

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2014.08.024

天然纤维增强聚乳酸性能的研究进展^{*}

陈颢, 顾书英, 任杰

(同济大学材料科学与工程学院, 纳米与生物高分子材料研究所, 上海 201804)

摘要: 综述了天然纤维增强聚乳酸性能的最新研究进展, 重点阐述了天然纤维对聚乳酸力学性能、结晶性能、耐热性能、吸水性能、降解性能、阻燃性能的影响, 并对此类复合材料的应用前景提出展望。指出天然纤维增强聚乳酸复合材料在纺织、汽车、飞机和其它领域的研发和应用成为可能, 应将优化加工工艺、增塑增容改性作为研究重点, 最终实现该复合材料的高效和多产。

关键词: 天然纤维; 聚乳酸; 性能; 改善

中图分类号: TQ321.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2014)08-0101-04

Research Progress on Natural Fiber Improving Performance of PLA

Chen Xie, Gu Shuying, Ren Jie

(Institute of Nano and Bio-Polymeric Materials, School of Material Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 201804, China)

Abstract: The latest research progress on natural fiber improving the performance of polylactic acid was reviewed. The research progress focused on the effect of natural fiber on the mechanical properties, crystallization behavior, heat resistance, water absorption, degradability and flame resistance of PLA. The application prospect of PLA / natural fiber composites was also proposed. The development and application of natural fibre reinforced polylactic acid composites in textile, automobile, aircraft and other fields will be possible was pointed out. With machining process optimization, plasticized compatibilization modification as the research key, the production of composite will be efficient and productive.

Keywords: natural fiber; polylactic acid; performance; improvement

由于日益加剧的石油资源危机, 绿色复合材料的出现给企业、最终用户和自然环境带来了巨大好处和应用潜能。天然纤维增强聚乳酸基复合材料就是其中一类代替传统石油基塑料的绿色环保复合材料, 因天然纤维和基材聚乳酸均源于可再生资源且可降解, 在使用周期内不会对环境造成破坏, 故备受研究者及企业的关注和重视。聚乳酸是以乳酸为原料聚合而成的理想的绿色高分子材料, 其研究已取得了重大进展, 市场前景广阔, 目前已应用于包装、服装、医学等领域。天然纤维作为增强组分, 兼具产量大、廉价、质量轻、可降解等特性, 与聚乳酸复合可弥补聚乳酸脆性大、热稳定性差、成本高等不足, 两者的结合是帮助拓宽聚乳酸应用的行之有效的办法。

1 天然纤维

作为绿色复合材料增强组分的天然纤维包括植物纤维、动物纤维和矿物纤维等^[1]。这些可再生天然纤维的化学组分及物理性质因纤维品种而异。矿物纤维(如石棉纤维)的主要成分为各类氧化物, 是重要的建筑原料之一。植物纤维(如木纤维)是一种天然的三维聚合物复合材料, 主要由纤维素、半纤维素、木质素、蜡和水溶性化合物组成, 具有良

好的耐热和隔音效果。其中, 主要成分纤维素是具有高比强度和比刚度的天然高分子聚合物, 可从植物的茎秆、叶子和种子中获取。毛、丝等动物纤维的主要成分是蛋白质, 是优良的纺织原料, 具有柔软舒适、保暖性强、吸湿等优点。与合成纤维相比, 这些天然纤维虽强度不及玻璃纤维, 但其比模量高, 而且适当的表面处理及复合工艺能使这些纤维的力学性能可比合成纤维甚至更好^[2]。

2 天然纤维增强聚乳酸基复合材料

参照绿色复合材料的分类, 天然纤维增强聚乳酸基复合材料根据增强材料类型的不同可分为非连续增强复合材料(增强材料以微粒、短纤、晶须形式无规定向或对齐排列)、单向连续纤维增强复合材料和双向连续纤维绿色复合材料等^[3]。因原材料形态和性能要求的不同, 复合材料的制备工艺也有所不同。目前主要以传统复合材料的成型方法为主, 比如注塑成型、模压成型、挤出成型等^[4-5]。随着加工技术的不断进步, 也出现了多种工艺复合、传统与创新相结合的趋

