

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2018.02.004

表面处理对剑麻纤维性能及与淀粉相容性的影响

常瑶, 胡呈元, 聂琴, 周晓东

(华东理工大学化学工程联合国家重点实验室, 上海 200237)

摘要: 采用碱处理、硅烷偶联剂处理以及两者复合的处理方法对剑麻纤维进行表面改性, 研究了不同处理方法对剑麻纤维的性能以及剑麻纤维 / 淀粉复合材料界面粘结性能的影响。通过傅立叶变换红外光谱仪、热重分析仪、扫描电子显微镜和万能试验机对不同处理的剑麻纤维进行表征, 使用拔出实验测试剑麻 / 淀粉复合材料的界面粘结情况, 并采用二参数威布尔模型计算拉伸强度和界面剪切强度。结果表明, 所有处理方法都能提高剑麻纤维的热稳定性和界面剪切强度。与未处理纤维相比, 碱处理后的剑麻纤维与淀粉的界面剪切强度最高, 为 2.011 MPa, 提高了 19%。

关键词: 剑麻纤维; 碱处理; 硅烷偶联剂处理; 淀粉; 表面改性

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2018)02-0016-06

Effects of Surface Modification on Properties of Sisal Fibers and Compatibility with Starch

Chang Yao, Hu Chengyuan, Nie Qin, Zhou Xiaodong

(State Key Laboratory of Chemical engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: The surface of sisal fiber was treated by alkali treatment, silane treatment and combination of both treatments. The aim was to study the effects of surface modification on sisal fiber properties as well as on fiber / starch interface adhesion. Different treated fibers were characterized by Fourier transform-infrared spectroscopy, thermogravimetric analysis, scanning electron microscope and universal testing machine. Pull-out tests was utilized to analyze interface adhesion between sisal fiber and starch. The two-parameters Weibull model was used to calculate tensile strength and interface shear strength. The results show that all treatments can improve the thermal stability and interfacial shear strength. Compared with untreated sisal fiber, the highest interfacial shear strength value is 2.011 MPa by alkali treated fiber, which indicates an increase of 19%.

Keywords: sisal fiber ; alkali treatment ; silane treatment ; starch ; surface modification

传统塑料具有价格低廉、易于加工等特点, 广泛适用于食品、医药、化工等领域^[1]。但是, 由于石油基塑料存在着不可再生和难以降解的缺点, 导致环境问题日益突出^[2]。因此, 合成塑料被生物质能源取代成为大势所趋^[3-4]。在众多新能源中, 淀粉作为一种来源丰富、价格便宜、无污染可再生的绿色天然材料, 是目前最具发展前途的可生物降解材料之一^[5-7]。

然而热塑性淀粉材料由于自身力学性能的不足, 限制了应用的发展。研究发现, 加入与淀粉化学

结构相似的植物纤维作为增强体形成淀粉纤维复合材料, 其性能可得到明显的改善^[8]。与其他天然纤维相比, 剑麻纤维具有来源广泛、强度高、耐腐蚀和表面能高^[9]等优点, 因此是制备复合材料的理想增强体。但是在剑麻纤维 / 淀粉复合材料中, 由于剑麻纤维细胞壁特殊成分结构使其与淀粉的相容性比较差, 导致纤维分散不均, 因此对纤维进行表面处理, 改善二者的界面相容性, 成为制备高性能复合材料的关键^[10-11]。

笔者采用碱处理、硅烷偶联剂处理以及两者复

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项基金项目

通讯作者: 周晓东, 教授, 主要研究方向为聚合物基复合材料制备及成型技术、聚合物材料的界面和嵌段共聚物的组装行为及相关功能材料

E-mail: xdzhou@ecust.edu.cn

收稿日期: 2017-11-29

引用格式: 常瑶, 胡呈元, 聂琴, 等. 表面处理对剑麻纤维性能及与淀粉相容性的影响 [J]. 工程塑料应用, 2018, 46(2):16-21.

Chang Yao, Hu chengyuan, Nie Qin, et al. Effects of surface modification on properties of sisal fibers and compatibility with starch[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(2):16-21.

