

加工副产物类植物纤维增强聚乳酸可生物降解 复合材料研究进展

胡建鹏 邢 东 张 燕 姚利宏

(内蒙古农业大学材料科学与艺术设计学院,呼和浩特 010000)

摘 要 加工副产物类植物纤维具有产量丰富、来源广泛的特点,是较理想的聚合物增强组分。从加工副产物类植物纤维的类别角度出发,归纳了蔗渣纤维、椰壳纤维、香蕉纤维茶粉、核桃粉和中药渣等植物纤维特性,综述了加工副产物类植物纤维增强聚乳酸(PLA)制备可生物降解复合材料的研究现状。针对目前研究中存在的问题,展望了加工副产物类植物纤维增强聚乳酸可生物降解复合材料的发展趋势。

关键词 植物纤维,加工副产物,聚乳酸,可生物降解

Research process in plant fiber processing by-product reinforced polylactide acid biodegradable composite

Hu Jianpeng Xing Dong Zhang Yan Yao Lihong

(College of Material Science and Art Design, Inner Mongolia Agricultural University,
Huhhot 010000)

Abstract The plant fiber processing by-product is an ideal polymer reinforcing component with the characteristics of abundant yield and wide source. The characteristics of plant fiber processing by-product such as bagasse fiber, coir fiber, banana fiber, tea dust, walnut shell powder and traditional Chinese medicine residues were summarized from the category of plant fiber. And the research status of preparation of biodegradable composites by processing by-product plant fiber reinforced polylactic acid (PLA) in recent years was comprehensively summarized. In view of the problems in the current research, the development tendency of biodegradable composites by processing by-product plant fiber reinforced polylactic acid (PLA) was proposed.

Key words plant fiber, processing by-product, polylactide acid, biodegradability

近年来,聚乳酸(polylactic acid, PLA)以其优异的可生物降解性和生物相容性已被广泛应用于化工、医药、电子和新材料等领域,被认为是最具应用前景的脂肪族聚酯^[1]。但由于 PLA 成本偏高、热稳定性和韧性较差,在工程塑料应用领域受到一定限制。为了降低使用成本、提升 PLA 材料的综合性能、保证体系的完全生物降解性,将可再生、可完全生物降解的天然植物纤维作为增强体与 PLA 复合制造出性价比高、完全环境友好的天然植物纤维/PLA 复合材料已成为研究者关注的重点领域^[2-3],此类材料在绿色环保领域具有极大的发展潜力。

加工副产物类植物纤维来源于植物生产、加工和利用过程中的剩余物,主要包括蔗渣纤维(bagasse fiber, BF)、椰壳纤维(coir fiber, CF)、香蕉纤

维(banana fiber)、茶粉(tea dust, TD)、核桃粉(walnut shell powder, WSP)和中药渣(traditional chinese medicine residues, TCMR)等。与木、竹、麻、农作物秸秆等直接获取型植物纤维相比,加工副产物类植物纤维的开发利用是对植物加工利用产业链的深化拓宽,能够实现植物体资源的最大化利用。加工副产物类植物纤维来源广泛、价格低廉,具有显著的地域性,具有植物纤维相同的化学组分(纤维素、半纤维、木质素及抽提物等),是较理想的聚合物增强体原料。对于加工副产物类植物纤维增强 PLA 可生物降解复合材料的研发,能够进一步拓宽植物纤维增强体的来源渠道,节约木竹资源,实现区域资源的高效利用,拓宽植物纤维增强 PLA 可生物降解复合材料的研究领域。

基金项目:内蒙古农业大学高层次人才引进科研启动项目(NDYB2016-02);国家自然科学基金(31700484)

作者简介:胡建鹏(1987-),男,博士,讲师,主要研究方向为生物质复合材料。

1 BF/PLA 复合材料

BF 是一种常见于热带、亚热带地区的天然植物纤维,主要来源于甘蔗榨糖之后产生的剩余残渣。在我国,少量蔗渣可用作造纸工业原料和动物饲料,大部分只能被焚烧处理,既污染了环境,又造成了资源的极大浪费。目前,对于 BF 增强 PLA 复合材料的研究主要集中在 BF 原料改性处理、复合材料界面调控、工艺优化、力学性能、热性能以及蔗渣微晶纤维素利用等方面。