^{*} 国家科技支撑计划项目(2012BA117B05)

联系人: 任杰, 教授, 主要从事生物可降解材料的研究

收稿日期: 2014-05-28

势,如纤维缠绕模压成型^[6]、纤网模压成型^[7]、管状编织拉挤成型^[8-9]等。天然纤维与聚乳酸的复合,对聚乳酸的力学、结晶、耐热、吸水、降解、阻燃等各方面性能有着显著影响。

3 天然纤维对聚乳酸性能的影响

3.1 力学性能

天然纤维增强复合材料的力学性能主要取决于所采用纤维的类型和基体的均匀性。具体来说,纤维素含量、纤维取向、纤维长度和直径、纤维与基体的粘结强度都是影响力学性能的关键因素,如树脂基复合材料在损伤时经历纤维脱粘、断裂过程,所释放出的能量与纤维长度和直径成反比^[10]。不同纤维种类、不同复合工艺对聚乳酸各项力学性能的影响不尽相同。

H. Y. Choi 等^[11]制备了聚乳酸/苧麻复合材料,与纯聚乳酸相比,复合材料的拉伸和冲击强度显著增加。通过碱处理、偶联剂处理及过氧化氢处理改善了聚乳酸与苧麻的界面性能,去除纤维杂质的同时并未破坏纤维的拉伸强度。Xu Huan 等^[12]比较了4组不同纤维含量的聚乳酸/苧麻复合材料的力学性能,拉伸强度和拉伸弹性模量随着苧麻含量的增加而逐渐升高,但断裂伸长率及冲击强度有所降低。香蕉纤维与聚乳酸经熔融共混后可制备香蕉纤维增强聚乳酸基复合材料,其拉伸弹性模量较纯聚乳酸明显提升,40%香蕉纤维的复合材料的拉伸弹性模量高达4.7 GPa,复合材料因界面结合力较差使应力转移受阻导致拉伸强度较纯聚乳酸下降,但经纤维表面处理后有所改善^[13]。A. Løvdaal 等^[14]认为天然纤维对聚乳酸力学性能的增强作用受周围环境温度影响,在5~80℃测试温度范围内,纯聚乳酸的拉伸弹性模量在环境温度小于45℃时稳定不变,高于45℃时迅速下降,其最大应力随温度上升而减小,加入黄麻后复合材料的拉伸弹性模量和应力均高于纯聚乳酸,但弹性模量和最大应力随温度上升呈降低趋势。纺织业产生的废弃黄麻纤维作为增强材料也可改善聚乳酸的力学性能。近期,研究人员利用高能行星式球磨机将废弃黄麻纤维湿磨成直径为50 nm的纳米纤维,再将其加入到聚乳酸中,利用溶剂浇铸法制备纳米复合薄膜,当纳米纤维添加量为5%时增强作用最大,初始拉伸强度和弹性模量较纯聚乳酸分别提高217.30%和170.59%^[15]。适量红海藻纤维也可改善聚乳酸的力学性能^[16]。

3.2 结晶性能

一般来说,聚乳酸成型品为非晶态,结晶速度慢,其结晶行为严重影响了其耐热性能和力学性能。改善聚乳酸结晶行为的方法有多种,如添加无机类、有机类及聚乳酸专用结晶成核剂,或通过热处理等工艺条件^[17]。对于立构聚乳酸,控制L-或D-异构体的配比可生产高分子量的无定形或结晶聚合物^[18]。L-乳酸高于93%为半结晶聚乳酸,含L-乳

