

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2016.12.028

聚乳酸/纳米纤维素复合材料的制备及应用

冯刚¹, 张朝阁¹, 王华峰¹, 江平²

(1. 浙江工业职业技术学院, 浙江绍兴 312000; 2. 舟山职业技术学校, 浙江舟山 316000)

摘要:介绍了纳米纤维素的性质,综述了制备纳米纤维素的方法,特别是化学法和机械法制备纳米纤维素,并对聚乳酸/纳米纤维素复合材料的制备和应用进行了综述,介绍了其在医药领域和食品领域,最后对聚乳酸/纳米纤维素复合材料的发展前景进行了展望。

关键词:聚乳酸; 纳米纤维素; 复合材料; 制备; 应用

中图分类号: TQ323.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2016)12-0145-04

Preparation and Application of PLA/NCC Composites

Feng Gang¹, Zhang Chaoge¹, Wang Huafeng¹, Jiang Ping²

(1. Zhejiang Industry Polytechnic College, Shaoxing 312000, China; 2. Zhoushan Vocational School, Zhoushan 316000, China)

Abstract: The nature and preparation methods of nanocrystalline cellulose (NCC) were introduced, especially introducing the chemical and mechanical preparation methods, and preparation and application of polylactic acid (PLA)/NCC composites also were described, in the field of medicine and food were reviewed. Finally, the development prospects of PLA/NCC composites were discussed.

Keywords: polylactic acid; nanocrystalline cellulose; preparation; application

聚乳酸具有很好的可降解性,用后能被微生物完全降解,是被广泛认可的环境友好材料,目前应用于很多领域。但是由于其对气体的阻隔性、耐冲击性能及耐高温性能较差,在很多方面的应用具有局限性,促使国内外很多学者对聚乳酸进行了改性研究,如共混改性、共聚及纳米复合改性等。在众多方法中,由于纳米复合改性能改善聚乳酸的热稳定性、耐冲击性、阻隔性等,因此聚乳酸纳米复合材料获得广泛重视。而在这些纳米复合材料中,纳米纤维素由于其自然易得并且没有污染,逐渐成为聚乳酸纳米复合材料研究的重点。

1 纳米纤维素的性质

纳米纤维素是一种棒状刚性结构的纤维素,是以木粉、棉花或植物秸秆等为原材料,由机械加工或化学方法处理而得。纳米纤维素长约数十到数百纳米,直径一般在1~100 nm之间^[1]。纳米纤维素具有一些其它物质没有的特点,首先,纳米纤维素的原料均来源于自然界的光合作用,最后可循环降解;其次,纳米纤维素的强度很高,并且密度低,纳米纤维素与各种工程材料的弹性模量和密度比较见表1^[2],由此可见,纳米纤维素在很多场合可以代替金属和玻璃;再者,纳米纤维素由于具有比表面积很大的优点,其表面能也很大,并可以产生极大的活性,在物理化学等方面可表现出显著的特性,能改变复合材料的电学、光学、超导性及磁力

学等性能;最后,由于纳米纤维素表面具有很多羟基,可使表面容易进行化学改性,从而赋予材料不同的特性,提高纳米纤维素在聚乳酸中的分散性,从而扩大纳米纤维素的应用范围。综上所述,纳米纤维素在高性能聚合物中具有广泛的发展前途^[3]。

表1 纳米纤维素与各种工程材料弹性模量和密度的比较^[4]

材料	弹性模量/GPa	密度/(g·cm ⁻³)	比模量
铝	69	2.7	26
钢	200	7.8	26
玻璃	69	2.5	28
纳米纤维素	> 138	1.5	> 92

2 纳米纤维素的制备方法

纳米纤维素主要以植物纤维作为制备的原材料,同时一些特殊背囊动物和某些微生物也可作其制备原材料,主要通过物理、化学、生物以及静电纺丝法制得^[5-6]。纳米纤维素的生产方式主要有以下几种。

