

微纤化纤维素增强聚合物基复合材料研究进展

郑学晶,王 丽,刘 捷,裴 莹,秦树法,汤克勇*

(郑州大学材料科学与工程学院,郑州 450052)

摘要:在严峻的资源、能源与环境危机的挑战下,人们将目光更多地投向了环境友好的材料。微纤化纤维素(Microfibrillated cellulose,MFC)以其良好的机械性能、生物可降解性及生物相容性,引起大家的广泛兴趣。MFC 与其它材料进行复合,可赋予材料更优异的性能,拓展材料的应用范围。本文介绍了 MFC 的基本特性,综述了 MFC 与其它高分子材料(按其来源将其分为合成聚合物和天然高分子材料)所形成的复合材料的研究进展,重点综述了 MFC 与聚乳酸、聚乙烯醇、环氧树脂、淀粉、壳聚糖、天然橡胶等基体制备的新型复合材料的结构与性能。

关键词:微纤化纤维素;复合材料;结构;性能

纤维素是地球上储量最为丰富的天然高分子材料,广泛存在于生物体中,如植物、动物、细菌等。纤维素是葡萄糖单元由 β -(1,4)糖苷键连接而成的线性高分子材料,分子链间及分子内存在大量的氢键,使大分子在结构上具有高度的规整性。近年来,随着人们环保意识不断加强,针对天然纤维素的研究已经成为当今天然高分子材料科学中非常活跃的研究领域之一^[1,2]。其中,纳米纤维素因其高结晶度、高模量、高强度、大的比表面积等特性,加之具有生物材料的质轻、可降解、生物相容性及可再生等优势,使其显示出巨大的应用前景^[3~7]。

微纤化纤维素(microfibrillated cellulose,MFC)是一种新型的纳米级纤维素功能材料。最早是对木纸浆进行一系列加工处理得到的直径为纳米级、长度为微米级的纤维素微纤维^[8]。由扫描电镜和透射电镜观察可知,MFC 具有精细的三维网状结构,直径为几十纳米,长度可达上百微米,因此长径比极大(见图 1)^[9,10]。采用多次机械剪切或酶水解与机械剪切相结合等方法可以制备 MFC^[9~15]。

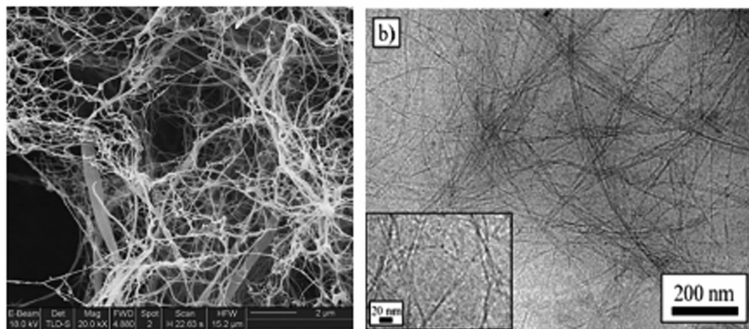


图 1 MFC 的 SEM 图(左)^[16]及 TEM 图(右)^[10]

Figure 1 Morphological images of MFC (left) SEM^[16]; (right) TEM^[10]

高度微纤维化后,MFC 纤维比表面积增大,且表面裸露出大量极性羟基,使 MFC 具有优异的机械性能、极高的保水值和较高的粘结力,同时其增稠性、悬浮性、稳定性等也得到极大提高,可望在生物医用、

10.14028/j.cnki.1003-3726.2015.08.006

收稿:2014-03-29;修回:2015-04-27;

基金项目:国家自然科学基金项目(51473150);河南省教育厅科学技术研究重点项目科技攻关计划(13A430705);NSFC-河南人才培养联合基金(U1404509,U1204504);郑州大学研究生教育支撑计划;

作者简介:郑学晶(1974—),女,博士,副教授,主要从事环境友好高分子材料的研究;

* 通讯联系人,E-mail: kytang@zzu.edu.cn.

组织工程、水处理、包装材料、化妆品、涂料、高档纸业等领域得到广泛应用^[8,17~20]。此外,由于独特的纳米尺度和非常大的比表面积,以及能形成类似蜘蛛网样的网状结构,MFC 与其它高分子材料的亲和力得到大大提高,其杨氏模量和抗张强度比直径为微米级的束状纤维素呈指数级增长,并与其它材料有良好的共混成型性,从而为新型材料的制备和应用提供了更为广泛的选择。MFC 复合材料的广泛应用,可减少对石油基材料的依赖,从而减少能源消耗和环境污染^[21,22]。

近年来,在利用 MFC 增强聚合物方面取得了显著的进展。MFC 的加入使得聚合物的强度、模量、热稳定性等都得到了明显的改善,拓宽了聚合物的应用领域。本文对 MFC 增强复合材料的研究现状进行了综述,按聚合物基体的来源,将基体分为合成聚合物和天然高分子,重点综述了 MFC 与聚乳酸、聚乙烯醇、壳聚糖、淀粉、环氧树脂、天然橡胶等基体制备的新型生物复合材料的结构与性能。

