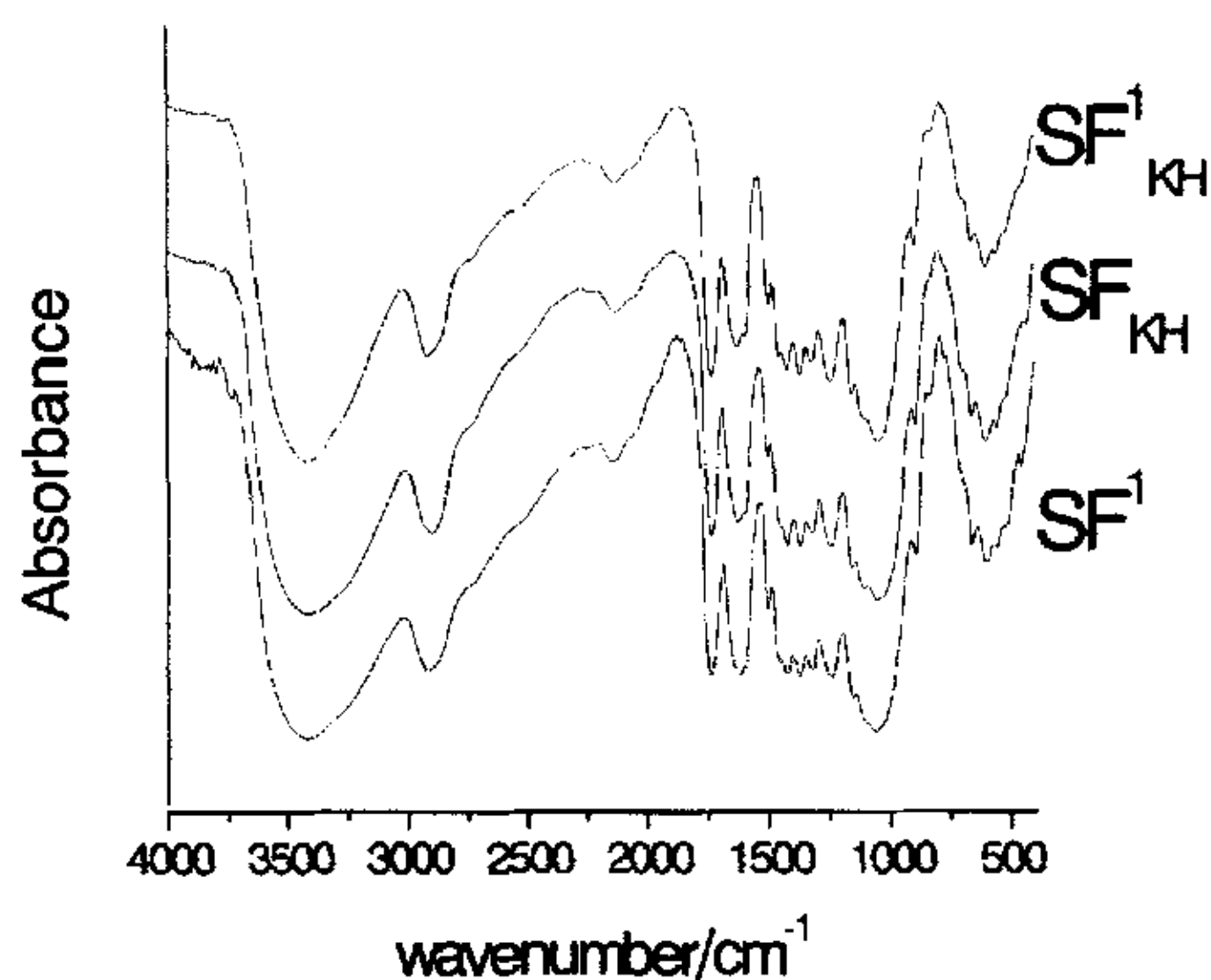


图 4-2 剑麻纤维处理前后的红外光谱图 (KH-550 处理)

Fig 4-2 The IR spectrum of sisal fiber before and after treated (KH-550 treated)

Note: SF^1 (抽提后的 SF), SF_{KH} (KH-550 处理后的 SF), SF^1_{KH} (抽提后的 SF_{KH})

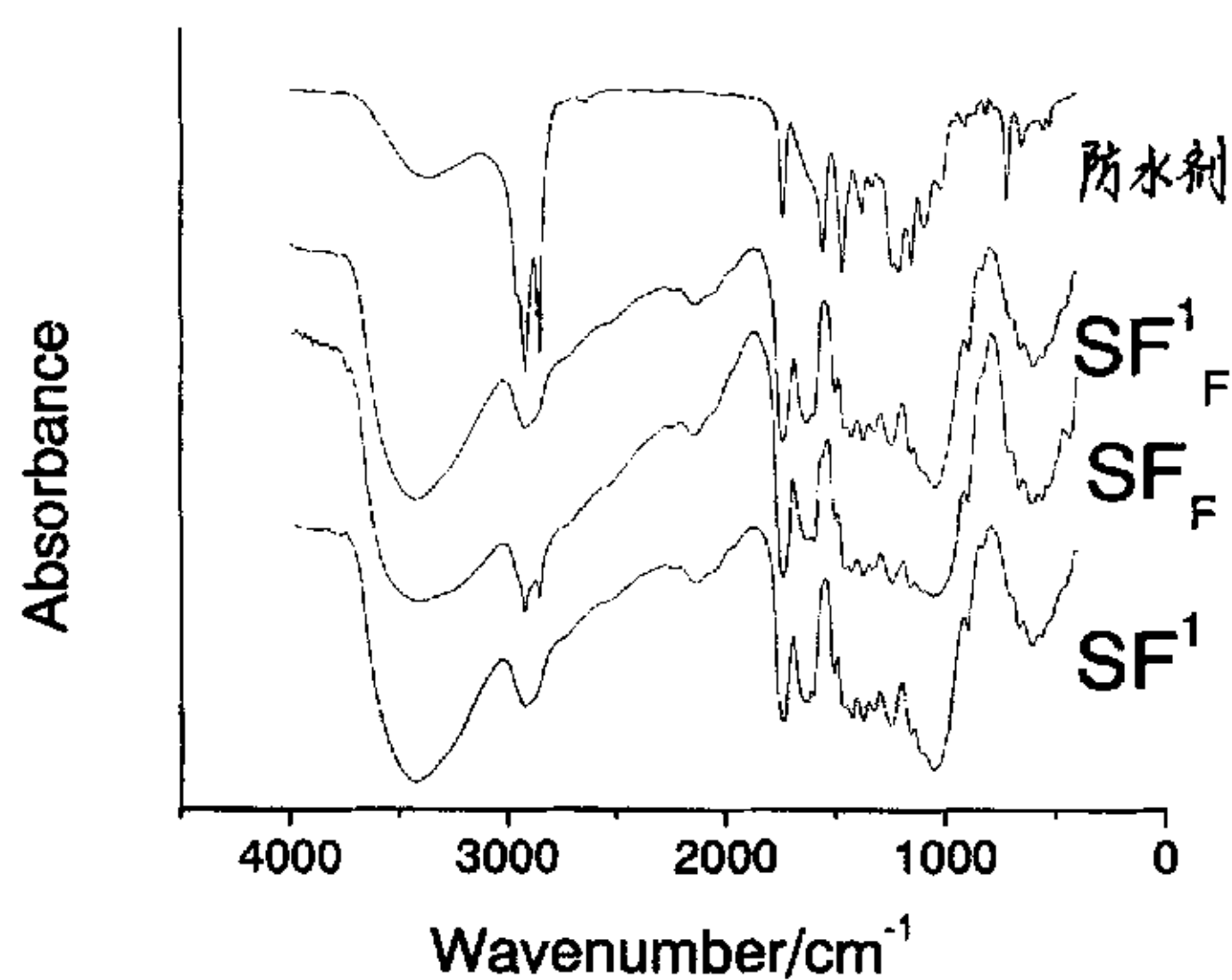


图 4-3 剑麻纤维处理前后的红外光谱图 (防水剂处理)

Fig 4-3 The IR spectrum of sisal fiber before and after treated
(treated by water proof compound)

Note: SF^1 (抽提后的 SF), SF_F (防水剂处理后的 SF), SF^1_F (抽提后的 SF_F)

表 4-1 是参考有关文献^[207-209]分析剑麻纤维处理前后的红外光谱图的结果。图 4-2 和图 4-3 分别是用 KH-550 和防水剂处理及抽提前后的剑麻纤维 IR 图。从图 4-2 可知, SF^1 、 SF_{KH} 和 SF^1_{KH} 谱线各峰的吸收没有太大变化, 只是频率发生了较小的位移, 可能是由于分子结构上的原因引起的变化。从图 4-3 可知, 相比 SF^1 谱线, SF_F 谱线多出一个吸收峰 (2851cm^{-1}), 结合吸收峰 2919cm^{-1} 可以判断此峰为亚甲基的伸缩振动峰 (2925cm^{-1} 和 2850cm^{-1})^[210], 抽提后的 SF^1_F 谱线中此峰减弱, 在防水剂谱线中可以发现 2850cm^{-1} 强吸收峰存在。由此可以看出, 防水剂与 SF 之间既有物理作用又有化学作用, 抽提可以除去以物理作用与 SF 结合的防水剂。

