

# 天然植物纤维增强塑料复合材料降解性能研究进展\*

唐 钱,李新功\*,朱凌波,王 琦,乔建政

(中南林业科技大学材料科学与工程学院,长沙 410000)

**摘要:**近年来,天然植物纤维增强塑料复合材料的产出呈现出激增趋势。产量激增为其废弃物的及时处理带来了难题。材料的有效降解不仅能解决这一难题,也能促进该类复合材料产业的发展。本文介绍了植物纤维增强塑料复合材料的主要降解方法,并从光降解、热降解、化学剂降解、酶降解及微生物降解等方面对其降解性能的研究现状进行综述,提出了该类复合材料降解亟待解决的难题。

**关键词:**天然植物纤维;塑料;复合材料;降解性能;研究进展

## 引言

随着环境恶化、资源紧缺及能源危机等矛盾的日趋尖锐化,人类已经充分认识到环境保护和资源有效利用的重要性<sup>[1]</sup>。以天然植物纤维为增强材料、可降解塑料为基体制备的绿色复合材料具有完全可降解的优良特点,可广泛应用于国防、建筑、交通运输和日常生活等许多领域,因而成为当今研究的热点<sup>[2~5]</sup>。天然植物纤维主要包括麻、农作物剩余物等非木质植物纤维以及竹材、棉纤维、木材等木质植物纤维,是自然界中最丰富的天然高分子材料<sup>[6,7]</sup>。可降解塑料是由天然高分子经微生物发酵或合成的一种高分子材料,能够在自然界或特定条件中,通过光、热、氧、化学剂、酶及微生物的作用发生降解,转化为相对简单的中间产物或小分子,最终完全降解为二氧化碳、水及其所含元素的矿化无机盐<sup>[8~11]</sup>。因此,对天然植物纤维增强塑料复合材料的开发研究不仅能实现资源的有效利用,其可完全降解的优势也符合绿色可持续发展的要求。该类复合材料受到越来越多的青睐,促进了该材料的大量产出和利用。如何高效处理材料被利用后的废弃物,成为制约这类复合材料发展的难题<sup>[12,13]</sup>。目前,研究天然植物纤维增强塑料复合材料降解性能的方法主要有光降解、热降解、化学剂降解、酶降解、微生物降解等。本文重点从这些降解方法出发,论述天然植物纤维增强塑料复合材料降解性能的研究进展,并在此基础上展望未来亟待解决的关键问题。

## 1 光降解

日光中的紫外线对复合材料有非常严重的破坏作用。波长为 290nm~400nm 的辐射可引发材料的降解。入射光可被复合材料表面反射,也可被复合材料本体散射或吸收。根据光化学第一定律(Grotthus-Draper 定律),只有被复合材料有效吸收的部分光才能引起光化学转换,即降解。光化学第二定律(Stark-Einstein 定律)认为分子吸收光是一个单量子过程,合成树脂对光的吸收首先与其分子结构有关<sup>[14]</sup>。

罗海<sup>[15]</sup>分析了木塑复合材料的光降解机理,指出当复合材料被光辐照时,内部的吸收官能团被激化而产生自由基。在氧的存在下,高分子材料同时被氧化。这种光氧化降解过程的机理概括为:自然界中的三线态氧分子吸收光能而跃迁变成活性很大的单线态氧分子;单线态氧和聚合物反应成为氢过氧化物

10.14028/j.cnki.1003-3726.2016.012.004

收稿:2016-02-29;修回:2016-09-30;

基金项目:湖南省自然科学省市联合基金项目(14JJ5017);湖南省科技计划项目(2015SK2069);

作者简介:唐钱(1993—),男,硕士研究生;

\* 通讯联系人:李新功(1970—),男,湖南长沙人,教授,博士,主要研究从事生物质复合材料研究。E-mail: lxgwood@163.com.

