

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2014.08.003

落麻纤维增强淀粉基全降解复合材料性能研究^{*}

张佳¹, 王瑞^{1,2}, 徐磊¹, 苏阳¹

(1. 天津工业大学纺织学院, 天津 300387; 2. 天津工业大学先进复合材料教育部重点实验室, 天津 300387)

摘要:以热塑性淀粉为基体,落麻纤维为增强体,制备淀粉基全降解复合材料,研究了纤维长度和含量对复合材料结构和性能的影响。通过傅立叶变换红外光谱发现,在纤维增强体和淀粉基体的表面形成了新的氢键,扫描电子显微镜显示落麻纤维和热塑性淀粉具有良好的界面结合。复合材料的拉伸测试结果显示,拉伸强度和弹性模量随着落麻纤维长度和含量的增加而增加,最大值分别达到 25.14 MPa 和 1136.36 MPa,断裂伸长率随之下降。

关键词:落麻纤维;热塑性淀粉;复合增塑剂;全降解复合材料;性能

中图分类号: TQ321.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2014)08-0011-04

Study on Structure and Properties of Starch-Based Completely Biodegradable Composites Reinforced With Noil Fibers

Zhang Jia¹, Wang Rui^{1,2}, Xu Lei¹, Su Yang¹

(1. School of Textiles, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387, China;

2. Key Laboratory of Advanced Composite Materials, Ministry of Education, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387, China)

Abstract : Starch-based completely biodegradable composites from thermoplastic starch matrix and noil fibers as reinforcement were produced, and the effects of fiber length and fiber content on the mechanical properties of composites were studied. New hydrogen bonds were formed on the surface of the fiber reinforcement and starch matrix through Fourier Transform Infrared Spectroscopy. Scanning electron microscope show good interfacial adhesion between thermoplastic starch and noil fibers. The tensile test of composites show tensile strength and tensile modulus are enhanced with the length and content of noil fibers increase, reaching to 25.14 MPa and 1136.36 MPa respectively. The elongation at break decrease along.

Keywords : noil fiber ; thermoplastic starch ; composite plasticizer ; completely biodegradable composites ; properties

由于大量一次性塑料制品的处理以及石油资源的枯竭所带来的环境问题,使人们越来越关注新型环境友好型聚合物的开发利用^[1]。作为一种可以替代传统塑料的可完全降解材料,对淀粉塑料的研究一直在进行,但由于全淀粉材料力学性能和耐水性偏差,成本较高,难以实现产业化生产^[2]。

纤维的加入可以有效地克服上述缺点,其中植物纤维以其来源广泛、价格低廉、易降解和绿色环保的优势,成为很有前景的环境友好型复合材料的备选原料^[3-5]。麻类纤维因具有较高的强度和弹性模量^[6,7]而得到人们的青睐。麻纤维与淀粉同为多糖分子结构,其纤维素含量高、强度大、纤维长度长,是高性能的天然植物纤维^[8],国内外对于麻类纤维增强淀粉复合材料的研究已有报道,如 A. Campos 等^[9]分别将 5% 和 10% 剑麻纤维加入到热塑性淀粉/聚己内酯(质量比为 80 : 20)的混合基体中,通过双螺杆挤出机制备绿色可降解复合材料,并研

究了其形态、力学性能和生物降解性。结果发现,纤维质量分数为 10% 的复合材料界面结合较差,而由于片状厚度的减小和结晶障碍的增加使材料的初始热降解温度和聚己内酯的结晶度降低。造成这一结果的原因可能是基体与纤维的界面缺乏粘附性,并指出可以通过化学改性提高界面粘附性。J. Prachayawarakorn 等^[10]分别以黄麻纤维和木棉纤维为增强体与热塑性木薯淀粉混合制备复合材料,并研究了两种纤维对复合材料力学性能和吸水性的影响。在傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 检测中出现高峰的后移,这说明纤维的加入形成了新的氢键,力学性能测试显示随着两种纤维的加入,复合材料的拉伸应力和弹性模量明显提高,纤维的加入使两种复合材料的吸水性都明显减小,但由于木棉纤维的

