

竹纤维增强可生物降解复合材料研究进展

吴义强, 卿彦, 李新功, 秦志永, 彭万喜

(中南林业科技大学材料科学与工程学院, 长沙 410004)

摘要:天然植物纤维增强可生物降解复合材料是一类性能优良、环境友好、可自然降解的绿色环保复合材料。众多天然植物纤维中,竹纤维不仅资源丰富、有优异的力学性能,还具有天然抗菌、除臭、吸湿放湿、抗紫外线等优点,广泛应用于复合材料的制备。本文对竹纤维增强可生物降解复合材料的增强体材料和基体材料特性、改性预处理方法、成型工艺和生物降解特性等性能评价的国内外研究现状进行了综述,同时还对竹纤维增强可生物降解复合材料的未来研究和发展趋势进行了展望。

关键词:竹纤维;改性预处理;成型工艺;可生物降解复合材料;性能评价

近年来,随着环境恶化、资源紧缺和能源危机等矛盾日趋尖锐化,人类已经充分意识到环境保护和资源的有效利用,尤其是用可再生资源代替不可再生资源(如石油、钢铁、陶土等)的重要性。可生物降解复合材料(也称作绿色复合材料)就是在这种背景下产生的,它是以可再生的天然植物纤维(竹纤维、麻纤维、棉纤维等)作为增强材料,以可生物降解的塑料(聚乳酸 PLA、聚丁二酸丁二醇酯 PBS、聚己内酰胺 PCL 等)作为基体材料,通过一定的成型工艺复合制备而成^[1]。该材料解决了以往材料废弃物难降解或不可降解的难题,其原料可再生、可循环利用,且各种力学性能已基本接近玻璃纤维增强复合材料,越来越引起了材料研究者的兴趣,部分产品也逐渐实现了工业化生产,应用于汽车部件、装饰装修、电器产品、包装等领域^[2]。在天然植物纤维中,竹纤维不仅资源丰富、有优异的力学性能,还具有天然抗菌、除臭、吸湿放湿、抗紫外线等优点,广泛应用于可生物降解复合材料的制备。

1 可生物降解复合材料的增强材料和基体材料特性

1.1 竹纤维

竹纤维由竹材经过机械碾磨,切削加工得到,其主要成分包括纤维素、木素、戊聚糖、果胶等。不同类型的竹纤维其化学成分和纤维形态参数不同,一般说来,其长度为1~2mm,直径约为0.125~0.225mm,宽度分布为10~15 μ m,纤维形态细长,细胞壁薄而大,纤维柔韧性好,相互间易于结合^[3]。因此,竹纤维具有较好的缠绕、交织能力,纤维间的结合强度较大,适合用来作为制备纤维增强材料的增强基材。此外,竹纤维的抗拉强度和弹性模量接近麻纤维,低于玻璃纤维,但是其相对比重比其它纤维都小^[1],这些都意味着在相同质量条件下,竹纤维绿色复合材料的力学性能更好,比强度更高。

1.2 可生物降解塑料

可生物降解塑料是指在自然界或特定条件如堆肥化条件下或厌氧消化条件下或水性培养液中,由自然界存在的微生物如红菌、霉菌和海藻等作用引起降解,并在较短的时间内(1年左右)最终完全降解为二氧化碳和水及其所含元素的矿化无机盐。目前已有聚乳酸(PLA)、聚丁二酸丁二醇酯(PBS)、聚羟基丁酸酯(PHB)、聚己内酰胺(PCL)等可生物降解塑料研究成功并实现商业化生产,日本和欧美很多国家都在大力开展可生物降解塑料相关的研究,美国的 Cargill Dow 公司已经实现了聚乳酸塑料商业化生产,并认为聚乳酸塑料代替现有降解材料已经成为必然趋势^[4],它通过从玉米等含淀粉农作物中提取淀粉,

收稿:2011-3-23; 修回:2011-5-29;

基金项目:国家“948”资助项目(2009-4-51);国家“十一五”科技支撑计划课题(2008BADA9B0102);

作者简介:吴义强,男,博士,教授,博士生导师,主要从事木材科学、木材功能性改良、生物质复合材料研究, E-mail: wuyq0506@126.com.