ROOH,形成了生色团,使聚合物更容易吸收紫外线而发生降解;ROOH 吸收光能后生成 RO—和—OH 自由基;RO—自由基夺取聚合物中的 H 原子,生成大分子自由基 R—,而 R—容易氧化生成 ROO—,继续催化聚合物氧化;RO—也可能断链产生羰基和大分子自由基;羰基容易吸收紫外光,发生 Norrish I 型反应( $\alpha$  断裂),生成 2 个新的自由基。如果聚合物分子中有适当支链存在,也可能发生 Norrish II( $\beta$  断裂),生成双键和新的羰基产物。而材料中植物纤维的光降解主要是木质素的降解,木质素的光降解有几种不同的途径生成游离苯氧基自由基,这些自由基转变为醌基型结构,继而引起断链和发黄,最终都导致生成有特征性黄色的生色基团。图 1 的苯醌氧化还原循环反应<sup>[16]</sup>是其反应途径之一。James 等<sup>[17]</sup>使用氙弧灯和紫外加速老化仪老化木粉/聚氯乙烯(PVC)复合材料,老化后发现复合材料表面均发生氧化而使羰基指数增加,颜色变浅而明度增加,样品表面木粉减少。李光禄等<sup>[18,19]</sup>在耐候试验箱中进行了稻草纤维增强低密度聚乙烯(LDPE)复合材料加速老化试验,研究复合材料的光降解性能。研究结果表明:经过 576 h 的老化,PE/改性稻草复合材料的力学性能差于 PE/天然稻草复合材料。拉伸断面扫描电子显微镜(SEM)照片(见图 2)显示,PE 在改性界面包覆性好,改性稻草在 PE 基体中分布均匀,紫外光对 PE/改性稻草复合材料的破坏更严重,力学性能下降更显著。

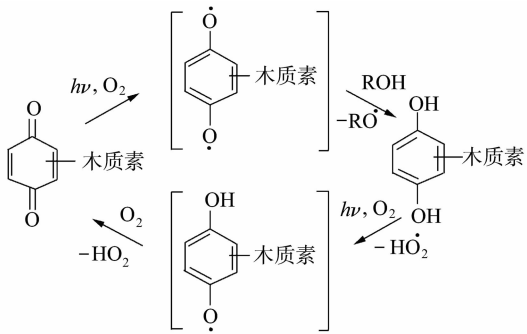
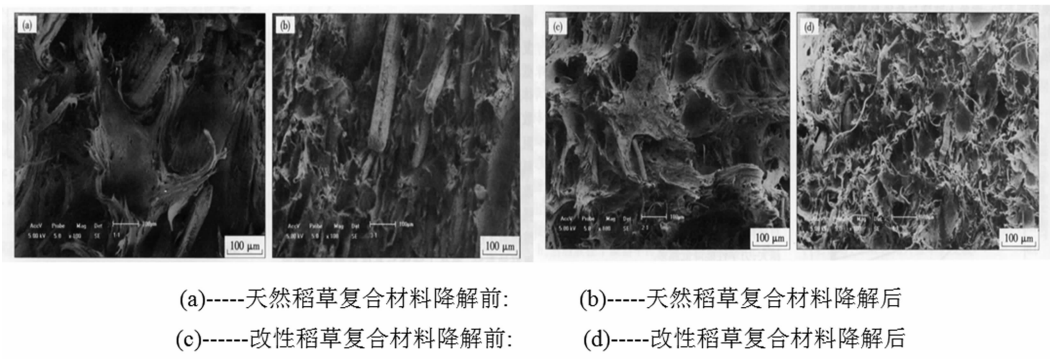


图 1 苯醌氧化还原循环反应

Figure 1 Reaction of phenoxyl quinone redox cycle



(a)----天然稻草复合材料降解前: (b)----天然稻草复合材料降解后  
(c)-----改性稻草复合材料降解前: (d)-----改性稻草复合材料降解后

图 2 复合材料拉伸断裂断面的 SEM 照片

Figure 2 SEM micrographs of tensile fracture for PE/Rice straw composites

对于复合材料的光降解,大多数研究者认为材料中羰基是最主要的紫外线吸收单元,这也是导致复合材料中的光引发反应的主要原因。从延缓或抑制复合材料的光降解出发,可以对复合材料采取光稳定剂处理;从加速复合材料废弃物光降解角度出发,可以采取一定措施促进复合材料内部吸收官能团的活化,产生自由基。