4.1.3 热重分析

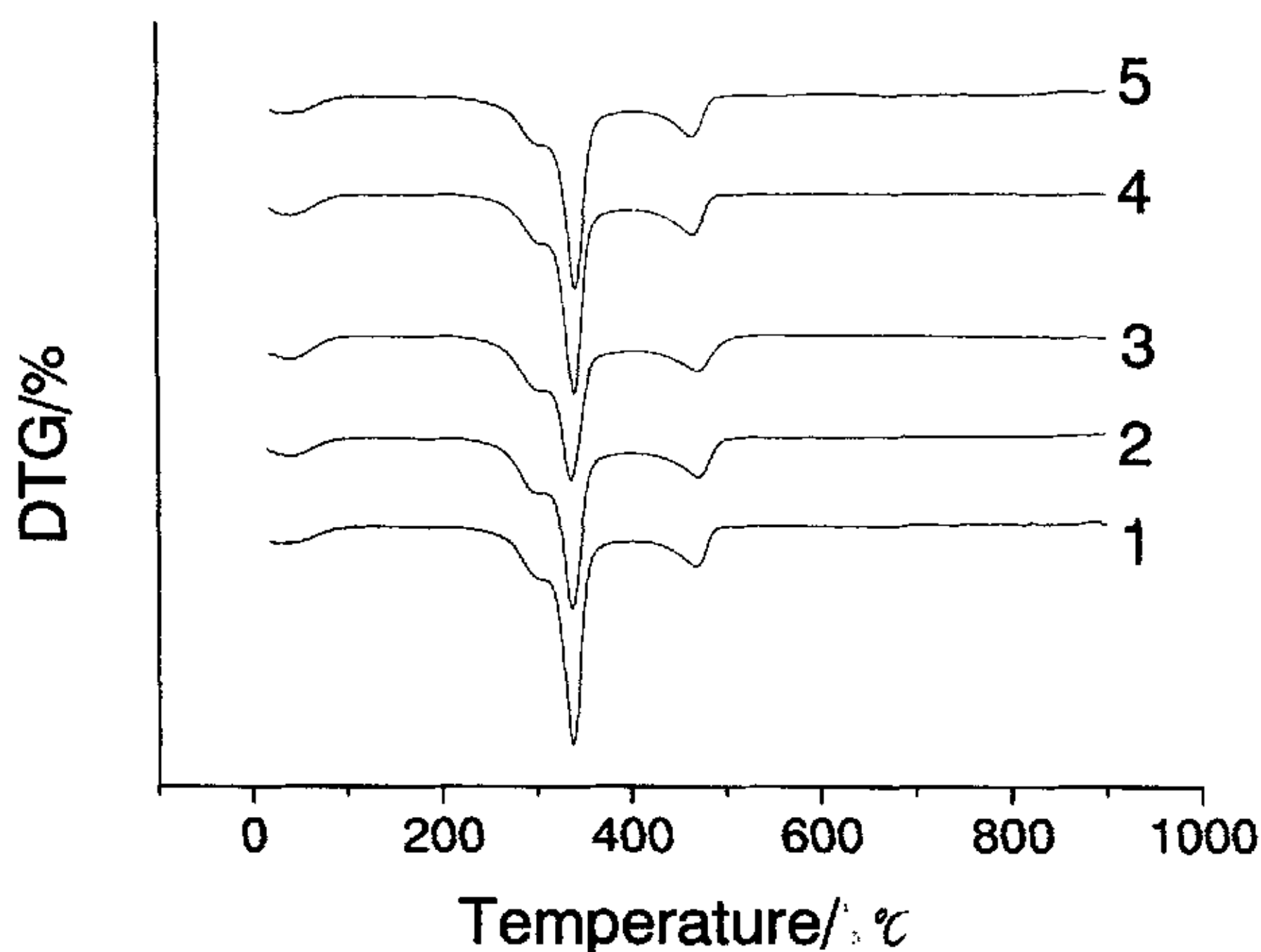


图 4-4 剑麻纤维处理前后的微分热重曲线

Fig 4-4 The DTG spectrum of sisal fiber before and after treated

1. SF 2. SF_{KH} 3. SF^1_{KH} 4. SF_F 5. SF^1_F

Note: SF^1 (抽提后的 SF), SF_F (防水剂处理后的 SF), SF^1_F (抽提后的 SF_F)

SF_{KH} (KH-550 处理后的 SF), SF^1_{KH} (抽提后的 SF_{KH})

表 4-2 剑麻纤维处理前后的 TG 结果

Table 4-2 The TG result of SF before and after treated

样品	T ₁ /°C	W ₁ /%	T ₂ /°C	W ₂ /%	T ₃ /°C	W ₃ /%
SF	35	96	305	77	900	10.5
			337	47		
SF _{KH}	39	96	306	74	899	7.7
			337	48		
SF ¹ _{KH}	38	95	305	72	899	3.2
			336	48		
SF _F	38	96	305	76	898	7.0
			339	48		
SF ¹ _F	38	96	304	77	870	1.1
			339	46		

从图 4-4 剑麻纤维处理前后的微分热重曲线可以看出, 剑麻纤维在空气中的热分解大致可分为三个阶段, 这与文献[211]相符。从表 4-2 剑麻纤维处理前后的 TG 结果可以看出, 表面处理及抽提前后的 SF 在热分解的第二阶段都有两个分解峰出现, 低温峰在 300°C 左右, 高温峰在 330 度左右, 这与文献[212]基本一致。图 4-4 中各 DTG 曲线变化不大, 因此可以认为 KH-550 和防水剂对 SF 热稳定性的影响不大。

4.1.4 X-射线光电子能谱分析 (XPS)

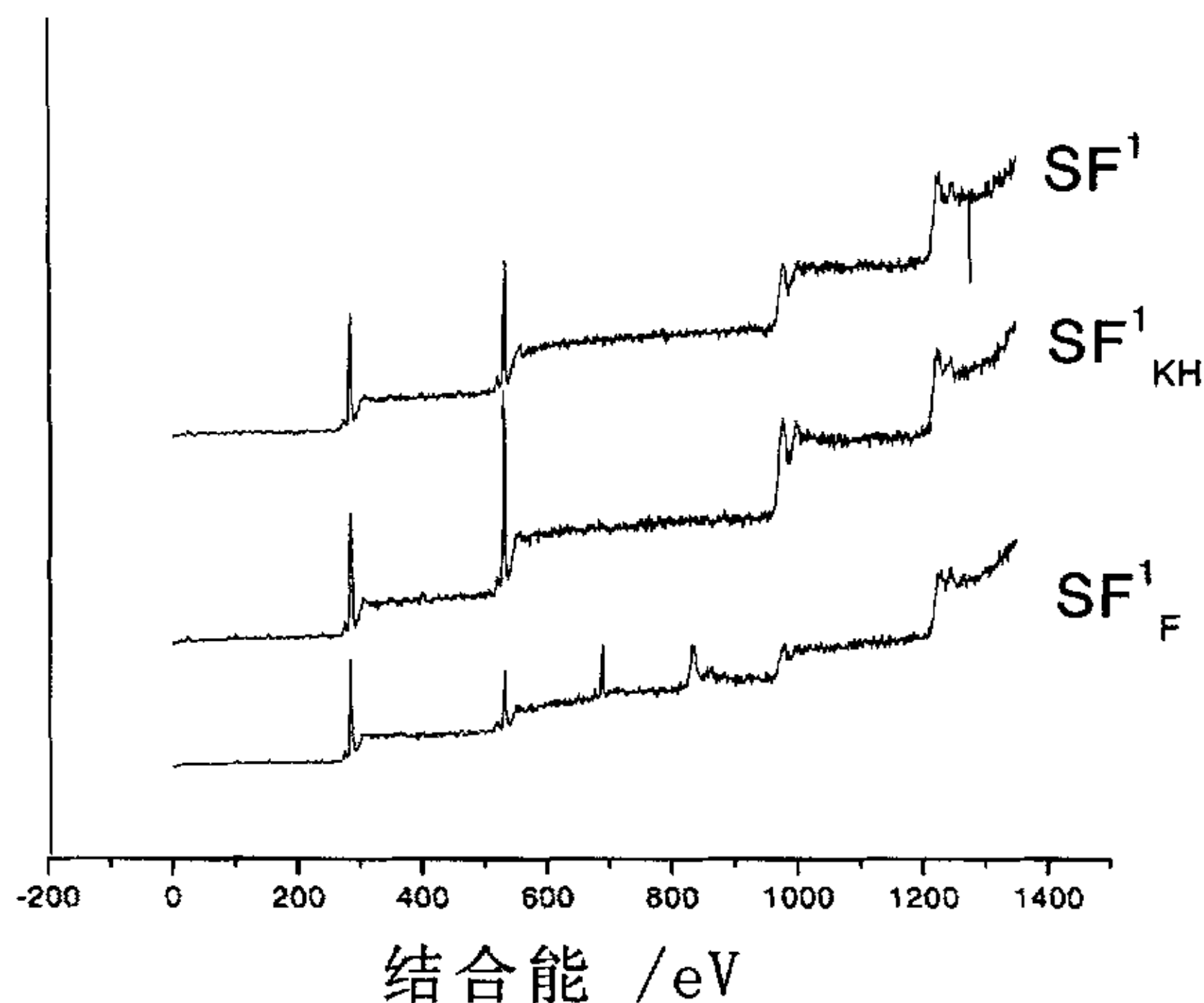


图 4—5 剑麻纤维处理前后的 XPS 全扫描谱图

Fig 4—5 The XPS spectrum of SF before and after treated

Note: SF^1 (抽提后的 SF) SF^1_F (抽提后的 SF_F) SF^1_{KH} (抽提后的 SF_{KH})

用 X-射线光电子能谱 (XPS) 对剑麻纤维表面处理前后的元素组分进行分析, 从图 4—5 可以看出, SF^1 和 SF^1_{KH-550} 谱线形状与出峰位置基本一致, 由此可判断: KH-550 与 SF 主要以物理作用相结合。比较抽提后的 SF^1 和 SF^1_F 谱线, 可以发现 SF^1_F 谱线在结合能 690~700eV 范围内出现了较强的氟谱线, 这与文献[213]相符。氟谱线的出现说明了含氟防水剂主要是以化学作用和 SF 相结合。

4.1.5 表面张力试验

表 4—3 剑麻纤维处理前后的接触角表

Tab 4—3 The contact angle of sisal fiber before and behind treatment

θ	SF^1	SF_F	SF_F^1	SF_{KH}	SF_{KH}^1
$\theta (H_2O)$	32.9	153.9	91.6	90.1	89.2
$\theta (CH_3CH_2OH)$	8.8	79.5	9.4	18.2	12.8

表 4—4 润湿判据表

Tab4—4 The wetting criterion

润湿类型	能量判据	接触角判据
沾湿	$W_a = \gamma_{lg} (\cos \theta + 1) \geq 0$	$\theta \leq 180^\circ$
浸湿	$W_i = \gamma_{lg} \cos \theta \geq 0$	$\theta \leq 90^\circ$
铺展	$S = \gamma_{lg} (\cos \theta - 1) \geq 0$	$\theta \leq 0^\circ$

在固、液、气三相交界处，自固/液界面经过液体内部到气/液界面的夹角叫接触角 (θ)，由杨氏方程可得 $\gamma_{Sg} - \gamma_{Sl} = \gamma_{lg} \cdot \cos \theta$ -----(1)

其中， γ_{Sg} ：固/气界面张力 γ_{Sl} ：固/液界面张力 γ_{lg} ：液/气界面张力
把杨氏方程代入 $W_a = \gamma_{Sg} + \gamma_{lg} - \gamma_{Sl}$ $W_a = \gamma_{lg} (\cos \theta + 1)$

$W_i = \gamma_{Sg} - \gamma_{Sl}$ (2) 可得 $W_i = \gamma_{lg} \cos \theta$ (3)

$S = \gamma_{Sg} - \gamma_{lg} - \gamma_{Sl}$ $S = \gamma_{lg} (\cos \theta - 1)$

