

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2019.04.028

复合材料用天然纤维的化学处理研究进展

徐定红,周颖,何玮頔,伍宏明,郭建兵

(国家复合改性聚合物材料工程技术研究中心,贵阳 550014)

摘要:分类总结最近几年用于天然纤维增强复合材料的常用不同化学改性方法,包括常用的碱处理、硅烷偶联、乙酰化、苯甲酰化、丙烯酸化与马来酸酐接枝处理,也包含异氰酸酯化、高锰酸盐氧化等方法。这些化学方法可通过改善纤维表面,提高纤维表面和聚合物基体之间的粘合力,进而改善复合材料的力学性能,降低材料的吸水性。

关键词:天然纤维;复合材料;羟基化学处理

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2019)04-0138-06

Progress in Chemical Treatment of Natural Fiber Reinforced Composites Using Natural Fibers

Xu Dinghong, Zhou Ying, He Weidi, Wu Hongming, Guo Jianbing

(National Engineering Research Center for Compounding and Modification of Polymeric Materials, Guiyang 550014, china)

Abstract: The different chemical modification methods used in natural fiber reinforced composites in recent years, including common alkali treatment, silane coupling, acetylation, benzoylation, acylation and maleic anhydride branch treatment also includes methods such as isocyanato and permanganate oxidation were summarized. These chemical methods improve the mechanical properties of the composite and reduce the water absorption of the composite by improving the surface of the fiber and increasing the adhesion between the surface of the fiber and the polymer matrix.

Keywords : natural fiber ; composite ; hydroxyl chemical treatment

天然纤维增强复合材料由天然纤维作为增强材料和聚合物作为基体组成。近年来,使用天然纤维增强的复合材料急剧增加^[1-5]。据报道,聚合物基体包括聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、聚醚醚酮(PEEK)、聚乳酸(PLA)等^[6-9]。传统增强复合材料用纤维通常为玻璃纤维、碳纤维、氧化铝纤维等。一些研究人员将天然纤维,特别是植物韧皮纤维(如亚麻、苧麻、黄麻、竹纤维等)用作复合材料的纤维增强材料^[10-11]。天然纤维具有低密度、低成本、可回收性和生物可降解性等优势^[12-14]。这些优势使天然纤维可以替代复合材料中的玻璃纤维。特别是其中的植物韧皮纤维,由于具有优异的力学性能,使之可以与玻璃纤维竞争^[15-18]。天然纤维增强复合材料可应用于塑料,汽车和包装行业,以降低材料成本^[9]。天然纤维的成分包括纤维素、半纤维素、木质素、果胶、蜡和水溶性物质,并且其成分也会随着生长条件和测试方法的不同而改变。纤维素是由D-吡喃葡萄糖单元组成的半结晶多糖,

由D-(1-4)-葡萄糖苷键连接在一起^[19]。当其用于增强疏水性聚合物基体时,纤维素中的大量羟基的亲水性导致复合材料界面强度很差,耐吸湿性不佳^[20]。氢键将半纤维素牢固地结合到纤维素膜上。半纤维素聚合物是完全无定形的,并且比纤维素具有更低的分子量。由于其开放结构中含有大量的羟基和乙酰基,导致半纤维素部分可溶于水,同时吸湿性极强^[21]。木质素是具有高度支化的3-D结构、无定形、高度复杂的苯丙烷单元的聚合物,在天然纤维组分中吸水性最小^[22]。

由于纤维和聚合物基体之间界面粘结较弱,并且会由于天然纤维的亲水性而降低其作为增强剂的潜力,因此需要通过化学改性改善纤维的界面。化学改性是通过羟基反应,引入可与基体有效链接的新官能团。关于天然纤维和聚合物基体在复合材料中界面结合的机理非常复杂。许多研究人员对天然纤维的化学改性进行了研究,旨在改善与聚合物

基金项目: 贵州省高层次创新型人才培养项目(黔科合人才[2016]5667号),贵州省科技计划项目(黔科合基础[2018]1087),贵州省科技计划项目(黔科合支撑[2019]2026号)贵阳市白云区科技计划项目(白科合同[2018]3号)

通讯作者: 郭建兵,教授,从事复合材料结构与性能的研究工作 E-mail: guojianbing_1015@126.com

收稿日期: 2019-01-21

引用格式: 徐定红,周颖,何玮頔,等. 复合材料用天然纤维的化学处理研究进展[J]. 工程塑料应用,2019,47(4): 138-143.

Xu Dinghong, Zhou Ying, He Weidi, et al. Progress in chemical treatment of natural fiber reinforced composites using natural fibers[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(4): 138-143.