## 2 热降解

热降解即复合材料在温度升高的环境下发生的加速降解。温度升高,高分子链运动加剧,一旦超过化学键的离解能,就会引起高分子链的热降解或基团脱落<sup>[20]</sup>。Dhakar 等<sup>[21]</sup>研究了大麻纤维增强不饱和聚酯复合材料的湿热老化性能,发现了天然植物纤维的高纤维素含量导致了复合材料的高吸湿量,吸湿性能受温度影响明显,且高温下材料吸湿符合非 Fick 定律。Kim 等<sup>[22]</sup>对剑麻织物增强不同树脂基体复合材料循环湿热老化降解的研究建立了断裂韧性与水吸收之间的规律,同时研究了饱和吸湿率对材料力学性能的影响。Chen 等<sup>[23]</sup>详细揭示了竹纤维(BF)增强乙烯基聚酯在湿热环境处理后界面性能退化规律,结果表明,随着温度升高,湿度增加界面剪切强度下降迅速,纤维树脂界面产生破坏。李新功等<sup>[24]</sup>利用 FTIR、XRD、凝胶渗透色谱及 SEM 等分析手段研究了 BF/PLA 复合材料热老化性能。研究发现:热老化过程中 PLA 分子链中的  $C=O$  不断水解,分子链  $C-O$  断裂生成聚合度更低的小分子量的 PLA (见图 3),PLA 的结晶度减小,PLA 和 BF 的接合界面被破坏,拉伸强度和冲击强度随老化时间增加逐渐降低。BF/PLA 复合材料在 80℃ 热老化 16 天后拉伸强度和冲击强度分别降低了 80.3% 和 83.4%。温度对 BF/聚乳酸(PLA)复合材料老化影响显著,温度越高,老化速度越快。

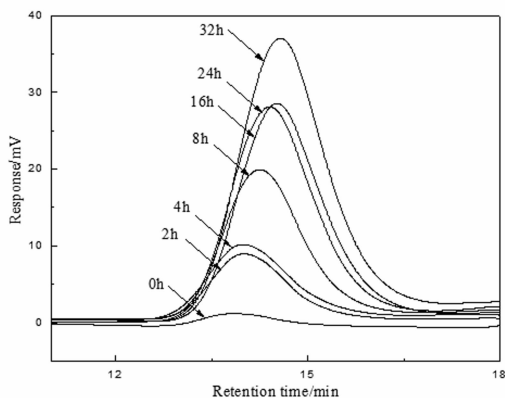


图 3 BF/PLA 复合材料中聚乳酸 GPC 图

Figure 3 GPC curves of PLA of BF/PLA composites

复合材料废弃物的高效降解采用热降解的方法是比较环保高效的,对复合材料降解环境的温度和湿度予以调控,即可达到对材料高效降解的目的,操作简单,降解过程中不需添加任何添加剂。但从成本考虑,对于利用升温来加速复合材料的降解不适合大批量的操作。

## 3 化学剂降解

化学剂降解是指复合材料在化学试剂的作用下发生降解。植物纤维中纤维素对多种化学试剂都有不同的化学作用,有机酸或无机酸对纤维素分子中的糖苷键具有催化水解作用,产生小分子的单糖、二糖等。在较强的无机碱存在下,也能发生碱催化水解,使纤维素糖苷键部分断裂,产生新的还原性端基,随纤维素分子聚合度降低而降解。氧化剂对纤维素都具有氧化破坏作用,能使纤维素氧化为小分子的葡萄糖酸<sup>[19]</sup>。韩建等<sup>[25]</sup>通过考察 PLA/黄麻复合层压材料在不同 pH 值的磷酸缓冲盐溶液(PBS 缓冲溶液)降解过程中的吸水率、质量损失率和拉伸强度变化,研究材料随降解时间变化的降解特性。结果表明:复合材料的吸水率、质量损失率与 PBS 缓冲溶液 pH 值、降解时间有一定的依存性,在弱碱性、弱酸性和中性等介质中表现出不同的降解速率,随着降解时间的增加,其吸水率、质量损失率增大,拉伸强度降低;经 80d 降解,复合材料的拉伸强度明显降低,在碱性、酸性和中性环境中其拉伸强度分别下降 80%、75% 和

