

摘 要

亚麻纤维是一种资源丰富,价格低廉的天然纤维,聚烯烃/亚麻纤维复合材料对充分利用亚麻资源、环境保护具有重要意义。

本实验根据塑料填充改性的原理,选用聚烯烃和亚麻纤维作为主要原料,采用双辊混炼工艺来制备 PE/亚麻纤维、PVC/亚麻纤维复合材料。

采用钛酸酯、硅烷偶联剂和硬脂酸等表面改性剂对亚麻纤维进行了表面处理,考察了不同表面改性剂对 PE/亚麻纤维、PVC/亚麻纤维复合材料各项性能的影响。结果表明:经 NDZ-201 型钛酸酯偶联剂处理后,PE/亚麻纤维复合材料的综合性能最佳;经 KBC-1003 型硅烷偶联剂处理后,PVC/亚麻纤维复合材料的综合性能最佳。

实验采用液相悬浮接枝法,选用丙烯酸甲酯接枝亚麻纤维,制得接枝物 A,确定出接枝最佳条件:单体与亚麻质量比为 1.2,引发剂与单体的质量比为 0.12,温度 60℃,时间 4h;制备了接枝物 B(亚麻-g-BA)、双单体接枝物 C(亚麻-g-(MA/BA))。并对它们进行红外光谱表征,测试表明得到预定的接枝物。

考察两种处理方法对复合材料力学性能的影响,结果表明:添加接枝物的复合材料力学性能均好于添加表面改性剂处理亚麻纤维的复合材料力学性能。其中添加接枝物 C 的复合材料的力学性能最佳,PE/亚麻纤维复合材料的冲击、拉伸和弯曲强度分别提高了 71%、25%和 81%,PVC/亚麻纤维复合材料的冲击、拉伸和弯曲强度分别提高了 105%、122%和 171%。

对复合材料的物理性能和加工性能进行了研究,结果表明:表面改性剂处理亚麻纤维后,复合材料的密度变化不大,耐水性能和加工性能有所改善;接枝改性处理亚麻纤维对复合材料密度影响不大,耐水性能和加工性能均有很大程度的提高。

通过 SEM 观察复合材料的断面形貌发现,表面改性剂处理和接枝改性两种方法都改善了复合材料的界面作用。

关键词: 亚麻纤维, 聚乙烯, 聚氯乙烯, 复合材料, 偶联剂, 接枝, 共混

Abstract

Flax fiber was a resourceful and low-cost natural fiber. It had great significance of (polyolefine/flax) composites to make full use of flax resource and to protect environment.

In this paper, polyolefine and flax fiber were selected to produce PE/flax, PVC/flax composites on the basis of the principle of polymer filling and modification through the technique of compound mixing.

Flax fiber was modified with titanate coupling agent, silane coupling agent and stearic acid. The effect of surface modifier amount on the properties of the (PE/flax) composites and the (PVC/flax) composites was studied. The results showed that the properties of (PE/flax) composites were best after NDZ-201 titanate coupling agent modified flax fiber. The properties of (PVC/flax) composites were best after KBC-1003 silane coupling agent modified flax fiber.

In the paper, we prepared graft copolymer A(flax-g-MA) by water-phase graft copolymerization. The graft monomer was methyl acrylate. The best technological conditions was showed as follows: the quality ratio of monomer and flax was 1.2. The quality ratio of evocating agent and monomer was 0.12. The reaction temperature and time were 60°C and 4h. The structure of graft was characted by FT-IR spectra and the graft was final objective product.

The influence of two modified methods on mechanical properties of composites was investigated. The results showed that the mechanical properties of composites with grafting modification flax fiber were better than that of with coupling agent modification flax fiber. The mechanical properties of composites containing graft C were the best in the all. The impact strength, tensile strength and flexural strength of (PE/flax) composites were increased by 71%, 25% and 81%. The impact strength, tensile strength and flexural strength of (PVC/flax) composites were increased by 105%, 122% and 171%.

Physical property and processability of composites were discussed. When flax fiber was modified with surface modifier, the density was not improved, and then hydrolytic resistance and processability were heightened. The density was not enhanced, while hydrolytic resistance and processability were increased greatly by grafting modification flax fiber.

SEM showed that the compatibility of composites was advanced by grafting modification and surface modification.

Keywords: flax fibers, polyethylene, polyvinyl chloride, composites, coupling agent, graft, blending

关于硕士学位论文使用授权的说明

论文题目：聚烯烃/亚麻纤维复合材料的研究

本学位论文作者完全了解大连工业大学有关保留、使用学位论文的规定，大连工业大学有权保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和磁盘，允许论文被查阅和借阅，可以将学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存、汇编学位论文，并且本人电子文档的内容和纸质论文的内容相一致。

保密的学位论文在解密后也遵守此规定。

是否保密 (否)，保密期至 年 月 日为止。

学生签名：韩志超 导师签名：刘伟

2008年4月12日

前 言

材料是人类文明进步的物质基础，材料的更新与进步促进了人类社会的发展。随着可持续发展、保护生态环境等理念在世界范围内日益普及，各国对传统天然资源及再生问题激烈争论，人们对环境保护、卫生健康越来越重视，材料科学技术人员对天然纤维这类可再生、无污染材料产生极大的兴趣和关注^[1]，拓宽了天然纤维复合材料的应用领域和范围，其在环境材料中显示越来越重要的地位^[2]。复合材料是由两种或两种以上不同性能、不同形态的组份材料通过复合手段组合而成的一种多相材料。随着复合材料新品种及新工艺不断地出现，高性能天然纤维以其独特的优点，逐渐代替了玻璃纤维、碳纤维等合成纤维的使用^[3]。

天然植物纤维如麻、竹、木材、椰壳纤维等因具有质轻、价廉、易得、可再生、对人体无害、对环境无污染等特点而倍受青睐。麻是一种天然高分子材料，由于它具有物理、力学、环境学等方面的许多优异特性而倍受青睐。麻纤维是天然纤维中长度最长，纤维的结晶度、取向度、纵向弹性模量较高的一种，很适合作为树脂基复合材料的增强体^[4]，天然纤维复合材料的研究与应用为复合材料开辟了新的应用领域。

目前，国内对苧麻、黄麻、剑麻等麻纤维研究较多^[5-8]，而对亚麻纤维的结构和性能的综合研究相对要少^[9]。作为一种较新的复合材料，聚合物/亚麻纤维复合材料符合未来经济发展的需要，其制品成本降低，密度较小，具有耐腐蚀性；加入的亚麻纤维对人体无毒害，环保且可再生；并且生产工艺灵活，对设备损害小等。因此，这种复合材料的开发具有广阔的市场前景。

本论文以聚烯烃树脂和亚麻纤维作为实验原料，对亚麻纤维进行表面改性处理，采用共混塑炼方式，来制备聚乙烯(PE)/亚麻复合材料，聚氯乙烯(PVC)/亚麻复合材料，目的是探索一种能改善热塑性树脂与亚麻纤维界面作用的处理方法，有助于热塑性塑料/亚麻纤维复合材料在汽车、建筑、装潢等领域的应用及推广。

第一章 文献综述

1.1 课题的背景及研究意义

近年来,随着“生态意识”的觉醒,人们开始更多地关注环保、卫生、健康、可再生的新材料。麻纤维/聚合物复合材料是最具潜力的一种新型材料,它是麻纤维为主要填料,通过与原生或废旧塑料进行复合而成的材料,是当今材料科学与技术领域的重要研究及发展方向之一。随着科技的进步,塑料材料已成为当前国民经济中不可或缺的一类重要材料,但它易于蠕变、热稳定性差等缺点,限制了其应用领域的扩展。随着塑料使用量及废弃量的增加,大量废弃塑料所造成的环境污染问题越来越引起人们的关注。

合成纤维正面临来自天然材料的挑战,碳纤维、硼纤维等高性能复合材料虽然具有非常高的强度和热稳定性,但价格昂贵,限制了其应用范围;玻璃纤维具有高强度和低成本的优势,但具有非生物降解的缺点。因此麻纤维被广泛使用,替代合成纤维材料。在发达国家,聚合物/麻纤维复合材料发展较为成熟,在近40年里大量的研究集中于改善复合材料各方面性能,改造设备提高生产效率和开发新产品等方面。其中聚合物/麻纤维复合材料主要分为两种:热塑性树脂/麻纤维复合材料和热固性树脂/麻纤维复合材料,与热固性复合材料相比,热塑性复合材料韧性高,耐冲击性能好,可重复加工及回收利用,因此其应用领域不断扩大,被称为21世纪的绿色工业材料。

采用热塑性树脂与麻纤维复合制备热塑性树脂/麻纤维复合材料,一是充分考虑到麻资源丰富、价格低廉、密度比所有无机纤维都小,具有良好的力学和物理性质,对人体无毒害作用,而它的生物降解性和可再生性是最突出的优点^[10,11]。二是在城市固体废弃物中有相当一部分是塑料(如塑料袋、塑料瓶、快餐盒等),无法降解造成了严重的环境污染问题;同时随着对塑料制品需求量的增加,塑料原料的价格也在日益上涨,因此麻纤维作为一种既环保又能降低制品成本的新材料,具有广阔的发展前景。目前此类复合材料已经部分应用在建筑、汽车、园林、室内装饰及日常生活等领域^[12]。

作为一种较新的复合材料,热塑性树脂/麻纤维复合材料是最具潜力的一种新型材料,是当今材料科学与技术领域的重要研究方向之一,它符合未来经济发展的需要,具有十分重要的意义。

1.2 麻类资源的研究及应用现状

麻最早产于我国，是我国古代重要的纺织原料。我国是产麻大国之一，麻类资源丰富，品种有百余种之多，主要有苧麻、大麻、亚麻、剑麻、黄麻、洋麻、罗布麻和红麻等。其中苧麻、大麻及罗布麻在品种、质量、数量上占有明显的优势，苧麻是我国特有的绿色资源，产量占世界总产量的近90%，纺织加工能力也居世界之首；亚麻生产规模已跃居世界第一；黄麻、洋麻占世界总产量的20%；罗布麻是我国的特产，红、黄麻在我国也有大面积种植。

1.2.1 麻纤维的结构与性能

麻纤维的微观结构独特，其横截面为有中空腔的腰圆形或多角形，纵向有横节和竖纹。麻纤维的主要成分为纤维素，并含有较多的半纤维素、木质素，以及少量的果胶等成分^[13]，其化学组成见表1-1^[14]。

表1-1 各类麻纤维的化学组成

Tab. 1-1 Chemical composition of hemp fiber

纤维种类	纤维素/wt%	细胞长度/nm	螺旋角/°	单纤维素	果胶质	木质素	含水量
亚麻	71.0	20.0	10.0	18.6	2.3	2.2	10.0
黄麻	61.0	2.3	8.0	20.4	0.2	13.0	12.6
大麻	74.4	23.0	6.2	17.9	0.9	3.7	10.8
苧麻	68.6	154.0	7.5	13.1	1.9	0.6	11.0
剑麻	78.0	2.2	20.0	10.0	—	8.0	11.0

纤维素是一种由D-葡萄糖基构成的链状高分子化合物，其化学结构是1,4-β-D吡喃式失水聚葡糖。纤维素的链结构如图1-1所示，其中n为聚合度。纤维素大分子的重复单元每1个基环内含有3个羟基，这些羟基形成分子内氢键或分子间氢键，使纤维具有吸水性，吸湿率达8%-12%^[15]。

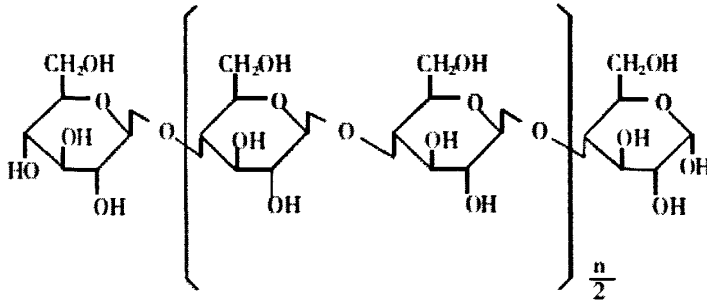


图1-1 纤维素的链结构

Fig. 1-1 Chain structure of cellulose

纤维素是影响麻纤维拉伸强度、弹性、可塑性等性能的主要成分^[16]。纤维素含量越多，纤维的模量越大。与纤维素不同，半纤维素是由两种或两种以上单糖基组成的不均一聚糖，大多带有短的侧链。木质素是由苯基丙烷结构单元通过碳-碳键和醚键连接而成的具有三维空间结构的高分子聚合物，木质素含量少，则纤维色泽好，柔软富有弹性；反之则木质化程度高，纤维强度高、手感粗硬、脆性较高、弹性较差。果胶的含量多少也影响纤维的强度和硬度^[17]。

苧麻、大麻、亚麻、剑麻、黄麻、罗布麻属韧皮类纤维，具有强度高、伸长小、耐磨、吸湿、透气、透湿性较好的共性。亚麻纤维横截面为五角形或六角形，富于弹性、强大，在水中不易腐烂，耐摩擦、耐高温、散热快、吸尘率低、不易撕裂、不易燃烧，无静电、耐酸碱高，还具有独特的吸湿散热、防腐抗菌、防紫外线功能。黄麻纤维粗硬、吸湿好、强度高、耐磨。大麻纺织品不仅具有吸放湿性好、抗菌防霉的特性，而且还具有润肤护肤的保健功能。苧麻纤维制品的抑菌优点较突出。剑麻纤维具有纤维长、质地坚韧、拉伸强度大、耐摩擦、耐酸碱、耐海水腐蚀以及耐低温等多种优良特性。罗布麻纺织品本身具有一定的药疗作用，如降压和发射远红外。

1.2.2 麻纤维的应用现状

国外对麻纤维复合材料及其制品的研究开发工作开展较早，自 60 年代起，国外就将黄麻及其织物用来增强热塑性和热固性塑料，这种麻复合材料具有成本低，比模量高、耐冲击、耐腐蚀、隔热、耐湿、绝缘性好和废旧品可回收再生等优点，这方面以德国、英国、意大利、印度等国的研究较为成熟，特别是在汽车行业的应用^[18]。目前麻纤维主

要用于车门内装饰板、后座后的搁物板、后备箱搁板、座垫、座位靠背、座椅头枕、遮阳板等。2000年日内瓦汽车展览会上,德国 Audi 公司首次展出了世界上第一辆 Audi Az 全铝合金车身的轿车,并已批量生产,它的重量比一般轿车要轻得多。该车的设计人员为了减轻装饰件的重量,选用麻纤维毡增强聚氨酯树脂制造车门等内装饰板,进一步减轻了轿车的重量,并降低了成本。德国戴姆勒-克莱斯勒(Daimler-Chrysler)公司研究中心进行的试验表明,麻纤维复合材料部件具有很高的抗冲击强度,并且它们的尺寸稳定性和耐候性也很好。印度作为黄麻的原产地和主要产地,在黄麻纤维复合材料的研究方面一直走在世界前列,其绝大部分研究是将黄麻和橡胶复合,或者以黄麻作为填充物^[19,20]。

我国对于麻纤维复合材料的研究起步较晚,目前各科研部门正在研究制备不同聚合物/麻纤维复合材料,已经开展了部分麻纤维(苧麻、剑麻)复合材料及其产品的研究^[21-23],如苧麻纤维、剑麻纤维增强不饱和聚酯树脂等热固性复合材料^[24],黄麻汽车内饰衬板的研制^[25],部分研究已经工业化应用;而对聚合物/亚麻纤维复合材料的研究尚在实验阶段,因此将亚麻纤维应用到塑料领域,具有十分重要的意义。

1.3 麻纤维的改性处理

麻纤维增强聚合物复合材料的性能与麻纤维和聚合物两相间的界面作用有关,界面粘结强度对材料的性能影响很大。麻纤维中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,因而麻纤维与聚合物基体的界面粘结差,造成复合材料的性能下降。因此在制备聚合物/麻纤维复合材料时,需要对麻纤维进行改性处理,降低其亲水性,提高聚合物与麻纤维的界面粘结强度。目前改性麻纤维的方法主要包括物理方法和化学方法。

1.3.1 物理方法

麻纤维的物理改性方法主要包括加热处理、放电处理等。

1.3.1.1 热处理

麻纤维中含有游离水和结合水,游离水可通过干燥除去,而结合水则很难除去。制备聚合物/麻纤维复合材料过程中,水的存在是极其不利的,未经充分干燥的麻纤维在与聚合物共混过程中因温度上升而失水,就不可避免地在复合材料中产生孔隙和内部应力缺陷。具有缺陷的复合材料,在受到外力作用时,很容易使麻纤维拔脱和脱键,导致复

合材料的断裂,降低复合材料性能。因此麻纤维在填充聚合物前必须进行除水处理,目前广泛使用热处理法。

热处理方法可以不改变麻纤维的化学成分,除去麻纤维中的游离水和结合水,使其吸水性降低;同时通过影响麻纤维的结构和表面特性来提高麻纤维的结晶度^[26],使其断裂强度和初始模量明显增加,改善了聚合物与麻纤维的界面粘结性,提高了复合材料的综合性能。

张长安等^[27]通过采用称重法测量了苧麻落麻纤维的含水率并进行了烘干热处理。苧麻落麻纤维自然含水率为12.11%,经过一次烘干后放在空气中让其充分吸水,再次测得其含水率为4.6%;加快脱水速度,第一次烘干时间为12h,第二次烘干时间为7h,之后又经过几次吸水-烘干实验,苧麻落麻纤维的含水率维持在4.0~5.0%之间,研究表明,烘干热处理有效地减少了麻纤维的含水率。

1.3.1.2 放电处理

放电处理包括电晕、低温等离子体、辐射等方法。电晕处理技术是表面氧化作用的最有效的方法之一,这种方法可以大量激活纤维素表面的羟基,进而改变纤维素的表面能。例如,麻纤维的表面活性随着羟基的增加而增加,低温等离子体处理技术,依据所用气体的不同,可以进行系列化的纤维表面交联,使纤维表面产生自由基和官能团。电子发射法对聚烯烃(PE、PP、PVC)等“不活泼”高聚物有很好的效果,它成功地用于降低聚烯烃/麻纤维混合物的熔体粘度,并提高其化学性能^[28,29]。

1.3.1.3 其他方法

拉伸、压延、混纺等方法也可以改变麻纤维的结构和表面性质,以有利于复合过程中麻纤维的机械交联作用。

1.3.2 化学处理

化学处理方法应用广泛,操作简单,可用于工业化连续生产。主要包括碱处理,偶联剂处理、乙酰化处理和接枝改性等方法。

1.3.2.1 碱处理

碱处理是最为常用的化学改性方法。通过适度的碱处理,可以除去麻纤维表面的半纤维素和木质素及其它杂质,使麻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,降低麻纤维的密度和聚合度^[30],使纤维变得松散、

柔软，这些都增加了聚合物与麻纤维浸润的有效接触面积，从而有利于增强聚合物与麻纤维间的界面粘性，提高复合材料的力学性能。

黄翠蓉等^[31]在对大麻织物的碱处理研究中，采用不同浓度的碱溶液对大麻织物进行处理，考察了不同碱浴时间的影响。结果表明：随着碱浓度的提高，织物密度、断裂伸长率以及白度有所增加，但强力有所下降。碱作用时间太短，大麻织物手感较差，断裂伸长较小；而碱作用时间太长，织物的强力损失较大，手感与伸长率没有明显改善。该实验表明碱处理时间为15min时，处理效果最好，纤维的柔软性及力学性能最佳。

才红等^[32]在酚醛树脂/剑麻纤维复合材料性能的研究中，采用稀碱溶液常温处理剑麻纤维表面，并加入润滑剂等其他助剂。实验表明：碱处理后，剑麻纤维表面变得粗糙，有效地提高了酚醛树脂与剑麻纤维的界面结合力，复合材料的冲击强度和弯曲强度，比未处理的复合材料体系提高了34%和10%，并且复合材料的耐水性有所改善，吸水率降低了30%。

1.3.2.2 偶联剂处理

偶联剂是一种可以把两种不同性质的物质通过化学或物理作用结合起来的一种改善型助剂，在复合材料中应用十分广泛。偶联剂起“分子桥”作用，它与聚合物和麻纤维之间形成共价键或络合键^[33]。一方面偶联剂与麻纤维中羟基的氧键合，减少了麻纤维表面的羟基数目，从而提高了麻纤维的疏水性，降低了其表面张力；另一方面偶联剂与聚合物基体存在一定的物理作用。偶联剂的几种偶合作用机理如下：

