

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2015.01.001

纺织废料生物复合板的制备及其表征^{*}

邱金帆, 张海泉

(江南大学生态纺织教育部重点实验室, 江苏无锡 214122)

摘要: 采用废棉纤维、废涤纶和废涤棉纤维, 利用真菌培养把废纤维缠结在一起并经过一定的后加工处理得到了轻质环保的纺织废料生物复合 (TWBCs) 板。利用傅立叶变换红外光谱仪分析了其中含有的纤维成分, 利用扫描电子显微镜 (SEM) 观察 TWBCs 板的表面及截面形貌。结果表明, 含有三种不同纤维成分的 TWBCs 板的红外光谱明显具有不同的特征; SEM 分析表明, 纤维和真菌的菌丝体已经很好地结合在一起。土壤降解测试证明 TWBCs 板具有一定的生物可降解性。废棉纤维 TWBCs 的降解性能较强, 废涤纶 TWBCs 的降解性能次之, 而废涤棉 TWBCs 的最差。该方法制备工艺简单、周期短、成本低廉且所制备的 TWBCs 材料具有生物可降解性。

关键词: 纺织废料; 生物复合; 表面形貌; 生物可降解性

中图分类号: TQ327.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2015)01-0001-05

Preparation and Characterization of Textile Waste Bio-Composite Panels

Qiu Jinfan, Zhang Haiquan

(Key Laboratory of Eco-Textile, Ministry of Education, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

Abstract : Light and green textile wastes bio-composites (TWBCs) panels were prepared from waste cotton fibers, waste polyester fibers and waste polyester-cotton fibers by the use of fungus cultivation to intertwine the waste fibers and then certain post-processing. The component of bio-composite panels was measured by Fourier transform infrared spectroscopy. Then the surface and cross-sectional morphology of the panels were observed by scanning electron microscope (SEM). The results show that infrared spectroscopy of the three TWBCs panels consist of three kinds of fibers has obviously different characteristics. SEM analysis reveal that the intertwining between fibers and fungal mycelium is considerable. Soil degradation test demonstrate that TWBCs panels has a certain biodegradability. Furthermore, the biological degradation properties of waste cotton fiber composites is the best, waste polyester-cotton composites is followed, and waste polyester bio-composites is the worst. The preparation process is simple, shortly-periodical, low cost and the prepared panels have biological degradation properties.

Keywords : textile waste ; bio-composite ; surface morphology ; biodegradation

当前我国既是纺织品生产大国也是纺织品消费大国, 每年形成百亿吨的废旧纺织品。由于人们生活消费水平的提升和纺织品使用周期的缩短, 造成了纺织品的供不应求和纺织品价格上扬的严重问题, 这对纺织行业的发展和人民生活水平的提高是个巨大的挑战。据相关资料, 目前全球每年形成的纺织废料高达 3 000 多万吨^[1-2], 其中很大一部分被直接焚烧或者掩埋, 只有极少一部分作为废旧资源回收再利用。但是针对合成化纤由于其在土壤中不易降解的缺陷且焚烧过程中会释放大量有毒化学气体造成严重大气污染的问题^[3], 我们必须找出解决资源短缺、环境污染等问题的最佳方案。因此, 为了节约资源、保护环境, 对纺织废料的回收再利用逐渐成为当今纺织材料领域的研究热点。根据前人的相关研究, 比如利用棉纺厂废料来栽培凤尾

菇可能会成为食用菌生产的一个可行替代方案, 以及纤维增强混凝土作为建筑材料^[4]和纺织废料作为保温材料^[5]。所以笔者从变废为宝的角度出发对纺织废料的再利用提出了新的想法, 利用生物技术培养菌丝体来取代对环境污染大的化学试剂, 使废纤维缠结形成一种新型的纺织废料生物复合材料 (TWBCs) 板。

纺织废料主要包括纺纱过程中所产生的下脚短纤维、废纱和回丝, 以及服装制作和加工过程中产生的边角料, 还有居民生活中丢弃的纺织纤维及其

^{*} 国家高技术研究发展计划 (863) 资助项目 (2012AA030313), 国家自然科学基金项目 (51203064), 江苏省产学研联合创新基金项目 (BY2012068)

