

麻纤维增强聚乳酸复合材料的研究现状*

胡新煜, 王俊勃, 杨敏鸽, 贺辛亥, 王亚亮

(西安工程大学机电工程学院, 西安 710048)

摘要 简要介绍了麻纤维及其碱处理、偶联剂处理、接枝改性等表面改性方法和聚乳酸及其化学改性、物理改性等改性方法, 概括了麻纤维/聚乳酸复合材料的研究进展, 介绍了麻纤维/聚乳酸复合材料的加工工艺, 展望了麻纤维增强聚乳酸复合材料的发展前景。

关键词 麻纤维 聚乳酸 复合材料

Research Status of Dast Fiber-reinforced Polylactic Composites

HU Xinyu, WANG Junbo, YANG Minge, HE Xinhai, WANG Yaliang

(College of Mechanical & Electronic Engineering, Xi'an Polytechnic University, Xi'an 710048)

Abstract The methods of alkali treatment, occasionally processing, graft modification of dast fiber's surface modification and polylactic acid's chemical and physical modification are introduced. The research progress of dast fiber/polylactic composite is summarized. The processing technology of dast fiber polylactic composites is introduced, the development prospect of the dast fiber reinforced materials are put forward.

Key words dast fiber, polylactic acid, composite

0 前言

纤维增强复合材料作为材料科学的一个重要分支, 以其优异的性能取得了飞速发展, 并且在社会各领域得到了越来越多的应用。传统的纤维增强复合材料是由玻璃纤维、芳香族聚酰胺纤维或碳纤维等人造合成纤维组成的, 它们一般都存在着耗能大、造价高、易造成污染等问题。与玻璃纤维及碳纤维相比, 各种天然纤维因具有价格低廉、可回收、可降解、可再生、对环境无污染等特点而倍受青睐。其中麻纤维是天然纤维中长度最长, 纤维的结晶度、取向度、纵向弹性模量较高的一种, 很适合作树脂基复合材料的增强体。聚乳酸类产品的原料来源于玉米等可再生天然资源, 因此加大对聚乳酸系列产品的开发和应用, 对解决长期以来困扰国民经济的“白色污染”, 实现可持续发展具有极其重要的作用和意义。因此, 应用麻纤维来增强聚乳酸, 将2种环保效益优异的材料复合, 与开发绿色材料的主题相吻合, 更具有研究价值和前景。本文就麻纤维增强聚乳酸复合材料的一些性能及研究进行探讨。

1 麻纤维

麻纤维微观结构独特, 它的横截面为中空腔的腰圆形或多角形, 纵向有横节和竖纹。化学成分主要有纤维素、半纤维素、木质素、果胶、水溶物、脂蜡质、灰分等。其中苧麻纤维横截面为中空腔的腰圆形, 纵向有横节和竖纹, 其力学性能是麻纤维中最好的, 它的结构和性能表现出了典型的复合材料特征^[1]。

1.1 麻纤维的改性

麻纤维为极性纤维, 聚乳酸为极性树脂, 两者相容性好, 易于复合形成具有环境效应良好的复合材料, 麻纤维增强聚乳酸复合材料的性能与两者的界面相容性有关, 界面粘结强度对材料的性能影响很大。因此, 在制备麻纤维/聚乳酸复合材料时, 需要对麻纤维进行改性处理, 提高麻纤维与聚乳酸的界面粘结强度。

麻纤维的改性处理方法很多, 一般包括热处理、化学处理等方法, 化学处理方法应用广泛, 操作简单。主要包括碱处理、偶联剂处理和接枝改性等方法。

1.1.1 碱处理

碱处理是最为常用的化学改性方法, 可以溶去麻纤维表面的半纤维素和木质素及其他杂质, 使麻纤维产生粗糙的表面形态; 同时由于碱与羟基反应, 破坏了部分纤维素分子链间的氢键, 降低麻纤维的密度和聚合度^[2], 使纤维变得松散、柔软, 这些都增加了麻纤维与聚乳酸浸润的有效接触面积, 从而有利于增强麻纤维与聚乳酸间的界面粘合性, 提高复合材料的力学性能。王俊勃等^[3]对苧麻纤维室温碱处理及其复合材料性能的研究结果表明, 室温碱处理可溶胀纤维孔隙, 有利于填入其他材料使麻纤维成为复合纤维; 同时, 室温碱处理使苧麻纤维溶胀可提高纤维的拉伸强度和拉伸模量, 对纤维有韧化作用, 可改善苧麻纤维与树脂的界面结合, 提高复合材料的力学性能。