经发酵获得乳酸,乳酸再经直接缩聚聚合、共沸脱氢缩合或二聚体开环聚合等 3 种途径制得。虽然目前 PLA 的生物降解机理还不很清楚,但是在堆积条件下可最终降解为 CO_2 和 H_2O ,经过植物的光合作用,可再生成淀粉类物质,继续作为 PLA 的生产原料,具有可持续利用及环境友好特性。

2 可生物降解复合材料增强材料和基体材料改性处理

2.1 竹纤维改性

为了改善竹纤维和塑料的相容性,使两种极性不同的物质能够有效地融合,制备出性能优良的复合材料,行之有效的方法之一是对竹纤维进行表面改性处理。主要包括物理改性和化学改性两大类。

2.1.1 物理改性方法 竹纤维的物理改性方法是指在保持竹纤维主要结构性能的前提下,改变纤维表面形态与组成,从而增加纤维和塑料之间的接触面积,增强它们之间的机械互锁力^[5],得到性能优异的复合材料。现阶段主要的物理改性方法包括拉伸延压法、热处理法、电晕法、等离子体放电法、蒸汽爆破法等。拉伸延压法是通过机械外力对天然竹纤维进行反复的拉伸或延压,这样得到的单根竹纤维的力学性能有一定下降,但是却能够改善复合材料的力学强度^[6]。热处理和蒸汽爆破都能降解纤维中的半纤维素含量,使得纤维素的含量增加,从而增加了竹纤维的强度和表面积,蒋建新^[8]采用蒸汽爆破的方式处理了毛竹等,发现在高温高压蒸汽蒸煮条件下,竹纤维的半纤维素和木素会产生一些酸性物质,促进了半纤维素降解成可溶性糖,而纤维素含量相对提高了 37%,增强了复合材料的力学性能。电晕和等离子体放电处理可使竹纤维表面氧化活性提高,表面能改变,表面活性醛基增加,且低温等离子体处理降低了纤维的表面极性,消除了表面的微裂纹,减少了应力集中,被认为是一种最有发展前途的方法^[5]。

2.1.2 化学改性方法 相对于物理改性方法,竹纤维的化学改性方法是指通过化学试剂的处理,使竹纤维发生化学变化,减少其表面的羟基数量,助于竹纤维与生物降解塑料之间形成更多的物理和化学键交联,从而提高复合材料的整体性能^[7,8]。竹纤维的化学改性预处理方法主要有碱处理、酸处理、酯化处理、表面接枝处理等。酸、碱处理是一种古老而又实用的方法,竹纤维中半纤维素和果胶易被碱溶解或者在酸性条件下易水解,处理后的纤维中纤维素含量相对增加,长径比增大,且纤维表面变粗糙,有利于增强与塑料间的界面胶合力。酯化处理的原理是使竹纤维的表面羟基经乙酸酐处理后酯化,生成疏水的非极性官能团,从而降低与塑料之间的极性差,提高界面粘合力。美国的 Lee^[9~11]研究了用马来酸酐处理的竹纤维增强 PBS 和 PLA 生物降解复合材,发现用 5% 马来酸酐处理的竹纤维增强基/PBS 复合材料的拉伸强度提高了 30%。Das^[12,13]研究了不同浓度(10%, 15%, 20%)的 NaOH 碱处理对竹原纤维的力学性能的影响,结果表明经过 15% 和 20% 浓度的 NaOH 处理后的竹纤维表现出最优的整体力学性能;随着碱浓度的提高,处理后的竹纤维的力学性能反而表现出下降的趋势;XRD 分析经过碱处理后的纤维素纤维晶体结构被破坏,且降解支链发生了再结晶和重排。