联系人: 邱金帆, 硕士, 主要从事纺织废料的应用研究

收稿日期: 2014-10-26

制品^[6]和聚酯塑料瓶为代表的废弃塑料制品。笔者采用的是棉纤维、涤纶废丝,主要来自学校纺纱实验室。采用的真菌是糙皮侧耳、平菇菌种。平菇是一种适应性相对较强的食用菌,其可利用的营养物质为含有木质类和纤维质的植物残体。所以在本实验中利用棉纤维和麸皮作为平菇的营养物质,在真菌培养过程中需要加入麦麸作为氮源^[7-8],因此选择合适的氮源对最终成品的性能也有一定的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

棉纤维:自制;

涤纶废丝:南通金米来化纤有限公司;

糙皮侧耳、平菇菌种:北京北纳创联生物技术研究所;

葡萄糖、琼脂、 KH_2PO_4 、 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$:分析纯,国药集团化学试剂有限公司;

麦麸:市售。

1.2 主要设备和仪器

单人超净工作台:SW-CJ-1D型,苏州净化设备有限公司;

生化培养箱:BSP-150型,上海博迅实业有限公司医疗设备厂;

台式恒温振荡器:TS-200B型,上海天呈实验仪器制造有限公司;

立式自动压力蒸汽灭菌锅:致微(厦门)仪器有限公司;

电子天平:EL204型,梅特勒托利多仪器(上海)有限公司;

电热恒温干燥箱:DHG101-3型,上虞市沪越仪器设备厂;

扫描电子显微镜(SEM):SU1510型,日本Hitachi公司;

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪:Nicolet iS10型,苏州拓普医药科技有限公司;

开清棉机:HYFU 218 D型,江阴恒远机械制造有限公司;

梳棉机:AS181型,上海东华大学;

接种钩、试管、三角烧瓶等常用玻璃仪器:实验室自备。

1.3 TWBCs 板的制备

TWBCs板是指利用生物技术(真菌培养)把废纺纤维缠结在一起并经过一定的后加工处理得到的一种具有质轻环保特点的生物复合材料板。

TWBCs板的制备过程为:废纺纤维→混合→梳理→纤维网→入模→真菌培养→接种→TWBCs生长→烘干→取样^[9]。图1为TWBCs板的制备过程示意图。其制备过程主要分成两部分:一是废纺纤维的制备,二是真菌的培养过程。真菌培养过程很关键,这会关系到最终成型TWBCs板的质量和性能。

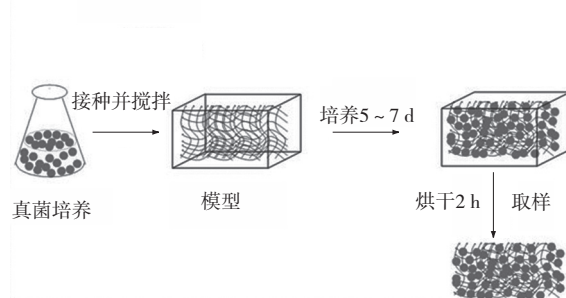


图1 TWBCs板的制备过程示意图

(1) 废纺纤维的制备。

纤维网的制备过程:废纺原料→除杂→开松→混合→梳理成网。

原材料经过除杂、开松、混合后再经过梳棉机梳理成网,利用切割机把纤维网切成几毫米或几厘米长度的大小以备实验使用,纤维长度的大小可能会影响材料最终的性能。

(2) 真菌培养。

首先取去皮马铃薯200g,切成小块,加水煮沸20min,滤去马铃薯块,滤液补至1000mL,再称取20g葡萄糖加入溶解。然后往20支干燥好的试管中分别加入100mg琼脂,接着各取7mL马铃薯葡萄糖溶液,剩余的马铃薯葡萄糖溶液倒入500mL三角烧瓶中。

称取葡萄糖(10g), KH_2PO_4 (1.5g), $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (1.0g)加入500mL去离子水中搅拌均匀,然后分别加入5只250mL三角烧瓶各100mL溶液,最后各瓶加入1.0g麸皮且振荡均匀。

将制作好的20支试管、3瓶500mL三角烧瓶培养液和5瓶250mL三角烧瓶溶液放入高压灭菌锅内灭菌2.5h,灭菌结束后,从灭菌锅取出并将20支试管倾斜至液面长度为试管的一半,固定一段时间后即可完成斜面制作的工作。