- (1) 弱界面层—偶联剂可以消除弱界面层；
- (2) 变形层—偶联剂可以生成具有韧性和伸缩性的界面层；
- (3) 抑制层—偶联剂的模量介于高聚物与纤维之间，可以形成一个高交联的界面；
- (4) 润湿能力—偶联剂提高了基质与纤维之间的润湿能力；
- (5) 化学键合—偶联剂在两种材料之间形成了共价键；
- (6) 酸碱性影响—偶联剂改变了基质表面的酸性。

目前有多种偶联剂用于聚合物/麻纤维复合材料的制备，这些偶联剂可分为三类：有机、无机、有机和无机杂化。聚合物/麻纤维复合材料中最常用的偶联剂为有机类，包括硅烷偶联剂、钛酸酯偶联剂、铝酸酯偶联剂、异氰酸酯偶联剂等。

才红等^[34]通过硅烷偶联剂对剑麻纤维进行改性处理，并制备酚醛树脂(PF)/剑麻纤维(SF)复合材料，结果表明：经硅烷偶联剂处理后的SF纤维表面变粗糙，PF与SF之间形成了一个有效的界面层，从而改善了PF与SF之间的粘结性。

周兴平等^[35]通过硅烷偶联剂处理剑麻纤维(SF),研究了SF对PP复合材料结构与性能的影响。结果表明:硅烷偶联剂提高了SF纤维束的分散度,改善了PP/SF的界面作用,有利于诱导 β -晶型PP的形成,从而提高了复合材料的冲击强度。张长安等^[36]在苧麻落麻纤维的偶联改性研究中,制备了苧麻落麻纤维增强UP复合材料。研究表明:经偶联剂A-151处理后,苧麻落麻纤维的吸水率和平衡吸水量、单丝强度、UP与苧麻落麻纤维的接触角都有所降低,复合材料的模量、拉伸强度和弯曲强度都有所提高。

廖兵等^[37]采用改性钛酸酯类偶联剂TC-POT、TC-PBT处理木纤维,研究了低密度聚乙烯(LDPE)/木纤维复合材料力学性能的影响。结果表明:钛酸酯类偶联剂改善LDPE与木纤维的界面作用,提高了复合材料的力学性能。

目前钛酸酯偶联剂和铝酸酯偶联剂多作为无机填料的表面改性剂,而应用于改性处理天然麻纤维方面的研究则较少。这两种偶联剂能同样能与麻纤维中含-OH和-COOH的纤维素反应,使纤维素表面由原来的亲水性转变为亲油性^[38],改善聚合物和麻纤维两相界面间的粘接力,从而提高复合材料的性能,并且两种偶联剂的毒性小、价格合理、使用简便,因此用于麻纤维表面改性处理是具有十分重要意义的。

异氰酸酯、亚甲基丁二酸酐等偶联剂大部分含有羧基,能够与麻纤维中的羟基发生酯化反应,从而降低麻纤维的极性和吸湿性,起到偶联效果^[39]。这些偶联剂的加入通常采用界面偶合法,此法工艺简单,便于大规模的工业化生产^[1]。

1.3.2.3 乙酰化处理

通过乙酰化作用、加入偶联剂或增容剂可达到提高麻纤维分散性的目的。乙酰化反应是通过乙酰剂中疏水性的乙酰基与麻纤维中的纤维素和木质素的羟基反应,生成酯类化合物,从而降低麻纤维表面的极性和亲水性,提高其与非极性塑料基体的界面作用。该反应减小了聚合物/麻纤维复合材料的吸水性和膨胀率,通过酯类化合物的渗透作用降低了纤维的吸水性。相比未处理的麻纤维,其与非极性塑料间的界面作用有所提高,乙酰化处理可用于高性能材料的制备。

1.3.2.4 接枝改性处理

各种表面改性方法中,在麻纤维表面直接引入官能团的方法是最为方便和高效的。在制备聚合物/麻纤维复合材料过程中,通常是将麻纤维进行预先烘干处理或采用偶联剂进行表面有机化处理,然后将处理后的麻纤维用含有官能团的丙烯酸(AA)、丙烯酸甲酯(MA)、马来酸酐(MAH)、缩水甘油基甲基丙烯酸(GMA)等单体进行接枝改性,改性后的

麻纤维既保持自身的特性又具有接枝聚合物的特性,制备出的复合材料的抗湿性和热稳定性有所提高,但其部分力学性能有所下降。此种方法处理比较复杂,不利于工业化生产,但基体树脂与接枝纤维的界面作用明显得到改善。

麻纤维的主要成分为纤维素,因此对麻纤维进行表面接枝改性,其反应原理与纤维素接枝反应原理相同。纤维素接枝主要是由引发剂产生表面自由基而完成接枝,其方法包括:光敏剂引发接枝聚合、氧化还原系统引发接枝聚合和链转移引发接枝聚合。目前文献报道较多的为氧化还原系统引发接枝聚合^[40]。氧化还原系统引发接枝聚合又包括:氢氧根自由基引发接枝聚合、四价铈离子引发接枝聚合和过硫酸盐引发剂接枝聚合。

对于纤维素接枝共聚反应研究较多,过硫酸盐引发体系较为常用,其可在低温下进行引发聚合,反应条件易于控制。宋荣钊等^[41]采用过硫酸盐氧化法使超细纤维素与丙烯酸接枝共聚。研究表明:过硫酸盐能有效地引发丙烯酸与超细纤维素接枝共聚反应,接枝共聚物则以纤维素为骨架,紧密包埋着接枝型的聚丙烯酸支链,柔相(聚丙烯酸支链)和刚相(纤维素骨架)互相渗透和缠绕,形成柔刚相济的接枝共聚物。

朱谱新等^[42]研究用乙烯基单体对苧麻纤维进行接枝共聚。实验表明:接枝共聚使苧麻纤维的强力下降,接枝率增加,则降强增加;接枝改性使苧麻纤维的直径增加,弹性增强,耐磨性提高。接枝改性可以改善苧麻纤维的耐热性,并提高苧麻织物的热定型性。

1.4 聚合物/麻纤维复合材料的研究

麻纤维具有密度小、比强度和比模量高、可降解、价廉等优点,因此开发聚合物/麻纤维复合材料在环境保护和资源利用方面具有重要的意义。聚合物/麻纤维复合材料按基体树脂不同可分为两大类:热固性树脂/麻纤维复合材料和热塑性树脂/麻纤维复合材料。

1.4.1 热固性树脂/麻纤维复合材料性能的研究

麻纤维增强的热固性树脂主要有聚酯树脂、环氧树脂、酚醛树脂等^[43-46]。

刘丽妍等^[47]在亚麻纤维增强热固性树脂复合材料的研究中,将亚麻纤维与不饱和聚酯、环氧树脂复合,分析了两种复合材料的断面形貌及力学性能。研究表明:聚酯/亚麻、环氧树脂/亚麻复合材料的拉伸和弯曲性能都得到提高,并且后者的力学性能优于前者。

Massimo Baiardo等^[48]在聚酯/亚麻纤维复合材料的研究中,考察了亚麻纤维的表面改性处理及含量对复合材料性能的影响。研究结果表明:亚麻纤维经碱处理和乙酰化处

理后,改善了聚酯基体与纤维的界面粘结性,并且复合材料的力学性能随亚麻含量的增加而升高,当亚麻含量在25%时,复合材料的拉伸强度提高了30%。

刘原等^[49,50]详细讨论了环氧树脂/剑麻纤维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剑麻纤维体积含量的增加而升高;碱处理后,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环氧基体与剑麻纤维的界面粘接性,使复合材料的弯曲性能提高,而拉伸性能未有明显增加,冲击性能随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、热处理等方法不能提高复合材料的耐水性,氰乙基化和乙酰化处理剑麻后可使复合材料的耐水性能有所增强。

随着国际社会对环境保护的要求程度越来越高,热固性复合材料的再生利用一定程度上限制了复合材料的应用。

1.4.2 热塑性树脂/麻纤维复合材料性能的研究

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,麻纤维增强热塑性树脂吸引了人们更多的关注。

许瑞等^[51]对LLDPE/亚麻复合材料的力学性能进行了研究,讨论了碱液及硅烷偶联剂浓度、亚麻预处理时间对LLDPE/亚麻复合材料力学性能的影响。结果表明:亚麻经碱液及偶联剂预处理后,吸湿率降低,热稳定性提高,结晶度和晶面间距下降,LLDPE/亚麻复合材料的力学性能有明显提高。此复合材料容易生物降解、回收处理,可应用于承载构件、外部连接构件等领域。

Joseph等^[52]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,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。

Zafeiropoulos N.E.等^[53,54]在对PP/亚麻纤维复合材料的研究中,通过对亚麻的乙酰化改性和采用硬脂酸氯化铬处理,对比了处理前后复合材料的性能。结果表明:两种处理方法都改变了亚麻纤维的表面性质和表面自由能,改善了PP与亚麻的界面粘结性,提高了PP/亚麻复合材料的拉伸强度、冲击强度和弯曲强度,并指出随着处理时间的增加,

提高力学性能的效果越好。

Joseph等^[55]对聚丙烯/短剑麻纤维复合材料进行了研究,结果表明:纤维长度为2mm时复合材料的拉伸强度最高;纤维经向排列时复合材料的拉伸强度优于纬向排列和随机排列,而纬向排列时拉伸强度最差;复合材料的拉伸强度随纤维体积分数的增加而提高。用氢氧化钠、高锰酸钾、二异氰酸甲酯和马来酸酐对剑麻纤维处理后,复合材料的拉伸强度均有提高,其中用氢氧化钠处理后,复合材料的拉伸强度提高了达20%。

张安定^[56]等制备了黄麻纤维增强聚丙烯复合材料。结果表明:黄麻纤维加入使聚丙烯的模量和耐热性提高,但使其韧性和延性降低。纤维含量在10Wt%到30Wt%之间时,黄麻纤维增强聚丙烯的弯曲强度、拉伸模量和弯曲模量都随纤维含量的增加而递增。在纤维长度在3mm到10mm之间,黄麻纤维增强聚丙烯的拉伸与弯曲强度、拉伸与弯曲模量以及热变形温度都随着纤维长度的增加而递增。

袁海萍^[57]等PVC/亚麻织物复合材料抗噪性能研究中,通过片状层压工艺将亚麻布与PVC复合,制备了PVC/亚麻织物复合材料。研究表明:碱处理亚麻织物,可以改善基体材料与增强材料的界面作用,使界面的剥离强度大大提高;并且制备出的PVC/亚麻织物复合材料是一种轻薄、柔软、隔声性能好的材料。

1.5 聚合物/麻纤维复合材料的加工工艺

由于制备聚合物/麻纤维复合材料的基体树脂(热固性、热塑性树脂)不同,因此复合材料的成型加工性也略有不同,表1-2列举了两种基体树脂的不同成型加工性能。

表1-2 两种基体树脂的成型加工性能

树脂	热固性树脂	热塑性树脂
成型加工性	成型时间长	成型时间短
	成型温度低	成型温度高
	成型容易	成型较困难

依据复合材料的加工工艺原理,将不同的基体树脂与麻纤维分别处理后,通过共混工艺加工制得聚合物/麻纤维复合材料。其工艺流程如图1-2所示。

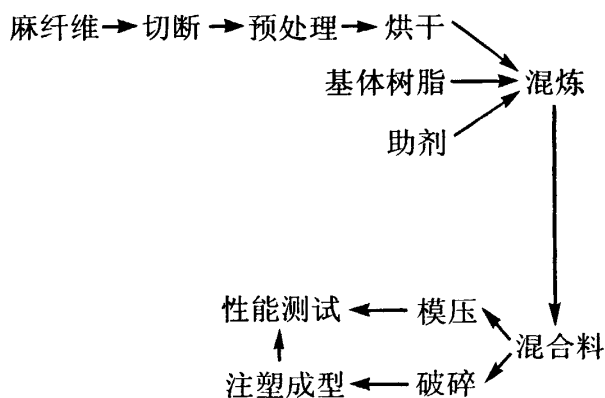


图1-2 聚合物/麻纤维复合材料的生产工艺流程

Fig. 1-2 Technological flow chart of production polymer/hemp fiber composite

由图1-2可以看出，基体树脂与麻纤维复合可以分为两条路线进行。第一条路线是基体树脂与麻纤维混炼，模压成型制得复合材料，此路线适合热固性树脂基体。第二条路线是将混炼制得的复合材料破碎，采用注塑机进行二次熔融，注塑成型，该路线多用于制备热塑性树脂/麻纤维复合材料。

崔建伟等^[58]将苧麻纤维和玻璃纤维预处理后与PVC树脂混炼模压，测试了复合材料的性能。当加入短纤维后，复合材料的拉伸强度比纯PVC低，并且随着纤维含量的增加而降低；弯曲强度比纯PVC有所提高，但随着纤维含量的增加也呈降低趋势；复合材料的冲击强度则随着纤维长度的增加而增大。

张安定等^[59]研究了注塑成型法制备黄麻纤维增强聚丙烯复合材料，分析了纤维含量和长度对复合材料拉伸、弯曲和冲击性能的影响。结果表明：掺入黄麻纤维能使聚丙烯的拉伸和弯曲强度提高，但其冲击强度和伸长率有所下降；随纤维含量的增加或纤维长度的增大，复合材料的拉伸强度、弯曲强度和模量是递增的，而冲击强度是递减的。

鲁博等^[60]在苧麻/剑麻纤维增强聚酯复合材料的研究中，先将树脂基体与短切麻纤维在捏合机中捏合均匀，然后采用模压成型方法制得复合材料。复合材料中纤维很好地被聚酯基体包覆，微孔减少，水分子进入复合材料的通道减少，使复合材料的吸水率有所降低，力学性能得到了明显提高。

挤出成型法也是热塑性树脂复合材料加工中最重要的加工方法之一，它是一种低消耗量、高产出、适合各种异型材、板材的生产工艺。但对于加工聚合物/麻纤维复合材料而言，麻纤维的长度要求十分严格，麻纤维过长会发生缠死螺杆现象；同时麻纤维过短又会影响复合材料的性能，因此通常不采用挤出成型法制备麻纤维/聚合物复合材料。

1.6 聚合物/麻纤维复合材料的性能及用途

1.6.1 聚合物/麻纤维复合材料的性能

麻纤维作为低成本、提高塑料刚性的改性填充材料，聚合物/麻纤维复合材料可充分利用资源，而且可回收利用。塑料与麻纤维在复合过程中以及最终产品中既保留了各自的特性，又相互间协同作用，从而使得其具有许多的优势：

- (1) 麻纤维可以改善基体塑料的耐热性和强度，延长塑料的使用寿命；在改善拉伸强度和弯曲模量上，麻纤维有很大的潜力；
- (2) 麻纤维的价格便宜，可以大大降低塑料制品的成本；
- (3) 与无机填料相比，麻纤维具有较低的密度，可以减轻塑料制品的重量；
- (4) 麻纤维的加入，不影响热塑性塑料的加工性，容易成型，用一般塑料加工设备或稍加改造后便可进行成型加工，加工设备新投入资金少，便于推广应用；
- (5) 能重复使用和回收再利用，环境友好。不足之处：复合材料的韧性低于塑料母体树脂，特殊用途制品的加工设备、下游装置、模具均需作相应调整和改造。

1.6.2 聚合物/麻纤维复合材料的用途

目前，麻纤维复合材料已经应用在建筑、汽车、园林、室内装饰及日常生活等领域。如表1-3所示^[61-65]。

表1-3 聚合物/麻纤维复合材料的应用领域

Tab.1-3 the applied scopes of polymer/hemp fiber composite

应用领域	主要应用制品
建筑	窗框、门板、扶手、各种异形材等
汽车	汽车内饰板、仪表架、遮阳板、车门衬板等
家具	书架、盆架、刀柄、栅栏等
化工、机电、运输	公共场所耐腐工棚、装饰板，机电场所铸造模型、机器罩、水泵壳等
其他	农用大棚支架、滑雪板、舞台用品等各种模型

1.7 本论文研究的方法和主要研究内容

1.7.1 本论文的研究方法

本实验选用PE、PVC作为基体树脂，由于亚麻纤维结构较为复杂，含有大量的羟基而呈现亲水性，而聚烯烃树脂是亲油性的，因此影响了树脂与亚麻纤维界面间的界面作用，造成复合材料各方面性能下降。提高复合材料性能的关键问题就在于如何改善树脂与亚麻纤维的界面作用。本实验采用不同的亚麻纤维表面改性方法，制备PE/亚麻纤维、PVC/亚麻纤维复合材料，进行了物理性能、力学性能、加工性能和微观结构等测试，分析对比了不同表面改性方法对复合材料各项性能的改善程度，进而筛选出适宜制备聚烯烃/亚麻纤维复合材料的改性方法，以期提高复合材料的各项性能，拓展其应用范围和市场发展。

1.7.2 本论文的研究内容

(1) 亚麻纤维的表面改性处理

- ① 采用硅烷、钛酸酯偶联剂和硬脂酸对亚麻纤维进行表面改性处理；
- ② 用两种单体对亚麻纤维进行接枝改性处理，并确定出最佳接枝条件。

(2) 聚烯烃/亚麻纤维复合材料的研制。

将聚烯烃(PE、PVC)和亚麻纤维经过共混塑炼、模压成型工艺，制得PE/亚麻、PVC/亚麻板材复合材料。

(3) 复合材料的性能测试

利用冲击、拉伸、弯曲来表征复合材料宏观力学性能；利用转矩流变仪测定复合材料的加工性能；利用扫描电子显微镜(SEM)对复合材料界面的微相结构进行观察和分析，来表征复合材料的界面结合和增强改性状况。

(4) 聚烯烃/亚麻纤维复合材料配方的优化

1.7.3 本论文的创新之处

- (1) 充分利用亚麻纤维具有质轻、价廉、对人体无毒害、可再生的特点，制备聚烯烃/亚麻纤维复合材料，以达到降低成本和环保的目的，是本论文的研究特色。
- (2) 采用多种偶联剂改性亚麻纤维，制备聚烯烃/亚麻纤维复合材料，作为工业化应用的前期准备，是本论文的创新之一。
- (3) 利用液相悬浮接枝法，对亚麻纤维进行单体和双单体接枝，是本论文的创新之二。

第二章 实验部分

2.1 实验原料及药品

实验所用原料及药品见表 2-1。

表2-1 原料及药品

Tab. 2-1 Materials and Reagents

原料名称	规格	生产厂家
亚麻纤维	—	黑龙江农垦九三亚麻产业有限公司
LDPE	18D	中国石油天然气股份有限公司大庆分公司
PVC	SG-3	本溪氯碱厂
硅烷偶联剂	KH-570	日本信越化学公司
硅烷偶联剂	KBC-1003	日本信越化学公司
钛酸酯偶联剂	NDZ-201	南京曙光化工总厂
钛酸酯偶联剂	KR-12	安徽省天长有机化工二厂
钛酸酯偶联剂	KR-38S	安徽省天长有机化工二厂
钛酸酯偶联剂	JN-114	常州汉邦江南助剂厂
硬脂酸(HSt)	化学纯	北京市化学试剂公司
丙烯酸甲酯(MA)	化学纯	北京市朝阳区旭东化工厂
丙烯酸丁酯(BA)	化学纯	北京市新光化学试剂厂
过硫酸钾	分析纯	天津市东方化工厂
亚硫酸氢钠	分析纯	天津惠中化学有限公司
邻苯二甲酸二辛酯(DOP)	分析纯	丹东市化工试剂厂
PVC 用稳定剂	工业级	北京化工三厂

2.2 实验仪器及设备

实验过程中使用的主要仪器及设备见表2-2。

表2-2 设备及仪器

Tab. 2-2 Equipments and apparatuses in the experimentation

仪器及设备名称	型号	生产厂家
高速混合机	GH-10	北京橡塑机厂
双辊塑炼机	SK-160B160×320mm	上海橡塑机厂
平板硫化机	QLB-50D/Q	江苏省无锡市中凯塑料机械厂
万能制样机	RGT-5	河北省承德试验机厂
转矩流变仪	RM-200	哈博电器制造公司
悬臂梁冲击试验机	UJ-40	河北省承德市材料试验机厂
微机控制电子万能试验机	RGT-5	深圳市瑞格尔仪器有限公司
扫描电子显微镜	JSM-6460LV	日本电子株式会社
红外光谱仪	Spectrum One-B	美国铂金埃尔默仪器有限公司