洪浩群等^[4]采用碱处理、硅烷偶联剂及碱/硅烷偶联剂复配等方法改性处理甘蔗渣,与 PLA 共混制备 BF/PLA 复合材料,主要研究复合材料的热稳定性,并分别采用 Flynn-Wall-Ozawa (FWO) 法和 Kissinger 法研究材料的热分解动力学。结果表明,硅烷偶联剂可以改善 BF 与 PLA 的界面相容性,有助于提高复合材料的热稳定性。在实验范围内,经硅烷偶联剂改性的复合材料热分解活化能最高、力学性能最佳。此外,洪浩群等^[5]还从 BF 结构的角度出发,研究了碱处理、硅烷偶联剂及碱/硅烷偶联剂复配等表面改性方法对材料力学及热学性能的影响。结果表明,不同表面改性方法均明显改变了 BF 的化学结构及改性剂与 BF 的结合方式,其中,经硅烷偶联剂处理的复合材料的相容性及力学性能最佳。符彬等^[6]采用混炼-模压工艺制备了 BF/PLA 复合材料,重点研究了碱处理剂质量分数、BF 添加量以及热压温度对复合材料力学性能的影响。结果表明,在 BF 添加质量分数 30%、碱处理剂 NaOH 溶液质量分数 5%、热压温度 170℃ 的最优工艺条件下,复合材料的拉伸强度和冲击强度分别达到 44.6 MPa 和 10.5 MJ/m²。冯彦洪等^[7]以蒸汽爆破手段预处理 BF,采用模压法制备了 PLA/BF 复合材料,重点研究了物料混炼加工温度和蒸汽爆破预处理方式对复合材料力学性能的影响。结果表明,混炼加工温度为 230℃ 时材料的力学性能最优;在较高的加工温度条件下,BF 的分散性好,导致 BF 与 PLA 界面间的粘结性变好;蒸汽爆破预处理方式能够提高 BF 的纤维素含量,增大纤维比表面积,经蒸汽爆破预处理后制备的复合材料的拉伸强度、弯曲强度和冲击强度较对照组分别提高了 53.62%、11.19% 和 5.21%。李春光等^[8]以甘蔗渣微晶纤维素(BCMC)为增强体,制备了 BCMC/PLA 复合膜,并对复合膜的结构、热稳定性和力学性能进行了研究。结果表明,BCMC 能够提高复合膜的结晶度;当 BCMC 质量分数为 5% 时,增强效果最好,与纯

PLA 膜相比,复合膜的起始分解温度提高了 30.73℃,拉伸强度提高了 50.98%,断裂伸长率提高了 16.25%。

2 CF/PLA 复合材料

CF 是椰子果实加工的副产品,通常是将椰壳在海水中浸蚀或用机械加工处理得到,不仅具有优良的强度与韧性,还具有较优异的耐湿性、耐热性以及隔音性能,可作为良好的树脂增强材料^[9]。目前,对于 CF/PLA 复合材料的研究主要集中在复合材料的工艺优化、界面调控及阻燃性能等方面。

杨舒宇等^[10]采用 CF 与 PLA 进行熔融复合,通过添加环氧包覆型聚磷酸铵(EAPP)阻燃剂制备阻燃型 CF/PLA 复合材料,分别研究了 CF 添加量、阻燃剂添加量对复合材料阻燃性及结晶性能的影响。结果表明,EAPP 与 CF 具有良好的协同阻燃作用,当 CF 添加量 10%、EAPP 添加量 20% 时,复合材料的烧失量(LOI)可达 34.6%,属难燃材料,复合材料的 UL94 可燃性等级测试通过 V-0 级;EAPP 的加入降低了复合材料的起始分解温度,当 EAPP 用量为 20% 时,复合材料成炭率达到最大,为 15%;此外,EAPP 的添加显著提高了 PLA 基体的结晶速率和结晶度,当 EAPP 用量为 20% 时,PLA/CF/EAPP 三元复合材料中 PLA 基体的结晶度由 5.6% 提高至 49.3%,说明 EAPP 对 PLA 基体起到了异相成核剂的作用。张莉等^[11]将经水洗和碱洗(NaOH)处理获得的水洗椰壳纤维(WCF)和碱洗椰壳纤维(ACF)与 PLA 熔融共混,制备出了不同 CF 含量(1%~7%)的复合材料。重点探讨了 ACF 添加量对复合材料力学性能的影响。结果表明,与纯 PLA 相比,复合材料的拉伸强度降低,冲击强度增大,储能模量增大,玻璃化转变温度降低;当 ACF 质量分数为 3% 时,复合材料的冲击强度较纯 PLA 提升了 24%;碱液浸泡更有利于改善 CF 和 PLA 基体的界面相容性,有利于提高复合材料的力学性能。