2.1 化学法

酸水解制备纳米纤维素法属于化学法,是目前应用较多的方法,它通过消除纤维素的无定形区,来减小纤维素的外形尺寸,最终生产出的纳米纤维素的结晶度比较高。在众

联系人: 冯刚,副教授,高级实验师,高级技师,高级考评员,从事机械设计制造及自动化工作

收稿日期: 2016-09-27

多原材料中,棉类、麻类等制得的纳米纤维素的尺寸和其它相比较小。另外当水解溶液的分散速度不同时,所形成的纳米纤维素尺寸大小也会有差别。使用一般的酸水解法能从硬木或软木中制得纳米纤维素。纳米纤维素的尺寸与酸水解的时间有关,时间越长,纳米纤维素的长度分布范围越窄,棒状尺寸越短。D. Bondeson 等^[7]进行了从云杉中制得纳米纤维素的相关试验,对酸水解时间、温度进行控制,最终得出最佳反应条件,当硫酸的浓度为 63.5% 时,反应 2 h,制得的纳米纤维素的长度为 200~400 nm,直径小于 10 nm,此时纳米纤维素产率可以高达 30%。N. L. G. de Rodriguez 等^[8]利用硫酸进行水解制得纳米纤维素,首先细化漂白白麻纤维,然后利用硫酸进行水解,其中水解浓度为 4%,之后在 60℃ 温度时不断进行搅拌,15 min 后将制备的溶液采用超声分散,最终制得纳米纤维素。邹萍萍等^[2]首先利用浓硫酸对微晶纤维素进行酸解,然后再通过离心及超声的作用,最终制得直径为 20~30 nm、长径比可达到 15 的纳米纤维素。B. F. Paul 等^[9]对比了在两种水解体系(去离子水及顺丁烯二酸)制备的纳米纤维素的尺寸,其中在去离子水中制得纳米纤维素的直径为 (21 ± 5) nm,而在顺丁烯二酸体系中,纳米纤维素的直径为 (65 ± 9) nm。

2.2 物理法

(1) 机械法。

机械法制备纳米纤维素属于物理法,其制备过程是天然纤维素先经过高压处理,并经高度润湿发胀后,形成一种新型的纳米纤维素,称为微纤化纤维素(MFC),它呈现胶状,由许多长的线形超细纤维构成,属于无规则的网状物体。

J. Leitner 等^[10]先将甜菜片纤维素进行碱润胀并漂白,之后采用高压匀质机和碎解机将甜菜纤维分解成了纳米纤维素。另外, A. Dufresne 等^[11]也采取高压匀质机对纯化后的甜菜纤维进行碎解,将其细胞壁毁坏后制备了纳米纤维素。经过此法制得的纳米纤维素强度高,力学性能明显优于牛皮纸。M. Pääkkö 等^[12]采用一种新工艺制备纳米纤维素,他首先将纤维素用酶水解法进行处理,之后再通过剪切应力和高压匀质力的作用制得了纳米纤维素。

机械法的优点是微细纤维的外形可以保持,另外由于此法制备时不需要化学试剂,对环境无污染。但是采用机械方法制备的微纤化纤维素颗粒粒径的分布范围宽,另外,由于所采用的机械设备特殊,耗费的能量很高,所以目前较少采用此法^[13]。

(2) 溶剂法。

溶剂法是指采用某种溶剂使纤维素进行膨胀,其膨胀后再通过超声分离,最终制得纳米纤维素。所采用的溶剂主

要有 *N,N*-二甲基乙酰胺/氯化锂。K. Oksman 等^[14]等将微晶纤维素经溶胀处理,分解出纳米纤维素混悬液,并将制得的混悬液加入到聚乳酸基体中,之后经熔融挤出,此法制得的聚乳酸/纳米纤维素复合材料的延伸率比纯聚乳酸增加了 8 倍。因为纤维素在溶胀状态下更易分离得到纳米纤维素, W. Gindl 等^[15]采用 *N,N*-二甲基乙酰胺/氯化锂溶剂对纤维素进行膨胀处理后得到纳米纤维素。结果表明,对纤维素溶胀后进行超声分离,可制得长度为 200~400 nm、宽为 10 nm 的纳米纤维素。

2.3 微生物法。

微生物法制备纳米纤维素属于生物方法,经过微生物作用合成而生产出的纳米纤维素又被叫作细菌纤维素,细菌纤维素在物理化学性质上与天然纤维素相似,且又同时具备网状很细的结构。细菌纤维素的生产开始于 1886 年,随着木醋杆菌的出现,之后的研究也越来越多。除木醋杆菌这种菌种之外,可以培育制备出细菌纤维素的菌种还有假单胞杆菌属、固氮菌属和根瘤菌属等物质^[16]。Y. Uraki 等^[17]先从乙酸制浆废液中提取出半纤维素单糖类物质,然后将其作为培养基生产出细菌纤维素。M. Ishihara 等^[18]则使用 D-木糖作为碳源来生产细菌纤维素。S. Bac 等^[19]使用发酵的糖浆作为培养基生产细菌纤维素,经试验验证,当糖浆浓度较低时,对细菌纤维素的制备更有利。