其中， W_a ：粘附功 W_i ：浸湿功 S ：铺展系数

W_a 、 W_i 和 S 是润湿发生的判据，从 (3) 可知接触角 (θ) 的大小也是润湿好坏的判据，见表 4—4。在以接触角表示润湿性能时，习惯上将 $\theta = 90^\circ$ 定为润湿与否的标准， $\theta > 90^\circ$ ，称为不润湿； $\theta < 90^\circ$ ，称为润湿。 θ 越小，润湿性能越好[214]。从接触角大小比较 $SF_F > SF_F^1 > SF_{KH} > SF_{KH}^1 > SF^1$ 可知， SF 和 SF_{KH}^1 能被水润湿，且 SF 的润湿性比 SF_{KH}^1 好， SF_{KH} 、 SF_F^1 和 SF_F 均不能被水润湿，说明防水剂能有效地起到防水作用，经过 KH-550 处理的 SF 也比没处理的 SF 防水性要好。

4.1.6 表面处理原理分析

防水剂是一种含氟表面活性剂，分子由氟碳链（非极性部分）和亲溶剂基团（亲液基）两个部分组成。通式如下： $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n\text{—X}$ 。全氟碳链具有最大的降低液体表面张力的能力。全氟型表面活性剂水溶液的表面张力可低至 15mN/m 以下，为一般表面活性剂所不及，而且不但能憎水，还能憎油。全氟烷基在本质上是憎油性，依靠增溶基团使得在有机液体中溶解的含氟表面活性剂能在液体表面生成一层“屏障”，从而可阻止有机分子穿越界面而逸散。在热塑性材料中也会出现“屏障”效应。经过防水剂处理后的剑麻纤维表面不但覆盖了一层低表面能原子团所组成的新表面层，还可能与防水剂起一定的化学反应，使水不能润湿。

偶联剂是一种在无机材料与有机材料或在不同有机材料之间，通过化学作用或物理作用，使两者相容性得到改善的一种小分子有机化合物。偶联剂分子结构特点是含有两类性质不同的化学基团，能同时与无机物及聚合物作用，在两者之间起“分子桥”的作用，使两者紧密地粘结在一起。因此，它可以改善剑麻纤维与聚合物的结合情况，使复合材料的性能提高^[215]。其中，硅烷偶联剂是目前工业中偶联剂品种最多，应用较广泛的一类。有关硅烷偶联剂的偶联机理有很多种说法，按照 Arkles 观点，硅烷偶联剂经水解、缩合、氢键作用而结合到剑麻纤维上。

4.2 表面处理对剑麻纤维增强聚丙烯复合材料力学性能及防水性的影响

4.2.1 SF_F/PP (SF_{WH}/PP) 复合材料与 SF/PP 复合材料的力学性能比较

表 4—5 SF_F/PP 复合材料与 SF/PP 复合材料的力学性能比较

Tab 4-5 The mechanical property compare of SF_F/PP and SF/PP composites

		a_k (KJ/m ²)	S_r (MPa)	E_f (GP.)
SF10mm $W_{pp}=50\%$	SF/PP	24.95	2.05	27.88
	SF _F /PP	27.35 (9.62%)	3.17 (54.63%)	43.00 (54.23%)
SF20mm $W_{pp}=30\%$	SF/PP	47.80	3.32	38.30
	SF _F /PP	40.57	3.46 (4.22%)	32.19
SF30mm $W_{pp}=50\%$	SF/PP	28.10	3.17	47.90
	SF _F /PP	31.60 (12.46%)	2.57	39.5

注：1. 括号内的数值是性能上升百分率

2. 考虑到材料分散性对以上性能造成的误差，在计算 5 条试样的平均力学性能时将误差控制在±10%的范围内。

表 4-6 SF_{KH}/PP 复合材料与 SF/PP 复合材料的力学性能比较Tab 4-6 The mechanical property compare of SF_{KH}/PP and SF/PP

		SF=10mm			SF=20mm			SF=30mm		
		a_k	S_f	E_f	a_k	S_f	E_f	a_k	S_f	E_f
$W_{PP} = 30\%$	SF/PP	34.1	27.9	2.47	47.8	38.3	3.32	40.6	36.6	3.03
	SF _{KH} /PP	35.4	41.6	3.51	42.4	49.4	5.44	54.4	29.4	2.84
	变化率 /%	3.81	49.1	42.1	-11.3	29.0	63.9	34.0	-19.7	-6.27
$W_{PP} = 40\%$	SF/PP	19.7	27.3	3.07	38.6	42.7	2.98	39.4	35.0	2.57
	SF _{KH} /PP	34.9	51.2	3.31	37.3	40.0	3.09	36.3	39.6	3.18
	变化率 /%	77.2	87.5	7.8	-3.37	6.32	3.69	-7.87	13.1	23.7
$W_{PP} = 50\%$	SF/PP	16.7	20.8	1.77	26.3	23.5	1.58	28.1	47.9	3.17
	SF _{KH} /PP	26.5	53.0	3.38	26.1	56.3	3.41	31.6	60.8	5.04
	变化率 /%	58.7	155	91	-0.76	140	116	12.5	26.9	59.0
$W_{PP} = 60\%$	SF/PP	18.3	36.1	2.63	33.5	35.1	2.06	27.6	33.5	1.65
	SF _{KH} /PP	24.1	48.9	2.91	30.4	49.9	3.29	29.9	51.5	3.26
	变化率 /%	31.7	35.5	10.6	9.25	42.2	59.7	8.3	53.7	97.6

注：1. a_k 、 S_r 和 E_f 单位同表 4-5

2. 考虑到材料分散性对以上性能造成的误差，在计算 5 条试样的平均力学性能时将误差控制在±10%的范围内。

从表 4-5 可以得到，大部分 SF_F/PP 复合材料的力学性能下降，说明防水剂对剑麻纤维和 PP 基体的界面改善作用并不理想。当 SF=20mm, $W_{pp}=30\%$ 时，SF_F/PP 复合材料的 a_k 值最大，从图 4-6 (a) 无缺口冲击破坏断口的 SEM 照片可以看出，

剑麻纤维表面黏附的 PP 树脂较多, 并有被拉伸扯裂的痕迹, 说明剑麻纤维和 PP 树脂的界面粘结较好。当 $SF=30\text{mm}$, $W_{pp}=50\%$ 时, SF_F/PP 复合材料的 a_k 值最大, 从图 4-6 (c) 无缺口冲击破坏断口的 SEM 照片可以看出, 剑麻纤维表面黏附的 PP 树脂较少, 说明剑麻纤维和 PP 树脂的界面粘结较差。图 4-6 (b) 无缺口冲击破坏断口的 SEM 照片对应的 SF_F/PP 复合材料配比为 $SF=30\text{mm}$ $W_{pp}=50\%$, 此配比下的 SF_F/PP 复合材料 a_k 值居中, 从图 4-6 (b) 可以看到, 剑麻纤维表面黏附的 PP 树脂量介于图 4-6 (a) 和图 4-6 (c) 之间, 说明其对应 SF_F/PP 复合材料的界面情况处于图 4-6 (a) 和图 4-6 (c) 之间。从表 4-6 可以看出, 除了极个别配比外, SF_{KH}/PP 复合材料的力学性能比 SF/PP 复合材料的提高较大。当 SF 长 10mm 、 $W_{pp}=40\%$ 时, a_k 提高最大, 达到 77.2% ; 当 SF 长 10mm 、 $W_{pp}=50\%$ 时, S_r 提高最大, 达到 155% ; 当 SF 长 20mm 、 $W_{pp}=50\%$ 时, E_r 提高最大, 达到 116% 。表 4-6 说明了 KH-550 能有效地改善剑麻纤维和 PP 基体之间的界面粘结, 从而表现为复合材料力学性能的提高。



图 4-6 (a) SF_F/PP 复合材料无缺口冲击破坏断口的 SEM 照片 ($SF=20\text{mm}$, $W_{pp}=30\%$)

Fig4-6(a) SEM photomicrograph of non-notched

impact fracture surface of SF_F/PP

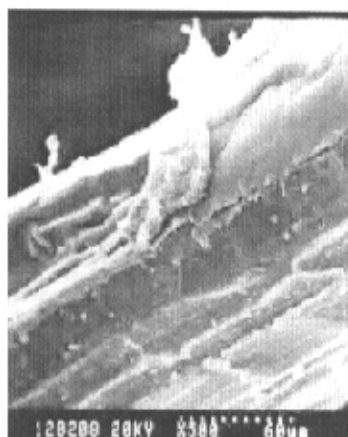


图 4-6 (b) SF_F/PP 复合材料无缺口冲击破坏断口的 SEM 照片 ($SF=30\text{mm}$, $W_{pp}=50\%$)

Fig4-6(b) SEM photomicrograph of non-notched

impact fracture surface of SF_F/PP



图 4—6 (c) SF₇/PP 复合材料无缺口冲击破坏断口的 SEM 照片 (SF=10mm, W_{pp}=50%)

Fig 4—6(c) SEM photomicrograph of non-notched impact fracture surface of SF₇/PP
(SF=10mm, W_{pp}=50%)



图 4—7 (a) SF₃₀/PP 复合材料无缺口冲击破坏断口的 SEM 照片 (SF=30mm, W_{pp}=30%)

Fig4—7 (a) SEM photomicrograph of non-notched impact fracture surface of
SF₃₀ /PP composites (SF=30mm, W_{pp}=30%)

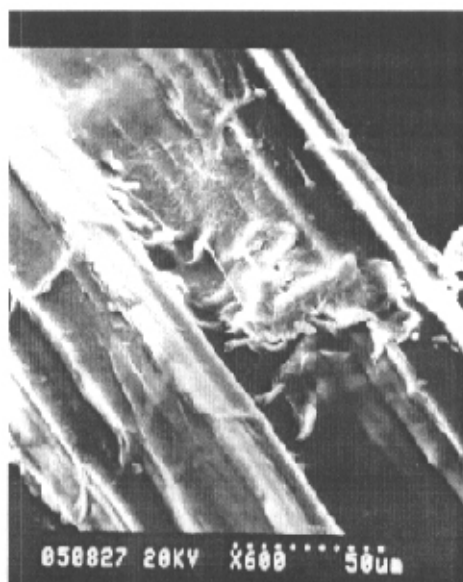


图 4-7 (b) SF_{II}/PP 复合材料无缺口冲击破坏断口的 SEM 照片 (SF=10mm, W_{pp}=60%)

Fig 4-7 (b) SEM photomicrograph of non-notched impact fracture surface of SF_{II}/PP composites (SF=10mm, W_{pp}=60%)