基体的粘合性,但由于化学改性使用的化学品种繁多,仅有少数文献^[9,18]对纤维增强复合材料中化学处理的机理和利用进行了部分回顾。

1 碱处理

用于强化热塑性塑料和热固性材料时,碱性处理或丝光化是天然纤维中使用最多的化学处理方法之一。碱处理的重要修改是破坏网络结构中的氢键,从而增加表面粗糙度^[18]。这种处理去除了覆盖纤维细胞壁外表面上一一定量的木质素、蜡和油,同时会解聚纤维素并暴露短微晶。通常这种方法是向天然纤维中加入氢氧化钠(NaOH)水溶液促进了羟基的电离^[23]。这可使天然纤维的表面粗糙度增加,进而使得纤维能够更好的互锁。另外,这增加了纤维表面的纤维素暴露量,从而增加了能够反应的反应点。因此,碱处理对天然纤维的力学性能有着巨大的影响,尤其表现在提高天然纤维的强度和刚度。因此,碱处理常被直接用于木质素、半纤维素和纤维素化合物的提取^[24]。在碱性处理中,天然纤维浸泡在NaOH溶液中的时间、NaOH溶液浓度对其应用于复合材料的性能会有极大的影响。M. J. M. Ridzuan等^[25]研究10%的NaOH浓度溶液处理不同的浸泡时间(3,6,12,18,24 h)对纳皮尔草纤维拉伸强度及形态的影响,结果表明,经过6 h NaOH处理的纤维的拉伸强度最大。另一方面,微观形态学研究发现,浸泡18,24 h后纤维变得更粗糙,导致纤维严重的表面损伤,性能下降。A. K. Sinha等^[26]将蕉麻纤维用1%和3% NaOH处理,在扫描电子显微镜(SEM)下观察和分析经处理和未经处理的蕉麻样品的表面形态,图1是蕉麻纤维SEM照片(放大500倍)^[26],照片显示界面粘附力随着碱浓度的增加而增加。邓泉^[27]将黄麻纤维碱处理刻蚀纤维的表面,提高黄麻纤维表面的粗糙度,发现NaOH浓度为5%时的处理效果最佳。这是因为在碱浓度较高时,天然纤维过量脱木质素会导致纤维受损严重。在超过最佳NaOH浓度下,复合材料的拉伸强度会急剧下降。B. K. Sarkar等^[28]解释了其中原因是过高浓度的NaOH将大量结晶纤维素解聚,从而导致无定形纤维素含量增加^[23]。

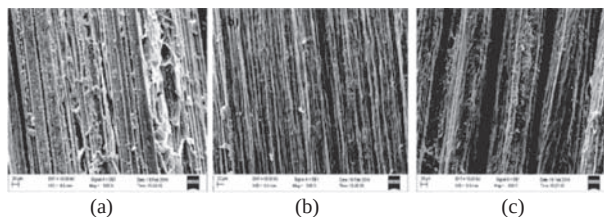


图1 蕉麻纤维 SEM 照片(放大500倍)

2 硅烷处理

一直以来,硅烷被用作偶联剂以使玻璃纤维更好地粘附到聚合物基体上,从而提高复合材料的力学性能。同样,硅烷偶联剂也可以通过化学反应,减少天然纤维-基体界面

中纤维素羟基的数量。在水分存在下,可水解的烷氧基会形成硅烷醇,然后硅烷醇与纤维中的羟基发生反应,形成稳定的共价键。A. Zegaoui等^[29]研究由氰酸酯(CE)和苯并恶嗪(BOZ)树脂与天然大麻纤维(NHF)组成的热固性树脂共混物,发现硅烷处理后的大麻纤维增强复合材料的弯曲强度、硬度、热稳定性和玻璃化转变温度(T_g)明显提高,原因是在使用硅烷偶联剂时,经处理的NHF在CE/BOZ树脂内部的良好分散和附着。A. Cagrialp等^[30]采用碱和硅烷处理废麻纤维制成聚苯并恶嗪复合材料。测试其热稳定性能与吸水性,发现硅烷处理的纤维复合材料具有比碱处理纤维复合材料更好的热稳定性能与更小的吸水性,通过SEM观测是由于硅烷处理的纤维复合材料具有更强的纤维-基体粘附界面。H. Kargarzadeh等^[31]用硅烷改性从洋麻韧皮纤维中分离的纤维素纳米晶体(CNCs),用于增强液态天然橡胶(LNR)/不饱和聚酯树脂(UP)复合材料。发现CNCs在UP和橡胶相中分散良好。图2是硅烷处理纤维素纳米晶体增强液态天然橡胶/UP复合材料透射电镜图。由此看出,纳米纤维素复合材料中的橡胶颗粒较小。随着CNCs的加入,复合材料的拉伸强度和冲击强度增加,黏弹性行为和热阻也得到改善。A. H. Michelena等^[32]在复合材料制造之前,向环氧树脂硬化剂中添加硅烷偶联剂替代天然纤维的直接化学预处理,制得了具有最佳力学性能的复合材料。因此,硅烷偶联剂的添加使得基体和纤维之间共价键合,从而修饰天然纤维-聚合物基体界面和增加界面强度。潘文平等^[33]研究甘蔗纤维素/天然橡胶复合材料,通过对甘蔗纤维素采用碱进行预处理,使植物纤维中的部分果胶、木素和半纤维素等低分子杂质被溶解,表面的杂质被除去,纤维表面变得粗糙,与基体之间的界面粘附能力增强;后用质量分数为0.5%~3%的硅烷偶联剂再进行处理,证实浓度为2%硅烷偶联剂处理过的甘蔗纤维素获得了更好的综合性能。