3 香蕉纤维/PLA 复合材料

香蕉纤维主要提取于香蕉的茎秆和叶片,香蕉纤维的物理机械性能类似麻类纤维,结晶度较高,硬度大但弹性较差,具有较好的吸附性^[12]。目前,以纤维长度及拉伸强度较高的香蕉茎秆纤维/PLA 复合材料的研究居多,主要集中在复合材料的界面改性、工艺优化、力学性能模型分析、阻燃性能以及耐老化性能等方面。

庞锦英等^[13]添加增塑剂乙酰柠檬酸三丁酯

(ATBC)和膨胀型阻燃剂(IFR)制备了阻燃型香蕉纤维/PLA 复合材料。结果表明,添加经偶联剂KH-550 改性处理的香蕉纤维复合材料力学性能最好,拉伸、弯曲强度分别达到 57.49MPa、101.80MPa;改性香蕉纤维的加入能明显提高 PLA 的热分解温度和残炭量;复合材料的综合性能在 IFR 用量为 5%时达到最佳,极限氧指数达到了 32.8%,垂直燃烧实验达到了 V-0 级(UL-94),拉伸和弯曲强度分别达到 43.97MPa 和 87.95MPa。此外,庞锦英等^[14]还研究了香蕉纤维/PLA 复合材料老化前后的力学性能、燃烧性能、热性能和表面形貌。结果表明:老化 12d 后,复合材料的拉伸强度和弯曲强度分别降低了 90.7%和 74.4%;复合材料的燃烧性能也逐渐降低;随着热老化时间的延长,复合材料发生了部分降解。Shih 等^[15]采用硅烷偶联剂和碱液(NaOH)对香蕉纤维表面进行改性处理,研究改性纤维添加量对材料力学性能及热稳定性的影响,结果表明,香蕉纤维的加入显著提升了 PLA 的热稳定性及力学性能;当香蕉纤维添加量为 40%时,复合材料的拉伸强度和弯曲强度分别提高了 78.6MPa 和 65.4MPa,约为纯 PLA 的 2 倍和 1.66 倍,但复合材料的抗冲击性能有所下降;与此同时,复合材料中 PLA 的热变形温度(HDT)从 62℃ 提升到 139℃,热稳定性显著提高。Jandas 等^[16]研究了硅烷偶联剂(硫酸铵 APS 和 Si69)和碱液处理(NaOH)方式对香蕉纤维/PLA 复合材料力学性能的影响。结果表明,香蕉纤维经表面处理后,拉伸强度和冲击强度分别提高了 136%和 49%,说明表面改性后的香蕉纤维与 PLA 存在较好的界面结合;同时,采用 Hirsch's 模型、MBB 模型以及 Brodnyan 模型等微观力学模型对材料力学性能进行了理论分析,分析结果与实际结果相吻合。

4 TD/PLA 复合材料

TD 主要来源于茶叶生产、加工及消费等环节中产生的大量茶剩余物。茶粉来源广泛、价格低廉,同其他木质纤维材料一样,可作为良好的树脂增强材料。目前,对于 TD/PLA 复合材料的研究主要集中在复合材料的界面改性、力学性能、耐水性以及热性能等方面。

龚新怀等^[17]以二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)为偶联剂,制备了 TD/PLA 复合材料,重点研究了 MDI 对复合材料的界面增容作用及性能影响。结果表明,MDI 能够改善复合材料的界面相容性,提高了复合材料的力学性能、储能模量、玻璃化转变温

度以及热稳定性,同时降低了吸水率;在 MDI 添加量为 2%时,复合材料的力学性能与对照组相比,其拉伸强度、弯曲强度及缺口冲击强度分别提高了 18.9%、17.6%和 7.2%,拉伸模量和弯曲模量分别提高了 12.6%和 30.6%。此外,龚新怀等^[18]采用甲基丙烯酸缩水甘油酯接枝聚乳酸(GMA-g-PLA)为增容剂,制备了 TD/PLA 复合材料,重点研究了增容剂对复合材料力学性能、界面性能、热性能及吸水性能的影响。结果表明,GMA-g-PLA 的添加明显改善了 TD 与 PLA 的界面相容性,提高了材料的力学性能和热稳定性,降低了吸水率;在 GMA-g-PLA 添加量为 10%时,与对照组相比,其拉伸强度、弯曲强度及缺口冲击强度分别提高了 43.8%、42.1%和 24.1%,拉伸模量和弯曲模量提高了 26.5%和 10.4%,断裂伸长率提高了 26.1%。

