复合材料学报 第19卷 第5期 10月 2002年
ACTA MATERIAE COMPOSITAE SINICA Vol. 19 No. 5 October 2002

文章编号: 1000-3851(2002)05-0014-08

# 亚麻/LLDPE复合材料力学性能的研究

许 瑞, 徐 闻, 程赫鹏
(高分子材料工程国家重点实验室, 四川大学 高分子研究所, 成都 610065)

**摘 要:** 本文研究了碱液及硅烷偶联剂对亚麻纤维结构与性能的影响, 讨论了碱液及硅烷偶联剂浓度、亚麻预处理时间对亚麻/LLDPE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, 亚麻/LLDPE复合材料的力学性能有明显提高。

**关键词:** 亚麻; 硅烷偶联剂
**中图分类号:** TB332 **文献标识码:** A

## STUDY ON MECHANICAL PROPERTIES OF FLAX/LLDPE LAMINATE

XU Rui, XU Wen, CHENG He-peng
(The State Key Lab. of Polymer Materials Engineering, Polymer Research Institute of Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: The effects of alkali solution and silane coupling agent on the structure and properties of flax fibers as well as the effect of pretreatment of flax weave with alkali solution and silane on the mechanical properties of flax weave/LLDPE laminate were studied. The experiment results show that the moisture and thermal stability of flax are improved, and the degree of crystallinity and crystal face distance of flax are decreased after the flax weave is treated with alkali solution or silane. The tensile strength is increased from 84.8 MPa to 96.9 MPa, in case the fabric is pretreated with alkali solution; the tensile strength, flexural strength and flexural modulus are increased from 84.8 MPa, 30.1 MPa, 1.95 GPa to 108.9 MPa, 64.6MPa, 7.88 GPa after the flax weave is pretreated with A-151.

Key words: flax weave; silane coupling agent

天然纤维具有价格低廉、密度低、显著的环保优越性、来自可再生的资源、易生物降解、易回收处理等优点, 不仅可在一些构件中替代玻璃纤维用作增强材料, 而且有望进入承载构件外部构件的应用领域[1~6]。近几年, 国内一些学者对天然纤维复合材料进行了研究。杨庆贤[7]对木/PVC复合材料, 叶颖薇等[8]对竹纤维、椰纤维增强水泥复合材料, 李国忠等[9]对棉秆纤维/石膏基复合材料及其增强机理进行了研究。郑融等[10]制成了力学性能优异的单向黄麻纤维/环氧和随机分布短黄麻纤维/环氧复合材料, 讨论了复合材料的破坏机理和微观形貌。

亚麻属韧皮纤维, 是一年生草本植物, 对气候的适应性很强。亚麻纤维具有较高的强度和模量, 传统上用于纺织工业。近年来, 亚麻用于复合材料的增强材料的研究也有报道。Hepworthd等[11]研究了亚麻增强环氧、酚醛复合材料的力学性能。Hornsby等[12]对亚麻短纤维填充PP复合材料的力学性能进行了研究, 并分析了该复合材料的微观结构。但对亚麻织物增强热塑性树脂复合材料的研究尚未见报道。

本文研究了碱液及偶联剂对亚麻织物结构与性能的影响, 研制了亚麻织物/线型低密度聚乙烯(LLDPE)复合材料, 讨论了碱液和硅烷预处理对该复合材料力学性能的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原料

亚麻织物: 纯亚麻坯布, 哈尔滨亚麻厂产品。

LLDPE膜: 绵阳塑料厂产品, 拉伸强度15.3

收稿日期: 2000-12-26; 收修改稿日期: 2001-03-13
作者介绍: 许 瑞(1974), 男, 博士, 主要从事天然植物纤维复合材料的研究。

MPa，弹性模量 609.4 MPa，断裂伸长率> 600 %。

NaOH：成都金山化学试剂厂产品，化学纯。V-氨丙基三乙氧基硅烷(KH-550)，V-缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷(KH-560)，V-(甲基丙烯酰氧基)丙基三甲氧基硅烷(KH-570)：南京曙光化工厂产品。乙烯基三乙氧基硅烷(A-151)：哈尔滨化工研究所实验厂产品。过氧化二异丙苯(DCP)：沈阳市新西试剂厂产品。乙酸：成都金山化学试剂厂产品，分析纯。

### 1.2　复合材料的制备

将裁剪成一定尺寸的亚麻布分别浸渍于一定浓度的 NaOH 水溶液，KH-550，KH-560 和 KH-570 水溶液(溶液中含有一定量的乙酸，以利于 KH-560，KH-570 水解)和溶有 DCP 的 A-151 乙醇溶液五种处理液中，处理不同时间，阴干后于 80 ℃烘干燥 4 h。将烘干的亚麻织物与 LLDPE 膜层叠，在一定温度、压力下于 50t 平板硫化机上模压成型。

### 1.3　性能测试与表征

#### 1.3.1　亚麻织物的力学性能

亚麻织物的强度及断裂伸长率按 GB3923-83 规定，于 INSTRON 4302 型万能电子试验机上进行测定，试样长度 250 mm×50 mm，夹持长度 150 mm，拉伸速度 100 mm/min，断裂时间 20 s。

#### 1.3.2　FT-IR，TGA 和 DSC 测试

采用 PARAGON1000 型 FT-IR 红外测试仪测定，扫描范围 4000 $cm^{-1}$～450 $cm^{-1}$，分辨率 4 $cm^{-1}$。TGA 和 DSC 采用 THERMAL ANALYST 2000 型热分析仪进行测定，升温速率 10℃/min，气氛 $N_2$。

#### 1.3.3　X-ray 衍射分析

采用日本 Rigaku D/MAX-ⅢA 型 X-ray 衍射仪，阳极靶采用 Cu 靶，仪器参数：负载功率 1.5 kW，工作电压 35 kV，工作电流 30 mA，衍射角度 5～50°，扫描速度 1°/min，步宽 0.05°/步。采用称重法计算织物的结晶度。

#### 1.3.4　亚麻织物/LLDPE 复合材料的力学性能

复合材料拉伸性能按 GB1447-83 规定，于 INSTRON 4302 型万能电子试验机上进行测定，试样尺寸 120 mm×12.5 mm×3 mm，拉伸速度 10 mm/min。弯曲性能按 GB1449-83 规定，于 INSTRON 4302 型万能电子试验机上进行测定，试样尺寸 80 mm×15 mm×4 mm，跨距 60 mm，加载速度 2 mm/min。

