

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2023.10.027

# 天然纤维增强热塑性复合材料制备与应用研究进展

张萌,冯冰涛,王晓珂,殷茂峰,张信,孙国华,马劲松,程德宝,侯连龙

(河北科技大学材料科学与工程学院,河北省柔性重点实验室,石家庄 050018)

**摘要:**综述了国内外在天然纤维的预处理、化学改性以及不同树脂基体的天然纤维增强热塑性复合材料和复合材料成型工艺等方面的研究进展,得出对天然纤维进行一定的预处理和化学改性可使制备的复合材料性能更加优异;简述了天然纤维增强热塑性复合材料目前的应用状况,分析表明,为了满足在不同应用中天然纤维增强热塑性复合材料日益增长的使用需求,需要在改善天然纤维表面处理和化学改性效果、扩大树脂基体类型、开发高效低成本的成型加工技术等方面进行更深入的研究,以便更好地提升天然纤维增强热塑性复合材料的各项性能。

**关键词:**天然纤维;预处理;表面改性;复合材料;成型工艺

**中图分类号:** TQ327.9 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2023)10-0179-07

## Research Progress in Preparation and Application of Natural Fiber Reinforced Thermoplastic Composites

Zhang Meng, Feng Bingtao, Wang Xiaoke, Yin Maofeng, Zhang Xin, Sun Guohua, Ma Jinsong, Cheng Debao, Hou Lianlong

(Hebei Key Laboratory of Flexible Functional Materials, School of Materials Science and Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050018, China)

**Abstract :** The research progresses of natural fiber pretreatment, natural fiber chemical modification, natural fiber reinforced thermoplastic composites with different types of resin matrix and molding technology of the composites at home and abroad were reviewed. It was concluded that certain pretreatment and chemical modification of natural fiber could make the prepared composites have more excellent properties. The current application status of natural fiber reinforced thermoplastic composites was briefly described. The analysis shows that in order to meet the growing use demand for the composites in different applications, further research is needed to improve the surface treatment and chemical modification effects of natural fibers, expand the types of resin matrices, and develop efficient and low-cost molding technologies, in order to better enhance the various properties of natural fiber reinforced thermoplastic composites.

**Keywords :** natural fiber ; pretreatment ; surface modification ; composite ; molding technology

天然纤维是具有高纵横比的毛发状或线状自然存在的物质。天然纤维由于具有成本低、质量轻和可生物降解性等优点<sup>[1]</sup>,在许多领域可取代合成纤维,并且天然纤维是聚合物基复合材料中重要的增强材料之一,由天然纤维增强的热塑性树脂基复合材料具有高比强度和模量、可用性好、成本低、质量轻、可回收、可生物降解、无健康危害等特点。

虽然天然纤维增强热塑性复合材料优点很多,但是天然纤维与热塑性树脂的复合面临着很多困难。天然纤维中存在着丰富的羟基和极性官能团,亲水性较好,这导致其与非极性高分子材料的界面相容性较差,使二者界面之间不易产生很好的结合,并且氧负离子的存在也很容易使纤维表面吸

附大量水分,从而造成纤维破裂或降解<sup>[2]</sup>。另外,天然纤维分子内含有氢键,加热会导致其在热塑性树脂基体中分布不均匀,从而影响天然纤维增强热塑性复合材料的性能<sup>[3]</sup>。为了使天然纤维与热塑性基体树脂更好的结合,国内外学者做了大量研究。笔者综述了近年来天然纤维的预处理技术、化学改性方法以及不同树脂基体的天然纤维增强热塑性复合材料和复合材料成型工艺等方面的研究进展,同时也对天然纤维增强热塑性复合材料应用现状进行了介绍,并且对未来天然纤维的发展进行了展望。

### 1 天然纤维预处理方法

天然纤维表面存有较多的羟基,分子链内和分子链间又

**基金项目:** 河北省重点研发计划项目(20311201D,21314401D,21371201D,21374901D,19212108D,23311201D),河北省自然科学基金项目(E2021208036)

**通信作者:** 侯连龙,正高级工程师,主要从事绿色高分子材料等研究工作

**收稿日期:** 2023-07-28

**引用格式:** 张萌,冯冰涛,王晓珂,等.天然纤维增强热塑性复合材料制备与应用研究进展[J].工程塑料应用,2023,51(10):179-185.

Zhang Meng, Feng Bingtao, Wang Xiaoke, et al. Research progress in preparation and application of natural fiber reinforced thermoplastic composites[J]. Engineering Plastics Application, 2023, 51(10): 179-185.

含有较强的氢键,具有较强的极性和吸湿性,这造成了它和非极性树脂较差的界面黏附性,从而影响纤维复合材料的综合性能。预处理可破坏天然纤维内部纤维素之间的连接,降低纤维素的结晶度,分离木质素,使纤维疏松性增加,羟基充分暴露,从而使纤维反应活性提升<sup>[4]</sup>。常用的预处理方法有蒸汽爆破法、热处理法、碱处理法等。

### 1.1 蒸汽爆破预处理

蒸汽爆破预处理通过扩散作用使高温高压的蒸汽进入天然纤维细胞,破坏纤维之间的连接,软化木质素,降解半纤维素。短时间内高压蒸汽瞬间释放,纤维急剧膨胀破裂,从而分离纤维原料组分并改变结构<sup>[5]</sup>。

罗海等<sup>[6]</sup>用蒸汽爆破法预处理竹纤维,发现纤维直径减小、总面积增大,同时分解木质素,从而改变竹纤维结构。Jiang等<sup>[7]</sup>在0.5, 1.0, 1.5 MPa的压力下使用蒸汽爆破法对红麻韧皮进行处理。结果表明,经蒸汽爆破法处理后,果胶和半纤维素很容易降解,而木质素仅表现出轻微的分解;在1.5 MPa蒸汽爆破法处理下,红麻上的纤维素降解。研究还表明,可以通过低压处理去除低分子量的纤维素。