60%，具有良好的降解性能。潘刚伟等<sup>[26]</sup>研究了聚乳酸/小麦秸秆纤维复合材料化学降解性能，并采用 SEM 观察降解过程中复合材料的表面形貌变化(见图 4)，研究其随时间变化的降解性能。结果表明，在不同 pH 值的 PBS 缓冲液中，聚乳酸/小麦纤维复合材料的吸水率、质量损失率都随着降解时间的增加而增大；复合材料在弱碱性环境中降解最快，弱酸性环境次之，中性环境最慢；随着降解时间的增加，复合材料的拉伸强度和杨氏模量明显降低，表面由光滑变成凹凸不平。温变英等<sup>[27]</sup>研究了苕麻纤维(RF)/PLA 复合材料在不同 pH 环境下的水解行为，并以力学性能测试、SEM、差示扫描量热法(DSC)和维卡软化温度检测为手段对其降解行为进行了评估。结果表明：RF/PLA 复合材料在碱性(pH=12.0)环境中的降解比在酸性(pH=2.0)和中性(pH=7.0)环境中的更快(见图 5)，界面侵蚀空化是其性能劣化的主要原因。RF 的加入提高了 PLA 的结晶度和维卡软化温度，同时也加快了 PLA 的降解速度，降解导致材料的力学强度下降。随着降解过程的加剧，RF/PLA 复合材料的结晶度和维卡软化温度因材料内部产生缺陷而有所降低；而纯 PLA 树脂的结晶度却随碱液处理时间的延长而增加，但其维卡软化温度没有发生明显的变化。

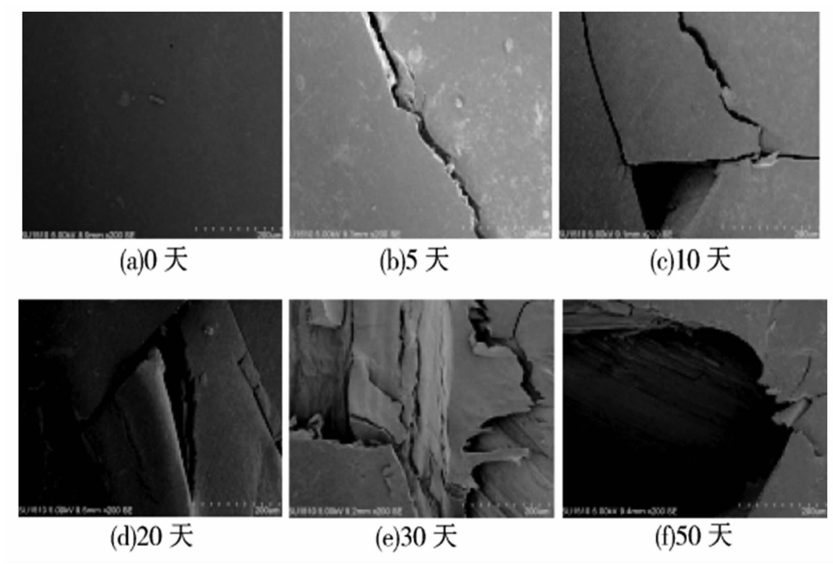


图 4 pH=8.0 时降解过程中复合材料的表面形貌(×200)  
Figure 4 Surface morphology (×200) of the composites during the degradation of pH=8.0

