苎麻纤维改性聚丙烯复合材料综述

我国是麻类纤维种植和应用大国，特别是苎麻种植位居世界首位，所以苎麻纤维又称“中国 草”。大力开发和利用本国资源丰富的麻类纤维，不仅有利于创造经济价值，而且有利于保护生 态环境，意义非常深远。苎麻纤维具有价廉、质轻、可降解等优点，其作为高性能增强体广泛应用于增强聚丙烯。

本文主要总结了前人利用苎麻纤维增强聚丙烯复合材料的相关研究。

【1】安徽工程大学安徽省纺织面料重点实验室，安徽，芜湖，对苎麻纤维增强聚丙烯复合材料进行的性能研究【2】。主要实验内容如下：用偶联剂对苎麻纤维进行改性处理，研究了偶联剂处理浓度及苎麻用量对聚丙烯/苎麻增强复合材料力学性能的影响。结果表明:随着苎麻纤维用量的增加，复合材料的拉伸强度和弯曲强度都随之提高，其中经偶联剂处理复合材料的力学性能提高幅度较大;【3】偶联剂处理浓度为1%时，材料的拉伸强度最高。SEM观察发现: 未经处理的苎麻纤维表面较光滑，而经偶联剂处理的苎麻纤维表面较粗糙，并黏附了聚丙烯基体，说明偶联剂 的添加改善了复合体系的界面相容性，界面结合力提高。

【4】四川大学化学学院降解与阻燃高分子材料研究中心、环境友好高分子材料教育部工程研究中心、环保型高分子材料国家地方联合工程实验室，成都对苎麻纤维增强聚丙烯的无卤阻燃研究，采用多种无卤阻燃剂阻燃苎麻纤维增强聚丙烯复合材料。【5】测试结果表明:阻燃剂的加入能够使 材料的阻燃性能得到一定的提高。但由于复合材料的灯芯效应和纤维的易燃性，需要添加大量的阻燃剂，才能达 到较好的阻燃效果。【6】改性聚磷酸铵 MAPP 能在纤维的表面生成更为连续完整的碳层，更好的保护纤维，遏制灯芯 效应，其阻燃效率大大提高。保护纤维，遏制其灯芯效应，在 PP/RF 体系的阻燃改性中非常重要。

国防科技大学，长沙进行的苎麻落麻纤维增强聚丙烯复合材料研究，对苎麻落麻纤维增强聚丙烯PP复合材料注射成型过程中苎麻落麻纤维的分散问题和制品的复合工艺进行了研究【7】，用金相显微镜和扫描电镜观察了落麻纤维PP的断面形貌，将纯PP、苎麻落麻纤维增强PP、玻璃纤维增强PP等复合材料的性能进行了比较。

东华大学，进行了三维正交苎麻机织物增强聚丙烯复合材料的制备与性能研究，天然植物纤维具备质轻价廉、比强度高和可自然降解等优点,其与热塑性树脂复合,能开发出具有环境友好、可回收、可重复使用等优点的绿色复合材料。论文基于苎麻织物增强聚丙烯复合材料,【9】首先对比了苎麻平纹机织物铺层和苎麻三维正交机织物增强聚丙烯复合材料的力学性能,然后研究了使用聚丙烯的有机溶液预浸的三维正交苎麻机织物增强聚丙烯复合材料的力学性能,以及通过化学接枝改性聚丙烯,并将其作为增容剂来改善聚丙烯与苎麻之间的界面性能以及增容作用对复合材料力学性能的影响,研究结果可为植物纤维增强热塑性树脂这一类绿色复合材料在结构设计和加工制备方面提出新的思路并奠定良好的理论基础。本文具体研究内容如下：1比较苎麻平纹机织物铺层和三维正交机织物增强聚丙烯复合材料的力学性能。由于国内外学者对于植物纤维增强热塑性树脂复合材料的研究主要集中于采用短纤维或者二维织物作为增强体,但由于这类复合材料力学性能不高或层间性能不佳的缺点。【10】所以本论文采用三维正交机织物作为增强体,以探讨其对绿色复合材料在力学性能方面的提高和影响。本文实验中织造了不同纬密的织物,以比较其对复合材料力学性能的影响。本论文的实验结果都用复合材料的纤维体积含量进行了归一化,以便更客观地比较材料性能。结果表明：两种不同预制件结构的复合材料在厚度相近的条件下,三维正交织物增强复合材料的拉伸和弯曲归一化强度及模量都比二维织物铺层增强复合材料更优异,破坏模式也有较大的差别；在冲击性能方面,三维复合材料的归一化冲击强度和总吸收能量均明显大于二维复合材料。2聚丙烯熔融粘度大,流动性能差；苎麻短纤纱的捻度高,纤维抱合力大,所以存在树脂浸润织物困难的问题,这将会严重影响复合材料的性能。由于聚丙烯在加热时可以被有机溶剂溶解,当温度降低或者加入沉淀剂以后聚丙烯将会析出,并程细小的颗粒状,所以可以应用这一性质将聚丙烯均匀地分散在织物中。【11】本论文研究了使用聚丙烯有机溶液预浸苎麻织物的制备方法,并研究了经过预浸的织物增强的复合材料和其力学性能。结果表明：经过聚丙烯溶液预浸的三维正交机织苎麻织物增强的聚丙烯复合材料与未经预浸的织物所增强的复合材料相比,其拉伸和弯曲的归一化强度及模量、冲击的归一化强度及总吸收能量都有明显地提高。这是由于聚丙烯树脂对纱线和纤维的浸润度有较大地提高和改善,树脂可以有效地将载荷传递给增强纱线和纤维。3聚丙烯是非极性材料,其表面能低、分子规整、排列整齐、粘结性能不强,而植物纤维为极性,亲水性物质,所以植物纤维增强聚丙烯复合材料的界面性能较差是此类材料所存在的一个较难解决的问题。论文采用衣康酸熔融接枝改性聚丙烯,在聚丙烯主链上引入极性单体,并将其溶解于有机溶液,通过使用该溶液预浸织物作为增容剂,改善聚丙烯与苎麻纤维的粘结性,提高界面性能。结果表明：通过使用衣康酸接枝聚丙烯作为增容剂,复合材料的归一化拉伸模量和强度有所提高,但极限应变急剧减小；归一化弯曲模量和强度也显著提高,同样,极限应变大幅减小；在冲击性能方面,承载的最大载荷和屈服载荷都有所提高,但在最大载荷处和屈服载荷处吸收的能量却有所减小【12】。