合的处理对剑麻纤维进行表面改性,进行了红外、表面形貌、热稳定性分析,并测试了不同处理方法得到的剑麻纤维的拉伸强度以及与淀粉的界面剪切强度。

1 实验部分

1.1 主要原材料

剑麻纤维:广西剑麻集团有限公司;

玉米淀粉:食品级,黄龙食品工业有限公司;

氢氧化钠 (NaOH):分析纯,上海凌峰化学试剂有限公司;

硅烷偶联剂:KH-550,南京创世化工助剂有限公司。

1.2 仪器及设备

傅立叶变换红外光谱 (FTIR) 仪: Thermo Nicolet 6700 型,美国 Nicolet 公司;

扫描电子显微镜 (SEM): JSM-6360LV 型,日本 Jeol 公司;

高温同步热分析仪: STA449F3 型,德国 Netzsch 公司;

微机控制电子万能试验机: UH2502 型,优鸿测控技术(上海)有限公司。

1.3 纤维表面处理

(1) 碱处理。

将剑麻纤维在 5% NaOH 溶液 (NaOH 与剑麻纤维质量比为 1:20) 中于 80℃ 下处理 1 h,然后用去离子水洗至中性,并在 40℃ 下干燥 12 h。

(2) 硅烷偶联剂处理。

配置 1% 的 KH-550 乙醇溶液 (乙醇与去离子水体积比为 1:1),用乙酸将 pH 值调至 3~4,然后将剑麻纤维浸渍在 KH-550 溶液中 3 h,取出并在 40℃ 下干燥 12 h。

(3) 碱和硅烷偶联剂处理。

先将纤维进行碱处理,再进行硅烷偶联剂的处理,实验步骤如 (1) 和 (2)。

1.4 拔出样品制备

将玉米淀粉和甘油按 1:0.35 质量比在 80℃ 下以 350 r/min 的速度进行机械搅拌糊化,持续 20 min。然后将温度升至 90℃,再逐滴加入戊二醛溶液 (1% 淀粉质量),以 500 r/min 的速度继续搅拌 50 min 后将淀粉溶液倒入自制的纤维玻璃模具中,空气中干燥 2 d,得到拔出实验样品,如图 1 所示。再将样品放置在装有饱和 K₂CO₃ 溶液的真空干燥器中一周,待测。

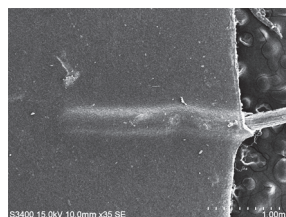


图 1 拔出实验样品的 SEM 照片

1.5 测试表征

(1) FTIR 分析。

不同处理后的剑麻纤维的官能团在 FTIR 仪上使用 KBr 压片方法测试,范围为 400~4000 cm⁻¹。

(2) 表面形貌 SEM 观察。

将不同处理后的剑麻纤维在 SEM 下观察表面形貌,加速电压为 15 kV,样品喷金时间为 30 s。

(3) 热稳定性分析。

不同处理后的剑麻纤维在高温同步热分析仪上测定热稳定性。测试条件为:氮气气氛,室温~600℃,升温速率为 10℃/min。

(4) 拉伸强度测试。

剑麻纤维拉伸强度使用微机控制电子万能试验机按 ISO 11566-1996 测试,试验速度为 1 mm/min。用双面胶将剑麻纤维固定在玻璃片上,并用光学显微镜在三个不同位置测量长度取平均值作为纤维的直径。假设纤维是一个圆形的横截面积并且没有空腔。使用二参数威布尔分布^[12]处理拉伸强度数据如式 (1) 所示。至少测量 15 个样品。

$$P(\sigma) = 1 - \exp\left[-\left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)^m\right] \quad (1)$$

式中: σ 代表拉伸强度; $P(\sigma)$ 代表拉伸强度的二参数威布尔分布; m 和 σ_0 代表形状和尺寸参数。 $\sigma > 0$, $\sigma_0 > 0$, $m > 0$ 。

通过将式 (1) 两边取对数变形得到式 (2)。

$$\ln\left[\ln\frac{1}{1-P(\sigma)}\right] = m \ln \sigma - m \ln \sigma_0 \quad (2)$$