^{*} 国家自然科学基金项目 (51303131, 51303128)

联系人: 王瑞,教授,主要从事新型纤维材料研究

收稿日期: 2014-06-05

纵孔结构,使木棉纤维增强热塑性淀粉复合材料表现出较高的吸水性。

但是,目前国内外关于用落麻短纤维增强淀粉复合材料的研究较少,在纺织生产过程中,会产生30%~40%的落麻纤维^[1],落麻纤维价格低廉、数量可观以其作为增强体,开发天然可降解复合材料,不仅具有价格低廉、绿色环保的特点,还赋予材料强度高、密度低、热稳定性好等性能,为天然纤维增强复合材料体系添写新内容^[12-13]。

笔者以热塑性淀粉为基体,落麻纤维为增强体,利用螺杆挤出的方法制备落麻纤维增强淀粉基全降解复合材料。制备过程省去热塑性淀粉挤出造粒再复合成型的繁琐,实施一步成型。为避免螺杆挤出过程中,纤维在螺杆上的缠绕,增强纤维选择使用短纤维,这也使落麻纤维成为被选材料。笔者通过实验研究以甘油/尿素/山梨醇为淀粉的复合增塑剂,制备出拉伸强度和弯曲强度分别为13.48 MPa和15.09 MPa的热塑性淀粉,并以此热塑性淀粉为基体,以不同长度、不同含量的落麻纤维为增强体制备复合材料。通过FTIR仪检测复合材料化学结构的变化,通过扫描电子显微镜(SEM)观察复合材料拉伸断裂后的界面结合情况,并研究落麻纤维长度及含量对复合材料性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

落麻纤维:黑龙江元宝纺织股份有限公司;

玉米淀粉:天津宏云食品公司;

尿素、甘油、山梨醇:分析纯,天津科密欧化学试剂公司。

1.2 主要仪器及设备

小型单螺杆挤出机:HT-20型,东莞弘通工业设备公司;

小型搅拌机:SZ-15型,杭州赛旭食品机械公司;

平板硫化机:BL6170-D型,东莞宝轮公司;

FTIR仪:Bruker VECTOR22型,德国BRUKER公司;

万能材料试验机:3369型,美国Instron公司;

SEM:TM-1000型,日本FEI公司。

1.3 复合材料的制备

将淀粉含水量提高到20%,与甘油、尿素、山梨醇(质量比为4:3:3)组成的复合增塑剂进行预混合,然后用搅拌机高速搅拌5 min后,密封储存

24 h,备用。将落麻纤维切成1,3,5,7,9 mm的长度,备用。

将不同长度的落麻纤维按照质量分数分别为5%,10%,15%,20%加入到高速预混合后的淀粉中,并将混合物喂入单螺杆挤出机,加热区温度120℃,螺杆转速130 r/min,在挤出口处设置条形成型器,热压成型,最后得到厚度为4 mm的条状试样。