从表 4-6 中还可以看出,当 SF 长 30mm、W_{pp}=30%时, a_k 达到最大值 54.4 KJ/m²; 当 SF 长 30mm、W_{pp}=50%时, S_r 达到最大值 60.8Mpa; 当 SF 长 20mm、W_{pp}=30%时, E_r 达到最大值 5.44Gpa。当 SF 长 10mm、W_{pp}=60%时, 复合材料的综合力学性能最差。从图 4-7 (a) SF_{KH}/PP 复合材料 (SF=30mm, W_{pp}=30%) 的无缺口冲击破坏断口的扫描电子显微镜照片可以看到, 剑麻纤维表面黏附着较多的 PP 树脂, 冲击破坏作用使得断口的 PP 树脂被撕裂成带状, 纤维与纤维之间的 PP 树脂出现明显的被拉伸状, 说明了此配比下复合材料纤维和基体之间的界面粘结较好, 从而表现为较高的冲击强度。从图 4-7 (b) SF_{II}/PP 复合材料 (SF=10mm, W_{pp}=60%) 的无缺口冲击破坏断口的扫描电子显微镜照片可以看到, 剑麻纤维表面较光洁, 仅仅黏附少量的 PP 树脂, 说明纤维和基体的粘结较弱, 严重影响复合材料力学性能的提高。

4.2.2 SF_F/PP 复合材料和 SF_{KH}/PP 复合材料的防水性表 4—7 SF_F/PP 复合材料的含/吸水率Tab 4-7 The water-resistance rates/ sopping rate of SF_F/PP composites

	SF10mmPP50%		SF20mmPP30%		SF30mmPP50%	
	含水率/%	吸水率/%	含水率/%	吸水率/%	含水率/%	吸水率/%
SF/PP	7.26	46.09	7.81	39.30	6.27	26.88
SF _F /PP	5.62	21.22	7.02	28.66	4.54	17.96
下降率%	22.59	53.96	10.12	27.07	27.59	33.18

表 4—8 SF_{KH}/PP 复合材料的含/吸水率Tab 4-8 The water-resistance rates/ sopping rate of SF_{KH}/PP composites

	SF=10mm		SF=20mm		SF=30mm	
	含水率/%	吸水率/%	含水率/%	吸水率/%	含水率/%	吸水率/%
W _{pp} =30%	6.41	70.2	7.06	39.3	7.83	77.9
W _{pp} =40%	3.22	34.6	6.61	34.4	7.30	46.1
W _{pp} =50%	4.59	29.9	5.46	30.0	5.85	17.6
W _{pp} =60%	3.54	21.9	2.97	26.2	5.20	42.8

从表 4—7 可以看出, 相比 SF/PP, SF_F/PP 复合材料的含/防水率均有一定程度的下降, 说明防水剂能有效的抵挡水分的进攻, 从而起到一定的防水作用。从表 4—8 可以看出, 当 SF 长 20mm、W_{pp}=60%时, SF_{KH}/PP 复合材料的含水率 (2.97%) 最低; 当 SF 长 30mm、W_{pp}=50%时, SF_{KH}/PP 复合材料的吸水率 (17.63%) 最低; 当 SF 长 30mm、W_{pp}=30%时, SF_{KH}/PP 复合材料的含水率 (7.83%) 和吸水率 (77.9%) 均是最高。这与浸水后复合材料的表面形态相符, 浸水后 SF_{KH}/PP

(SF30mm, $W_{pp}=30\%$) 复合材料的表面纤维呈松散状, 材料内部开裂; 而 SF_{KH}/PP (SF30mm, $W_{pp}=50\%$) 复合材料浸水前后变化不明显, 纤维与树脂的粘结仍然十分紧密, 说明纤维与基体的界面连接较好, 这是此配比下复合材料有较高弯曲强度的原因。除了极个别特殊点外, SF_{KH}/PP 复合材料的含(吸)水率均是随着 PP 含量的升高而降低, 这是由于 PP 含量的升高导致 SF 含量的下降, 亲水性植物纤维含量的减少使得复合材料对水分的吸收也呈现下降的趋势。

表 4—9 剑麻纤维处理前后的接触角表

Tab 4-9 The contact angle of sisal fiber before and behind treatment

	SF	SF _{KH}	SF _F
θ (H ₂ O)	32.9°	83.7°	153.9°

从表 4—9 可知, SF 和 SF_{KH} 能被水润湿, 且 SF 的润湿性比 SF_{KH} 好, SF_F 不能被水润湿, 说明防水剂能有效地起到防水作用, 经过 KH-550 处理的 SF 也比没处理的 SF 防水性要好, 从而解释了 SF_{KH}/PP 复合材料防水性较好这一实验事实。

4.3 SF_F/PP 复合材料浸水前后的力学性能比较

4.3.1 SF_F/PP 复合材料浸水前后的力学性能比较

表 4-10 SF_{KH}/PP 复合材料浸水前后的性能比较Tab4-10 The property compare of SF_{KH}/PP before and after inundated

		SF=10mm			SF=20mm			SF=30mm		
		a _k	S _f	E _f	a _k	S _f	E _f	a _k	S _f	E _f
W _{pp} = 30%	浸水前	35.4	41.6	3.51	42.4	49.4	5.44	54.4	29.4	2.84
	浸水后	29.3	23.6	1.82	30.7	18.4	1.18	19.0	25.9	1.62
	性能下降/%	17.2	43.0	48.1	27.6	62.8	78.3	65.1	11.8	43.0
W _{pp} = 40%	浸水前	34.9	51.2	3.31	37.3	40.0	3.09	36.3	39.6	3.18
	浸水后	31.4	31.0	1.98	29.9	25.8	1.56	32.9	34.8	2.31
	性能下降/%	10.0	39.5	40.2	19.8	35.5	49.5	9.40	12.1	27.4
W _{pp} = 50%	浸水前	26.5	53.0	3.38	26.1	56.3	3.41	31.6	60.8	5.04
	浸水后	33.4	23.6	1.51	33.5	22.4	1.43	29.6	29.4	1.37
	性能下降/%	+26.0	55.5	55.3	+28.4	60.2	58.1	6.41	51.6	72.8
W _{pp} = 60%	浸水前	24.1	48.9	2.91	30.4	49.9	3.29	29.9	51.5	3.26
	浸水后	29.1	19.8	1.28	22.8	30.0	1.03	28.7	23.3	0.86
	性能下降/%	+20.5	59.5	56.2	25.0	39.9	68.7	4.00	54.8	73.6

注：1. a_k(KJ/m²), S_f(MP_a), E_f(GP_a)

2. 考虑到材料分散性对以上性能造成的误差，在计算 5 条试样的平均力学性能时将误差控制在±10%的范围内。

从表 4—10 可以看出，在 $SF=10mmW_{pp}=50\%$ ， $SF=20mmW_{pp}=50\%$ ， $SF=10mmW_{pp}=60\%$ 时，硅烷偶联剂处理剑麻纤维增强聚丙烯复合材料浸水后的性能反而比浸水前高 20% 左右，这与文献[112]相符。说明在个别配比下，硅烷偶联剂能降低材料的吸湿性。

4.4 小结

- (1) 防水剂处理后的 SF 纤维束的结合力减弱，而 KH-550 则使得 SF 纤维束结合更紧密，防水剂与 SF 主要是以化学作用相结合，KH-550 主要是以物理作用和 SF 相结合。防水剂和 KH-550 对 SF 热稳定性的影响不大防水性大小比较： $SF_F > SF_F^1 > SF_{KH} > SF_{KH}^1 > SF^1(H_2O)$ ，说明防水剂能有效的降低剑麻纤维的吸水性。
- (2) 硅烷偶联剂（KH-550）能有效地改善复合材料纤维和基体的界面粘结，而防水剂对界面的改善效果并不明显。防水性比较： $SF_F/PP > SF_{KH}/PP > SF/PP$. 说明防水剂能有效地提高材料的防水性。
- (3) 在个别配比下，硅烷偶联剂能降低材料的吸湿性。

第五章 结论及有待进一步研究的方向

本论文采用片状层压工艺制备了剑麻纤维(SF)增强聚丙烯(PP)复合材料,研究了不同表面处理对 SF/PP 复合材料性能的影响。对其制备工艺、性能的研究结果如下:

1. SF 增强 PP 复合材料的片状层压工艺采用 SF 作为纤维原料,热塑性树脂 PP 的无纺布、薄膜、粉料及其纤维作为树脂基体。由原料 SF 经预处理后制成纤维毡,热压定型,选取一定数量的 SF 毡隔层夹入 PP 无纺布或薄膜,在一定温度、压力条件下热压成型;或把 PP 纤维(PP 粉料)直接与 SF 混合,制成纤维毡后热压成型,得到 SF 增强 PP 复合材料。本工艺的优点是适用于制备大型复杂形状的制品,在加工过程中减少 SF 的受损程度,且产品中 SF 较长,从而提高产品的综合性能。
2. 通过 SF 增强 PP 复合材料的片状层压工艺制备了 SF/PP 复合材料,测定不同纤维长度下采用不同 PP 含量复合材料的无缺口冲击强度、弯曲强度和弯曲模量,并借助扫描电子显微镜对 SF/PP 复合材料的无缺口冲击破坏断口进行观察。结果表明,在一定范围内增加纤维长度和降低基体含量有利于复合材料力学性能的提高。
3. 采用高级仪器化摆锤冲击试验机,对 SF/PP 复合材料的冲击过程进行全面分析,并借助扫描电子显微镜对复合材料的冲击破坏断口进行观察。结果表明:当 SF 的长度为 20mm、 $W_{pp}=30\%$ 时, SF 对 PP 的增韧效果最好。
4. 采用含氟防水剂和硅烷偶联剂对 SF 进行表面处理。通过扫描电镜(SEM)、热重分析(TG)、红外光谱(IR)、X-射线光电子能谱(XPS)和表面张力试验等手段表征了处理前后的 SF 表面状况和热性能的变化。结果表明,防水剂与 SF 的作用主要以化学作用为主,并使得 SF 束的结合力减弱,但是防水剂能有效地降低 SF 的吸水性。KH-550 与 SF 的作用主要以物理作用为主,并使得 SF 束结合得更紧密,但是其防水性比用防水剂处理过的 SF 差。另外,防水剂和 KH-550 对 SF 热稳定性的影响

均不大。

5. 分别用硅烷偶联剂(KH-550)和含氟防水剂对 SF 进行表面处理, 通过片状层压工艺制备短切 SF/PP 复合材料, 测定 SF/PP 复合材料的无缺口冲击强度、弯曲强度和弯曲模量, 并借助扫描电子显微镜对 SF/PP 复合材料的冲击破坏断口进行观察, 另外还对 SF/PP 复合材料的防水性进行了研究。结果表明, 硅烷偶联剂能有效地改善 SF 和 PP 基体之间的界面粘结, 从而提高 SF/PP 复合材料的力学性能, 而防水剂的改善效果不明显, 但是防水剂能使 SF/PP 复合材料的防水性大大提高。

综上所述, 采用含氟防水剂和硅烷偶联剂对 SF 进行表面处理, 再通过片状层压工艺可以制备出性能较好的 SF/PP 复合材料, SF/PP 复合材料综合性能的提高与制备工艺、SF 表面改性方法有关。

