

植物纤维增强聚乳酸可降解复合材料的研究

宋亚男, 陈绍状, 侯丽华, 宾月珍*

(大连理工大学 化工与环境生命学部高分子材料系, 大连 116024)

摘要:聚乳酸因具有优良的生物相容性、易降解、强度高、可塑性强、易加工成型等优点, 近年来倍受高分子材料行业的青睐。但是由于存在脆性高、热性能较差、降解速度不易控制等缺陷, 限制了使用效果, 因此需进行改性研究。植物纤维质轻、价廉、比强度高并可降解, 近年来作为增强材料发展迅速, 用来增强聚乳酸, 不但可以提高材料的性能, 而且赋予复合材料完全降解性能。植物纤维增强聚乳酸复合材料可称为“绿色复合材料”, 可以有效地缓解环境问题及能源危机的冲击。本文就现阶段植物纤维增强聚乳酸的研究状况, 围绕复合材料的界面改善、冲击性能、热性能的提高和复合工艺的改进等几个关键问题, 展开了详细讨论, 并对近年来较热门的纤维素微纤增强聚乳酸纳米复合材料进行了简单总结。

关键词: 植物纤维; 聚乳酸; 复合材料; 可降解

引言

近年来, 面临石油资源枯竭和日益突出的环境问题, 生物可降解材料已成为当今高分子材料一个十分重要的发展方向。生物可降解高分子材料, 是指在一定条件下, 能在微生物酶或光的作用下分解的材料。生物可降解材料在通用领域的广泛应用, 可以从根本上解决由石油资源枯竭造成的原料不足和废弃物所造成的环境问题^[1~4]。在生物可降解材料中, 聚乳酸(PLA)因其突出的性能成为应用最为广泛的生物降解高分子材料^[5]。它是使用可再生的植物资源如玉米、小麦、甘蔗等天然农作物所提取的淀粉原料制成, 原料可经由发酵过程制成乳酸, 再通过聚合而得到 PLA。PLA 的优势在于以下几个方面: (1) 以生物资源为原料, 摆脱了对石油的依赖; (2) 具有良好的生物降解性, 降解后生成二氧化碳和水返回自然界; (3) 具有良好的力学性能, 在所有降解聚合物中强度是最高的; (4) 具有良好的透明度, 可以作为光学材料^[6]。但是, PLA 由于存在质硬、脆性高、热性能较差、降解速度不易控制等缺陷, 限制了使用效果。近年来, 针对聚乳酸改性的研究不乏其数^[7~11], 包括化学接枝共聚、物理共混及复合等, 其中纤维增强是一种较为便捷有效的手段。

植物纤维是自然界最为丰富的天然高分子材料, 自然界中每年生长的纤维素(以天然植物纤维的形式存在)总量多达千亿吨, 远远超过了地球上现存石油的总储量, 也超过了合成高分子的总量(1.5×10^8 吨)^[12]。在自然资源日见缺乏的今天, 充分利用植物纤维资源的潜力, 发挥它独特的功能和特性, 开发新的应用领域, 是当今引人注目的研究热点^[13]。植物纤维作为增强材料, 质轻、价廉, 可再生, 用来代替人造的玻璃纤维或者矿物填料等制备热塑性和热固性复合材料, 具有广阔的发展前景^[12]。

将植物纤维与聚乳酸制备复合, 制备成的复合材料可称为“绿色复合材料”, 其原料完全源自可再生的非石油资源, 并且在一定的条件下, 可完全降解为二氧化碳和水, 可以从根本上解决由石油资源枯竭造成的原料不足和废弃物所造成的环境问题^[14, 15]。关于植物纤维增强聚乳酸材料的研究已有不少报道, 其中大部分的研究集中在植物纤维对材料力学性能的影响^[16~25]及界面改善对材料性能的影响方面^[21, 26~29], 关于纤维对材料热性能及结晶性能的影响^[30~32]的报道较少。

收稿: 2011-7-11; 修回: 2011-7-18;

基金项目: 国家自然科学基金资助(21074016);

作者简介: 宋亚男(1986—), 女, 博士研究生, 主要从事生物可降解材料方面的研究;

* 通讯联系人: 宾月珍, 女, 教授, 博士, Tel: 0411-84986093, E-mail: binyz@dlut.edu.cn.

1 植物纤维的分类、性能及应用现状

植物纤维的分类及几种主要纤维的性能如图 1 和表 1 所示。其中,麻纤维的强度和模量优于其它植物纤维,也是天然植物纤维中最长的纤维,与 E-glass 相比,虽然强度和模量还有所逊色,但由于比重低,比强度和比模量可以与之相媲美,作为增强材料,应用最为广泛,国内外已有不少研究报道^[33~35]。更有研究表明,生产麻类复合材料所消耗的能量要远低于生产玻璃纤维增强复合材料的能量^[12]。另外,一些木纤维、椰壳纤维、玉米茎、稻壳、麦壳及甘蔗渣也用来作为增强填料使用,是一种农作物废弃料的再利用,在提高材料性能的同时,可以有效地降低材料成本。

欧洲的汽车制造业如奥迪、奔驰、福特、宝马等,已经将植物纤维增强材料应用于门板,座椅靠背,仪表盘和内饰材料。除此之外,植物纤维增强材料还应用于除汽车工业之外的其它领域,如建筑业,海运业,电子电器产品等,文献对各领域的应用情况也进行了统计^[14]。

