

知识介绍

纳米纤维素在绿色复合材料中的应用研究

甄文娟^{1,2}, 单志华¹

(1. 四川大学轻纺与食品学院国家重点实验室, 四川 成都 610065;

2. 成都体育大学医学系, 四川 成都 610041)

摘要: 简述了纳米纤维素的特性, 综述了国外近年来纳米纤维素与不同生物高聚物基体复合物的研究进展, 包括淀粉基/纳米纤维素、纤维素基/纳米纤维素、聚乳酸/纳米纤维素、纳米纤维素与聚羟基脂肪酸酯等复合材料, 同时指出了该类绿色纳米材料目前存在的主要问题。

关键词: 纳米纤维素; 生物高聚物基体; 全生物降解; 绿色复合物; 分子复合材料

中图分类号: TQ352

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2008)06-0085-04

Application of nanocellulose in green composites

ZHEN Wen-juan^{1,2}, SHAN Zhi-hua¹

(1. State Key Laboratory of the Ministry of Education, College of Light and Textile, Sichuan University,

Chengdu 610065, China; 2. Department of Sport Medicine, Chengdu Sport Education, Chengdu 610041, China)

Abstract: The characteristics of nanocellulose are briefly introduced. The latest oversea researches on the application of nanocellulose in biopolymer matrix have also been presented, such as in starch matrix, cellulose matrix, PLA matrix and PHA matrix. It's pointed out that there are still many obstacles laid in the use of green nanocomposites.

Key words: nanocellulose; biopolymer matrix; fully biobased and biodegradable; green composites; molecule composites

完全源于生物质,并能完全生物降解的复合物被定义为“绿色复合物”^[1-2],它们可由各种天然/生物纤维和生物高聚物基体,在纳米尺寸上进行调控,复合制成^[3]。这类材料的主要优点是环境友好,完全降解,源于可持续性资源,在废弃后不伤害环境,同时能够容易地处置或堆肥^[4-5]。纤维素是含量最为丰富的天然纤维,由于其密度小,弹性模量与无机纤维相近,在 20 世纪 90 年代早期就用于复合材料的性能增强^[6-7],但纤维素与通用塑料共混制得的塑料是不完全生物降解的,合成高分子仅被分解为散乱的碎片,仍会对环境带来负面影响。单一的生物高聚物制成的材料往往性能不佳,脆性、加热变形、易透气、黏度低、不易加工等缺点限制了应用,传统的增强相如碳纤维、玻璃纤维等,虽然具有良好的力学性能,但是基本不具备生物降解性。而纳米纤维素增强相即使很低的含量(质量分数 $\leq 5\%$),也可极大改变复合物的性能。纳米纤维素质轻、力学性能优异,透光性佳,生物降解性和可再生性也是其他增强材料无法与之相比的。普通有机聚合物膜片的

杨氏模量一般在 5 GPa 以下,而纯纳米纤维素制成干膜,其杨氏模量可超过 140 GPa^[8],抗张强度 1.7 GPa^[9]。如此高的杨氏模量是由于纳米级超细纤维的高结晶度和纤维之间的强大拉力所造成的。纳米纤维素复合物的强度高,热膨胀系数低,透光率高,是一种真正的可再生、环境友好、性能优越的新型材料。下文着重介绍了近年来国外纳米纤维素作为增强相在绿色复合材料中的研究成果。

1 特性

纳米纤维素是生物高聚物增强相,具有其他增强相无可比拟的特点:第一,源于光合作用,可安全返回到自然界的碳循环中;第二,具有非常高的强度,杨氏模数和张应力比纤维素有指数级的增加,与无机纤维相近,碳纳米管是迄今能生产的强度最高的纤维,而纳米纤维的强度约为碳纳米管强度的 25%,纤维素纳米纤维有取代陶瓷和金属的潜质;第三,比表面积巨大,表面能和活性的增大产生了小尺寸、表面或界面、量子尺寸、宏观量子隧道等效应,在

收稿日期:2008-02-28

基金项目:国家自然科学基金(50573051)资助

作者简介:甄文娟(1973-),女,博士生,讲师,从事生物质化学与材料研究工作,wenjuanzhen@sina.com.cn;单志华(1957-),男,博士,教授,主要研究方向为生物质材料与工程,通讯联系人,028-85407289。