今后的工作:

1. 在 SF 增强复合材料中, 复合材料的性能取决于组分的性能和组分间的界面相容性, 界面的强弱对复合材料性能有很大影响。因此, 如何针对不同的聚合物基体, 如何选择合适的化学改性试剂及试剂用量, 控制最佳的改性程度, 改善复合材料界面的相容性, 尽可能地提高复合材料的性能, 仍是今后研究的重要内容。
2. SF 增强复合材料综合性能与制备工艺有关, 现有的加工工艺和条件有待进一步优化, 以避免纤维受损和保证纤维分布的均匀性。

参考文献

- [1]广东省国营东方红农场剑麻三结合编写组. 剑麻. 广州: 广东人民出版社, 1976
- [2]杨之礼, 高光, 刘海敏. 剑麻纤维形态结构的特征[J]. 纤维素科学与技术, 1993, 1 (1): 38—43
- [3]Bisanda ETN, Ansell MP. Properties of sisal-CNSL composites. *Journal of Materials Science*, 1992, 27:1690-1670
- [4]剑麻—植物蛋白酶的新资源. 福建轻纺, 2003 (3): 29
- [5]Chand N, Tiwary R K, Rohatgi P K. Bibliography resource structure properties of natural cellulosic fibers—an annotated bibliography[J]. *Journal of Materials Science*, 1988, 23(2):381-387
- [6]Murherjee P S, Satyanarayana K G. Structure and properties of some vegetable fibers—Part I: Sisal fiber[J]. *Journal of Materials Science*, 1984, 19(9):3925-3934
- [7]Anon. The competitiveness of natural fibers based composites in the automotive sector the Sisal Agribusiness in Brazil. *Materials Research Society Symposium—Proceedings*, 2002, 702:113-139
- [8]Chawia K K, Bastos A C. Mechanical properties of jute fibers and polyester/jute composites. *Proceedings—Computer Networking Symposium*, 1980, 3:191-196
- [9]Majaja B A, Chancellor W J. Potential for mechanical harvest of sisal. *Applied Engineering in Agriculture*, 1997, 13(6): 703-708
- [10]Monteiro da Silva, Ney, Durate Pereira Anselmo. Experience of a pioneer-sisal simultaneous resource for pulp and energy. *Nonwood Plant Fiber Pulping, Progress Report*, 1985, (15):63-69
- [11] Monteiro da Silva, Ney, Durate Pereira Anselmo. Experience of a pioneer-sisal simultaneous resource for pulp and energy. *Pulping Conference, Proceedings of the Technical Association of the Pulp and Paper*

- Industry, 1984:241-247
- [12]Baraza J, Neuville G. Monitoring of sisal plantations using spot and TM data. Proceedings of the International Symposium on Remote Sensing of Environment, 1990, 2:685-694
- [13]Bledzki A K, Gassan J. Composites reinforced with cellulose based fiber[J]. Progress in Polymer Science, 1999, 24(2):221-274
- [183]Barkakaty B C. Some structural aspects of sisal fibers. Journal of Applied Polymer Science, 1976, 20(11):2921-2940
- [15]Chand N, Satyanarayana K G, Rohatgi P K. Mechanical characteristics of sunhemp fibers. Indian Journal of Textile Research, 1986, 11:86-89
- [16]Hornsby P R, Hinrichsen E, Tarverdi K. Preparation and properties of polypropylene composites reinforced with wheat and flax straw fibers. Part I, fiber characterization. Journal of Materials Science, 1997, 32:443-449
- [17]Satyanarayana K G, Sukumaran K, Mukherjee P S, et al. Natural fiber-polymer composites. Cement & Concrete Composites, 1990, 12:117-136
- [18]Wilson P I. Sisal, vol. II. In hard fibers research series, no. 8, Rome: FAO, 1971
- [19]Rowell R M. In: Rowell R M, Schultz T P, Narayan R, editors. Emerging technologies for materials & chemicals for biomass, ACS Symposium Ser, 476, 1992. P. 12.
- [20]Joseph K, Thomas S, Pavithran C. Effect of chemical treatment on the tensile properties of short sisal reinforced polyethylene composites. Polymer 1996, 37:5139-5149
- [21]Chand N. Hashmi SAR. Metals Materials and Properties, 1993, 5:51
- [22]Bisanda E T N, Ansell M P. The effect of silane treatment on the mechanical and physical properties of sisal-epoxy composites. Composites Science and Technology, 1991, 41:165-178
- [23]Li H, Zadorecki P, Flodin P. Cellulose fiber-polyester composites

with reduced water sensitivity. (1) Chemical treatment and mechanical properties. *Polymer Composites*, 1987, 8: 199-207

[24] 艾云航. 海南西部地区剑麻产业开发前景广阔. *中国农业信息快讯*, 2002, 10:20-21

[25] 杨桂成, 曾汉民. 剑麻纤维树脂基复合材料的研究和展望. *工程塑料应用*, 1997, 25 (5): 56-58

[26] 卢询, 章明秋, 容敏智等. 剑麻纤维增强聚合物基复合材料. *复合材料学报*, 2002, 19(5):1-6

[27] Li Y, Mai Y W, Ye L. Sisal fiber and its composites: a review of recent development[J]. *Composites Science and Technology*, 2000, 60(11):2037-2055

[28] Pavithran C, Mukherjee P S, Brahmakumar M, et al. Impact performance of sisal-polyester composites[J]. *Journal of Materials Science Letters*, 1988, 7(4):825-826

[29] 肖加余, 曾竞成, 王春奇等. 高性能天然纤维复合材料及其制品研究与开发现状. *玻璃钢/复合材料*, 2002(2):38-43

[30] N. S. Hon Davd, *Polymer News*, 13(5), Gordon and Breach Science Publish, U. S. A, 1988:134-140

[31] 余英权. 黄麻塑料复合材料. *高分子通报*, 1991(2):72

[32] 湖南麻类研究所. 麻类作物栽培技术. 北京: 农业出版社, 1977.

[33] 钱章武, 杨松年. 黄麻与洋麻的脱胶和分级检验. 北京: 纺织工业出版社, 1982.

[34] 姚穆. 纺织材料学. 北京: 纺织工业出版社, 1988

[35] Belmarres H, et al. New composite materials from natural hard fibers. *Ind Eng Chem Prod Res Dev*, 1981, 20:555

[36] 北京玻璃钢研究所译. 纤维增强塑料设计手册. 北京: 中国建筑工业出版社, 1986.

[37] 杨桂成, 曾汉民, 李家驹等. 剑麻纤维的改性与抗拉性能关系的研究. *中山大学学报(自然科学版)*, 1996, 35 (4): 53

- [38]姜繁昌等. 麻类纤维理化性能研究. 苧麻纺织科技, 1995, 18 (5, 6): 6—9
- [39] 姜繁昌等. 麻类纤维可纺性能研究. 苧麻纺织科技, 1997, 20 (3): 5—12
- [40]冼杏娟, 冼定国, 叶颖薇. 竹纤维增强树脂复合材料及其微观形貌. 北京: 科学出版社, 1995
- [41]Zhou L M, Mai Y-W, Ye L, Kim J K. Techniques for evaluating interfacial properties of fiber-matrix composites. Key Engineering Materials, 1995, 104-107:549-600
- [42]Kim J K, Zhou L M, Mai Y-W. Interfacial debonding and fiber pull-out stresses. Part III. Interfacial properties of cement matrix composites. Journal of Materials Science, 1993, 28:3923-3930
- [43]杨桂成, 曾汉民, 张维邦. 剑麻纤维的热处理及热行为的研究[J]. 纤维素科学与技术, 1995, 3 (4): 15—19
- [44]杨桂成, 曾汉民, 李家驹等. 剑麻纤维的改性与其抗拉性能关系的研究[J]. 中山大学学报(自然科学版), 1996, 35(4): 53—57
- [45]Bledzki AK, Gassan J. Composites reinforced with cellulose based fiber. Progress in Polymer Science, 1999, 224: 21-274
- [46]刘原. 剑麻纤维/环氧树脂复合材料的缝合增强. 硕士学位论文, 中山大学, 1996
- [47]廖双泉, 邵自强, 马凤国等. 剑麻纤维蒸汽爆破处理研究. 纤维素科学与技术, 2002, 10 (1): 45—49
- [48]廖双泉, 马凤国, 邵自强等. 不同预处理对剑麻纤维组分和结构的影响. 纤维素科学与技术, 2002, 10 (2): 37—41
- [49]Mwaikambo Leonard Y, Ansell Martin P. Chemical modification of hemp, sisal, jute, and kapok fibers by alkalization. Journal of Applied Polymer Science, 2002, 84(12):2222-2234
- [50]Singh B, Verma Anchal, Gupta M. Studies on adsorptive interaction between natural fiber and coupling agents. Journal of Applied Polymer Science, 1998, 70(9):1847-1858

- [51]Singh B, Gupta M, Verma Anchal, Tyagi O S. FT-IR microscopic studies on coupling agents: treated natural fibers. *Polymer International*, 2000, 49(11):1444-1451
- [52]Samal Bibhuti B, Sahu Sagarika, Chinara Braja B, et al. Grafting of vinyl monomers onto sisal fiber in aqueous solution. *Polymer Chemistry*, 1988, 26(12): 3159-3166
- [53]Zahran A H, Zohdy M H. Effect of radiation chemical treatment on sisal fibers I. Radiation induced grafting of ethyl acrylate. *Journal of Applied Polymer Science*, 1986, 31(6):1925-1934
- [54]Barkakaty B C, et al. Initiation of graft polymerization on cellulose fiber by radiads and ceric salts. *J of Appl. Polym Sci*, 1979(24):269-283
- [55]周兴平, 解孝林, Li R K Y. PP/PMMA 接枝剑麻纤维复合材料的结构和性能. *材料研究学报*, 2002, 16 (5): 551—556
- [56]Singh B, Verma A, Adsoptive S. Interaction between natural fiber and coupling agents. *J. of Appl. Polym. Sci*, 1988, 35:973-985
- [57]吴人洁. 高聚物的表面与界面, 科学出版社, 1998
- [58]王春林, 宋荣钊. 发明专利, 申请号 88100237.2, 1988
- [59]张允丙, 卢广生, 邓福英. 发明专利, 申请号 85108774, 1985
- [60]Chand N, et al . SEM and Strength characteristics of acetylated sisal fiber. *J of Mater. Sci. Lett*, 1989, 8: 1901—1309
- [61]季晓雷, 物绥菊. 氰乙基化剑麻纤维理化性能研究. *上海纺织科技: 纤维生产*, 1999, 27 (1): 11—13
- [62]Marek, Andreas, Widdecke Hartmut. Injection moulding of natural fiber reinforced thermoplastics. *Kunststoffe Plast Europe*, 2001, 91(1):25-27
- [63]Joseph K, Thomas S, Pavithran C, etc. Tensile properties of short sisal fiber-reinforced polyethylene composites[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1993, 47(5):1731-1739
- [64] Joseph K, Thomas S, Pavithran C. Dynamic mechanical properties of short sisal fiber reinforced low density polyethylene composites. *Journal*