5 WSP/PLA 复合材料

WSP 是由核桃的外果壳加工而来,具有产量大、比强度高、耐磨性好等特性。与木材显微构造不同的是,其具有高度木质化的石细胞,无纤维和束状结构^[19]。目前,对于 WSP/PLA 复合材料的研究主要集中在复合材料界面改性、力学性能与熔融特性等方面。

刘继云等^[20]采用熔融共混工艺制备了 WSP/PLA 复合材料,重点研究了硅烷偶联剂 KH550 对复合材料力学及热性能的影响。结果表明,偶联剂 KH550 添加量为 6%时,复合材料的拉伸、弯曲和冲击强度分别为 42.09MPa、63.89MPa 和 1.69kJ/m²,较空白组分别提高了 19.1%、20.6%和 19.8%。证明 KH550 改善了 WSP 与 PLA 间的界面相容性。此外,WSP 添加量为 40%时,复合材料的热降解活化能(E_a)比 PLA 降低了 29.8kJ/mol。张红娟等^[21]分别采用钛酸酯、硅烷 KH550、十八胺等改性剂以及碱液(NaOH)对 WSP 进行表面改性,研究表面改性方式对复合材料力学性能及熔融指数的影响。结果表明,当 WSP 含量为 1%时,复合材料的断裂伸长率为 20.93%,拉伸强度为 57.03MPa,相对于纯 PLA 分别提高了 18.15%和 6.60%;添加改性 WSP 后的材料熔体流动速率(MFR)均有所增大,原因可能是因为 WSP 与 PLA 的界面相容性增强,促使其熔体流动性提高。

6 TCMR/PLA 复合材料

TCMR 主要来源于中药加工生产过程中的残留物。中药渣富含纤维素、半纤维素和木质素等组

分^[22],充分利用中药渣富含的高抗拉强度和高伸长率的纤维,可制备出性能优异的复合材料。目前,对于 TCMR/PLA 复合材料的研究主要集中在原料蒸汽爆破预处理、复合材料力学性能、热熔性及耐老化性等方面。

Feng 等^[23]对山芝麻(根)、三叉苦、广藿香这 3 种中药渣分别进行机械粉碎和蒸汽爆破处理,采用模压工艺制备了 TCMR/PLA 复合材料,研究发现 TCMR 中木质化程度高、半纤维素等杂质越少的复合材料力学性能较好;蒸汽爆破处理的药渣相较于机械粉碎处理的药渣制备的复合材料,其拉伸性能优异而弯曲性能较差。包玉衡^[24]采用熔融挤出工艺制备了 TCMR/PLA 复合材料,通过与木粉/PLA 复合材料性能对比后发现,TCMR/PLA 复合材料的力学性能与其相差不大,但在拉伸强度方面还略有提升;使用增塑剂邻苯二甲酸二辛酯(DOP)能够改善复合材料的熔融流动性能,最佳熔融指数达到 29.7g/10min;TCMR 的添加对复合材料的降解起到了促进作用,当 TCMR 含量为 40%时,复合材料经土埋降解 120d 后,失重率达到 16.0%,是纯 PLA 的 16 倍,拉伸与弯曲强度分别降低到 6.89MPa 和 26.78MPa。

7 结语与展望

近年来,植物纤维增强 PLA 复合材料的研发取得了快速发展,研究和应用取得了一定的进展。目前,由于突出的地域特色和宽泛的原料特性等原因,对于加工副产物类植物纤维的研究范围还不够全面、理论研究还不够系统、应用领域还不够明确。但从现有研究成果看,加工副产物类植物纤维能够替代木、竹、麻、秸秆类植物纤维用于增强 PLA 制备出性能优良的可生物降解复合材料。建议后续在以下几个方面开展深入研究:(1)明确植物纤维自身特性,挖掘高效界面改性方法;(2)创新复合材料成型方式,系统揭示复合材料成型理论;(3)积极研发功能型复合材料,满足各类工程应用的需求;(4)着重探寻复合材料耐老化性与可生物降解机理。