化学、物理(热、光、电磁等)性质方面表现出特异性,会明显改变材料的电学、光学、磁力学、绝缘性甚至超导性。天然纤维素纤维中可以分离得到 2 种纳米纤维素^[10-11]:网状的纤维素微纤丝和棒状的纤维素晶须(CNW)。微纤丝被认为是植物纤维中最小的结构单元,它由成束的高强度和高杨氏弹性模量的纤维素分子链通过氢键组成。一个微纤丝由多个基元原纤丝聚集而成。基元原纤丝由于来源不同直径在 2~20 nm,其中分布着结晶的纤维素晶体和无定型的纤维素高分子。CNW 即基元原纤丝中的结晶区经分离后得到的纳米级晶体,晶体结构高度有序,为天然或合成高分子的最高等级,其机械强度接近于原子的键合力,它所具有的机械性能远远超出使用的绝大多数增强材料。CNW 作为增强相加入有机高聚物基体中复合形成的材料属于分子复合材料,分子复合材料所选择的增强相分子必须是刚性棒状结构,其最重要的特征是硬段分子在柔性基体中的分散横向尺寸一般应小于 5 nm,其性能要有明显的协同增强效果,相应具有高长径比、高强度、高模量等特点,CNW 的特性完全符合分子复合材料增强相的要求。分子复合材料的界面是超微观的,可达到分子水平,消除了增强相与基体的界面粘结,热膨胀系数的不匹配等问题,充分发挥刚棒状分子增强相内在的力学及高温环境稳定等特性^[12]。纳米纤维素作为结构材料而商业化的主要问题是从植物中分离过程中降解现象严重。另外一个问题是如何把纳米纤维素均匀、有效地分散到基体中。

2 纳米纤维素与可降解的生物高聚物基体

生物降解高聚物通常是水基的,很多生物聚合物(或经适当处理后)溶于水或能在水中分散。有些生物分子,能在加工时聚合形成热塑性材料,还可发生交联形成热固性材料。把纳米纤维素加入到各种

生物聚合物基体中,新型的性能优越、可再生、可焚烧、环境友好的绿色复合材料就不断产生。

2.1 淀粉基/纳米纤维素复合材料

在所有生物高聚物中,廉价的淀粉可在空气和水中完全降解,被认为是最有前景的材料之一。通常使用的是经过塑化而成的热塑性淀粉(TPS),但淀粉基材强度低,对湿度敏感。纤维素晶须填充 TPS 体系中^[13],即使含有少量纤维素晶须,复合材料的机械、热以及阻隔性能极大地提高,水敏感度下降。Alemdar 等^[14]将直径为 10~80 nm、长度为数千纳米的纤维素纳米纤丝加入到淀粉基体中(溶剂浇铸法),发现纳米纤丝在处理过程中结晶度提高了 35%,降解温度提高了 38%,纳米纤丝能均匀地分散到淀粉基体中去,复合物和单一淀粉塑料相比,抗张强度和模量有很大程度的增加,玻璃化转变温度(T_g)也大大提高。 T_g 的提高源于 TPS 和纳纤丝的界面交互作用,它决定了复合材料的机械特性、基质的热动力学性能以及材料的热膨胀特性。当纳纤丝加入量为 10%(质量分数),抗张强度由 111 MPa 增加到 271 MPa,抗张模量也增加了 145%,储能模量由 112 MPa 增加到 308 MPa。Takagi 等^[15]将 TPS 和纤维素微纤丝复合,发现复合物力学性能的增加部分是由于材料密度增加造成,其弯曲强度和膜量随着铸造压力的增加而增加,复合技术也对复合物的性能有很大影响。

2.2 纤维素基/纳米纤维素复合材料

纤维经化学改性可以被转变为热塑性材料,利用热压和挤塑技术能够制备出具有一定强度的复合材料,可替代部分传统的热塑性复合材料作为结构材料。由纤维素可以制备单一的聚合物材料,即自我增强复合材料,有望解决增强相纤维与基体化学异质而引起的相容性问题。Gindl 等^[16]把纤维素 I 和 II 的微晶按不同的比率添加到再生纤维素基体中,

(上接第 84 页)