- of Reinforced Plastics and Composites, 1993, 12(2):139-155
- [65]Paul A, Joseph K, Thomas S. Effect of surface treatments on the electrical properties of low-density polyethylene composites reinforced with short sisal fibers. Composites Science and Technology, 1997, 57(1):67-79
- [66]Manolache S, Martin Adriana R, Denes Ferencz S, etc. Functionalization of sisal fibers and high-density polyethylene by cold plasma treatment. Journal of Applied Polymer Science, 2002, 85(10):2145-2154
- [67]Joseph P V, Joseph K, Thomas S. Effect of processing variables on the mechanical properties of sisal-fiber reinforced polypropylene composites[J].Composites Science and Technology, 1999, 59(11):1625-1640.
- [68]Joseph P V, Joseph K, Thomas S. Short sisal fiber reinforced polypropylene composites: The role of interface modification on ultimate properties. Composite Interfaces, 2002, 9 (2): 171-205
- [69]Joseph P V, Mathew G, Joseph K, et al. Mechanical properties of short sisal fiber-reinforced polypropylene composites:Comparison of experimental data with theoretical predictions. Journal of Applied Polymer Science, 2003, 88(3):602-611
- [70]Joseph P V, Mathew G, Joseph K, etc. Dynamic mechanical properties of short sisal fiber reinforced polypropylene composites. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2003, 34(3):275-290
- [71]Joseph P V, Commen, Zachariah, Joseph Kuruvilla, Thomas Sabu. Melt rheological behaviour of short sisal fiber reinforced polypropylene composites. Journal of Thermoplastic Composite Materials, 2002, 15(2):89-114
- [72]Sarkissova Mariana, Josoph P V, Joseph K, etc. The thermal and crystallization studies of short sisal fiber reinforced polypropylene composites. Applied Science and Manufacturing, 2003, 34(3):253-266
- [73]Selzer R. Environmental influences on the bending properties of sisal fiber

reinforced polymer composites. *Advanced composites letters*, 1995, 4(3):87-90

[74]Fung K L, Li R K Y, Tjong S C. Interface modification on the properties of sisal fiber-reinforced polypropylene composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 2002, 85(1):169-176

[75]Xie X L, Fung K L, Li R K Y, et al. Structural and mechanical behaviour of polypropylene/maleated styrene-(ethylene-co-butylene)-styrene/sisal fiber composites. *Journal of Polymer Science*, 2002, 40(12):1214-1222

[76]Zhou X P, Li R K Y, Xie X L. Reinforcement of polypropylene using sisal fibers grafted with poly(methyl methacrylate). *Journal of Applied Polymer Science*, 2003, 88(4):1055-1064

[77]Xie X L, Li R K Y, Tjong S C, et al. Structural properties and mechanical behaviour of injection molded composites of polypropylene and sisal fiber. *Polymer Composites*, 2002, 23(3):319-328

[78]Albano C, Reyes J, Ichazo M, et al. Influence of gamma irradiation on the thermal stability of blends of PP with previously treated sisal fiber. *Polymer Degradation and Stability*, 2001, 73(2):225-236

[79]Ichazo Miren N, Albano Carmen, Gonzalez Jeanette. Behavior of polyolefin blends with acetylated sisal fibers. *Polymer International*, 2000, 49(11):1409-1416

[80]Albano C, Reyes J, Ichazo M, etc. Analysis of the mechanical, thermal and morphological behaviour of polypropylene compounds with sisal fiber and wood flour, irradiated with gamma rays. *Polymer Degradation and Stability*, 2002, 76(2):191-203

[81]Couto Elisete, Tan Lig Hwie, Demarouette Nicole, etc. Oxygen plasma treatment of sisal fibers and polypropylene: Effects on mechanical properties of composites. *Polymer Engineering and Science*, 2002, 42(4):790-797

[82]Toledo F R D, Sanjuan M A. Effect of low modulus sisal and polypropylene fiber on the free and restrained shrinkage of mortars at

- early age. Cement and Concrete Research, 1999, 29(10):1597-1604
- [83]Jayaraman Krishnan. Manufacturing sisal-polypropylene composites with minimum fiber degradation. Composite Science and Technology, 2003, 63(3-4): 367-374
- [84]Yuan xiaowen, Jayaraman Krishnan, Bhattacharyya Debes. Plasma treatment of sisal fiber and its effects on tensile strength and interfacial bonding. Journal of Adhesion Science and Technology, 2002, 16(6):703-727
- [85]Manikandan K C, Nair S M D, Thomas S. Tensile properties of short sisal fiber reinforced polystyrene composites [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1996, 60(6): 1483-1497
- [86]Nair K C M, kumar R P, Thomas S, et al. Rheological behavior of short sisal fiber-reinforced polystyrene composites. Composites-Part A: Applied Science and Manufacturing, 2000, 31(11):1231-1240
- [87]彭学成. 短剑麻纤维增强聚苯乙烯复合材料的拉伸性能. 国外塑料, 1997, (4): 28-38
- [88]杨桂成, 曾汉民, 李家驹. 剑麻纤维增强聚氯乙烯工艺与性能的研究[J]. 玻璃钢/复合材料, 1995, (6): 22-26
- [89]Sanadi A R, Prasad S V, Rohatgi P K. Sunhemp fiber-reinforced polyester—Part I:Analysis of tensile and impact properties[J]. Journal of Materials Science, 1986, 21(19):4299-4304
- [90]Gordon J E, Jeronimidis. Philosophical Transaction[J]. Royal Society of London. Series A:Mathematical and Physical Science, 1980, 294(3):545-550
- [91]Singh B, Gupta M, Verma A. Influence of fiber surface treatment on the properties of sisal-polyester composites[J]. Polymer Composites, 1996, 17(10):910-918
- [92]Pal S K, Mukhopadhyay D, etc. Studies on process variables for natural fiber composites: Effect of polyesteramide as interfacial Agent. Journal of Application Polymer Science, 1988(35):973-985

- [93]Pai S K, Mukhopadhyay D, Sanyal S K, etc. Studies on process variables for natural fiber composites-effect of polyesteramide polyol as interfacial agent. Journal of Applied Polymer Science, 1988, 35(4):973-985
- [94]Chawla k k, Avllez R R, Rodrigues R R, etc. mechanical behavior of polyester resin-carbon, Kevlar 29, sisal, and glsss fiber composites . Revista Brasileira de Tecnologia, 1978, 9(1-2):79-99
- [95]Chawla K K. Organic(natural) fiber reinforced polyester composites. Proceedings-IEEE international Symposium on Circuits and Systems, 1976, 2: 1920-1924
- [96]Calado V, Barreto D W, D' Almeida J R M. Effect of a two step fiber treatment on the flexural mechanical properties of sisal-polyester composites. Polymers and Polymer composites, 2003, 11(1):31-36
- [97]Mishra S, Misra M, Tripathy S S, etc. The influence of chemical surface modification on the performance of sisal-polyester biocomposites. Polymer Composites, 2002, 23(2): 164-170
- [98]Chand Navin, Rohatgi P K. Adhesion of sisal fiber-polyester system. Polymer Communications, 1986, 27(5):157-160
- [99]刘原, 容敏智, 章明秋, 等. 单向连续剑麻纤维/环氧树脂复合材料的力学性能分析[A]. 见:毛天祥主编. 第 11 届全国复合材料学术会议论文集[C]. 合肥:中国科学技术大学出版社, 2000. 110-114.
- [100]BisandaETN, AnsellMP. The effect of silane treatment on the mechanical and physical properties of sisal-epoxy composites[J]. Composites Science and Technology, 1991, 41(1):165-178.
- [101]Giridhar J, et al. Moisture absorption characteristic of natural fiber composites. J Reinf Plast and Comp, 1986, 47:1731
- [102]Costa F H M M, D' Almeida J R M. Effect of water absorption on the mechanical properties of sisal fiber and fute fiber composites. Polymer-Plastics Technology and Engineering, 1999, 38(5):1081-1094

- [103]Giridhar J, Kishore, Rao R M V G K. Moisture absorption characteristics of natural fiber composites, *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 1986, 5(2):141-150
- [104]Bisanda E T N. Effect of alkali treatment on adhesion characteristics of sisal fibers. *Applied Composite Materials*, 2000, 7(5-6):331-339
- [105]Rong M Z, Li R K Y, Ng C N, et al. Effect of fiber pretreatment on the impact fracture toughness of sisal fiber reinforced polymer composites[A]. In : Proc. First Asian-Australian Conference on Composite Materials(ACCM-1)[C]. Japan: Osaka, KUROKI Publishing Co,1998. 433-I-4
- [106]Rong M Z, Li R K Y, Ng C N, et al. Effect of water absorption on the impact behavior of short sisal fiber reinforced polymer composites[A]. In: Pro. First Asian-Australian Conference on Composites Materials(ACCM-1). Japan: Osaka, KUROKI Publishing Co, 1998.438-I-4.
- [107]Rong M Z, Zhang M Q, Liu Y, et al. The effect of fiber treatment on the mechanical properties of unidirectional sisal-reinforced epoxy composites. *Composites Science and Technology*, 2001,61(10): 1437-1447
- [108]Rong Min Zhi, Zhang Ming Qiu, Liu Yuan, etc. Interfacial interaction in sisal/epoxy composites and its influence on impact performance. *Polymer Composites*, 2002,23(2): 182—192
- [109]Rong Min Zhi, Zhang Ming Qiu, Liu Yuan, etc. Effect of stitching on in-plane and interlaminar properties of sisal/epoxy laminates. *Journal of Composite Materials*, 2002, 36(12):1505-1526
- [110]Bai S L, Li R K Y, Wu L C M, etc. Tensile failure mechanisms of sisal fibers in composites. *Journal of Materials Science Letters*, 1998, 17(21):1805-1807
- [111]Oksman Kristiina, Wallstrom Lennart, Berglund Lars A, etc. Morphology and mechanical properties of unidirectional sisal-epoxy composites. *Journal of Applide Polymer Science*, 2002, 84(13):2358-2365
- [112]杨桂成, 曾汉民, 李家驹. 剑麻纤维增强酚醛树脂复合材料得研究[J]. 玻