3 聚乳酸/纳米纤维素复合材料的制备

在生产聚乳酸/纳米纤维素材料的过程中,因为亲水性的差别,造成填充材料纳米纤维素在基底聚乳酸中的分布比较困难。因此提高两者的分散均匀性、界面相容性是制备工序重点解决的问题。

在国外,很多专家对聚乳酸/纳米纤维素的制备进行了研究,其中, L. Petersson 等^[20]先使用活性剂将纳米纤维素进行表面处理,按 5% 比例加入聚乳酸基底中,并使用溶液浇铸的方法制备出复合材料,结果表明,纳米纤维素能很均匀地分布于聚乳酸基体中,并且复合材料的储能模量和热性能均有很大的提高。J. M. Raquez 等^[21]采用三烷氧基硅烷活性剂对纳米纤维素进行改性,即表面疏水化处理,之后将经过化学处理的纳米纤维素加入到聚乳酸中,最后经熔融挤出法生产出一种聚乳酸/纳米纤维素复合材料,实验结果显示,复合材料虽经熔融挤出,但未损坏纳米纤维素的结构,同时提高了复合材料的热力学性能。E. Espino-Pérez 等^[22]对纳米纤维素表面进行接枝改性,改性剂采用正十八烷基异氰酸酯,改性后的纳米纤维素能均匀分布在聚乳酸基质中,在聚乳酸基体中加入 2.5% 的改性纳米纤维素,制备的复合材料的拉伸强度增加了 10 MPa,也提高了氧气和水的阻隔

能力。E. Robles 等^[23]用 3-氨基丙基三乙氧基硅烷和月桂酰氯对纳米纤维素表面进行疏水改性,再与聚乳酸混合制备复合材料,最终发现纳米纤维素的疏水改性法促进了纳米纤维素在聚乳酸基底中的分布,提高了复合材料的热力学性能。

我国学者也对聚乳酸/纳米纤维素复合材料的加工方法进行了研究,崔晓霞等^[24]采用溶液浇铸法,制备出聚乳酸/纳米纤维素复合材料,检测了复合材料的吸水性能及在土壤中的降解性能,并用扫描电子显微镜(SEM)观察了复合材料在降解前后的外观形态。结果表明,随着纳米纤维素添加比例的增加,得复合材料的吸水性能和降解性能明显提高,并远大于纯聚乳酸。李明珠等^[1]通过化学法和多种机械加工法,首先从棉和木粉中提炼出纳米纤维素,再将经改性处理后的纳米纤维素添加至聚乳酸中,制备出聚乳酸/纳米纤维素复合薄膜,并进行了相关试验,分析了产品的力学性能、热稳定性、阻隔性能及降解性能等,结果表明,在加入少量的纳米纤维素后,聚乳酸的力学性能、热稳定性、阻隔性都有一定程度的提高,但制得的复合材料的透光率比纯聚乳酸稍低。曲萍^[25]采用溶液浇铸法制备聚乳酸/纳米纤维素材料,检测了复合材料的吸水性能以及降解性能,并对经酸、碱、氧化处理的复合材料的力学性能进行了测试。结果表明,复合材料的吸水性及降解性能比纯聚乳酸优异,复合材料在强酸环境中的力学性能比纯聚乳酸优异,在强碱环境中的力学性能很差。俞秋燕等^[26]首先分别对纳米纤维素进行乙酰化处理,再通过溶液浇铸法制备了聚乳酸/纳米纤维素复合材料。采用 SEM 观察了纳米纤维素在复合材料中的形貌,并对复合材料进行了动态热力学分析。结果表明,当纳米纤维素添加量小于 4% 时,在聚乳酸中分布较均匀,但随着纳米纤维素添加量的增加,容易发生团聚,但是纳米纤维素的加入对玻璃化转变温度的影响非常小。

4 聚乳酸/纳米纤维素复合材料的应用

随着聚乳酸价格的降低、纳米纤维素生产方法的成熟及聚乳酸/纳米纤维素复合材料制备技术的发展,聚乳酸/纳米纤维素复合材料获得广泛应用。

4.1 生物医药

在生物医药领域,由于聚乳酸和纳米纤维素均可降解,生物相容性也较好,故聚乳酸/纳米纤维素复合材料可用于组织修复材料上,例如可生产医用膜,用于肌腱包裹、老膜修复以及一些神经导管的术后防粘连等。一些骨折内固定支架、药物缓释载体、可吸收的手术缝合线等也可采用该复合材料^[27]。林梦霞^[6]以纳米纤维素为填充增强材料,聚乳酸为基底,聚乙二醇为改性增容剂,经过熔融混合法生产出聚