## 2　结果与讨论

### 2.1　亚麻织物的性能测试与表征

亚麻织物的力学性能如 Table 1 所示。经向拉伸强度为 110 MPa，断裂伸长率为 8.54 %；纬向拉伸强度 120 MPa，断裂伸长率 4.01 %。

Fig. 1 所示为亚麻织物的红外光谱，在 3406.6

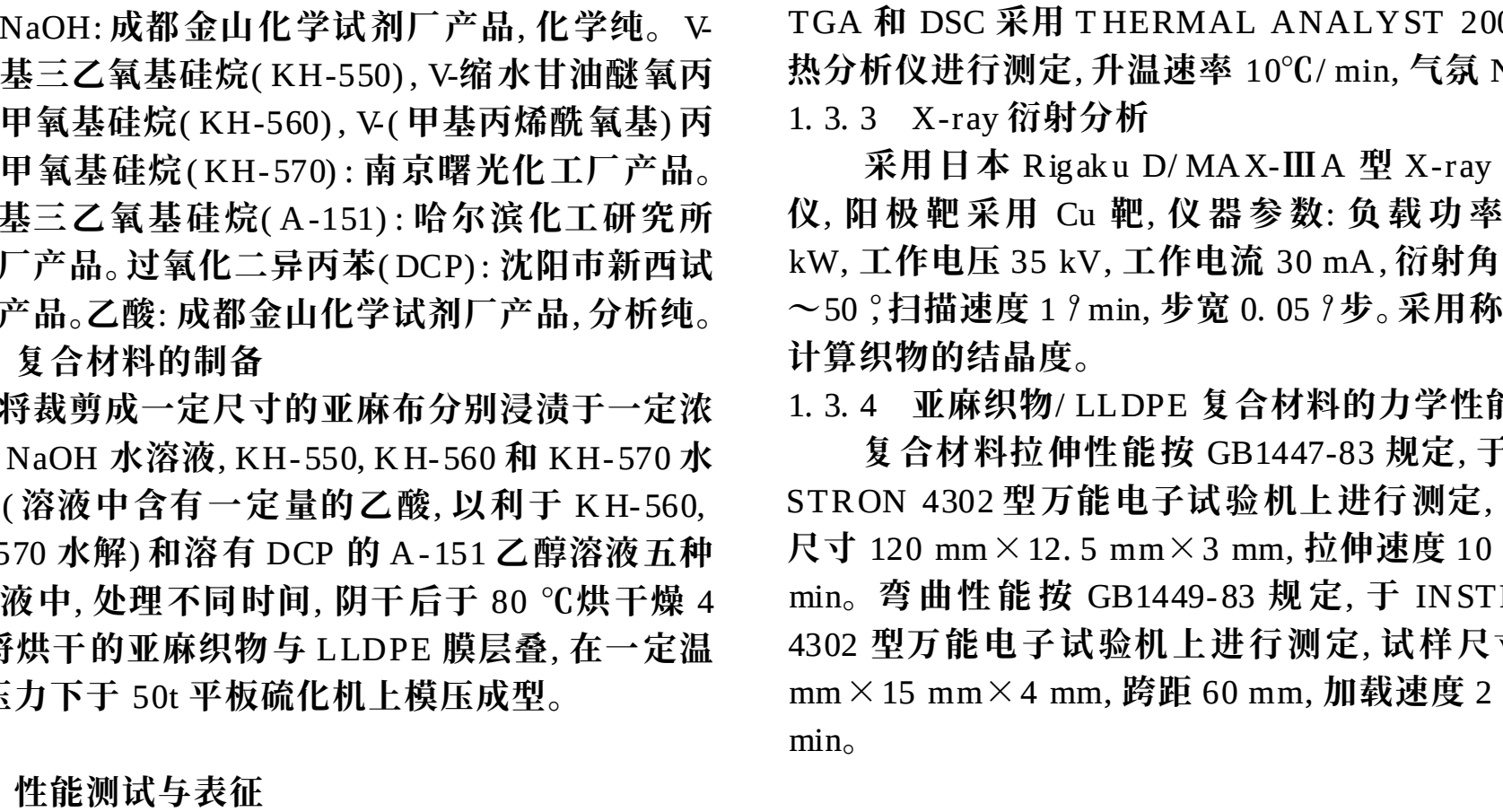



图 1　亚麻织物的红外谱图

Fig. 1　FTIR spectra of flax weave

表 1　亚麻织物的力学性能

Table 1　Mechanical properties of flax weave

| Fiber | Tensile strength | | | Elongation at break | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | e/ MPa | S.D.* /MPa | $C_v^*$ / % | X/ % | S.D. / % | $C_v$/ % |
| Flax weave( warp) | 110 | 4.1 | 3.7 | 8.54 | 0.9 | 11 |
| Flax weave( weft) | 120 | 7.8 | 6.5 | 4.01 | 1.2 | 30 |

* S.D.—— 标准偏差; $C_v$—— 离散系数 ;　* S.D.—— Standard deviation; $C_v$—— Coefficient of variability

表 2　碱液处理亚麻织物的结晶度及晶面间距

Table 2　Degree of crystallinity and crystal face distance of alkali-treated flax fibers

| Sample | Degree of crystallinity /% | Crystal face distance / | | |
|---|---|---|---|---|
| | | $1\bar{1}0$ | 110 | 200 |
| Flax weave (blank) | 59.85 | 6.508 | 5.557 | 4.065 |
| 3 % alkali treated flax weave | 59.67 | 6.042 | 5.275 | 3.896 |
| 5 % alkali treated flax weave | 59.83 | 5.959 | 5.240 | 3.877 |
| 10 % alkali treated flax weave | 46.61 | 6.010 | 5.345 | 3.989 |

$cm^{-1}$处有-OH 强吸收峰, 说明亚麻中含有大量的羟基, 有较高的极性和亲水性, 与疏水性基体(LLDPE)的相容性较差。

亚麻 TGA 曲线如 Fig. 2 所示。其热降解主要分为以下四个阶段: (1) 温度在 25℃～150℃之间时, 主要是织物中纤维素物理吸附的水进行解吸; (2) 温度在 150℃～240℃之间, 纤维素结构中某些葡萄糖单元基开始脱水; (3) 温度在 240 ℃～400 ℃之间, 纤维素结构中糖苷键开始断裂, 一些 C-O 键和 C-C 键也开始断裂, 并产生一些新的产物和低分子量的挥发性化合物; (4) > 400 ℃纤维素结构的残余部分进行芳环化, 逐步形成石墨结构及木质素的热氧化。亚麻分解温度为 366 ℃。