### 1.2 热预处理

热预处理能降低天然纤维中水的含量,从而减少材料中空隙和降低内部应力,使材料的形状更加稳定<sup>[8]</sup>;同时,热处理能降低天然纤维表面羟基含量,增大与基体树脂的界面黏附性。

Langhorst等<sup>[9]</sup>对龙舌兰纤维进行热预处理,发现热预处理提高了龙舌兰纤维的热稳定性,但对龙舌兰增强聚丙烯复合材料的热性能和结晶动力学没有明显的影响。此外,热预处理导致复合材料流变学性能降低,但复合材料的力学性能变化不大。Adebayo等<sup>[10]</sup>热处理红树林纤维并与高密度聚乙烯进行复合,发现热处理后的复合材料更早达到水平衡,并保持较低的吸水率;热处理后的复合材料拉伸性能更加优异,处理过的复合材料吸水后的附着力损失和纤维降解得到改善,复合材料的界面附着力得到了改善。

### 1.3 高能辐射预处理

高能辐射预处理是一种通过去除纤维表面杂质来改性纤维的新技术,可以通过在受辐射材料中产生离子和自由基来刺激化学反应,从而消除纤维表面的杂质并引起力学性能、结晶度和疏松性的变化。

Guo等<sup>[11]</sup>利用电子束照射与无机盐和过氧化氢相结合的玉米芯,对其进行预处理,提高了玉米芯表面的疏松性。邓华等<sup>[12]</sup>对秸秆纤维进行微波辐射预处理,发现秸秆纤维的疏水性提高,表面粗糙度增大,与聚乙烯基体的黏附性得到增强,使复合材料不易发生形变,改善了复合材料的综合性能。Zaman等<sup>[13]</sup>对香蕉纤维进行紫外光辐照,并制备香蕉纤维增强聚丙烯复合材料,发现其力学性能得到明显提高。

### 1.4 碱预处理

碱预处理是一种广泛使用的预处理方法,能够有效诱导更好的界面结合,并可改善力学性能,破坏纤维素网状结构

中的氢键,从而增加纤维的表面粗糙度,同时去除覆盖在纤维细胞外表面的木质素、蜡和油,解聚天然纤维素结构,暴露出短长度的晶体,还能去除细胞壁上的蜡质和脂肪酸<sup>[14]</sup>。

Senthamarai kannaan等<sup>[15]</sup>对巨球藻进行碱处理,发现碱处理后纤维素的热稳定性和降解温度、表面粗糙度均得到提高。Manikandan等<sup>[16]</sup>用NaOH水溶液对长须草茎纤维进行处理,用傅里叶变换红外光谱(FTIR)分析原料纤维和处理后纤维的化学成分,经处理后纤维素含量由70.06%提高到83.91%;X射线衍射(XRD)结果表明,该材料的结晶指数和晶粒尺寸均有所提高;热重(TG)分析表明,处理后的纤维具有较高的热稳定性。碱处理纤维的拉伸强度和模量比未处理纤维有所提高。Hu等<sup>[17]</sup>对槟榔壳碱处理以获得富含纤维素的纤维,碱处理导致纤维的结构变化,纤维力学性能得到提高,直径减小,热稳定性显著提高,孔隙增加。

### 1.5 过氧化物预处理

过氧化物预处理方法能降低天然纤维吸湿性,提高热稳定性,可引发不饱和聚酯接枝到纤维表面,也可引发纤维的羟基与树脂基体反应,提高纤维与树脂基体的界面性能<sup>[18]</sup>。

Vinayagamoorthy等<sup>[19]</sup>采用过氧化物处理香根草纤维并制备香根草纤维增强聚酯复合材料,发现复合材料力学性能得到提高,拉伸、弯曲性能得到改善。Jordan等<sup>[20]</sup>对香蕉纤维进行过氧化氢预处理,发现纤维和聚乙烯基体间黏附性得到了改善,复合材料的力学性能得到了提高。Ahmad等<sup>[21]</sup>对剑麻纤维进行过氧化二异丙苯预处理,处理后与低密度聚乙烯复合,发现处理后所形成的复合材料的拉伸强度和拉伸弹性模量远高于未处理的复合材料。

### 1.6 机械预处理

机械预处理是指采用机械的方法对原料进行破碎、研磨处理,破坏植物纤维,可以改变原料原有的形态和结构,提高比表面积,使纤维素的聚合度和结晶度变弱,微粒长度变小,结构变松,提高酶和化学试剂的可及度,缺点是不能除去半纤维素和木质素,通常机械处理在其它处理方法之前进行,以提高后续其它处理方法的效率<sup>[22]</sup>。

李漫等<sup>[23]</sup>用PFI打浆机对竹纤维进行预处理,发现纤维所受剪切、揉搓作用与打浆机转数成正比,打浆机破坏了纤维素分子间作用力,导致其形态改变,使结晶度下降,但纤维的保水值却得到增加,同时使纤维出现分丝帚化现象,提高了其它溶剂的可及度,增大了有效接触,使纤维素的氧化度得到提高。

### 1.7 组合预处理

组合预处理是将多种方法组合使用,从而找到更理想的预处理方法,同时组合法还可以实现单一方法所不能实现的处理效果。

Dong等<sup>[24]</sup>采用蒸汽爆破、氢氧化钾和过氧化氢组合处理棉秆树皮纤维,除去了纤维中约87%的半纤维素和45%的木质素,使纤维细度值显著降低,同时大大提高了纤维的梳理率,从30%提高到69%。Hou等<sup>[25]</sup>利用蒸汽爆破法和碱