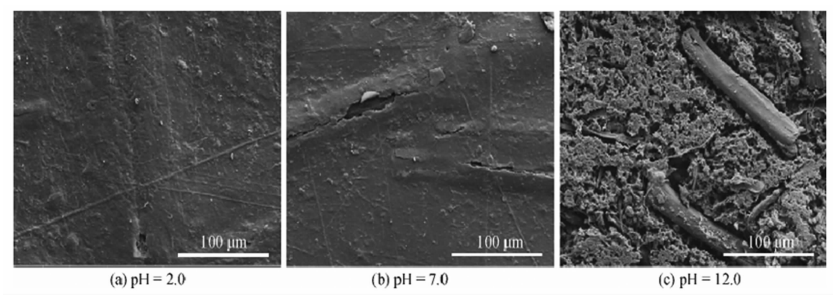


图 5 RF/PLA 复合材料在不同 pH 环境下水解 100h 后的表面形貌  
Figure 5 Surface morphologies of RF/PLA composites after hydrolysis in different pH environments for 100h

利用化学剂促进复合材料的降解是一种稳定、高效且适用于大批量材料废弃物降解的方法，通过改变废弃物所处的酸碱浓度来控制其降解速率。

## 4 酶降解

酶降解是指在酶的作用下,内部的化学键被破坏而发生的降解反应。Hwan<sup>[28]</sup>以赖氨酸基二异氰酸酯作为偶联剂,制得了竹纤维增强 PLA 复合材料,并对复合材料的酶降解性能进行了研究,发现加入偶联剂后的复合材料的酶降解性下降。姜爱菊等<sup>[29]</sup>通过热压成型制备了剑麻纤维增强聚乳酸(PLA/SF)复合材料,用蛋白酶降解方式研究了该复合材料的降解性能,并利用差热扫描量热仪分析了复合材料在酶降解过程中的非等温结晶行为。结果表明,SF 的加入提高了 PLA 及其复合材料的降解速率,且随着 SF 含量的增加,降解速率提高;SF 的加入对 PLA 的结晶性能有一定的影响,进而也影响了复合材料的酶水解速度。

复合材料的酶降解是一种稳定、高效、环保的降解方法。酶降解由于具有专攻性的优势,其对塑料有降解作用,而对植物纤维则没有降解性能,或者对植物纤维有降解作用,对塑料则没有。因此,可以通过对复合材料酶降解研究,来达到对废弃物材料有用部分的回收再利用。

## 5 微生物降解

植物纤维增强塑料复合材料的微生物降解是指材料通过微生物作用发生的降解转化成为简单无机物。一般有土埋降解法、堆肥降解法、菌类降解法等。Fortunati 等<sup>[30]</sup>对新西兰麻/聚乳酸复合材料在可控堆肥条件下的生物降解行为进行了研究,发现控制复合材料降解速率的因素主要有两个——聚乳酸基体的结晶度以及新西兰麻纤维的含量。复合材料基本在 40 天内即可被完全生物降解,而新西兰麻纤维在这个过程中也出现了大量降解。Iovino 等<sup>[31]</sup>使用实验室级堆肥装置研究了椰皮纤维/可塑性淀粉/聚乳酸复合材料在可控堆肥条件下的好氧生物降解,发现可塑性淀粉区域优先被微生物攻击而降解,随之而后的是椰皮纤维。而且,在电镜照片中发现,降解后的复合材料表面生长着大量的细菌和真菌。Hidayat 等<sup>[32]</sup>通过将含有固定化白腐真菌菌丝的海藻酸钙放置在两片洋麻/聚乳酸复合材料板材中间,考察复合材料在生物作用下的降解行为,发现真菌在 1、2、3 和 6 个月内分别降解了 12%、21%、30% 和 48% 的复合材料,而且降解导致复合材料中的纤维变短,力学性能下降了 84%。Stromberg 等<sup>[33]</sup>根据标准 ASTM G21-90 和 ISO 846 选取相应真菌,然后与木粉/聚乳酸复合材料一起放入微生物环境室内,考察生物降解对复合材料表面和整体性能的影响,结果发现,由于复合材料中纤维的亲水性,使得菌落更容易在复合材料表面繁殖,微生物的作用降低了复合材料的机械性能,聚乳酸基体的降解和纤维同步进行。李新功<sup>[34]</sup>通过 DSC、(凝胶渗透色谱)GPC、SEM 等仪器探究了竹纤维/聚乳酸可生物降解复合材料土埋自然降解机理。研究表明:复合材料埋于土壤中,表层聚乳酸首先缓慢降解,水分通过复合材料孔隙或竹纤维湿胀和干缩产生的竹纤维与聚乳酸界面缝隙进入复合材料内层,聚乳酸逐步分层缓慢降解,竹纤维逐渐被腐朽菌分解,复合材料质量损失率逐渐增加。在降解过程中,聚乳酸分子链上酯基与水反应,分子链不断断裂,结晶度减小(见图 6)。同时,由于聚乳酸分子链的逐渐断裂,其平均分子量逐渐降低,分子量分布变窄。因竹纤维与聚乳酸界面的破坏、复合材料内层 PLA 逐步降解以及竹纤维逐渐被褐腐菌和白腐菌分解,导致 BF/PLA 复合材料拉伸强度和冲击强度逐渐下降。

