

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2014.07.027

用于增强聚合物的植物纤维表面改性方法研究进展^{*}

张扬,李鹏坤,温变英

(北京工商大学材料与机械工程学院,北京 100048)

摘要:从物理改性、化学改性和生物处理等方面综述了近几年用于增强聚合物的植物纤维表面改性方法研究进展,并比较了不同改性方法的优缺点,最后对植物纤维表面改性方法的发展趋势进行了展望。

关键词:植物纤维;复合材料;表面改性

中图分类号: TQ314.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2014)07-0118-04

Research Progress on Surface Modification of Plant Fibers Used for Reinforcing Polymer

Zhang Yang, Li Pengkun, Wen Bianying

(School of Material and Mechanical Engineering, Beijing Technology and Business University, Beijing 100048, China)

Abstract : The research progresses on surface modification methods of plant fibers used for reinforcing polymer in recent years were reviewed from the aspects of physical modification, chemical modification and biological treatment. The advantage and disadvantage of these modification methods were compared. At last, the future development trend of the surface modification methods were prospected.

Keywords : plant fiber ; composite ; surface modification

植物纤维是自然界中最为丰富的天然高分子材料,具有价廉质轻、力学性能优异、可再生、可生物降解等优点^[1-3],现代生活中植物纤维除了用于造纸、纺织等行业外,部分还应用于纤维增强聚合物基复合材料中。传统的纤维增强聚合物基复合材料常用玻璃纤维、碳纤维、芳纶纤维等合成纤维作为增强体,植物纤维的比强度与合成纤维基本处于同等水平^[4],而其相对密度、成本比合成纤维低,如表 1 所示。利用植物纤维替代合成纤维增强聚合物基复合材料,不仅可以减少环境污染,还可以降低复合材料的质量,减少使用成本与生产能耗,符合当今社会对节能减排的需求,具有良好的经济效益、环保效益和社会效益。

表 1 植物纤维与合成纤维的性能和成本比较^[4]

纤维种类	相对密度	比拉伸强度 / GPa	比拉伸弹性 模量 /GPa	成本 / (美元·t ⁻¹)
植物纤维	0.6~1.2	1.60~2.90	10~130	200~1 000
玻璃纤维	2.6	1.35	30	1 200~1 800
碳纤维	1.8	1.71	130	12 500
芳纶纤维	1.4	2.71	90	7 500

对于植物纤维增强聚合物基复合材料而言,植物纤维和聚合物基体间的界面相互作用是影响复合材料力学性能的关键因素,直接决定着复合材料的性能及功能。但由于植物纤维表面含有大量羟基,是亲水性的极性材料,而聚合物大部分是疏水性的非极性材料,两者之间的界面相容性和粘结力较差,从而降低了植物纤维作为增强材料的潜能,导致复合材料的冲击强度和拉伸强度等力学性能较低,因此其应

用受到一定的限制。对植物纤维进行表面改性,是改善植物纤维与聚合物间界面相容性和粘结强度的有效途径,也是提高复合材料力学性能的关键因素^[5-6]。因此,对植物纤维进行表面改性^[7]已成为国内外学者竞相开展的研究课题,具有较高的研究和应用价值。

物理改性、化学改性和生物处理是常见的植物纤维表面改性的 3 大类方法。这些方法的本质都是改变纤维的表面能,降低纤维的极性,使纤维易于被聚合物基体所浸润,同时改善植物纤维在聚合物基体中的分散性,进而使纤维与聚合物基体间的界面粘结强度得到提高。为此,笔者从物理改性、化学改性和生物处理等方面综述了近几年用于增强聚合物的植物纤维表面改性方法研究进展,为今后植物纤维表面改性方法的研究提供参考。

1 物理改性

物理改性是指在基本不改变植物纤维化学组成的基础上,采用物理的方法对纤维的形貌和结构进行适当的改变,进而改变其表面性能,增大植物纤维和聚合物间接触面积。

^{*} 国家自然科学基金面上项目(21274007),北京市教委科技创新平台项目(PXM2012-014213-000025),清华大学摩擦学国家重点实验室开放基金资助项目(SKLTkf12A10)