2.3 实验原料的预处理

2.3.1 亚麻纤维的预处理

筛选出 0.5-2mm 切断后的亚麻纤维，洗净后在 120℃真空烘箱中干燥 2h 除去水分，增强其强力，备用。

2.3.2 基体树脂的预处理

采用二盐、三盐、硬脂酸及硬脂酸铅作为 PVC 基体的复合稳定剂，增塑剂选用 DOP，将以上助剂与 PVC 树脂一同放入高混机中，混合 20min，备用。其中加入二盐 1 份，三盐 4 份，硬脂酸 0.5 份，硬脂酸铅 1 份，DOP10 份。

2.3.3 亚麻纤维的表面改性处理

将一定量的亚麻纤维放入高混机中，将不同用量的表面改性剂(偶联剂或硬脂酸)用无水乙醇稀释后，均匀喷洒在亚麻纤维表面，高速混合 20min，放入 80℃真空烘箱中，烘干备用。

2.4 亚麻纤维的接枝改性研究

2.4.1 接枝物 A, B, C 的制备方法

首先用浓度为 2%(质量分数)的 NaOH 溶液对亚麻纤维进行碱处理。碱处理可以除去纤维中的木质素、半纤维素、果胶素等杂质，使亚麻纤维更好地进行接枝反应。碱处理具体过程为，用 2%的 NaOH 溶液浸泡亚麻纤维 24h，然后水洗至中性，抽滤，80℃真空干燥至恒重。

以过硫酸钾和亚硫酸氢钠为引发剂，对亚麻纤维进行水相悬浮接枝。将定量的亚麻纤维放入盛有定量蒸馏水的500ml三口烧瓶中，浴比为1:25(三口烧瓶置于设定温度的恒温水浴锅中)，使亚麻纤维充分吸水，加入定量的过硫酸钾和亚硫酸氢钠，20min后加入定量的接枝单体，在一定温度下进行接枝聚合反应，一定时间后取出反应物，用无水乙醇冲洗，抽滤，60℃真空干燥至恒重，称量。

2.4.2 接枝物 A, B, C 的纯化

将接枝产物用丙酮作溶剂进行抽提12 h，溶解除去单体的均聚物及未反应的单体，烘干恒重，称量。

2.4.3 接枝率的测定方法

不同单体接枝亚麻纤维，接枝率测定方法采用称量法，计算方法如下：

$$G=(M_0-M_1)/M_1 \times 100\% \quad (2-1)$$

$$GE=(M_0-M_1)/(M_2-M_1) \times 100\% \quad (2-2)$$

式中：G—接枝率，%；

GE—接枝效率，%；

M_1 —亚麻纤维接枝前的质量，g；

M_2 —未抽提，亚麻纤维接枝物的质量，g；

M_0 —抽提后，亚麻纤维接枝物的质量，g。

2.5 聚烯烃/亚麻纤维复合材料的加工方法及工艺

本实验采用双辊塑炼的方式制备复合材料。

先将聚烯烃树脂(PE、PVC) 加入双辊塑炼机中混炼，然后加入偶联剂改性后的亚麻纤维或接枝后的亚麻纤维，最后压板制样。其主要工艺流程见图2-1：

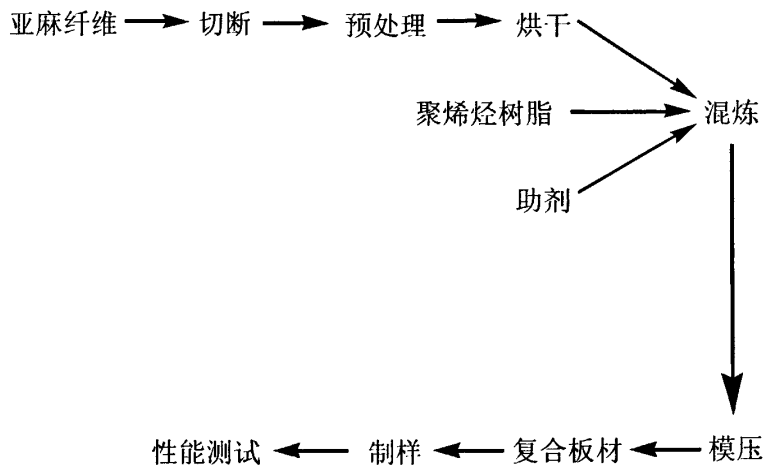


图 2-1 实验的工艺流程

Fig. 2-1 Technology processing of experiment

2.6 性能测试及表征

2.6.1 红外光谱测定

采用KBr压片法和涂膜法，利用Spectrum One-B型傅立叶变换(FTIR)红外光谱仪对接枝物进行测试。

2.6.2 聚烯烃/亚麻纤维复合材料的力学性能测试

2.6.2.1 复合材料的冲击性能测试

按 GB/T 1843-1996《塑料悬臂梁冲击试验方法》制成悬臂梁缺口冲击样条，放置24h，消除应力后，在冲击实验机上进行冲击实验。

缺口冲击强度按下式计算：

$$a = [W / (d \times b)] \times 10^3 \quad (2-3)$$

单位换算如下：1Kg·cm = 9.8×10⁻²J

$$W = A \times 9.8 \times 10^{-2}$$

式中：a—缺口试样悬臂梁冲击强度，KJ·m⁻²；

W—破坏试样所吸收并经修正后的能量，J；

b—试样缺口底部的剩余宽度，mm；

d—试样厚度，mm；

A—表盘读数。

2.6.2.2 复合材料的拉伸性能测试

按 GB/T 1040-1992《塑料拉伸性能试验方法》，将复合板材裁成 150mm×10mm×4mm 大小的哑铃型试样，使用 RGT-5 型电子万能试验机进行拉伸性能测试，拉伸速度为 50mm·min⁻¹，测试温度 22℃。

拉伸屈服强度以 σ_1 表示，计算公式为：

$$\sigma_t = P/(b \times d) \quad (2-4)$$

式中： σ_t —拉伸强度，MPa；

P—最大破坏载荷，N；

b—试样宽度，mm；

d—试样厚度，mm。

2.6.2.3 复合材料的弯曲性能测试

按 GB/T 9341-2000《塑料弯曲性能试验方法》，使用 RGT-5 型电子万能试验机进行弯曲性能测试，弯曲速度为 $20\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$ ，跨度为 40mm。弯曲强度以 σ 表示，计算公式如下：

$$\sigma = P/(b \times d) \quad (2-5)$$

式中： σ —弯曲强度，MPa；

P—最大破坏载荷，N；

b—试样宽度，mm；

d—试样厚度，mm。

2.6.3 聚烯烃/亚麻纤维复合材料的物理性能测试

2.6.3.1 复合材料的密度测试

按 GB/T1033《塑料密度和相对密度试验方法》进行，将复合板材裁成 $20\text{mm} \times 20\text{mm} \times 4\text{mm}$ 大小的矩形试样，尺寸精确到 0.01mm ，每组取 4 个试样。

密度测试采用浸渍法。具体方法为：

- ①准备好试样，大约在 $1\sim 3\text{g}$ ，精确称量，并称量金属丝的质量。
- ②调节好浸渍液温度，一般为 $20\sim 25^\circ\text{C}$ 。
- ③用金属丝捆住试样，放入浸渍液中，金属丝挂在天平上进行称量。
- ④若试样密度小于 $1\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 时，则需加一小铜锤或不锈钢锤，使试样能沉没于浸渍液中。

本实验中，PE/亚麻纤维复合材料样品密度小于 $1\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ，密度计算公式为：

$$\rho = (a-w) \rho_0 / [a-(b-c)] \quad (2-6)$$

式中： ρ —温度为 t 时的试样的密度， $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ；

a —试样与铜丝的质量， g ；

w —铜丝的质量， g ；

b —试样、铜丝与金属锤在浸渍液中的表观质量， g ；

ρ_0 —浸渍液的密度， $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ；

c —铜丝与小重锤在浸渍液中的表观质量， g 。

PVC/亚麻纤维复合材料样品密度大于 $1\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ，密度计算公式为：

$$\rho = (a-w) \rho_0 / (a-b') \quad (2-7)$$

式中： ρ —温度为 t 时的试样的密度， $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ；

a —试样与铜丝的质量， g ；

w —铜丝的质量， g ；

b' —试样与铜丝在浸渍液中的表观质量， g ；

ρ_0 —浸渍液的密度， $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。

2.6.3.2 复合材料的吸水性能测试

按GB 1034—1998《塑料吸水性试验方法》进行，将复合板材裁成 $20\text{mm}\times 20\text{mm}\times 4\text{mm}$ 大小的矩形试样，尺寸精确到 0.01mm ，每组取4个试样，分成A，B两组。然后用分析天平测出重量，精确到 0.001g 。然后将A组试样放入 20°C 的冷水中浸泡 24h ，B组试样放入 100°C 沸水中 2h ，取出试样擦干、称量，精确到 0.001g 。吸水率 R 计算公式如下：

$$R = (m_1 - m_0) / m_0 \times 100\% \quad (2-8)$$

式中： m_0 为试样吸水前的重量， g ；

m_1 为试样吸水后的重量， g 。

2.6.4 聚烯烃/亚麻纤维复合材料的加工性能测试

采用 RM-200 转矩流变仪进行测试, 测试温度为 120℃(PE)和 180℃(PVC), 转速 30r·min⁻¹。实验方法: 首先使转矩流变仪预热达到预定温度, 然后以 10 r·min⁻¹ 开动仪器, 尽量在相同的时间内将等量的物料加入密炼室中, 再在 30 r·min⁻¹ 的转速下测定试样在混炼过程中的扭矩及扭矩—塑化时间的关系。

2.6.5 聚烯烃/亚麻纤维复合材料的微观形貌测试

样品经液氮冷冻后脆断, 断面喷镀金膜, 采用日本电子公司的JSM-6460LV型扫描电子显微镜观测试样断面形貌。

第三章 实验结果与讨论

亚麻纤维中含有大量的羟基而呈现亲水性，导致亚麻纤维与基体树脂的界面粘结差，造成复合材料的性能下降。因此，在制备聚烯烃/亚麻纤维复合材料时，对亚麻纤维进行表面改性处理，以降低其亲水性，提高亚麻纤维与基体树脂的界面粘结强度，本文采用了不同表面改性剂改性和接枝改性两种方法处理亚麻纤维，考察了两种方法对 PE/亚麻纤维、PVC/亚麻纤维复合材料性能的影响。

3.1 表面改性剂对聚烯烃/亚麻纤维复合材料性能的影响

3.1.1 PE/亚麻纤维复合材料性能的研究

本节考察了未改性的亚麻纤维用量、表面改性剂改性亚麻纤维和接枝改性亚麻纤维对 PE/亚麻纤维复合材料的力学性能、物理性能和加工性能的影响。

3.1.1.1 亚麻纤维用量对 PE/亚麻纤维复合材料性能的影响

(1) 亚麻纤维用量对复合材料力学性能的影响

亚麻纤维的用量是影响 PE/亚麻纤维复合材料力学性能的重要因素，复合材料的冲击、拉伸和弯曲性能与亚麻纤维用量的变化关系，如图 3-1 和图 3-2 所示。

图 3-1 中可以看出，冲击强度随着亚麻纤维用量的增加而呈现一直下降的趋势。这是由于 PE 本身属于韧性材料，未经改性处理的亚麻纤维与 PE 树脂间的界面粘接强度较差，亚麻纤维无法对 PE 起到增韧的作用。随着亚麻纤维用量增加，纤维在树脂中的分散性变差，纤维之间发生堆砌，提供了更多的应力集中点，严重地影响了作为主要受力部分的 PE 基体的连续性，材料受冲击作用时不能很好地分散外力，从而使复合材料的冲击性能下降。这一结果与彭思来^[66]等在麦秸/聚乙烯复合材料制备与性能研究中的结论一致。

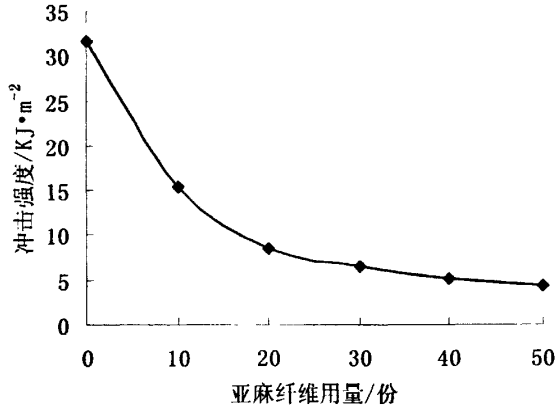


图 3-1 亚麻纤维用量对复合材料冲击强度的影响

Fig. 3-1 Effect of the flax amount on impact strength of composites

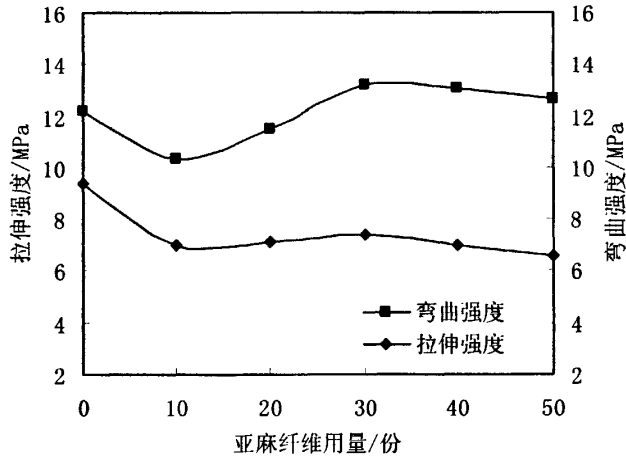


图 3-2 亚麻纤维用量对复合材料拉伸强度和弯曲强度的影响

Fig. 3-2 Effect of the flax amount on tensile strength and flexural strength of composites

从图 3-2 中可以看出, 添加 10 份未改性亚麻纤维时, PE/亚麻复合材料的力学性能低于纯 PE 树脂的性能。这是由于复合材料中的亚麻纤维用量很少时, 亚麻纤维被视为分散相存在于基体树脂的连续相当中, 复合材料中的亚麻纤维分散不均匀, 容易产生应

力集中,从而降低了复合材料的拉伸强度和弯曲强度。由于应力集中的存在,复合材料在外力作用下从亚麻纤维与树脂粘接处发生断裂。随着亚麻用量的增加,复合材料的拉伸和弯曲强度有所提高,当亚麻纤维用量达到 30 份时,拉伸强度增大到 7.19MPa,弯曲强度增大到 13.19MPa。因为随着亚麻用量的增加,亚麻纤维和 PE 树脂混合趋于均匀,亚麻起到了增强的作用。而当亚麻的用量继续增加时,拉伸强度和弯曲强度有所降低。这是由于未改性处理的亚麻纤维与 PE 树脂的界面结合能力较差,亚麻用量增多,亚麻和 PE 两相间界面的弱结合点也相应增多。

(2) 亚麻纤维用量对复合材料密度的影响

未改性亚麻纤维用量对 PE/亚麻纤维复合材料密度的影响如表 3-1 所示。

表 3-1 亚麻纤维用量对复合材料密度的影响

Tab. 3-1 Effect of the flax amount on density of composites

项目	亚麻纤维用量/份					
	0	10	20	30	40	50
密度/g·cm ⁻³	0.84	0.84	0.85	0.86	0.87	0.87

由表 3-1 可以看出,本实验采用的纯 PE 树脂测得密度为 0.84 g·cm⁻³。添加亚麻纤维后,复合材料的密度随亚麻纤维用量的增加缓慢增大,当亚麻纤维用量为 50 份时,复合材料的密度增大到了 0.88 g·cm⁻³。这是由于亚麻纤维的密度高于复合材料中基体树脂 PE 的密度,所以加入亚麻纤维后,复合材料的密度会略有增大,且随着亚麻纤维用量的增多,复合材料的密度也相应增大,但增幅不大。

(3) 亚麻纤维用量对复合材料吸水性能的影响

亚麻是一种吸水性很大的材料,其吸水率为 8%-12%^[15]。将亚麻纤维作为填料加入到 PE 树脂中时,所制得复合材料的吸水率相比纯 PE 树脂会有很大提高。本实验讨论了未改性亚麻纤维用量对复合材料吸水性能的影响,经冷水(25℃)和热水(100℃)测得吸水率数据见表 3-2。

表 3-2 亚麻纤维用量对复合材料吸水性能的影响

Tab. 3-2 Effect of the flax amount on water-absorption of composites

项目	亚麻纤维用量/份						
	0	10	20	30	40	50	
吸水率/%	冷水	0.21	0.39	0.76	1.26	1.75	2.09
	热水	0.35	0.77	1.50	2.16	2.70	2.97

由表 3-2 可以知道,随着亚麻纤维填充量的逐渐增大,复合材料的吸水率逐渐升高。这与亚麻纤维中纤维素和半纤维素上含有大量的羟基,很容易吸水有关系。随着亚麻纤维用量的增加,其在复合材料中所占的体积增大,PE 基体树脂不能很好地包覆亚麻纤维,从而增加纤维中亲水性羟基暴露的数量,导致复合材料吸水率增大。

由上表数据还可以看出,复合材料在沸水中浸泡的吸水率明显高于冷水中浸泡的吸水率。因为沸水浸泡时,复合材料中的 PE 基体受热膨胀,使得亚麻纤维和 PE 的相界面因变形而被破坏,使得更多的亚麻纤维与水接触;同时,温度升高,水分子的扩散运动增强,水分子更容易侵入复合材料内部,从而使复合材料的吸水率高于冷水浸泡的吸水率。

(4) 亚麻纤维用量对复合材料加工性能的影响

加工性能决定着复合材料加工成型的难易程度,是复合材料能否工业化生产的重要考虑因素之一。为此本实验采用 RM-200 转矩流变仪,通过测试扭矩-时间关系,考察了未改性亚麻纤维用量对复合材料塑化时间、最大扭矩及平衡扭矩的影响。

塑化时间是指从物料添加开始至全部塑化为止的时间,时间的长短表明物料塑化的难易。对于相同分子量的物料,在同样的测试条件(温度、配方、转速等)下,塑化时间越短表明树脂的塑化性能越好,塑化效率越高,加工成型越容易。最大扭矩是指加工设备所需的传动功率,平衡扭矩决定了加工设备生产的功率消耗。在物料完全塑化的前提下,最大扭矩和平衡扭矩越低,加工时的能耗就越小。

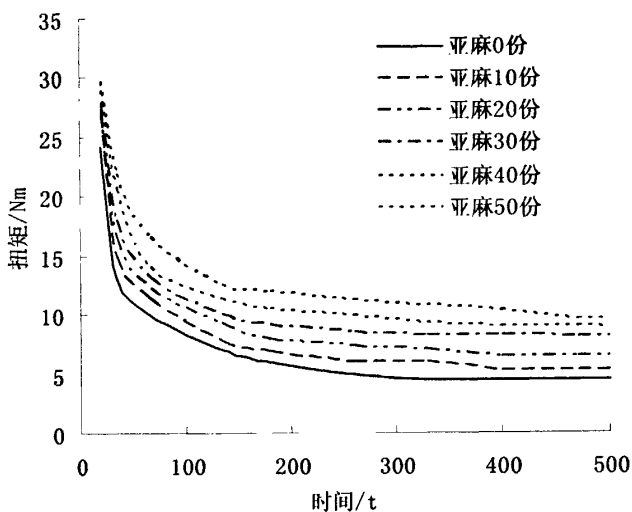


图 3-3 亚麻纤维用量对复合材料加工性能的影响

Fig.3-3 Effect of the flax amount on processability of composites

从图 3-3 和表 3-3 中,可以看出,随着亚麻纤维填量的增加,复合材料中 PE 树脂的比例相应减少,塑化时间减少,塑化效率提高。最大扭矩和平衡扭矩都随亚麻纤维用量的增加而增大,这是由于亚麻纤维属于刚性大分子,其流动性差,同时也阻碍了体系内 PE 树脂的流动性。

表 3-3 亚麻纤维用量对复合材料加工性能的影响

Tab.3-3 Effect of the flax amount on processability of composites

项目	亚麻用量/份数					
	0	10	20	30	40	50
塑化时间/s	215	190	186	175	162	154
最大扭矩/Nm	24.2	26.9	27.4	28.0	29.0	29.8
平衡扭矩/Nm	4.5	5.3	6.4	8.1	8.8	9.6