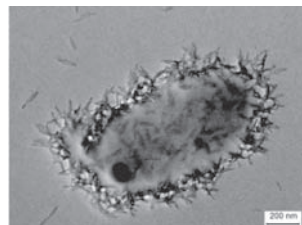
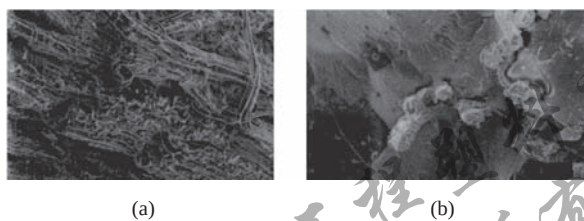


图2 硅烷处理纤维素纳米晶体增强液态天然橡胶/UP复合材料透射电镜图

3 乙酰化处理

乙酰化是将乙酰基官能团($\text{CH}_3\text{COO}-$)引入有机化合物的反应。将天然纤维乙酰化可促进纤维素纤维增塑酯化。但反应会产生副产物乙酸(CH_3COOH),在使用纤维之前必须从木质纤维素材料中除去。采用乙酸酐 $[\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3]$ 对纤维表面进行化学改性,用 $\text{CH}_3\text{COO}-$

取代天然纤维表面的羟基,从而改变这些天然纤维的性质,使其变得疏水。G. T. Mahesha 等^[34]使用从石楠树中提取的韧皮纤维增强 UP。发现乙酰化后的纤维增强复合材料的拉伸强度比未处理的纤维增强复合材料提高 53%,弯曲弹性模量和弯曲强度也均高于未经乙酰化处理纤维增强复合材料。图 3 是韧皮纤维增强 UP 断面 SEM 图^[34]。由图 3 可见,乙酰化处理的纤维与基体之间的粘合性得到改善。J. Datta 等^[35]研究同样发现经乙酰化处理后的洋麻纤维增强热塑性聚氨酯复合材料的拉伸性能、硬度、回弹性得到提高,吸水性变低。K. C. Hung 等^[36]使用乙酰化成功降低木质纤维素的亲水性并提高耐候性和耐腐蚀性,并研究乙酰化前后竹纤维增强竹塑复合材料 (BPCs) 的自然老化特性。与未改性的复合材料在自然老化期间相比,乙酰化 BPCs 的力学性能的保留率显著提高,材料的抗霉性高于未改性的复合材料。J. Zhu 等^[37]采用乙酰化处理的亚麻纤维增强天然酚醛树脂作为超轻型电动车辆材料。发现复合材料的拉伸性能显著得到改善,弯曲性能增强,但冲击性几乎没有影响。