另外,在上世纪 80 年代初期,Turbak 等^[36]开发了一种新型的纤维素纤维,这种纤维经植物纤维精炼、均化和提纯得到,如果纯化均匀,会得到直径 5~10nm,长度从 100nm 到几微米不等的纳米纤维,被称为纤维素微纤(Microfibrillated cellulose, MFC)或者纤维素纳米纤维。MFC 实际上是植物细胞壁中的微原纤,是由纤维素链堆积形成的半结晶结构,具有较普通植物纤维更高的强度、模量(如表 1 所示)及长径比,其拉伸强度可以达到低碳钢的 5 倍,热膨胀系数可以与石英相媲美。由于其纳米尺寸、优异的力学性能和热性能,作为增强材料使用,具有较大的发展潜力。近期已有不少将 MFC 作为增强材料制备纳米复合材料的研究报道^[37]。

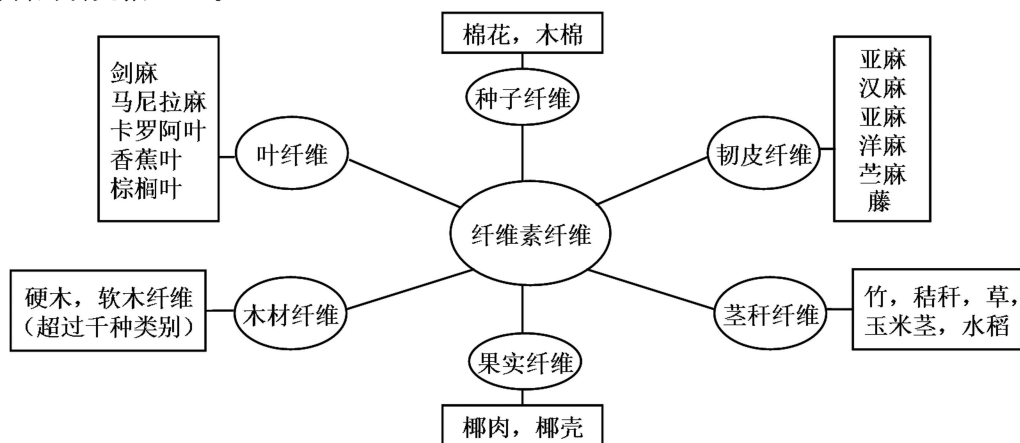


图 1 纤维素纤维的分类^[13]

Figure 1 Classification of the cellulose fibers^[13].

2 植物纤维增强聚乳酸研究现状

由于植物纤维本身的亲水性和吸湿性,聚乳酸材料本身的疏水性、脆性大、耐热性较差等原因,植物纤维增强聚乳酸复合材料的研究主要存在以下几个问题^[13]:(1)纤维与树脂间的界面相容性较差;(2)纤维的吸湿性较大,材料耐湿热性能有待改善;(3)纤维在树脂基体中易团聚,分散性有待改善;(4)材料制备过程中强度易受损;(5)材料的冲击强度较低,有待提高;(6)复合材料的耐热性能较低。以下论文主要围绕复合材料的界面相容性、冲击强度的提高、耐热性能的提高以及复合材料的加工方法等方面对最新的研究进展进行总结。

2.1 复合材料的界面相容性

植物纤维的主要成分为纤维素、半纤维素和木质素,其化学结构中含有大量的极性羟基,因此纤维表面呈亲水性。作为增强材料与聚合物基体复合时,因大部分聚合物为非极性,因此二者的界面结合性能

表 1 几种植物纤维与人造纤维的性能比较^[36, 38]Table 1 Comparing of properties of several plant fibers and the man-made fibers^[36, 38]

纤维	密度(g/cm ³)	断裂伸长率/%	拉伸强度/Mpa	杨氏模量/GPa
棉花	1.5~1.6	3.0~10.0	287~597	5.5~12.6
黄麻	1.3~1.46	1.5~1.8	393~800	10~30
亚麻	1.4~1.5	1.2~3.2	345~1500	27.6~80
汉麻	1.48	1.6	550~900	70
苧麻	1.5	2.0~3.8	220~938	44~128
剑麻	1.33~1.5	2.0~14	400~700	9.0~38.0
椰壳纤维	1.2	15.0~30.0	175~220	4.0~6.0
软木木浆	1.5	/	1000	40.0
E-玻纤	2.5	2.5~3.0	2000~3500	70.0
S-玻纤	2.5	2.8	4570	86.0
芳纶纤维(常规)	1.4	3.3~3.7	3000~3150	63.0~67.0
碳纤(标准)	1.4	1.4~1.8	4000	230.0~240.0
纤维素微原纤	1.5	/	1700	110~140

较差。改善界面强度有多种方法,主要分两类,对纤维进行表面处理和对聚乳酸树脂基体进行改性。纤维表面的改性方法有多种,已有多篇文献进行报道^[38~40]。Lee 等^[26]用二异氰酸酯(LDI)作为竹纤维增强聚乳酸材料的偶联剂,拉伸结果显示,对于纤维含量为 30% 的复合材料,异氰酸酯含量为 0.33% 时,材料的拉伸强度从 29MPa 增加到了 42MPa。扫描电镜(SEM)结果显示,加入 LDI 后,纤维与树脂基体结合紧密,断面表现为纤维的撕裂。Chen 等^[21]用一种聚二苯基甲烷二异氰酸酯作为甜菜浆/PLA 复合材料的偶联剂, Lee 等^[29]用 3-缩水甘油氧丙基三甲氧基硅烷作为偶联剂,使材料的拉伸性能和耐湿性与未使用偶联剂前得到了大幅度提升。Plackett^[28]用马来酸接枝型聚乳酸(MAPLA)作为 PLA/麻纤维复合材料的助剂, MAPLA 能显著提高基体树脂在麻纤维表面的附着力。但是改性聚乳酸还鲜见用于生物可降解复合材料中,其主要因素和没有大规模工业化生产有关^[41]。