预处理法对棉秆韧皮纤维进行预处理并制备复合材料,发现棉秆纤维表面积和纤维素含量均增大,复合材料的力学性能更加优异。Liu等<sup>[26]</sup>用碱、硅烷和NaOH-硅烷溶液组合处理玉米茎纤维,然后表征玉米茎纤维的化学性质、表面形态、力学性能和热稳定性。表面处理改善了玉米茎纤维的化学和力学性能。在表面处理之后,纤维具有较粗糙的表面。能量色散X射线光谱(EDX)和FTIR分析证实,表面处理去除了一定数量的半纤维素、天然纤维表面的木质素和果胶。XRD分析结果表明,表面处理对天然纤维的结晶度有积极影响。还发现处理过的玉米茎纤维的力学性能和热稳定性得到改善。

预处理成功地去除了天然纤维中某些亲水性最强的成分和杂质,如木质素、半纤维素等,从而使纤维与树脂基体复合时有更好的黏合性。通过对天然纤维进行预处理,可在一定程度上提高天然纤维作为增强体的复合材料力学性能。

## 2 天然纤维化学改性方法

由于天然纤维具有较强的亲水性,吸湿会导致纤维与树脂基体之间发生分层,从而使纤维与树脂基体的相容性、黏附性变差,导致复合材料的力学性能较低。纤维和基体的界面是复合材料的核心,良好的结合对复合材料性能是至关重要的。利用化学方法对纤维进行改性,通过化学处理引入了使纤维和基体更好结合的新基团,纤维化学改性包括酯化、接枝、偶联剂处理等。

### 2.1 酯化改性

酯化改性可使天然纤维发生塑化,同时取代细胞壁的聚合物羟基,使纤维的亲水性转变为疏水性,从而使纤维和聚合物的界面黏附性得到改善。酯化试剂一般为乙酸酐、马来酸酐、丙酸酐等低分子羧基化合物。

Xu等<sup>[27]</sup>采用热压法制备聚丁二酸丁二酯(PBS)/竹纤维复合材料,采用NaOH溶液预处理竹纤维,然后使用乙酸和硫酸催化竹纤维乙酰氧基化2 h。竹纤维的乙酰氧基化增强了竹纤维与PBS之间的结合,提高了复合材料的热稳定性和力学性能。经酯化处理的PBS/竹纤维复合材料的实验结果与分子动力学模拟技术的预测结果吻合较好。Zaman等<sup>[28]</sup>采用压缩模压法制备了香蕉空果束纤维增强聚丙烯复合材料。研究了酯化处理对复合材料性能的影响。结果表明,碱预处理后再进行酯化反应的复合材料界面剪切强度和力学性能优于仅碱处理和未处理的复合材料。差示扫描量热和TG分析表明,与纯聚丙烯相比,酯化后复合材料的稳定性有所提高,热偏转温度和可燃性也有所改善。吸湿测试表明,酯化后复合材料的吸水性比仅碱处理和未处理的都要低。Hamdan等<sup>[29]</sup>向聚乳酸(PLA)/稻壳粉(RHP)复合材料中添加马来酸酐接枝聚丙烯(MAPP)和马来酸酐接枝聚乙烯(MAPE)。研究表明,较高质量分数的RHP导致拉伸和弯曲性能下降,MAPP处理的复合材料的拉伸和弯曲性能都优于MAPE处理的复合材料。

### 2.2 接枝改性

接枝改性可使纤维表面接上某些烯类单体的共聚体,从而提高纤维固有特性并赋予一些新功能<sup>[30]</sup>。在天然纤维接枝改性实验研究的早期,不少研究者都在该领域撰写过综述文章和论著。

Bakar等<sup>[31]</sup>对洋麻纤维进行甲基丙烯酸甲酯接枝改性,制备了聚氯乙烯/乙烯-乙酸乙烯酯共聚物/红麻纤维复合材料,发现复合材料的性能得到提高。Wang等<sup>[32]</sup>将氧化石墨烯(GO)接枝到经过碱处理的竹纤维(ABF)表面上,然后使用微注射成型技术制备GO-ABF增强聚丙烯复合材料。系统地研究了GO-ABF表面的化学性能以及复合材料的力学性能。结果表明,GO片材成功地接枝到了ABF的表面,并且GO与ABF之间发生了氢键相互作用。与未处理的竹纤维增强聚丙烯复合材料相比,GO-ABF增强聚丙烯复合材料的拉伸强度和弯曲强度均得到提高。Singha等<sup>[33]</sup>以硝酸铈铵为氧化还原引发剂,在空气中进行了丙烯腈与龙舌兰纤维的接枝共聚反应。结果发现,接枝反应提高了纤维的热稳定性,纤维在极性溶剂中的溶胀性能和吸湿性能随接枝率的增加而降低,而在CCl<sub>4</sub>中的溶胀性能和耐化学药品性随接枝率的增加而提高。

### 2.3 偶联剂改性

偶联剂使纤维与基体区域间的界面附着力增强,力学性能提高,并改善润湿性能;同时天然纤维表面存在微孔,偶联剂在这些微孔上起到表面涂层的作用,使复合材料的综合性能得到提高<sup>[34]</sup>。硅烷偶联剂中的双官能团借助硅氧烷元素在纤维和基体材料的两种不同相之间形成化学连接,进而得到性能优异的复合材料<sup>[35]</sup>。