- [15] Reineke T M, Eddaoudi M F, Yaghi O M, *et al.* From condensed lanthanide coordination solids to microporous framework having metal sites [J]. *J Am Chem Soc*, 1999, 121: 1651 - 1657.
- [16] Huang X C, Zhang J P, Chen X M. A New Route to Supramolecular Isomers via Molecular Templating: Nanosized Molecular Polygons of Copper (I) 2-Methylimidazoles [J]. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 13218 - 13219.
- [17] Tian Y Q, Cai C X, Ren X M, *et al.* The Silica-Like Extended Polymorphism of Cobalt(ii) Imidazolate Three-Dimensional Frameworks: X-ray Single-Crystal Structures and Magnetic Properties [J]. *Chem Eur J*, 2003 (9): 5673 - 5685.
- [18] Kondo M, Seki K, Mstuzaka H, *et al.* Three-dimensional framework with channeling cavities for small molecules: $\{[M_2(4,4'-bpy)_3(NO_3)_4] \cdot xH_2O\}_n$ ($M = Co, Ni, Zn$) [J]. *Angew Chem Int Ed*, 1997, 36: 1725 - 1727.
- [19] Kiyobayashi T, Takeshita H T, Tanaka H, *et al.* Hydrogen adsorption in carbonaceous materials-How to determine the storage capacity accurately [J]. *Alloys and Compounds*, 2002, 330/331/332: 666 - 669.
- [20] 周亚平, 冯奎, 孙艳, 等. 述评碳纳米管储氢研究 [J]. *化学进展*, 2003, 15: 345 - 350.
- [21] Omar M Y, Michael O K, Nathan W O, *et al.* Reticular synthesis and the design of new materials [J]. *Nature*, 2003, 423: 705 - 714. ■

制成了透明、质轻的单一纤维素纳米复合膜。高结晶度的 I 型纤维素纳米微晶能使复合膜的抗张强度由 170 MPa 提高到 240 MPa,弹性模量由 6.9 GPa 提高到 13.1 GPa,机械性能明显超越现有大多数的纤维素产品。该纳米复合膜具备相当的强度和硬度,机械性能明显超越常规的纤维素产品。纤维素醋酸酯也可以同细菌纤维素进行复合,复合物杨氏膜量由原来的 3.2 GPa 提高到 5.8 GPa,抗张强度由 52.6 MP 提高到 128.9 MPa^[17-18]。

2.3 聚乳酸/纳米纤维素复合材料

聚乳酸(PLA)有很好的机械性能、热塑性、生物降解性,是现今为数不多的可与聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、聚苯乙烯(PS)等通用塑料相比的生物大分子,且对人体无害、无积聚,被全球公认为新世纪最有前途的新型包装材料。但 PLA 为线型热塑性聚酯,强度不高,软化温度低,熔融黏度、耐冲击性能、热分解温度、反应功能性、阻气性等性能不够理想,易发生化学水解及酶水解。当纤维素以纳米级尺寸均匀地分散在 PLA 基体中时,复合材料不仅具有较高的力学性能,其尺寸稳定性、阻隔性能也有极大提高,降解周期明显变化。Oksman 等^[19]介绍了由 PLA 和 CNW 制造纳米复合物的方法,市售的 MCC 用 LiCl/DMAc 前处理,溶胀并分离 CNW,制成 CNW 混悬液,注入 PLA 熔体中混合挤出,纳米复合物的延展性能比单一的 PLA 增加了 8 倍。Pettersson 等^[20]把经过表面活性剂处理过的 CNW,按质量分数 5% 的比例添加到 PLA 基体中,采用溶液浇铸法制得聚乳酸纳米纤维素复合物,电子显微镜下观察到 CNW 很好分散到 PLA 中,热稳定性和储能模量均得到很大改善。

2.4 纳米纤维素与聚羟基烷酸酯的复合

聚-3-羟基丁酸酯(PHB)、3-羟基丁酸酯和 3-羟基戊酸酯的共聚物(PHBV)是各方面性能均良好的生物降解性树脂材料,人们希望用它们代替常用的聚乙烯、聚丙烯等合成高聚物。PHB 和 PHBV 具有和聚丙烯(PP)相似的熔点、结晶度和 T_g 。但天然 PHB 的机械性能差、容易热解、耐溶剂性差、结晶度过高、难以加工。PHBV 属于热塑性高分子材料,具有较高的生物相容性、憎水性及较好的物理性能和加工性能。纤维素或其衍生物与这类聚合物的共混,可改变其结晶与非结晶结构,使其抗冲击性得到改善,获得机械性能优良,降解速度较快的制品。Sanchez-Garcia 等^[21]用分别用 3 种多聚物 PLA、PHBV 和聚己内酯 PCL 同 α -纤维素微丝制成可生物分解