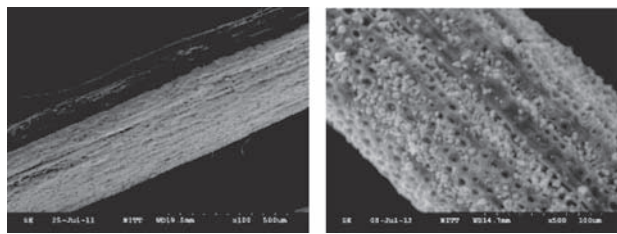
(a) (b)
a—未经乙酰化; b—乙酰化处理

图 3 韧皮纤维增强 UP 断面 SEM 图

4 苯甲酰化处理

苯甲酰化是化学处理天然纤维的重要方法之一。其中苯甲酰氯最常用于天然纤维的化学处理。苯甲酰氯包含苯甲酰基,这归因于处理纤维的亲水性降低以及与疏水性 PS 基体的改善的相互作用。天然纤维中的羟基可与苯甲酰氯之间发生反应生成苯甲酰基基团,苯甲酰基团可使得纤维与基体的附着力增强,从而显著增加复合材料的强度,降低其吸水率并改善了其热稳定性。A. S. Singh 等^[38]提取高纯度竹子短微米纤维 (BMFs),在 BMFs 表面上接枝苯甲酰官能团,苯甲酰基官能团接枝的 BMFs 表现出更光滑的表面,通过傅立叶变换红外光谱 (FTIR) 与 BMFs 的三步热降解行为证实其表面改性,发现苯甲酰化的 BMFs 具有更好的热稳定性与疏水性。D. Sampathkumar 等^[39]采用苯甲酰氯处理槟榔纤维, TG-DTG 证明化学处理的槟榔纤维的热稳定性增加。化学处理的槟榔纤维的 X 射线衍射 (XRD) 结果显示比未处理的槟榔纤维更少的结晶度,因为化学反应会稍微改变纤维素链的有序堆积,与未处理的槟榔纤维相比,苯甲酰化处理的槟榔纤维的表面形貌发生明显变化,图 4 是苯甲酰氯处理槟榔纤维前后 SEM 图^[39]。Wei Liqing 等^[40]将杨木

纤维通过乙酸盐、丙酸盐、苯甲酸盐进行化学改性,然后与高密度聚乙烯 (PE-HD) 混合成木塑复合材料 (WPC),研究显示,改性后的纤维显示了更加的热稳定性和疏水性,通过比色法,显微镜和 FTIR 光谱分别监测老化 WPC 表面的颜色变化、表面形态和氧化程度。发现基于苯甲酰化纤维的 WPC 的老化表面裂纹和颜色变化最小;与未改性的纤维增强材料相比,当其暴露于褐腐病和白腐真菌时,苯甲酰化显著降低 WPC 的质量损失率,使其具有更好的生物耐久性和光稳定性。



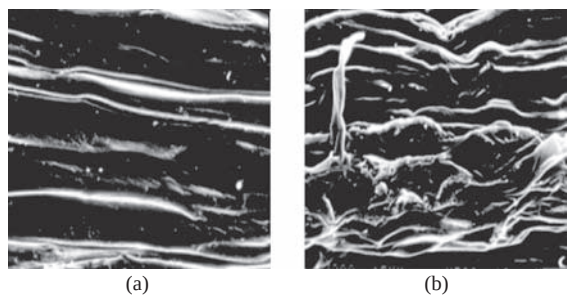
(a) (b)
a—未苯甲酰氯处理; b—苯甲酰氯处理

图 4 苯甲酰氯处理槟榔纤维前后 SEM 图

5 丙烯酸与丙烯腈接枝

丙烯腈接枝反应由纤维素分子的自由基引发。丙烯酸可以接枝聚合以改性天然纤维。王宇^[41]采用水溶液聚合方法以过硫酸钾 (KPS) 为引发剂, N, N'-亚甲基双丙酰胺 (NMBA) 为交联剂,将丙烯酸接枝到咖啡壳纤维素的骨架上制备出高吸水性树脂。另外,可以用高能辐射处理以产生自由基。M. S. Hassan^[42]通过 γ 辐射技术将黄麻纤维用丙烯酸接枝,将壳聚糖固定在接枝的黄麻纤维上,用作废活性染料的吸附剂。J. Garcia-Torres 等^[43]通过丙烯酸的常压等离子体增强化学气相沉积方法 (AP-PECVD) 对纤维素的基材的表面进行改性,发现与未处理的材料相比,处理后材料表面亲水性明显降低。V. K. Gupta 等^[44]发现在微波辐射影响下的接枝共聚是改变天然纤维性能的最佳方法之一。该课题组在微波辐射未使用引发剂的条件下,通过二元乙烯基单体 (丙烯酸甲酯 / 丙烯酰胺) 成功地接枝了丝瓜纤维。FTIR 结果显示在接枝样品上形成新键。TG 显示热稳定性得到改善, XRD 光谱显示接枝后结晶度降低,图 5 为丝瓜纤维接枝前后 SEM 照片^[44]。证实材料的表面得到接枝,接枝后的材料可从含水体系中去除了危险的刚果红染料,其最大吸附容量为 17.39 mg/g,可以用作水净化的吸附剂、聚合物复合材料中的增强材料等其它工业用途。章倩^[45]采用五种玻璃化转变温度的丙烯酸酯共聚乳液浸泡苕麻,对苕麻增强聚丙烯复合材料界面进行改性。发现经丙烯酸酯共聚乳液处理后的苕麻纤维水接触角明显增大,从原来的 66.76° 增加到 85° 以上。同时,随着乳液玻璃化转变温度的增加,复合材料界面的剪切强度逐渐增加,在玻璃化转变温度为 83℃ 时,剪切力