2.2 复合材料的冲击性能改善

复合材料的冲击强度受多种因素的影响,由于聚乳酸本身脆性较大,断裂伸长率较低,其冲击强度性能主要取决于植物纤维的性能、分散性、界面相容性、加工方法和加工条件等。不同的纤维对聚乳酸的增韧效果不同,文献^[13]列出了不同纤维对聚乳酸的增强效果,其中苧麻纱线和 lyocell 纤维增韧效果较为显著。植物纤维虽然强度较强,但是一般断裂伸长率都较低(如表 1 所示),因此,得到的复合材料断裂伸长率也较低,冲击强度很难得到大幅度提升^[16, 18, 27],在相同的加工方法下,即使调节加工条件,也很难达到理想的冲击强度。目前的研究主要集中在树脂基体的增塑或增韧上。

对单一的聚乳酸体系的增韧研究已经屡见不鲜,部分研究达到了非常理想的效果^[42~45]。Oyama 用^[46]一种反应性的乙烯-丙烯酸甲酯缩水甘油酯共聚物对 PLA 进行增韧改性,材料退火后的缺口冲击强度可达 70J/m² 以上,与纯 PLA 相比,增加了 50 倍,比 ABS 韧性也要强许多。但是针对 PLA/植物纤维复合体系的增韧改性,目前研究还较少。Taib 等^[47]用重均分子量为 1000 的聚乙二醇(PEG)对 PLA/洋麻复合材料进行增塑改性,虽提高了复合材料的冲击强度,但结果较不明显,且降低了材料的拉伸强度,分析原因可能是 PEG 分子量较低,干扰了 PLA 和洋麻间的相互作用,只起到了增塑剂的作用。比亚迪股份有限公司于 2009 年公开了一种制备低温力学性能良好的聚乳酸复合材料的制备方法,目的是用于低温储藏容器或者包装材料。专利以聚乳酸作为基体树脂,以植物纤维(麻纤维或木纤维)作为增强材料,聚己内酯、聚乙二醇或者聚羟基脂肪酸酯作为相容剂,利用螺杆挤出和热压成型的方法,制得的复合材料拉伸(68~101MPa)、弯曲(130~181MPa)及低温冲击韧性(47~99J/m)优异,且生物降解性能优异,90 天的生物降解率达 95% 以上,霉菌降解级达到 5 级,具有良好的生物降解性能,完全符合环保材料

的要求^[48]。在增加聚乳酸塑性或韧性的同时,加入偶联剂等增加纤维与树脂基体间的界面结合,也可达到良好的增韧效果。华东理工大学的郭红卫等^[49],利用杨木粉作为填料,甲基丙烯酸甲酯缩水甘油酯接枝乙烯-1-辛烯共聚物作为增韧剂,聚乳酸做为基体,并加入偶联剂等助剂,制得的复合材料硬度较高,弯曲模量达 5GPa 以上,弯曲强度达 80MPa 以上,缺口简支梁冲击强度可达 9kJ/m² 以上。

2.3 复合材料的耐热性能

聚乳酸本身耐热性较低,热变形温度(HDT)基本在玻璃化转变温度(T_g)附近。若要拓展聚乳酸的用途,达到和通用树脂材料相同的性能,耐热性能也是研究重点。目前 PLA/植物纤维复合材料的研究主要集中在力学性能上面,耐热性能的研究响较少。Huda 等^[19]用膜堆叠法通过热压成型制备了 PLA/洋麻层状复合材料,结果显示复合材料的 HDT 与纯 PLA(64.5℃)相比有了大幅度提高,达到了 170℃ 以上。利用耐热型的玻璃纤维与植物纤维协同作用,也是提高材料耐热性的一个方法,上海大学的尹静波等^[50],利用二元纤维增强聚乳酸,制得了一种耐热型二元纤维/聚乳酸基复合材料,其中二元纤维为改性天然纤维和改性无机纤维(玻纤或碳纤)。实施例结果显示,材料的维卡软化点从聚乳酸的 59.7℃ 提高到了 140℃ 以上。在复合体系中加入成核剂,提高材料的结晶速度和结晶度,也是提高材料耐热性能的一个重要方法。东丽纤维研究所(中国)有限公司^[51]与 2008 年公布了一项关于聚乳酸和植物纤维复合材料及其制备方法的专利。该专利以聚乳酸为树脂基体,棉或麻纤维作为增强材料,滑石粉、白炭黑、碳酸钙、蒙脱土、高岭土或者沙林树脂、乙撑双油酸酰胺等成核剂,聚醚或者低分子量酯类作为成核助剂,利用双螺杆挤出机熔融共混,制备出的复合材料具有高耐热性,较好的机械性能和成型加工性,同时又保持了复合材料的可生物降解性,可广泛应用于汽车、建筑和家居装饰等领域。实施例测试结果显示,复合材料的热变形温度高于 100℃,最高可达 150℃,远高于纯聚乳酸的 61℃,拉伸、弯曲及冲击强度也得到大幅度提高。

2.4 加工方法的拓展

天然植物纤维的种类形态各异,因此复合材料的加工方法多种多样。最常用的是层压复合成型,一种是常用的膜堆叠法,即将纤维毡或者排列缠绕的纤维纱线和聚乳酸薄膜交替叠加,后经热压成型的过程^[18, 19, 22, 52],如图 2 所示。另一种方法是针对聚乳酸纤维的制备工艺,是采用缠绕成型或者自动铺丝技术,结合热压成型过程的过程^[23, 25]。奇瑞汽车在 2010 年 3 月申请了一项关于制备汽车内饰复合材料的方法。该专利以聚乳酸纤维和天然纤维(主要是麻纤维)作为主要原料,利用混合梳理-交叉铺网-针刺成毡-预浸处理-热固成型-冷压成型等过程,如图 3 所示,制得的复合板可广泛应用于车顶饰、门饰板、行李箱侧围板、衣帽架等零部件。该产品具有强度高、密度低、拉伸大、耐冲击等特点,可有效地提高内饰件刚度、降低整体重量;并且加工便利,可与表层一次性复合成型。做成汽车顶棚后的性能测试结果显示,产品的抗冲击性、抗老化、防潮、阻燃等方面具有明显的优势^[53]。另外,密炼也是制备复合材料常用的一个