1 以合成聚合物为基体

1.1 聚乳酸

聚乳酸(PLA)是一种生物可降解材料,有着优良的生物相容性和生物惰性,广泛地应用于食品包装、生物医药等领域^[23]。PLA 较脆,耐热性较差,结晶速度慢。利用 MFC 的纳米网状缠结结构对 PLA 进行增强,既可提高 PLA 的强度,又可提高其抗冲击能力。而且,该复合材料与食品接触安全,生物降解性好,在加热和热成型条件下稳定性好,挥发性小。

MFC 呈高度亲水性,存在数量众多的羟基,而 PLA 是疏水性高分子材料,因此 MFC 不易在 PLA 基体中分散均匀。采用合理的处理方法和设计工艺可实现 MFC 在 PLA 中的均匀分散。Tingaut 等^[24]用醋酸酐对 MFC 进行乙酰化处理,并以乙酰化 MFC 为增强体,用溶剂铺膜法与 PLA 基体进行复合,制备新型生物复合材料。乙酰化破坏了 MFC 微纤维之间的氢键作用,因此,随着乙酰度增大,乙酰化 MFC 的亲水性降低,与 PLA 基体的相容性增加。通过调节 MFC 的乙酰度和乙酰化 MFC 的含量,可对复合材料的性质进行调控。随着乙酰度增加,复合材料的透明性增加,吸湿性减小,热稳定性能得到改善。增加乙酰化 MFC 的含量,复合材料的储能模量增加,阻尼强度减小。而且,当复合材料中加入 17%(wt)乙酰度为 8.5%的 MFC 时,PLA 的玻璃化转变温度升高,这表明通过改变 MFC 的乙酰度和乙酰化 MFC 的含量,可控制 MFC 和 PLA 基体间的相容性。值得注意的是,乙酰化处理可减少 MFC 在干燥过程中的角质化现象,使 MFC 更容易分散在 PLA 的良溶剂——氯仿中。乙酰化 MFC 可以以干燥状态储存,使其抗菌性能提高,减少运输成本,这在工业上具有重要的应用价值。

Nakagaito 等^[25]将 MFC 与水混合,高速搅拌混合 30s,然后加入 PLA 纤维,再次高速搅拌混合 10s。体系中加入聚丙烯酰胺作为助凝剂。采用类似造纸加工的方法制备 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。该法脱水时间较短,生产量大,利于实现工业化生产。MFC 在复合材料中分散均匀,且可保持完整的网状结构,起到很好的增强效果。当复合材料中 MFC 的含量由 10%(wt)增加到 70%(wt)时,复合材料模量和强度分别增至原来的 2 倍和 3 倍。而且,采用该方法制备 MFC/PLA 复合材料,MFC 的含量可自由调控,最高可达 90%(wt),这是其它制备方法所难以达到的。

Iwatake 等^[26]将 MFC 的水悬浮液加入丙酮中,搅拌均匀;逐步加入 PLA,室温下搅拌 5h;70℃下真空干燥,去除丙酮和水;将混合物在双辊混炼机中充分混炼后热压成片,制备出可再生的“绿色复合材料”。当 MFC 用量增加 10%(wt)时,复合材料的杨氏模量和拉伸强度分别较纯 PLA 提高 40%和 25%,而屈服应变没有受到损失。这表明 MFC 是 PLA 复合材料良好的增强剂。

Okubo 等^[27,28]用实验室三辊筒磨炼机将 MFC 和竹纤维均匀分散在 PLA 基体中,利用双螺杆挤出机制备出新型的混杂生物复合材料。由于两种增强剂的尺度相差较大,获得一种梯度的增强效果。其中,竹纤维起到承担主要负荷的作用,MFC 包裹在在竹纤维外,与 PLA 形成良好的界面,阻止裂纹的增长。当混杂生物复合材料中 MFC 含量为 1%(wt)时,与纯 PLA 相比,复合材料的断裂能增加了 200%。

1.2 聚乙烯醇

聚乙烯醇(PVA)是一种用途相当广泛的水溶性高分子聚合物。由于 PVA 具有良好的生物相容性、阻隔性、耐溶剂性以及可生物降解性等,除了作纤维原料外,还被大量用于生产涂料、粘合剂、纸品加工剂、乳化剂、分散剂、薄膜等产品,应用范围遍及纺织、食品、医药、建筑、木材加工、造纸、印刷、农业、钢铁等行业^[29]。PVA 具有良好的水溶性和生物降解性,近年来已广泛地用作纳米复合材料基体。将 PVA 和纳米纤维素复合,两者极性相近,界面相容性好,可有效地提高 PVA 的力学和热学等性能,从而拓宽其应用范围。与不连续的纤维素纳米晶须等棒状材料相比,具有网状结构的 MFC 与 PVA 复合成膜时,可进一步提高 PVA 的韧性以及抗冲击载荷的能力^[30]。MFC 增强 PVA 复合膜的制备工艺简单,常规做法是:在一定条件下将 MFC 水悬浊液与 PVA 溶液混合,搅拌均匀,然后利用溶剂浇铸法成膜,在常温或控温条件下将水溶剂蒸发,即可制得 MFC/PVA 纳米复合材料。