1.1.2 偶联剂处理

偶联剂起“分子桥”作用, 它与麻纤维和聚乳酸之间形

*陕西省科学技术研究发展计划项目(2008K06-12); 西安市工业科技攻关项目(GG04056); 中国纺织工业协会指导性计划(2005010)

胡新煜: 男, 1982年生, 硕士研究生, 从事聚乳酸复合材料的研究 Tel: 029-82330319 E-mail:huxinyu1982@126.com
王俊勃: 通讯作者 E-mail:wangjunbo@xpu.edu.cn

成共价键或络合键^[4]。一方面与麻纤维中羟基的氧键结合,减少了麻纤维表面的羟基数目,从而提高了麻纤维的疏水性,降低了其表面张力;另一方面与聚乳酸基体存在一定的物理作用。目前有多种偶联剂用于麻纤维/聚乳酸复合材料的制备,这些偶联剂可分为3类:有机、无机、有机和无机杂化。麻纤维/聚乳酸复合材料中最常用的偶联剂为有机类。偶联处理后,大大加强了麻纤维与聚乳酸的界面粘结强度。

才红等^[5]研究了硅烷偶联剂处理对剑麻及其复合材料性能的影响,结果表明经过KH-550处理后,剑麻纤维的表面变得粗糙,结构发生了变化,提高了复合材料的界面粘合力。从而使其冲击强度提高了42.5%,弯曲强度提高了27%,耐磨性也获得了显著的提高,而对其表面电阻和体积电阻率影响不大。当硅烷浓度为2%时其力学性能最佳,耐水性最好。

1.1.3 接枝改性

在制备麻纤维/聚乳酸复合材料的过程中,通常是将麻纤维进行预先烘干处理或采用偶联剂进行表面有机化处理,然后将处理后的麻纤维用含有官能团的马来酸酐、丙烯酸、缩水甘油基、甲基丙烯酸等单体进行接枝改性,改性后麻纤维的抗湿性和热稳定性有所提高,但其综合力学性能有所下降。

曾军河等^[6]对麻纤维化学接枝改性的研究表明,在氧气存在的条件下,可以用高锰酸钾作为引发体系对苧麻纤维进行接枝改性。实验表明在KMnO₄为0.03mol/L、预处理温度50℃、时间1h、硫酸浓度0.06mol/L、反应温度80℃、反应时间2.5h,马来酸酐为0.28mol/L达到最大接枝率142.4%。

张元明等^[7]为了提高苧麻纤维回潮率、拉伸断裂强度及断裂伸长率,对苧麻纤维环氧化合物进行改性研究,结果证明交联剂质量分数、焙烘温度及焙烘时间对苧麻纤维的物理性能有着显著影响,交联后苧麻纤维回潮率、拉伸断裂强度及断裂伸长率均有明显提高。

杨敏鸽等^[8]对苧麻纤维与甲苯-2,4-二异氰酸酯(TDI)的接枝聚合反应研究表明,以浓硫酸作催化剂、反应温度60℃、反应时间10h、浴比1:30、TDI的用量为2mL/g时麻的接枝率较高。同样条件下,以碱处理过的脱脂苧麻为原料接枝率更高。TDI中的1个-NCO与苧麻纤维发生了反应生成接枝共聚物。

2 聚乳酸

2.1 聚乳酸的结构与性能

聚乳酸是通过乳酸环化二聚物的化学聚合或乳酸的直接聚合得到的。以聚乳酸为基体制得的复合材料具有良好的生物相容性、生物可吸收性以及很好的生物降解性,并且在可降解热塑性高分子材料中聚乳酸具有最好的抗热性。

聚乳酸的生产过程无污染,可以生物降解,可在自然界中循环,热稳定性好,有好的抗溶剂性。由聚乳酸制成的产品除能生物降解外^[9],生物相容性、光泽度、透明性、手感

和耐热性好,还具有一定的耐菌性、阻燃性和抗紫外性;同时具有较强的机械性质和易加工性,因此用途十分广泛,可作为包装材料、纤维和非织造物等主要用于服装、医疗卫生等领域(药物缓释材料和外科修复材料)。