威布尔分布失效率又可用式 (3) 估算。

$$P(\sigma) = \frac{i}{n+1} \quad (3)$$

式中: i 代表样品的编号顺序; n 代表总样品个数。

通过式 (2) 和 (3),参数 m 和 σ_0 可以根据与 $\ln \sigma$ 产生的直线得到。再由式 (4) 得到剑麻纤维的平均拉伸强度 ($\bar{\sigma}$)。

$$\bar{\sigma} = \sigma_0 \Gamma\left(1 + \frac{1}{m}\right) \quad (4)$$

(5) 界面剪切强度测试。

界面剪切强度按 ISO 11566-1996 测试,剑麻纤维的直径测量方法与拉伸强度测试时相同。拔出实验示意图如图 2 所示。同样使用二参数威布尔分布处理界面剪切强度数据。根据式 (5) 计算界面剪切强度 τ 。至少测量 10 个样品。

$$\tau = \frac{F_{\max}}{\pi dl} \quad (5)$$

式中: $F_{\max}$ 为拔出拉力; d , l 分别为纤维直径长度和包埋长度。

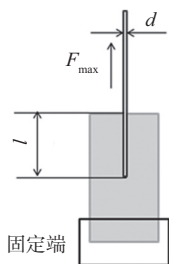
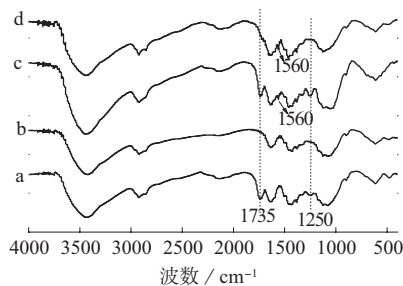


图 2 拔出实验示意图

2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析

图 3 是不同处理后剑麻纤维的 FTIR 谱图。特征峰 1735 cm^{-1} 是半纤维素和木质素中芳香成分 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动峰,特征峰 1250 cm^{-1} 是半纤维素和木质素中的芳基-烷基醚化合物中 $\text{C}-\text{O}$ 的伸缩振动峰。从图 3 可知,经过碱处理后剑麻纤维的特征峰 1735 cm^{-1} 和 1250 cm^{-1} 明显消失,这主要是因为碱处理除去了剑麻纤维中的半纤维素和部分木质素以及一些低分子杂质。经过 KH-550 处理后,曲线 c, d 在 1560 cm^{-1} 处出现了一个新的峰,此处是 KH-550 中 $-\text{NH}_2$ 的弯曲振动峰,说明 KH-550 成功地接枝在纤维表面。



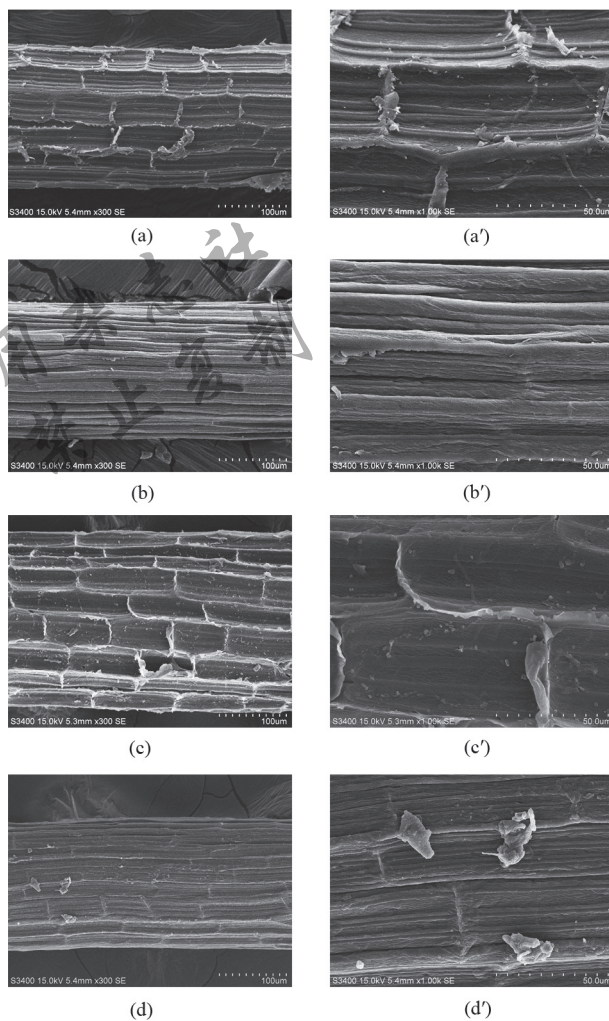
a—未处理; b—NaOH 处理;
c—KH-550 处理; d—NaOH + KH-550 处理