Lu 等^[31]将牛皮纸浆机械拆分制得的 MFC 均匀分散在 PVA 水溶液中,采用溶剂浇铸法制备 PVA/MFC 复合膜。复合膜的模量和强度随着 MFC 量的增加逐步增加。热重分析和动态力学分析显示,随着 MFC 含量的增加,复合膜的热稳定性和玻璃态时的储能模量随之显著增加。此外,与不连续的微纤维和晶须相比,MFC 独特的网络结构使其加入聚合物基体中呈现出更好的韧性。Zimmerman 等^[16]用亚硫酸盐纸浆中分离出来的 MFC 加入到 PVA 基体中,发现复合材料的拉伸强度和杨氏模量分别是纯 PVA 膜的 5 倍和 2.5 倍。

Bulota 等^[32]研究了制备方法和测试环境等对 PVA/MFC 生物复合材料性能的影响,探讨了聚合物溶液的浓度、MFC 和 PVA 的混合时间、混合过程中是否脱气等因素对复合材料性能的影响。研究表明:当 MFC 的加入量低于 10%(wt)时,在较低浓度的聚合物溶液中,MFC 易于发生团聚,从而使复合材料的机械性能下降;在较高浓度的聚合物溶液中,MFC 在 PVA 中分散良好,复合材料的拉伸强度、压缩模量和屈服强度都有所提高。他们还发现,PVA 和 MFC 的混合时间越长,复合材料的机械性能越差;当复合材料中 MFC 的加入量低于 10%(wt)时,脱气处理后复合材料的拉伸强度和杨氏模量都有所提高。

1.3 酚醛树脂

酚醛树脂一个重要的应用是作为粘结剂。水溶性酚醛树脂或醇溶性酚醛树脂被用来浸渍纸、棉布、玻璃等,增强其机械性能和电性能。酚醛树脂脆性较大,在实际应用中需增加它的韧性。利用 MFC 增韧酚醛树脂近年来得到一定的关注,主要制备方法如下:首先对 MFC 水悬浮液真空抽滤,除去部分水分,制得纤维毡;然后将纤维毡浸渍在酚醛树脂溶液中,利用先减压后加压的方法将树脂充分注入到 MFC 毡内部;最后在一定条件下将多层薄毡层叠热压制得 MFC 增强酚醛树脂纳米复合材料^[33]。

Nakagaito 等^[34]采用类似方法分别将 MFC 和纸浆纤维与酚醛树脂复合制得复合膜。研究发现,与植物纤维基的复合材料相比,MFC 增强酚醛树脂复合膜的机械性能更加优异。例如,MFC/酚醛树脂复合材料的最大弯曲强度为 370MPa,而纸浆纤维/酚醛树脂复合材料最大弯曲强度仅为 260MPa。同时,作者还将 MFC/PF 复合材料与镁合金进行对比,发现二者具有相媲美的机械性能(见图 2),两者具有相近的强度。考虑到 MFC/酚醛树脂复合材料的密度为 $1.45\text{g}/\text{cm}^3$,低于镁合金的密度($1.8\text{g}/\text{cm}^3$),酚醛树脂/MFC 复合材料的比强度明显高于镁合金。MFC 独特的纳米网状结构,使复合材料的屈服应力及屈服应变都有了相应的提高,其强度可达到商业镁合金的水平,且具有更低的密度,可适用于航空、航天等对材料强度需求较高的领域。

Nakagaito 等^[35]将碱处理后的 MFC 与酚醛树脂树脂复合制备纳米复合材料。力学测试显示,碱处理 MFC/酚醛树脂复合材料的断裂强度是未处理 MFC/酚醛树脂复合材料的 3 倍,是纸浆纤维/酚醛树脂复合材料的 6 倍。MFC 自身的纳米网状结构延缓了样品的破裂,而且经过碱液处理,纤维素晶型发生转换,由纤维素 I 型转化成纤维素 II,两者结合,使酚醛树脂复合材料的耐久性、强度和断裂功显著提高。

Yano 等^[36]将冷冻干燥的 MFC 浸渍在酚醛溶液中制备 MFC/酚醛树脂复合材料,研究了复合材料中 MFC 的含量对其机械性能和热膨胀性的影响。结果发现,当 MFC 的含量低于 40%(wt)时,MFC/酚

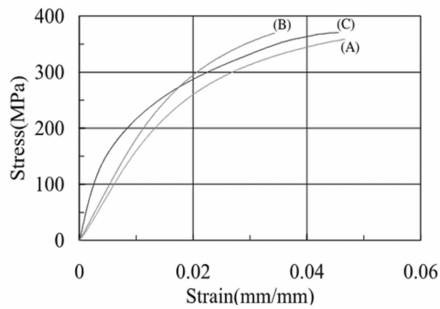


图 2 复合材料的应力应变曲线图
(A)PF/MFC 复合材料(含 PF6%),100MPa 下热压;(B)PF/MFC 复合材料(含 PF10%),
100MPa 下热压;(C)AZ91 镁合金(T6 处理)

Figure 2 Stress-strain curves of (A) MFC-based composite with 6% PF resin content and compressed at 100 MPa, (B) MFC-based composite with 10% PF resin content and compressed at 100 MPa, and (C) magnesium alloy AZ91, T6 treated