酸50%~93%时为无定形聚乳酸^[19]。添加天然纤维也能改善聚乳酸的结晶性,关于天然纤维对聚乳酸结晶行为的影响已有文献报道。

Q. F. Shi 等^[20]研究了竹纤维和滑石粉对聚乳酸结晶性能的影响。差示扫描量热结果表明,20%竹纤维增强聚乳酸复合材料的结晶度较纯聚乳酸提高了2%,结合热处理工艺,结晶度可达到64.4%。等温结晶过程中,竹纤维在基体树脂形成晶核后促使晶核加速生长并围绕竹纤维进行结晶,最终形成横结晶。竹纤维和滑石粉对横结晶现象具有协同作用。竹纤维促进聚乳酸结晶行为的结论在Qian Shaoping等人的研究中也体现^[21]。L. Suryanegara 等^[22]发现,微纤化纤维素增强聚乳酸复合材料的冷结晶温度比纯聚乳酸低1.9℃,熔融结晶温度比纯聚乳酸高6.9℃,复合材料比纯聚乳酸更快开始结晶而且其结晶度39.4%远高于纯聚乳酸的17.2%,微纤化纤维素在聚乳酸结晶过程中起到了成核剂的作用。Xu Huan 等^[12]测试发现,纯聚乳酸的冷结晶温度为92.68℃,结晶度为9.8%,随着苧麻含量的增加,冷结晶峰向低温方向偏移,当加入30%苧麻后冷结晶温度降至88.38℃,结晶度提高至16.8%,分析认为苧麻短纤起到聚乳酸成核剂的作用。

3.3 耐热性能

聚乳酸的耐热性能较差,通过交联^[23-24]、提高玻璃化转变温度^[25]、添加天然纤维或有机填料^[26-27]等方法可有效改善其耐热性能。天然纤维的耐热性较好,其中麻的耐热性能最好,其次是蚕丝和棉,羊毛的耐热性能最差。评价复合材料耐热性能的方法有很多,比如热变形温度(HDT)、维卡软化点、玻璃化转变温度、差示扫描和差热分析、热重分析、高温力学性能实验、高温蠕变实验、热老化分析等^[28]。

纯聚乳酸的HDT远低于日用塑料的HDT,大大限制了其应用。Q. F. Shi 等^[20]制备了竹纤维增强聚乳酸基复合材料,其HDT值与纯聚乳酸(50.4℃)相比有所提高,并且增幅随竹纤维含量增加而增大。复合材料经120℃热处理后,其HDT值的增幅更为明显。L. Suryanegara 等^[22]将微纤化纤维素加到聚乳酸中以提高储能模量,与纯聚乳酸相比,纤维含量20%的复合材料的储能模量在20℃时提高了50%,随着温度进一步升高,聚乳酸基体进入橡胶态并且变软,微纤化纤维素的作用尤为显著,80℃时的储能模量提高了近27倍。该复合材料结合热处理工艺可获得120℃时1 GPa的储能模量,高温下还拥有如此高的储能模量是纯聚乳酸无法达到的。S. G. Ji 等^[29]通过模压成型制备了纤维含量为50%的无规定向黄麻纤维/聚乳酸复合材料和双定向黄麻织物增强聚乳酸复合材料,黄麻纤维或织物显著提高了纯聚乳酸的储能模量和热变形温度,对黄麻纤维进行辐射剂量为

10 kGy 的电子束处理,可使黄麻与聚乳酸的界面粘结性能增强,热膨胀系数和阻尼特性下降,复合材料的热稳定性受黄麻和电子束的双重作用而增强。黄麻纤维有效提高热变形温度的结论在 Yang Yuqiu 等^[5]的研究中也得到证实。

