

# 植物纤维改性方法及其增强复合材料研究进展

韩宁宁 王训道 陈 琦 宁卓远\*

(郑州大学化工与能源学院, 郑州 450000)

**摘 要** 植物纤维增强的复合材料具有低成本、降解性能良好的特性,但植物纤维与被增强材料之间存在着界面相容性较差的问题。因此,需通过合适的处理对植物纤维进行表面改性,以改善纤维与被增强材料之间的界面相容性,提高复合材料的力学性能。简要介绍了植物纤维的结构和性质,综述了近年来植物纤维改性方法对纤维和纤维增强的复合材料性能的影响。最后分析了各种方法的优缺点并对植物纤维的改性技术和复合材料的未来发展趋势进行了展望。

**关键词** 植物纤维,复合材料,表面改性,力学性能,界面粘合性

## Research progress in modification of plant fiber and its application as reinforcing material in composite

Han Ningning Wang Xunqiu Chen Qi Ning Zhuoyuan

(School of Chemicals and Energy, Zhengzhou University, Zhengzhou 450000)

**Abstract** Plant fibers reinforced composites have the characteristics of low cost and enhanced biodegradability. However, the interfacial compatibility between plant fibers and reinforced materials is low, which needs to be improved by certain suitable treatments on the surface of fibers, leading to the enhancement of mechanical properties of the composites. The structure and properties of plant fibers were briefly introduced. The effects of modification methods of plant fibers on the performance of fibers and fiber reinforced composites were reviewed. Finally, merits and drawbacks of the modification methods were analyzed. Meanwhile, the prospects of the modification technology of plant fibers and composite materials thereof were presented.

**Key words** plant fiber, composite, surface modification, mechanical property, interfacial adhesion

近年来,由于石油资源的匮乏和环境污染带来的压力,包装、汽车和建筑等行业逐渐采用环境友好型的天然高分子材料来代替传统石油基材料。作为一种天然高分子材料,植物纤维具有可再生、价格低廉、来源丰富、无污染的优点<sup>[1]</sup>,并表现出良好的物理和力学性能,例如高的比强度、比模量、低密度和较高的灵活加工性,被认为是最具有研究前景的生物可降解资源。植物纤维增强的复合材料是一种可代替石油基复合材料的新型材料,其具有生物可降解性,而且降解物对环境没有危害<sup>[2]</sup>。利用植物纤维增强的复合材料代替传统的复合材料是缓解石油危机、解决环境污染问题的有效方法之一。近几年植物纤维复合材料市场需求巨大,在 2010 年,欧洲使用了约 31.5 万吨的植物纤维复合材料,占所使用

全部复合材料的 13%。预计到 2020 年将消耗约 83 万吨植物纤维复合材料,占总复合材料的 28%。

利用植物纤维增强聚合物基质面临的主要问题之一是亲水的纤维和疏水的基质之间界面相容性较差,以及纤维本身固有的高吸水性对复合材料的力学性能有负面影响<sup>[3]</sup>。利用化学、物理和生物改性的方法对植物纤维进行改性,能改善纤维和基质的界面相容性,使复合材料达到预期的性能。

笔者主要介绍了植物纤维的不同改性方法以及改性前后的纤维对复合材料性能影响的研究进展,并对纤维增强复合材料的应用前景进行了展望。

## 1 植物纤维简介

植物纤维包括茎纤维、叶纤维、种子、果实、木

基金项目:国家自然科学基金青年科学基金(51203142)

作者简介:韩宁宁(1991-),女,硕士研究生,主要研究方向为高分子合成及加工。

联系人:宁卓远,讲师,硕士研究生导师,主要研究方向为高分子合成及加工。

材、谷物秸秆和其他草纤维,主要由纤维素、半纤维素、木质素、果胶和水溶性化合物组成<sup>[4]</sup>。纤维素是其主要成分,其由螺旋缠绕的微原纤维通过无定形木质素基质结合在一起。木质素起到防止生物攻击的作用,并作为增强其抵抗重力和风力的强化剂,半纤维素是纤维素和木质素之间的相容剂<sup>[5]</sup>。纤维素是由 D-吡喃葡萄糖基通过  $\beta$ -1,4 糖苷键连接形成纤维二糖的二聚体<sup>[6]</sup>。如图 1 所示,纤维素碳单元结构在 C-2、C-3 和 C-6 上分别有一个伯羟基和两个仲羟基,这些羟基能发生酯化、醚化、氧化和接枝共聚等反应。根据不同的反应需要,3 个羟基既可以同时发生反应,也可以进行定向反应,控制官能团的取代度和定向性。