醛树脂复合材料的杨氏模量随纤维含量呈线性稳定增长;而当纤维含量高于 40%后,模量以比较缓慢的速率增长。此外,还研究了热膨胀系数和纤维含量之间的关系,发现由于 MFC 的增强效果,当 MFC 的含量逐渐增加到 60%(wt)时,复合材料的热膨胀系数由树脂的 60×10^{-6} m/m/K 逐渐下降到 10×10^{-6} m/m/K,表现出纤维素增强复合材料的独特性能。

1.4 聚己内酯

聚己内酯(PCL)是一种可生物降解的半结晶聚酯。PCL 具有良好的生物相容性、抗水性、抗油性和抗溶剂性,常用于可控释药物载体、细胞、组织培养基架、完全可降解塑料手术缝合线、高强度的薄膜丝状成型物、塑料低温冲击性能改性剂和增塑剂等。PCL 的拉伸强度较低(约为 23MPa),断裂伸长率较高(>700%)。由于具有独特的优异性能,MFC 可被用以增强 PCL。为了使 MFC 在基质内分散均匀,常需要对 MFC 进行改性,对 MFC 表面进行接枝共聚改性是其中有效的手段。

Lönnberg 等^[37]通过开环反应将 PCL 接枝到 MFC 上(见图 3),改变了 MFC 的表面特性,使其在非极性溶剂中呈现出稳定的分散相,同时改变了 MFC 和 PCL 的界面相容性。未改性的 MFC 只能分散在极性的溶剂中,而经过 PCL 接枝的 MFC 可分散在非极性溶剂中。他们还研究了 MFC 增强 PCL 的生物复合材料^[38]。MFC 为亲水性聚合物,而 PCL 为疏水性,为了改善复合材料中 MFC 与 PCL 的界面相容性,他们利用开环聚合在 MFC 的表面上接枝上 PCL(见图 4)。将未改性的 MFC 和 MFC-g-PCL 分别加入 PCL 基体中,利用热压法制备复合材料。研究表明,与 MFC/PCL 复合材料相比,MFC-g-PCL/PCL 复合材料的机械性能显著提高。随着 MFC 上的 PCL 接枝链长度增加,MFC-g-PCL/PCL 复合材料的强度显著增大,可达到纯 PCL 的 3 倍。

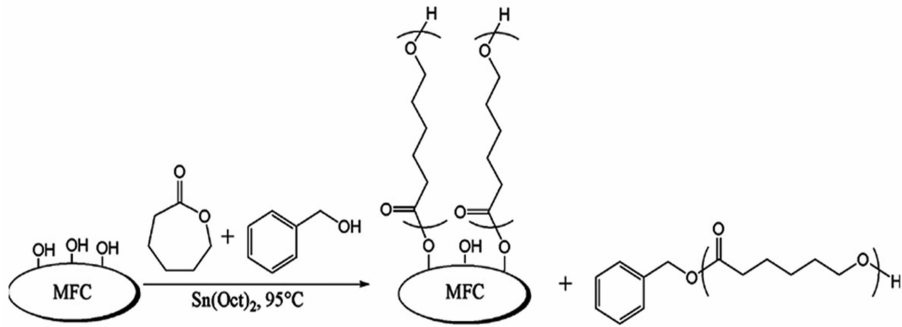


图 3 己内酯和 MFC 开环共聚示意图(苯甲醇为共引发剂)

Figure 3 Ring-opening polymerization of ϵ -CL from MFC, using benzyl alcohol as co-initiator

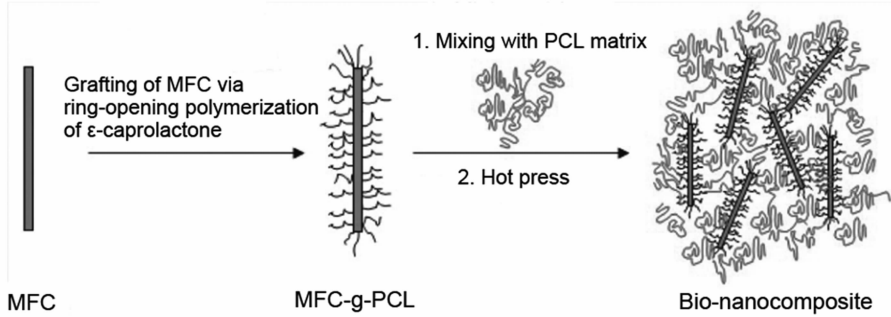


图 4 MFC-g-PCL/PCL 生物纳米复合材料制备过程示意图

Figure 4 Scheme of MFC-g-PCL/PCL bio-nanocomposite preparation

1.5 环氧树脂

环氧树脂具有粘结性好、稳定性强、收缩性小、力学性能优异、耐腐蚀、易加工成型和成本低廉等优良特性,广泛应用在机械化工、胶黏剂、涂料及复合材料等领域。但环氧树脂存在内应力大、质脆、耐冲击性和耐湿热性较差等缺点,对环氧树脂的增韧改性一直是拓宽其应用领域的研究热点。具有纳米尺度的 MFC 经过表面处理后,可均匀分散在环氧树脂中,增加两者的界面结合,实现对环氧树脂增韧的目的。