图 3 不同处理后剑麻纤维的 FTIR 谱图

2.2 表面形貌分析

图 4 是不同处理后剑麻纤维的 SEM 照片。从

图 4 可知,未处理的剑麻纤维直径较大,表面有很多节纹,并且有很多杂质小颗粒。碱处理后,剑麻纤维直径变小,表面的节纹明显减少甚至消失,杂质小颗粒也基本去除。纤维的直径变小主要是由于碱处理除去了剑麻纤维的半纤维素和部分木质素。杂质小颗粒的去除增加了纤维的纵横比。再经过硅烷偶联剂处理后,剑麻纤维表面更粗糙,出现一些小颗粒状物质。小颗粒状物质的出现是 KH-550 小分子聚集而成。



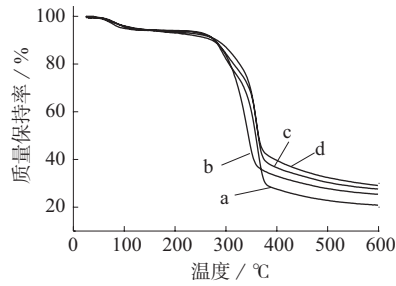
a, a'—未处理; b, b'—NaOH 处理;
c, c'—KH-550 处理; d, d'—NaOH + KH-550 处理
放大倍数: a, b, c, d—放大 300 倍; a', b', c', d'—放大 1000 倍

图 4 不同处理后剑麻纤维的 SEM 照片

2.3 热稳定性分析

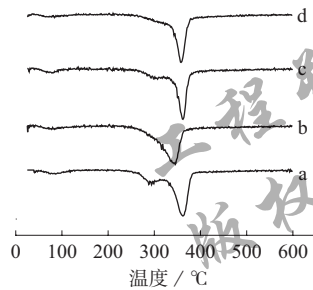
图 5、图 6 分别是不同处理后的剑麻纤维的热重 (TG) 及微分热重 (DTG) 曲线。从图 5 可以看出,经过碱处理和 KH-550 处理后,剑麻纤维的质量保持率均有所提高。碱处理由于去除了剑麻纤维的半纤维素和部分木质素,使其热稳定性提高。而

KH-550 处理显示更高的质量保持率可能与接枝的硅烷偶联剂的降解有关,相似的结果可以从其它文献报道中看出^[13]。从图 6 可以看出,未经过碱处理的纤维有两个分解峰 294℃和 362℃,分别对应着半纤维素和纤维素的热解,这与其它文献的报道基本一致^[9]。经过碱处理后,第一个分解峰消失,证明碱处理后剑麻纤维的半纤维素被除去,这与红外表征的结果相一致。



a—未处理; b—NaOH 处理;
c—KH-550 处理; d—NaOH +KH-550 处理

图 5 不同处理后剑麻纤维的 TG 曲线



a—未处理; b—NaOH 处理;
c—KH-550 处理; d—NaOH +KH-550 处理

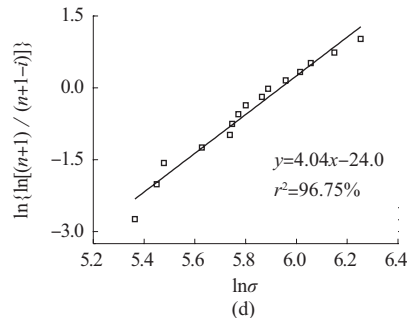
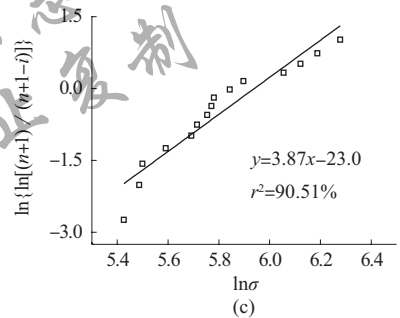
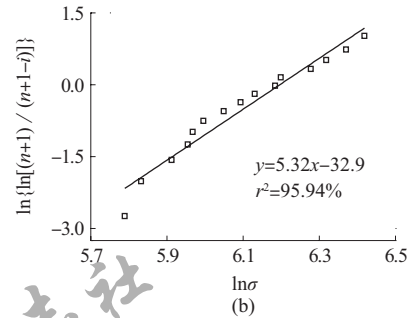
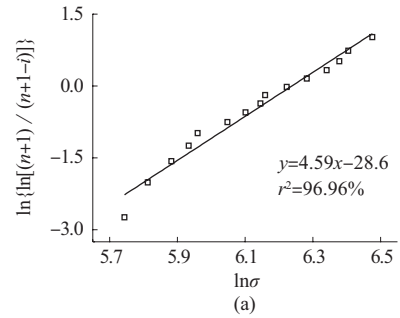
图 6 不同处理后剑麻纤维的 DTG 曲线