3.4 吸水性

聚乳酸是以乳酸为主要原料聚合得到的一类聚酯,因其结构中缺少亲水基团而表现为强疏水性。天然植物纤维的主要成分是纤维素,结构中含有大量的羟基,属于亲水性材料。两者复合可改善聚乳酸的疏水性。P. J. Jandas 等^[13]将香蕉纤维与聚乳酸共混制备了复合材料,纯聚乳酸试样经 30 d 浸泡后质量仅增 0.64%,而复合材料因香蕉纤维表面富含极性基团而具有高度亲水性,增重达 30%,吸水性能得到改善。Chen Dakai 等^[30]将剑麻、黄麻、洋麻、苧麻纤维分别与聚乳酸复合,对比发现剑麻纤维增强聚乳酸复合材料的饱和吸水率最大,苧麻增强聚乳酸复合材料的饱和吸水率最小。经表面处理后,天然纤维表面得到侵蚀,与水的接触区域扩大,使复合材料的吸水性得到提高。对纤维表面进行硅烷偶联剂处理,使纤维表面拥有大量氨基,吸水更易进行。

3.5 降解性

聚乳酸具有优良的生物可降解性,其降解与很多因素有关,如产品形状、分子量大小、聚合结构、使用环境(温湿度、pH 值、氧、微生物、酶等)。天然纤维同为可降解材料,又具有吸湿亲水性,能加速聚乳酸降解。

M. Shibata 等^[31]对纯聚乳酸与蕉麻增强聚乳酸复合材料进行土埋实验,8 周后纯聚乳酸几乎无质量损失,蕉麻增强聚乳酸复合材料的质量下降约 5%,24 周后纯聚乳酸质量稍有减少,但蕉麻增强聚乳酸复合材料的失重率已近 10%,显然蕉麻的加入加速了复合材料的降解。M. J. A. Van den Oever 等^[32]发现苧麻、亚麻、棉三种天然纤维干燥前含水率为 6%~9%,干燥后为 0.2%~0.4%,不同含水率对聚乳酸的降解有影响,聚乳酸的水解受天然纤维直径影响显著。在 P. J. Jandas 等^[13]的细菌性降解实验中,聚乳酸/香蕉纤维复合材料的降解速率较纯聚乳酸快,5 d 后试样表面逐渐腐蚀和开裂,10 d 后基体结构被明显破坏,25 d 后纯聚乳酸失重率将近 60%,而复合材料的降解程度已达 80%~100%。水的扩散促进聚合物基体膨胀最终加速其降解。

3.6 阻燃及电学性能

在阻燃体系中,成炭剂主要是多羟基的长链化合物,燃烧时帮助形成隔热、隔氧的保护性炭层,阻止可燃性气体进入。淀粉、纤维素、木质素都是多羟基化合物,可以作为成炭剂。麻纤维也是一种含多羟基的纤维,对聚乳酸的阻燃作用已有文献报道。Li Shumao 等^[33]在对聚磷酸铵、苧麻、聚乳酸复配体系的阻燃性能的研究中认为,聚磷酸铵和苧麻具有

协效阻燃作用,即聚磷酸铵在燃烧过程中生成磷酸、多磷酸和不燃性气体,生成的酸会促进苧麻脱水炭化,在聚乳酸表面形成有效的保护层,起到阻隔抑燃的作用。

用聚乳酸织造的服装和家用纺织品正吸引消费者的关注。但与其它合成纤维一样,这类纤维在加工和穿着使用时易产生静电,回潮率低造成电荷积聚,这给生产和生活带来不便甚至危害。天然纤维对提高纺织品的抗静电性有一定的作用,因为天然纤维的高吸湿性能使产生的电荷迅速扩散,不至于电荷堆积产生严重静电。目前关于天然纤维提高聚乳酸防静电性能的研究还鲜有报道。

4 结语

迄今,汽车巨头已在世界范围内开启了环保生物材料时代,丰田汽车集团、福特汽车公司、菲亚特公司等纷纷将天然纤维与生物基塑料用于汽车备胎罩、行李箱、车门垫板、座椅套等内部零部件区域。由于生物基塑料价钱昂贵,此类材料应用于外部零件的生产还成不了规模。天然纤维增强聚乳酸基复合材料巧妙结合天然纤维性能优越、价格低廉的优点,提升了聚乳酸多方面品质,使此种复合材料在纺织、汽车、飞机和其他领域的研发和应用成为可能。目前天然纤维增强聚乳酸基复合材料的产品尚不成熟,亟待深入研究和进一步开发,今后应将优化加工工艺、增塑增容改性作为研究重点,最终实现高效和多产。