2.2 可降解塑料改性

通过对可降解塑料改性处理是增强复合材料性能的另一条有效途径。通常采用一些反应性相容剂如马来酸酐、丙烯酸等处理可降解塑料,这些相容剂在塑料表面发生接枝反应使得塑料表面富含羧基和酐基,接枝反应一方面有利于塑料与纤维中的醇羟基发生酯化反应或与天然纤维形成氢键,另一方面,接枝分子链插入到塑料内部,在纤维和塑料之间形成了一种分子结构的桥梁,进一步增强了界面之间的结合^[14,15]。Plackett^[17]将 PLA 进行马来酸酐酯化改性,制备了木纤维/改性 PLA 可生物降解复合材料,研究结果表明,马来酸酐酯化 PLA 对于复合材料界面改善具有积极的作用。Maurizio 等^[18]采用二叔丁基过氧化物做引发剂将 PHBV 与马来酸酐熔融共混,改性 PHBV 与红麻纤维共混热压得到的复合材料,加入相容剂后改善了 PHBV 与 Kenaf 纤维界面结合力,同时大大提高了复合材料的力学性能。

3 可生物降解复合材料成型工艺

竹纤维可生物降解复合材料的成型工艺主要包括模压成型、注射成型、挤出成型和层压成型四大类,根据产品的外形结构、尺寸大小、性能要求、产品数量以及生产条件可以灵活地选择不同的成型工艺。

3.1 模压成型工艺

模压成型是迄今为止制备竹纤维增强可生物降解复合材料广泛使用的方法之一,将竹纤维和可生物降解塑料混合放入金属对模中,在一定温度和压力作用下而固化成成品^[19]。在模压的过程中板坯比较疏松,压缩比大,因此需要模具的型腔做的比较深,且压机的闭合速度不能太快。在热压成型的过程中,空气和水蒸气会往外排出,如果没有一定的透气设置,将会影响复合材的结合强度,从而降低其物理力学性能,通常在模盖上留有透气孔或者在压板上刻有立体槽痕。Goda^[20]对此工艺进行了改进,采用边添加塑料,边加热蒸发塑料水分的方法,先将一定量的竹纤维预置在模具内,随后加入一定量的液状塑料,微热预压成型后在 150℃ 温度,13.1MPa 加压条件下保持 2h,冷却定性后得到绿色复合材料。由于竹纤维的导热性差,加热过程升温速度不宜过快,模压温度一般控制在 160~190℃,成型压力一般在 20MPa 左右。

3.2 注射成型工艺

注射成型是将竹纤维和可生物降解塑料的混合物或它们的预混合颗粒送入注射机料斗内,使其在加热状态下熔融至粘流态,然后经高压快速注入较低温度的闭合模具内,冷却固化成一定形状的制品。此种方法生产速度快、效率高、以实现自动化生产、能制备出各种形状复杂的制品、且脱模容易^[21]。但是由于混合物必须具有较好的流动性,因此该方法的纤维含量不能太大、纤维不能太长,一般要求纤维含量低于 45%,长度应在 6mm 以下,直径为 7~10 μm 。因为混合物处于熔融流动状态,纤维和塑料能够充分分散,混合接触的几率大大提高,有助于提高材料的各项物理力学性能。其料筒温度一般在 140~220℃ 之间,模具温度在 90℃ 左右,注射压力在 10~20MPa 之间^[19]。

3.3 挤出成型工艺

挤出成型是通过连续旋转的螺杆将料斗中的经造粒处理的竹纤维和可生物降解塑料混合物送入料筒中,在加热和自身摩擦作用下,物料逐渐软化成粘流态,再借助螺杆旋转产生的推力,将物料均匀地挤入机头模具,冷却定型。双螺杆的旋转作用不停地剪切着竹纤维和塑料,使得竹纤维的长度变小,与塑料的接触面积增大,利于材料的成型^[22]。但是,剪切作用对塑料的作用一直未达成统一,有的研究发现剪切作用也降低了聚乳酸等塑料的分子量,有时甚至达 40% 左右^[23],有的发现剪切作用基本上没有改变塑料的分子量^[24],这种现象说明了竹纤维等小分子对于塑料分子量的变化有复杂的影响,而采用合适的工艺参数完全能制备出复合材料。这种工艺一般要求料筒温度稍低于 190℃,挤出压力保持在 15~25MPa。

3.4 层压成型工艺

层压成型是将预压好的竹纤维膜或片层叠,组成层叠体送入压机,在加压和加热的条件下固化成复合材料制品。此类成型工艺适合于竹纤维含量较高的复合材料制备,它的机械化、自动化程度较高,产品的力学性能较其它成型方式好,但是设备的一次性投资大,适用于大规模生产。Zini 等^[25]曾比较了层压法与共混捏合法 2 种方法制备的亚麻/聚乳酸复合材料,结果表明层压法复合材料具有更高的力学性能。