菌种活化:从平菇菌种中挑取菌丝接种到马铃薯-葡萄糖-琼脂(PDA)斜面培养基上进行活化培养,20~25℃条件下恒温培养,待菌丝长满斜面后备用。一级种制备:将活化好的菌种转接到PDA斜面上,20~25℃条件下恒温培养,制成一级菌种备用。在超净工作台上用接种钩从购买的糙皮侧耳平

菇试管菌种中截取 0.5 cm^2 菌块放到试管中(供以后接种扩大培养),并分别接种 0.5 cm^2 平菇斜面菌种 4 块于 250 mL 三角烧瓶培养液中且放在恒温摇床中,在 25°C 下静养 24 h,然后在转速 150 r/min 、温度为 30°C 的条件下振荡培养 5~7 d 时终止培养,得到液体菌种。

(3) 接种。

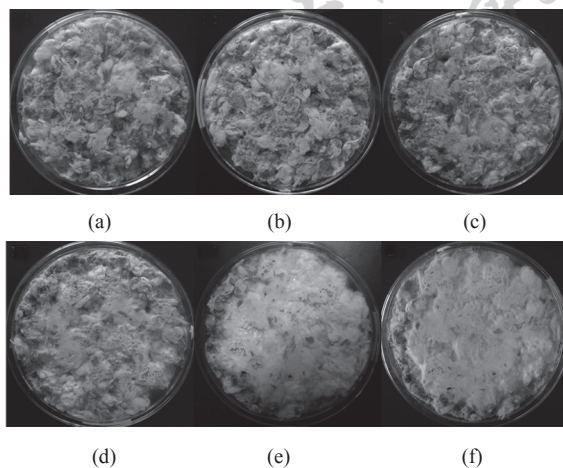
在混料机中将废纺纤维与麦麸(真菌营养物质来源)进行充分混合并放入一定大小的塑料盒中,在接种之前必须放在高压灭菌锅里进行灭菌处理,处理 2.5 h 后,在超净工作台中进行接种处理。其间需要用接种铲对纤维进行搅拌以便真菌尽量分布在纤维之中,还需用手进行轻压几下以达到要求的大致厚度。

(4) TWBCs 的生长。

将接种好的纤维塑料盒放置在生化培养箱中,温度为 25°C ,静养 5~7 d,随时进行观察真菌的生长情况并进行拍照记录。图 2 为 TWBCs 的生长过程图(采用废棉纤维,接种后 6 d)。

(5) 后处理。

待培养一段时间后从生化培养箱中取出塑料盒并放入鼓风干燥箱中进行烘干处理。



a—1 d; b—2 d; c—3 d; d—4 d; e—5 d; f—6 d

图 2 TWBCs 的生长过程图

1.4 性能测试

(1) FTIR 分析。

从所制备的 TWBCs 板上取一小块切成粉末,取一定量的 TWBCs 粉末分别与适量溴化钾混合研磨、压片,采集 FTIR 谱图。测试条件:波数 $4000\sim 400\text{ cm}^{-1}$,扫描次数 32 次,分辨率为 4 cm^{-1} 。

(2) 试样密度测定。

将制备好的试样烘干至恒重后称得质量为 M ,

测得体积为 V ,由表观密度公式(1)计算试样表观密度。

$$\rho = \frac{M}{V} \quad (1)$$

(3) 试样土壤降解性能测试。

将制备的 TWBCs 烘干至恒重后称得质量为 W_1 ,然后将 TWBCs 上下各垫一层尼龙窗纱,于自然条件下埋于地表之下约 $20\sim 25\text{ cm}$ 土壤中^[8]。隔 20 d 后取出,并干燥至恒重后称重得质量为 W_2 ,由(2)式计算试样的失重率。

$$W = \frac{W_1 - W_2}{W_1} \times 100 \quad (2)$$

式中, W 为样品失重率,%; W_1 为降解前样品质量, g; W_2 为降解后样品质量, g。

2 结果与讨论

2.1 废纺纤维与麸皮质量比的确定和 TWBCs 板的密度分析

表 1 为不同 TWBCs 的废纤维与麸皮的比例。主要是两种废纺纤维:废棉纤维和废涤纶纤维。切取的纤维长度为 5 mm 。废纤维与麸皮的质量比分别为 $1:1$, $1:2$ 和 $1:5$ 。观察整个材料的生长过程发现,废纤维与麸皮比例为 $1:1$ 时,成品的质量最好且色泽均匀,比例为 $1:2$ 时成品的光泽不是太好,最差的就是比例为 $1:5$ 时,此时麸皮较多,整个材料成品呈现的是麸皮的颜色,为暗黄色,结构不均匀。所以当纤维与麸皮的质量比为 $1:1$ 时所制得的最终成品具有比较好的性能和外貌。