参考文献

- [1] Ashori A. *Bioresource Technology*, 2008, 99(11):4 661-4 667.
- [2] Wambua P, et al. *Composites Science and Technology*, 2003, 63(9):1 259-1 264.
- [3] Bajpai P K, et al. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 2014, 27(1):52-81.
- [4] Wang Cuntao, et al. *Polymer Engineering and Science*, 2013, 53(8):1 657-1 666.
- [5] Yang Yuqiu, et al. *Journal of Polymers and the Environment*, 2012, 20(4):1 124-1 133.
- [6] Memon A, Nakai A. Fabrication and mechanical properties of jute spun yarn / PLA unidirection composite by compression molding[C] // *Energy Procedia*. Ubon Ratchathani: Elsevier, 2013:830-838.
- [7] Hu Ruihua, et al. *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing*, 2012, 13(7):1 243-1 246.
- [8] Memon A, Nakai A. Mechanical properties of jute spun yarn / PLA tubular braided composite by pultrusion molding[C] // *Energy Procedia*. Ubon Ratchathani: Elsevier, 2013:818-829.
- [9] Memon A, et al. *Advances in Mechanical Engineering*, 2013, 2013:1-8.
- [10] Mukherjee T, et al. *Journal of Polymers and the Environment*, 2011, 19(3):714-725.

- [11] Choi H Y, et al. *Fibers and Polymers*, 2012, 13(2):217–223.
- [12] Xu Huan, et al. *Biopolymers*, 2012, 97(10):825–839.
- [13] Jandas P J, et al. *Journal of Polymers and the Environment*, 2012, 20(2):583–595.
- [14] Løvdal A, et al. *Journal of Applied Polymer Science*, 2013, 128(3):2 038–2 045.
- [15] Baheti V, et al. *Polymer Composites*, 2013, 34(12):2 133–2 141.
- [16] Sim K J, et al. *Macromolecular Research*, 2010, 18(5):489–495.
- [17] 黄伟江, 等. *塑料工业*, 2013, 41(1):12–17.
Huang Weijiang, et al. *China Plastics Industry*, 2013, 41(1):12–17.
- [18] Garlotta D. *Journal of Polymers and the Environment*, 2001, 9(2):63–84.
- [19] Auras R, et al. *Macromolecular Bioscience*, 2004, 4(9):835–864.
- [20] Shi Q F, et al. *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, 123(5):2 828–2 836.
- [21] Qian Shaoping, et al. *Journal of Applied Polymer Science*, 2013, 130(3):1 667–1 674.
- [22] Suryanegara L, et al. *Composites Science and Technology*, 2009, 69 (7–8):1 187–1 192.
- [23] Deng Pengyang, et al. *Chemical Journal of Chinese Universities-Chinese*, 2009, 30(12):2 530–2 533.
- [24] Chang Shaokun, et al. *Polymer International*, 2012, 61(10):1 492–1 502.
- [25] Gregory L B, et al. *Polymer Reviews*, 2008, 48(1):64–84.
- [26] Mohanty A K, et al. *Journal of Polymers and the Environment*, 2002, 10(1–2):19–26.
- [27] Oksman K, Selin J F. *Natural Fibers, Plastics and Composites[D]*. Boston:Springer, 2004:149–165.
- [28] 仲伟虹, 等. *纤维复合材料*, 1998(2):15–17.
Zhang Weihong, et al. *Fiber Composites*, 1998(2):15–17.
- [29] Ji S G, et al. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 2013, 27(12):1 359–1 373.
- [30] Chen Dakai, et al. *Materials Chemistry and Physics*, 2011, 126 (3):524–531.
- [31] Shibata M, et al. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2003, 288(1):35–43.
- [32] Van den Oever M J A, et al. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2010, 41(11):1 628–1 635.
- [33] Li Shumao, et al. *Polymer International*, 2010, 59(2): 242–248.