提高 47.07%,后随着玻璃化转变温度的增加界面剪切强度开始下降。浸泡过的纱线强度比原纱线强度大,并且随着乳液浓度的增加强度先增加后减小,在 15% 时达到最大值,浸泡过的织物也有同样的规律。



(a) 未接枝处理; b—接枝处理

图 5 丝瓜纤维接枝前后 SEM 照片

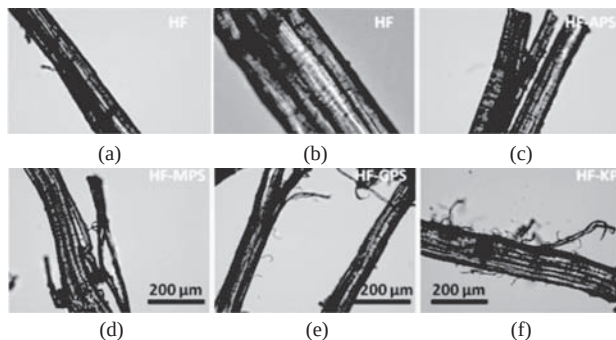
6 马来酸酐处理

马来酸酐(MAH)长期被广泛用于填料和纤维增强材料的复合材料的表面处理。MAH 接枝处理的天然纤维增强复合材料吸水率可明显降低,复合材料的拉伸、弯曲及冲击强度可得到提高^[46-49]。An Shengnan 等^[50]采用杨木纤维与聚(3-羟基丁酸酯-4-羟基丁酸酯)(P34HB)制得绿色可生物降解复合材料。发现 MAH 的加入可使基体和木纤维之间形成新的键,增加纤维与基体界面粘合力,随着 MAH 的加入,复合材料的力学性能增加,复合材料的热稳定性随着结构完善程度的增加而增加,MAH 最佳用量为 0.5%。Yu Tao 等^[51]制备出 MAH 接枝聚乳酸(PLA)增容剂(PLA-g-MAH)。PLA-g-MAH 的添加使得短苎麻纤维增强 PLA 复合材料的拉伸、弯曲强度和冲击强度得到改善。SEM 图像证实添加 PLA-g-MAH 的复合材料可以使纤维与基体之间具有更好的粘合性,随着 PLA-g-MAH 的加入,复合材料的维卡软化点和降解温度提高,玻璃化转变温度降低。Zhang Keke 等^[52]将 MAH 接枝到纤维素纤维上,后用碳酸锌将锌离子接枝到形成的纤维素纤维上。当锌含量增加至 4.96% 时,材料的阻燃性和热降解性得到显著改善。T. Sullins 等^[53]研究了碱与 MAH 处理对大麻纤维增强聚丙烯复合材料的拉伸和弯曲性能的影响。其中只用 MAH 处理纤维的复合材料力学性能最佳。化学处理后 15% 纤维增强复合材料的弯曲强度、弯曲弹性模量以及拉伸强度、拉伸弹性模量分别增加 37%, 37%, 68% 和 213%。30% 纤维增强复合材料的弯曲强度、弯曲弹性模量以及拉伸强度、拉伸弹性模量分别增加了 91%, 132%, 122% 和 297%。

7 高锰酸盐处理

高锰酸盐是含有高锰酸盐基团 MnO_4^- 的化合物。高锰酸盐处理导致通过 MnO_3^- 离子形成纤维素自由基。高活性 Mn_3^+ 离子负责引发接枝共聚,大多数高锰酸盐处理是通过使