表 1 不同生物复合材料的废纤维与麸皮比例

废纤维成分	纤维长度/mm	纤维/麦麸质量比	成品等级
棉纤维	5	1:1	优
棉纤维	5	1:2	良
棉纤维	5	1:5	差
涤纶	5	1:1	优
涤纶	5	1:2	良
涤纶	5	1:5	差

表 2 为不同废纤维成分、纤维长度制备的 TWBCs 板的密度。

表 2 不同废纤维成分、纤维长度制备的 TWBCs 板的密度

废纤维成分	纤维长度/mm	纤维/麦麸质量比	密度/($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)
棉纤维	20	1:1	0.239
棉纤维	5	1:1	0.256
涤纶	20	1:1	0.241
涤纶	5	1:1	0.305
涤棉	20	1:1	0.218
涤棉	5	1:1	0.274

由表 2 可见,纤维长度为两种:长的为 20 mm ,短的为 5 mm 。纤维成分为三种:棉、涤纶、涤棉混

合物,纤维与麦麸质量比为1:1。由表2可以看出,不同纤维成分和不同纤维长度的TWBCs板的密度都较低,在 $0.20 \sim 0.31 \text{ g/cm}^3$ 之间。由于纤维本身的密度比较低,纤维与菌丝体构成的连续体具有一定的细小孔隙,相比传统的聚苯乙烯泡沫塑料和聚苯乙烯类产品的密度 $0.015 \sim 0.03 \text{ g/cm}^3$ 稍高点,但是作为一种成本低廉、新型环保生物复合材料具有一定的应用前景。

2.2 TWBCs板的FTIR分析

图3为废棉纤维生物复合板与天然棉纤维的FTIR图。图4为废涤纶生物复合板与天然涤纶的FTIR图。图5为废涤纶棉生物复合板与天然棉纤维和涤纶的FTIR图。由图3~图5可见,由于本实验制备的是三种不同成分的TWBCs板,其三者的FTIR图具有相同的部分且显然有不同的部分。

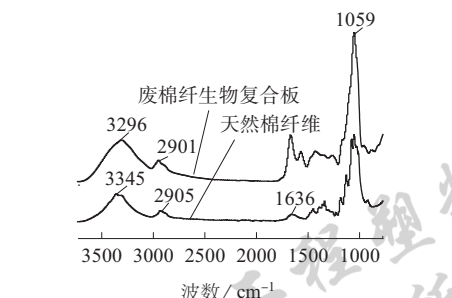


图3 天然棉纤维和废棉纤维生物复合板的FTIR图

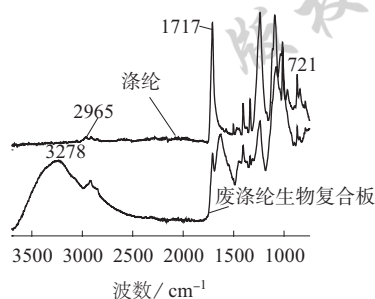


图4 天然涤纶和废涤纶生物复合板的FTIR图

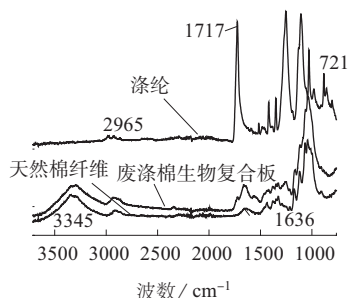


图5 天然涤纶、棉纤维和废涤纶棉生物复合板的FTIR图

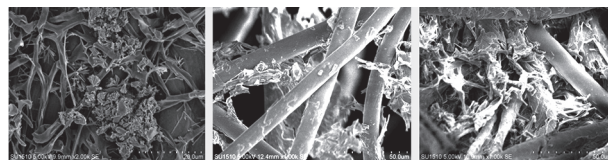
由图3可见,废棉纤维生物复合板具有和天然棉纤维相同的红外特征: $1200 \sim 950 \text{ cm}^{-1}$ 范围的糖类的吸收峰是纤维素纤维的特征吸收峰,天然纤