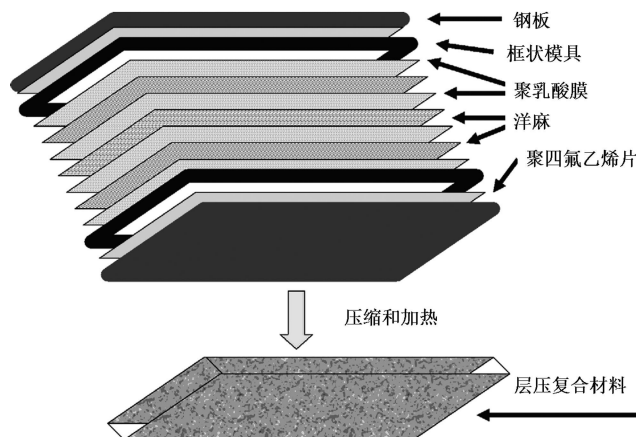


图 2 膜堆叠法——热压成型制备复合材料

Figure 2 Preparation of composites via film stack-hot pressing method

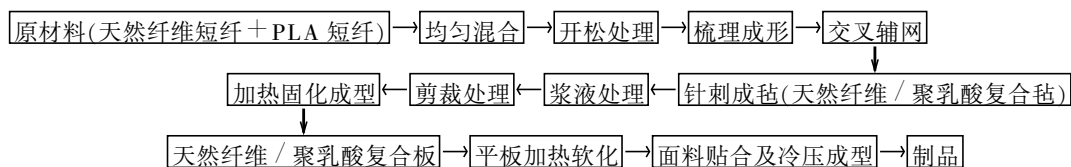


图3 奇瑞汽车——汽车内饰复合材料的制备方法流程图

Figure 3 Flow chart of the automotive interior composite parts' preparation——Chery Automobile Co., Ltd

手段,一般是将植物纤维切碎成一定长度,然后加入混炼设备与聚乳酸基体进行熔融共混,后用热压成型技术制备复合材料产品^[47]。

对于大多数复合过程来说,生产能够进一步加工的粒状料是非常重要的。双螺杆挤出是最常见的一种能生产粒状料的复合技术,但是对于植物纤维增强聚乳酸材料来说,纤维的连续加入是一个难点,因为纤维本身比重小,很难自动地连续加入。一些研究是将纤维粉碎成粉末或特定长度加入到混合设备中^[21, 47],但在纤维含量较高时容易导致纤维堵塞螺杆出口造成团聚。Oksman^[17]在双螺杆挤出机侧面引入亚麻纤维粗纱来制备复合材料,通过控制喂入速度和粗纱的线密度来调节亚麻的含量。但这种方法要保证麻纤维线的强度,否则很难自动加入,必须通过手动来完成,而麻的强度与加捻程度成正比,加捻程度与分散性成反比,因此要同时保证麻纤维连续加入和分散均匀很困难;同时麻的含量非常难控制且不精确。

针对以上情况,丰田纺织股份有限公司(中国)(TOYOTA BOSHOKU)在2010年公布的一项专利中阐述了一种制备植物衍生物复合材料模塑件的方法。该方法的创新之处在于,其所谓的植物衍生物不但包括一般研究中所使用的韧皮纤维(麻),而且包括以往研究中都废弃的麻类植物的茎秆部位,进一步节省了资源,有利于环境保护;同时利用一种造粒技术将植物衍生物制成颗粒状母料,与树脂母粒(聚丙烯或聚乳酸)混合,然后经密炼模压成型,这有利于比重低的植物衍生物与比重大的树脂混合,提高了植物纤维的分散性,同时也解决了纤维加料困难的问题,提高了材料的生产效率。实施例结果显示,使用造粒的植物衍生物作为母料,比使用粉末状原料,其分散性明显得到提高,生产效率提高了2倍以上^[54]。专利指出,此种材料可应用于汽车饰件,建筑材料和家居材料等。

本研究室也针对植物纤维复合材料制备过程中纤维加料难、加工方法受限的问题,采用一种新型汉麻纤维切粒(含有15%(wt)聚乳酸纤维和85%(wt)汉麻纤维)作为增强母料,聚乳酸作为基体材料,利用常规的塑料加工工艺,双螺杆挤出和注塑成型,制备了纤维含量不同的可降解汉麻纤维增强聚乳酸复合材料。制备工艺如图4所示。

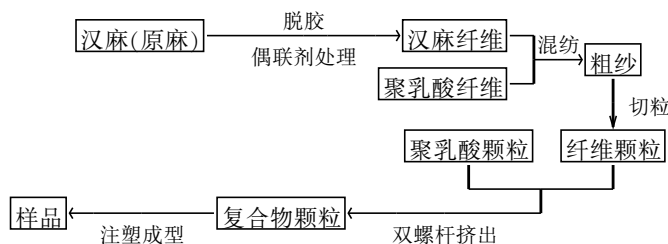


图4 双螺杆挤出-注塑成型制备汉麻增强PLA复合材料的流程图

Figure 4 Flow chart of the preparation of hemp fiber reinforcing PLA composite via twin-screw extruding-injection molding