综上所述,通过考察未改性亚麻纤维用量对复合材料力学性能、密度、吸水性和加工性能的影响,得出亚麻纤维用量为 30 份时,PE/亚麻纤维复合材料的各项性能较好。

3.1.1.2 NDZ-201 偶联剂对 PE/亚麻纤维复合材料性能的影响

(1) NDZ-201 对复合材料力学性能的影响

实验首先选用 NDZ-201 型钛酸酯偶联剂对亚麻纤维进行表面改性，制备 PE/亚麻纤维复合材料，亚麻纤维用量为 30 份，PE 树脂用量为 100 份，讨论了 NDZ-201 用量对 PE/亚麻纤维复合材料各项力学性能的影响，实验结果图 3-4 和图 3-5。

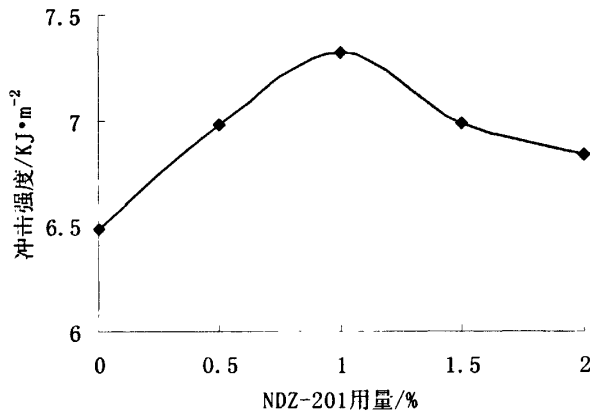


图 3-4 NDZ-201 用量对复合材料冲击强度的影响

Fig. 3-4 Effect of NDZ-201 amount on impact strength of composites

从图3-4和图3-5中可以看出，随着NDZ-201用量的增大，复合材料的拉伸、冲击和弯曲强度先增大后降低。偶联剂用量增大至1%时，复合材料的力学性能随之增大。其原因在于钛酸酯偶联剂中—OR基团可与亚麻纤维中的—OH相互作用，发生键合，在亚麻纤维表面形成了单分子膜，提高其与PE树脂的界面作用；同时，钛酸酯的长链烷基可与聚合物链发生缠绕，借分子间的范德华力结合在一起，长链的缠绕可以增强亚麻纤维与基体树脂的界面粘结性能，复合材料在受力断裂时，亚麻纤维从PE基体中拔出的过程吸收了大量的能量，因此偶联剂用量增大，复合材料的力学性能得到提高。NDZ-201用量为1.0%时，复合材料的冲击、拉伸和弯曲强度分别提高了13%、24%和14%。

当NDZ-201用量继续增大时，复合材料的力学性能开始下降。偶联剂用量并不是越多越好，过多的偶联剂并不是在亚麻纤维与基体树脂之间形成良好的单分子膜，而是形成弱边界层，反而降低了复合材料的力学性能。

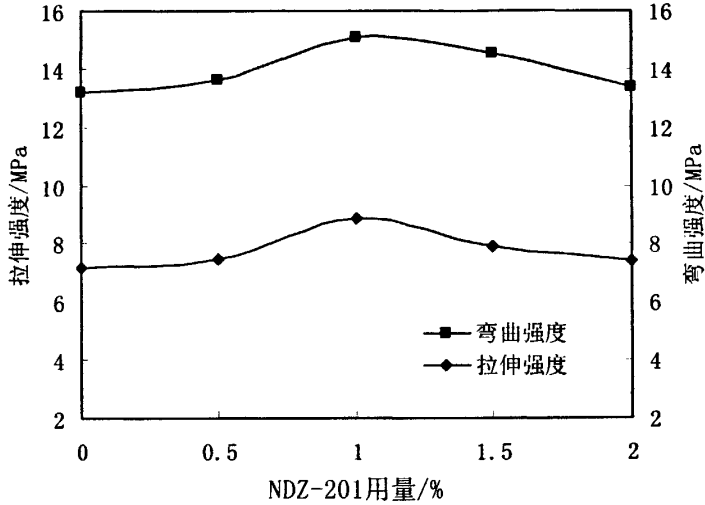


图 3-5 NDZ-201 对复合材料拉伸强度和弯曲强度的影响

Fig. 3-5 Effect of NDZ-201 amount on tensile strength and flexural strength of composites

(2) NDZ-201 对复合材料密度的影响

亚麻纤维 30 份，PE 树脂 100 份时，考察 NDZ-201 型钛酸酯偶联剂的不同用量对复合材料密度的影响，如表 3-4 所示。

表 3-4 NDZ-201 用量对复合材料的密度影响

Tab. 3-4 Effect of NDZ-201 amount on density of composites

项目	NDZ-201 用量/%				
	0.0	0.5	1.0	1.5	2.0
密度/g·cm ⁻³	0.86	0.87	0.89	0.89	0.88

如表 3-4 所示，NDZ-201 改性处理亚麻纤维后，制得复合材料的密度与添加未改性亚麻纤维的复合材料的密度相比，略有增大。这是由于亚麻纤维未经改性时，其与 PE 树脂的界面作用较差，复合材料中两相间存在微小气孔；改性后，亚麻纤维与 PE 树脂的界面作用提高，两相结合更紧密，因此密度稍有增大。

(3) NDZ-201 对复合材料吸水性能的影响

加入 30 份经 NDZ-201 型钛酸酯偶联剂表面处理后的亚麻纤维, 100 份的 PE 树脂, 制备 PE/亚麻纤维复合材料, 其吸水率与偶联剂用量关系如表 3-5 所示。

表 3-5 NDZ-201 用量对复合材料吸水性能的影响

Tab. 3-5 Effect of NDZ-201 amount on water-absorption of composites

项目	NDZ-201 用量/%					
	0.0	0.5	1.0	1.5	2.0	
吸水率/%	冷水	1.26	1.05	0.96	0.8	0.63
	热水	2.16	1.72	1.56	1.32	1.19

NDZ-201 钛酸酯偶联剂处理亚麻纤维对 PE/亚麻纤维复合材料吸水性的影响可见表 3-5。亚麻纤维经偶联剂改性处理后, 复合材料的冷水吸水率和热水吸水率都随着偶联剂用量的增加而降低。其原因在于: 偶联剂浸入到亚麻纤维内部, 有效地提高了亚麻纤维与 PE 基体的界面作用, 使水分难以进入复合材料内部, 同时也堵塞了水分进入纤维的部分通道; 另一方面, 偶联剂可以与亚麻纤维中的羟基($-OH$)反应, 减少纤维中羟基的数目, 降低其吸水性, 因此复合材料的耐水性能有所改善。

(4) NDZ-201 对复合材料加工性能的影响

当亚麻纤维为 30 份, PE 树脂为 100 份时, PE/亚麻纤维复合材料的加工性能随偶联剂用量的变化关系可见图 3-6。

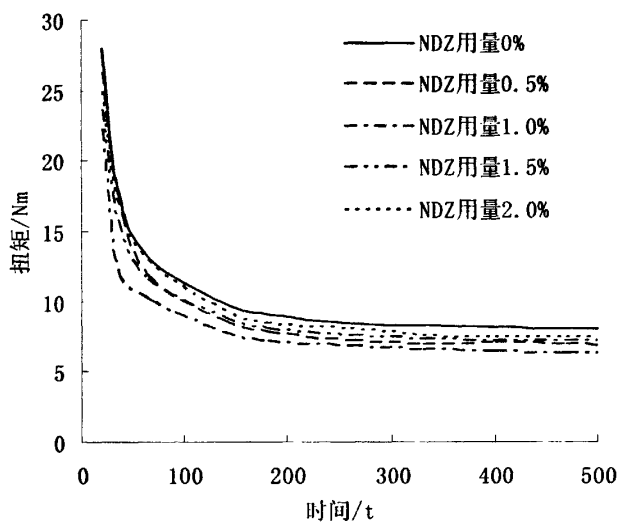


图 3-6 NDZ-201 用量对复合材料加工性能的影响

Fig. 3-6 Effect of NDZ-201 amount on processability of composites

图 3-6 和表 3-6 为 NDZ-201 用量对 PE/亚麻纤维复合材料加工性能的影响。NDZ-201 改性亚麻纤维后，复合材料的塑化时间有所减小，最大扭矩和平衡扭矩先减小后增大。偶联剂的加入提高了亚麻纤维的分散性，改善了复合材料大分子链的柔性，复合材料的流动性能变好。当偶联剂用量继续增大时，过量的偶联剂会导致大分子链间缠结增强，复合材料体系粘度增大，流动性变差，最大扭矩和平衡扭矩反而增大。当偶联剂的用量为 1.0% 时，复合材料的最大扭矩和平衡扭矩最小，说明此时 NDZ-201 的处理效果最好，复合材料加工能耗最小。

表 3-6 NDZ-201 用量对复合材料加工性能的影响

Tab. 3-6 Effect of NDZ-201 amount on processability of composites

项目	NDZ-201 用量/%				
	0	0.5	1.0	1.5	2.0
塑化时间/s	175	170	137	150	168
最大扭矩/Nm	28	26.4	22.3	23.7	25
平衡扭矩/Nm	8.1	6.8	6.3	7.2	7.5

3.1.1.3 表面改性剂对 PE/亚麻纤维复合材料性能的影响

(1) 表面改性剂对复合材料力学性能的影响

采用 1.0%用量的不同表面改性剂对亚麻纤维进行改性处理，选用的亚麻纤维为 30 份，PE 树脂为 100 份，制得复合材料的冲击、拉伸和弯曲性能如图 3-7 所示。

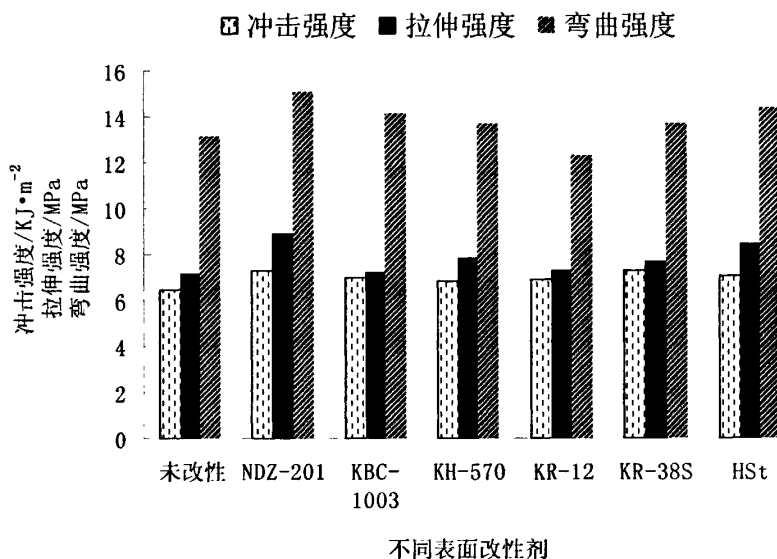


图 3-7 亚麻纤维改性对复合材料力学性能的影响

Fig. 3-7 Effect of the modified flax fiber on mechanical properties of composites

图3-7为亚麻纤维改性对复合材料力学性能的影响。偶联剂改性亚麻纤维后，复合材料的冲击、拉伸和弯曲性能都有所提高，其中，NDZ-201的改性效果最佳，复合材料的冲击、拉伸和弯曲强度分别提高了13%、24%和14%。偶联剂起到了“分子桥”作用，它与亚麻纤维和聚合物之间形成共价键或络合键^[31]。偶联剂与亚麻纤维中羟基的氧键合，减少了亚麻纤维中的羟基数目，从而提高了麻纤维的疏水性，降低了其表面张力，使复合材料的力学性能提高。实验中，我们还使用了硬脂酸改性处理亚麻纤维，其改性效果也不错。硬脂酸分子可以与亚麻纤维表面的-OH发生氢键吸附作用，降低纤维的表面能，疏水性增强，从而使纤维表面由亲水性变成亲油性，力学性能提高。

(2) 表面改性剂对复合材料密度的影响

表面改性剂用量为 1.0%，亚麻纤维用量 30 份，PE 树脂用量 100 份时，复合材料的密度情况可见表 3-7。

表 3-7 亚麻纤维改性对复合材料密度的影响

Tab. 3-7 Effect of the modified flax fiber on density of composites

项目	不同表面改性剂						
	未改性	NDZ-201	KBC-1003	KH-570	KR-12	KR-38S	HSt
密度/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	0.86	0.90	0.90	0.88	0.90	0.90	0.86

从表 3-7 可以看出，经过不同表面改性剂改性处理亚麻纤维以及对亚麻纤维进行接枝后，复合材料的密度均有所增大，说明不同表面改性剂都可以改善亚麻纤维与 PE 基体的界面粘结性，而且仍然保持复合材料密度小的特点。

(3) 表面改性剂对复合材料吸水性能的影响

当亚麻纤维用量 30 份，PE 树脂用量 100 份，表面改性剂用量 1.0% 时，几种表面改性剂处理亚麻纤维对复合材料吸水性能的影响可见表 3-8。

表 3-8 亚麻纤维改性对复合材料吸水性能的影响

Tab. 3-8 Effect of the modified flax fiber on water-absorption of composites

项目	不同表面改性剂							
	未改性	NDZ-201	KBC-1003	KH-570	KR-12	KR-38S	HSt	
吸水率/%	冷水	1.26	0.96	1.12	0.78	1.20	1.25	1.31
	热水	2.16	1.56	1.59	2.05	1.58	1.61	1.37

表 3-8 中数据表明：添加改性亚麻纤维的复合材料与添加未改性亚麻纤维的复合材料相比，在冷水和热水中的吸水率都有所降低。在上述偶联剂中，NDZ-201 的改性效果较好，偶联剂的加入减少了亚麻纤维中的羟基数目，并在纤维表面形成了分子膜，有效地堵塞了水分子进入复合材料内部，降低了吸水性能。

(4) 表面改性剂对复合材料加工性能的影响

当亚麻纤维用量 30 份, PE 树脂用量 100 份, 表面改性剂用量 1.0% 时, 表 3-9 为不同表面改性剂处理亚麻纤维对复合材料加工性能的影响。

表 3-9 亚麻纤维改性对复合材料加工性能的影响

Tab. 3-9 Effect of the modified flax fiber on processability of composites

项目	不同表面改性剂						
	未改性	NDZ-201	KBC-1003	KH-570	KR-12	KR-38S	HSt
塑化时间/s	175	137	156	170	175	168	150
最大扭矩/Nm	28.0	22.3	24.2	26.0	26.9	25.7	24.1
平衡扭矩/Nm	8.1	6.3	7.0	7.7	7.6	7.0	7.3

从表3-9中可以看出, 亚麻纤维经过改性处理后, 复合材料的塑化时间、最大扭矩和平衡扭矩都有所降低。其中, 亚麻纤维经过NDZ-201处理后, 复合材料的最大扭矩和平衡扭矩降低幅度较大, 这是因为偶联剂的长链烷基可与聚合物链发生缠绕, 借分子间的范德华力结合在一起, 长链的缠绕还可以改变亚麻纤维与PE基体界面处的表面能, 使复合体系粘度下降, 流动性变好。

(5) 不同表面改性剂对复合材料微观结构的影响

采用扫描电镜观察不同表面改性剂处理亚麻纤维, 对PE/亚麻纤维复合材料断面形貌的影响, 如图3-7所示。

采用扫描电镜观察了不同表面改性方法处理亚麻纤维后, 复合材料的微观结构及断面形貌。从图3-7a可以看出, 未改性的亚麻纤维与PE基体界面结合处存在清晰的孔隙, 内部疏松, 这是由于亚麻纤维中的羟基具有吸水性, 亚麻纤维中含有少量水分, 在制备复合材料过程中, 水分受热蒸发, 同时在亚麻纤维与基体树脂结合处留下了微小孔隙, 这就增加了复合材料中的应力集中点, 导致亚麻纤维与PE基体的界面结合能力较差。

图b为KBC-1003偶联剂处理亚麻纤维后复合材料的断面形貌。可以看出, 亚麻纤维经偶联剂处理后, 断面孔洞有所减少, 但纤维周围仍存在一些孔隙, 改性效果不太明显。

图c和d为亚麻纤维经NDZ-201偶联剂改性后的复合材料断面形貌, 亚麻纤维周围孔隙大量减少, 结合紧密, 亚麻纤维从PE基体中被拔出后, 部分纤维有破裂现象。由于偶

联剂的长链又可与聚合物分子链缠绕，从而提高了亚麻纤维与基体树脂的界面作用；同时，偶联剂又可在亚麻纤维表面形成分子层，起到增强界面粘接的作用，提高了亚麻纤维在PE基体中的分散性。

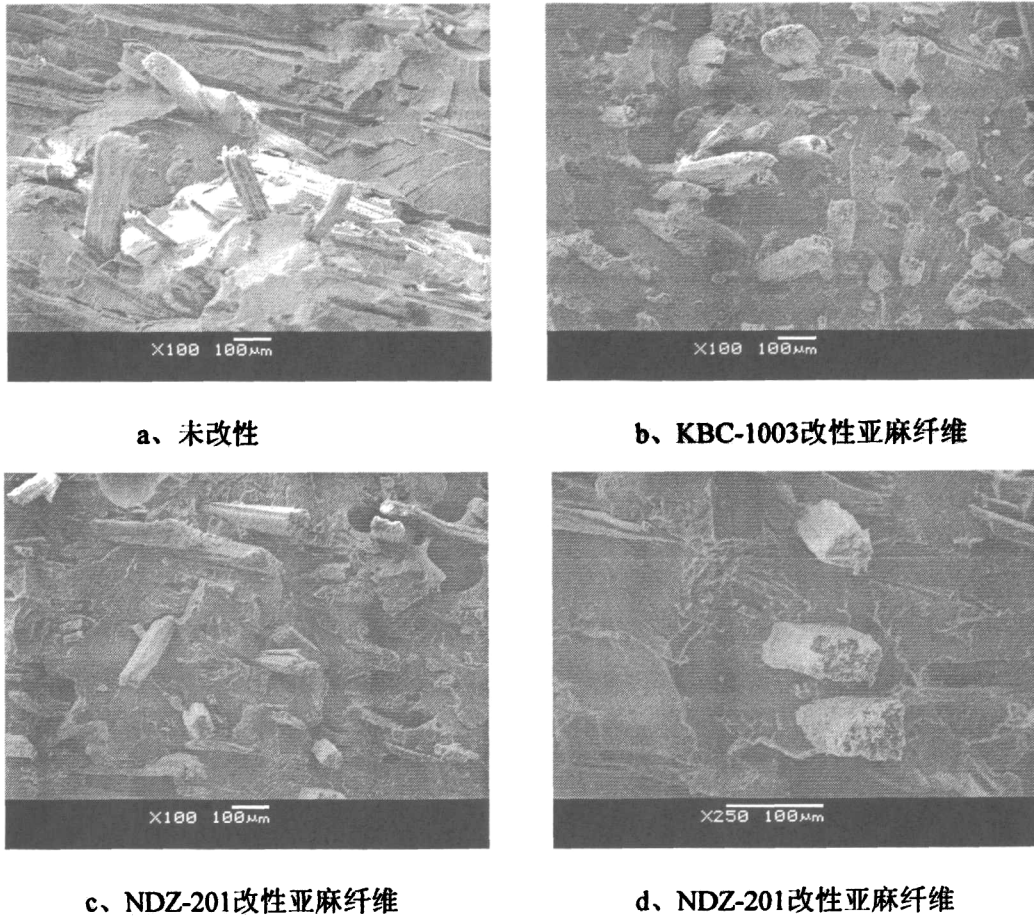


图 3-8 亚麻纤维改性对复合材料微观结构的影响

Fig.3-8 Effect of the modified flax fiber on microstructures of composites

NDZ-201偶联剂的改性效果优于KBC-1003偶联剂的改性效果，这是NDZ-201为焦磷酸酯类偶联剂，其分子内存在许多可与水分子反应的焦磷酸基，适合改性处理易吸水的填料。SEM分析表明，偶联剂的加入提高了填料在树枝中的分散性，同时提高了复合材料相界面间的作用，复合材料的各项性能均得到改善。