天然纤维复合材料是一种新型绿色环保材料，由于其密度低、隔音效果好、比强度高、可回收、价格低廉、人体亲和性好等优点，被广泛应用于汽车工业、建筑工业、日用消费品等领域。天然纤维由于有着来源丰富，价格低廉，并且可再生自然降解等优异性能，被广泛应用于纤维增强复合材料中。苎麻纤维是一种纺织工业常用的天然纤维，它非常坚韧，比强度大且延伸度小，并且不易受霉菌腐蚀和虫蛀，是天然纤维增强复合材料的理想增强纤维。热塑性树脂是指这种树脂在不起化学反应的情况下具有可重复受热软化、冷却硬化的性能。这一特性使热塑性树脂可以循环应用，使它越来越受到环境可持续发展材料研究工作者的青睐。聚丙烯树脂是通用树脂中最轻的树脂，它无味、无毒并且质轻，是一种机械性能和耐热性能良好的热塑性树脂，并且化学稳定性好，耐酸碱和有机溶剂，几乎不吸水，这些性能使聚丙烯树脂成为天然纤维复合材料中优异的基质成分。由于在纤维增强复合材料中，复合材料的性能不仅取决于增强材料和基质材料的性能，而且取决于增强材料和基质材料组分间的界面相容性，并且后者对纤维增强复合材料的性能有很大的影响。苎麻纤维良好的吸湿性不仅导致了纤维与聚丙烯树脂之间较差的界面粘结性能，而且吸湿溶胀会破坏复合材料内的纤维与树脂之间的粘结，从而导致复合材料性能的失效。常压等离子处理技术是一种新型有效的表面改性技术。相对于需要真空干燥条件的等离子体表面改性技术而言，常压等离子处理技术具有可持续性操作、成本低廉、处理时间短和灵活度高等优势。最重要的是常压等离子体技术还能处理含液材料，这样极大的扩展了等离子技术的应用范围。由于在纺织品的加工工序中，常常要进行湿处理，并且许多纤维尤其是天然纤维一般都具有较好的吸湿性，同时纺织车间所需的高湿度，都使纺织品在加工流水线上具有较高的含水率。常压等离子技术的出现使等离子体处理能应用到纺织工业当中去。【13】常压等离子技术可以有效的处理苎麻纤维表面，提高苎麻纤维表明粗糙度，改善纤维表面极性。但是由于聚丙烯树脂是一种几乎不吸水的热塑性树脂，提高苎麻纤维表面的亲水性可能会导致苎麻纤维和聚丙烯树脂之间粘结性能的下降。因此为了提高纤维与树脂之间的粘结性能，需要一种切实有效的表面改性方法去提高苎麻纤维表面的粗糙程度，并且降低苎麻纤维的亲水性，从而改善苎麻纤维与聚丙烯树脂之间的粘结性能，提高苎麻纤维复合材料的机械性能。本课题利用常压等离子体表面改性技术结合醇类预处理对苎麻纤维表面进行疏水改性。通过热熔的方法将聚丙烯树脂与苎麻纤维制成微复合材料样品，采用微粒脱落的方法测得苎麻纤维与聚丙烯树脂之间的界面剪切强度来表征界面粘结性能。并对纤维表面进行各项测试，从而表征苎麻纤维表面性能的改善。首先对苎麻纤维进行表面预处理，本课题选取了3种不同的醇类，乙醇，异丙醇，正丁醇。然后采用常压等离子体射流对苎麻纤维进行表面改性。频率为13.56MHz，放电功率是40W。气流采用高纯度的氦气(99.99%)，气流流速为20L/min.工作高度为2mm,处理时间在8-24s范围内。然后采用扫描电子显微镜观察苎麻纤维表面形态，X射线光电子能谱分析苎麻纤维表面化学组分，静态接触角表征苎麻纤维表面化学能。然后制备微纤维复合材料样品，通过微粒脱落的方法测得苎麻纤维与聚丙烯树脂之间的界面剪切强度。扫描电子显微镜（SEM）显示在醇类预处理常压等离子体处理之后，苎麻纤维表面粗糙度增加，这有利于苎麻纤维表面与聚丙烯树脂之间的机械锁结；但随着常压等离子体处理时间的增加，大量的缺陷开始出现致使苎麻纤维基体的机械性能受到损伤，导致了复合材料性能的下降。X射线光电子能谱分析（XPS）显示，在经过处理之后，苎麻纤维表面的化学组分发生了明显的变化，疏水的C-C基团在处理后有了明显的增加。静态接触角结果显示处理之后，苎麻纤维表面接触角都有所增大，接近于疏水。这样既有利于改善苎麻纤维表面与聚丙烯树脂之间的粘结，又有利于减少水分的吸收，减少复合材料界面粘结的损伤。苎麻纤维与聚丙烯树脂之间界面剪切强度的测量显示在醇类预处理常压等离子体处理后，界面剪切强度增加；但随着常压等离子体处理时间的延长，界面剪切强度会有所下降。相对与其他醇类预处理，采用异丙醇预处理结合常压等离子体处理的苎麻纤维表面粗糙程度最大，表面亲水性官能团最少，从而拥有最强的界面剪切强度。相对于潮湿环境，在干燥环境下，采用乙醇预处理结合常压等离子体处理的苎麻纤维表面粗糙程度大，表面疏水性基团多，从而具有更好的界面剪切强度。