4 可生物降解复合材料的性能评价

4.1 物理力学性能

竹纤维增强可生物降解复合材的物理力学性能评价指标主要包括拉伸强度、弹性模量、弯曲强度、弯曲模量和冲击强度。一般来说,其拉伸强度约为 42MPa,弹性模量 2.5GPa 左右,弯曲强度 35MPa 左右,弯曲模量 3.5GPa,冲击强度 7GPa^[20,26,27]。基体材料的种类和性能、成型工艺、纤维含量等对复合材料的力学性能影响显著,竹纤维的添加增强了基体材料的抗弯强度、弹性模量和冲击强度,部分削弱了基材的抗拉强度,随着纤维含量的增加,材料的各项性能普遍增强,当纤维含量达到 45% 时得到最大值^[1],但是作者的研究发现复合材料的拉伸强度和冲击强度等力学性能都随着纤维含量的增加呈现出先降低后增加,然后再降低的趋势,分析原因可能是除了与降解塑料本身的强度性能有关外,还和所采用的纤维复合

方式及天然植物纤维材料和高分子塑料的相容性有关。

4.2 降解特性

绿色复合材料的降解特性是指材料在自然界或特定条件(如堆肥化或厌氧消化)下,微生物(红菌、霉菌和海藻等)作用对其引起降解,分解成 CO_2 、 H_2O 和无机盐等物质。在生物降解初期,由于竹纤维包覆在塑料内部,不易于微生物、水分等环境接触,因此降解基本上发生在塑料以及塑料和竹纤维结合的空隙处。相对于竹纤维来说,塑料的被降解能力较弱,且不同的塑料降解能力不同,所以在这个阶段的降解主要发生在塑料和竹纤维结合的空隙处的竹纤维降解和少量的塑料降解。随着降解的进行,竹纤维和塑料间的空隙也逐渐增多,暴露在外面的竹纤维相应地也逐渐增加,降解的速度也加快了,因此纤维含量越高的复合材料,降解速度也会越快。在降解后期,因界面缝隙处的降解程度加深,一方面导致暴露纤维数量的进一步增多,纤维降解程度加剧,另一方面出现了塑料脱落现象,最后完成了完全降解,因此随着纤维含量的增大,复合材料的降解速率也将加快^[28~30]。

5 结语与展望

回顾竹纤维增强可生物降解复合材料的研究成果,基于材料学经典的结构、性能、加工的四面体关系,展望其未来的研究和应用,应从以下几个方面加强。一是加强对竹纤维与可生物降解塑料的物理化学性质的研究,力图在完全掌握材料的性能的基础上,充分挖掘材料的潜能,进一步改进原材料的加工及改性处理方法,降低原材料的生产和加工成本,制造出价格低廉、性能优良的产品。二是将生物仿生技术、计算机辅助设计以及计算机分析等先进的手段和方法引入到材料加工设计过程,进一步改善复合材料的性能,加速实验产品向工业化生产的转变。三是深化复合材料复合机理的研究,有针对性地从小层次上广泛开展复合材料的界面优化研究,开发新的复合层次、新的复合方式的复合材料。四是加强复合材料降解机理及在使用环境中可靠性的研究。

参考文献:

- [1] 曹勇, 合田公一, 陈鹤梅. 材料研究学报, 2007, 21(2): 119~123.
- [2] 郭文静, 王正, 鲍甫成, 常亮. 林业科学, 2008, 44(1): 157~161.
- [3] 蒋建新, 杨中开, 朱莉伟, 史丽敏, 闫立杰. 北京林业大学学报, 2008, 30(1): 128~132.
- [4] 戈进杰. 生物降解高分子材料及其应用. 北京: 化学工业出版社, 2002, 284~295.
- [5] 关庆文, 王仕峰, 张勇. 化工进展, 2009, 28(5): 828~831.
- [6] Semsarzadeh M A, Lotfalia R, Mirzadeh H. Polym Comp, 1984, 5(2): 141~142.
- [7] 李新功, 吴义强, 郑霞. 竹子研究汇刊, 2009, 28(2): 6~9.
- [8] Tokoro R, Vu D M, Okubo K, Tanaka T, Fujii T, Fujiura T. J Mater Sci, 2008, 43(2): 775~787.
- [9] Lee S H, Ohkita T, Kitagawa K. Holzforschung, 2004, 58(5): 529~536.
- [10] Lee S H, Ohkita T. Holzforschung, 2004, 58(5): 537~543.
- [11] Lee S H, Wang S. Compos Part A: Appl Sci Manuf, 2006, 37(1): 80~91.
- [12] Das M, Chakraborty D. J Appl Polym Sci, 2006, 102(5): 5050~5056.
- [13] Das M, Chakraborty D. J Appl Polym Sci, 2008, 107(1): 522~527.
- [14] Luo S, Netravali A N. J Adhes Sci Technol, 2001, 15(4): 423~437.
- [15] Felix J M, Gatenholm P. J Appl Polym Sci, 1991, 42(3): 609~620.
- [16] Plackett D, Andersen T L, Pedersen W B, Nielsen L. Compos Sci Technol, 2003, 63(9): 1287~1296.
- [17] Plackett D. J Polym Environ, 2004, 12(3): 131~138.
- [18] Avella M, Gaceva G B, Buzoárovská A, Errico M E, Gentile G, Grozdanov A. J Appl Polym Sci, 2007, 104(5): 3192~3200.
- [19] 鲁博, 张林文, 曾竟成. 天然纤维复合材料. 北京: 化学工业出版社, 2005, 176~179.
- [20] Goda K, Kitamura Y. Men Fac Eng Yamaguchi univ, 2002, 53(1): 61~68.
- [21] 李新功, 吴义强, 郑霞. 世界竹藤通讯, 2009, 7(4): 22~25.
- [22] Mishra S, Naik J B, Patil Y P. Compo Sci Techenol, 2000, 60(9): 1729~1735.
- [23] Perego G, Cella G D, Bastioli C. J Appl Polym Sci, 1996, 59(1): 37~43.
- [24] Garlotta D. J Polym Environ, 2001, 9(2): 63~84.

- [25] Zini E, Baiardo M, Armelao L, Scandola M. *Macromol Biosci*, 2004, 4(3): 286~295.
- [26] Takagi H, Takura R, Ichihara Y, Ochi S, Misawa H, Niki R. *J Soc Mat Sci Jpn*, 2003, 52(4), 353~356.
- [27] Takagi H, Takura R. *J Soc Mat Sci Jpn*, 2003, 52(4): 357~361.
- [28] 王春红, 王瑞, 沈路, 姜兆辉. *工程塑料应用*, 2008, 36(1): 8~11.
- [29] Su S, Wu C. *J Appl Polym Sci*, 2011, 119(2): 1211~1219.
- [30] Chattopadhyay S K, Singh S, Pramanik N, Niyog U K, Khandal R K, Uppaluri R, Ghoshal A K. *J Appl Polym Sci*, 2011, 121(4): 2226~2232.

Research Progress on Bamboo Fiber Reinforced Biodegradable Composites

WU Yi-qiang, QING Yan, LI Xin-gong, QIN Zhi-yong, PENG Wan-xi

*(Department of Materials Science and Engineering, Central South University of
Forestry and Technology, Changsha 410004, China)*

Abstract: Natural botanic fiber reinforced biodegradable composite is regarded as a green and environmental composite for its advantages such as excellent properties, environment-friendly and natural biodegradability. Among these various natural fibers, bamboo fiber which is not only abundant in resource and excellent in mechanical properties, but also has natural performances of antibacterial, deodorant, moisture absorption and desorption, UV resistance, was widely used in fabrication of such above mentioned composites. In this paper, the recent research status and development trend on properties of reinforced fiber and matrix, modification methods for bamboo fiber and degradable resins, fabrication technology, performance evaluation on physical-mechanical and degradation characteristics were reviewed in home and abroad. Furthermore, future investigating and developing trends in this field were prospected.

Key words: Bamboo fiber; Modification; Fabrication technology; Biodegradable composites; Performance evaluation