联系人:温变英,教授,博士后,主要从事聚合物基功能复合材料与环境友好高分子材料研究

收稿日期:2014-05-08

其中主要包括热处理、低温等离子、电晕放电和蒸汽爆破处理等方法。

热处理法是传统的物理改性方法之一。热处理可以降低天然植物纤维中的水分含量,从而降低复合材料内部产生空隙和内部应力的几率;同时,还能够使植物纤维中的木质素重排和半纤维素热降解,从而使植物纤维表面羟基的含量降低,有利于纤维与聚合物基体间界面粘结强度的提高。A. Nadir 等^[8]采用热处理来改性桉木纤维,采用热压成型工艺和聚丙烯(PP)复合制备复合材料。研究结果表明经热处理后桉木纤维表面的羟基减少,且材料的吸水率和吸水膨胀率随着热处理温度和时间增大而显著降低,提高了复合材料的尺寸稳定性,但热处理后纤维的抗折强度和拉伸弹性模量分别减少 5%~19% 和 7%~22%。

低温等离子法可以不改变植物纤维的内部化学结构,只改变植物纤维的表面结构和性能。等离子体的作用主要包括不稳定基团的生成以及质子的获得,使植物纤维表面的羟基、羧酸、醇、醛、酮等官能团发生变化,改变纤维的表面能,进而改善纤维在聚合物中的浸润性、粘结性、物理或电性能^[9-10],有利于增强纤维和聚合物之间的机械互锁力^[11]。C. W. Kan 等^[11]采用低温等离子法在氧气中改性天丝纤维和粘胶纤维,研究结果表明低温等离子法处理降低了两种纤维的韧性和断裂伸长率,增加了天丝纤维和粘胶纤维的回潮率,纤维的结晶度下降,且纤维表面颜色由于氧化而变为黄色。此外,两种纤维的形貌发生改变,其表面产生了波纹状结构,且波纹状结构随处理时间的延长在垂直纤维轴向的方向上逐渐取向。

电晕放电法主要改变植物纤维的表面能,大量激活其表面的醛基等官能团,提高其与聚合物的相容性。经过电晕处理后植物纤维表面变得粗糙,其表面能降低,表面的微裂纹得到消除,从而减少了材料中的应力集中。M. Ragoubi 等^[12]采用电晕放电处理芒草纤维,发现电晕处理可以提高芒草纤维与聚乳酸(PLA)间的界面相容性,测试结果表明 PLA/芒草纤维复合材料的热性能和力学性能均有所提高(拉伸弹性模量增加 10%~20%),玻璃化转变温度略有增加。G. Jochen 等^[13]用电晕放电处理黄麻纤维,结果表明经电晕处理后,黄麻纤维表面的极性组分增多,提高了环氧树脂/黄麻复合材料的综合力学性能,在最佳处理条件下的复合材料的弯曲强度增加了 30%。H. Moghadamzadeh 等^[14]使用经电晕处理前后的木粉纤维与高密度聚乙烯(PE-HD)复合制备了 PE-HD/木粉纤维复合材料,发现未处理的木粉纤维在复合材料中分散不均,与 PE-HD 具有明显的相界面;而经电晕处理后的纤维在 PE-HD 中分散均匀,相界面模糊,可知电晕处理改善了木粉纤维与 PE-HD 间的相容性,并且复

合材料的表面粗糙度由 0.31 μm 增大到 0.63 μm 。

蒸汽爆破处理的基本原理是在高压下,水蒸气充分润胀植物纤维后,瞬间泄压,使纤维发生膨胀、破裂,导致纤维结构形态发生变化。蒸汽爆破可以增加植物纤维的表面粗糙度,并增大纤维的表面积,从而增大纤维与聚合物基体的接触面积,使界面粘结强度得到改善^[15]。K. Anupama 等^[15]用蒸汽爆破处理小麦秸秆纤维,制备热塑性淀粉塑料/小麦秸秆复合材料,发现小麦秸秆纤维的结晶度从处理前的 54.42% 增加到处理后的 79.87%,拉伸试验结果表明,小麦秸秆纤维质量分数为 15% 时,与纯热塑性淀粉相比,复合材料的拉伸强度提高幅度超过 195%。J. B. Ricardo 等^[16]研究了蒸汽爆破处理对聚对苯二甲酸乙二酯/甘蔗渣复合材料的影响。发现蒸汽爆破降低了甘蔗渣中半纤维素的含量,且复合材料的密度、热稳定性和吸水率得到改善。S. A. Paul^[17]等对蕉麻纤维进行蒸汽爆破预处理后,发现木质素、果胶和半纤维素等杂质被除去,蕉麻纤维发生严重原纤化,细度有所减小,表面粗糙度提高。

2 化学改性

化学改性方法是指通过化学手段使植物纤维发生化学反应,减少其表面的羟基数目,使植物纤维和聚合物基体之间形成更多的化学键和物理结合,使复合材料的综合性能得到提高。目前化学改性主要采用的方法有碱处理、酰化处理、接枝共聚和偶联剂处理等方法。