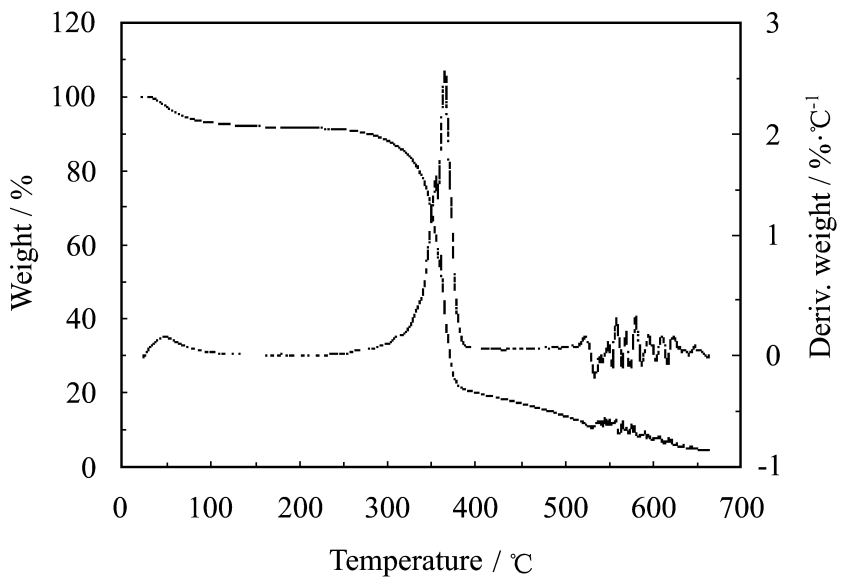



图 2　亚麻织物的热重分析

Fig. 2　TGA of flax weave

## 2.2　碱液及硅烷偶联剂处理对亚麻织物结构与性能的影响

### 2.2.1　TGA 和 DSC 分析

经碱液及硅烷偶联剂 KH-550, A-151 处理后, 亚麻织物吸湿率有所降低。温度低于 150℃时, 亚麻的失重分别由 8.03% 减小到 4.69%, 4.80%, 6.39%。由 DTA 曲线可知, 未处理及处理麻织物的热降解主要发生在 300℃～400℃之间, 这主要与纤维素葡萄糖苷键的断裂有关(Fig. 3)。

从 DSC 分析可以看出(Fig. 4), 亚麻在 375℃时出现明显的吸热峰, 这主要与麻织物中左旋葡萄聚糖的形成和挥发、纤维素发生强的热裂解有关。80℃附近有一个宽吸热峰, 经碱液和硅烷处理后, 这一峰减小, 吸收焓相应减小, 说明织物的吸湿率降低(Fig. 4)。经处理后, 370℃附近的宽吸热峰均向低温方向移动, 同时吸收焓也减小。这主要是由于水解硅烷与麻纤维中纤维素产生了化学反应, 碱液处理使纤维素发生了变化。

### 2.2.2　X-ray 衍射分析

经不同浓度碱液处理后, 麻织物收缩, 同时纤维的微结构发生变化。亚麻在 13°, 16°出现较弱衍射峰, 22°出现强衍射峰, 这三个峰是天然纤维素的典型衍射峰。与未处理时相比, 亚麻织物经 3%, 5% 碱液处理后, 结晶度变化不明显, 2[ 角 13°, 16°时衍射峰强度增大, 22°时的衍射峰变化不明显。10% 碱液处理后, 亚麻的结晶度大幅度下降, 说明该浓度的碱液对亚麻的损伤较大, 2[ 角 13°, 16°衍射峰强度与 3%, 5% 碱液处理时相近, 22°的衍射峰强度却明显增大。经不同浓度碱液处理后, 亚麻的晶面间距下降(Table 2, Fig. 5)。