Lu 等^[39]用 3 种偶联剂[3-氨基丙基三乙氧基硅烷、3-(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷、钛酸酯]对 MFC 进行表面改性,通过红外光谱、扫描电镜和接触角分析等方法表征发现,改性后的 MFC 由亲水性变成疏水性。用丙酮做溶剂将 MFC 分散于环氧树脂中,浇铸成膜,除去丙酮溶剂,环氧树脂固化后制得 MFC/环氧树脂复合材料。与未改性的 MFC 相比,改性后的 MFC 与环氧树脂有更好的界面粘合性,从而使复合材料的机械性能得到改善。MFC 的加入量为 3.7% 时,未改性 MFC/环氧树脂复合材料的储能模量增加了 20%,而氨基硅烷偶联改性处理的 MFC/环氧树脂复合材料的储能模量提高了 25%。

Shibata 等^[40]将 MFC 加入到丙三醇缩水甘油醚(GPE)/鞣酸(TA)或山梨糖醇缩水甘油醚(SPE)/鞣酸(TA)的水溶液中,搅拌均匀,冷冻干燥,经固化、热压,得到 GPE/TA/MFC 或 SPE/TA/MFC 复合材料。该工作采用铬酸作为固化剂,而且选用生物型环氧树脂体系。研究发现,与石油基环氧树脂相比,MFC 无需进行改性就能在生物型环氧树脂中分散良好。比较 GPE/TA 和 MFC 直接混合以及 GPE/TA 水溶液和 MFC 混合两种方法,发现用水悬浮液制备的生物复合材料具有更好的拉伸性能。25℃ 下,加入 10% MFC 时,GPE/TA/MFC 复合材料的拉伸强度比 GPE/TA 提高了 76%,拉伸模量变化不大。而 SPE/TA/MFC 复合材料的拉伸强度和拉伸模量比 SPE/TA 分别提高了 30% 和 55%。

1.6 三聚氰胺甲醛

三聚氰胺甲醛树脂具有自熄性、抗电弧性和良好的力学性能。Henriksson 等^[41]用三聚氰胺甲醛树脂和 MFC 复合制备了高杨氏模量和低密度高性能膜,用作喇叭壁膜材料。SEM 和空隙率表征结果表明,MFC/三聚氰胺甲醛纳米复合材料呈现出纸一般的稠密结构。吸湿等温曲线显示,随着三聚氰胺甲醛的加入,复合膜的含水率下降。力学性能测试显示,复合膜的平均杨氏模量高达 16.6GPa,拉伸强度高达 142MPa。通过控制组成和结构,可以控制复合膜的特性,表现出较高的机械阻尼和声音传播速度。

2 天然高分子基体

2.1 淀粉

淀粉包括直链淀粉和支链淀粉,来源广泛、价格低廉、可生物降解、易于改性,是环境友好和符合可持续发展要求的材料。淀粉材料脆性较大,需对其进行增塑改性。常用的增塑剂有甘油、尿素、甲酰胺等,但是增塑后的淀粉对水敏感,强度较低,因此需对其进行增强^[42]。

Lopez-Rubio 等^[43]将 MFC 加入到支链淀粉/甘油体系中,在室温下成膜,研究了 MFC 对复合膜性

能的影响。用光学显微镜、原子力显微镜和透射电镜观察了复合材料的形貌,发现 MFC 发生了团簇,宽度为几百 nm 至几 μm 、长度为 $10\sim 90\mu\text{m}$ 的 MFC 团聚体均匀地分散在支链淀粉基体中。当支链淀粉中加入 MFC 后,复合膜的强度和硬度均有所提高,且具有较好的韧性。而且无论是否加入甘油,支链淀粉均可形成高性能的复合膜,摆脱了支链淀粉成膜对增塑剂的依赖,这归功于 MFC 独特的网状结构和良好的吸水性,因此 MFC 也被称为具有增强效果的“增塑剂”。

Svagan 等^[44]详细研究了支链淀粉/甘油/MFC 复合材料结构与机械性能之间的关系。结果表明,MFC 在基体中分散良好,而且当 MFC 的含量达到 70% 时,纳米复合材料的模量达 6.2 GPa,拉伸强度为 160 MPa,断裂伸长率 8.1%,断裂功 9.4 MJ/m³,表现出优异的机械性能。其原因可能是甘油作为增塑剂,有利于基体的应力传递,而且 MFC 独特的网络结构能够承受较大的载荷。该复合材料是纯天然的多糖聚合物,因此可用作仿生纳米复合材料。此外,Svagan 等^[45,46]还采用冻干法制得 MFC/淀粉仿生纳米泡沫材料。研究发现,泡孔壁的组成和冷冻干燥的温度对复合泡沫材料的结构和性能有显著影响。复合材料中淀粉含量越高,闭合的泡孔越多,而且泡孔壁的强度不足,泡体易破裂,容易造成泡孔坍塌。加入 MFC 后,MFC 独特的三维网状结构使得仿生泡沫的强度和模量增加,有利于形成致密均匀的泡孔(见图 5),复合材料的收缩率明显降低。此外泡沫的结构还与传热过程和制备过程的温度有关,温度越低,泡孔尺寸越小,各向异性比越大。