碱处理是广泛使用的化学处理方法。纤维经碱溶液处理后,可除去纤维中的部分果胶、半纤维素和木质素等强度较低的组分,增加强度较高的纤维素的相对含量,从而提高纤维自身的拉伸强度^[18];同时,在纤维表面形成较多的空腔,使纤维的尺寸减小,比表面积增大^[19],使其和聚合物基体间形成更多的机械互锁结构,提高其与聚合物基体间的界面粘结强度;此外,碱能与纤维表面的部分羟基反应,在一定程度上改善纤维的极性和吸水性,有利于纤维在基体中的分散性。R. M. Mizanur^[20]用浓度为 7% 的 NaOH 溶液处理椰壳纤维后,在其表面接枝丙烯酸乙酯,与未用碱溶液处理的纤维对比,接枝率增加了 50%,拉伸强度明显提高了 22%,同时耐候性、耐环境能力也有大幅提高。

酰化处理主要是对植物纤维表面的羟基进行酸酐、酰氯等活性酰基化试剂处理,生成极性较弱的酯类化合物,降低纤维表面的极性,提高纤维在聚合物中的相容性与分散性^[21],进而提高复合材料的综合性能。Wei Liqing 等^[22]分别采用乙酸、丙酸、苯甲酸对杨木纤维表面的羟基进行酰化处理,之后将其与 PE-HD 复合制备 PE-HD/杨木纤维复合材料,发现酰化后复合材料的热分解温度 $> 260^{\circ}\text{C}$,未酰化的复合材料热分解温度 $< 246^{\circ}\text{C}$,表明酰化后复合材料的热稳定性

明显提高。拉伸性能测试表明经酰化处理后的复合材料的拉伸强度均有所提高,其中由苯甲酸酰化后的杨木纤维制备的复合材料拉伸强度提高幅度最大,为 23.8 MPa,其次为丙酸酰化和乙酸酰化,分别为 23.7 和 19.6 MPa,而使用未改性的杨木纤维制备的复合材料拉伸强度仅为 15.3 MPa。但经酰化处理后复合材料的拉伸弹性模量有所降低。

在植物纤维表面进行接枝共聚,可引入与聚合物基体相容性较好的分子链,从而明显改善纤维与聚合物基体间的界面相容性,但在植物纤维表面进行接枝共聚的工艺比较复杂。常用的接枝方法主要有自由基引发、辐射引发、光引发;常用的单体有马来酸酐(MAH)、丙烯腈、甲基丙烯酸甲酯(MMA)和苯乙烯等^[23-24]。胡圣飞等^[23]在稻壳粉表面接枝 MMA,制备聚氯乙烯(PVC)/稻壳复合材料,发现接枝改性提高了复合材料两相间的界面粘结强度,且复合材料的拉伸强度显著提高。S. Nenkova 等^[24]在含有质量分数为 10% 的 MAH 的丙酮溶液中采用引发剂过氧化二苯甲酰和过氧化二异丙苯在木粉纤维表面接枝 MAH,接枝 MAH 后木粉纤维表面的羟基数目减少了 11%。将接枝 MAH 的木粉纤维与聚丙烯(PP)复合,发现由接枝 MAH 的木粉纤维制备的 PP/木粉纤维复合材料力学性能比未接枝的明显改善,表明 MAH 接枝增加了木粉与 PP 间的界面粘结强度,使复合材料的力学性能有了较大的提高。

偶联剂处理植物纤维是常用的化学改性方法之一,偶联剂可以在植物纤维与聚合物基体间起到桥梁的作用,将极性差别较大的两相结合起来,改善界面相容性。常用的偶联剂分为无机(如硅酸盐等)、有机(如丙烯酸盐、异氰酸盐和有机盐类等^[25])、无机-有机杂化(如铝酸酯类、钛酸酯类和硅烷类等^[26-28])。Zhang Hongli 等^[27]使用烷基烯酮二聚体(AKD)对杨木纤维进行改性,研究发现 PP/杨木纤维复合材料的拉伸和冲击强度随着杨木纤维含量的增大而逐渐变小,当杨木纤维质量分数均为 70% 时,使用质量分数为 5% 的 AKD 改性的复合材料拉伸强度比未改性的增加了 41%,拉伸弹性模量增加了 45%,冲击强度增加了 38%。Fang Lu 等^[28]采用乙烯基三甲氧基硅烷(A-171)对杨木纤维单层木板表面进行喷涂改性,然后将其与 PE-HD 复合进行热压成型,研究结果表明木板和偶联剂之间形成了共价键,经硅烷偶联剂处理后,复合材料材料的界面剪切强度、耐水性和储能模量都得到提高。Zhou Feng 等^[29]分别用 *N*-(2-氨基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷(AAPTS)和 NaOH 处理剑麻纤维,使用扫描电子显微镜对处理前后纤维表面形貌进行观察,结果表明未处理的剑麻纤维表面光滑,不利于与聚合物间的粘结;AAPTS 处理的剑麻纤维表面也比较光滑,可能是由于硅烷偶联剂和处理后的剑麻纤维表面发生化学反应,形成