2014 年 7 月份塑料市场点评

美国今年经济增长可能创下金融危机结束以来最低水平。受第 1 季度经济萎缩影响, IMF 将今年经济增长预期从 2% 下调至 1.7%, 为 2009 年 6 月金融危机结束以来的新低, 低于去年 1.9% 的水平。国内方面, 截至 7 月 23 日, 全国已有 27 个城市对限购政策进行不同程度的调整, 占原有 46 个限购城市数量的一半以上。限购, 这一极富行政色彩的楼市调控手段, 正呈瓦解之势。然而限购瓦解之后, 成交量会放大吗? 房价究竟是向上还是向下? 有业内人士认为, 限购退出后, 对楼市的提振作用将因各城市库存量、人口流入量等因素出现分化。

表 1 为 2014 年 7 月份塑料市场涨跌榜。

表 1 2014 年 7 月份塑料市场涨跌榜

产品	月初价格 / (元 · t ⁻¹)	月末价格 / (元 · t ⁻¹)	涨跌幅 / %
通用塑料			
薄膜级 PE-LD	12 600	12 500	-0.79
拉丝级 PP	11 500	11 400	-0.87
注塑级 PP	11 650	11 450	-1.72
注塑级 PE-HD	12 700	12 000	-5.51
拉丝级 PE-HD	12 750	12 800	0.39
薄膜级 PE-LLD	11 850	11 850	0.00
电石法 5 型 PVC	6 055	6 028	-0.44
ABS	14 150	14 200	0.35
PS	12 300	12 250	-0.41
工程塑料			
PA66	22 700	22 800	0.44
PMMA CM205	16 400	16 400	0.00
PA6	18 300	18 900	3.28
PC1100	17 350	17 500	0.86
POM M90	9 550	9 450	-1.05
PET	9 800	9 550	-2.55

1 PVC

7 月份国内 PVC 整体供应较为平稳, 然而受高温及台风影响, 南方需求受限, 下游企业购买积极性减弱, 导致 PVC 社会库存消化缓慢, 供应商出货压力渐增, 主流市场报价持续阴跌。虽成本压力不减, 但高价接单跟进不足, 本月 PVC 生产企业出厂价格也窄幅下调。

2 聚烯烃

本月国内聚烯烃市场先扬后抑, 月末收盘除拉丝级 PE-HD 小幅收涨 0.39% 以及薄膜级 PE-LLD 收稳之外, 其它聚烯烃品种均收跌, 幅度在 0.79%~5.51%, 其中注塑级 PE-HD 以 5.51% 的跌幅位列本月聚烯烃跌幅榜首位。月初石化企业频繁调涨出厂价格, 对市场成本支撑作用较大。中下旬由于延长中煤聚烯烃新产能释放并超低价竞拍作用市场, 加上期货市场震荡下滑挫伤市场交投, 国内聚烯烃现货市场开始回调整理。

3 PA6

7 月份, 国内 PA6 市场在原料己内酰胺带动下, 一路上涨, 达到近年来最大涨幅。本月己内酰胺价格上涨 700 元 / t, 至 17 800–18 000 元 / t, 涨幅 7%; PA6 切片低品质货源涨 700 元 / t, 至 18 600 元 / t, 涨幅 3.64%; PA6 切片中高品质货源涨 500 元 / t, 至 18 900 元 / t, 涨幅 2.9%。本月己内酰胺市场受到厂家检修影响, 现货供应偏紧, 加之中石化挂牌价格连番上调, 市场重心不断走高。PA6 聚合工厂成本压力步步增加, 迫于成本压力, 切片厂家出货价格不断上调, 中间商方面顺势推涨, 前期下游入市备货积极性尚可, 切片价格一路上扬。然而临近月底, 下游用户对高价抵触情绪增浓, 成交节奏放缓。
(卓创资讯)