2.2 聚乳酸的改性研究

聚乳酸的生物相容性、降解速率在自然条件下较难控制,由乳酸缩聚制备的聚乳酸有相对分子量分布较宽、性脆、力学强度较低等缺陷。为了克服聚乳酸均聚物的这些缺陷,使其更好地满足某些领域的应用要求,近年来对聚乳酸改性的研究已成为热点^[10]。目前国内外对聚乳酸的改性主要有化学改性、物理改性以及制成复合材料等几种方法。

2.2.1 化学改性

共聚改性:乳酸与其他单体共聚改性,可以通过调节共聚物的分子量、共聚单体数目和种类来控制降解速度并改善结晶度、亲水性等。常用的改性材料有亲水性好的聚乙二醇(PEG)、聚乙醇酸(PGA)及药物通透性好的聚ε-己内酯(PCL)等。

毕红等^[11]成功合成了乳酸与α-氨基酸的共聚物,并将其作为新型组织工程聚合物支架材料使用。该材料既具有天然高分子生物活性增强聚合物对细胞的亲和性的优点,又具有合成高分子能改善和控制高分子支架性能与强度的优点。

Yan Zhang等^[12]采用物理诱导法将聚乳酸与甲氧基聚乙醇醇共聚,其共聚物可作为具有荧光性质的纳米材料,还可以成为药物缓释载体。

交联改性:A.T. Metters等^[13]制备了一种嵌段共聚物(PEG-b-PLA),通过自由基溶液聚合得到了相应的水凝胶。调节聚乳酸链段的长短、环糊精的取代度或水凝胶中的起始水含量,可以控制该水凝胶的降解行为,并通过降解前后失重率、溶胀程度和模量的变化表征该材料的降解性能。

Dong Keun Han等^[14]以甘油代替PEG引发PLA聚合后用丙烯酸氯封端得到三功能团的大分子单体(GL-AC),再与丙烯酸的聚乙二醇单酯(PEG-AC)紫外光引发聚合制得交联体系。该类材料具有能抵制细胞黏附、固定基体和生物降解的功能,被认为是一类很有前途的组织工程模板材料。

聚乳酸的表面改性:在可生物降解的药物缓释体系中,聚乳酸是最具潜力的研究对象。然而,这类聚合物有一个最大的缺点就是能够被单核吞噬细胞系统(MPS)过多地吸收。为了降低MPS对该材料的吸收,文献^[15]称应提高材料的疏水性,降低肝脾对它的吸收,从而保证材料在血液中的停留时间。人们对其表面改性进行了很多尝试,如在表面引入RGD肽段33和藻胺酸衍生物改性薄膜表面等^[16]。

Robin A. Quirk等^[17]将赖氨酸和缩氨酸的共聚物溶液涂在PLA表面,经过这样改性的PLA薄膜对缩氨酸类药物的粘合性比未改性的PLA薄膜要高出很多。

2.2.2 物理改性

共混改性:高建文^[18]根据聚乳酸与PLA-PEG-PLA的共混物在降解过程中的特性粘度、质量及热行为等的变化,系统地考察了不同物质的量投料比例和PEG链段长度的PLA-PEG-PLA三嵌段共聚物以及它们与PLA共混物在生理

盐水中的降解行为,并研究了共混物的组成对亲水性的影响。

聚乳酸纳米材料: Jin-Hae Chang 等^[19]为了改善聚乳酸材料的亲水性和热力学性质,采用溶液夹层法制备了系列不同无机粘土含量的粘土-聚乳酸纳米复合材料。在这个过程中合成了2种粘土,其一为改性的蒙脱土,其二为改性的氟化云母。结果发现当粘土质量分数达到4%时,纳米材料的拉伸强度和起始模量最大。

增塑改性: 李丽等^[20]用小分子柠檬酸三丁酯对聚 D,L-丙内酯外增塑。研究表明,柠檬酸三丁酯具有较好的增塑作用,材料的韧性有较大的改善,降解速度进一步加快,可作为一种适合特殊要求的新型降解材料。