用不同浓度的高锰酸钾溶液进行的,其碱浸预处理后的浸泡时间为 1~3 min。J. Datta 等^[54]比较乙酰化、异氰酸酯 MAH 和高锰酸盐处理洋麻天然纤维对洋麻天然纤维增强热塑性聚氨酯复合材料的形态和力学性能影响。发现采用乙酰化与高锰酸盐处理的纤维复合材料性能最好。增加聚合物中的纤维添加量会使得复合材料硬度值和吸水率变大。当洋麻纤维添加超过 30% 时,复合材料的拉伸强度和回弹性降低。D. M. Panaitescu 等^[55]采用无碱预处理方式,将 HF 用 γ -氨基丙基三乙氧基硅烷(APS)、 γ -甲氧基丙氧基丙基三甲氧基硅烷(GPS)、 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(MPS)和高锰酸钾处理,图 6 是未经处理的 HF 和经过处理的 HF 的光学显微镜图像^[55]。由图 6 可见,改善汽车部件用聚丙烯/HF 复合材料的力学性能,发现 MPS 和 KP 处理最有效,可使复合材料的拉伸弹性模量增加 67%,可在工业上推广应用。A. Mukherjee 等^[56]采用草酸-高锰酸钾引发剂引发的浸渍机理实现丙烯腈与稻草上的自由基聚合物接枝,证明该方法成功将稻草中较少的木质素与无机盐分散,同时复合材料的阻燃性能得到明显提高。李文军^[57]通过实验和分子动力学模拟仿真研究,揭示高锰酸钾水溶液改性能够使聚丙烯/天然纤维复合材料的性能得到改善的原因主要涉及三个方面:首先,高锰酸钾表面改性后苎麻纤维表面明显变粗糙,从而增加了纤维与聚丙烯基体之间的有效接触面积,使苎麻纤维与聚丙烯基体界面之间的机械锁结强度增强。其次,高锰酸钾改性后天然纤维中纤维素分子的自由体积孔隙变小,有利于降低天然纤维的吸水率。最后,高锰酸钾改性后聚丙烯分子与纤维表面之间的弱范德华力得到增强,从而提高了天然纤维与聚合物基体之间的界面粘结强度,最终改善聚丙烯/天然纤维复合材料的力学性能,复合材料的拉伸强度,弯曲强度和冲击强度最大增加了 27.80%、15.71% 和 38.64%。



a—HF (放大 1000 倍); b—HF (放大 500 倍); c—HF-APS;
d—HF-MPS; e—HF-GPS; f—HF-KP

图 6 未经处理的 HF 和经过处理的 HF 的光学显微镜图像

8 过氧化物处理

有机过氧化物容易分解自由基,后与基体和纤维素纤维的羟基基团反应。过氧化苯甲酰(BP)和过氧化二异丙

苯(DCP)是用于天然纤维表面改性的有机过氧化物。W. Jordan等^[58]比较过氧化物和高锰酸盐处理香蕉纤维对低密度聚乙烯(PE-LD)/香蕉纤维复合材料性能的影响。发现,过氧化物处理的材料使拉伸性能提高,高锰酸盐处理后的效果不确定。与未处理的香蕉纤维相比,过氧化物处理的纤维在复合材料性能改善方面更具优势。M. Sood等^[59]也发现用NaOH, BP与MAH协效处理剑麻纤维要好于仅用NaOH与MAH配合的效果。

9 异氰酸酯处理

异氰酸酯是含有异氰酸酯官能团 —N=C=O 的化合物,其非常易于与纤维素的羟基反应。刘芬^[60]研究发现木质素分子中丰富的醇羟基与酚羟基可提供活泼氢与异氰酸酯组分反应制备木质素基的聚氨酯材料;同时,木质素分子中刚性芳香苯环结构的存在,在一定程度上提高了木质素基聚氨酯材料的拉伸强度及热力学稳定性能。S. Gómez-Fernández等^[61]通过异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)中的异氰酸酯基团与木质素(k-IPDI)中存在的羟基反应,将商业牛皮纸木质素(k-木质素)官能化后加入软质聚氨酯泡沫中,观察到k-木质素中存在的大约一半羟基被官能化,发现木质素的官能化有助于木质素与聚氨酯基体产生较强的化学连接,含有k-木质素的泡沫具有更高的拉伸弹性模量和更高的吸收能量的能力。Liu Wendi等^[62]将HF和环氧化大豆油(AESO)制备高性能和高生物基含量的生物复合材料。用异氰酸根乙基甲基丙烯酸酯(IEM)和3-异丙基二甲基苄基异氰酸酯(TMI)分别用作AESO的反应稀释剂,IEM与TMI通过自由基聚合与AESO交联,同时与HF的 —OH 基团反应,提高了AESO单体的不饱和度。IEM-AESO和TMI-AESO树脂的黏度和固化温度得到改善,在排放有害空气污染物同时,制备出HF增强复合材料。发现TMI对复合材料的增强效果高于IEM。具有15% IEM改性AESO的复合物(基于IEM-AESO共混物的总质量)具有与30%苯乙烯的复合物相当的拉伸和弯曲强度;15%TMI得到的复合材料比15% IEM或30%苯乙烯的复合材料具有更高的拉伸强度、弯曲强度和弯曲弹性模量。相对于来自纯AESO树脂的复合材料,IEM或TMI复合材料的储能模量,玻璃化转变温度和耐水性得到显著改善。

10 展望

天然纤维被认为是复合材料中人造纤维的潜在替代品。虽然天然纤维具有低成本和低密度的优点,但它们仍存在许多缺陷。天然纤维的一个严重问题是它们强烈的极性,造成与大多数聚合物基体不相容。虽然表面处理对经济有负面影响,但它们有可能克服不兼容的问题。化学处理可以增加纤维和基体之间的界面粘附力,并降低纤维的吸水率。因此,化学处理可以用来提高天然纤维增强复合材料的性