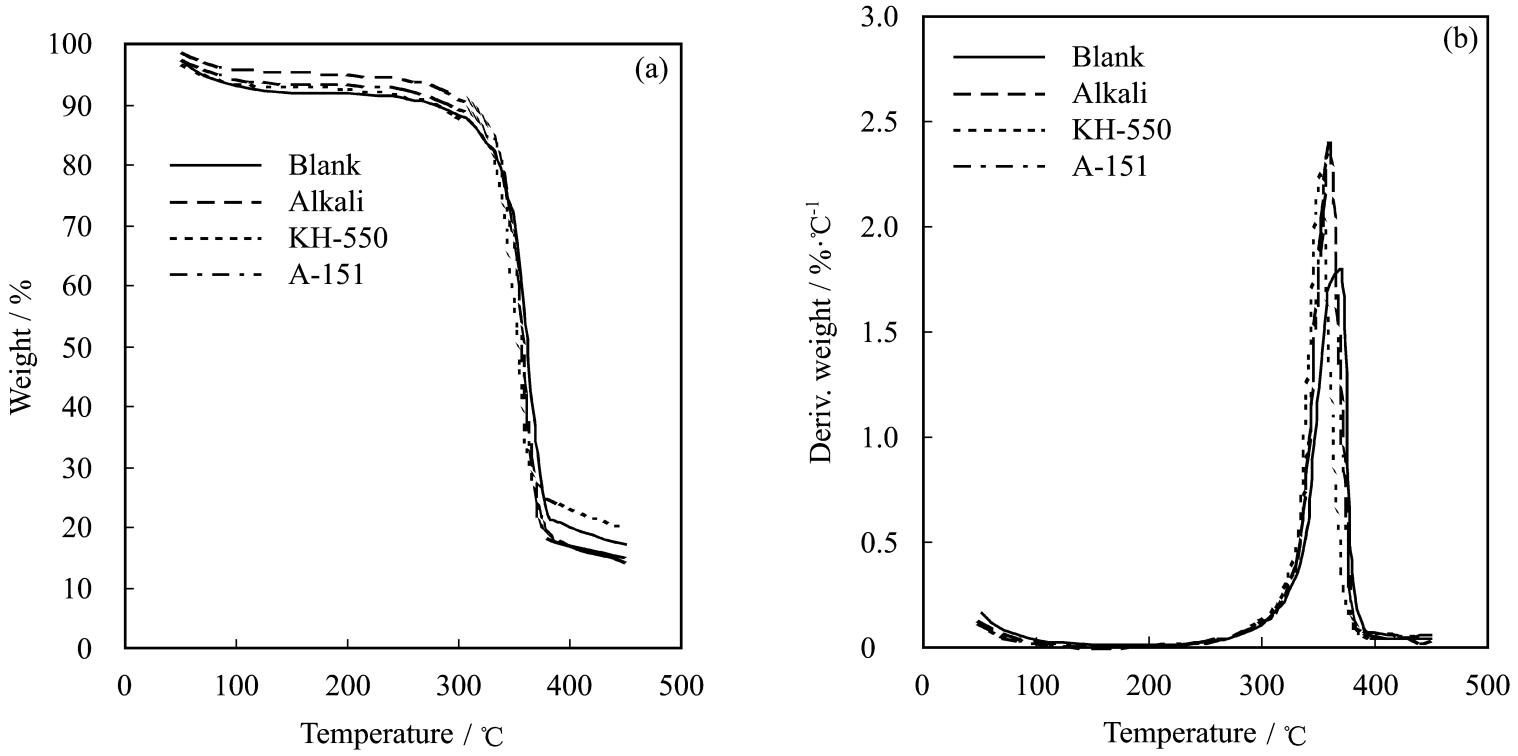



**图 3　未处理及处理亚麻织物的热重分析**

Fig. 3　TGA and DTG of untreated and treated flax weave

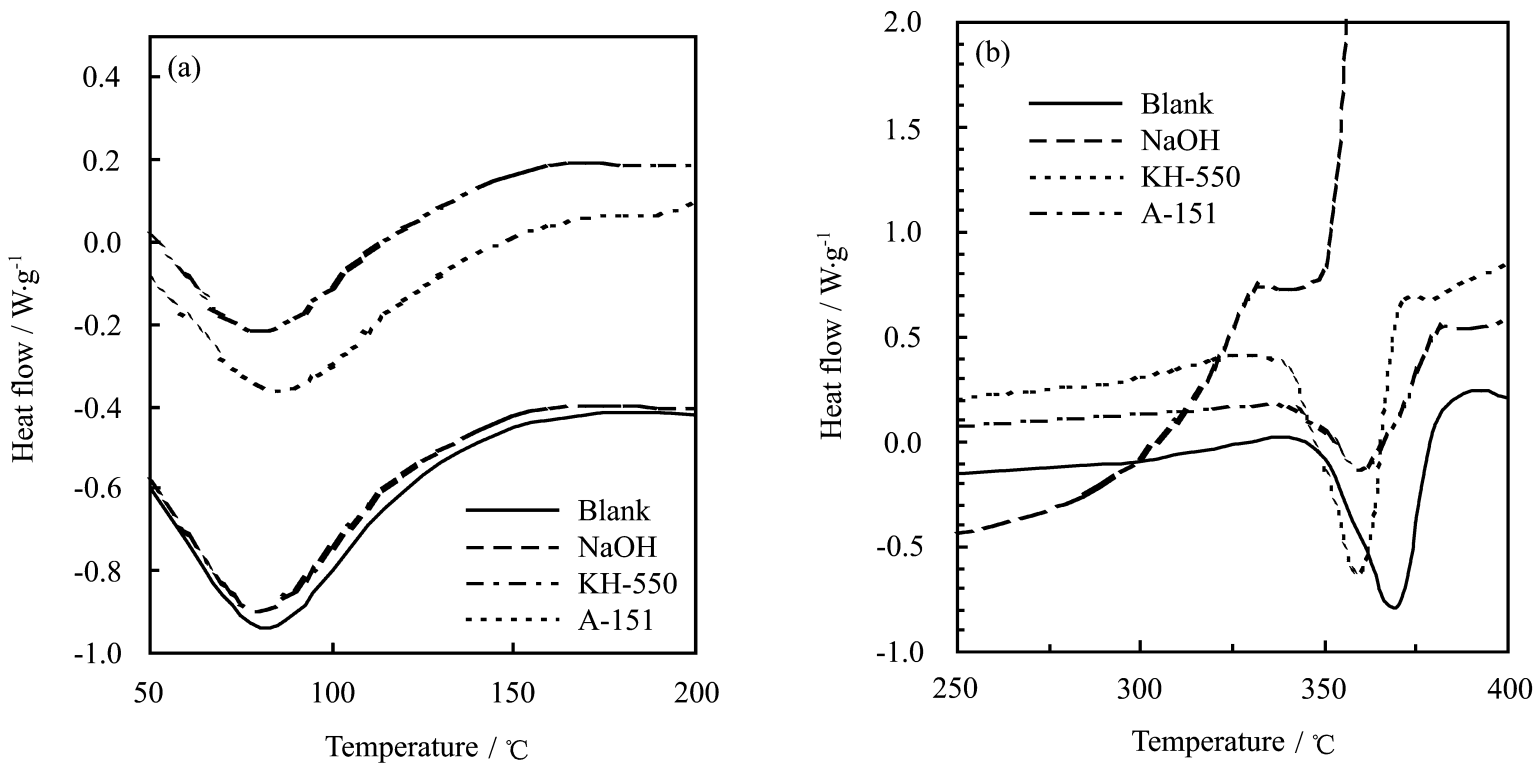



**图 4　未处理及处理亚麻织物的差示扫描量热分析**

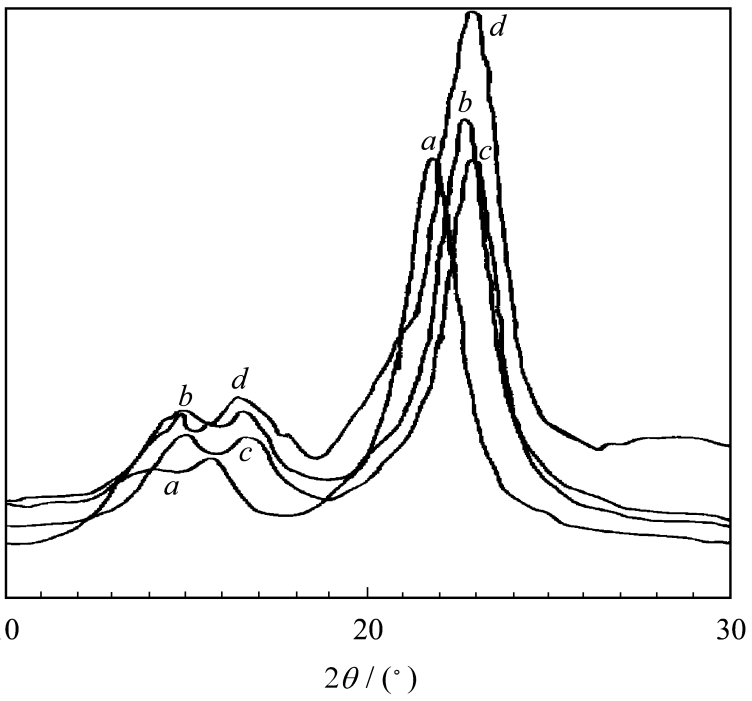
Fig. 4　DSC of untreated and treated flax weave

**2.3　预处理对亚麻织物/LLDPE 复合材料力学性能的影响**

亚麻织物经碱液预处理后，重量减轻，同时颜色由黄褐色变成深褐色。随碱液浓度增大，复合材料的拉伸强度由未处理时 84.8 MPa 提高到 98.6 MPa (3% 碱液预处理 10min)，弹性模量由 3.58 GPa 提高到 3.85 GPa(1% 碱液预处理 10min)，提高了 16% 和 7.5% (Fig. 6, Fig. 7)。这是由于织物经碱液处理后，清除了纤维表面粘附的杂质及所含的果胶、木质素等成分，使纤维表面变得粗糙，比表面积增大，提高了树脂与纤维的界面啮合作用。碱液浓度继续增加，拉伸强度、弹性模量由于亚麻纤维受损而明显下降。

Fig. 8～Fig. 15 所示为偶联剂 KH-550, KH-560, KH-570 及 A-151 浓度变化对复合材料拉伸性能的影响。经偶联剂预处理后，亚麻织物的亲水性有所下降，与基体的相容性有所提高，复合材料的拉伸强度由未处理时 84.8 MPa 分别提高到 110.4 MPa (1% 10min)，105.7 MPa(0.5% 20min)，103.4 MPa(2% 20min)，108.9 MPa(1% 20min)，提高了