Zahari等<sup>[36]</sup>用乙烯基三甲氧基硅烷偶联剂改性棕榈纤维,发现改性后纤维在聚丙烯基体中分散得更好,硅烷偶联剂改性降低了复合材料的吸水性,改善了复合材料的力学性能。Orue等<sup>[37]</sup>先对剑麻纤维进行NaOH溶液预处理,再用KH-900硅烷偶联剂改性剑麻纤维,发现改性后剑麻纤维增强聚乳酸复合材料的力学性能大大提高。He等<sup>[38]</sup>对苧麻纤维进行氨基硅油改性,提高了纤维的疏水性,同时也改善了纤维与聚丙烯界面相容性,使改性后复合材料的力学性能得到提高。Arrakhiz等<sup>[39]</sup>用三甲氧基硅丙胺硅烷偶联剂与丙酮处理椰壳纤维增强高密度聚乙烯复合材料,发现处理后复合材料的拉伸弹性模量和扭转弹性模量显著增加。Matykie-wicz等<sup>[40]</sup>对亚麻、棉花和大麻纤维用5%氨基丙基三乙氧基硅烷(APS)和乙醇处理180 min后,发现处理后的纤维具有更可靠的热特性和更高的抗湿性能。硅烷处理的大麻纤维具有更高的热降解温度

### 2.4 界面填充改性

在天然纤维表面添加填料和无机粒子,可提高复合材料性能。当加入纳米无机物时,纳米无机物均匀牢固地吸附在天然纤维增强体上,其较高的比表面积有利于填充物与树脂基体之间的润湿作用,从而可以提高复合材料的刚性和尺寸

稳定性。填料和补强材料能够限制复合材料内部的相对滑移,使应力能在界面间有效传递。

Arulmurugan等<sup>[41]</sup>通过添加纳米粘土和黄麻纤维与聚酯树脂进行混合。研究表明,添加5%的纳米粘土和15%的黄麻纤维可提高复合材料的力学和振动性能。对样品进行的实验模态分析表明,纳米粘土和黄麻纤维的加入提高了固有频率和阻尼比,得到的固有频率与理论结果吻合良好。

经化学改性的纤维亲水性羟基被消除,形成的新基团与聚合物基体又可以形成有效的偶联,并进一步表现出其化学结构和相结构形貌的变化<sup>[42]</sup>;经过各种化学改性的天然纤维通过减少吸湿行为和增强与基体的界面附着来降低纤维亲水性,从而使纤维与树脂基体的相容性、黏附性等得到提高,从而使复合材料的力学性能得到提高。

### 3 不同树脂基体的天然纤维增强热塑性复合材料研究进展

#### 3.1 聚酯类

聚酯适用于复合材料的制备,因为它很容易黏附在薄片或纤维上。聚酯基体具有较高的导电性、吸湿性、尺寸稳定性,同时加工性能、生物相容性均较好,并且无毒无害,但是降解时间不易控制,阻隔性较差,力学性能不能满足所需的要求。

Fang等<sup>[43]</sup>采用压缩成型方法制备了PLA/黄麻纤维可降解层压复合材料。为研究和比较不同结构设计对PLA/黄麻纤维层合板的影响,对其力学性能和热力学性能进行了详细分析。结果表明,分层顺序和PLA/黄麻纤维层数对复合材料的力学性能有显著影响,复合材料拉伸和弯曲强度随黄麻纤维层数的增加而增加。Joseph等<sup>[44]</sup>以剑麻纤维和聚对苯二甲酸乙二酯(PET)为原料,通过注射成型制备出具有较好力学性能、热性能和吸水性能的复合材料。对剑麻纤维进行化学处理,可以使PET/剑麻纤维复合材料的界面粘附力增强。

#### 3.2 聚烯烃类

聚烯烃具有成本低、产量大、密度小、化学稳定性好、易于加工和回收等优点,以聚烯烃树脂为基体来制备天然纤维增强热塑性复合材料,可以使复合材料具有更好的力学性能和尺寸稳定性。

Seculi等<sup>[45]</sup>制备了蕉麻纤维(AF)增强生物聚乙烯(BioPE)和高密度聚乙烯复合材料,发现当AF质量分数等于或高于40%时,以BioPE为基体的复合材料的力学性能略高于以高密度聚乙烯为基体的复合材料。复合材料的拉伸弹性模量与AF含量呈正相关。Wang等<sup>[46]</sup>以平纹和斜纹两种方式编织竹纤维,采用热成型工艺制备了竹纤维增强聚丙烯复合材料并研究复合材料的力学性能。发现碱处理后的复合材料的拉伸强度优于未处理的,强度和模量在纵向上约为未处理的两倍,而在横向上与未处理的大致相同。在湿热老化试验中,复合材料对水分高度敏感,水分会降低复合材料的力学性能。Chegdani等<sup>[47]</sup>采用正交切削试验对单向亚麻纤维增强聚丙烯(PP/UDF)复合材料进行了机械拉伸和剪切

试验。结果表明,PP/UDF复合材料在所有考虑的切削条件下都能产生连续的切屑。PP/UDF复合材料的特定切削与热塑性基体的力学性能以及亚麻纤维的高横向弹性有关。

#### 3.3 聚酰胺类

聚酰胺(PA)是一种具有高加工黏度的树脂,以纤维增强PA树脂,可以使PA获得优异的韧性、高比强度、高耐热性、高比模量,但由于PA难以渗透到纤维中,导致纤维与PA基体之间的界面结合不良,因此容易形成空隙。