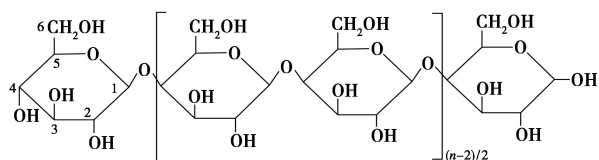


图 1 纤维素的结构式图

## 2 植物纤维改性

植物纤维作为增强材料的不足包括高吸湿性和高度各向异性<sup>[7]</sup>。植物纤维中的纤维素是极性亲水材料,而聚合物基质是非极性疏水性材料。因此,两者之间的弱界面结合会对复合材料性能产生负面影响<sup>[8-9]</sup>。对植物纤维进行改性不仅能改善纤维和基质的界面粘合性,而且能降低纤维的吸湿性。

### 2.1 植物纤维的化学改性

化学改性通过激活纤维素中的羟基或引入新基团的方法,使纤维更好地与聚合物基质结合。常用的化学改性方法有碱处理、硅烷偶联剂处理、乙酰化、过氧化物和马来酸酐处理等<sup>[10]</sup>。

#### 2.1.1 碱处理

植物纤维的碱处理又称丝光化处理,能使原纤维发生震颤,导致原纤维的纤维束分解成更细小的纤维<sup>[11]</sup>。碱处理能降低纤维直径,增加长径比,从而使纤维表面变得更粗糙,有利于促进纤维和基质之间的界面粘合<sup>[12]</sup>。此外,由于碱处理去除了纤维结构中的非纤维素成分,破坏了氢键的网络结构,使纤维的化学组成、聚合度和纤维素微晶的分子取向发生了改变。Akhtar 等<sup>[13]</sup>研究了碱处理对红麻纤维增强的聚丙烯(PP)复合材料物理和力学性能的影响。结果表明,碱处理后纤维表面变得更干净,同时暴露出更多的纤维素,加强纤维与基质之间的界

面粘合。与未处理相比,碱处理后的纤维增强复合材料的拉伸强度(TS)提高了 18%。与纯 PP 相比,拉伸模量(TM)增加了 110%。这是由于碱处理后纤维与 PP 之间界面粘合性发生改变,使复合材料表现出更好的物理形态和力学性能。Bakri 等<sup>[14]</sup>用 5% NaOH 溶液对香蕉纤维进行处理,并制备了碱处理前后的纤维增强环氧树脂(ER)复合材料。扫描电镜(SEM)结果表明,碱处理去除了纤维内外表面的杂质,使得纤维的中空结构重新构造。随纤维含量的增加,复合材料的 TS 和屈服强度(YS)有所降低,纤维含量达到一定程度后又开始升高。纤维含量为 5% 时,复合材料有最优的 TS 和弯曲模量(FM)。与未处理纤维相比,处理后的香蕉纤维增强的复合材料有更高的 TS 和 YS。Manalo 等<sup>[15]</sup>研究了碱处理对竹纤维增强聚酯复合材料力学性能的影响。结果表明,6% NaOH 处理的竹纤维制备的复合材料有最优的力学性能。TS 和抗压强度分别比未处理的竹纤维制备的复合材料高出 7% 和 81%。但是对于用 8% NaOH 处理的竹纤维制备的复合材料,弯曲强度(FS)和 TS 比未处理的复合材料低 3% 和 15%,其原因是碱处理脱除和降解大量木质素的同时对纤维也产生了损害,导致负载转移和与基体结合的纤维性能弱化。