维素纤维与再生纤维素纤维的主要区别在 $1500 \sim 1200 \text{ cm}^{-1}$ 波段,再生纤维素纤维中 1417.5 cm^{-1} 和 1319.4 cm^{-1} 处的吸收峰是以 1376.4 cm^{-1} 处肩峰形式存在的,而天然纤维素纤维中两者是以独立吸收峰的形式存在的。天然棉纤维在 3345 cm^{-1} 处有—OH吸收峰, 2905 cm^{-1} 处有—CH₂伸缩振动吸收峰, 1636 cm^{-1} 处特征峰是由水分引起的,而在 $1500 \sim 1100 \text{ cm}^{-1}$ 处有与C—O—C伸缩振动有关的连续特征峰。

由图4可见,废涤纶生物复合板的红外特征:在 1717 cm^{-1} 处有酯类C=O伸缩振动吸收峰, 2965 cm^{-1} 处有—CH₂伸缩振动吸收峰。在 $1300 \sim 1100 \text{ cm}^{-1}$ 区间有C—O—C伸缩振动强吸收带,在 $900 \sim 700 \text{ cm}^{-1}$ 区间有丰富的吸收峰,说明大分子结构中存在苯环结构, 721 cm^{-1} 处强烈的特征吸收峰是由对位双取代苯环上—CH₂面内摇摆所造成的结果。而废涤纶生物复合板其红外特征有部分分别与前两者相似但是不同,因为涤纶的混合比例严重影响了其FTIR图的特征。由图5可见,废涤纶棉生物复合材料的红外特征:由于纤维中碳氢振动在 2965 cm^{-1} 和 2905 cm^{-1} 处产生了特征吸收峰,在 1717 cm^{-1} 处由于酯类C—O伸缩振动而产生了特征吸收峰, 721 cm^{-1} 处为对位双取代苯环上—CH₂面内摇摆所形成的特征吸收峰。

2.3 TWBCs板的形貌分析

图6为不同废纤维成分TWBCs板的SEM图。



(a) 棉纤维; (b) 涤纶; (c) 废涤纶棉

图6 不同废纤维成分TWBCs板的SEM图

从图6a可以看到呈花状的真菌的菌丝体把表面稍微粗糙的废棉纤维紧紧地包住^[10],而且菌丝比较连续且繁多,与棉纤维形成了比较紧密的结合体。从图6b可以看到表面较光滑的废涤纶纤维被菌丝体覆盖、缠结和穿插,与废棉纤维生物复合材料相比,明显的就是其纤维表面的真菌菌丝体的分布。从图6c可以清晰地看见,比较粗的废棉纤维和光滑且较细的废涤纶纤维被菌丝体紧紧地包裹着,这赋予了TWBCs新的特点即依靠菌丝体来取代传统的化学粘合剂将纤维粘合在一起,形成复合材料。

2.4 TWBCs 的生物降解特性分析

表 3 为不同废纤维成分 TWBCs 板的土壤降解特性的对比。

表 3 不同纺织废料复合材料的土壤降解特性

废材料成分	降解前质量 /g	降解后质量 /g	失重率 /%
棉纤维	35.90	18.24	49.19
涤纶	36.12	25.36	29.78
涤棉	34.28	20.47	40.28

由于土壤中的真菌具有分解纤维素和木质素并将其转换成甲壳质的能力,甲壳质是真菌用来建造其细胞壁的弹性硬分子。真菌能够合成大量的酶、氧化化合物、醇类和其它腐蚀性化学试剂,可以破坏纤维素的刚性结构和牢固的氢键。所以废棉纤生物复合材料的降解性能较强,废涤纶生物复合材料的降解性能次之,而废涤纶生物复合材料最差。