乳酸/纳米纤维素复合材料。由于聚乙二醇具有较好的亲水性能、免疫学和惰性生物相容性,现在医学领域研究中经常采用这种复合材料,生产药物载体、功能支架等。此外,生物医药领域也已逐渐利用纤维素亲水性极强的性能来生产水凝胶,生产的水凝胶可作为组织固定支架、药物缓释载体等材料。

4.2 食品包装工程

由于纳米纤维素的添加并不会影响聚乳酸的透明度和光泽度,所以聚乳酸/纳米纤维素复合材料可用于蔬菜、水果等食品的包装上。林丹等^[28]以纳米纤维素为增强材料,并经酶促酯化改性后,添加到聚乳酸基体中,最后生产出聚乳酸/纳米纤维素复合膜。经试验验证,经酯化改性后,所加工的复合膜的力学性能、气体阻隔性能等均有明显提高,并且不会影响复合膜的透明性。这种复合膜可降解,可以用作食品包装原料,在包装等领域有着非常好的应用前景。杜善钊等^[29]首先采用三氯甲烷和 *N,N*-二甲基乙酰对纳米纤维素和聚乳酸进行预混合,然后通过静电纺丝法制得多种纳米纤维素含量的纤维薄膜。随着纳米纤维素的增加,复合纤维薄膜的热稳定性和力学性能均有所增强。当纳米纤维素的加入量达到 5% 时,复合膜的最大拉伸强度比纯聚乳酸提高 4 倍,拉伸弹性模量提高 6 倍,采用此法制得的这种薄膜可以用于食品包装上。孟令馨等^[30]以微晶纤维素为原材料,首先用硫酸法制得纳米纤维素,并对其乙酰化处理,然后按不同比例与聚乳酸混合后制得复合薄膜。对其微观结构和形态进行观测,并对其力学和阻隔性能进行了分析。结果表明,使用酸解法制得的纳米纤维素长度为 100~200 nm,直径为 10~20 nm。当纳米纤维素加入量为 1% 时,制得的复合薄膜的拉伸强度增加了 29.09%。纳米纤维素的添加有效降低了复合薄膜的氧气透过量,并对于透光率没有影响。所制得的薄膜可以用于食品包装上。

4.3 其它

在汽车领域,由于聚乳酸/纳米纤维素复合材料能制备成纤维,经染色后可以用于制造汽车专用脚垫、轮胎盖和内饰板等;在电子领域,可制备家电、电脑及手机等的电子部件。

5 展望

针对聚乳酸/纳米纤维素复合材料,尚存在很多难题:第一,由于纳米纤维素制备方法复杂,成本高,造成产品还未商品化,研发出高效、经济性好的制备方法成为目前的研究热点;第二,由于纳米纤维素的氢键作用,造成其在聚乳酸中的分散性差,所以亟待寻找好的改性方法。随着研究的深入,聚乳酸/纳米纤维素复合材料的很多难点将被攻克,会应用