#### 2.1.2 硅烷偶联剂处理

硅烷偶联剂是有两种官能团的分子<sup>[16]</sup>,第一个官能团与纤维素的羟基反应,第二个与基质的官能团反应。在添加偶联剂的复合材料中有以下几种耦合机制:消除薄弱的边界层;在基质和聚合物之间形成高度交联的区域;改善聚合物和基质的粘合性;在两种材料之间形成共价键。碱处理之后再使用硅烷处理的效果比未用硅烷处理的效果好,因为硅烷处理可产生更多的活性位点。另外,使用硅烷能够改善纤维和基体界面的交联程度,提供更好的键合效果,增强界面强度。Tran 等<sup>[17]</sup>对大米壳和小麦壳进行碱处理、硅烷处理以及两者组合处理,以改善与聚乳酸(PLA)基质的粘合性。结果表明,与未处理的大米壳和小麦壳纤维增强的复合材料相比,用  $\gamma$ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷(GPS)处理后复合材料的 FS 分别增加了 5.7% 和 11.0%,碱溶液和 GPS 组合处理后复合材料的 FS 分别增加了 10.5% 和 17.8%。碱预处理能破坏纤维素氢键网络结构,使羟基变得更活跃,因此改善了纤维与 PLA 的相容性。Sepe 等<sup>[18]</sup>研究了硅烷处理对大麻纤维增强的环氧浸渍树脂复合材料力学性能的影响。与未处理

和5% NaOH处理的纤维增强复合材料相比,1%硅烷处理的纤维增强复合材料 TM 提高了15%和10%。硅烷偶联剂能在基质和纤维之间起连接作用,改善纤维和基质的粘合性。Sarasini 等<sup>[19]</sup>通过双螺旋杆挤出机制备了(3-氨基丙基)三乙氧基硅烷改性的新西兰麻纤维增强的 PLA 复合材料。结果表明,硅烷处理后纤维能更好地分散在 PLA 基质中。与碱处理相比,含10%硅烷处理的纤维增强复合材料 TS 提高了37.7%,断裂伸长率(EB)提高了129.6%。硅烷处理的纤维增强复合材料的热分解温度高于碱处理的,可能是由于硅烷处理后纤维和 PLA 界面粘合性更好。

### 2.1.3 乙酰化处理

乙酰化是常用的对纤维进行酯化处理的方法。该方法用非极性的乙酰基代替纤维素中的极性羟基,降低纤维的亲水性,使其更好地分散到聚合物基质中。此外,乙酰化处理为纤维提供了粗糙的表面形貌,使其与基质更好的结合。

Datta 等<sup>[20]</sup>研究了乙酰化处理对红麻纤维及其增强的热塑性聚氨酯材料性能的影响。SEM 结果表明,乙酰化处理除去了纤维表面的蜡质层。与未处理的红麻纤维相比,含10%乙酰化处理的红麻纤维增强的复合材料 TS 和 EB 分别增加了9%和35%。吸水性结果表明,含10%未改性纤维复合材料的吸水量约3.0%~5.5%,乙酰化改性后吸水量约2.8%~4.2%,表明乙酰化改性能减少纤维中羟基数目,降低亲水性,改善与基质的界面结合。Boustani 等<sup>[21]</sup>研究了室温下无溶剂乙酰化处理对纤维结构和表面性能的影响。结果表明,乙酰化处理后,亚麻纤维与水的接触角从低于57°增加到84°。这是由于乙酰基取代了纤维素结构中亲水性的羟基,从而降低了纤维的亲水性。乙酰化处理后能显著地降低纤维对水分的吸收,从而改善其与复合材料的界面粘合性。Kabir 等<sup>[22]</sup>用化学方法对大麻纤维进行处理后制备其增强的聚酯树脂复合材料。SEM 结果表明,乙酰化处理后纤维表面非常粗糙并具有裂纹。这可能是乙酰基与羟基反应改变了纤维素结构中的分子取向。与未处理的纤维相比,碱预处理后再乙酰化处理制备的复合材料的 FS 和 FM 分别提高了12%和14%。