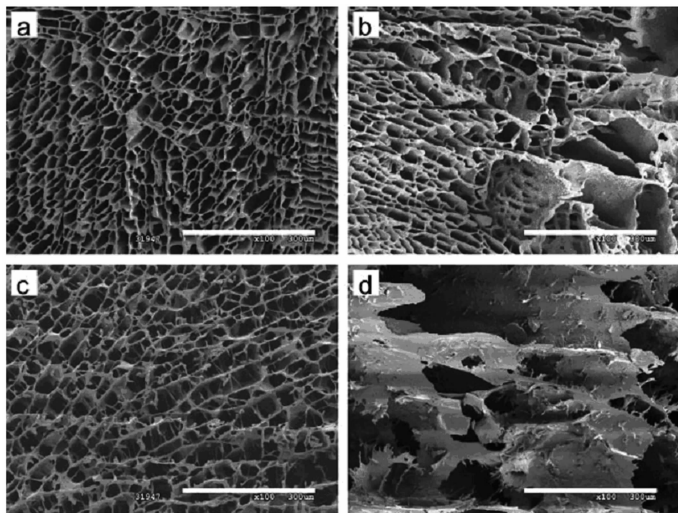


图 5 不同含量的 MFC/支链淀粉复合发泡材料泡孔结构

MFC 含量分别为(a) 0, (b) 10, (c) 40, (d) 70%(wt), 图中标尺为 $300\mu\text{m}$ 。

Figure 5 The cell structure of amylopectin foam with (a) 0, (b) 10, (c) 40 and (d) 70%(wt) MFC.

The scale bars are $300\mu\text{m}$.

Duanmu 等^[47]研究了 MFC 增强热固性淀粉复合材料。首先用烯丙基缩水甘油醚和淀粉酶对淀粉进行改性,然后将 MFC 悬浮液和改性后的淀粉进行混合,均匀地分散在乙醇溶液中,除去水和乙醇后真空干燥至恒重。再次加入乙醇溶液分散均匀,同时加入乙二醇二甲基丙烯酸酯和过氧化苯甲酰混合均匀,除去乙醇后真空干燥,最后在 150°C 下热压成型得到复合材料。扫描电镜观察到,样品内部存在多孔结构和分散均匀的 MFC 网状结构。当 MFC 的含量为 2%(wt)、5%(wt)和 7%(wt)时,复合材料的弯曲强度分别增加 40%、60%和 80%。与此相比较,40%(wt)软木材纤维增强的淀粉复合材料的弯曲强度仅增加 70%。在浸泡试验中,MFC 增强复合材料的吸水率下降,表现出更优异的尺寸稳定性。

2.2 壳聚糖

壳聚糖是甲壳素通过脱乙酰基得到的一种高分子直链型多糖。壳聚糖不溶于水和碱溶液,可溶于稀盐酸、硝酸等无机酸和大多数有机酸,不溶于稀硫酸和磷酸。壳聚糖溶液具有较大的粘性,容易成膜^[48]。

壳聚糖膜透气性好、抗菌性好,被广泛地用于食品包装中^[49]。但壳聚糖膜通常较脆,机械性能较差。

Azeredo 等^[50]采用水和甘油作为增塑剂,制备了 MFC/壳聚糖可食性薄膜。研究发现,随着 MFC 含量的增加,壳聚糖膜的拉伸强度和杨氏模量随之增加^[51],断裂伸长率和水蒸气透过系数下降。当甘油的质量分数为 18%,MFC 含量为 15%时,复合膜的拉伸强度和压缩模量达到最大,断裂伸长率和水蒸气透过系数最小。与合成高聚物相比,该复合膜是环境友好材料,可用于对弹性和吸水性要求较低的领域。

Nordqvist 等^[52]将 MFC 加入壳聚糖-醋酸-胺盐复合膜中,复合膜在两种环境中处理:在相对湿度 15%的室温下放置两天(称为干态);拉伸试验之前在 23℃下浸渍在水中(称为湿态)。研究表明,当壳聚糖膜中的 MFC 含量由 0 增加到 5%(wt),湿态复合膜的拉伸强度由 5MPa 增加到 14MPa,杨氏模量由 13MPa 增加到 105MPa;干态复合膜的拉伸强度由 38MPa 增加到 59MPa,杨氏模量由 3530MPa 增加到 3790MPa。对比发现,MFC 对湿态壳聚糖基体的增强效果优于干态壳聚糖基体。

Hassan 等^[53]将漂白过的甘蔗渣纸浆经稀碱和木聚糖酶处理后,用超高摩擦力的研磨机和高压均质机处理得到 MFC,然后用溶液涂布的方法制备壳聚糖和 MFC 的纳米复合材料。与未处理的 MFC 复合材料相比,经碱或酶处理过甘蔗纸浆制备的 MFC 用于增强壳聚糖的复合材料的拉伸强度等性能得到明显改善。