3.1.2 PVC/亚麻纤维复合材料性能的研究

本节将对亚麻纤维用量、不同表面改性剂改性和接枝改性两种方法对 PVC/亚麻纤维复合材料的力学性能、物理性能和加工性能的影响进行讨论。

3.1.2.1 亚麻纤维用量对 PVC/亚麻纤维复合材料性能的影响

(1) 亚麻纤维用量对复合材料力学性能的影响

图3-9和图3-10为亚麻用量对PVC/亚麻纤维复合材料各项力学性能的影响。

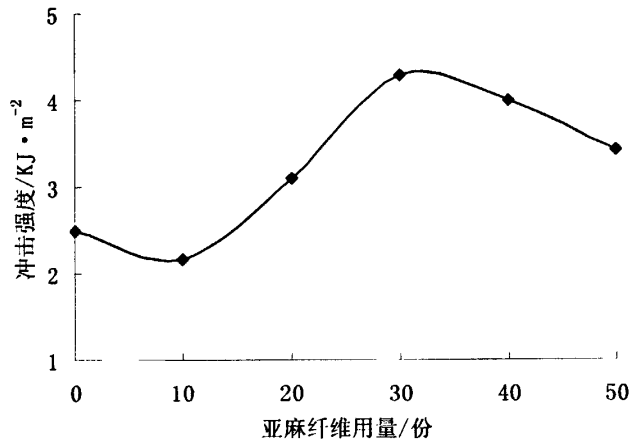


图 3-9 亚麻纤维用量对复合材料冲击强度的影响

Fig. 3-9 Effect of the flax amount on impact strength of composites

从图3-9和图3-10中可以看出，加入10份亚麻纤维后，复合材料的冲击、拉伸和弯曲强度都比纯PVC略有下降，这是由于相对于塑料基体而言，复合材料中的亚麻纤维含量不多，因此10份的亚麻纤维混合在PVC树脂中相当于缺陷，容易产生应力集中，从而降低了复合材料的冲击、拉伸和弯曲强度。当亚麻用量由10份增大到30份时，亚麻纤维与PVC树脂混合趋于均匀，构成两相相互贯穿的连续结构，亚麻纤维起到了增强、增韧的作用，复合材料的力学性能有所改善。而当亚麻的用量继续增加时，冲击、拉伸和弯曲强度有所降低。这是由于随着亚麻纤维用量增多，亚麻纤维在PVC树脂中分散变得不均匀，出现团聚，导致亚麻纤维和PVC树脂的界面作用变差，因此复合材料的力学性能降低。

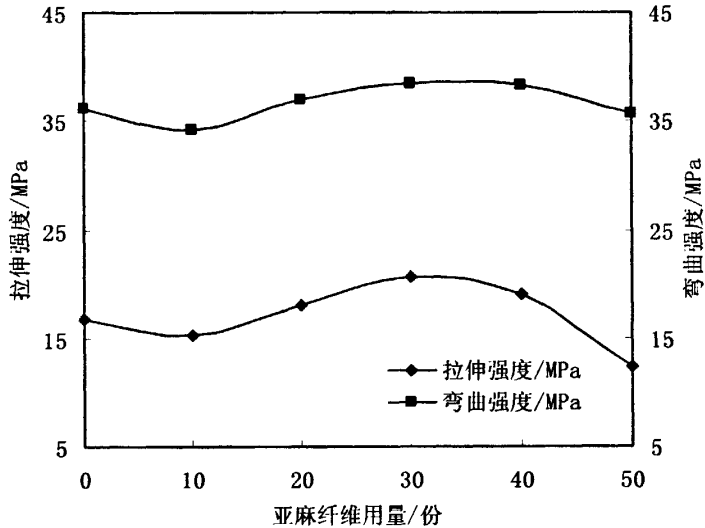


图 3-10 亚麻纤维用量对复合材料拉伸强度和弯曲强度的影响

Fig. 3-10 Effect of the flax amount on tensile strength and flexural strength of composites

(2) 亚麻纤维用量对复合材料密度的影响

亚麻纤维用量对 PVC/亚麻纤维复合材料密度的影响可见表 3-10。

表 3-10 亚麻纤维用量对复合材料密度的影响

Tab. 3-10 Influence of the flax amount on density of composites

项目	亚麻纤维用量/份					
	0	10	20	30	40	50
密度/g·cm ⁻³	1.37	1.36	1.35	1.33	1.32	1.32

本实验测得纯PVC树脂的密度为1.37g·cm⁻³。添加亚麻纤维后，复合材料的密度随纤维用量的增加而减小，当亚麻纤维用量为50份时，复合材料的密度减小到了1.32 g·cm⁻³。这是由于亚麻纤维的密度约为1.34g·cm⁻³，略低于PVC树脂的密度，所以将亚麻纤维加入PVC树脂中，复合材料的密度会有所降低，且随着亚麻纤维用量的增多，复合材料的密度也相应减小，亚麻纤维起到了减轻复合材料的作用。

(3) 亚麻纤维用量对复合材料吸水性能的影响

随着亚麻纤维用量的不同，PVC/亚麻纤维复合材料的吸水率也有很大变化，如表 3-11 所示。

表 3-11 亚麻纤维用量对吸水性的影响

Tab. 3-11 Influence of the flax amount on water-absorption of composites

项目		亚麻纤维用量/份					
		0	10	20	30	40	50
吸水率/%	冷水	0.22	1.06	2.29	3.58	4.81	5.34
	热水	0.35	1.81	3.86	5.82	6.83	7.18

由表3-11可以看出，复合材料无论是在100℃沸水浸泡2h，还是在25℃冷水浸泡24h，其吸水率都很小，且小于亚麻纤维的吸水率。随亚麻纤维用量的增加，复合材料的吸水率明显增加。这是因为亚麻纤维用量增加后，亚麻和亚麻相互接触的机会增加，亚麻纤维之间产生团聚的现象也随之增多，从而使亲水性基团裸露的几率和数量以及水分传递的通道增加；另一方面，亚麻纤维用量的增加表明PVC基体树脂用量降低，使亚麻纤维不能很好地被树脂包围，从而增加亚麻中亲水性基团暴露的数量。因此，亚麻纤维用量的增大，促使复合材料的吸水率增大。

(4) 亚麻纤维用量对复合材料加工性能的影响

复合材料的加工流动性能也随着亚麻纤维用量的变化而变化，亚麻纤维用量对复合材料加工性能的影响如图 3-11 所示。

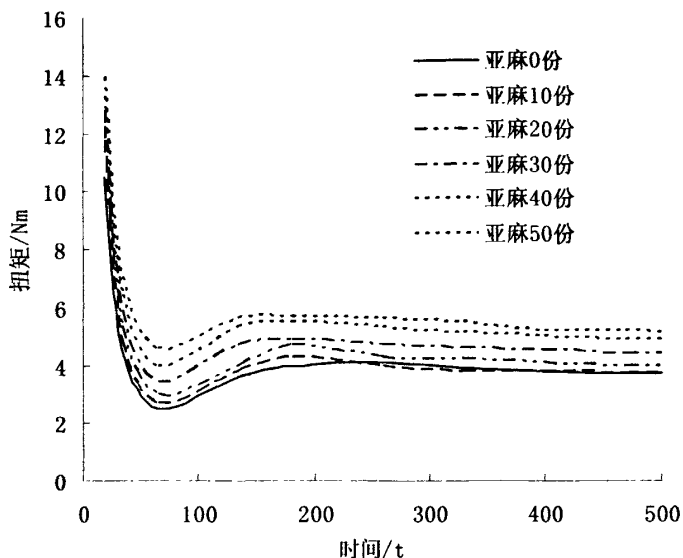


图3-11 亚麻份数对复合材料加工性能的影响

Fig. 3-11 Influence of the flax amount on processability of composites

从表3-11中可以看出，向PVC树脂中添加亚麻纤维后，塑化时间减少，表明亚麻能够改善树脂的塑化性能，提高塑化效率。从表3-12可以发现，随着亚麻用量的增加，复合材料的最大扭矩和平衡扭矩逐渐增大。这是由于亚麻纤维中的主要成分为木质素和纤维素，属于刚性大分子，其流动性很差，降低了复合材料的流动性。亚麻纤维用量增多时，亚麻纤维发生团聚和缠结的几率增加，体系的流动性变差，从而使复合材料的最大扭矩和平衡扭矩增大。

表 3-12 亚麻用量对复合材料加工性能的影响

Tab. 3-12 Influence of the flax amount on processability of composites

项目	亚麻纤维用量/份数					
	0	10	20	30	40	50
塑化时间/s	200	185	180	158	142	135
最大扭矩/Nm	10.5	11.8	12.3	12.8	13.3	14
平衡扭矩/Nm	3.7	3.7	4.0	4.4	4.9	5.1

综上所述,通过考察亚麻纤维不同用量对复合材料力学性能、密度、吸水性和加工性能的影响,我们得出亚麻纤维用量为30份时,亚麻纤维/PVC复合材料的各项性能较好。

3.1.2.2 NDZ-201 偶联剂对 PVC/亚麻纤维复合材料性能的影响

(1) NDZ-201 对复合材料力学性能的影响

实验首先选用NDZ-201型钛酸酯偶联剂对亚麻纤维进行表面改性,讨论了NDZ-201偶联剂用量的变化对PVC/亚麻纤维复合材料力学性能的影响,此时亚麻纤维用量为30份,PVC树脂用量100份。

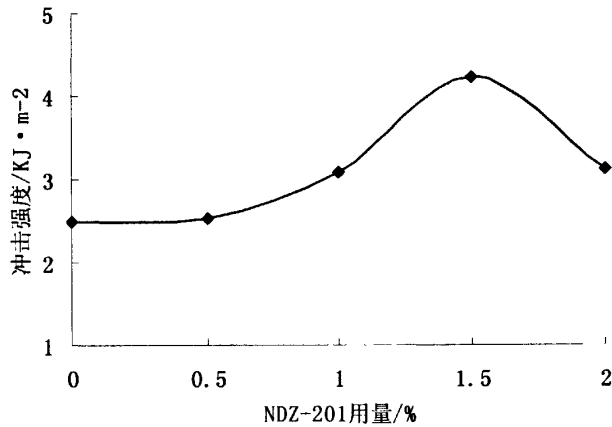


图 3-12 NDZ-201 用量对复合材料冲击强度的影响

Fig. 3-12 Effect of NDZ-201 amount on impact strength of composites

从图3-12和图3-13中可以看出,随着NDZ用量的增大,复合材料的冲击、拉伸和弯曲强度也随之增大,但当偶联剂用量过多时,复合材料的力学性能开始有所下降。这是因为:一方面,NDZ-201钛酸酯偶联剂处理亚麻纤维后,能够减少亚麻纤维的团聚,提高了亚麻纤维在PVC基体树脂中的分散性;偶联剂用量增多,亚麻纤维能更好地分散,当受到外力作用时,由于良好的界面结合使得基体树脂上所受应力可以很好的传递到亚麻纤维上,减少基体的应力集中。另一方面,复合材料冲击断裂时,亚麻纤维从PVC基体中拔出的过程吸收了大量的冲击能量,因此偶联剂用量增大,复合材料的冲击、拉伸

和弯曲强度都得到提高。NDZ-201用量为1.5%时，复合材料的力学性能最好，冲击、拉伸和弯曲强度分别增大了71%、31%和41%。当偶联剂用量继续增大时，过多的偶联剂会导致亚麻纤维和树脂基体间弱边界层的产生，使复合材料的力学性能下降。

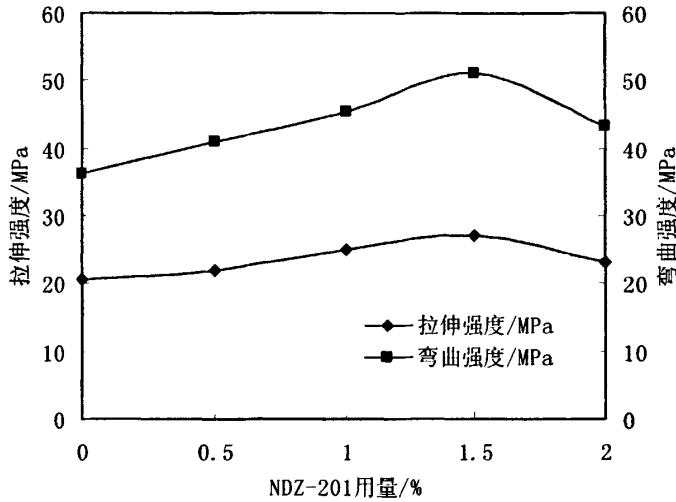


图 3-13 NDZ-201 用量对复合材料拉伸强度和弯曲强度的影响

Fig. 3-13 Effect of NDZ-201 amount on tensile strength and flexural strength of composites

(2) NDZ-201 对复合材料密度的影响

加入的亚麻纤维为 30 份，作为基体的 PVC 树脂为 100 份时，选用 NDZ-201 型钛酸酯偶联剂对亚麻纤维进行表面改性，NDZ-201 用量对复合材料密度的影响见表 3-13。

表 3-13 NDZ-201 用量对复合材料的密度影响

Tab. 3-13 Effect of NDZ-201 amount on density of composites

项目	NDZ-201 用量/%				
	0.0	0.5	1.0	1.5	2.0
密度/g·cm ⁻³	1.33	1.33	1.33	1.32	1.32

对比添加改性后的亚麻纤维与添加未改性的亚麻纤维，复合材料的密度变化不大，密度约为 $1.32 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ，说明 NDZ-201 用量对 PVC/亚麻纤维复合材料密度的影响不大。

(3) NDZ-201 对复合材料吸水性能的影响

亚麻纤维用量为 30 份，PVC 树脂用量为 100 份时，NDZ-201 型钛酸酯偶联剂对 PVC/亚麻纤维复合材料吸水性能的影响见表 3-14。

表 3-14 NDZ-201 用量对复合材料吸水性能的影响

Tab. 3-14 Effect of NDZ-201 amount on water-absorption of composites

项目	NDZ-201 用量/%					
	0.0	0.5	1.0	1.5	2.0	
吸水率/%	冷水	3.58	1.6	0.98	0.79	0.57
	热水	5.82	3.99	3.31	2.87	2.52

由表可见，无论是经冷水浸泡还是热水浸泡，复合材料的吸水率随 NDZ-201 用量的增大而降低。偶联剂加入后，会在亚麻纤维表面形成一层分子膜，可以减少纤维表面的一OH 裸露在外，避免与水接触。随着偶联剂用量的增加，亚麻纤维被包覆越完全，因此很大程度降低了复合材料的吸水率，改善了耐水性。

(4) NDZ-201 对复合材料加工性能的影响

当亚麻用量为 30 份，PVC 树脂用量为 100 份时，PVC/亚麻纤维复合材料的加工性能与 NDZ-201 改性剂用量的变化关系如图 3-14 所示。

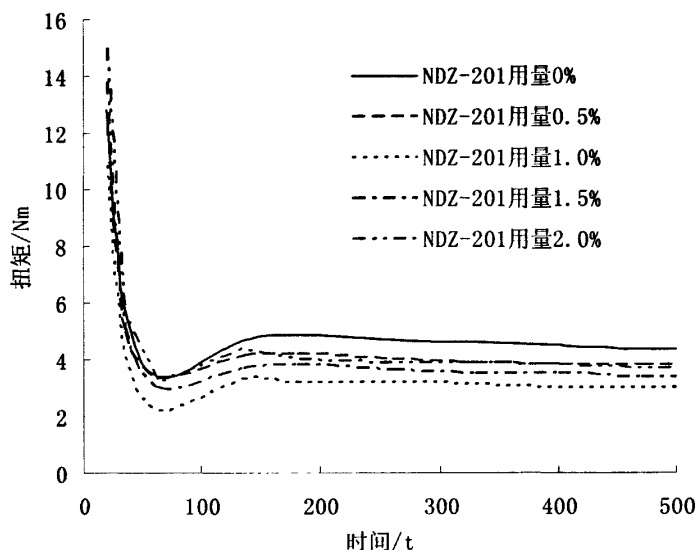


图 3-14 NDZ-201 用量对复合材料加工性能的影响

Fig. 3-14 Effect of NDZ-201 amount on processability of composites

由图 3-14 和表 3-15 可以看出，NDZ-201 改性亚麻纤维后，复合材料的塑化时间变化不大，最大扭矩和平衡扭矩先减小后增大。当 NDZ-201 用量为 1.5% 时，复合材料的最大扭矩和平衡扭矩最小。这是由于偶联剂可以改变亚麻纤维的表面能，提高了亚麻纤维在 PVC 树脂中的分散性，起到了润滑作用，使体系粘度降低，加工性能得到改善。偶联剂真正起到偶联作用的是少量偶联剂形成的单分子层，并非用量越多越好，因此，偶联剂用量过多，会导致体系粘度增大，流动性能变差。

表 3-15 NDZ-201 用量对复合材料加工性能的影响

Tab. 3-15 Effect of NDZ-201 amount on processability of composites

项目	NDZ-201 用量/%				
	0	0.5	1.0	1.5	2.0
塑化时间/s	158	165	145	140	152
最大扭矩/Nm	12.8	12.4	11.8	10.9	15.0
平衡扭矩/Nm	4.4	3.8	3.4	3.0	3.7

3.1.2.3 表面改性剂对PVC/亚麻纤维复合材料性能的影响

(1) 表面改性剂对复合材料力学性能的影响

均选用1.5%用量的不同表面改性剂处理亚麻纤维，将处理后的30份亚麻纤维加入到100份PVC树脂中，制得PVC/亚麻纤维复合材料的力学性能与不同表面改性剂的关系如图3-15所示。

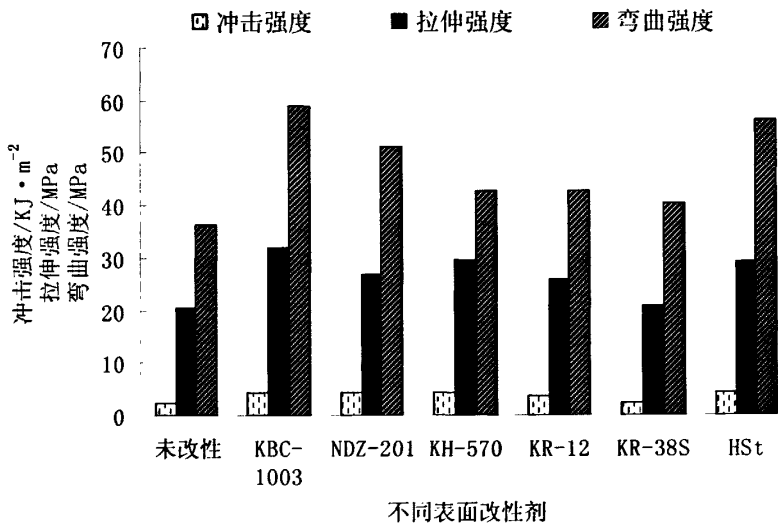


图3-15 亚麻纤维改性对复合材料力学性能的影响

Fig. 3-15 Effect of the modified flax fiber on mechanical properties of composites

图3-15的实验数据表明，亚麻纤维经不同表面改性处理后，复合材料的各项力学性能均有所增大。亚麻纤维经KBC-1003改性处理后，冲击、拉伸和弯曲强度均提高了54%、63%和76%，这是由于KBC-1003的偶联作用，它在亚麻纤维与PVC之间形成了一个有效的界面层，改善了纤维与PVC之间的界面粘结性。另一方面，偶联剂发生水解后，产生的硅醇键（ $-\text{Si}-\text{OH}$ ）可与亚麻纤维中的极性基团（ $-\text{OH}$ ）发生氢键键合作用，与PVC树脂形成交联点。并且钛酸酯的长链烃基可与聚合物链发生缠绕，借分子间的范德华力结合在一起，长链的缠绕可转移应力应变，因此提高了复合材料的力学性能。

(2) 表面改性剂对复合材料密度的影响

PVC/亚麻纤维复合材料密度受不同表面改性剂的影响可见表 3-16, 此时, 表面改性剂用量为 1.5%, 亚麻纤维用量为 30 份, PVC 树脂用量为 100 份。

表 3-16 亚麻纤维改性对复合材料密度的影响

Tab. 3-16 Effect of the modified flax fiber on density of composites

项目	不同表面改性剂						
	未改性	NDZ-201	KBC-1003	KH-570	KR-12	KR-38S	HSt
密度/g·cm ⁻³	1.33	1.32	1.31	1.34	1.33	1.32	1.31

表3-16为不同亚麻纤维表面改性剂对复合材料密度的影响。从表中可以看出, 经过不同表面改性方法改性处理亚麻纤维后, 复合材料的密度变化不大, 并未破坏亚麻纤维/PVC复合材料密度小的优点。