能。氢氧化钠、硅烷偶联剂、乙酰基官能团、丙烯酸、MAH、异氰酸酯、高锰酸钾、过氧化物等都可用作化学改性溶剂。大多数化学处理方法在改善天然纤维增强复合材料的纤维强度、与纤维基体黏附性方面取得了不同程度的成功,今后针对不同的纤维采用的化学方法将更具有针对性。

参考文献

- [1] 唐钱,等. 高分子通报,2016(12):22-28.
Tang Qian, et al. Polymer Bulletin, 2016(12):22-28.
- [2] 肖加余,等. 玻璃钢/复合材料,2000(2):38-43.
Xiao Jiayu, et al. Fiber Reinforced Plastics / Composites, 2000(2):38-43.
- [3] Terzopoulou Z N, et al. Industrial Crops & Products, 2015, 68:60-79.
- [4] Alhuthali A, et al. Journal of Materials Science, 2013, 48(18):6331-6340.
- [5] 姜爱菊. 剑麻纤维增强聚乳酸复合材料的制备及性能研究[D]. 广州:华南理工大学, 2012.
Jiang Aiju. Preparation and properties of sisal fiber reinforced polylactic acid composites[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2012.
- [6] 张璐,等. 玻璃钢/复合材料,2010(3):81-83.
Zhang Lu, et al. Fiber Reinforced Plastic / Composites, 2010(3):81-83.
- [7] Bledzki A K, et al. Composites Science & Technology, 2010, 70(5):840-846.
- [8] Aigbodion V S, Atuanya C U. Improving the properties of epoxy / melon shell bio-composites: Effect weight percentage and form of melon shell particles[J]. Polymer Bulletin, 2016, 73(12):1-13.
- [9] Zimniewska M, Wladyka-Przybylak M. Natural fibers for composite applications[M]. Singapore: Springer Singapore, 2016.
- [10] 明瑞豪. 亚麻纤维增强立构聚乳酸复合材料的研究初探[D]. 上海: 东华大学, 2015.
Ming Ruihao. Research on flax fiber reinforced vertical polylactic acid composites[D]. Shanghai: Donghua University, 2015.
- [11] 金霄,等. 中国塑料, 2017, 31(10):6-11.
Jin Xiao, et al. China Plastics, 2017, 31(10):6-11.
- [12] Manimaran P, et al. Carbohydrate Polymers, 2017, 181: 650-658.
- [13] Thakur V K, et al. Carbohydrate Polymers, 2014, 109(13):102-117.
- [14] Thakur V K, et al. Carbohydrate Polymers, 2014, 104(1):87-93.
- [15] Vinayaka D L, et al. Industrial Crops & Products, 2017, 100:126-131.
- [16] 罗琦. 黄麻纤维增强聚丙烯基复合材料的制备与力学性能的研究[D]. 上海: 东华大学, 2010.
Luo Qi. Preparation and mechanical properties of jute fiber reinforced polypropylene matrix composites[D]. Shanghai: Donghua University, 2010.
- [17] Pervaiz M, Sain M M. Resources Conservation & Recycling,