微生物降解复合材料不仅高效、环保,而且降解菌落通过自身繁殖可以重复多次利用。从长远角度考虑成本,该类降解方法是所有方法中成本较低的一种。

## 6 结语

植物纤维增强高分子树脂复合材料的降解研究是促进该类复合材料产业发展的重点,通过对材料光降解、热降解、化学剂降解、酶降解、微生物降解等各降解方法的研究现状进行论述学习,了解该类材料降解性能研究进展,为今后材料降解方面工作确定方向,进而促进了该类材料产业的发展。但是,对于复合

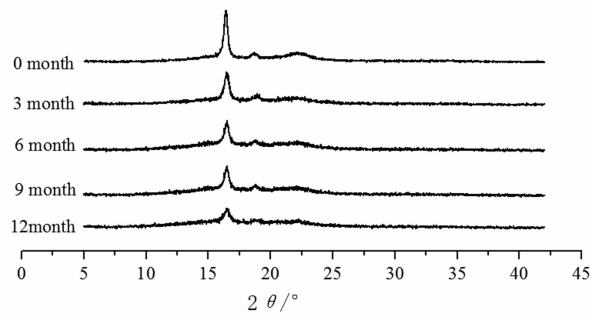


图 6 不同降解时间的竹纤维/聚乳酸复合材料 X 射线衍射图

Figure 6 X-ray spectra of BF/PLA composites for different degradation time

材料的降解还存在许多亟待解决的问题，

(1)材料可通过光稳定剂处理来抑制使用过程中存在的光降解问题,材料使用后的废弃物在降解方面,对光稳定剂的破坏促进材料的高效降解还需进一步研究来实现；

(2)针对复合材料自然微生物降解效率低的问题,开展有针对性培养真菌、细菌或微生物高效菌群体系等生物高效降解方法的研究,实现复合材料的高效降解；

(3)对于材料降解机理方面的研究还相对欠缺。因此,还需大量的研究工作来为复合材料废弃物处理提供理论、技术支撑；

(4)采取相关塑料降解标准方法研究复合材料的降解特性,并提出一系列复合材料降解的评价方法。

参考文献：

[ 1 ] 曹勇, 合田公一, 陈鹤梅. 材料研究学报, 2007, 21(2):119~125.

[ 2 ] Kestur G, Gregorio G C, Femando W. Prog Poly Sci, 2009,34(9):982~1021.

[ 3 ] 郭文静,王正,鲍甫成,常亮. 林业科学,2008,44(1):157~163.

[ 4 ] 李新功,吴义强,秦志永,郑霞. 竹子研究汇刊,2010,29(2):37~41.

[ 5 ] 高勤卫,徐晨,徐哲,赵丽芳. 林产化学与工业,2012,32(4):1~4.

[ 6 ] Vineta S,Gordana B G,Dimko D. Macedonian J Chem Chem Eng,2009,28(1):99~109.