(3) 表面改性剂对复合材料吸水性能的影响

亚麻纤维用量为30份, PVC树脂用量为100份, 表面改性剂用量为1.5%时, 不同表面改性剂对复合材料吸水率的影响见表3-17。

表 3-17 亚麻纤维改性对复合材料吸水性能的影响

Tab. 3-17 Effect of the modified flax fiber on water-absorption of composites

项目		不同表面改性剂						
		未改性	NDZ-201	KBC-1003	KH-570	KR-12	KR-38S	HSt
吸水率/%	冷水	0.79	0.78	1.08	1.25	1.23	0.79	1.00
	热水	2.87	2.80	3.51	3.89	3.31	2.87	3.32

表3-17数据表明, 不同表面改性剂处理亚麻纤维, 均可以降低复合材料的吸水率。对比不同种偶联剂和硬脂酸改性处理亚麻纤维后复合材料的吸水率可知, KBC-1003的改性效果较好, 吸水率最低。这是由于, 硅烷偶联剂水解产生的硅醇键可与亚麻纤维中的极性羟基发生氢键键合作用, 使纤维中可吸水的极性基团大量减少, 吸水率降低, 耐水性能大大改善。

(4) 表面改性剂对复合材料加工性能的影响

表3-18为不同表面改性剂对复合材料加工性能的影响，表面改性剂用量相同，种类不同，亚麻纤维加入量均为30份，PVC树脂用量为100份，PVC/亚麻纤维复合材料的塑化时间和平衡扭矩等参数均有所不同。

表 3-18 亚麻纤维改性对复合材料加工性能的影响

Tab. 3-18 Effect of the modified flax fiber on processability of composites

项目	不同表面改性剂						
	未改性	NDZ-201	KBC-1003	KH-570	KR-12	KR-38S	HSt
塑化时间/s	158	140	138	149	153	150	143
最大扭矩/Nm	12.8	10.9	10.6	12.6	12.9	13.2	11.5
平衡扭矩/Nm	4.4	3.0	2.8	3.4	3.7	3.6	3.2

从表中可以看出，KBC-1003改性处理亚麻纤维后，复合材料的最大扭矩和平衡扭矩降低幅度较大，塑化时间较短。由于偶联剂的长链烷基可与聚合物链发生缠绕，同时改变了亚麻纤维与树脂基体界面处的表面能，降低PVC树脂的极性，使复合材料体系粘度下降，流动性变好。

(5) 表面改性剂对复合材料微观结构的影响

亚麻纤维/PVC复合材料的力学性能和加工性能直接与亚麻在PVC基体中的分散状态相关。为此，采用扫描电镜观察复合材料的微观结构，深入分析不同偶联剂对复合材料性能的影响。图3-16为添加不同表面改性处理的亚麻纤维，制得复合材料的微观结构及断面形貌。

图a为添加未改性亚麻纤维的复合材料断面形貌，亚麻纤维中的果胶和木质素等在高温下分解挥发，导致复合材料内部疏松，亚麻纤维与PVC基体界面结合处产生许多孔隙，孔隙的存在使亚麻纤维与PVC基体界面脱离变得容易，在孔隙周围产生应力集中，因此复合材料在发生断裂时，亚麻纤维未来得及断裂就被拔出，图中可清晰地看到亚麻纤维被拔出后的孔洞。

图b为NDZ-201偶联剂改型后复合材料的断面形貌，图中断面处仍存在一些亚麻纤维拔出后留下的孔洞，经NDZ-201改性后，亚麻纤维周围孔隙减少，说明NDZ-201偶联

剂的改性效果一般。

图c和d为KBC-1003偶联剂改性亚麻纤维的复合材料断面形貌，图中可以看出，亚麻纤维周围的孔隙明显减少，断面处发生断裂的亚麻纤维增多，说明复合材料断裂时，部分亚麻纤维发生断裂，亚麻纤维与PVC基体树脂的界面结合牢固，界面作用有很大提高。

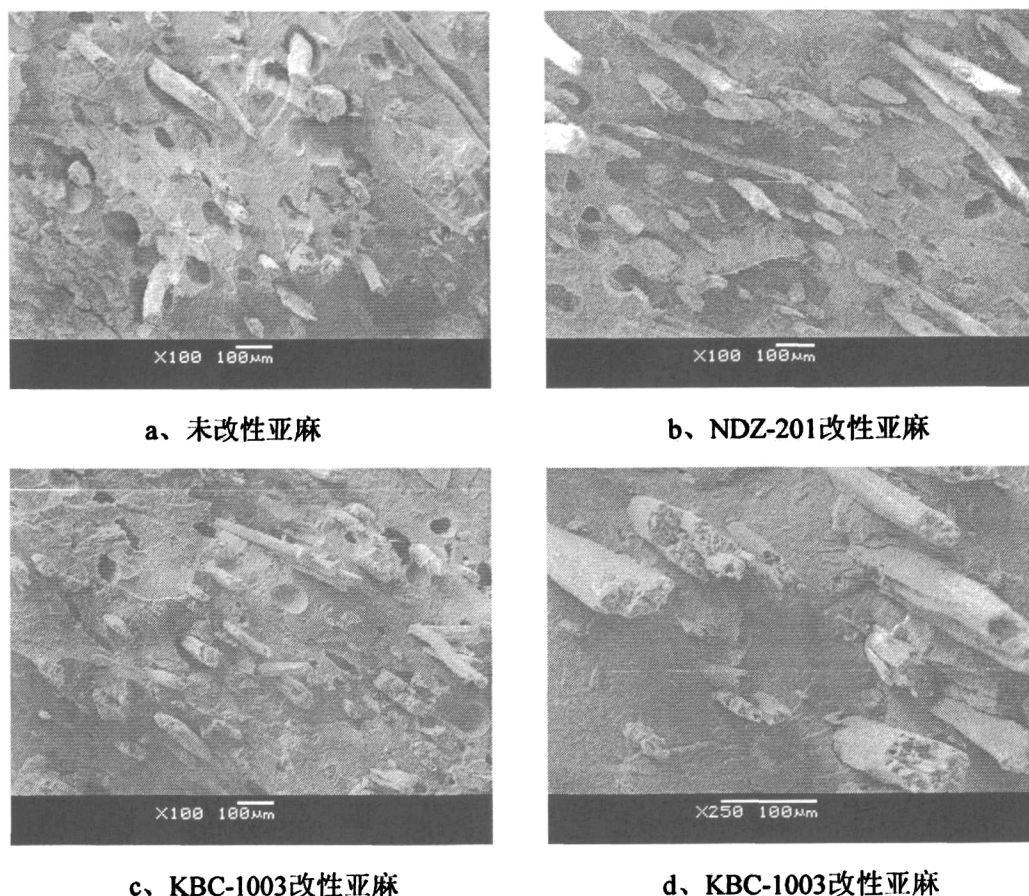


图 3-16 亚麻纤维改性对复合材料微观结构的影响

Fig. 3-16 Effect of the modified flax fiber on microstructures of composites

SEM分析说明，KBC-1003偶联剂水解后生成三羟基硅烷，它可以与亚麻纤维中的—OH发生偶联反应^[35]，并在纤维表面形成有效的界面层；偶联剂的长链又可与聚合物链缠绕，因此提高了亚麻纤维与PE基体间的界面粘结能力。复合材料受力断裂时，纤维被拔出的同时也发生断裂。对比两种偶联剂处理亚麻纤维后的复合材料力学性能，KBC-1003偶联剂很大程度上提高复合材料的力学性能，改性效果明显好于NDZ-201等其他表面性剂。

3.2 亚麻接枝物对聚烯烃/亚麻纤维复合材料性能的影响

亚麻纤维中的纤维素大分子内含有大量羟基，这些羟基形成分子内氢键或分子间氢键，使纤维具有较高吸水性。而热塑性塑料多数为非极性的，具有疏水性，所以热塑性塑料与亚麻纤维之间的界面作用很差，界面粘接力很小，制得复合材料的性能很差。目前，亚麻接枝改性也是一种提高复合材料界面作用的有效方法。

关于改性亚麻纤维的研究多采用丙烯酸和丙烯腈等极性单体进行改性^[67,68]，而采用丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯进行接枝改性研究较少，因为这两种单体极性小，有利于提高亚麻纤维与聚烯烃树脂界面作用。因此本实验选用以上两种单体对亚麻纤维进行接枝改性，制备了三种亚麻纤维接枝物：接枝物 A(亚麻-g-MA)、接枝物 B(亚麻-g-BA)、双单体接枝物 C(亚麻-g-(MA/BA))。通过考查引发剂用量、单体用量、反应温度和反应时间对接枝物 A 接枝率的影响，确定出单体接枝的最佳反应条件，并以此条件制备了接枝物 B 和接枝物 C。同时考察了三种接枝物对 PE/亚麻纤维、PVC/亚麻纤维复合材料性能的影响。

3.2.1 接枝工艺条件的确定

3.2.1.1 单体用量对接枝率和接枝效率的影响

固定引发剂用量、反应温度及反应时间等条件，接枝率与接枝效率随单体用量的变化趋势如图 3-18 所示。

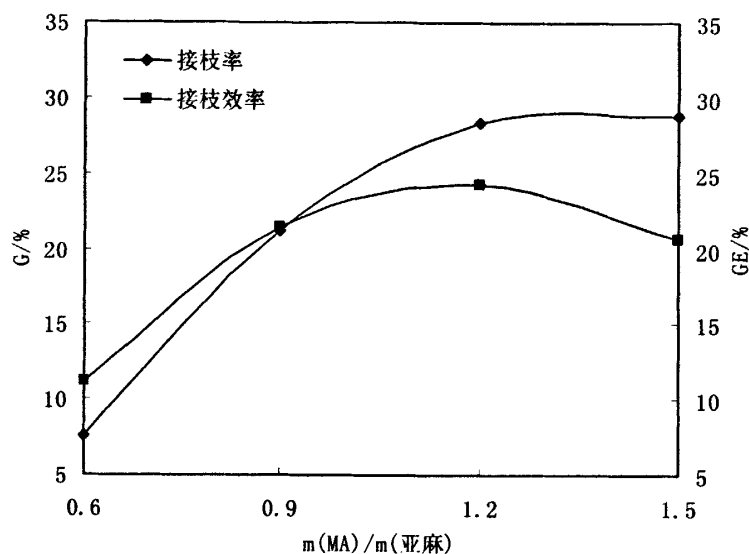


图3-17 单体用量对接枝率和接枝效率的影响

Fig. 3-17 Effect of the monomer amounts on grafting rate and grafting efficiency

从图 3-17 可以看出, 当加入的 MA 单体量很少时, 接枝率和接枝效率随单体用量增加而增加, 但当单体用量持续增加时, 接枝率继续增加, 接枝效率的略有降低。这是因为反应体系中存在着接枝共聚与均聚的竞争反应, 体系中单体量很少时, 共聚反应占主导作用。恒定温度下, 对聚合反应来说, 体系中单位体积的活化分子数和单体分子总数成正比, 随单体用量的增加, 单位体积内活化分子数增加, 接枝单体与主链的有效碰撞次数也增加, 链的增长速度和聚合反应速度也随单体用量增加而增加。但单体用量不能无限地增加, 当体系内单体浓度很高时, 单体分子间会发生均聚反应, 产生大量粘稠的均聚物。因此, 接枝效率受到影响开始下降, 接枝率增长缓慢并基本趋于稳定。当单体与亚麻质量比为 1.2 时, 接枝率和接枝效率均较高, 分别为 28.4% 和 23.6%。

3.2.1.2 引发剂用量对接枝率和接枝效率的影响

固定单体用量、反应温度、反应时间等条件，考察引发剂用量（引发剂与单体的质量比）对接枝率和接枝效率的影响如图 3-18 所示。

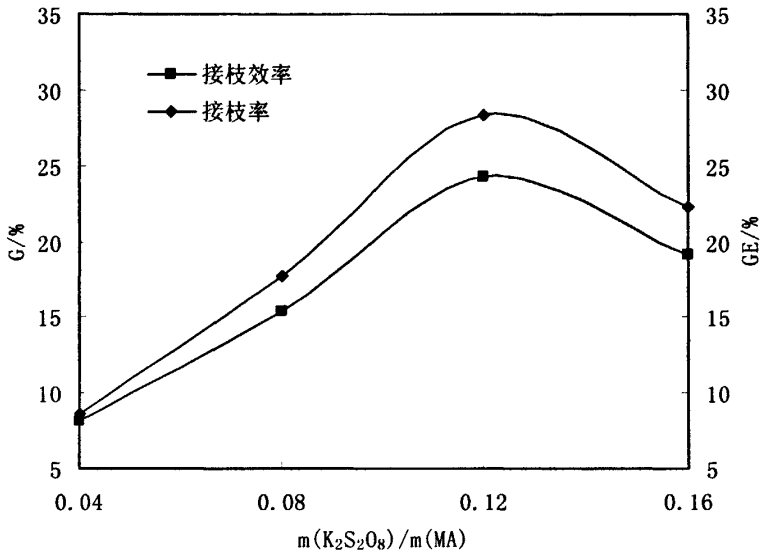


图3-18 引发剂用量对接枝率和接枝效率的影响

Fig.3-18 Effect of the initiator amount on grafting rate and grafting efficiency

MA 与亚麻纤维接枝共聚反应中，接枝率和接枝效率随引发剂($K_2S_2O_8/NaHSO_3$)用量增加而上升，但当达到某一用量后，接枝率和接枝效率均随引发剂用量增加而下降。

引发剂用量增加，会出现以下三种情况^[69]。一种是在亚麻纤维中纤维素大分子骨架上生成的接枝活性中心数目增多；一种是有利于均聚反应速度的加快；另一种情况是增加 $S_2O_8^{2-}$ 与纤维素接枝链上活性中心的反应机会。

引发剂用量较少时，随引发剂用量增加，第一种情况居主导地位，因而接枝率和接枝效率都随之增大；但当引发剂用量增加到一定程度时，接枝率和接枝效率均达到最大值。随着引发剂用量继续增加，反应体系内游离基浓度逐渐增大，会使链转移（向引发剂链转移）速度大于链增长速度，链增长反应受到抑制；同时均聚反应速度也增加，接枝效率降低，因此接枝率下降。所以引发剂与单体的最佳质量配比为 0.12。

3.2.1.3 反应温度对接枝率和接枝效率的影响

固定引发剂用量、单体用量、反应时间等条件，接枝率和接枝效率随反应温度的变化如图 3-19 所示。

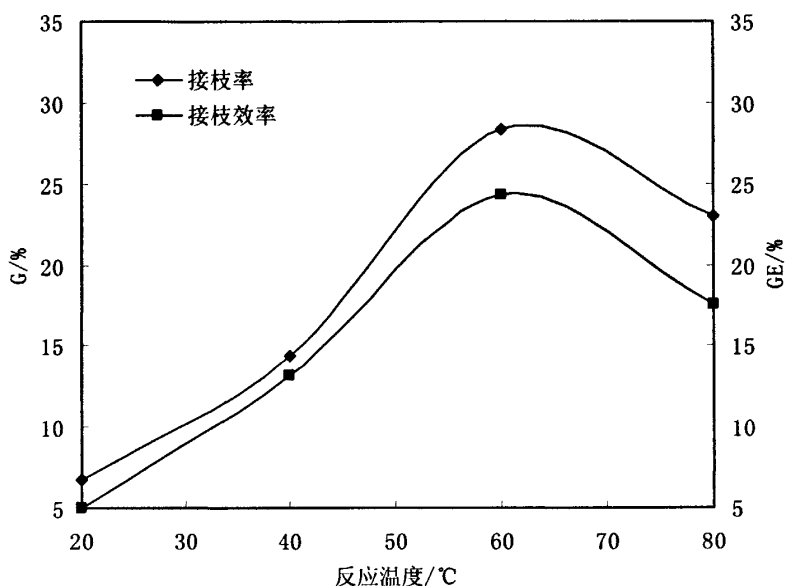


图 3-19 反应温度对接枝率和接枝效率的影响

Fig. 3-19 Effect of the reaction temperature on grafting rate and grafting efficiency

由图 3-19 可见，随温度升高，接枝率和接枝效率均增大；但两者增大到一定程度时，反而随温度的增高而降低。从反应动力学观点分析，温度升高，分子运动加快，体系的引发和增长速率加快，有利于加速反应的进行；并且亚麻纤维随温度升高会发生溶胀，有利于单体向亚麻纤维分子间的扩散，而温度升高，单体的溶解性和扩散性也变大，从而使接枝速度加快，接枝效率提高；另一方面，温度升高，引发剂分解的速率加快，产生了更多的自由基，形成了更多的接枝活性点，因而接枝效率迅速上升，接枝率增大。而当温度超过 60 °C 时，链转移速率加快，且在较高的温度下更有利于均聚反应发生，最终导致接枝率下降。因此 60 °C 为接枝反应的最佳温度。

3.2.1.4 反应时间对接枝率和接枝效率的影响

固定引发剂用量、单体用量、反应温度等条件，接枝率和接枝效率受反应时间的影响如图 3-20 所示。

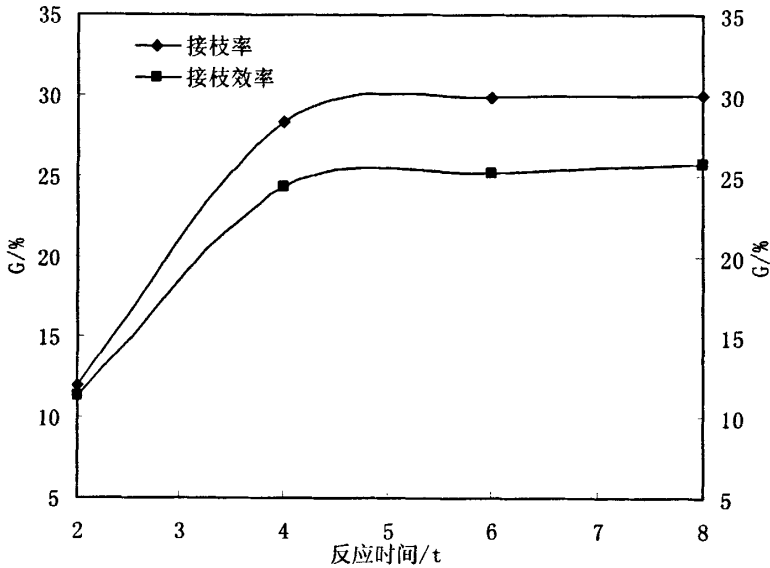


图3-20 反应时间对接枝率和接枝效率的影响

Fig. 3-20 Effect of the reaction time on grafting rate and grafting efficiency

如图 3-20 所示，随反应时间增长，接枝率和接枝效率增大，接枝率增长快于接枝效率，最后两者逐渐趋于平衡。这是因为在预氧化阶段产生了大量的纤维素大分子自由基，加入单体后迅速反应，产生接枝支链。在反应初期，链增长反应居主导地位，故接枝效率迅速提高，接枝率呈快速增长趋势。随时间延长，大分子链有充分的时间进行链增长，可使更多的单体接到纤维素分子链上，但随反应时间的延长，接枝反应趋于平衡，接枝效率逐渐稳定，接枝率也趋于平衡并不再上升。因此最佳的接枝反应时间为 4 h。

3.2.1.5 接枝单体种类对接枝率和接枝效率的影响

表3-19为不同接枝单体接枝改性亚麻纤维后，测得接枝物的接枝率和接枝效率。

表3-19 接枝单体种类对接枝率和接枝效率的影响

Tab. 3-19 Effect of grafting monomers on grafting rate and grafting efficiency

项目	接枝物		
	接枝物 A	接枝物 B	接枝物 C
接枝率/%	28.4	29.9	30.5
接枝效率/%	24.3	24.9	25.4

在 MA 单体接枝改性亚麻纤维的实验中，可以得出结论，当引发剂与单体的质量比为 0.12，单体与亚麻质量比为 1.2，反应温度为 60℃，反应时间为 4h 时，接枝物 A 的接枝率最高。依据此实验条件，进一步制备了接枝物 B 和双单体接枝物 C，测得的接枝率和接枝效率见表 3-19。从表中可以看出，接枝率和接枝效率的大小关系如下，接枝物 C 的接枝率和接枝效率最高；接枝物 B 的接枝率和接枝效率略高于接枝物 A。这是因为，丙烯酸丁酯(BA)比丙烯酸甲酯(MA)的极性小，更容易与纤维素链自由基发生反应，因此反应活性大，接枝率和接枝效率较高。双单体接枝时，双单体反应的活性点多于单一单体接枝时的活性点，两种单体更容易接枝到亚麻纤维表面上，接枝反应更容易进行。