3 麻纤维/聚乳酸复合材料的制备及性能测试

麻纤维增强聚乳酸复合材料一般使用的工艺流程如图1所示。



图1 麻纤维/聚乳酸复合材料生产工艺流程

Fig.1 Production process of dast fiber poly(lactic acid) composites

Oksmanh K 等^[21]采用双螺杆挤出机制备了聚乳酸/亚麻纤维复合材料,其中亚麻纤维的含量最高可达40%,发现聚乳酸/亚麻纤维复合材料的力学强度比目前用作汽车面板的聚丙烯/亚麻纤维还高50%,而且同样易于挤出和模压加工^[22]。

王春红等^[23]为了制备聚乳酸复合材料,采用非织造结合模压成型工艺开发了亚麻落麻纤维增强聚乳酸基完全可降解复合材料,研究表明,预成型件制作中材料的纵向、横向拉伸强度在梳理次数为2次时,拉伸强度值最大;模压温度为190℃时材料的拉伸强度处于最高水平;增强纤维体积分数为39.6%时,材料的横向、纵向拉伸强度最大。

腾翠青等^[24]通过对苧麻织物增强 PLA-PCL 复合材料的制备及性能研究表明,麻纤维经 KH-550 处理后,复合材料的力学性能有很大程度的提高,拉伸强度由 49.84MPa 提高到 68.95MPa,弯曲强度由 34.84MPa 提高到 65.06MPa,冲击强度由 30.13J/m² 提高到 53.54J/m²;苧麻/PLA-PCL 复合材料的成型温度对力学性能影响较大,在 170℃ 时有最大值;当苧麻织物的质量含量为 45% 时,苧麻/PLA-PCL 显示出最优的力学性能;采用原位聚合法制备 PLA-PCL/苧麻,复合材料的界面性能较好。

袁利华等^[25]通过对可降解 PLA/黄麻纤维复合材料的制备和力学性能的研究表明,黄麻纤维含量的增加能改善 PLA/黄麻纤维复合材料的机械性能,提高拉伸强度、模量和伸长率,但其弯曲强度和模量随着黄麻含量的增加呈先增

加后减小的变化。当 PLA/黄麻的质量比为 0.6:0.4 时,复合材料的弯曲性能最优。黄麻纤维的铺层方向性对该复合材料的机械性能有较明显的影响。当 $\theta=45^\circ$ 时,其复合材料的力学性能最优; $\theta=90^\circ$ 时,复合材料的弯曲性能接近于 $\theta=45^\circ$ 时的复合材料; $\theta=0^\circ$ 时,复合材料的力学性能最差。

4 结语

在制备麻纤维/聚乳酸的过程中发现以下几个特点:

(1)聚乳酸分子量分散性大,聚乳酸分子量越大,力学性能越好,但 TG 温度也越高;

(2)麻纤维需要在低温成型,温度超过 130℃、没有保护气氛就会碳化,在 200℃ 就会分解;

(3)聚乳酸的 TG 温度过高和麻纤维的碳化温度低就是制备性能良好的复合材料所存在的矛盾,目前也没有有效解决办法。本文通过实验摸索,建议用以下方法解决此问题:用低分子量的聚乳酸(或乳酸)加聚乙二醇和 TDI,形成交联结构,这样可以降低聚合温度,有利于成型,也可以省掉聚乳酸聚合的复杂过程。