- 玻璃钢/复合材料, 1997, (3):12-14
- [113] Joseph K, et al. Influence of interfacial adhesion on the mechanical properties and fracture behaviour of short sisal fiber reinforced polymer composites. *Eur. Polym. J.*, 1996, 32(10):1243-1250
- [114] Singh B, Gupta Manorama, Verma Anchal. Mechanical behavior of particulate hybrid composite laminates as potential building materials, 1995, 9(1):39-40
- [115] Pavithran C, Mukherjee P S, Brahmakumar M, et al. Impact properties of sisal-glass hybrid laminates[J]. *Journal of Materials Science*, 1991, 26(3):455-459.
- [116] Tsang F F Y, Jin Y Z, Yu K N, et al. Effect of γ -irradiation on the short beam shear behaviour of pultruded sisal-fiber/polyester hybrid composites. *Journal of Materials Science Letters*, 2000, 19(13):1155-1157
- [117] Kalapradad C, Mukherjee P S, Brahmakumar M, et al. Impact properties of sisal-glass hybrid laminates[J]. *Journal of Materials Science*, 1991, 26(3):455-459
- [118] Kalapradad G, Joseph K, Thomas S. Influence of short glass fiber addition on the mechanical properties of sisal fiber reinforced low density polyethylene composites[J]. *Journal of Composite Materials*, 1997, 31(3):509-526
- [119] Kalaprasad G, Pradeep P, Mathew G, et al. Thermal conductivity and thermal diffusivity analyses of low-density polyethylene composites reinforced with sisal, glass and intimately mixed sisal/glass fibers. *Composites Science and Technology*, 2000, 60(16): 2967-2977
- [120] 杨桂成, 曾汉民. 剑麻纤维与玻纤混杂增强 PVC 复合材料的性能研究[J]. *塑料工业*, 1996, (1): 79-81
- [121] Prasantha R P, Kumar ML, Amma G, Thomas S. Short sisal fiber reinforced styrene-butadiene rubber composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 1995, 58:597-612

- [122] Varghese S, Kuriakose B, Thomas S. Stress relaxation in short sisal-fiber-reinforced natural rubber composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 1994, 53:1051-1060
- [123] Kumar R P, Thomas S. Short fiber elastomer composites: effect of fiber length, orientation, loading and bonding agent. *Bulletin of Materials Science*, 1995, 18:1021-1029
- [124] Kumar R P, Thomas S. Tear and processing behaviour of short sisal fiber reinforced styrene butadiene rubber composites. *Polymer International*, 1995, 38:173-182
- [125] Varghese S, Kuriakose B, Thomas S. Short sisal fiber reinforced natural rubber composites: high-energy radiation, thermal and ozone degradation. *Polymer Degradation & Stability*, 1994, 44:55-61
- [126] Varghese S, Kuriakose B, Thomas S, etc. Mechanical and viscoelastic properties of short fiber reinforced natural rubber composites: effect of interfacial adhesion, fiber loading, and orientation. *Journal of Adhesion Science & Technology*, 1994, 8:235-248
- [127] Varghese S, Kuriakose B, Thomas S, etc. Rheological behaviour of short sisal fiber reinforced natural rubber composites. *Plastic rubber and composites processing and application*, 1993, 20(2):90-99
- [128] Varghese S, Kuriakose R, Thomas S, etc. Stress relaxation in short sisal-fiber reinforced natural rubber composite. *Journal of Applied Polym Sci*, 1994, 53:1051-1060
- [129] Varghese S, Kuriakose R, Thomas S, etc. Effect of adhesion on the equilibrium swelling of short sisal fiber reinforced natural rubber composites. *Rubber chemistry and technology*, 1994, 68:37-49
- [130] Prasantha k, Thomas S. Interfacial adhesion in sisal fiber/SBR composites: An investigation by the restricted equilibrium swelling technique. *Journal of adhesion science and technology*, 2001, 15(6): 633-652

- [131] Prasantha k, Nair K C M, Thomas S, etc. Morphology and melt rheological behavior of short-sisal-fiber-reinforced SBR composites. *Composites Science and Technology*, 2000, 60(9):1737-1751
- [132] 徐凤飞, 吕飞杰. 短剑麻纤维补强天然橡胶复合材料的研究. *热带作物学报*, 1994, 15 (1): 29-37
- [133] 赵旭升, 廖建和, 吕飞杰. 改性剑麻短纤维/天然橡胶复合材料的研究 I. 短纤维预处理方法对复合材料性能的影响. *纤维素科学与技术*, 2001, 9 (1): 40-44
- [134] 赵旭升, 廖建和, 吕飞杰. 改性剑麻短纤维/天然橡胶复合材料的研究 II. 短纤维/橡胶界面粘合状况评价. *纤维素科学与技术*, 2001, 9 (2): 24-41
- [135] 刘惠伦, 张北龙. 剑麻短纤维补强环氧化天然橡胶/P V C复合材料的性能研究. *橡胶工业*, 2000, 47: 392-395
- [136] Mawenya A S. *Developments in sisal fiber reinforced concrete*. E. & F. N. Spon, 1983: 90-99
- [137] Ghavami Khosrow. Cement composites reinforced with bamboo and vegetable fibers. *Proceeding First International Conference on Concrete and Development C and D 1*, 2001: 445-461
- [138] Johansson Liselotte. Corrugated sheets of natural fiber reinforced concrete draft standard. Document-Swedish Council for Building Research, 1984: 37
- [139] Aziz M A, Paramasivam P, Lee S L. Prospects for natural fiber reinforced concretes in construction. *International Journal of Cement Composites and Lightweight Concrete*, 1981, 3(2):123-132
- [140] Coutts R S P, Ward J V. Microstructure of wood-fiber-plaster composites. *Journal of Materials Science Letters*, 1987, 6(5):562-564
- [141] Savastano H Jr, Warden P G, Coutts R S P. Brazilian waste fibers as reinforcement for cement-based composites. *Cement and Concrete Composites*, 2000, 22(5): 379-384
- [142] Savastano Jr H, John V M, Agopyan V, ect. Weathering of vegetable

fiber-clinker free cement composites. *Materials and Structures/Materiaux et Construction*, 2002, 34(245):64-68

[143]Agopyan Vahan, Savastano Holmer Jr. Fiber-cement paste transition zone. *Materials Research Society Symposium-Proceedings*, v370, *Microstructure of Cement-Based Systems/Bonding and interfaces in Cementitious Materials*, 1995, 479-486

[144]Sera E E, Robles-Austriaco L, Pama R P. Natural fibers as reinforcement. *Journal of Ferrocement*, 1990, 20(2):109-124

[145]Bergstrom Sven G, Gram Hans-Erik. Durability of alkali-sensitive fibers in concrete. *International Journal of Cement Composites and Lightweight Concrete*, 1984, 6(2):75-80

[146]Coutts R S P. Wood-fiber reinforced plaster. *Journal of Materials Science*, 1986, 21(8):2659-2964

[147]Fageiri Omer M E. Use of kenaf fibers for reinforcement of fiber cement-sand corrugated sheets. E.&F. N. Spon, 1983:167-176

[148]Savastano Holmer Jr, Agopyan Vahan. Transition zone studies of vegetable fiber-cement paste composites. *Cement & Concrete Composites*, 1999, 21(1):49-57

[149]Bessell T J, Mutuli S M. The interfacial bond strength of sisal-cement composites using a tensile test. *Journal of Materials Science Letters*, 1982, 1:244-246

[150]Savastano J H, Warden P G, Coutts R S P. Mechanically pulped sisal as reinforcement in cementitious matrices. *Cement and Concrete Composites*, 2003, 25(3):311-319

[151]Gram Hans-Erik. Methods for reducing the tendency towards embrittlement in sisal fiber concrete. *Nordic Concrete Research*, 1983, (2):62-71

[152]Gram H E, Nimityongskul P. Durability of natural fibers in cement-based roofing sheets. *Journal of Ferrocement*, 1987, 17(4): 321-327

- [153]Bergstrom Sven G, Gram Hans-Erik. Durability of alkali-sensitive fibers in concrete. *International Journal of Cement Composites and Lightweight Concrete*, 1984, 6 (2): 75—80
- [154]Savastano H Jr, Warden P G, Coutts R S P. Ground iron blast furnace slag as a matrix for cellulose-cement materials. *Cement and Concrete Composites*, 2001, 23(4-5):389-397
- [155]Gram Hans-Erik. Methods for reducing the tendency towards embrittlement in natural fiber concrete. E.&F. N. Spon,1983:361-370
- [156]Blicblau A S, Laird S, Coutts R S P. Air cured sisal strand reinforced cement sheet. *International Journal of Materials and Product Technology*, 2002, 17(1-2): 11-16
- [157]Toledo Filho R D, Ghavami K, Sanjuan M A. Shrinkage of cement composites reinforced with sisal and coconut fibers. *Proceedings First International Conference on Concrete and Development C and D*, 2001, 1:15-24
- [158]Toledo Filho Romildo D, Scrivener Karen, England George L, etc. Durability of alkali-sensitive sisal and coconut fibers in cement mortar composites. *Cement and Concrete Composites*, 2000, 22(2): 127-143
- [159]Ziraba Y N, Baluch M H, Azad A K. Use of plasticized sulphur in sisal-fiber concrete. *Durability of Building Materials*, 1985, 3(1): 65-76
- [160]Mwamila Burton L M. Low modulus reinforcement of concrete-special reference to sisal twines. Document-Swedish Council for Building Research, 1984:210
- [161]Mwamila B L M. Reinforcement of concrete beams with low-modulus materials in form of twines. E.&F. N. Spon,1983:63-72
- [162]Morrissey F E, Coutts R S P, Grossman P U A. Bond between cellulose fibers and cement. *International Journal of Cement Composites and Lightweight Concrete*, 1985, 7(2): 73-80
- [163]Aggarmal L K, Singh Jaswinder. Effect of plant fiber extractives on