3.2.2 接枝产物的 IR 分析

将提纯后的接枝物进行红外光谱分析。图 3-21 为亚麻纤维接枝前后的红外谱图。在 MA 接枝亚麻纤维的谱图中可以看出，1735 cm^{-1} 处出现了酯中羰基(C=O)的特征吸收峰，说明 MA 单体接枝到了亚麻纤维上。

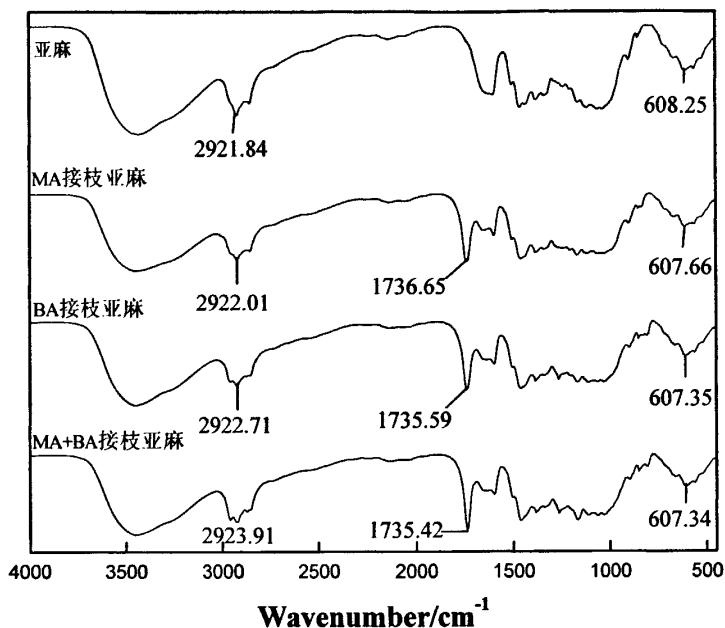


图3-21 亚麻纤维接枝前后的红外光谱图

Fig. 3-21 IR spectra of flax and grafted flax

3.2.3 PE/亚麻接枝物维复合材料性能的研究

3.2.3.1 亚麻接枝物对复合材料力学性能的影响

当亚麻纤维用量为 30 份，PE 树脂为 100 份时，实验考察了亚麻纤维经过接枝改性后，复合材料力学性能的变化，并与偶联剂改性后的复合材料性能进行对比，见图 3-22。

从图 3-22 中我们发现，添加接枝物 A、B、C 的复合材料，其各项力学性能明显好于添加 KBC 和 NDZ 两种偶联剂改性亚麻纤维的复合材料的力学性能。添加接枝物 A 后，复合材料的冲击、拉伸和弯曲强度分别提高了 13%、11%、51%。添加接枝物 B 后，复合材料的冲击、拉伸和弯曲强度分别提高了 56%、20%、73%。其中，添加接枝物 C 的复合材料的各项性能最高，与添加未改性亚麻纤维的复合材料相比，其冲击、拉伸和弯曲强度分别提高了 71%、25%和 81%。

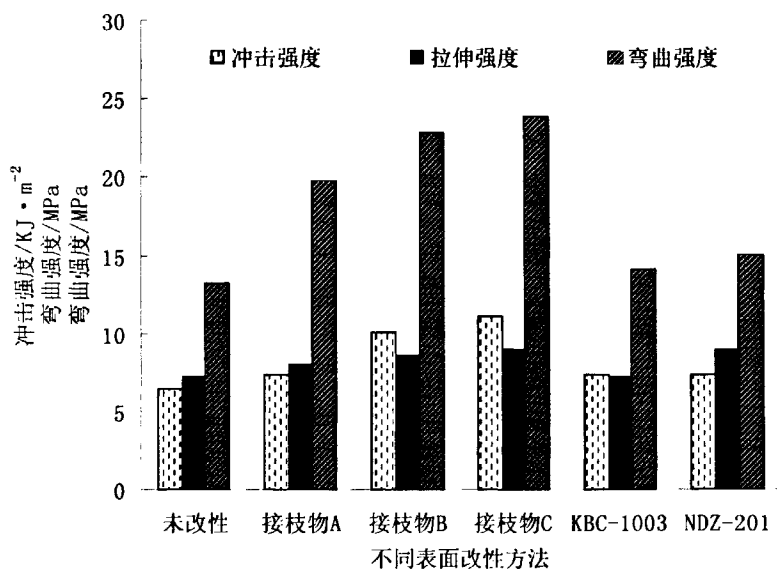


图 3-22 亚麻纤维改性对复合材料力学性能的影响

Fig. 3-22 Effect of the modified flax fiber on mechanical properties of composites

未经过处理的亚麻纤维表面含有木质素、果胶、蜡质等杂质，降低了复合材料的力学性能，而在接枝前进行的碱处理可以除去这些低分子杂质，有利于复合材料性能的提高。当亚麻纤维接枝单体后，导致了亚麻纤维的原纤化，使纤维束裂分为直径更小的纤维，增大了亚麻纤维与 PE 基体的有效表面接触区域；另一方面，亚麻纤维与单体之间形成了化学键，接枝单体与 PE 又具有良好的界面作用，因此接枝单体的加入可以改善亚麻纤维与 PE 的界面作用，增强界面粘结能力。因此在受力的过程中，亚麻纤维与 PE 基体发生剥离和拔出现象，吸收了大量的能量，所以复合材料能够经受更大的破坏。

3.2.3.2 亚麻接枝物对复合材料密度的影响

当亚麻纤维用量为 30 份，PE 树脂用量为 100 份时，实验考察了接枝改性和偶联剂改性对复合材料密度的影响，可见表 3-20。

表 3-20 亚麻纤维改性对复合材料密度的影响

Tab. 3-20 Effect of the modified flax fiber on density of composites

项目	不同表面改性方法					
	未改性	接枝物A	接枝物B	接枝物C	KBC-1003	NDZ-201
密度/g·cm ⁻³	0.86	0.91	0.89	0.89	0.90	0.90

从表 3-20 可以看出，接枝物 A、B、C 三种复合材料的密度均有所增大，并且与偶联剂改性后复合材料的密度相差不大。说明接枝改性可以改善亚麻纤维与 PE 基体的界面粘结性，而且仍然保持复合材料密度小的特点。

3.2.3.3 亚麻接枝物对复合材料吸水性能的影响

接枝改性和偶联剂改性亚麻纤维，对复合材料吸水性能的影响，可见表 3-21，此时亚麻纤维用量为 30 份，PE 树脂用量为 100 份。

表 3-21 亚麻纤维改性对复合材料吸水性能的影响

Tab. 3-21 Effect of the modified flax fiber on water-absorption of composites

项目	不同表面改性方法						
	未改性	接枝物A	接枝物B	接枝物C	KBC-1003	NDZ-201	
吸水率/%	冷水	1.26	0.95	0.89	0.84	1.12	0.96
	热水	2.16	1.75	1.51	1.33	1.59	1.56

表 3-21 表明，添加接枝单体改性亚麻纤维的复合材料，其吸水率降低幅度较明显，且部分吸水率低于添加偶联剂改性亚麻纤维的复合材料的吸水率。这是因为，碱处理除掉了纤维中的木质素等杂质；同时，接枝单体与纤维表面大量的—OH 发生反应，并在纤维表面形成了有效的界面层，阻碍了水分子进入亚麻纤维内部，大大降低了复合材料的吸水率。

3.2.3.4 亚麻接枝物对复合材料加工性能的影响

表 3-22 为不同种接枝物对 PE/亚麻纤维复合材料加工性能的影响，并与偶联剂的改性效果进行对比，亚麻纤维用量均为 30 份，PE 树脂用量为 100 份。

表 3-22 亚麻纤维改性对复合材料加工性能的影响

Tab. 3-22 Effect of the modified flax fiber on processability of composites

项目	不同表面改性方法					
	未改性	接枝物A	接枝物B	接枝物C	KBC-1003	NDZ-201
塑化时间/s	175	145	137	132	156	137
最大扭矩/Nm	28.0	24	22	20.6	24.2	22.3
平衡扭矩/Nm	8.1	7.3	6.5	6.1	7.0	6.3

从表 3-22 中数据发现, 接枝物 A、B 和 C 三者对复合材料的加工性能影响较大, 接枝改性后, 复合材料的加工性能得到改善, 接枝物 B 和 C 的改善效果较为明显。接枝改性的效果明显好于 NDZ-201 和 KBC-1003 偶联剂的改性效果, 其中接枝物 C 的塑化时间和平衡扭矩最小。原因在于: 亚麻纤维经过接枝改性后, 酯类单体均匀地包覆在了亚麻纤维表面, 形成分子层, 增大了纤维与基体树脂的界面粘结性, 同时提高了亚麻纤维在树脂中的分散性; 另一方面, 接枝前的碱处理可以除去亚麻纤维中的果胶、木质素等杂质, 降低了亚麻纤维的刚性, 因此, 有利于提高复合材料的流动性。

3.2.3.5 亚麻接枝物对复合材料微观结构的影响

采用扫描电镜观察了添加接枝改性亚麻纤维的 PVC/亚麻纤维复合材料的微观结构及断面形貌, 如图 3-23 所示。

从图3-23a可以看出, 未改性处理的亚麻纤维与PE基体界面结合处存在清晰的孔隙, 内部疏松, PE基体中存在很多亚麻纤维被拔出后的孔洞, 纤维表面比较光滑, 说明亚麻纤维受力时很容易被拔出, 亚麻纤维与PE基体的界面结合能力较差。

图 a、b、c 为添加接枝物 A、B、C 的复合材料断面形貌。从三图中可以看出, 亚麻纤维与 PE 基体的界面结合处孔隙大量减少, 被拔出的亚麻纤维表面略显粗糙, 有许多基体树脂片断裂粘附在纤维表面, 同时在断裂面上, 还可以发现有许多被拉断的亚麻纤维。上述现象说明, PE/亚麻纤维复合材料的断裂方式已经发生改变, 亚麻纤维未改性前, 复合材料的断裂主要表现为基体与纤维的剥离, 偶联剂处理及接枝改性后, 复合材料的断裂除了基体与纤维剥离外, 还存在纤维的断裂。

因此, 无论是偶联剂处理亚麻纤维, 还是接枝改性处理亚麻纤维, 都可以提高亚麻纤维与 PE 基体之间的界面作用, 增强了两者的界面结合, 从而提高复合材料的各项性能。

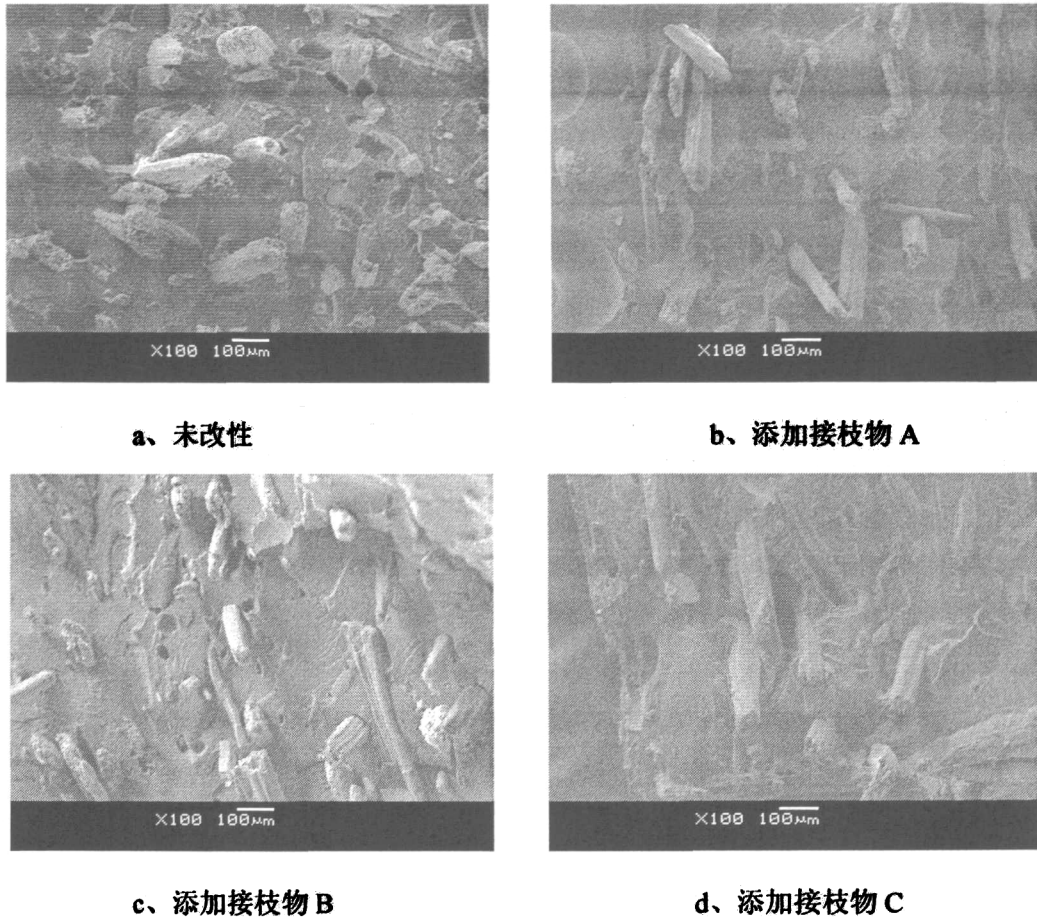


图 3-23 亚麻纤维改性对复合材料微观结构的影响

Fig. 3-23 Effect of the modified flax fiber on microstructures of composites

综上所述，经过考察偶联剂处理亚麻纤维和接枝改性处理亚麻纤维，对复合材料的综合性能的影响，可以看出，无论是单体接枝还是双单体接枝的改性效果均好于偶联剂的处理效果，复合材料的性能比添加未改性亚麻纤维复合材料的性能提高许多。其中，加入接枝物 C 的复合材料，其综合性能优于加入接枝物 A、B 的复合材料的综合性能；NDZ-201 在众多偶联剂中的改性效果较为突出，对提高 PE/亚麻纤维复合材料的性能有良好效果，并且其改性工艺简单方便，适于工业化生产。

3.2.4 PVC/亚麻接枝物复合材料性能的研究

3.2.4.1 亚麻接枝物对复合材料力学性能的影响

亚麻纤维用量为 30 份，PVC 树脂用量为 100 份时，实验对比了接枝改性对复合材料力学性能的影响与偶联剂改性对复合材料力学性能的影响，见图 3-24。

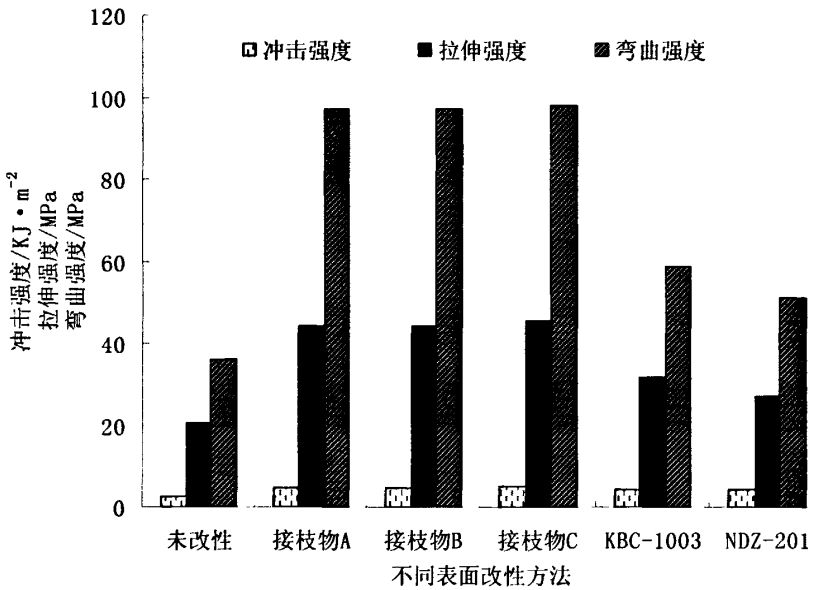


图 3-24 亚麻纤维改性对复合材料力学性能的影响

Fig. 3-24 Effect of the modified flax fiber on mechanical properties of composites

通过观察添加三种接枝物复合材料的力学性能发现，对亚麻纤维接枝改性后，其复合材料的力学性能均好于偶联剂改性亚麻纤维的复合材料。添加接枝物A后，复合材料的冲击、拉伸和弯曲强度分别提高了96%、114%、168%。添加接枝物B后，复合材料的冲击、拉伸和弯曲强度分别提高了92%、114%、169%。其中，拉伸强度和弯曲强度的提高十分明显，接枝物C对提高复合材料力学性能的效果最佳，冲击、拉伸和弯曲强度分别提高了105%、122%和171%。其原因在于，接枝前的碱处理除去了亚麻纤维中的果胶、蜡质等杂质；接枝单体在引发剂的作用下，在纤维素表面形成了化学键，均匀地接

枝到亚麻纤维表面上，增加了亚麻纤维的亲油性，改善了亚麻纤维与PVC基体的界面作用，很大程度上提高了两者的界面粘结能力。因此，复合材料在受力发生断裂的过程中，亚麻纤维与PVC基体发生剥离和拔出现象，吸收了大量的能量，复合材料的力学性能大大提高。

3.2.4.2 亚麻接枝物对复合材料密度的影响

亚麻纤维用量为 30 份，PVC 树脂用量为 100 份时，亚麻纤维经接枝改性后，PVC/亚麻纤维复合材料密度的变化见表 3-23。

表 3-23 亚麻纤维改性对复合材料密度的影响

Tab.3-23 Effect of the modified flax fiber on density of composites

项目	不同表面改性方法					
	未改性	接枝物A	接枝物B	接枝物C	KBC-1003	NDZ-201
密度/g·cm ⁻³	1.34	1.32	1.33	1.32	1.31	1.32

表3-23接枝改性亚麻纤维对复合材料密度的影响。从表中可以看出，添加A、B、C三种接枝物的复合材料，其密度略有减小。无论对亚麻纤维偶联剂表面改性还是接枝改性，都未破坏亚麻纤维/PVC复合材料密度小的优点。

3.2.4.3 亚麻接枝物对复合材料吸水性能的影响

亚麻纤维用量为 30 份，PVC 树脂用量为 100 份时，实验对比了不同接枝物对 PVC/亚麻纤维复合材料吸水性能的影响，见表 3-24。

表 3-24 亚麻纤维改性对复合材料吸水性能的影响

Tab.3-24 Effect of the modified flax fiber on water-absorption of composites

项目	不同表面改性方法						
	未改性	接枝物A	接枝物B	接枝物C	KBC-1003	NDZ-201	
吸水率/%	冷水	3.58	0.70	0.73	0.68	0.78	0.79
	热水	5.82	2.23	2.11	2.03	2.8	2.87

表3-24数据表明,接枝改性可以很大程度地降低复合材料的吸水性能。对比偶联剂改性亚麻和接枝改性亚麻的复合材料的吸水率可知,接枝改性效果要好于偶联剂的改性效果。这是由于,偶联剂可与亚麻纤维中的极性羟基发生氢键键合作用,减少纤维中可吸水的极性基团,吸水率降低;而对亚麻纤维接枝改性后,接枝单体不仅与纤维中的羟基以化学键形式结合,还可以在亚麻纤维表面形成一层分子层,这种分子层可以减少纤维表面的-OH裸露在外面,并堵塞水分子进入亚麻纤维内部,很大程度上降低了复合材料的吸水率,耐水性能大大改善。

3.2.4.4 亚麻接枝物对复合材料加工性能的影响

表3-25为不同接枝物对PVC/亚麻纤维复合材料加工性能的影响,并与偶联剂的改性效果进行对比,此时亚麻纤维用量为30份,PVC树脂用量为100份。

表 3-25 亚麻纤维改性对复合材料加工性能的影响

Tab. 3-25 Effect of the modified flax fiber on processability of composites

项目	不同表面改性方法					
	未改性	接枝物A	接枝物B	接枝物C	KBC-1003	NDZ-201
塑化时间/s	158	135	135	130	138	140
最大扭矩/Nm	12.8	10	9.8	9.5	10.6	10.9
平衡扭矩/Nm	4.4	2.5	2.5	2.3	2.8	3.0

从表 3-25 中可见,对亚麻纤维的接枝改性同样改善了复合材料的加工流动性能,且改性效果优于偶联剂的改性效果。综合比较,添加接枝物 C 的复合材料的流动性最好,最大扭矩和平衡扭矩最小。接枝改性过程中,酯类单体均匀地接枝到亚麻纤维表面,形成了一层有效的界面层,这种界面层不仅可以增大亚麻纤维与 PVC 树脂基体间的粘结能力,而且增加了纤维素分子链的柔性,同时提高了亚麻纤维在树脂中的分散性,复合材料的加工性能得到改善。