2.3 天然橡胶

天然橡胶具有优异的综合物理机械性能。天然橡胶在常温下具有很好的弹性,这是由于天然橡胶分子链在常温下呈无定形状态,分子链柔性好的缘故。在橡胶中加入适量的短纤维,可将纤维的刚性和橡胶的柔性结合在一起,使橡胶材料既保持了高弹性,又显著提高了模量。可赋予其高模量、高硬度、耐切割、耐撕裂、抗溶胀和抗蠕变等优良性能。

Bendahou 等^[54]用天然橡胶乳胶作为基体,用 MFC 作为增强体制备纳米复合膜。采用流延成膜/蒸发法制备纳米复合膜。在玻璃态向橡胶态转变的温度下,随着 MFC 的加入,橡胶的刚度明显增加。与加入晶须相比,MFC 的增强效果更明显。这主要归因于 MFC 高的长径比和网状结构。

Siqueira 等^[55]采用机械处理、酶解和水解方法制备 MFC,用于增强天然橡胶。拉伸试验和动态机械分析显示,MFC 的加入改变了复合材料的刚性。其中,将纤维素先经过酶处理,再经过机械处理所制的 MFC 对天然橡胶机械性能的影响更为明显。而经过酸处理的 MFC 可明显增加复合材料的断裂伸长率。

3 结语

随着环境的劣化,绿色、环保的天然高分子材料越来越多地引起了大家的关注。微纤化纤维素(MFC)与其它高分子材料复合,可提供更多的优异性能。根据这些高分子材料各自的结构和性能,以及应用领域的要求,开发出新的复合材料具有十分重要的意义。然而,MFC 增强聚合物复合材料的研究中,还有许多值得深入探讨的内容,如:

(1)用高压均质法制备纳米网状纤维素时,所得产物往往不够均匀,部分仅仅拆分到微米级。而且一些纳米微纤也会发生聚集,形成微纤束。对纤维素进行合理的预处理,达到对 MFC 形态的可控制备,并增加 MFC 分散的稳定性,是一项重要的工作;

(2)在与其它高分子复合的过程中,如何获得 MFC 的均匀分散,是提高复合材料性能的关键;

(3)多种手段相结合,调控 MFC 与聚合物复合界面间的界面结构及界面性能,提高两相界面相容性是提高 MFC 增强效果的关键;

(4)有针对性地制备一些适合特定领域的复合材料,拓宽 MFC 增强复合材料的应用领域。

参考文献:

[1] 汪泽翔,张俐娜. 高分子通报,2008,(7): 66~76.

[2] 张金明,张军. 高分子学报,2010,12,1376~1398.