2.4 拉伸强度分析

剑麻纤维拉伸强度的二参数威布尔分布如图 7 所示,相关拉伸强度和参数如表 1 所示。未处理的剑麻纤维的拉伸强度为 468 MPa,这与文献报道相一致^[14]。所有处理都降低了剑麻纤维的拉伸强度。碱处理条件略微降低了拉伸强度,为 454 MPa,主要是由于天然纤维的分子结构解聚,产生了短微晶,使拉伸强度降低。对于硅烷偶联剂处理,降低到 345 MPa,主要是因为使用的酸性介质会催化两个脱水葡萄糖单元之间的 β -1,4 糖苷键断裂以及纤维素链段的减少,所以会降低纤维的拉伸强度^[15]。

2.5 拔出实验分析

剑麻纤维和淀粉的界面剪切强度的二参数威布尔分布如图 8 所示,界面剪切强度和形状尺寸参数如表 2 所示。从表 2 可以看出,未处理纤维



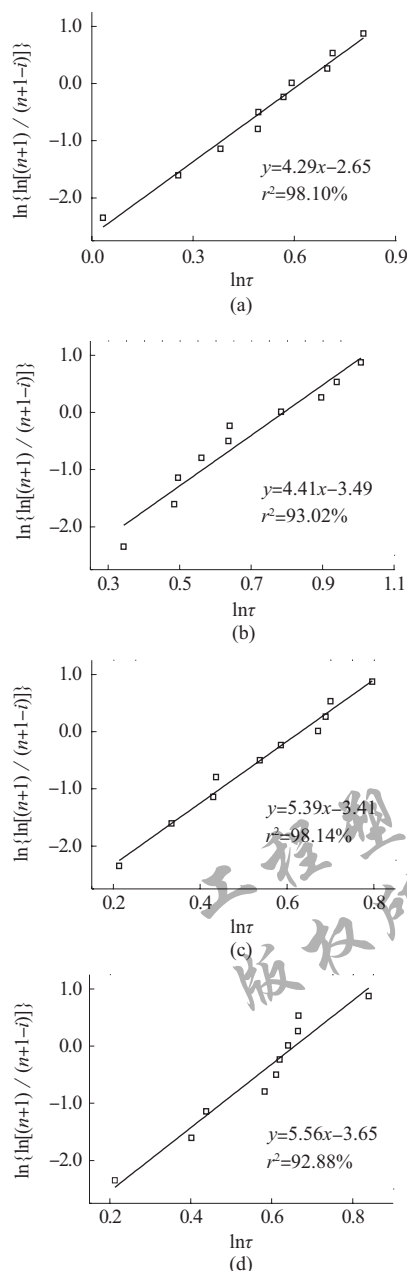
a—未处理; b—NaOH 处理;
c—KH-550 处理; d—NaOH +KH-550 处理

图 7 不同处理后剑麻纤维拉伸强度的二参数威布尔分布

表 1 不同处理后剑麻纤维的拉伸强度

处理方式	σ_0 /MPa	m	$\bar{\sigma}$ /MPa
未处理	512	4.59	468
NaOH 处理	491	5.32	454
KH-550 处理	380	3.87	345
NaOH+KH-550 处理	380	4.04	345