[ 7 ] 张素梅. 中国纤检, 2004(11):45~47.

[ 8 ] 郝国庆. 太原科技,2006,(10):13~14.

[ 9 ] 翟美玉,彭茜. 化学与粘合,2008,30(5):66~69.

[10] 张玉霞,刘伟. 塑料包装,2010,20(1):53~60.

[11] 沈发治. 科学与实践,2006,3(2):22~27.

[12] 段志军,段望春,张瑞庆. 塑料工业,2011,(1):14~18.

[13] 高桥仪德,白淳岳,张淑萍,王丽. 纤维复合材料, 2007, 24(1):59~61.

[14] Wypych G. 4th Ed. Toronto:Chem-Tec,2008:1~38.

[15] 罗海. 中国塑料, 2011(5):24~29.

[16] Hon DN-S. 2nd ed. New York:Marcel Dekker, 2000:512~546.

[17] Fabiyi J S, Mcdonald A G. J Polym Environ, 2010, 18(1):57~64.

[18] 李光禄, 尚妍, 王育红, 晁月盛, 王林山. 材料与冶金学报, 2012,11(3):217~221.

[19] 张娜. PE/环氧氯丙烷改性稻草复合材料降解性能研究. 东北大学硕士学位论文,2009.

[20] 任超. 苕麻/聚乙烯复合材料热氧老化性能与机理. 南京林业大学硕士学位论文,2009.

[21] Dhakal H N, Zhang Z Y, Richardson M O W. Compos Sci Technol,2007,67(7): 1674~1683.

[22] Kim H J, Seo D W. Int J Fatigue, 2006, 28(10):1307~1314.

[23] Chen H, Miao M, Ding X. Compos, Part A: Appl Sci Manuf, 2009, 40(12): 2013~2019.

[24] 李新功, 郑霞, 吴义强, 李贤军. 复合材料学报, 2013, 30(5):101~106.

[25] 韩建, 袁利华, 徐国平. 纺织学报, 2008, 29(8):48~51.

[26] 潘刚伟, 侯秀良, 练滢,,侯明明,黄丹,杨一奇. 化工新型材料, 2013, 41(1):149~151.

[27] 温变英, 李晓媛, 张扬. 复合材料学报, 2015, 32(1):54~60.

[28] Lee S H, Wang S. Compos Part A: Appl Sci Manuf, 2006, 37(1):80~91.

[29] 姜爱菊,吴宏武. 中国塑料, 2015, 05:89~93.

[30] Fortunati E, Puglia D, Santulli C. J Appl Polym Sci, 2012, 125(S2): E562~E572.

[31] Iovino R, Zullo R, Rao M A. Polym Degrad Stab, 2008, 93(1): 147~157.

[32] Hidayat A, Tachibana S. Int Biodeterior Biodegrad, 2012, 71:50~54.

[33] Stromberg E, Karlsson S. Int Biodeterior Biodegrad, 2009, 63(8): 1045~1053.

[34] 李新功. 竹纤维/聚乳酸可生物降解复合材料界面调控及性能研究. 中南林业科技大学博士学位论文, 2015.

## Research Advance in Degradability of Natural Plant Fiber Reinforced Plastic Composite Material

TANG Qian, LI Xin-gong\* , ZHU Ling-bo, WANG Qi, QIAO Jian-zheng  
(School of Materials Science and Engineering , Central South University of Forestry and Technology, Changsha 410000, China)

**Abstract:**In recent years, The output of natural plant fiber reinforced plastic composites showed a trend of increase sharply. However, the increase of products brings a problem of dispose of waste immediately. Efficient degradation of materials can solve the problem and promote the development of this kind of composite materials. In this paper, the main degradation methods of plant fiber reinforced plastics composites are introduced, the research status of degradation property from the aspects of light degradation, thermal degradation, chemical degradation, enzyme degradation and microbial degradation are summarized, and the problems of the materials to be solved are put forward.

**Key words:**Natural plant fiber; Plastic; Composite material; Degradation property; Research progress