1.4 性能测试

FTIR测试:将试样切成100 mm×4 mm尺寸样品,进行红外扫描,观察基团变化,扫描范围为4000~400 cm⁻¹。

SEM测试:用SEM观察复合材料拉伸断裂后的界面结合情况。

力学性能测试:根据GB/T 1447-2005对试样进行拉伸测试,实验速率为5 mm/min。

2 结果与讨论

2.1 FTIR分析

图1为不同含量的落麻纤维在长度为3 mm时增强热塑性淀粉复合材料的FTIR谱图。

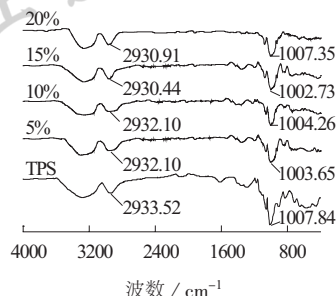


图1 复合材料的FTIR谱图

由图1可以发现,不同含量的落麻纤维增强热塑性淀粉复合材料的FTIR谱图相似,因为淀粉和落麻纤维的主要成分都是纤维素结构。1000~1010 cm⁻¹附近和1055~1065 cm⁻¹附近的特征峰分别归因于C—O—C基团上C—O和糖苷环上C—O的伸缩振动。而2920~3000 cm⁻¹处出现亚甲基C—H的伸缩^[14]。热塑性淀粉在3284.72 cm⁻¹附近出现羟基通过氢键连接的宽频,归因于游离的和分子内的羟基基团,纤维含量不同的复合材料在波数为3269~3284 cm⁻¹处出现向低波数的偏移,这很好地说明了淀粉基体与落麻纤维之间形成了新的氢键。

2.2 复合材料断面形貌分析

复合材料的界面结合情况是影响其性能的重要因素之一。结合良好的界面可以将增强材料和基体结合成一个整体,使复合材料具有最佳的力学性

能。图2为落麻纤维增强淀粉基全降解复合材料断裂表面的微观形态。

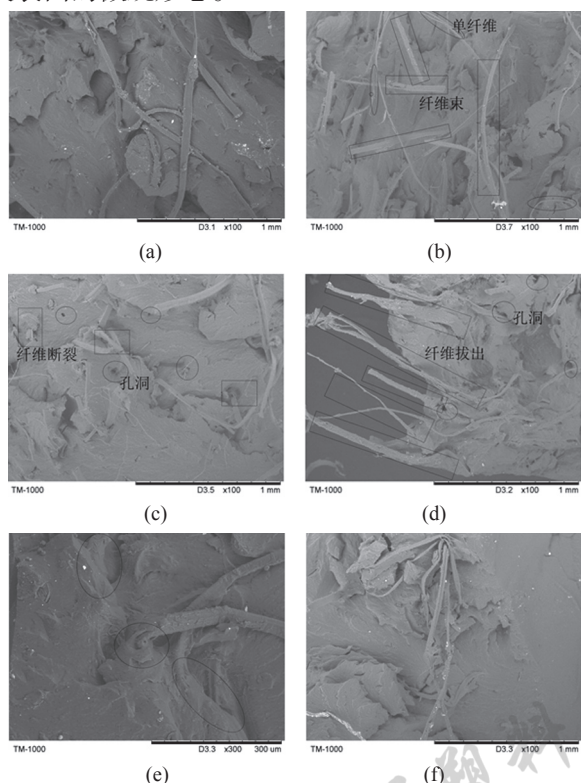


图2 复合材料断面微观形貌
a, b—纤维质量分数分别为5%、15% ;
c, d—复合材料破坏机理; e, f—纤维与基体的结合

图2a、图2b分别显示了纤维长度为5 mm时,且其质量分数分别为5%和15%时复合材料的断面形态,可以发现,纤维含量多时,界面纤维数量多。在加工制备复合材料时,由于加热剪切的作用使纤维聚集造成,所以大部分纤维在基体中是成束的状态,只有少部分以单纤维的形式存在。图2c、图2d显示了淀粉基复合材料的破坏机理有3种:基体破坏、纤维断裂和纤维-基体界面破坏^[15-17]。这3种破坏类型在所有纤维长度和含量的复合材料中都存在。图2c中的孔洞和图2d中悬出的纤维都是由于复合材料断裂过程中纤维的拔出造成的,纤维拔出明显比纤维断裂的数量多,而图2c中显示在复合材料断裂的过程中纤维的断裂也是造成的材料破坏得一个原因。另外,从图2e可以清楚地看到,纤维束被热塑性淀粉覆盖且与基体没有空隙,说明纤维与基体有良好的结合。并且在加入落麻纤维作为增强体后,淀粉基体仍然形成连续状,说明增塑剂仍能够有效地塑化淀粉。从图2f可以发现,在当纤维长度变长时,纤维在基体中出现弯曲的现象,这也可能与