图5和图6显示的是聚乳酸及麻含量不同的复合材料的拉伸及弯曲性能测试结果,从图中可以看出材料的拉伸和弯曲性能随着汉麻纤维含量的增加而逐步提高。当汉麻纤维含量达到40%(wt)时,拉伸强度提高了38.9%,弯曲强度提高了近62%,而拉伸和弯曲模量都提高了一倍左右,且材料的拉升断裂伸长率未降低。图7显示的是纯聚乳酸和麻含量不同的复合材料的缺口冲击强度测试结果,从图中可以看出,汉麻纤维加入后,复合材料的冲击强度也有明显增加,当汉麻含量为20%(wt)时,复合材料的冲击强度达到最大,与纯聚乳酸相比提高了68%。综合结果表明,汉麻纤维加入后,材料的力学性能整体得

到提高,首先应归因于汉麻纤维在聚乳酸基体中分散均匀,由于麻纤维本身高强度(500~900 MPa)和高模量(70 GPa),起到了很好的应力传递和承载作用。后续的 SEM 结果也证明了麻纤维在基体中分散均匀,这与麻纤维颗粒的使用有着密切关系。

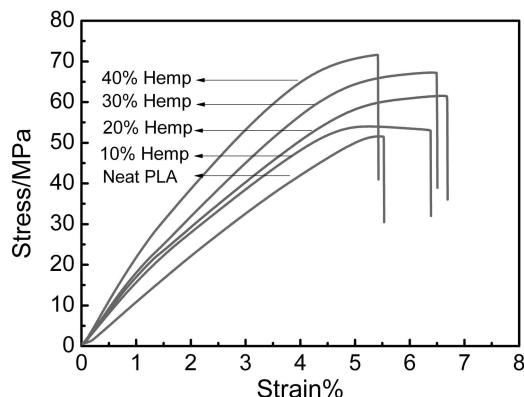


图 5 纤维含量对材料拉伸性能的影响

Figure 5 Effect of fiber content on the tensile properties of composites

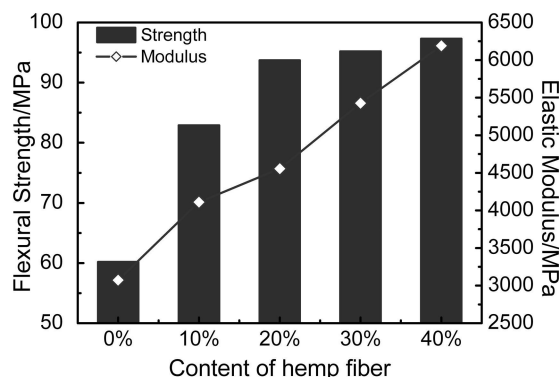


图 6 纤维含量对材料拉伸性能的影响

Figure 6 Effect of fiber content on the flexural property of composites

2.5 MFC 增强聚乳酸纳米复合材料

如前所述, MFC 强度高, 长径比大, 作为增强材料有巨大的发展潜力。但是, MFC 纤维是由纤维素分子链堆积而成的纤维素微晶, 由于分子链上含有大量羟基, 比表面积较大, 纤维之间氢键作用强烈, MFC 一般都是类似于碳纳米管, 以一种网状结构存在。市面上所售成品一般都是一种含有大量水分的浆状物, 所含水分能部分溶胀 MFC, 增加纤维之间的距离, 削弱氢键作用。一旦水分蒸发, 纤维之间由于强烈的氢键作用, 紧紧地绑在一起, 很难再分开。因此, 一般的复合材料加工方法如密炼和熔融挤出等不适合制备 MFC 增强聚乳酸复合材料, MFC 易发生团聚, 影响增强效果。部分研究利用有机溶液置换的方法将 MFC 中所含水分置换出, 打破 MFC 之间的氢键作用, 并用溶剂挥发的方法结合混炼制备 MFC/PLA 复合材料, 这种方法得到的复合材料力学性能优良, 拉伸性能可得到大幅度提升^[55, 56]。Akihiro 等^[57]用一种类似造纸法的制备方法制得了 MFC 分散均匀的 MFC/PLA 薄片, 然后将薄片叠加后热压成复合材料。MFC 在复合材料中分散均匀, 且可以保持一种完整的网状结构, 起到很好的增强效果, 并且 MFC 的含量可自由调控, 最高可到 90%(wt), 这是其它制备方法所不能达到的。材料的应力应变曲线如图 8 所示。

本研究室利用溶剂置换-溶剂挥发的方法制备了 MFC/PLA 复合材料, 材料的制备流程图如图 9 所示。同时, 为了提高 MFC 的分散性, 在溶剂置换过程中加入超声处理的步骤, 制得了一系列 MFC/PLA 复合材料, MFC 含量分别为 1%(wt)、3%(wt)、5%(wt)。复合材料的拉伸性能如图 10 所示, MFC 加入之后, 材料的拉伸强度和模量有了大幅度的上升, 当 MFC 含量为 5%(wt) 时, 材料的拉伸强度上升了 21% 左右, 这与一般的植物纤维相比, 有更好的增强效果。但是材料的断裂伸长率稍有下降。图 11 显示的复合材料的光学显微镜照片, 从图中可以看出, MFC 在 PLA 基体中分散均匀, 无明显的团聚现象, 这可能是其力学性能增加较为明显的一个重要原因。