3.2.4.5 亚麻接枝物对复合材料微观结构的影响

亚麻纤维用量为30份,PVC树脂为100份时,制得复合材料的微观结构如图3-25所示。

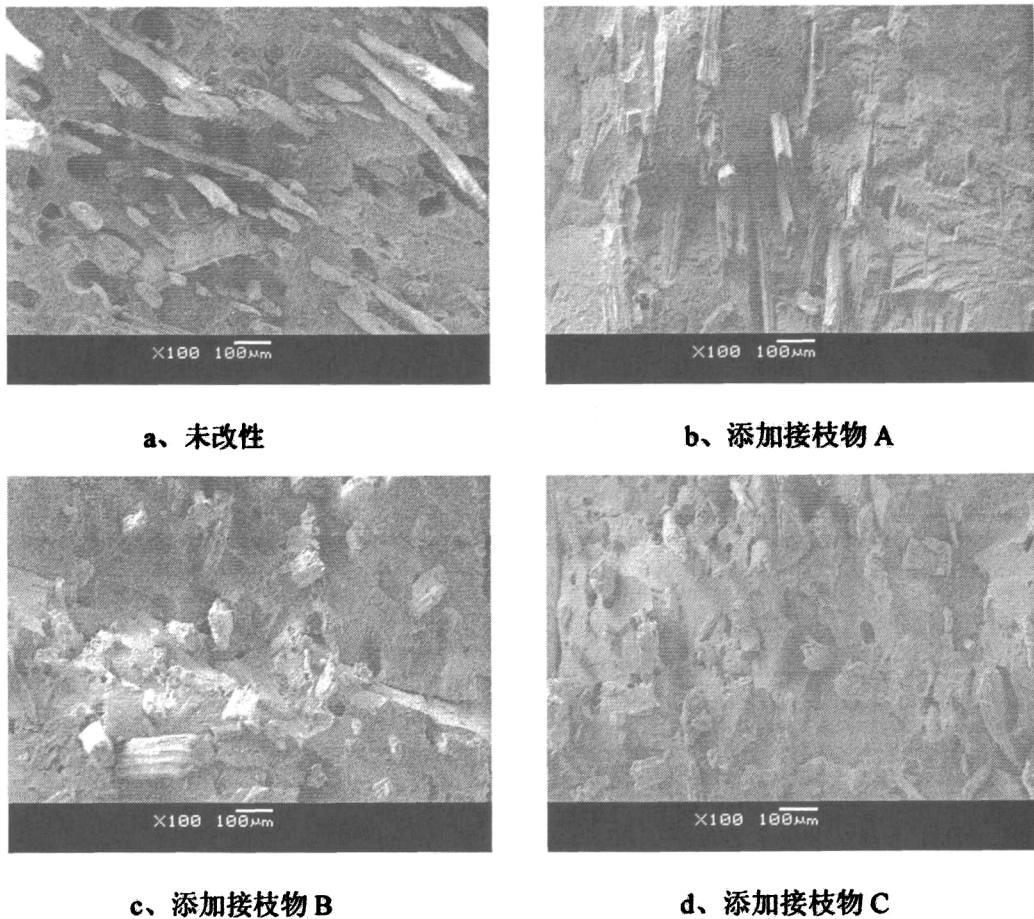


图 3-25 亚麻纤维改性对复合材料微观结构的影响

Fig. 3-25 Effect of the modified flax fiber on microstructures of composites

图a为添加未改性亚麻纤维的复合材料断面形貌。亚麻纤维中的蜡质、果胶和木质素等在高温下分解挥发,使亚麻纤维与PVC基体界面结合处容易形成孔隙,孔隙的存在使亚麻纤维与PVC基体界面脱离变得容易,因此复合材料在发生断裂时,亚麻纤维未来得及断裂就被拔出,亚麻纤维与PVC基体的界面结合能力较差。

图 b、c、d 为添加三种接枝物的复合材料的断面结构。图中的亚麻纤维周围孔隙大量减少,并且亚麻纤维表面粗糙,部分纤维上带有 PVC 树脂碎片,说明亚麻与树脂两相间界面粘结较牢固,亚麻纤维在断裂和被拔出的过程中,粘附下一些 PVC 树脂碎片。

亚麻纤维接枝前的碱处理可以除去纤维中的果胶、腊质等杂质，这样就大大减少了亚麻纤维与树脂界面结合处孔隙的存在；酯类接枝单体与基体树脂有良好的界面作用，因此很大程度上，改善了亚麻纤维与 PVC 树脂基体的界面作用，提高了复合材料的综合性能。

综上所述，对比偶联剂改性和接枝改性两种改性方法处理亚麻纤维制得复合材料的综合性能，可以看出，KBC-1003 偶联剂的改性效果也较好，优于其他偶联剂的改性效果，一定程度上提高了复合材料的综合性能。无论是单体接枝还是双单体接枝的改性效果均好于偶联剂的处理效果，复合材料的性能比添加未改性亚麻纤维复合材料的性能提高许多。其中，加入接枝物 C 的复合材料，其综合性能优于加入接枝物 A、B 的复合材料的综合性能。

第四章 结论

本文对聚烯烃/亚麻纤维复合材料进行了较深入的研究,对亚麻纤维的表面改性方法和复合材料的制备工艺及性能特点有了较深的认识。主要结论如下:

1、随着未改性亚麻纤维用量的增加,PE/亚麻纤维、PVC/亚麻纤维两种复合材料的耐水性能和加工性能变差;PE/亚麻复合材料的力学性能逐渐降低,PVC/亚麻纤维复合材料的力学性能先增大后减小。综合比较,选择亚麻纤维用量为30份进行下一步实验。

2、实验研究了NDZ-201用量对PE/亚麻纤维、PVC/亚麻纤维复合材料各项性能的影响。结果表明:当NDZ-201用量为1.0%时,PE/亚麻纤维复合材料的各项性能最好;当NDZ-201用量为1.5%时,PVC/亚麻纤维复合材料的各项性能最好。实验考察了不同表面改性剂处理亚麻纤维对复合材料性能的影响。结果表明:NDZ-201钛酸酯偶联剂对PE/亚麻纤维复合材料的改性效果最好,KBC-1003硅烷偶联剂对PVC/亚麻纤维复合材料的改性效果最好,复合材料的力学性能均有显著提高,吸水性能和加工性能得到改善。

3、以 $K_2S_2O_8/NaHSO_3$ 为引发剂,MA为接枝单体,对亚麻纤维进行溶液接枝,制得接枝物A。经多次实验确定出接枝最佳工艺条件:单体与亚麻质量比为1.2,引发剂与单体的质量比为0.12,温度 $60^{\circ}C$,时间4h。MA接枝亚麻纤维的接枝率为28.4%,接枝效率为24.7%。并以此条件制备了接枝物B和接枝物C,两者的接枝率和接枝效率分别为29.9%、24.9%和30.5%、25.5%。

4、实验制备了添加A、B、C三种接枝物的PE/亚麻纤维、PVC/亚麻纤维复合材料,通过对比发现,接枝改性后复合材料的各项学性能明显好于硬脂酸和偶联剂改性亚麻纤维的复合材料。其中,添加接枝物C对两种复合材料性能的提高效果最佳,PE/亚麻复合材料的冲击、拉伸和弯曲强度分别提高了71%、25%和81%,PVC/亚麻复合材料的冲击、拉伸和弯曲强度分别提高了105%、122%和171%。

5、SEM观察发现,发生断裂的亚麻纤维增多,纤维表面带有树脂基体的碎片,说明改性后的亚麻纤维在复合材料中分散均匀,界面粘结能力增强,亚麻纤维与基体树脂的界面作用显著提高。

参考文献

- (1) 赵义平, 刘敏江, 张环. 热塑性树脂/植物纤维复合材料的纤维改性方法. 中国塑料, 2001, (12): 17-20
- (2) 朱爱国. 苧麻主要品质形状研究进展. 中国麻业, 2002, 24(6): 8-12
- (3) Dieter H Mueller, Andreas Krobjilowski. New Discovery in the Properties of Composites Reinforced with Natural Fibers. Journal of Industrial Textiles, 2003, 33(2): 111-130
- (4) 刘丽妍, 王瑞. 麻纤维复合材料及其应用. 产业用纺织品, 2004, 22(2): 37-40
- (5) 曾竟成, 肖加余, 梁重云. 黄麻纤维增强聚合物复合材料工艺与性能研究. 玻璃钢/复合材料. 2001, (3): 30-33
- (6) 杨桂成, 曾汉民. 剑麻纤维树脂基复合材料研究和展望. 工程塑料应用. 1997, 25(5): 56-58
- (7) 杨桂成, 曾汉民. 剑麻纤维增强聚氯乙烯复合材料工艺与性能的研究. 玻璃钢/复合材料. 1995, (6): 22-26
- (8) 张长安, 张一甫, 曾竟成. 苧麻落麻纤维增强聚丙烯复合材料研究. 玻璃钢/复合材料. 2001, (11): 16-18
- (9) 姜繁昌. 麻类纤维理化性能研究. 苧麻纺织科技, 1995, 19(1): 3-9
- (10) Ranna A K, Mitra B C, Banerjee A N, et al. Short Jute Fiber-Reinforced Polypropylene Composites. J. Appl. Polym. Sci, 1998, 69: 329-338
- (11) Kristina Oksman, Craig Clemons. Mechanical Properties and Morphology of Impact Modified Polypropylene-Wood Flour Composites. J. Appl. Polym. Sci, 1998, 67: 1503-1513
- (12) 曲丽君. 麻纤维在汽车用装饰材料中的应用. 产业用纺织品. 2002, 20(8): 36-39
- (13) 周玲, 郁崇文. 黄麻与亚麻的纤维性能比较. 中国麻业, 2005, 27(1): 24-27
- (14) Bledzki A K, Reihmane S A, Gassan J. Properties and Modifications of NVF Composites. J. Appl. Polym. Sci, 1996, 59: 1329-1336
- (15) 郭义明. 植物纤维化学. 北京: 中国轻工业出版社, 1991: 4-26
- (16) 任志华, 于永玲. 影响亚麻纤维弹性的因素及其提高方法. 大连轻工业学院学报, 2002, 21(3): 228-231
- (17) 高光. 剑麻纤维的基础研究. 华南理工大学学报, 1992, 20(3): 104-114
- (18) Joshia S V, Drzal L T, Mohanty A K, et al. Are natural fiber composites environmentally superior to glass fiber reinforced composites. Composites: Part A 2004, (35): 371-376
- (19) 郑融, 冼杏娟, 叶颖薇, 等. 黄麻/环氧树脂复合材料及其性能分析. 复合材料学报, 1995, 12(1): 18-24.
- (20) 关锡鸣, 叶颖薇, 冼定国. 竹材—一种天然的复合材料. 复合材料学报, 1987, 4(4): 79-83

- (21) 曾汉民, 杨桂成, 李家驹, 等. 剑麻纤维/树脂基复合材料的制备方法. 中国专利: 97108948, 1996-07-24
- (22) 解孝林, 属仁伟. 马来酸酐接枝 SEBS 增容聚丙烯剑麻复合材料的力学与断裂行为. 合成橡胶工业. 2001, 24(1): 42-44
- (23) 杨桂成, 曾汉民. 剑麻纤维/酚醛树脂复合材料研究. 玻璃钢/复合材料. 1997, (3): 112-14
- (24) 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, 2000, (2): 38-43
- (25) 杜兆芳, 高春燕, 董灿君, 等. 黄麻汽车内饰衬板的研制. 纺织学报, 2006, 27(5): 94-96
- (26) 杨桂成, 曾汉民, 张维邦. 剑麻纤维的热处理及热行为的研究. 纤维素科学与技术. 1995, 3(4): 15-19
- (27) 张长安, 鲁博, 曾竞成, 等. 苧麻落麻的表面处理及其复合材料的性能研究. 工程塑料应用. 2004, 32(11): 5-9
- (28) Bledzki A K, Reihmane S, Gassan J. Properties and Modifications of NVF Composites. J. Appl. Polym. Sci, 1996, 59: 1329-1336
- (29) 刘英俊, 刘伯元. 塑料填充改性. 北京: 中国轻工业出版社, 1998, (1): 35-101
- (30) Xie X L, Li R K Y, Tong S C, et al. Structural properties and mechanical behavior of injection molded composites of polypropylene and sisal fibre. Polym Compos, 2002, 23: 319-328
- (31) 黄翠蓉, 钟安华, 王宝根. 大麻织物的碱改性柔软整理. 印染, 2004, (8): 18-20
- (32) 才红, 韦春. 碱处理对酚醛树脂/剑麻纤维复合材料性能的影响. 工程塑料应用, 2004, 32(3): 28-31
- (33) 唐建国, 胡克鳌. 天然植物的改性与树脂基复合材料. 高分子通报, 1998, (2): 56-62
- (34) 才红, 韦春, 熊卫锋, 等. 硅烷偶联剂处理对剑麻及其复合材料性能的影响. 绝缘材料, 2004, (1): 4-7
- (35) 周兴平, 解孝林, LI R. K. Y. 硅烷偶联剂处理对SF/PP结构和性能的影响. 材料科学与工艺, 2005, 13(3): 329-333
- (36) 张长安, 张一甫, 王春齐. 苧麻落麻纤维的偶联改性研究. 玻璃钢/复合材料, 2002, (5): 19-21
- (37) 廖兵, 黄玉惠, 陈鸣才. 改性木纤维对LDPE和木纤维复合材料力学性能的影响. 高分子材料科学与工程, 1999, 15(3): 123-125
- (38) 梅冬生. 钛酸酯偶联剂及其应用. 塑料助剂. 1998, (3): 12-15
- (39) Johan M. Felix, Paul Gatenholm. The nature of adhesion in composites of modified cellulose fibers and polypropylene. Journal of Applied Polymer Science, 1991, 42(3): 609-620.
- (40) 郭雅琳, 赵玉萍, 林福海. 纤维素纤维表面接枝改性的化学机理. 印染, 2000, 10(7): 46-48
- (41) 宋荣钊, 陈玉放, 潘松汉. 超细纤维素与丙烯酸接枝共聚反应规律的研究. 纤维素科学与技术, 2001, 9(4): 11-20
- (42) 朱谱新, 杜宗良, 郑庆康, 等. 乙烯基单体接枝苧麻的性能. 纺织科学研究, 2000, (4): 15-20
- (43) 杨桂成, 张茂安. 剑麻纤维/不饱和聚酯环境材料. 工程塑料应用. 2001, 29(1): 6-8

- (44) 王俊勃, 郑水蓉. 苧麻纤维增强酚醛复合材料的研究. 纤维复合材料, 2001, 18(1): 13-15
- (45) 聂书香. 中国大百科全书, 纺织卷. 北京: 中国大百科全书出版社, 1984
- (46) 刘原. 复合材料的现状与发展(第十一届全国复合材料学术会议论文集). 合肥: 中国科学技术大学出版社, 110-114
- (47) 刘丽妍, 王瑞. 亚麻纤维增强热固性树脂复合材料板材的研究. 玻璃钢/复合材料, 2004, (4): 29-32.
- (48) Massimo Baiardo, Elisa Zini, Mariastella Scandola. Flax fibre-polyester composites. Composites: Part A, 2004, (35): 703-710
- (49) 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. 第11届全国复合材料学术会议论文集. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 2000. 110-114
- (50) 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). 广州: 中山大学, 2000
- (51) 许瑞, 徐闻, 程赫鹏. 亚麻/LLDPE复合材料力学性能的研究. 复合材料学报, 2002, 19(5): 14-21
- (52) Joseph K, Thomas S, Pavithran C. Effect of chemical treatment on the tensile properties of sisal fibre-reinforced polyethylene composites. Polym, 1996, 37(23): 5139-5143
- (53) Zafeiropoulos N E, Williams D R, Baillie C A. Engineering and characterisation of the interface in flax fibre/polypropylene composite materials. Part I. Development and investigation of surface treatments. Composites: Part A, 2002, (33): 1083-1093
- (54) Zafeiropoulos N E, Williams D R, Baillie C A. Engineering and characterisation of the interface in flax fibre/polypropylene composite materials. Part II. The effect of surface treatments on the interface. Composites: Part A, 2002, (33): 1185-1190
- (55) Joseph P V, Joseph K, Thomas S, et al. Effect of processing variables on the mechanical properties of sisal-fiber-reinforced polypropylene composites. Composites Science and Technology, 1999, 59(11): 1625-1640
- (56) 张安定. 黄麻纤维增强聚丙烯的制备和性能研究: (硕士学位论文). 上海: 东华大学, 2004
- (57) 袁海萍. 亚麻织物/PVC复合材料的制备及其抗噪性能研究: (硕士学位论文). 杭州: 浙江理工大学, 2006
- (58) 崔建伟, 宋华, 张慧萍, 等. 短纤维增强PVC的力学性能研究. 玻璃钢/复合材料, 2006, (1): 31-33
- (59) 张安定, 马胜, 丁辛. 黄麻纤维增强聚丙烯的力学性能. 玻璃钢/复合材料, 2004, (2): 3-5
- (60) 鲁博, 杨德旭, 张林文, 等. 短切苧麻/剑麻纤维增强聚酯及酚醛复合材料的性能研究. 玻璃钢/复合材料, 2005, (6): 18-20
- (61) Rana A K, Mandal A, Mitra B C, et al. Short fiber-reinforced polypropylene composites: Effect of compatibilizer. J. Appl. Polym. Sci, 1998, 69: 329-338
- (62) Mitra B C, Basak R K, Saucer M. Studies on jute-reinforced composites, its limitations, and some solutions through chemical modifications of fibers. J. Apply. Polym. Sci, 1998, 67: 1093-1100

- (63) Bledzki A K, Gassan J. Composite reinforced with cellulose based fibres. *Prog. Polym. Sci*, 1999, 24: 221-274
- (64) Canche-Escamilla G, Cauch-Cupul J I, Mendizabal E, et al. Mechanical properties of acrylate-grafted henequen cellulose fibers and their application in composites. *Composites: Part A*, 1999, 30: 349-359
- (65) 刘玉强, 赵志曼. 木塑复合材料及其发展. *化工新型材料*, 2005, 33(3): 59-61
- (66) 彭思米. 麦秸聚乙烯复合材料的制备与性能的研究: (硕士学位论文). 淄博: 山东理工大学, 2007
- (67) 郭雅琳. 低温等离子体引发丙烯酸在亚麻上的接枝聚合. *大连轻工业学院学报*, 2004, 23(3): 212-215
- (68) 郭雅琳. 亚麻化学接枝共聚反应的研究. *高分子材料科学与工程*, 2004, 20 (1): 90-93
- (69) 孟庆菊. 罗布麻纤维接枝共聚改性的研究: (硕士学位论文). 天津: 天津纺织工学院, 1998

致 谢

本论文是在导师刘俊龙教授的悉心指导下完成的。从论文的选题、实验方案的设计到实验的完成和论文的修改，每一个环节都倾注了导师极大的精力与耐心。刘老师严谨的治学态度，开阔、清晰的科研思路，一丝不苟的工作作风，给了我深刻的启迪和教诲，使我受益匪浅。在此向尊敬的刘俊龙教授表示我最诚挚的谢意。

在论文的实验阶段得到冯钠、夏英、曲敏杰、刘国军等多位老师的指导和帮助，向诸位老师表示衷心的感谢！

感谢张桂霞、马春老师以及分析中心多位老师在实验设备的使用和分析测试中给予的大力支持和帮助。

感谢三年来与我共同学习的同学和朋友，学习和生活中的互相帮助使我们共同进步。感谢何亮、刘克勇两位师弟对我实验中的帮助！

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、充分理解促使我努力完成本论文的工作。

在此，谨向所有关心、支持、帮助过我的老师、同学和朋友表示最衷心的感谢！

附 录

1.已发表

韩志超, 刘俊龙. 麻纤维增强聚合物复合材料的研究进展. 塑料科技, 2007, 35(10): 112-116

2.已接收

刘俊龙, 韩志超, 赵健, 等. 偶联剂对PVC/亚麻纤维复合材料性能的影响. 塑料科技

韩志超, 迟红训, 刘俊龙. 丙烯酸甲酯接枝亚麻纤维及其在PVC/亚麻纤维复合材料中的应用. 大连工业大学学报