加工制备方法有关,而这一现象可能造成复合材料应力分布不匀。

2.3 力学性能分析

图3~图5分别为落麻纤维不同长度时其质量分数对复合材料的拉伸强度、断裂伸长率和拉伸弹性模量的影响。

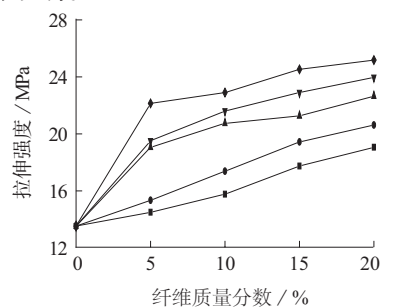


图3 纤维含量对复合材料拉伸强度的影响

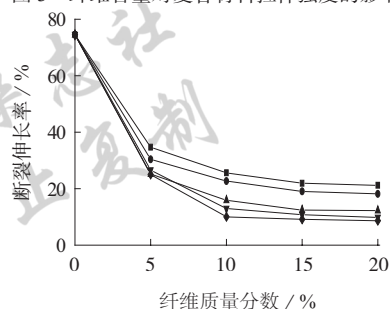


图4 纤维含量对复合材料断裂伸长率的影响

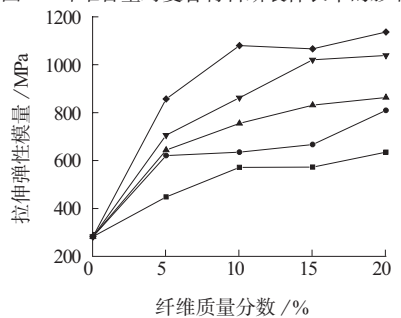


图5 纤维含量对复合材料拉伸弹性模量的影响

由图3~图5可以发现,复合材料的拉伸强度和拉伸弹性模量都随着纤维长度和纤维含量的增加而提高,当纤维长度为9 mm,纤维质量分数为20%时达到最大值25.14 MPa和1136.36 MPa,这归因于落麻纤维和淀粉基体表面形成了新的氢键,使纤维与基体表面有良好的兼容性,复合材料的力学性能提高,同时也说明落麻纤维是淀粉基体的有效增强体。但是,随着纤维含量的增加,纤维聚集降低了纤维与基体之间的应力传递,拉伸强度和拉伸弹性模量的增加随之变缓。另外,复合材料的断裂伸长

率随着纤维长度和质量分数的增加有显著地降低。由于纤维的结晶度比淀粉高,延展性较低,所以当纤维长度增加时,复合材料的断裂伸长率下降得较为明显。

3 结论

(1) 通过对热塑性淀粉和落麻纤维增强淀粉基复合材料的 FTIR 分析,纤维素纤维作为增强体加入到热塑性淀粉基体中,可以使两种相互兼容的聚合物之间形成新的氢键作用。另外,纤维加入后,基体仍形成连续状,说明增塑剂仍能够有效地塑化淀粉,而复合材料中的增强体被基体覆盖且没有空隙,说明落麻纤维与热塑性淀粉基体有良好的结合。

(2) 通过拉伸测试可知,复合材料的拉伸强度和拉伸弹性模量都随着落麻纤维长度和含量的增加而提高,最大值分别达到了 25.14 MPa 和 1 136.36 MPa,断裂伸长率也随之明显下降。复合材料的力学性能提高,说明落麻纤维是复合材料的有效增强体。

(3) 经过螺杆挤出成型的复合材料中,纤维出现聚集成束的现象,这在一定程度上会影响复合材料的性能。另外,从复合材料的断裂形貌发现,造成材料拉伸断裂时纤维拔出明显比纤维断裂的数量多,说明纤维与基体的表面结合力还有待提高。后续的研究中可以考虑通过纤维表面改性改善纤维在基体中的分散性并提高纤维与基体的表面结合力。