Alonsomontemayor等<sup>[48]</sup>采用PA6作为纤维增强复合材料的基体。为了评估产生的强界面相,对各种纤维进行了拉伸测试。结果表明,采用漂白硬木纤维增强PA6复合材料,可以获得比玻璃纤维增强聚烯烃更高的拉伸强度。所获得的复合材料显示了强界面相的存在。这些材料具有优越的力学性能,同时具有可回收性和部分可再生性。Kashani等<sup>[49]</sup>采用阴离子原位聚合法制备了亚麻纤维织物和牛皮纸纤维素毡增强的热塑性PA6复合材料,并对复合材料的物理力学性能进行分析。结果表明,在聚合温度为150℃时,复合材料的力学性能最佳。提高聚合温度(>150℃),由于纤维素对聚合反应的抑制作用增强,聚合物转化率降低,气孔含量增加,结晶度降低。Oliver-Ortega等<sup>[50]</sup>制备了石磨木纤维增强PA11复合材料,对其力学性能进行分析,发现复合材料的拉伸强度得到提高,弯曲强度下降。Melo等<sup>[51]</sup>用黄麻和亚麻植物纤维制备PA66复合材料,并对天然纤维进行碱处理、硅烷化处理,为了降低PA66的加工温度,将LiCl和N-丁基苯磺酰胺复配添加到纯PA66中。研究表明,PA66的弹性模量增加,断裂应变减小。

#### 3.4 聚甲醛类

聚缩醛是一种坚韧的弹性材料,具有较高的强度、刚性、疲劳强度和广泛的使用温度范围,同时具有良好的电气性能,并且在低温下有很好的抗蠕变特性、几何稳定性和抗冲击特性。

Espinach等<sup>[52]</sup>制备了天然纤维增强聚甲醛复合材料,该复合材料表现出良好的拉伸性能,其性能高于相同纤维量的聚丙烯基复合材料。但由于界面的摩擦力和相容性较差,导致纤维和聚甲醛之间的化学相互作用很低。复合材料的拉伸强度与未偶联的玻璃纤维增强聚丙烯复合材料相当。Dan-Mallam等<sup>[53]</sup>对短而连续的红麻纤维增强聚甲醛复合材料进行研究。发现红麻纤维增强聚甲醛复合材料的拉伸强度比纯聚甲醛的拉伸强度有所增强,连续红麻纤维增强聚甲醛复合材料的弯曲强度提高了约20%。Woigk等<sup>[54]</sup>制备了亚麻纤维增强聚甲醛复合材料,发现较坚韧的复合材料既具有较高的横向刚度,又具有良好的强度,甚至可以通过使用分层结构的聚甲醛来克服蠕变的缺点。

#### 3.5 淀粉类

淀粉具有非常高的亲水性,因为这些羟基在大分子内部以及与周围环境中相邻的水分子间都有形成氢键的倾向。添加增塑剂可以破坏淀粉的颗粒结构,使淀粉更像热塑性材

料,从而提高淀粉的柔韧性,增塑剂附着在淀粉主链上,阻止淀粉主链靠得更近,避免形成致密的刚性结构。

Sactun 等<sup>[55]</sup>使用橡胶木锯末作为增塑剂制备热塑性淀粉复合材料。结果表明,木屑(6%纤维含量)的添加可使材料的拉伸强度从 0.3 MPa 提高到 1.2 MPa,纤维素(12%纤维含量)的添加可使材料的拉伸强度达到 0.8 MPa。纤维含量达到 12% 时,材料断裂伸长率下降,吸水率也显著下降。Edhirej 等<sup>[56]</sup>以果糖作为淀粉增塑剂,制备了木薯甘蔗渣和糖棕榈纤维增强木薯淀粉复合材料。木薯甘蔗渣的存在提高了复合材料的吸水率,但糖棕榈纤维的加入使仅含木薯甘蔗渣复合材料的吸水率从 300% 左右降至 100% 以下,而添加 8% 糖棕榈纤维时,复合材料的吸水率为 100% 左右。

### 3.6 其它

Shao 等<sup>[57]</sup>以木纤维、竹纤维、稻壳为原料,制备了轻质聚氨酯保温材料。由于天然纤维添加量的增加,使聚氨酯基体的压缩强度显著提高。热稳定性分析表明,与纯聚氨酯泡沫相比,加入天然纤维的保温材料难以分解,炭渣含量高。da Costa 等<sup>[58]</sup>以蓖麻油聚氨酯为原料,经长棉纤维增强制备了一种新型环保复合材料,并对其进行测试分析。发现该新型复合材料的弯曲弹性模量优异,长棉纤维增强聚氨酯复合材料具有较强的弹性。Nayak 等<sup>[59]</sup>对槟榔鞘纤维进行了表面处理,并且采用注射成型工艺制备聚氯乙烯(PVC)复合材料。TG 分析发现,与纯 PVC 基体相比,复合材料的热稳定性得到提高。复合材料表现出优异的生物降解性能,其生物降解性随着槟榔纤维含量的增加而增加。Adeniyi 等<sup>[60]</sup>采用木屑增强聚苯乙烯复合材料,并研究了木屑填料质量分数、填料尺寸和 NaOH 浓度对复合材料的力学性能和热性能的影响。结果表明,在填料质量分数为 30%、填料尺寸为 841  $\mu\text{m}$  和 NaOH 浓度为 4% 的工艺条件下,复合材料的力学性能得到了显著改善。在填料质量分数为 30% 时,复合材料的热性能有显著改善。

## 4 天然纤维增强热塑性复合材料的成型工艺研究进展

### 4.1 熔融浸渍法

熔融浸渍法具有成本低廉、挥发分含量低、无污染、孔隙率低、能高效稳定地生产等优点,特别适用于结晶性热塑性聚合物的成型,但其对仪器设备要求高,预浸料浸渍时间短,热塑性树脂基体对增强纤维的浸润性和渗透性较差。