参考文献

- 1 刘丽妍,王瑞. 麻纤维复合材料及其应用[J]. 产业用纺织品, 2004, 22(2): 37
- 2 Xie X L, Li R K Y, Mai Y W, et al. Structural properties and mechanical behavior of injection molded composites of polypropylene and sisal fibre[J]. Polym Compos, 2002, 23(2): 3
- 3 王俊勃,赵川,杨敏鸽,等. 室温碱处理对苧麻纤维及其复合材料性能的影响[J]. 机械工程材料, 2001, 22(8):15
- 4 梅冬生. 钛酸酯偶联剂及其应用[J]. 塑料助剂, 1998, 24(3): 12
- 5 才红,韦春,等. 硅烷偶联剂处理对剑麻及其复合材料性能的影响[J]. 绝缘材料, 2004, 1: 4
- 6 曾军河,刘晓洪,熊志洪,等. 苧麻纤维化学接枝改性的研究[J]. 武汉科技学院学报, 2007, 20(5): 69
- 7 张元明,劳继红,章悦庭,等. 苧麻纤维环氧化合物改性研究[J]. 东华大学学报, 2006, 21(32): 108
- 8 杨敏鸽,王俊勃,陈文青. 苧麻纤维与甲苯-2,4-二异氰酸酯的接枝聚合反应[J]. 高分子材料科学与工程, 2007, (23): 45
- 9 Peter B Maurus, Christopher C Kaeding. Bioabsorbable implant material review[J]. Operative Techniques in Sports Medicine, 2004, 12(3): 15
- 10 Hiroshi Tsuji, Hitoshi Sasaki, Hiroko Sato, et al. Neuronattachment properties of carbon negativeion implanted bioabsorbable polymer of poly-lactic acid[J]. Nucl Instrum Methods Phys Res Sect B: Beam interactions with materials and atoms, 2002, 191(124): 8
- 11 毕红,阮德礼,胡勇,等. 新型组织工程支架材料—— α -羟基酸与 α -氨基酸共聚物的研究进展[J]. 生物学杂志, 2001, 18(1): 3

- 12 Zhang Yan, Zhang Qizhi, Zha Liusheng, et al. Preparation, characterization and application of pyrene loaded methoxy poly (ethylene glycol)3/poly (lactic acid) copolymer-nano-particles[J]. Colloid and Polym Sci, 2004, 282(12): 13
- 13 Metters A T, Anseth K S, Bowman C N. Fundamental studies of a novel, biodegradable PEG-b2-LA hydrogel[J]. Polymer, 2000, 41(11): 39
- 14 Dong Keun Han, Jeffrey A Hubbell. Synthesis of polymernetwork scaffolds from L-Lactide and poly (ethylene glycol) and their interaction with cells[J]. Macromolecules, 1997, 30(13): 60
- 15 Daniel A Norris, Navneet Puri, Mohamed E Labib, et al. Determining the absolute surface hydrophobicity of microparticulates using thin layer wicking[J]. J Controlled Release, 1999, 59(2): 17
- 16 Zhu Huiguang, Ji Jian, Lin Rongyi, et al. Surface engineering of poly (DL-lactic acid) by entrapment of alginate amino acid derivatives for promotion of chondrogenesis[J]. Biomaterials, 2002, 23(15): 31
- 17 Robin A Quirk, Martyn C Davies, Saul J B Tendler, et al. Controlling biological interactions with poly (lactic acid) by surface entrapment modification[J]. Biomaterials, 2001, 17(9): 28
- 18 全大萍, 高建文, 廖凯荣, 等. 聚乳酸-聚乙二醇-聚乳酸三嵌段共聚物的降解性能[J]. 功能高分子学报, 2002, 15(4): 39
- 19 Chang Jin-Hae, An Yeong-Uk, Cho Dongh-Wan, et al. Poly(lactic acid) nanocomposites: Comparison of their properties with montmorillonite and synthetic mica (II)[J]. Polymer, 2003, 44(13): 37
- 20 李丽, 于佳, 刘艳红, 等. 聚丙烯交酯柠檬酸三丁酯增塑的研究[J]. 黑龙江自然科学学报, 2000, 17(1): 65
- 21 Selin J, Okasman K. Natural fibres as reinforced in polylactic acid composites[C]//First International Conference on Ecocompo sites, 'ECOCOM P22001'. London, 2001: 23
- 22 王华林, 盛敏刚, 史铁钧, 等. PLA 及 PLA 复合材料降解性能研究进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2004, 20(6): 21
- 23 王春红, 王瑞, 沈路, 等. 亚麻落麻纤维/聚乳酸基完全可降解复合材料的成型工艺[J]. 复合材料学报, 2008, 2(25): 63
- 24 腾翠青, 余木火, 等. 苧麻织物增强 PLA-PCL 复合材料的制备及性能研究[J]. 塑料工业, 2007, 1(35): 22
- 25 袁利华, 等. 可降解 PLA/黄麻纤维复合材料的制备和力学性能[J]. 浙江理工大学学报, 2007, 24(1): 30