30%, 25%, 22%, 28%; 弹性模量由 3.58 GPa 提高到 4.75 GPa (1% 20min), 4.91 GPa (0.5% 20min), 4.64 GPa(1% 10min), 5.03 GPa (0.5% 30min), 提高了 33%, 37%, 30%, 41%。偶联剂 KH-550, KH-560, KH-570 及 A-151 的处理效果相近。不同偶联剂预处理亚麻织物的机理类似, 都是偶联剂中烷氧基水解形成羟基, 与亚麻中纤维素中羟基形成氢键和醚键, 硅烷浓度过大不利于硅烷于亚麻表面形成偶联剂单分子层, 导致材料拉伸性能下降。




a——未处理; b——3% 碱液; c——5% 碱液; d——10% 碱液

图 5　亚麻织物的 X 射线衍射

a—— untreated; b—— 3% alkali; c—— 5% alkali; d—— 10% alkali

Fig. 5　X-ray diffraction spectra of flax weave

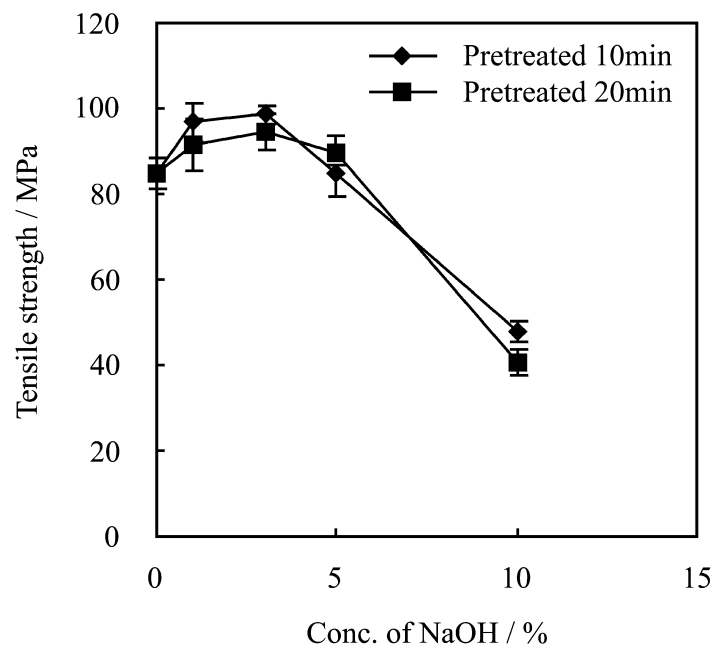



图 6　NaOH 浓度与层压材料拉伸强度的关系

Fig. 6　Tensile strength of laminate vs concentration of NaOH