化学键;NaOH 处理后的纤维表面的表面粗糙度有所提高。AAPTS 和 NaOH 处理后的剑麻纤维都是在大约 340℃ 出现失重峰,且 NaOH 处理的纤维失重率约是 AAPTS 处理后的两倍。

此外,还可以将多种化学改性方法或物理和化学改性方法配合使用,进而发挥多种表面改性方法的优势,综合提高复合材料的性能。马丽^[30]将高温蒸煮和常温碱处理相配合来对竹粉进行表面改性,然后与丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料复合(ABS)制备 ABS/竹粉复合材料。研究结果表明经高温蒸煮处理后,竹粉纤维的结晶度有所提高,且在随后的碱处理过程中,随碱浓度的增加其结晶度呈先升后降的趋势,因而可以选用适当的表面改性工艺提高纤维的结晶度,使复合材料的强度和韧性同时提高。

3 生物处理

生物处理是近年来出现的新的植物纤维表面改性技术,主要使用生物酶或细菌来对植物纤维进行表面改性。使用胶酶、脂肪酶和纤维素酶等可以处理植物纤维中的纤维素,使纤维素大分子分解,同时果胶呈游离状态,由此可除去植物纤维中的木质素和表皮杂质^[31],使残胶率降低,纤维支数和纤维制成率均得到提高,用酶进行处理,一般不会影响纤维的骨架,对纤维的破坏较小^[32];该方法可以改善复合材料的界面相容性和可降解能力,同时节省能源不会污染环境,有很好的发展前景。

尹晓琛等^[33]培养木醋杆菌,使其所产细菌纤维素“生长”于松木粉纤维表面和表面的缝隙处,从而实现对木粉纤维的表面改性,采用挤出混炼的方法制备了 PLA/木粉纤维复合材料。结果表明,木粉纤维经细菌纤维素改性后,其与 PLA 的界面结合情况明显改善,复合材料的力学性能明显提高。与未改性时相比,复合材料的拉伸强度提高 27.05%、弯曲强度提高 24.11%、冲击强度提高 39.13%。M. Muhammad 等^[34]采用离子液体辅助生物酶法去除木纤维中的木质素,并对酶处理前后的木纤维进行表征。研究结果表明,经酶处理后的木纤维中的木质素被大量去除,木纤维分解形成尺寸更小的纤维,纤维表面变得更加平滑,木纤维的结晶度有一定程度的提高,且热稳定性得到改善。A. M. Abdullah 等^[35]使用木聚糖酶、虫漆酶和脂肪酶 3 种混合酶来处理油棕榈纤维,研究结果发现未处理的纤维表面粗糙且含有一定量的裂纹缺陷;经酶处理后的纤维表面的大部分角质层被除去。此外,使用处理后的纤维与 PLA 复合制备复合材料,材料的拉伸和弯曲弹性模量比使用未改性的油棕榈纤维制备的复合材料提高了 6%~7%。与传统处理方法相比,酶处理法不会对环境产生危害,是一种“绿色的”、环境友好的生物处理方法。

4 不同植物纤维表面改性方法的优缺点

物理改性方法的优点是操作较为简单,不需要使用其它化学试剂,成本较低,基本上不会对环境产生影响,缺点是有可能损坏纤维,单独使用效果不明显;化学改性方法的优点是改性效果明显、直接,且明显优于物理改性的效果,缺点是有可能损坏纤维,并且对环境污染较大;生物处理的优点是能耗低,对纤维损坏较小,操作简单,不污染环境,缺点是处理效率不高,处理周期长。

5 结语

对植物纤维表面进行改性,改善其与聚合物基体间界面相容性是提高复合材料性能的关键因素。目前,各种改性方法在一定程度上均能改善植物纤维与聚合物基体间的相容性,但仍没有把植物纤维的潜在优势发挥出来。从环保、实用性和商品化的角度来看,未来的研究发展趋势主要集中在:①开发出新型高效、低廉的界面改性技术;②制备复合材料的过程更环保、节能和简便;③进一步探讨植物纤维的表面改性 with 复合材料宏观性能间的关联及作用机理;④在保证复合材料综合性能基本不变的情况下尽量提高植物纤维的含量。随着植物纤维表面改性机理研究的进一步深入,植物纤维表面的改性方法将更加丰富,聚合物/植物纤维复合材料的应用范围也将更加广泛,并将产生越来越多的社会效益和经济效益。