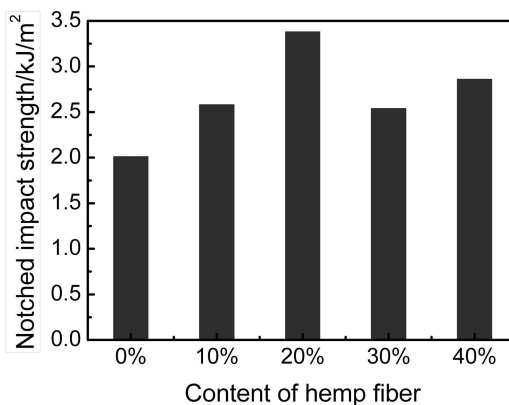


图 7 纤维含量对材料冲击性能的影响

Figure 7 Effect of fiber content on the impact property of composites

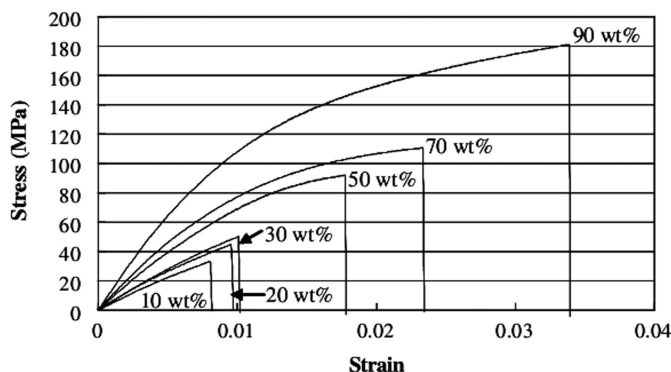


图8 MFC含量不同的MFC/PLA复合材料的应力应变曲线图(百分数代表MFC含量)

Figure 8 Typical stress-strain curves of MFC/PLA composites at different MFC fiber contents (Percentages indicate MFC fiber contents)

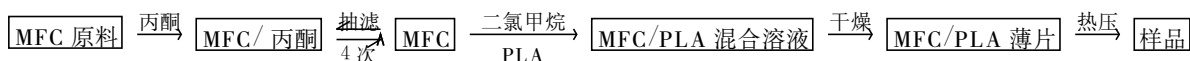


图9 MFC/PLA复合材料的制备流程图

Figure 9 Flow chart of the preparation of MFC/PLA composite

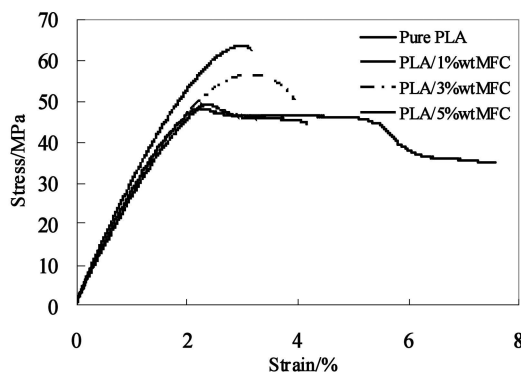


图10 PLA及PLA/MFC复合材料的应力应变曲线图

Figure 10 The stress-strain curves of PLA and PLA/MFC composites

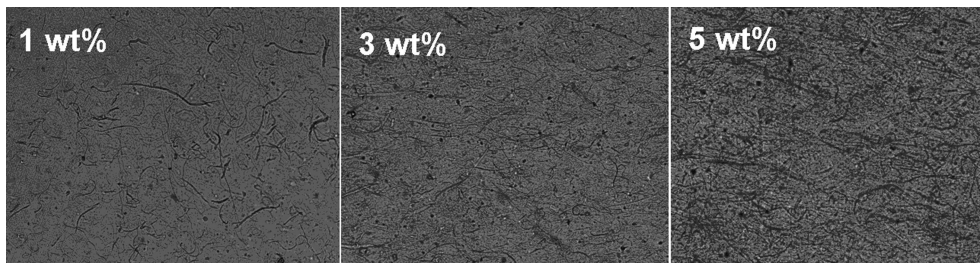


图11 不同MFC含量的复合材料的光学显微镜照片(100×)

Figure 11 The optical images of composites at different MFC fiber content(100×)

另外,作为纳米材料,MFC/PLA作为屏障材料有巨大的应用潜力。有些研究针对MFC对PLA材料对气体和水蒸气的屏障性能改善进行了探讨^[58, 59],例如Sanchez-Garcia^[60]用氯仿作为溶剂,用溶液涂膜的方法制得了纳米微纤(Cellulose nanowhiskers, CNW)增强聚乳酸复合材料,结果显示复合材料中纤维分散均匀,与纯聚乳酸相比,对水分和氧气的屏障性能大大增加。