- [3] Brinchi L, Brinchi L, Cotana F, Fortunati E, Kenny J M. Carbohydr Polym, 2013, 94(1): 154~169.
- [4] Charreau H, Foresti M, Vazquez A. Recent Pat Nanotech, 2013, 7(1): 56~80.
- [5] 李伟, 王锐, 刘守新. 化学进展, 2010, 22(10): 2060~2070.
- [6] 袁晔, 范子千, 沈青. 高分子通报, 2010, (2): 75~79.
- [7] 范子千, 袁晔, 沈青. 高分子通报, 2010, (3): 40~60.
- [8] Turbak A F, Snyder F W, Sandberg K R. Appl Polym Symp, 1983, 37: 815~827.
- [9] Henriksson M, Henriksson G, Berglund L A, Lindström T. Eur Polym J, 2007, 43: 3434~3441.
- [10] Pääkkö M, Ankerfors M, Kosonen H, Nykänen A, Ahola S, Österberg M, Ruokolainen J, Laine J, Larsson P T, Ikkala O, Lindström T. Biomacromol, 2007, 8: 1934~1941.
- [11] Spence K L, Venditti R A, Rojas O J, Habibi Y, Pawlak J J. Cellulose, 2011, 18: 1097~1111.
- [12] Stenstad P, Andresen M, Tanem BS, Stenius P. Cellulose, 2008, 15: 35~45.
- [13] Khalil H P S A, Davoudpour Y, Islam M N, Mustapha A, Sudesh K, Dungani R, Jawaid M. Carbohydr Polym, 2014, 99: 649~665.
- [14] Alila S, Besbes I, Vilar M R, Mutje P, Boufi S. Ind Crop Prod, 2013, 41: 250~259.
- [15] 项秀东, 万小芳, 李友明, 武书彬. 中国造纸, 2013, 32(10): 59~66.
- [16] Zimmermann T, Pöhler E, Geiger T. Adv Eng Mat, 2004, 6(9): 754~761.
- [17] Andresen M, Johansson L S, Stenius T, Stenius P. Cellulose, 2006, 13: 665~677.
- [18] Siró I, Plackett D. Cellulose, 2010, 17: 459~494.
- [19] Ovando-Medina V, Diaz-Flores P E, Martinez-Gutierrez H, Moreno-Ruiz LA, Antonio-Carmona I, Hernandez-Ordonez M. Polym Comp, 2014, 35(1): 186~193.
- [20] Zhu H, Fang Z, Preston C. Energ Environ Sci, 2014, 7: 269~287.
- [21] 黄勇. 化学进展, 1997, 9(2): 209~216.
- [22] 甄文娟, 单志华. 现代化工, 2008, 28(6): 85~88.
- [23] Siqueira G, Bras J, Dufresne A. Langmuir, 2010, 26(1): 402~411.
- [24] Tingaut P, Zimmermann T, Lopez-Suevos F. Biomacromol, 2010, 11: 454~464.
- [25] Nakagaito A N, Fujimura A, Sakai T, Hama Y, Yano H. Comp Sci Tech, 2009, 69: 1293~1297.
- [26] Iwatake A, Nogi M, Yano H. Comp Sci Tech, 2008, 68: 2103~2106.
- [27] Okubo K, Fujii T, Thostenson E T. Composites, 2009, 40: 469~475.
- [28] Okubo K, Fujii T, Yamashita N. JSME Intern J, 2005, 48: 199~204.
- [29] Paralikar S A, Simonsen J, Lombardi J. J Memb Sci, 2008, 320: 248~258.
- [30] Bruce D M, Hobson R N, Farrent J W, Hepworth D G. Comp Part A-Appl Sci Manuf, 2005, 36: 1486~1493.
- [31] Lu J, Wang T, Drzal L T. Comp Part A-Appl Sci Manuf, 2008, 39: 738~746.
- [32] Bulota M, Jääskeläinen A S, Paltakari J, Hughes M. J Mater Sci, 2011, 46: 3387~3398.
- [33] Nakagaito A N, Yano H. Appl Phys A, 2004, 78: 547~552.
- [34] Nakagaito A N, Yano H. Appl Phys A, 2005, 80: 155~159.
- [35] Nakagaito A N, Yano H. Cellulose, 2008, 15: 323~331.
- [36] Nakagaito A N, Yano H. Cellulose, 2008, 15: 555~559.
- [37] Lönnberg H, Fogelström L, Malmström E, Hult A. Eur Polym J, 2008, 44: 2991~2997.
- [38] Lönnberg H, Larsson K, Lindström T, Hult A, Malmström E. ACS Appl Mater Interf, 2011, 3: 1426~1433.
- [39] Lu J, Askeland P, Drzal L T. Polymer, 2008, 49: 1285~1296.
- [40] Shibata M, Nakai K. J Polym Sci, 2010, 48: 425~433.
- [41] Henriksson M, Berglund L A. J Appl Polym Sci, 2007, 106: 2817~2824.
- [42] Dufresne A, Cavaille J Y, Dupeyre D, Vignon M R. J Appl Polym Sci, 2000, 76: 2080~2092.
- [43] Lopez-Rubio A, Lagaron J M, Ankerfors M, Lindström T, Nordqvist D, Mattozzi A, Hedenqvist M S. Carbohydr Polym, 2007, 68: 718~727.
- [44] Svagan A J, Samir A S, Berglund L A. Biomacromol, 2007, 8: 2556~2563.
- [45] Svagan A J, Samir A S, Berglund L A. Adv Mater, 2008, 20: 1263~1269.
- [46] Svagan A J, Jensen P, Dvinskikh S V, Furó I, Berglund L A. J Mater Chem, 2010, 20: 6646~6654.
- [47] Duanmu J, Gamstedt E K, Rosling A. J Comp Mater, 2012, 46(25): 3201~3209.
- [48] Chenite A, Buschmann M, Wang D, Chaput C, Kandani N. Carbohydr Polym, 2001, 46: 39~47.

- [49] Fernandes S, Freire C, Silvestre A, Neto C P, Gandini A. Polym Int, 2011, 60:875~882.
- [50] Azeredo M C, Mattoso H C, Bustillos J A. J Food Sci, 2010, 75(1): 1~7.
- [51] Fernandes S, Freire C, Silvestre A, Neto C P, Gandini A. Carbohydr Polym, 2010, 81: 394~401.
- [52] Nordqvist D, Idermark J, Hedenqvist M S. Biomacromol, 2007, 8: 2398~2403.
- [53] Hassan M L, Hassan E A, Oksman K N. J Polym Sci, 2011, 46: 1732~1740.
- [54] Bendahou A, Kaddami H, Dufresne A. Eur Polym J, 2010, 46: 609~620.
- [55] Siqueira G, Lingua S T, Bras J, Perez D, Dufresne A. Cellulose, 2011, 18: 57~65.

Research Progress on Polymeric Composites Based on Microfibrillated Cellulose

ZHENG Xue-jing, WANG Li, LIU Jie, PEI Ying, QIN Shu-fa, TANG Ke-yong*

(College of Materials Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052, China)

Abstract: The challenge of resource, energy and environmental crisis forces people to focus on environmental friendly materials. Due to the good mechanical performance, biodegradability and biocompatibility, microfibrillated cellulose (MFC) has attracted a worldwide attention. MFC can be blended with different polymer materials, resulting new composites with excellent performance. In this paper, the basic characteristics and properties of MFC are introduced. The recent progress in polymeric composites based on MFC has been reviewed. The polymer matrix is divided into synthetic polymer and natural polymer according to the source. The present paper review the structure and properties of composites of MFC blended with polylactic acid, polyvinyl alcohol, epoxy resin, starch, chitosan, natural rubber and so on.

Key words: Microfibrillated cellulose; Composites; Structure; Properties