## 2.2 植物纤维的物理改性

物理改性能改变纤维的结构和表面性能,而不改变纤维的整体属性,通过纤维和基体之间机械结合的增加而使界面粘合性增强。等离子处理是常用

的物理改性方法,包括冷等离子体和电晕处理。

### 2.2.1 冷等离子体处理

冷等离子体处理改变纤维和聚合物表面的物理和化学结构,而不改变材料的整体结构和特性。冷等离子体可能导致纤维表面两种类型的变化:通过非聚合气体(例如氦或氧等)而获得的断链结果进行表面蚀刻;使用聚合气体如碳氟化合物或碳氢化合物进行聚合或接枝<sup>[23]</sup>。Sinha 等<sup>[24]</sup>制备了氩气冷等离子体处理的黄麻纤维增强的聚酯树脂材料。氩气冷等离子体处理后复合材料的 FS 与处理前相比,最大可提高约14%。SEM 结果表明,由于冷等离子体的蚀刻作用导致纤维表面变得更粗糙。接触角测试表明冷等离子体处理后纤维的亲水性有所改善,可能原因是冷等离子体处理后,酚醛和仲醇基团数目减少以及木质素和半纤维素含量降低。Seki 等<sup>[25]</sup>研究了在射频(RF)和低频(LF)等离子体反应器中用氧冷等离子体处理的黄麻纤维对聚酯复合材料力学性能的影响。结果表明,与未处理纤维相比,等离子频率为90W时,RF和LF等离子体反应器处理的纤维增强复合材料层间剪切强度分别提高了72%和129%,拉伸强度分别提高了约40%和62%。

### 2.2.2 电晕处理

电晕处理可改变纤维的表面能,它是由导电体周围的流体电离引起的放电<sup>[4]</sup>。电晕放电是一种用于纤维改性的绿色技术,改性后复合材料的力学性能得到显著地改善。Ragoubi 等<sup>[26]</sup>研究了电晕处理对芒草纤维增强的 PLA 和 PP 复合材料力学性能的影响。X 射线光电子能谱(XPS)和 SEM 结果表明,电晕放电处理会导致纤维表面被氧化,并产生蚀刻效果。电晕放电处理后纤维素填料和聚合物基质之间的界面相容性得到改善,纤维素在基质中分散更均匀。力学性能测试表明复合材料的 TM 增加约10%~20%。电晕放电处理后复合材料的玻璃化转变温度有所提高。这表明电晕处理后纤维和基质的相互作用增强,限制了分子运动。Ragoubi 等<sup>[27]</sup>制备电晕处理的亚麻纤维增强的 PP 复合材料。结果表明,无论是否对纤维进行处理,当纤维含量为20%时,复合材料都有最大的 TS 和 TM。此外,改性后的纤维增强复合材料力学性能显著改善, TM 增加达30%。SEM 结果表明,复合材料力学性能的提高依赖于纤维表面的刻蚀效应,这种效应允许纤维与 PP 基质大面积接触并有利于其插入纤维结构中。采用物理改性方法制备的纤维已被广泛用

作增强材料。但是由于物理改性需要昂贵的初始投资和处理后纤维性能差的缺点,逐步被更环保、更节能的方法取代。

### 2.3 植物纤维的生物改性

酶处理是一种环保高效的生物改性方法。酶的活性具有选择性和单一性,能准确分解和去除纤维中的非纤维素物质,而不会去除或破坏其他分子,因此酶处理具有较好的可操作性。

George 等<sup>[28]</sup>研究了酶处理对植物纤维表面和热力学性质的影响。利用半纤维素酶、果胶酶和氧化还原酶对亚麻和大麻纤维进行处理。发现半纤维素酶和果胶酶处理能改善纤维的表面和热力学性质,有利于纤维和聚酯共混。XPS 结果表明,木聚糖酶和果胶酶处理后两种纤维的半纤维素含量均降低。由于纤维表面的半纤维素被除去,纤维暴露出结晶纤维素,从而导致纤维的接触角有所降低。

Saleem 等<sup>[29]</sup>研究了果胶酶处理对大麻纤维及其增强的 PP 复合材料力学性能的影响。果胶酶处理使纤维的横截面积减小,导致纤维的 TS 显著降低。酶处理的纤维增强复合材料的 TS 从 43.7MPa 增加到 47.6MPa, FS 从 49.9MPa 增加到 56.6MPa, TS 从 2.62GPa 增加到 3.25GPa。复合材料力学性能的改善是由于果胶酶处理后纤维具有更大的比表面积,为纤维素和 PP 基质的界面结合提供了良好的基础,改善了两者的界面粘合性。