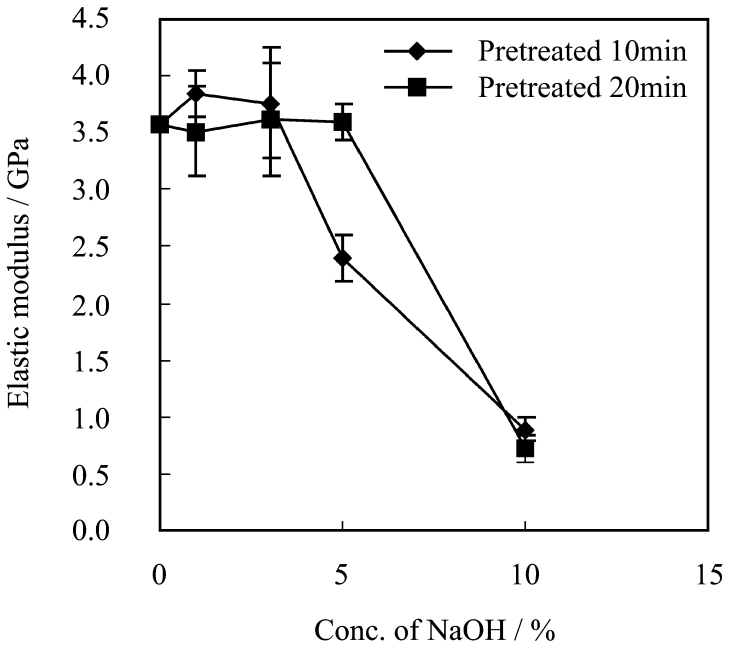



图 7　NaOH 浓度与层压材料弹性模量的关系

Fig. 7　Elastic modulus of laminate vs concentration of NaOH

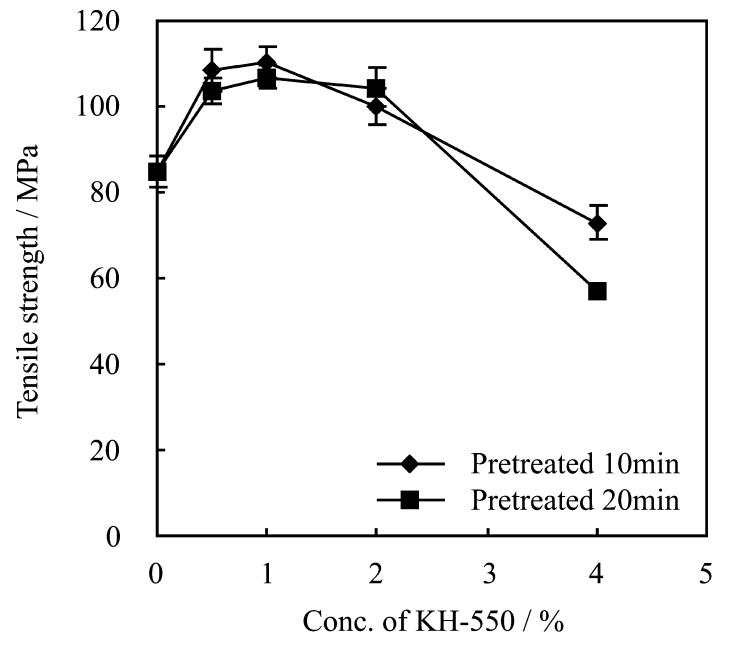



图 8　KH-550 浓度与层压材料拉伸强度的关系

Fig. 8　Tensile strength of laminate vs concentration of KH-550

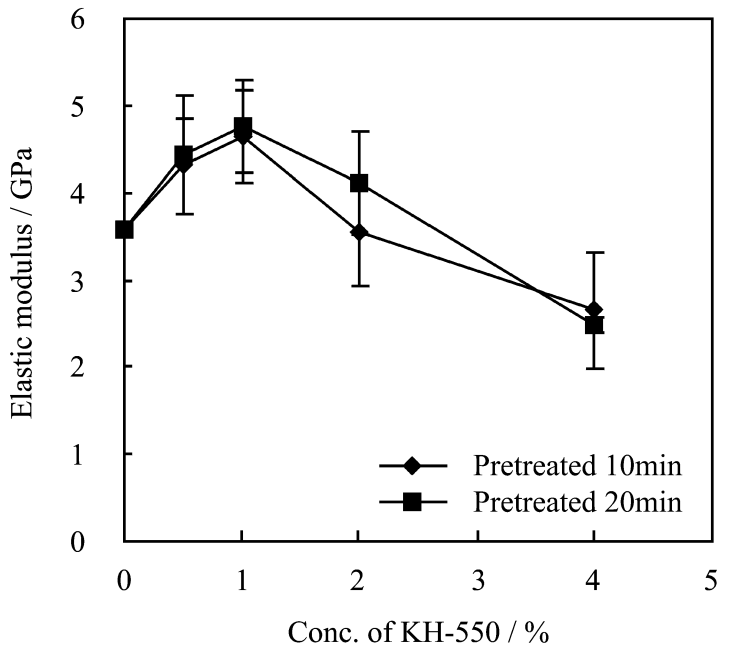



图 9　KH-550 浓度与层压材料弹性模量的关系

Fig. 9　Elastic modulus of laminate vs concentration of KH-550

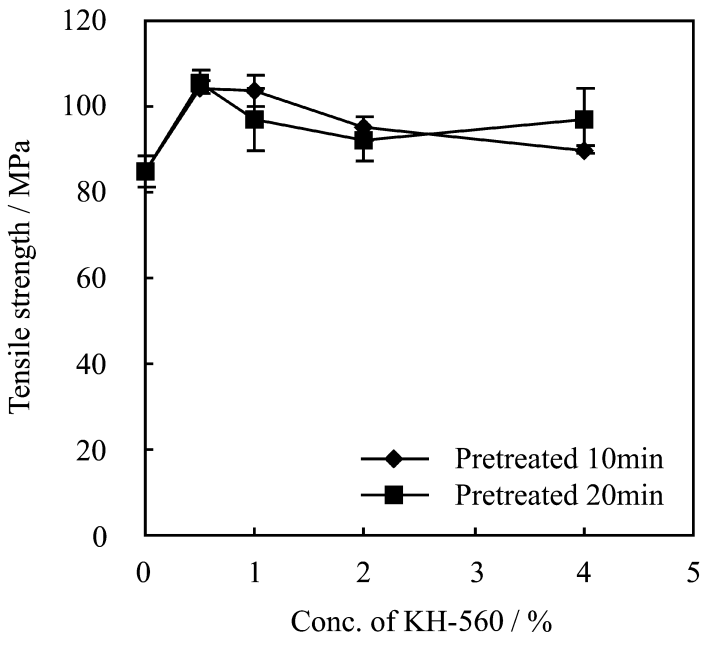



图 10　KH-560 浓度与层压材料拉伸强度的关系

Fig. 10　Tensile strength of laminate vs concentration of KH-560

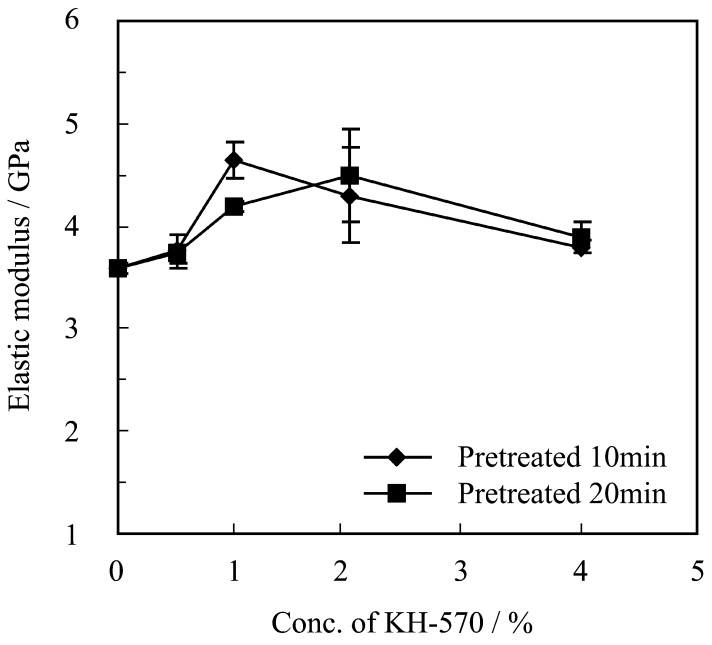