到越来越多的产品上。

参考文献

- [1] 李明珠. 纳米纤维素 / 聚乳酸复合材料的制备与研究 [D]. 南京: 南京林业大学, 2012.
- Li Mingzhu. Preparation and study on nano-fibers / PLA composites[D]. Nanjing: Nanjing Forestry University, 2012.
- [2] 邹萍萍. 聚乳酸 / 纳米纤维素可降解食品包装材料的制备与发泡研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2013.
- Zou Pingping. Preparation and foaming of PLA / nanocrystalline cellulose biodegradable food package material[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2013.
- [3] 王璇. 纳米纤维素改性聚乳酸复合材料及增容机理研究 [D]. 北京: 北京林业大学, 2016.
- Wang Xuan. Study on nano cellulose modified polylactic acid composites and its compatibility mechanism[D]. Beijing: Beijing Forestry University, 2016.
- [4] Lima M M, et al. Langmuir, 2003, 19(1):24–29.
- [5] 陈丹. 改性纳米纤维素 / 聚乳酸复合材料的制备及超临界 CO₂ 发泡研究 [D]. 杭州: 浙江理工大学, 2014.
- Chen Dan. Preparation and supercritical CO₂ foaming of modified nano cellulose / polylactic acid composites[D]. Hangzhou: Zhejiang Sci-Tech University, 2014.
- [6] 林梦霞. 聚乳酸 / 纳米纤维素复合材料结构、性能及超临界 CO₂ 发泡研究 [D]. 郑州: 郑州大学, 2014.
- Lin Mengxia. Structure, Properties and Foaming with Supercritical CO₂ of PLA / NCC Composites[D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2014.
- [7] Bondeson D, et al. Cellulose, 2006, 13(2):171–180.
- [8] de Rodriguez, N L G, et al. Cellulose, 2006, 13:261–270.
- [9] Paul B F, et al. Bioresource Technology, 2009, 100(7):2 259–2 264.
- [10] Leitner J, et al. Cellulose, 2007, 14:419–425.
- [11] Dufresne A, et al. J Appl Polym Sci, 1997, 64:1 185–1 194.
- [12] Pääkkö M, et al. Biomacromol, 2007, 8(6):1 934–1 941.
- [13] Ahola S, et al. Biomacromolecules, 2008, 9(4):1 273–1 282.
- [14] Oksman K, et al. Composites Science and Technology, 2006, 66(15):2 776–2 784.
- [15] Gindl W, et al. Polymer, 2005, 46(23):10 221–10 225.
- [16] Dieter K, et al. Advance Polymer Science, 2006, 205:49–96.
- [17] Uraki Y, et al. Holzforschung, 2002, 56(1):341–347.
- [18] Ishihara M, et al. Enzyme and Microbial Technology, 2002, 31(7):986–991.
- [19] Bae S, et al. Biotechnology Progress, 2004, 20(5):1 366–1 371.
- [20] Petersson L, et al. Composite Science Technology, 2007, 67(12):2 535–2 544.
- [21] Raquez J M, et al. Composites Science and Technology, 2012, 72(5):544–549.
- [22] Espino-Pérez E, et al. European Polymer Journal, 2013, 49(10):3 144–3 154.
- [23] Robles E, et al. Industrial Crops and Products, 2015, 71:44–53.
- [24] 崔晓霞, 等. 化工新型材料, 2010, 38(4):107–109.
- Cui Xiaoxia, et al. New Chemical Materials, 2010, 38(4):107–109.
- [25] 曲萍, 等. 第二届中国林业学术大会——S11 木材及生物质资源高效增值利用与木材安全论文集 [C]. 南宁: [出版者不详], 2009.
- Qu Ping, et al. Proceedings on the 2nd china forestry academic conference ——S11 wood and biomass resources efficient and value-added utilization and wood security[C]. Nanning:[s. n.], 2009.
- [26] 俞秋燕, 等. 包装工程, 2016, 37(7):29–32.
- Yu Qiuyan, et al. Packaging Engineering, 2016, 37(7):29–32.
- [27] 曲萍. 纳米纤维素 / 聚乳酸复合材料及界面相容性研究 [D]. 北京: 北京林业大学, 2013.
- Qu Ping. Cellulose nanofibril / poly(lactic acid) composites and its interfacial compatibility[D]. Beijing: Beijing Forestry University, 2013.
- [28] 林丹, 等. 现代食品科技, 2016, 32(7):1–7.
- Lin Dan, et al. Modern Food Science and Technology, 2016, 32(7):1–7.
- [29] 杜善钊. 2015 年全国高分子学术论文报告会论文摘要集 [C]. 苏州: [出版者不详], 2015.
- Du Shanzhao. 2015 national symposium on polymeric academic papers proceedings[C]. Suzhou:[s. n.], 2015.
- [30] 孟令馨, 等. 食品工业科技, 2016, 37 (11):249–252.
- Meng Lingxin, et al. Science and Technology of Food Industry, 2016, 37 (11):249–252.

本刊声明

近期有不法网站和个人假借本刊名义向广大读者征稿,同时收取高额注册费、审稿费、版面费。本刊特此声明:《工程塑料应用》为中国兵器工业集团第五三研究所(山东非金属材料研究所)主办,杂志社所在地为山东省济南市,本刊唯一合法投稿网址为 www.epa1973.com,本刊未委托任何机构和个人从事征稿和组稿业务。请广大作者牢记本刊投稿网址,辨别来电属地,不要给个人账号汇款,防止受骗。本刊保留对相关网站和个人追究法律责任的权利。

(工程塑料应用杂志社)