/ 淀粉的界面剪切强度是 1.690 MPa。所有的处理方法都能增强界面剪切强度,其中碱处理增加最多,增加了 19%;硅烷偶联剂处理后略微增加



a—未处理; b—NaOH 处理;

c—KH-550 处理; d—NaOH +KH-550 处理

图8 不同处理后剑麻纤维和淀粉界面剪切强度的二参数威布尔分布

表2 不同处理后剑麻纤维和淀粉的界面剪切强度

处理方式	σ_0 / MPa	m	$\bar{\sigma}$ / MPa
未处理	1.857	4.287	1.690
NaOH 处理	2.206	4.410	2.011
KH-550 处理	1.881	5.392	1.734
NaOH+KH-550 处理	1.929	5.559	1.782

到 1.734 MPa,两者复合的处理方法效果居中,为 1.782 MPa。碱处理的提高主要是由于增加了剑麻纤维与淀粉的接触面积,从而增加了机械咬合能力。碱处理后纤维束打开,纤维直径变小,从而有了更

多的接触面积。另一方面,碱处理去除了剑麻纤维中非纤维的组成部分,—OH 基团更容易暴露出来,可以与淀粉形成更强的氢键,从而增加界面剪切强度。硅烷偶联剂处理后界面剪切强度提高可能是由于接枝到纤维表面的—NH₂与淀粉之间化学键的形成^[12]。相比其它处理方法,碱处理对剑麻纤维/淀粉的界面剪切强度效果更好。M. A. Sawpan 等^[16]研究了不同处理方法对大麻纤维增强聚乳酸复合材料的界面剪切强度的影响,未处理的界面剪切强度为 5.55 MPa,碱处理后提高到 11.41 MPa,硅烷偶联剂处理后为 8.22 MPa,两者复合的处理后为 9.87 MPa。本研究中不同处理后界面剪切强度的提高趋势与 M. A. Sawpan 的研究一致。

3 结论

碱处理去除了半纤维素和部分木质素,并且导致了纤维束的原纤维化而直径变小,可以从 FTIR 谱图和 SEM 照片上得到证明。硅烷偶联剂处理从 SEM 照片上可以看出纤维表面更粗糙,通过 FTIR 图谱上—NH₂的产生可以证明 KH-550 接枝到了纤维表面。所有处理方法都提高了纤维的热稳定性,其中两者复合处理方法的纤维稳定性最好。所有的处理方法都不同程度地降低了纤维的拉伸强度,碱处理降低得最少。与未处理纤维相比,所有处理的纤维与淀粉的界面剪切强度都有所提高,尤其是碱处理后界面剪切强度达到 2.011 MPa,提高了 19%。

参考文献

- [1] Yu Y, Huang X, Yu W. A novel process to improve yield and mechanical performance of bamboo fiber reinforced composite via mechanical treatments[J]. Composites Part B, 2014, 56(1):48-53.
- [2] Nasri-Nasrabadi B, Behzad T, Bagheri R. Preparation and characterization of cellulose nanofiber reinforced thermoplastic starch composites[J]. Fibers & Polymers, 2014, 15(2):347-354.
- [3] Müller C M, Laurindo J B, Yamashita F. Composites of thermoplastic starch and nanoclays produced by extrusion and thermopressing[J]. Carbohydrate Polymers, 2012, 89(2):504-510.
- [4] 陈庆,崔彪. 全淀粉生物降解塑料技术研究现状[J]. 塑料工业, 2009, 38(1):1-5.
Chen Qing, Cui Biao. Research status of full starch biodegradable plastics[J]. China Plastics Industry, 2009, 38(1):1-5.
- [5] Ashogbon A O, Akintayo E T. Recent trend in the physical and chemical modification of starches from different botanical sources: a review[J]. Starch-Stärke, 2014, 66(1-2):41-57.
- [6] Dai H G, Chang P R, Geng F Y, et al. Preparation and properties of starch-based film using *N, N*-bis(2-hydroxyethyl) formamide as