图 13　KH-570 浓度与层压材料弹性模量的关系

Fig. 13　Elastic modulus of laminate vs concentration of KH-570

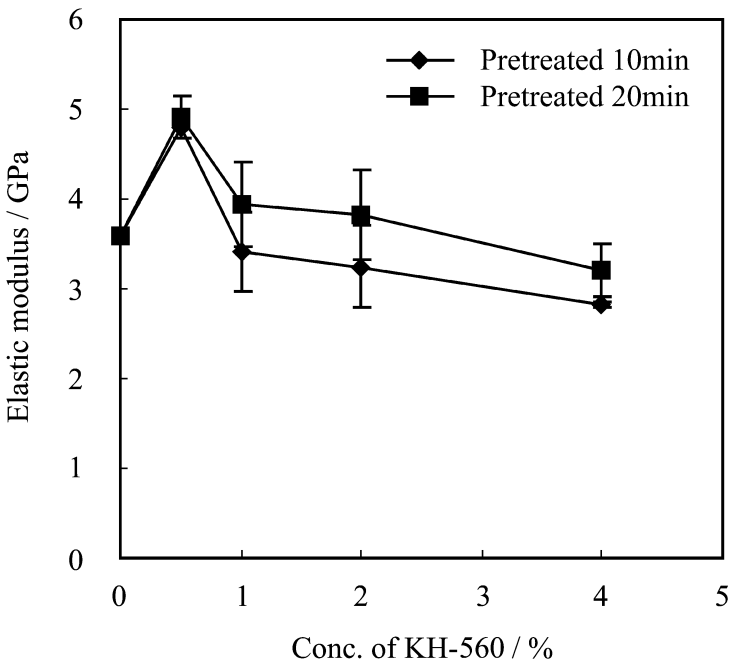



图 11　KH-560 浓度与层压材料弹性模量的关系

Fig. 11　Elastic modulus of laminate vs concentration of KH-560

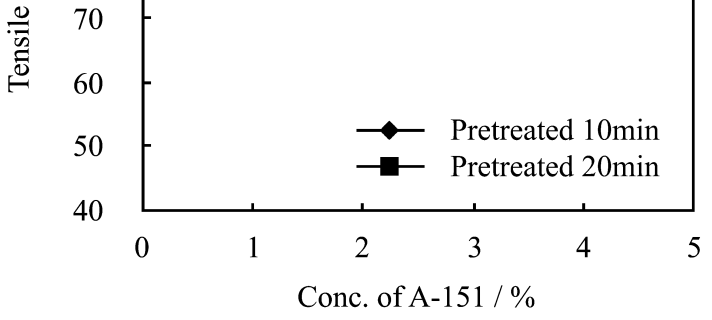



图 14　A-151 浓度与层压材料拉伸强度的关系

Fig. 14　Tensile strength of laminate vs concentration of A-151

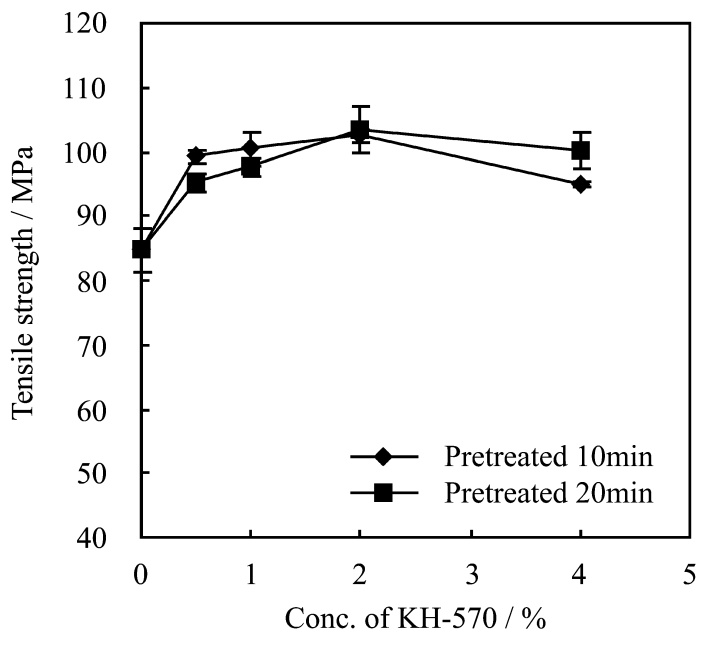



图 12　KH-570 浓度与层压材料拉伸强度的关系

Fig. 12　Tensile strength of laminate vs concentration of KH-570

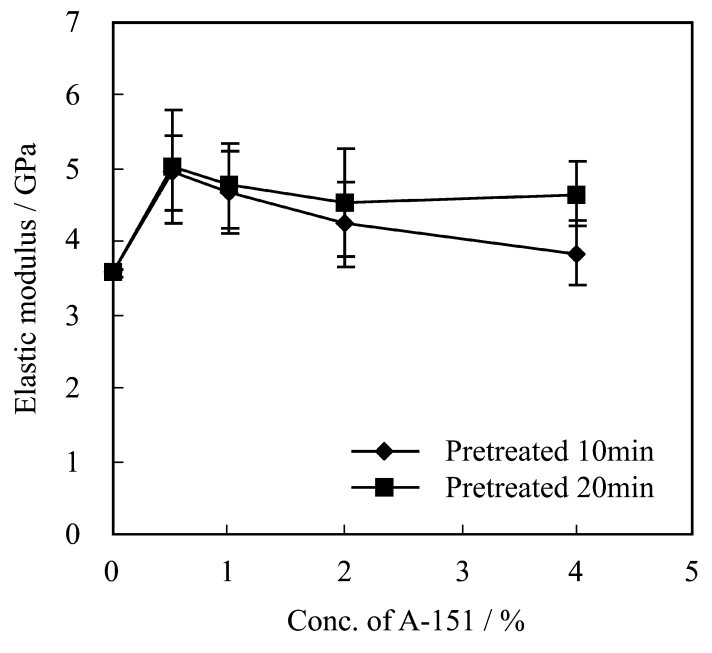
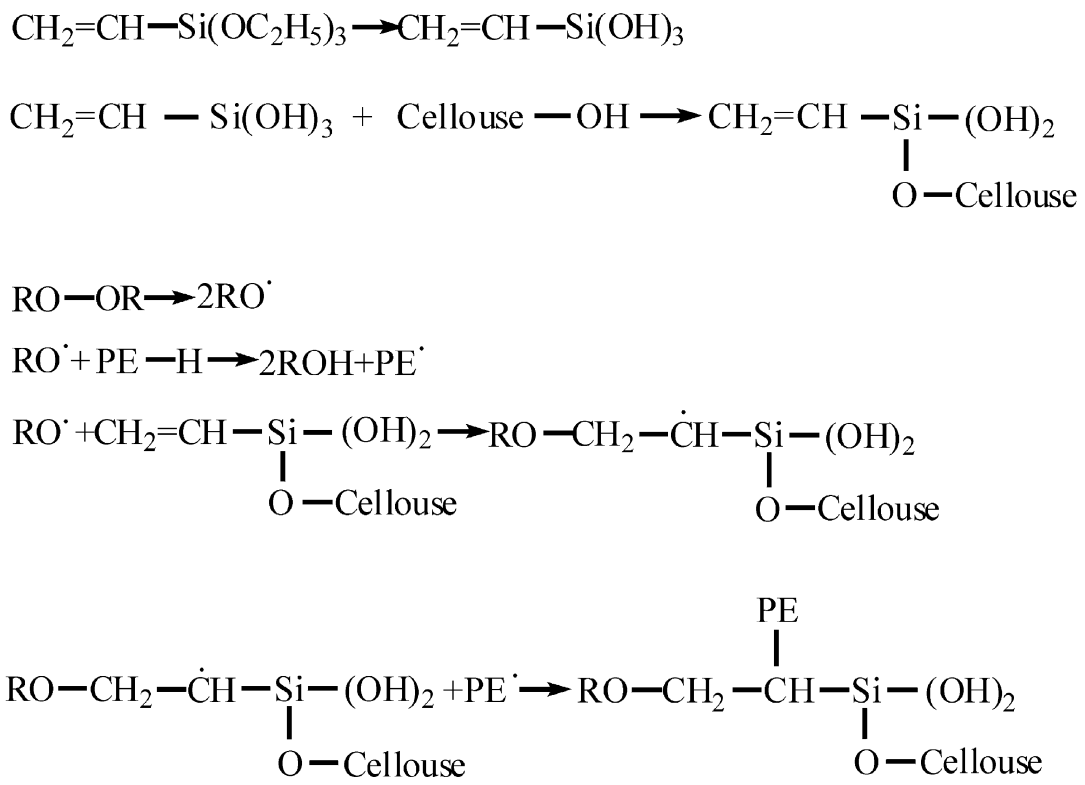