- properties of cement. *Cement & Concrete Composites*, 1990, 12(2): 103-108
- [164] Hernandez O F, Oteiza I De, Villanueva L. Fire behavior of sisal short fibers reinforced gypsum. In: *Proceedings of the Ninth International Conference on Composite Materials (ICCM/9)*, vol. 5, composites behavior, Madrid, 12-16 July 1993, P. 951-957
- [165] Hernandez O F, Oteiza I De, Villanueva L. Fire behavior of sisal short fibers reinforced gypsum. *Fire and Materials*, 1994, 18(2): 77-80
- [166] Coutts R S P. Wood-fiber reinforced plaster. *Journal of Materials Science*, 1986, 21(8): 2659-2964
- [167] Bisanda ETN, Absell MP. Properties of sisal - CNSL composites. *Journal of Materials Science*, 1992(27): 1690-1670
- [168] Lu Xun, Zhang Ming Qiu, Rong Min Zhi, et al. All-plant fiber composites. I: Unidirectional sisal fiber reinforced benzylated wood. *Polymer composites*, 2002, 23(4): 624-633
- [169] Lu X, Zhang MQ, Rong MZ, et al. Natural vegetable fiber/plasticized natural vegetable fiber a candidate for low cost and fully biodegradable composite[J]. *Advanced Composites Letters*, 1999, 8(5): 231-236.
- [170] 卢王旬, 石光, 章明秋, 等. 剑麻纤维增强苧基化木纤维基复合材料的制备与性能研究[A]. 见: 毛天祥主编. 第 11 届全国复合材料学术会议论文集[C]. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 2000. 106-109.
- [171] Lu Xun, Zhang Ming Qiu, Rong Min Zhi, et al. Self-reinforced melt processable composites of sisal. *Composites Science and Technology*, 2003, 63(2): 177-186
- [172] Gillah P R, Irle M A, Amarte S A. Development and production of laboratory scale novel MDF panels from composites and nonwoven mattresses of sisal and wood fiber mixtures. *Holz als Roh-und Werkstoff*, 2000, 58(5): 324-330
- [173] Cyras V P, Kenny J M, Vazquez A. Crystallization kinetics by differential scanning calorimetry for PCL/Starch and their reinforced

sisal fiber composites. Polymer Engineering and Science, 2001, 41(9):1521-1528

[174]Cyras V P, Martucci J F, Lannace S, et al. Influence of the fiber content and processing conditions on the flexural creep behavior of sisal-PCL-starch composites. Journal of Thermoplastic Composites Materials, 2002, 15(3):253-265

[175]Cyras V P, Lannace S, Kenny J M, etc. Relationship between processing and properties of biodegradable composites based on PCL/starch matrix and sisal fibers. Polymer Composites, 2001, 22(1):104-110

[176]Shibata Mitsuhiro, Makino Retsu, Yosomiya, Ryutoku, etc. Poly (butylene succinate) composites reinforced with short sisal fibers. Polymers and Polymer Composites, 2001, 9(5):333-338

[177]Dahlke B, Larbig H, Scherzer H D, etc. Natural fiber reinforced foams based on renewable resources for automotive interior applications. Journal of Cellular Plastics, 1998, 34(4):361-379

[178]Prabakar J, Sridhar R S. Effect of random inclusion of sisal fiber on strength behaviou of soil. Construction and Building Materials, 2002, 16(2):123-131

[179]Ghavami Khosrow, Filho Romildo D T, Barbosa Normando P. Behaviour of composites soil reinforced with natural fiber. Cement & Concrete Composites, 1999, 21(1):39-48

[180]Mishra S. Compatibilizing effect of maleic anhydride on swelling and mechanical properties of plant-fiber-reinforced novolac composites. Composites Science and Technology, 2000, 60(9): 1729-1735

[181]Modern Plastic Industry, Vol.23, No.5, 1994, 23(5):69

[182]Vedat Ozsanlav, Specific application of jute/synthetic blends, China Textile and Apparel, Feb/Mar, 1999, 40

[183]Garkhail, S.K., Meurs, E. Et al. Thermoplastic composites based on biopolymers and natural fibers ICCM-12, July, 1999, Paris

- [184]H. Lilholt et al. Natural composites based on cellulosic fibers and polypropylene matrix-Their processing and characterization, ICCM-12, July, 1999, Paris
- [185]A. Vazquez, V.P. Cyras, J.M. Kenny and S. Lannace. Processing and properties of biodegradable composites based on mater-BI and sisal fiber, ICCM-12, july, 1999
- [186]Prakash Yadav, Ajay K. Nema, Anurag Nema &S. K. Nema. Physico-mechanical characterization of jute fiber composites with thermoset resin, ICCM-12, july, 1999, Paris
- [187]H. M. Wang, Y. Q. Sun et al. Exploring of a new natural fiber composites——Ramie fabric/UP composite, ICCM-12, July, 1999, Paris
- [188]李家驹, 张茂安, 杨桂成等. 剑麻纤维增强玻璃钢靠背椅性能研究. 玻璃钢/复合材料, 1999, (4): 29—31
- [189]肖加余, 曾竞成. 重视高性能天然纤维复合材料性能研究与制品开发. 山东泰安: 中国复合材料学会第三次全国会员代表大会, 1999
- [190]Bledzki A K, Izbicka J, Gassan J. Kunststoffe-Umwlet-Recycling, Stettin, Poland, 27-29, September, 1995
- [191]Wittig W, Kunststoffe im Automobilbau. Dusseldorf: VDI—Verlag. 1994
- [192]Modern Plastic Industry, Vol.23, No.5, 1994, 23(5):69
- [193]Vedat Ozsanlav. Specific application of jute/synthetic blends, China Textile and Apparel, Feb/Mar, 1999: 40
- [194]Pou J, Boutinguiza M, Quintero F, et al. Comparative study of the cutting of car interior trim panels reinforced by natural fibers. Journal of Laser Applications, 2001, 13(3):90-95
- [195]Johansson Liselotte. Corrugated sheets of natural fiber reinforced concrete draft standard. Document-Swedish Council for Buiding Research, 1984: 37
- [196]Veluraja K, Ayyalnarayanassubburaj S, Paulraj A J. Preparation of gum

- from Tamarind seed-and its application in the preparation of composite material with sisal fiber. Carbohydrate Polymer, 1997, 34(4):377-379
- [197]Swift D G, Smith R B L. Flexural strength of cement-based composites using low modulus(sisal)fibers. Composites, 1979, 10(3): 145-148
- [198]Swift D G. Sisal-cement composites and their potencial for rural Africa. In: Marshall I H, editor. Composite structures 3, Elsevier Applied Science Publisher. London/New York, 1985: 774-787
- [199]Savastano H Jr, Agopyan Vahan, Nolasco Adriana M, etc. Plant fiber reinforced cement composites for roofing. Construction and Building Material, 1999, 13(8):433-438
- [200]Smith R B L. Applications of low-modulus fiber concrete to low-cost housing and agricultural buildings. South African Inst of Civil Engineers, 1983:219-226
- [201]Coutts R S P, Ward J V. Microstructure of wood-fiber-plaster composites. Journal of Materials Science Letters, 1987, 6(5):562-564
- [202]李家驹, 张茂安, 杨桂成等. 剑麻纤维增强玻璃钢靠背椅性能研究. 玻璃钢/复合材料, 1999, (4): 29-31
- [203]晓问. 顺应绿色潮流, 拓展国际市场—记广东省东方剑麻有限公司. 中国检验检疫, 2003, 4: 48-49
- [204]Zeng Hanmin, Li Tieqi. International Symposium on Advanced Materials(proceedings of ICETS 2000-ISAM). New World Press, 2000, vol. 1: 206-210
- [205]曾汉民. 材料导报, 2002, 16 (4): 1-7
- [206]任显诚, 白兰英, 王恒贵. 聚丙烯/纳米 CaCO_3 结构复合材料的断裂损伤分析. 塑料工业, 2002, 30 (5): 42
- [207]. 陈洪章, 李佐虎. 麦草蒸汽爆破处理的研究 II [J]. 纤维素科学与技术, 1999, 7(4):14-22
- [208]. MARY L. NELSON, ROBERT T, O CONNOR. Relation of certain infrared bands to cellulose crystallinity and crystal lattice type. Part I. Spectra

of lattice types I, II and III of amorphous cellulose[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1964, 8(3):1311-1324

[209]. MARY L. NELSON, ROBERT T. O'CONNOR. Relation of certain infrared bands to cellulose crystallinity and crystal lattice type. Part II. A new infrared ratio for estimation of crystallinity in cellulose I and II [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1964, 8(3): 1325-1341

[210] 中西香尔, P.H. 索罗曼[美]. 红外光谱分析 100 例. 北京: 科学出版社, 1984.

[211] 梁希著. 林产制造化学. 第一版, 北京: 中国林业出版社, 1985:107

[212] 杨桂成, 曾汉民, 张维邦. 剑麻纤维热处理及热行为的研究. 纤维素科学与技术, 1995, 3 (4): 15

[213] D. W. Dwight and W. M. Riggs, J. Colloid Interface Sci., 47(1974)650

[214] 荆忠胜. 表面活性剂概论. 北京: 中国轻工业出版社, 1999

[215] 陈冠荣, 陈鑑远, 时钧等. 化工百科全书. 北京: 化学工业出版社, 1993

[216] 荆忠胜. 表面活性剂概论. 北京: 中国轻工业出版社, 1999

发表文章及专利

- 1.梁小波, 杨桂成, 曾汉民. 剑麻纤维增强聚丙烯复合材料的冲击特性研究. 塑料工业, 2003, 31 (7): 18—20
- 2.梁小波, 杨桂成, 曾汉民. 表面处理对剑麻纤维增强聚丙烯复合材料力学性能及防水性的影响. 塑料工业, 2003, 31(10):179—181
3. 梁小波, 杨桂成, 曾汉民. 剑麻纤维增强聚丙烯复合材料的力学性能研究. 广东化工, 2003 (6):16—19
4. 梁小波, 杨桂成, 曾汉民. 表面处理对剑麻纤维表面状况及热性能的影响. 广东化工, 2004 (1): 12—15
- 5.申请中国发明专利名称: 剑麻纤维增强聚丙烯复合材料的片状层压制备方法(专利申请号: 03126995.8), 发明人: 曾汉民, 杨桂成, 梁小波

致谢

本文是在曾汉民教授、杨桂成高级工程师的悉心指导下完成的,他们谦逊的为人,高尚的情操、广博的学识、缜密的思维方法、敏锐的洞察力、创造性的学术思想、对科学的执着追求和献身精神,使我无论是在学术上、还是在做人上都受益匪浅并将受用终生。在此,谨向两位恩师致以最诚挚的谢意。

在论文完成期间,还得到了材料所领导和全体老师在学习、工作和生活诸方面所给予的无微不至的关怀和帮助。特别是汤丽鸳老师、黄爱苹老师在实验仪器方面提供了很大帮助。在此,对各位老师的指导和帮助致以最诚挚的谢意。在三年的学习和生活中,我非常感谢刘国军博士、林志丹博士、董先明博士、刘宁博士、陈凤婷硕士、胡傲硕士等对我提供的帮助和鼓励。

此外,对于中国科技大学结构成分分析中心在光电子能谱分析方面、中山大学测试中心放在扫描电镜、红外光谱、热重分析等方面和高分子学科点在力学性能方面所提供的方便和合作深表谢意。

感谢中山大学优秀研究生奖学金的资助。

最后,我还要特别感谢我的家人,正是他们几年来对我学习和工作给予的全力支持、热情鼓励、充分理解促使我努力完成本文的工作。

再一次感谢两位恩师,谢谢所有帮助过我的老师和同学。

原创声明

本人郑重声明：

所呈交的论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已经注明引用的内容外，本论文不包括任何其它个人或集体已经发表或撰写过的作品成果。对本文的研究作出重要贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式标明。本人完全意识到本声明的法律结果由本人承担。

学位论文作者签名：梁小波

日期：2004年6月9日