龙洪生等<sup>[61]</sup>采用熔融浸渍法制备黄麻长纤维增强聚乙烯复合材料,发现黄麻纤维的长度稳定,并使复合材料力学性能得到提高。刘常衡等<sup>[62]</sup>采用熔融浸渍法制备亚麻纤维增强 PLA 预浸带,研究了连续亚麻纤维及增容剂对预浸带性能的影响。力学性能分析表明,连续亚麻纤维及增容剂对 PLA 材料的增强效果明显。动态力学性能分析表明,连续亚麻纤维增强 PLA 预浸带的储能模量较 PLA 显著提高,且玻璃化转变温度提高。

### 4.2 薄膜层叠法

薄膜层叠法工艺简单,生产效率高,制备的材料质量好,

但是成型所需温度高、时间长、压力大,成型条件较为苛刻,且只用于模压制品的加工,加工工艺受限。

Dun 等<sup>[63]</sup>采用薄膜层叠法成功开发了一种热塑性渗透天然纤维带,用于长丝缠绕。用高密度聚乙烯浸渍不连续的剑麻纤维束,然后通过热压连接成连续的预浸料。通过扫描电子显微镜和 FTIR 对纤维表面微观结构和预浸料界面结合进行分析,发现与 NaOH 处理相比,偶联剂处理对纤维束的损伤较小。

### 4.3 粉末浸渍法

粉末浸渍法工艺简单、成本低廉、浸渍速度快,适合批量生产,可以使热塑性树脂基体分子质量损失得小,但对热塑性树脂粉末粒径要求严苛,粉末制备难度较大,同时易形成孔隙,导致制品缺陷,并且易造成污染。

McGregor 等<sup>[64]</sup>采用虹吸系统的粉末浸渍装置涂覆亚麻纱线,将一种 Vestosint 2157 PA12 粉末-水浆料混合物泵入浸渍头,使用磁力搅拌器保持搅拌。亚麻纱被拉进弯曲的沟槽中,产生压力以帮助浸渍。

使用天然纤维、可回收热塑性聚合物和粉末浸渍工艺,避免了有机溶剂的使用,用这种方法生产的复合材料平均拉伸强度和拉伸弹性模量都得到了提高。

### 4.4 溶剂浸渍法

溶剂浸渍法工艺简单、成本低廉,但是具有局限性,如溶剂回收费用昂贵、复合材料孔隙含量高,同时不环保,危害人体健康,对于结晶性热塑性树脂难以适应。

梁行<sup>[65]</sup>利用溶剂浸渍法制备连续剑麻纤维/玄武岩纤维预浸渍料,选取二氯甲烷作为溶剂,配置 PLA 溶液浸渍纤维得到预浸渍纤维层,并制备复合材料,发现纤维增强 PLA 层压复合材料的力学性能得到提升。Xia 等<sup>[66]</sup>将经过碱处理的洋麻纤维浸入氯化镁溶液中,然后用碳酸钠处理,得到处理的纤维。与未处理的纤维增强聚酯复合材料相比,高压处理的洋麻纤维增强聚酯复合材料的力学性能得到提高,24 h 厚度溶胀和吸水率均降低。

### 4.5 纤维混杂浸渍法

纤维混杂浸渍法易于控制基树脂体含量,能使纤维得到充分浸润,由此获得的制品尺寸稳定性高,并且可以生产形状复杂的制品,缺点是使纤维易受到屈曲和断裂损伤,并且工艺复杂、生产成本低。

许惠虹<sup>[67]</sup>采用包覆纱法和混编工艺制作了不同的预型件,并制备复合材料,发现两种不同预混法的织物预型件的基本性能相近,混编法制备的复合材料综合性能不如包覆纱法制备的复合材料。王德高等<sup>[68]</sup>将亚麻纤维作为增强体,与聚丙烯长丝混合,采用薄膜层叠法和混纺法制备亚麻纤维增强聚丙烯复合材料,发现薄膜层叠法制备的板材比混纺法制备的弯曲性能好。

### 4.6 模压成型工艺

Sabri 等<sup>[69]</sup>通过模压成型制造了洋麻芯纤维-石墨烯纳米片增强聚丙烯(PP/KCF/GNP)复合材料。研究不同量的

MAPP对PP/KCF/GNP复合材料力学性能的影响。结果表明,MAPP增容剂的存在提高了洋麻芯纤维和聚丙烯基体之间的界面黏附性,从而使复合材料的力学性能得到提高。

#### 4.7 注射成型工艺

注射成型生产效率高,成型周期短,能一次成型,成本相对较低。Neher等<sup>[70]</sup>采用注射成型工艺制备了棕榈纤维增强聚丙烯-丁二烯-苯乙烯塑料复合材料。结果表明厚端棕榈纤维比细端棕榈纤维具有更高的热稳定性。由于聚合物基体的降解,制备的复合材料热降解只发生在一个阶段。

#### 5 应用

由于天然纤维增强热塑性复合材料具有环保、轻量化、良好的力学性能、消声和减振等优点,已被广泛应用。然而,它们的低耐久性可能使它们无法在管道、船只和皮划艇等潮湿区域替代玻璃纤维增强复合材料。以天然木粉为填充材料的木塑复合材料是目前研究较早的天然纤维增强热塑性复合材料。这类木塑复合材料主要用于建筑材料,如室外铺装、公园座椅、护栏、室内装饰板、建筑模板等。