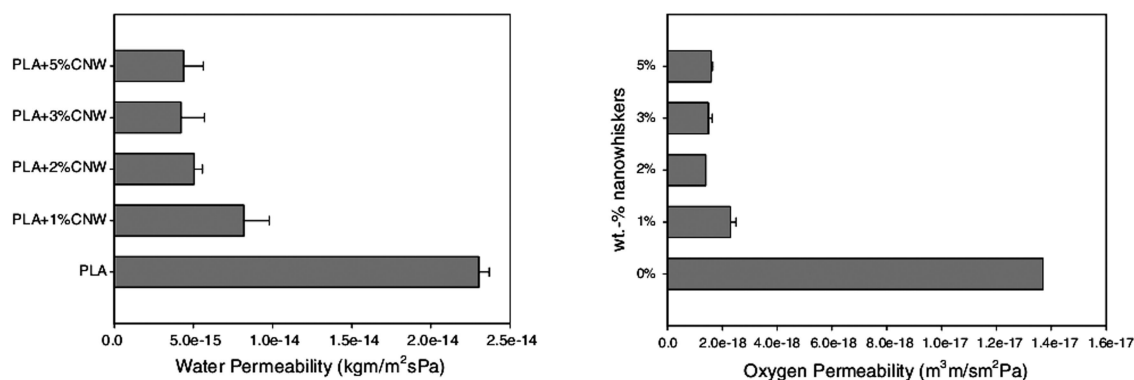


图 12 PLA 及其与 CNW 复合材料的水分与氧气屏障性能

Figure 12 Water and oxygen permeability of PLA and its nanocomposite with CNW

3 存在的问题及展望

以环境保护和有效利用资源为目的,绿色复合材料的研究缓解了能源危机、资源缺乏和环境恶化,在复合材料领域形成了一个新的热点。美国能源部指出,植物衍生物可再生能源占基本化学品的应用在 2020 年将增长到 10%,2050 年将达到 50%。植物纤维在工业、建筑业和商业市场领域的应用增长率达到 13%,是过去十年的总和^[13]。植物纤维增强材料将广泛应用于汽车行业、阻隔材料、药物输送、建筑和结构工业。同样,欧洲、日本和中国都开展了大量研究。2011 年 5 月 9 日,第一届绿色复合材料中国-加拿大国际研讨会在京召开。会议就天然纤维增强材料、生物基体材料、绿色复合材料制备工艺和工程应用以及未来展望等方面展开了交流和讨论。会议指出目前我国绿色复合材料在航空制造领域已初见成效,在地铁、汽车室内装饰等领域有待进一步实施。但同时表示,这种新型的能源,也面临技术层面的挑战,克服困难、攻克难题需要一个长期的探索过程。

目前,为深入研究植物纤维增强聚乳酸复合材料的制备、结构和性能,拓展其应用领域,我们认为以下问题需要进行进一步探讨:

- (1)目前的研究偏重于植物纤维的利用方面,基础研究欠缺。例如,对增强纤维自身的物理化学性质、热稳定性的研究有待于深化,针对特定复合体系纤维表面的改性有待于进一步研究;
- (2)关于材料成型过程等方面的理论研究严重缺乏,尚无完整的理论来解释实验中的结果^[61];
- (3)可降解材料的降解速率快,在湿热环境中的性能稳定性有待进一步研究;
- (4)植物纤维的添加对聚乳酸耐热性能、降解性能的影响机理的探讨;
- (5)寻求增强纤维填料的多样化,一定条件下避免使用如麻纤维等纺织用纤维,如使用麻类茎秆、旧报纸等废弃料;
- (6)优化树脂生产工艺,降低聚乳酸价格。

参考文献:

- [1] Yu L, Dean K, Li L. Prog Polym Sci. 2006, 31(6): 576~602.
- [2] La Mantia F P, Morreale M. Composites Part A. 2011, 42(6): 579~88.
- [3] John M J, Thomas S. Carbohydr Polym. 2008, 71(3): 343~64.
- [4] George J, Sreekala M S, Thomas S. Polym Eng Sci. 2001, 41(9): 1471~85.
- [5] Van de Velde K, Kiekens P. Polym Test. 2002, 21(4): 433~42.
- [6] 陈卫丰, 居学成, 翟茂林. 高分子材料科学与工程, 2011, 27(2): 171~4.
- [7] Nampoothiri K M, Nair N R, John R P. Bioresour Technol. 2010, 101(22): 8493~501.
- [8] Inkinen S, Hakkarainen M, Albertsson A C, Sodergard A. Biomacromolecules. 2011, 12(3): 523~32.
- [9] Dorgan J R, Lehermeier H J, Palade L I, Cicero J. Macromol Symp. 2001, 175(55~66).