参考文献

- [1] 王刚,李义,刘志刚,等.聚乳酸/纤维素共混复合材料的研究进展[J].生物质化学工程,2019,53(1):54-60.
- [2] 夏学莲,刘文涛,周理勇,等.植物纤维/聚乳酸界面相容性评估研究进展[J].高分子材料科学与工程,2015,31(5):173-177.
- [3] 张扬,张静,江雯钊,等.聚乳酸/植物纤维全生物降解复合材料的研究进展[J].中国塑料,2015,29(8):25-31.
- [4] 洪浩群,刘灏,张海燕.甘蔗渣的改性方法对甘蔗渣/聚乳酸复合材料结构与性能的影响[J].复合材料学报,2018,35(9):2369-2378.
- [5] 洪浩群,郭权南,邱楚濠,等.甘蔗渣显微结构对聚乳酸/甘蔗渣复合材料结构与性能的影响[J].材料导报,2018,32(S1):220-225.
- [6] 符彬,郑霞,潘亚鸽,等.蔗渣纤维增强聚乳酸复合材料的制备及性能分析[J].中国造纸学报,2015,30(3):36-40.
- [7] 冯彦洪,沈寒知,瞿金平,等.PLA/蔗渣复合材料的制备及其性能的研究[J].塑料工业,2010,38(1):25-28.
- [8] 李春光,李春丽,彭伟功,等.甘蔗渣微晶纤维素增强聚乳酸复合膜的性能[J].机械工程材料,2012,36(8):79-82.
- [9] 李欣欣,普萨那,张伟,等.天然椰壳纤维及其增强复合材料[J].上海化工,1999(14):28-30.
- [10] 杨舒宇,徐鼎,庞素娟,等.PLA/椰壳纤维阻燃复合材料的制备与性能研究[J].塑料科技,2015,43(1):69-73.
- [11] 张莉,孙智慧,梁多平,等.改性椰纤维增强聚乳酸复合材料力学性能[J].包装工程,2017,38(7):69-73.
- [12] 田雨,刘杰,孙聆芳,等.香蕉纤维研究进展[J].染料与染色,2019,56(1):44-46.
- [13] 庞锦英,莫羨忠,刘钰馨.阻燃香蕉纤维增强聚乳酸复合材料的制备与表征[J].化工进展,2015,34(4):1050-1054.
- [14] 庞锦英,莫羨忠,刘钰馨,等.阻燃香蕉纤维增强聚乳酸复合材料的热老化性能研究[J].化工新型材料,2016,44(3):208-210.
- [15] Shih Y F, Huang C C. Polylactic acid (PLA)/banana fiber (BF) biodegradable green composites[J]. Journal of Polymer Research, 2011, 18(6):2335-2340.
- [16] Jandas P J, Mohanty S, Nayak S K. Mechanical properties of surface-treated banana fiber/polylactic acid biocomposites: a comparative study of theoretical and experimental values[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2013, 127(5):4027-4038.
- [17] 龚新怀,辛梅华,李明春,等.MDI 增容茶粉/聚乳酸生物质复合材料的制备与性能[J].塑料工业,2016,44(11):127-131, 151.
- [18] 龚新怀,辛梅华,李明春,等.增容剂改善茶粉/聚乳酸生物质复合材料性能[J].农业工程学报,2017,33(2):308-314.
- [19] Sutivisedsak N, Cheng H N, Burks C S, et al. Use of nutshells as fillers in polymer composites[J]. Journal Polymer Environ, 2012, 20(2):305-314.
- [20] 刘继云,杨学莉,刘莹莹,等.表面改性核桃壳对聚乳酸/核桃壳粉体复合材料性能的影响[J].中国塑料,2014,28(3):40-45.
- [21] 张红娟,郑红娟,孙正谦.表面处理剂对聚乳酸/核桃壳粉体复合材料性能的影响[J].塑料科技,2017,45(6):95-100.
- [22] 马逊风,马宏军,唐占辉,等.中药渣剩余成分分析及利用途径研究[J].东北师大学报(自然科学版),2004,36(2):108-111.
- [23] Feng Y H, Li X L, Jin G, et al. Preparation and properties of several Chinese herbal residue/polylactic acid composites[J]. Journal of Thermoplastic Composite Materials, 2013, 28(2):214-224.
- [24] 包玉衡.中药渣/PLA 复合材料的研究[D].南京:南京林业大学,2017.

收稿日期:2019-07-11