以韧皮纤维为增强材料的天然纤维增强热塑性复合材料在汽车工业中有大量的应用。奔驰、宝马、奥迪、大众等汽车制造商对天然纤维增强热塑性复合材料的使用走在了世界前列。主要产品包括车门内板、行李箱、顶棚、座椅靠背板、衣架、仪表板等。福特在各种车型的前格栅中使用大豆泡沫座椅、生物基坐垫和大麻纤维复合材料。同样,梅赛德斯-奔驰也将黄麻纤维复合材料用于汽车内饰板,亚麻纤维复合材料用于货架和后备箱盖。与合成复合材料相比,天然纤维增强热塑性复合材料的使用使质量减轻了大约10%,能耗降低了80%。丰田在轮胎套中使用红麻纤维,在汽车座椅中使用大豆泡沫,在内饰、工具箱区域和包装托盘中使用聚丙烯/PLA基生物复合材料。由于环保标准、汽车轻量化的要求以及材料可回收性的提高,使得欧洲汽车工业对天然纤维的需求在过去几年中呈线性增长,这种需求在未来将继续大幅增长。同时由于天然纤维增强热塑性复合材料在汽车市场上的使用迅速增长,高密度玻璃纤维正在被低密度天然纤维增强热塑性复合材料所取代,轻量化车辆减少了所需的燃料量,从而减少了二氧化碳的排放<sup>[71]</sup>。

天然纤维增强热塑性复合材料在家用电器外壳上也有一定的应用。产品主要包括手机壳、笔记本外壳、小型电器外壳。大多数使用的树脂基体是普通的热塑性树脂。目前的趋势之一是使用生物树脂基体和天然纤维来制造手机和电脑外壳。天然纤维增强热塑性复合材料在纺织工业中有巨大的潜力,用于制造绳索、袋子和衣服。天然纤维增强热塑性复合材料也被用于医疗防护用品,如婴儿尿布、女性卫生用品、成人失禁用品、膏药等。

天然纤维增强热塑性复合材料的另一个新的应用领域是包装材料。几乎所有用于包装材料的树脂都是可生物降解树脂,价格相对昂贵。在生物降解树脂中加入天然纤维,可以显著降低材料成本,还可以在不影响材料可降解性的情

况下,提高材料的强度、刚度和热变形温度。

#### 6 结语

天然纤维种类繁多、价格低廉、来源广泛,同时天然纤维以及天然纤维增强热塑性复合材料又具有较高的经济价值。在复合材料中使用天然纤维有助于减少合成纤维的使用,合成纤维是不可再生的,大量废弃的合成纤维对环境有负面影响。但是天然纤维增强热塑性复合材料界面黏附性较差,需要通过纤维预处理和改性来提高纤维与树脂的相容性,每种处理方式都有着不同的作用机理和不同的效果。从目前状况来看,与合成纤维增强热塑性复合材料相比,天然纤维增强热塑性复合材料在某些性能方面存在一些差距,需要进一步改善天然纤维表面处理方法和改性技术,从而提高纤维与树脂基体间的界面黏附性,改善复合材料的力学性能。同时,也需要研发更加高效果、低成本的复合材料成型技术,从而使天然纤维资源更加高效地循环利用。

#### 参考文献

- [1] Sinha A K, et al. *Journal of Polymer Engineering*, 2017, 37(9): 879-895.
- [2] Dayo A Q, et al. *Composites Science and Technology*, 2017, 144: 114-124.
- [3] Saba N, et al. *Polymers for Advanced Technologies*, 2016, 27(5): 577-590.
- [4] 马红亮,等. *生物质化学工程*, 2019, 53(4):50-58.  
Ma Hongliang, et al. *Biomass Chemical Engineering*, 2019, 53(4): 50-58.
- [5] 张博华,等. *中国果菜*, 2020, 40(07):31-34, 38.  
Zhang Bohua, et al. *Chinese Fruit & Vegetable*, 2020, 40(07):31-34, 38.
- [6] 罗海,等. *林业工程学报*, 2014, 28(2):45-48.  
Luo Hai, et al. *Journal of Forestry Engineering*, 2014, 28(2):45-48.
- [7] Jiang W, et al. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 2017, 37(5):359-368.
- [8] 高旭,等. *西北民族大学学报(自然科学版)*, 2021, 42(4):60-65.  
Gao Xu, et al. *Journal of Northwest Minzu University (Natural Science Edition)*, 2021, 42(4):60-65.
- [9] Langhorst A, et al. *Composites Part B: Engineering*, 2019, 165: 712-724.
- [10] Adebayo G O, et al. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 2021, 34(4):508-522.
- [11] Guo X Y, et al. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 2016, 4(3):1 099-1 105.
- [12] 邓华,等. *塑料*, 2010, 39(06):80-83+48.  
Deng Hua, et al. *Plastics*, 2010, 39(06):80-83+48.
- [13] Zaman H U, et al. *Polymer Composites*, 2012, 33(8):1 424-1 431.
- [14] Oushabi A, et al. *South African Journal of Chemical Engineering*, 2017, 23:116-123.
- [15] Senthamaraikannan P, et al. *Carbohydrate Polymers*, 2018, 186: 332-343.
- [16] Manikandan A, et al. *International Journal of Polymer Analysis*