- [10] Rasal R M, Janorkar A V, Hirt D E. *Prog Polym Sci*, 2010, 35(3): 338~56.
- [11] Pang X A, Zhuang X L, Tang Z H, Chen X S. *Biotechnol J*, 2010, 5(11): 1125~36.
- [12] Holbery J, Houston D. *Jom*, 2006, 58(11): 80~6.
- [13] Pandey J K, Ahn S H, Lee C S, Mohanty A K, Misra M. *Macromol Mater Eng*, 2010, 295(11): 975~89.
- [14] Ashori A. *Bioresour Technol*, 2008, 99(11): 4661~7.
- [15] Mohanty A K, Misra M, Hinrichsen G. *Macromol Mater Eng*, 2000, 276(3~4): 1~24.
- [16] Nyambo C, Mohanty A K, Misra M. *Biomacromolecules*, 2010, 11(6): 1654~60.
- [17] Oksman K, Skrifvars M, Selin J F. *Compos Sci Technol*, 2003, 63(9): 1317~24.
- [18] Plackett D, Andersen T L, Pedersen W B, Nielsen L. *Compos Sci Technol*, 2003, 63(9): 1287~96.
- [19] Huda M S, Drzal L T, Mohanty A K, Misra M. *Compos Sci Technol*, 2008, 68(2): 424~32.
- [20] Pilla S, Gong S Q, O'Neill E, Yang L Q, Rowell R M. *J Appl Polym Sci*, 2009, 111(1): 37~47.
- [21] Chen F, Liu L S, Cooke P H, Yang L Q, Rowell R M. *Ind Eng Chem Res*, 2008, 47(22): 8667~75.
- [22] Bodros E, Pillin I, Montrelay N, Baley C. *Compos Sci Technol*, 2007, 67(3~4): 462~70.
- [23] Bax B, Mussig J. *Compos Sci Technol*, 2008, 68(7~8): 1601~7.
- [24] Ochi S. *Mech Mater*, 2008, 40(4~5): 446~52.
- [25] Graupner N. *J Compos Mater*, 2009, 43(6): 689~702.
- [26] Lee S H, Wang S Q. *Composites Part A*, 2006, 37(1): 80~91.
- [27] Tokoro R, Vu D M, Okubo K, Tanaka T, Fujii T, Fujiura T. *J Mater Sci*, 2008, 43(2): 775~87.
- [28] Plackett D. *J Polym Environ*, 2004, 12(3): 131~8.
- [29] Lee B H, Kim H S, Lee S, Kim H J, Dorgan J R. *Compos Sci Technol*, 2009, 69(15~16): 2573~9.
- [30] Masirek R, Kulinski Z, Chionna D, Piorkowska E, Pracella M. *J Appl Polym Sci*, 2007, 105(1): 255~68.
- [31] Liao R G, Yang B, Yu W, Zhou C X. *J Appl Polym Sci*, 2007, 104(1): 310~7.
- [32] Dobrev T, Perena J M, Perez E, Benavente R, Garcia M. *Polym Compos*, 2010, 31(6): 974~84.
- [33] Bledzki A K, Gassan J. *Prog Polym Sci*, 1999, 24(2): 221~74.
- [34] 张春红, 王荣华, 陈秋玲, 孙可伟. *材料导报*, 2007, 21(10): 35~8.
- [35] 郭伟娜. *国外丝绸*, 2009, (1): 25~9.
- [36] Eichhorn S, Dufresne A, Aranguren M, Marcovich N, Capadona J, Rowan S, Weder C, Thielemans W, Roman M, Renneckar S, Gindl W, Veigel S, Keckes J, Yano H, Abe K, Nogi M, Nakagaito A, Mangalam A, Simonsen J, Benight A, Bismarck A, Berglund L, Peijs T. *J Mater Sci*, 2009, 45(1): 1~33.
- [37] Azizi Samir M A S, Alloin F, Dufresne A. *Biomacromolecules*, 2005, 6(2): 612~26.
- [38] Li X, Tabil L G, Panigrahi S. *J Polym Environ*, 2007, 15(1): 25~33.
- [39] John M J, Anandjiwala R D. *Polym Compos*, 2008, 29(2): 187~207.
- [40] Kalia S, Kaith B S, Kaur I. *Poly Eng Sci*, 2009, 49(7): 1253~72.
- [41] 陈大凯, 李菁, 任杰. *塑料*, 2010, 29(6): 108~10.
- [42] Afrifah K A, Matuana L M. *Macromol Mater Eng*, 2010, 295(9): 802~11.
- [43] Su Z, Li Q, Liu Y, Hu G H, Wu C F. *Eur Polym J*, 2009, 45(8): 2428~33.
- [44] Hashima K, Nishitsuji S, Inoue T. *Polymer*, 2010, 51(17): 3934~9.
- [45] Liu H, Chen F, Liu B, Estep G, Zhang J W. *Macromolecules*, 2010, 43(14): 6058~66.
- [46] Zhang W, Chen L, Zhang Y. *Polymer*, 2009, 50(5): 1311~5.
- [47] Taib R M, Ramarad S, Ishak Z A M, Todo M. *Polym Compos*, 2010, 31(7): 1213~22.
- [48] 比亚迪股份有限公司. 中国, CN101386702A, 2009.
- [49] 华东理工大学. 中国, CN101570624A, 2009.
- [50] 上海大学. 中国, CN101538401, 2009.
- [51] 东丽纤维研究所(中国)有限公司. 中国, CN101235192A, 2008.
- [52] Hu R, Lim J K. *J Compos Mater*, 2007, 41(13): 1655~69.
- [53] 奇瑞汽车股份有限公司. 中国, CN101812773A, 2010.
- [54] Kaisha T B K. US, US 2010004358A1, 2010.
- [55] Suryanegara L, Nakagaito A N, Yano H. *Compos Sci Technol*, 2009, 69(7~8): 1187~92.

- [56] Iwatake A, Nogi M, Yano H. *Compos Sci Technol*, 2008, 68(9): 2103~6.
- [57] Nakagaito A N, Fujimura A, Sakai T, Hama Y, Yano H. *Compos Sci Technol*, 2009, 69(7~8): 1293~7.
- [58] Petersson L, Oksman K. *Compos Sci Technol*, 2006, 66(13): 2187~96.
- [59] Sanchez-Garcia M D, Gimenez E, Lagaron J M. *Carbohydr Polym*, 2008, 71(2): 235~44.
- [60] Sanchez-Garcia M, Lagaron J. *Cellulose*, 2010, 17(5): 987~1004.
- [61] 曹勇, 合田公一, 陈鹤梅. *材料研究学报*, 2007, 21(2): 119~26.

Study on the Biodegradable Plant Fiber Reinforcing Poly(lactic acid) Composite

SONG Ya-nan, CHEN Shao-zhuang, HOU Li-hua, BIN Yue-zhen *

(*Department of Polymer Material Science, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China*)

Abstract: Poly(lactic acid) has won the polymer industrial's high favor due to its merits of excellent biocompatibility, biodegradability, high strength, workability and plasticity in recent years. But it also has the defects of brittleness, poor heat resistance and unstable degradation rate, for this reason its application is restricted and needs to be modified. Plant fiber developed rapidly in recent years because of the benefits of its low density, low cost, high specific strength and biodegradability. As the reinforcement, it can not only improve the properties of the materials, but also endows the composite with fully-biodegradability. The plant fiber reinforcing poly(lactic acid) (PLA) composite could be named "green composite", it represents an opportunity to partially ameliorate the environmental impacts and energy crisis. The recent researches of plant fiber reinforcing PLA composites were reviewed in this paper. Several pivotal questions were discussed in detail: improving of the interface, impact strength, heat resistance and processing method of the composites. The microfibrillated cellulose (MFC) reinforcing PLA nano-composites were also discussed.

Key words: Plant fiber; PLA; Composite; Biodegradable