的复合物。发现纤维素纳米丝可以很好地分散在这 3 种生物高聚物中,但当纳米纤维素的质量分数超过 5% 时,可明显观察到纳米丝的团聚现象,同时 3 种生物复合物的憎水性、憎油性均得到改善,可制成生物降解的,性能优越的包装材料。

3 应用及存在的问题

为了保护环境,生物材料的使用已经成了关键之一,21 世纪的材料革命或许就是绿色复合材料的研制。绿色复合材料可以应用在各个领域,比如一次性的塑料制品如塑料袋,碗筷,农用薄膜等,或制成寿命为若干年的建材和装饰材料,以及飞机、汽车的配件、儿童玩具等^[22-23]。但对于纳米纤维素绿色复合材料,目前还有许多问题待解决:第一,纳米纤维素没有商品化产品,亟待研发出高效、便捷的分选处理技术,能够低成本和低降解率地从天然材料中分离出纳米晶体;第二,由于纤维素强烈的氢键作用,制备过程对水介质和极性环境的依赖性、水解尺寸的不稳定性,极性的纳米纤维素在非极性溶剂中很难均匀分散;第三,极性的纤维素材料与非极性的聚合物之间的不相容性,在不改性的情况下使二者很难有很好的胶合强度。全生物降解的纳米复合材料是一类新兴材料,就目前而言,如何得到真正意义上的绿色复合材料,及其热、光、生物降解机理还有待进一步研究。

参考文献

- [1] Luo S, Netravali A N. Interfacial and mechanical properties of environment friendly "green" composite made from pineapple fibers and poly (droxybutyrate-co-valerate) resin [J]. Mater Sci, 1999, 34: 3709 - 3715.
- [2] Takagi H. Biodegradation behavior of starch-based "green" composites reinforced by Manila hemp fibers [C]//Proceedings of 3rd international conference on eco-composites. Stockholm, 2005: 141 - 146.
- [3] Netravali A N, Chabba S. Composites get greener [J]. Materials Today, 2003, 6: 22 - 29.
- [4] Xiaodong C, Hua D, Chang M L. New nanocomposite materials reinforced with flax cellulose nanocrystals in waterborne polyurethane [J]. Biomacromolecules, 2007, 8: 899 - 904.
- [5] Hermann A S, Nikel J, Riedel U. Construction materials Based upon biologically renewable resources-from components to finished parts [J]. Polymer Degrad Stab, 1998, 59: 251 - 259.
- [6] Avella M, Martuscelli E, Pascucci B. A new class of biodegradable materials: Poly-3-hydroxy butyrate/steam exploded straw fiber composites [J]. Application Polymer Science, 1993, 49: 2091 - 2098.
- [7] Jiang L, Hinrichsen G. Flax and cotton fiber reinforced biodegradable