3 结论

(1) 三种不同纤维成分的 TWBCs 其形貌分别具有不同的特点,但是共同的特点就是纤维和真菌的菌丝体已经很好地结合在一起,共同构成了生物复合材料的结构特征。TWBCs 的结构比较简单,真菌的菌丝体把短纤维紧紧地缠绕在一起。其中菌丝体为基体,纤维为增强体,共同构成了一种密度低且环保低廉的生物复合材料。利用真菌的菌丝体取代传统的化学粘合剂来缠绕纤维达到质轻和环保低碳的效果,可以替代传统聚苯乙烯泡沫塑料和聚苯乙烯类产品,在包装材料和保温材料领域具有一定的应用前景,而且结合了生物和纺织学科的优势,是值得深入研究的。

(2) 实验制备的废棉纤生物复合材料具有和天然棉纤维共同的红外吸收特征峰,其中 $1200 \sim 950 \text{ cm}^{-1}$ 范围的糖类的吸收峰是纤维素纤维的特征吸收峰;废涤纶生物复合材料亦具有和天然涤纶纤维一样的红外吸收特征峰,其中在 1717 cm^{-1} 处有酯类 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动吸收峰, 721 cm^{-1} 处强烈的特征吸收峰是由对位双取代苯环上 $-\text{CH}_2-$ 面内摇摆所形成的;废涤棉生物复合材料亦具备天然棉纤维和天然涤纶的红外特征吸收峰。

(3) TWBCs 具有一定的生物降解性能,废棉纤生物复合材料的降解性能较强,废涤纶生物复合材料的降解性能次之,而废涤纶生物复合材料的最差,

但是也有降解的效果。

参考文献

- [1] Mishra R, Behera B, Militky J. Recycling of textile waste into green composites: Performance characterization[J]. Polymer Composites, 2014, 35(10): 1960–1967.
- [2] 姚穆, 陈美玉. 关于纺织产业形势和任务刍见 [C]. 两岸纺织科技研讨会. 西安: 西安工程大学, 2010: 1–4.
Yao Mu, Chen Meiyu. The situation and the mission concerning textile industries [C]. The Textile Technology Symposium of Two Sides of the Straits. Xi'an: Xi'an Polytechnic University, 2010: 1–4.
- [3] 裘愉发. 废弃纺织品的综合利用 [J]. 江苏纺织, 2007, 26(6): 68–70.
Qiu Yufa. Comprehensive utilization of waste textiles [J]. Jiangsu Textile, 2007, 26(6): 68–70.
- [4] Akadiri P O, Olomolaiye P O. Development of sustainable assessment criteria for building materials selection [J]. Engineering, Construction and Architectural Management, 2012, 19(6): 666–687.
- [5] Ana Briga-Sá, David Nascimento, Nuno Teixeira, et al. Textile waste as an alternative thermal insulation building material solution [J]. Construction and Building Materials, 2013, 38: 155–160.
- [6] 王一薇. 纺织废料的回收利用及安全控制 [J]. 中国纤检, 2007(9): 70–71.
Wang Yiwei. Recycling and security control of waste textiles [J]. China Fiber Inspection, 2007(9): 70–71.
- [7] 王振河, 武模戈, 董自梅, 等. 不同碳氮源对平菇菌株新 831 菌丝生长的影响 [J]. 湖北农业科学, 2007, 46(1): 91–93.
Wang Zhenhe, Wu Moge, Dong Zimei, et al. Effect of different carbon and nitrogen sources on the mycelium growth of new-831 in pleurotus ostreatus [J]. Hubei Agricultural Sciences, 2007, 46(1): 91–93.
- [8] 朱军峰, 张光华, 李俊国, 等. 热塑性淀粉的制备及其塑料膜性能研究 [J]. 塑料, 2006, 35(2): 28–31, 36.
Zhu Junfeng, Zhang Guanghua, Li Junguo, et al. Preparation of thermoplastic starch and investigation of the properties [J]. Plastic, 2006, 35(2): 28–31, 36.
- [9] 王建青. 废纤维开发汽车用无纺布 [J]. 纺织服装周刊, 2008(2): 43.
Wang Jianqing. Waste fibers developing automotive nonwovens [J]. TA Weekly, 2008(2): 43.
- [10] 于伟东. 纺织材料学 [M]. 北京: 中国纺织出版社, 2006: 124.
Yu Weidong. Textile materials science [M]. Beijing: China Textile Press, 2006: 124.