图 15　A-151 浓度与层压材料弹性模量的关系

Fig. 15　Elastic modulus of laminate vs concentration of A-151



预处理对复合材料弯曲性能的影响如 Fig. 16, Fig. 17 所示。亚麻织物经偶联剂预处理后, 弯曲强度、弯曲模量由未处理时 30. 1 MPa, 1. 95 GPa 分别提高到 42. 5 MPa, 4. 1 GPa (1% KH-550 10min), 35. 1 MPa, 2. 96 GPa(0. 5% KH-560 20min), 40. 8 MPa, 2. 45 GPa(2% KH-570 30min), 64. 6 MPa, 7. 88 GPa(1% A-151 40min)。由于亚麻中纤维素含有大量羟基, 能与水解硅烷偶联剂形成氢键和醚键, 使纤维与基体的相容性有所提高。含乙烯基的 A-151 的处理效果对弯曲性能的影响最为明显, 这可能是处理液中加入了过氧化物 DCP, 能引发 A-151 与 LLDPE 产生如上化学反应, 使弯曲强度及弯曲模量明显提高。

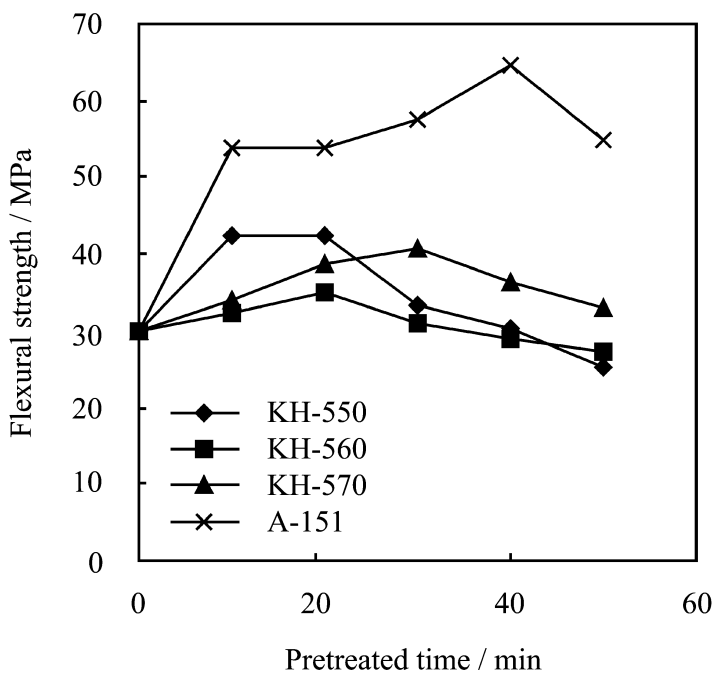



图 16　处理时间与层压材料弯曲强度的关系

Fig. 16　Flexural strength of laminate vs pretreated time

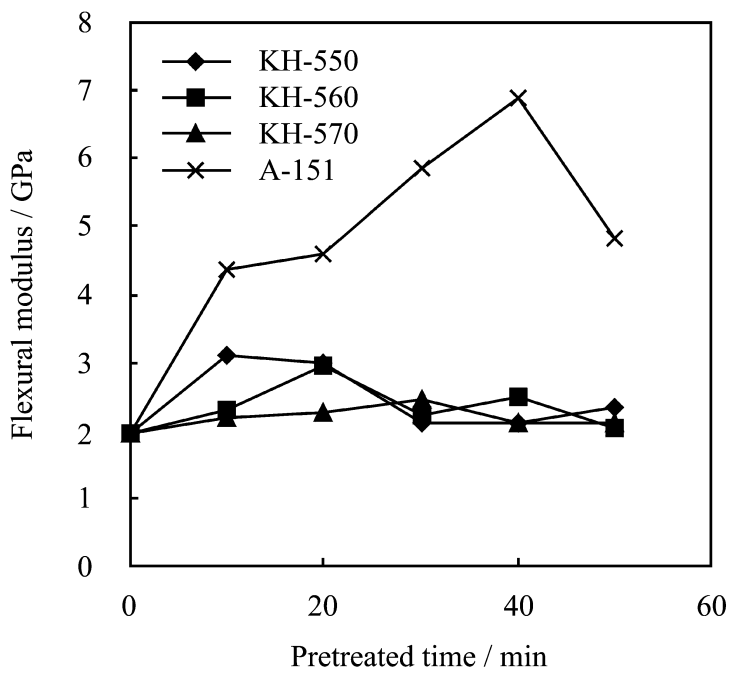



图 17　处理时间与层压材料弯曲模量的关系

Fig. 17　Flexural modulus of laminate vs pretreated time

## 3　结　论

(1) 经碱液和硅烷处理后, 亚麻织物吸湿率下降, 热稳定性提高。碱液处理使亚麻的结晶度、晶面间距有所下降, 衍射峰强度增加, 但晶型未发生变化。

(2) 亚麻经碱液预处理后, 亚麻/LLDPE 复合材料的拉伸强度随碱液浓度的增加而增加, 碱液浓度过大, 复合材料拉伸性能明显下降。亚麻经 1% 碱液预处理 10 min 后, 复合材料的拉伸强度达到最大值 96. 9 MPa。

(3) 经 KH-550, KH-560, KH-570, A-151 预处理, 复合材料的力学性能有所提高。经 A-151 预处

理的试样，拉伸强度、弯曲强度、弯曲模量由未处理时的 84.8 MPa，30.1 MPa，1.95 GPa 分别提高到 108.9 MPa，64.6 MPa，7.88 GPa。

## 参考文献：


[1] 邹惟前，刘方龙. 植物纤维复合材料的原理与特性[J]. 复合材料学报，1987，4(1)：87-91.

[2] Saheb D Nabi，Jog J P. Natural fiber polymer composites：A review[J]. Adv Polym Technol，1999，18(4)：351-363.

[3] Rana A K，Mandal A. Jute sliver-LDPE composites：Effect of aqueous consolidation on mechanical and dynamic properties[J]. J Appl Polym Sci，2000，76(5)：684-689.

[4] Münker M，Holtmann R. The recycling of polypropylene reinforced with natural fibers[J]. Kunststoffe，1999，89(2)：80-84.

[5] Thomas R，Peter M. Improved adhesion in natural fiber composites[J]. Kunststoffe，1999，89(2)：90-93.

[6] Bernhard W，Eberhard K. Flax-reinforced polypropylene[J]. Kunststoffe，1999，89(8)：60-62.

[7] 杨庆贤. 木/塑复合材料及其增强机理的研究[J]. 复合材料学报，1992，9(4)：77-82.

[8] 叶颖薇，冼定国. 竹纤维和椰纤维增强水泥复合材料[J]. 复合材料学报，1998，15(3)：92-98.

[9] 李国忠. 植物纤维增强石膏复合材料的微观结构研究[J]. 复合材料学报，1997，14(3)：72-76.

[10] 郑　融，冼杏娟. 黄麻纤维/环氧复合材料及其性能分析[J]. 复合材料学报，1995，12(1)：18-25.

[11] Hepworth D，Bruce D. The manufacture and mechanical testing of thermosetting natural fibre composites[J]. J Mater Sci，2000，35(2)：293-298.

[12] Hornsby P，Hinrichsen E. Preparation and properties of polypropylene composites reinforced with wheat and flax straw fibers[J]. J Mater Sci，1997，32(4)：1009-1015.