- polyester amide composites, characterization of biodegradation[J]. *Die Angew Makromol Chem*, 1999, 268: 18 - 21.
- [8] Sakurada I, Nukushima Y, Ito T. Experimental determination of the elastic modulus of crystalline regions in oriented polymers[J]. *Polym Sci*, 1962, 57: 651 - 660.
- [9] Page D H, EL-Hosseiny F. The mechanical properties of single wood pulp fibres: Part VI. Fibril angle and the shape of the of the stress strain curve[J]. *Pulp Pap Sci*, 1983, 9(4): 99 - 100.
- [10] Mathew A P, Dufresne A. Morphological investigation of nanocomposites from sorbitol plasticized starch and tunicin whiskers[J]. *Biomacromolecules*, 2002, 3: 609 - 617.
- [11] Pu Yunqiao, Zhang Jianguo, Elder T, *et al.* Investigation into nanocelluloses versus acacia reinforced acrylic films[J]. *Composites: Part B*, 2007, 38: 360 - 366.
- [12] 袁莉, 马晓燕. 分子复合材料的研究进展[J]. *高分子材料科学与工程*, 2004, 20(5): 45 - 50.
- [13] Angls M N, Dufresne A. Plasticized starch/tunicin whiskers nanocomposites[J]. *Macromolecules*, 2000, 33: 8344 - 8353.
- [14] Alemdar A, Sain M. Biocomposites from wheat straw nanofibers: Morphology, thermal and mechanical properties[J]. *Composites Science and Technology*, 2008, 68: 557 - 565.
- [15] Takagi H, Asano A. Effects of processing conditions on flexural properties of cellulose[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2008, 39: 685 - 689.
- [16] Gindl W, Keckes J. All-cellulose nanocomposite[J]. *Polymer*, 2005, 46: 10221 - 10225.
- [17] Grunert M, Winter W T. Nanocomposites of cellulose acetate butyrate reinforced with cellulose nanocrystals[J]. *Journal of Polymers and the Environment*, 2002, 10: 27 - 30.
- [18] Gindl W, Keckes J. Tensile properties of cellulose acetate butyrate composites reinforced with bacterial cellulose[J]. *Composites Science and Technology*, 2004, 64: 2407 - 2413.
- [19] Oksman K, Mathew A P, Bondeson D, *et al.* Manufacturing process of cellulose whiskers/poly(lactic acid) nanocomposites[J]. *Composites Science and Technology*, 2006, 66: 2776 - 2784.
- [20] Petersson L, Kvien I, Oksman K. Structure and thermal properties of poly(lactic acid)/cellulose whiskers nanocomposite materials[J]. *Composites Science and Technology*, 2007, 67: 2535 - 2544.
- [21] Sanchez-Garcia M D, Gimenez E, Lagaron J M. Morphology and barrier properties of solvent cast composites of thermoplastic biopolymers and purified cellulose fibers[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2008, 71: 235 - 244.
- [22] Xiaosong Huang, Netravali A. Characterization of flax fiber reinforced soy protein resin based green composites modified with nano-clay particles[J]. *Composites Science and Technology*, 2007 67: 2005 - 2014.
- [23] Ashori A. Wood-plastic composites as promising green-composites for automotive industries [J]. *Bioresource Technology*, 2008, 99: 4661 - 4667. ■

空气产品公司捐款救助汶川地震的中国受灾儿童

空气化工产品公司 2008 年 5 月 30 日宣布向救助儿童会(Save the Children)中国地震灾区儿童救助专项项目捐赠 10 万美元。5 月 12 日在中国西部四川发生的地震摧毁了学校、孤儿院、医院以及其他许多为儿童提供服务的机构。为了帮助地震受灾儿童尽早恢复生活,救助儿童会已开始

在受灾地区为小学生们设立儿童活动中心以及临时教室。空气产品公司在全球为工业制造、科技、能源和医疗护理等领域的客户提供独特的产品和生产方案,其中包括工业气体产品、特种和加工气体、功能材料和相关设备及服务。自 1940 年成立以来,空气产品公司已在半导体材料、加氢炼制、家居保健服务、天然气液化、高级涂料和粘合剂等主要高增长市场上确立了领先地位。该公司在创新的企业文化、完善的管理和对环境及安全的保护承诺方面得到了广泛的赞誉。

空气产品公司主席、总裁兼首席执行官 John McGlade 表示:“我们公司在四川生活和工作的员工在这次灾难性的

地震中没有受伤。但是看到这次地震的灾难性后果,成千上万的人,尤其是儿童无家可归,我们的心情很悲痛。空气产品公司这个全球大家庭一直都向有需要帮助的人们伸出援手。救助儿童会在灾难救助以及儿童发展项目方面有 75 年的经验,于 1995 年起就开始在中国开展工作,有能力帮助受灾儿童以及他们的家庭解决其特殊需求”。

空气产品公司亚洲区总裁莫炜邦(Wilbur Mok)表示:“我们公司全球的员工、尤其在亚洲的员工都希望能够为地震救灾工作做点贡献。除了公司捐赠善款给救助儿童会之外,我们在亚洲区筹集员工的自愿捐款。同时,空气产品(中国)公司还捐出与中国员工现金捐款数额相同的金额,连同员工的所有善款将交给中国红十字会”。

救助儿童会是不断为全世界的儿童创造改变的领先独立组织。在过去 75 年,该组织已经帮助严重危及中的儿童提高健康、教育和经济状况,并帮助儿童从战争、冲突和自然灾害的影响中恢复。(王嘉洁)