酶处理后在纤维表面产生细孔并形成粗糙的界面,能更好地与基质结合。酶处理的优点还包括操作条件温和、降低成本、提高产品质量和不产生废弃物等。近年来,在植物纤维改性领域应用越来越广泛<sup>[30]</sup>。

### 3 结语

植物纤维的化学改性能除去纤维中的杂质,引入功能性的官能团。缺点是处理不当会对纤维产生损害,导致纤维素分子降解。物理改性不会大幅度改变纤维的化学组成但是成本较高。基于酶处理的生物改性可以选择性地去除非纤维素成分、耗能少、无污染。缺点是不能对纤维素进行定向改性,获得功能化的纤维素。目前文献报道主要是植物纤维的单一改性方法,未能结合各种改性方法的优点,因此结合不同改性方法,制备出特殊功能的纤维素材料,将成为未来的研究重点之一。

植物纤维增强的复合材料具有价廉、质轻和环保等优点,但从研究现状看来,植物纤维增强复合材

料的性能与传统纤维增强复合材料还有差距。因此还需要对植物纤维改性,改善与聚合物基质的相容性,使其在增强复合材料领域发挥更大的作用,纤维增强的复合材料也必将迎来更广阔的发展空间。

### 参考文献

- [1] Kim N K, Lin R J T, Bhattacharyya D. Extruded short wool fiber composites; mechanical and fire retardant properties[J]. Composites Part B-Engineering, 2014, 67(67): 472-480.
- [2] Subramaniam S, Venkatachalam N, Navaneethakrishnan P, et al. Effect of pretreatment methods on properties of natural fiber composites; a review[J]. Polymers & Polymer Composites, 2016, 24(7): 555-566.
- [3] Sepe R, Bollino F, Boccarusso L, et al. Influence of chemical treatments on mechanical properties of hemp fiber reinforced composites[J]. Composites Part B-Engineering, 2018, 133(1): 210-217.
- [4] Faruk O, Bledzki A K, Fink H P, et al. Biocomposites reinforced with natural fibers; 2000—2010[J]. Progress in Polymer Science, 2012, 37(11): 1552-1596.
- [5] Kalia S, Kaith B S, Kaur I. Pretreatments of natural fibers and their application as reinforcing material in polymer composites; a review[J]. Polymer Engineering and Science, 2009, 49(7): 1253-1272.
- [6] Lima M M D S, Borsali R. Rodlike cellulose microcrystals; structure, properties, and applications [J]. Macromolecular Rapid Communications, 2010, 25(7): 771-787.
- [7] Jawaid M, Khalil H P S A. Cellulosic/synthetic fiber reinforced polymer hybrid composites; a review[J]. Carbohydrate Polymers, 2011, 86(1): 1-18.
- [8] Venkateshwaran N, Perumal A E, Arunsundaranayagam D. Fiber surface treatment and its effect on mechanical and viscoelastic behaviour of banana/epoxy composite[J]. Materials & Design, 2013, 47(5): 151-159.
- [9] Dittenber D B, Gangarao H V S. Critical review of recent publications on use of natural composites in infrastructure[J]. Composites Part A Applied Science and Manufacturing, 2012, 43(8): 1419-1429.
- [10] Faruk O, Bledzki A K, Fink H, et al. Progress report on natural fiber reinforced composites[J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2014, 299(1): 9-26.
- [11] Ray D, Sarkar B K, Rana A K, et al. Effect of alkali treated jute fibers on composite properties[J]. Bulletin of Materials Science, 2001, 24(2): 129-135.
- [12] Liu L, Yu J, Cheng L, et al. Mechanical properties of poly(butylene succinate)(PBS) biocomposites reinforced with surface modified jute fibre[J]. Composites Part A Applied Science and Manufacturing, 2009, 40(5): 669-674.
- [13] Akhtar M N, Sulong A B, Radzi M K F, et al. Influence of alkaline treatment and fiber loading on the physical and mechanical properties of kenaf/polypropylene composites for va-