- 2003, 39(4):325–340.
- [18] Senthamarakannan P, et al. Carbohydrate Polymers, 2018, 186: 332–343.
- [19] Vinayaka D L, et al. Industrial Crops & Products, 2017, 100:126–131.
- [20] Ramamoorthy S K, et al. Cellulose, 2015, 22(1):637–654.
- [21] Ray D, et al. Bulletin of Materials Science, 2001, 24(2):129–135.
- [22] Naseem A, et al. International Journal of Biological Macromolecules, 2016, 93(A):296–313.
- [23] Swain S K, Sahoo G, Sarkar N. Manufacturing of chemically modified date palm leaf fibre-reinforced polymer composites[M]. Manufacturing of Natural Fibre Reinforced Polymer Composites. Springer International Publishing, 2015:291–308.
- [24] Jähn A, et al. Spectrochimica Acta Part A Molecular & Biomolecular Spectroscopy, 2002, 58(10):2 271–2 279.
- [25] Ridzuan M J M, et al. Procedia Manufacturing, 2015, 2:353–358.
- [26] Sinha A K, et al. Materials Today Proceedings, 2017, 4(8): 8993–8996.
- [27] 邓泉. 黄麻纤维的表面处理及其增强衣康酸环氧复合材料的性能 [D]. 北京: 北京化工大学, 2017.
- Deng Quan. Surface treatment of jute fiber and its performance enhancement of itaconic acid epoxy composites[D]. Beijing:Beijing University of Chemical Technology, 2017.
- [28] Sarkar B K, et al. Composites Science & Technology, 2004, 64(13):2 213–2 219.
- [29] Zegaoui A, et al. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2018, 26(5):1 219–1 228.
- [30] Cagialp A, et al. Composites Part B:Engineering, 2018, 146:145–154.
- [31] Kargarzadeh H, et al. Polymer, 2015, 71(10):51–59.
- [32] Michelena A H, et al. Procedia Engineering, 2017, 200:448–456.
- [33] 潘文平. 橡塑技术与装备, 2017, 43(20):46–49.
- Pan Wenping. China Rubber / Plastics Technology and Equipment, 2017, 43(20):46–49.
- [34] Mahesha G T, et al. Materials Today Proceedings, 2018, 5 (1): 138–144.
- [35] Datta J, et al. Industrial Crops & Products, 2015, 74:566–576.
- [36] Hung K C, et al. Polymer Degradation & Stability, 2012, 97(9):1 680–1 685.
- [37] Zhu J, et al. Industrial Crops & Products, 2015, 67:346–354.
- [38] Singh A S, et al. Materials Chemistry & Physics, 2017, 199:23–33.
- [39] Sampathkumar D, et al. Ciência & Tecnologia Dos Materiais, 2015, 27(2):121–135.
- [40] Wei Liqing, et al. Polymer Degradation & Stability, 2013, 98(7):1 348–1 361.
- [41] 王宇. 咖啡壳纤维素接枝丙烯酸合成高吸水树脂的研究 [D]. 昆明: 昆明理工大学, 2017.
- Wang Yu. Study on the synthesis of superabsorbent resin from coffee shell cellulose grafted acrylic acid[D]. Kunming:Kunming University of Science and Technology, 2017.
- [42] Hassan M S. Radiation Physics & Chemistry, 2015, 115:55–61.
- [43] Garcia-Torres J, et al. Applied Surface Science, 2014, 305(16):292–300.
- [44] Gupta V K, et al. Carbohydrate Polymers, 2014, 111(20):556–566.
- [45] 章倩. 苎麻增强聚丙烯复合材料界面性能研究 [D]. 上海: 东华大学, 2015.
- Zhang Qian. Study on interfacial properties of ramie reinforced polypropylene composites[D]. Shanghai:Donghua University, 2015.
- [46] 夏英, 等. 大连工业大学学报, 2016(1):48–51.
- Xia Ying, et al. Journal of Dalian Institute of Light Industry, 2016(1):48–51.
- [47] 陈波. 剑麻纤维填充聚丙烯复合材料性能研究 [D]. 上海: 华东交通大学, 2014.
- Chen Bo. Study on properties of sisal fiber filled polypropylene composites[D]. Shanghai:East China Jiaotong University, 2014.
- [48] 黄丽婕, 等. 塑料工业, 2016, 44(2):8–12.
- Huang Lijie, et al. China Plastics Industry, 2016, 44(2):8–12.
- [49] Sood M, et al. Materials Today:Proceedings, 2018, 5(2): 5673–5 678.
- [50] An Shengnan, et al. Industrial Crops & Products, 2017, 109:882–888.
- [51] Yu Tao, et al. Composites Part A Applied Science & Manufacturing, 2014, 64(21):139–146.
- [52] Zhang Keke, et al. Carbohydrate Polymers, 2016, 136:121–127.
- [53] Sullins T, et al. Composites Part B, 2017, 114:15–22.
- [54] Datta J, et al. Industrial Crops & Products, 2015, 74:566–576.
- [55] Panaitescu D M, et al. Journal of Industrial & Engineering Chemistry, 2016, 37:137–146.
- [56] Mukherjee A, et al. Journal of Advanced Research, 2017, 8(1):73–83.
- [57] 李文军. 苎麻纤维 / 聚丙烯车用复合材料的制备及改性机理研究 [D]. 长沙: 湖南大学, 2017.
- Li Wenjun. Preparation and modification mechanism of ramie fiber/polypropylene composites[D]. Changsha:Hunan University, 2017.
- [58] Jordan W, et al. Procedia Engineering, 2017, 200:283–289.
- [59] Sood M, et al. Materials Today Proceedings, 2015, 2(4–5):3 149–3 155.
- [60] 刘芬. 木质素基聚氨酯材料的制备及其性能表征 [D]. 广州: 华南理工大学, 2015.
- Liu Fen. Preparation and characterization of lignin-based polyurethane materials[D]. Guangzhou:South China University of Technology, 2015.
- [61] Gómez-Fernández S, et al. Industrial Crops & Products, 2017, 100:51–64.
- [62] Liu Wendi, et al. Composites Science & Technology, 2018, 160:60–68.