- and Characterization, 2016, 21(7):628–635.
- [17] Hu C, et al. *Journal of Natural Fibers*, 2022, 19(14):9 754–9 764.
- [18] 刘兴静,等. *高分子通报*, 2011(11):53–58.  
Liu Xingjing, et al. *Polymer Bulletin*, 2011(11):53–58.
- [19] Vinayagamoorthy R. *Journal of Natural Fibers*, 2019, 16(2): 163–174.
- [20] Jordan W, et al. *Procedia Engineering*, 2017, 200:283–289.
- [21] Ahmad E E M, et al. *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, 125(3):2 216–2 222.
- [22] 陈秉彦,等. *食品工业科技*, 2020, 41(17):32–36, 44.  
Chen Bingyan, et al. *Science and Technology of Food Industry*, 2020, 41(17):32–36, 44.
- [23] 李漫,等. *太阳能学报*, 2022, 41(4):272–277.  
Li Man, et al. *Acta Energetica Solaris Sinica*, 2022, 41(4):272–277.
- [24] Dong Z, et al. *Cellulose*, 2014, 21:3 851–3 860.
- [25] Hou X L, et al. *Journal of Cleaner Production*, 2014, 83:454–462.
- [26] Liu Y, et al. *Cellulose*, 2019, 26:4 707–4 719.
- [27] Xu X, et al. *Journal of Composite Materials*, 2016, 50(7): 995–1 003.
- [28] Zaman H U, et al. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 2021, 34(1):3–23.
- [29] Hamdan M H M, et al. *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing-Green Technology*, 2019, 6:113–124.
- [30] 翟云芳,等. *塑料工业*, 2022, 50(S1):49–52.  
Zhai Yunfang, et al. *China Plastics Industry*, 2022, 50(S1):49–52.
- [31] Bakar N A, et al. *Materials and Design*, 2015, 65:204–211.
- [32] Wang Q, et al. *Polymer Composites*, 2020, 41(9):3 615–3 626.
- [33] Singha A S, et al. *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, 124 (3):1 891–1 898.
- [34] 李利芬,等. *塑料工业*, 2022, 50(11):167–173.  
Li Lifan, et al. *China Plastics Industry*, 2022, 50(11):167–173.
- [35] 王兆礼,等. *塑料工业*, 2018, 46(3):33–37.  
Wang Zhaoli, et al. *China Plastics Industry*, 2018, 46(3):33–37.
- [36] Zahari W Z W, et al. *Procedia Manufacturing*, 2015, 2(6): 573–578.
- [37] Orue A, et al. *Composites:Part A*, 2016, 84:186–195.
- [38] He L P, et al. *Materials and Design*, 2015, 77:142–148.
- [39] Arrakhiz F Z, et al. *Materials & Design*, 2012, 37:379–383.
- [40] Matykiewicz D, et al. *Journal of Natural Fibers*, 2021, 18(5): 735–751.
- [41] Arulmurugan S, et al. *Polymers and Polymer Composites*, 2016, 24(7):507–516.
- [42] Florent G, et al. *Polymer Composites*, 2018, 39(5):1 534–1 542.
- [43] Fang C C, et al. *Cellulose*, 2020, 27(7–8):1–11.
- [44] Joseph K, et al. *Composites Science & Technology*, 1995, 53(1): 99–110.
- [45] Seculi F, et al. *Polymers*, 2023, 15(5). DOI: 10.3390/ polym15051096.
- [46] Wang B J, et al. *Fibers and Polymers*, 2022, 23(1):155–163.
- [47] Chegiani F, et al. *Polymer Testing*, 2018, 67:275–283.
- [48] Alonsomontemayor F J, et al. *Polymers*, 2020, 12(5). DOI: 10.3390/polym12051041.
- [49] Kashani R S, et al. *Polymer Composites*, 2019, 40(3): 1 104–1 116.
- [50] Oliver-Ortega H, et al. *Composites Science and Technology*, 2016, 132:123–130.
- [51] Melo R P D, et al. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 2017, 56(15):1 619–1 631.
- [52] Espinach F X, et al. *Composites Part B Engineering*, 2017, 116: 333–339.
- [53] Dan-Mallam Y, et al. *Advanced Composites Letters*, 2015, 24(4). DOI:10.1177/096369351502400404.
- [54] Woigk W, et al. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2019, 122:8–17.
- [55] Saetun V, et al. *Polymer Composites*, 2017, 38(6):1 063–1 069.
- [56] Edhirej A, et al. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2017, 101:75–83.
- [57] Shao H J, et al. *Materials Research Express*, 2020, 7(5). DOI: 10.1088/2053-1591/ab8d87.
- [58] da Costa R R C, et al. *Journal of Composite Materials*, 2020, 54 (22):3 125–3 142.
- [59] Nayak S, et al. *Journal of Natural Fibers*, 2020, 17(6):781–792.
- [60] Adeniyi A G, et al. *Polymer Bulletin*, 2022, 79(6):4 361–4 379.
- [61] 龙洪生,等. *中国塑料*, 2015, 29(6):24–27.  
Long Hongsheng, et al. *China Plastics*, 2015, 29(6):24–27.
- [62] 刘常衡,等. *高分子材料科学与工程*, 2020, 36(2):53–59.  
Liu Changheng, et al. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2020, 36(2):53–59.
- [63] Dun M Y, et al. *Composites Part B: Engineering*, 2019, 159: 369–377.
- [64] McGregor O P L, et al. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2017, 101:59–71.
- [65] 梁行. *连续剑麻纤维/玄武岩纤维混杂增强聚乳酸层压复合材料的制备与性能研究[D]*. 广州:华南理工大学, 2018.  
Liang Xing. *Preparation and properties of continuous sisal/basalt hybrid fiber reinforced polylactide laminated composites[D]*. Guangzhou:South China University of Technology, 2018.
- [66] Xia C, et al. *Industrial crops and products*, 2016, 86:16–22.
- [67] 许惠虹. *不同预混法和改性处理对亚麻热塑性复合材料力学性能的影响[D]*. 上海:东华大学, 2010.  
Xu Huihong. *Effect of different premix technique and modification treatment on the mechanical properties of flax thermoplastic composites[D]*. Shanghai:Donghua University, 2010.
- [68] 王德高,等. *纤维复合材料*, 2016, 33(3):8–11.  
Wang Degao, et al. *Fiber Composites*, 2016, 33(3):8–11.
- [69] Sabri I N, et al. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 2020, 596(1). DOI:10.1088/1755-1315/596/1/012023.
- [70] Neher B, et al. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2016, 124:1 281–1 289.
- [71] Kris B, et al. *Lignocellulosic natural fibers in polymer composite materials: Benefits, challenges and applications[M]*. Amsterdam: Elsevier, 2022:353–369.