- a new plasticizer[J]. Carbohydrate Polymers, 2009, 48(8):866-870.
- [7] Gao J, Luo Z G, Luo F X. Ionic liquids as solvents for dissolution of corn starch and homogeneous synthesis of fatty-acid starch esters without catalysts[J]. Carbohydrate Polymers, 2012, 89(4):1 215.
- [8] Wang C, Li F, Wang L, et al. Research on thermoplastic starch and different fiber reinforced biomass composites[J]. Rsc Advances, 2015, 5(62):49 824-49 830.
- [9] Wu C S, Yen F S, Wang C Y. Polyester / natural fiber biocomposites:Preparation, characterization, and biodegradability[J]. Polymer Bulletin, 2011, 67(8):1 605-1 619.
- [10] Ahmad F, Choi H S, Park M K. A review:Natural fiber composites selection in view of mechanical, light weight, and economic properties[J]. Macromolecular Materials & Engineering, 2015, 300(1):10-24.
- [11] 刘鹏,李方义,管凯凯,等. 淀粉 / 植物纤维改性的研究现状 [J]. 材料保护, 2013(s2):154-159.
- Liu Peng, Li FangYi, Zeng Kaikai, et al. Research status of starch and plant fiber modification[J]. Journal of Materials Protection, 2013(s2):154-159.
- [12] Orue A, Jauregi A, Peña-Rodriguez C, et al. The effect of surface modifications on sisal fiber properties and sisal / poly (lactic acid) interface adhesion[J]. Composites Part B, 2015, 73(781-784):132-138.
- [13] Rachini A, Le Troedec M, Peyratout C, et al. Chemical modification of hemp fibers by silane coupling agents[J]. J Appl Polym Sci, 2012, 123(1):601-610.
- [14] Kalia S, Kaith B S, Kaur I. Pretreatments of natural fibers and their application as reinforcing material in polymer composites——A review[J]. Polym Eng & Sci, 2009, 49(7):1 253-1 272.
- [15] Arbelaiz A, Cantero G, Fernandez B, et al. Flax fiber surface modifications:effects on fiber physico mechanical and flax / polypropylene interface properties[J]. Polym Composite 2005, 26(3):324-332.
- [16] Sawpan M A, Pickering K L, Fernyhough A. Effect of fibre treatments on interfacial shear strength of hemp fibre reinforced polylactide and unsaturated polyester composites[J]. Composites Part A:Applied Science & Manufacturing, 2011, 42(9):1 189-1 196.

欢迎订阅 2018 年《工程塑料应用》、《化学分析计量》及合订本光盘

邮发代号 24-42, 24-138 全国各地邮局均可订阅

也可直接通过邮局或银行汇款向《工程塑料应用》杂志社订阅《工程塑料应用》、《化学分析计量》及合订本光盘,请注明订阅期刊 / 光盘的名称、收件人、邮编及地址。

《工程塑料应用》国内外公开发行的全国性塑料专业技术类刊物,月刊,大 16 开本,每月 10 日出版。本刊为中文核心期刊,是中国合成树脂供销协会会刊,荣获首届、第二届、第三届国家期刊奖等多项国家、省部级优秀期刊奖,入选美国化学文摘 (CA) 千种表。2018 年定价 15 元 / 期,全年 180 元。目前杂志社尚有部分 2000 年以来的单册和合订本库存,如需订阅,请联系杂志社。

《化学分析计量》国内外公开发行的全国性分析、计量专业技术类刊物,双月刊,大 16 开本,单月 20 日出版。本刊为中国科技核心期刊,荣获多项省部级优秀期刊奖,入选美国化学文摘 (CA) 千种表。2018 年定价 15 元 / 期,全年 90 元。目前杂志社尚有部分 2000 年以来的单册和合订本库存,如需订阅,请联系杂志社。

《工程塑料应用》、《化学分析计量》合订本光盘 杂志社已将《工程塑料应用》自创刊号 (1973 年) 至 2016 年底共 44 卷 326 期的期刊电子化,并制成合订本光盘,现公开发售;同时也将《化学分析计量》自创刊号 (1992 年) 至 2016 年底

共 25 卷 115 期的期刊电子化,并制成合订本光盘,现公开发售。合订本光盘既可按作者、文题、关键词、年、期等分类查阅各期刊已发表的所有科技文章和科技信息的全文,又可根据读者自定义的关键词进行全文检索,非常方便、实用。《工程塑料应用》合订本光盘优惠售价 550 元;《化学分析计量》合订本光盘优惠售价 260 元。

邮局汇款:

收款地址:济南市天桥区田庄东路 3 号

收款单位:《工程塑料应用》杂志社

邮编:250031

电话:(0531)85878223 85878057 85878278

传真:(0531)85947355

银行汇款:

户 名:山东非金属材料研究所

开户银行:济南市工商银行经十一路支行

账 号:1602001229014425546

网上订阅: <http://www.epa1973.com>