以上研究表明，苎麻纤维具有经济、环保、廉价等优势，将其用于增强普通高分子纤维具有很好的前景。

参考文献

[1] Songmei Bi, Jun Hong, Changliu Chu. Effect of processing conditions on properties of ramie roving reinforced polypropylene composite[J]. Advanced Materials Research, 2011, 332-334: 1 659-1 665.

[2] 曹勇,吴义强,合田公一. 麻纤维增强复合材料的研究进展[J]. 材 料研究学报, 2008, 22(1): 10-17.

[3] 林志勇,曾汉民. 热塑性碳纤维复合材料界面研究[J]. 高分子通 报, 2004(5): 56-61.

[4] Suppakarn N, Jarukumjorn K. Mechanical properties and flammability of sisal/PP composites: Effect of flame retardant type and content. Composites Part B: Engineering. 2009;40:613-8.

[5] Akil H, Omar M, Mazuki A, Safiee S, Ishak Z, Abu-Bakar A. Kenaf fiber reinforced composites: A review. Materials & Design. 2011;32:4107-21.

[6] Sain M, Park S, Suhara F, Law S. Flame retardant and mechanical properties of natural fibre–PP composites containing magnesium hydroxide. Polymer Degradation and Stability. 2004;83:363-7.

[7] 杜仕国. 硅烷偶联剂的性能与应用[J]. 河北化工, 1994(4): 35- 39.

[8] 刘相果,彭晓东,刘江,等. 偶联剂对短玻纤增强PA66微观结构及 性能影响研究[J]. 工程塑料应用, 2003, 31(7): 1-4.

[9] Kozłowski R, Władyka Przybylak M. Flammability and fire resistance of composites reinforced by natural fibers. Polymers for Advanced Technologies. 2008;19:446-53.

[10] Chapple S, Anandjiwala R. Flammability of natural fiber-reinforced composites and strategies for fire retardancy: a review. Journal of Thermoplastic Composite Materials. 2010;23:871-93.

[11] Le-Bras M, Duquesne S, Fois M, Grisel M, Poutch F. Intumescent polypropylene/flax blends: a preliminary study. Polymer degradation and stability. 2005;88:80-4.

[12] Li SM, Ren J, Yuan H, Yu T, Yuan WZ. Influence of ammonium polyphosphate on the flame retardancy and mechanical properties of ramie fiber ‐ reinforced poly (lactic acid) biocomposites. Polymer International. 2010;59:242-8.

[13] Chen D, Li J, Ren J. Combustion properties and transference behavior of ultrafine microencapsulated ammonium polyphosphate in ramie fabric ‐ reinforced poly (L ‐ lactic acid) biocomposites. Polymer International. 2011;60:599-606.