参考文献

- [1] Zhang M Q, et al. *Composites Science and Technology*, 2005, 65 (15):2 514–2 525.
- [2] Cerqueira E F, et al. *Procedia Engineering*, 2011, 10:2 046–2 051.
- [3] Faruk O, et al. *Progress in Polymer Science*, 2012, 37(11):1 552–1 596.
- [4] Satyanarayana K G, et al. *Progress in Polymer Science*, 2009, 34(9): 982–1 021.
- [5] Sobczak L, et al. *Journal of Applied Polymer Science*, 2013, 127(1): 1–17.
- [6] Leu S Y, et al. *Construction and Building Materials*, 2012, 29:120–127.
- [7] 于旻,等. *工程塑料应用*, 2011, 39(8):92–95.
Yu Min, et al. *Engineering Plastics Application*, 2011, 39(8):92–95.
- [8] Nadir A, et al. *Polymer Degradation and Stability*, 2011, 96(5):818–822.
- [9] Marais S, et al. *Composites Part A:Applied Science and Manufacturing*, 2005, 36(7):975–986.
- [10] 陈平,等. *纤维复合材料*, 2008(3):21–26.
Chen Ping, et al. *Fiber Composites*, 2008(3):21–26.
- [11] Kan C W, et al. *Plasma Science*, 2009, 37(8):1 615–1 619.
- [12] Ragoubi M, et al. *Applied Science and Manufacturing*, 2012, 43 (4):675–685.
- [13] Jochen G, et al. *Composites Science and Technology*, 2000, 60: 2 857–2 863.
- [14] Moghadamzadeh H, et al. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 2011, 31:816–821.
- [15] Anupama K, et al. *Carbohydrate Polymers*, 2010, 82 :337–345.
- [16] Ricardo J B, et al. *Composites Part A:Applied Science and Manufacturing*, 2011, 42 :364–370.
- [17] Paul S A, et al. *Biomacromolecules*, 2008, 9(7):1 802–1 810.
- [18] Prosenjit S, et al. *Bioresource Technology*, 2010, 101:3 182–3 187.
- [19] Aparna R, et al. *Bioresource Technology*, 2012, 107:222–228.
- [20] Mizanur R M. *Materials and Design*, 2009, 30(6):2 191–2 197.
- [21] Li Yali. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 2014, 50: 96–101.
- [22] Wei Liqing, et al. *Polymer Degradation and Stability*, 2013, 98(7): 1 348–1 361.
- [23] 胡圣飞,等. *工程塑料应用*, 2009, 37(4):55–58.
Hu Shengfei, et al. *Engineering Plastics Application*, 2009, 37(4): 55–58.
- [24] Nenkova S, et al. *Polymers and Polymer Composites*, 2006, 14(2): 185–194.
- [25] 宋永明,等. *林业科学*, 2011, 47(6):122–127.
Song Yongming, et al. *Scientia Silvae Sinicae*, 2011, 47(6):122–127.
- [26] Fang Haixia, et al. *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, 1 002 (10):37 871–37 878.
- [27] Zhang Hongli. *Materials & Design*, 2014, 59:130–134.
- [28] Fang Lu, et al. *Applied Surface Science*, 2014, 288:682–689.
- [29] Zhou Feng, et al. *Applied Surface Science*, 2014, 292:806–812.
- [30] 马丽. *植物纤维/ABS木塑复合材料的制备、结构与性能研究* [D]. 广州:华南理工大学, 2012:93–94.
Ma Li. *Preparation, structure and properties of plant fiber / ABS wood plastic composite* [J]. Gangzhou:South China University of Technology, 2012:93–94.
- [31] Michael G, et al. *Industrial Crops and Products*, 2014, 53:365–373.
- [32] Abdullah A M, et al. *Composites Science and Technology*, 2013, 78:10–17.
- [33] 尹晓琛,等. *工程塑料应用*, 2012, 40(5):13–16.
Yin Xiaochen, et al. *Engineering Plastics Application*, 2012, 40(5): 13–16.
- [34] Muhammad M, et al. *Biochemical Engineering Journal*, 2012, 60: 156–160.
- [35] Abdullah A M, et al. *Composites Part A:Applied Science and Manufacturing*, 2013, 53:160–167.