参考文献

- [1] John M, Anandjiwala R. Recent developments in chemical modification and characterization of nature fiber-reinforced composites[J]. *Polym Compos*, 2008, 29(2):187-207.
- [2] 马晓飞, 于九皋. 纤维增强尿素和甲酰胺混合塑化热塑性淀粉[J]. *精细化工*, 2004(5):366-369.
Ma Xiaofei, Yu Jiugao. Microfibrils as reinforced for thermoplastic starch plasticized with the mixture of formamide and glycerol[J]. *Fine Chemicals*, 2004(5):366-369.
- [3] Mohanty A K, Misra M, Hinrichsen G. Biofibres, Biodegradable polymers and biocomposites: an overview[J]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2000, 276(3-4):1-24.
- [4] 王俊勃, 郑水蓉, 赵川, 等. 碱处理对苧麻 / 醋酸纤维素复合材料的影响[J]. *复合材料学报*, 2002(06):130-133.
Wang Junbo, Zheng Shuirong, Zhao Chuan, et al. Effect of alkaline treatment on ramie / cellulose acetate composites[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2002(6):130-133.
- [5] Nishino T, Hirao K, Kotera M, et al. Kenaf reinforced biodegradable composite[J]. *Composites Science and Technology*, 2003, 63(9):1 281-1 286.
- [6] 刘训堃, 滕翠青, 余木火. 苧麻织物增强 PLA-PCL 复合材料的制备及其性能研究[J]. *塑料工业*, 2007(1):22-24.
Liu Xunkun, Teng Cuiqing, Yu Muhuo. Preparation and property of PLA-PCL copolymer composite reinforced by ramie fabric[J]. *China Plastics Industry*, 2007(1):22-24.
- [7] Bi Songmei, Jun Hong, Chu Changliu. Effect of processing conditons on properties of ramie roving reinforced polypropylene composite[J]. *Advanced Materials Research*, 2011(332-334):1 659-1 665.
- [8] 刘丽妍, 王瑞. 麻纤维复合材料及其应用[J]. *产业用纺织品*. 2004(2):37-40.
Liu Liyan, Wang Rui. Linen fibres-reinforced composites and their applications[J]. *Technical Textiles*, 2004(2):37-40.
- [9] Campos A, Marconcini J M, Imam S H, et al. Morphological, mechanical properties and biodegradability of biocomposite thermoplastic starch and polycaprolactone reinforced with sisal fibers[J]. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 2012, 31(8):573-581.
- [10] Prachayawarakorn J, Chaiwatyothis S, Mueangta S, et al. Effect of jute and kapok fibers on properties of thermoplastic cassava starch composites[J]. *Materials & Design*, 2013(47):309-315.
- [11] 王瑞, 王春红. 亚麻落麻纤维增强可降解复合材料的拉伸强度预测[J]. *复合材料学报*, 2009(1):43-47.
Wang Rui, Wang Chunhong. Prediction of tensile strength of flax noil fibers reinforced biodegradable composite[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2009(1):43-47.
- [12] 王亚亮, 杨敏鸽, 王俊勃, 等. 苧麻纤维增强复合材料的研究现状[J]. *材料导报*, 2008(S1):342-345.
Wang Yaliang, Yang Minge, Wang Junbo, et al. Present research status of ramie fiber reinforced composites[J]. *Materials Review*, 2008(S1):342-345.
- [13] 张一甫, 张长安. 苧麻落麻纤维增强热固性树脂复合材料的制备及性能研究[J]. *玻璃钢 / 复合材料*. 2002(1):13-14.
Zhang Yifu, Zhang Changan. Study on preparation and properties of ramie noil fiber reinforced thermosetting resin composite materials[J]. *Fiber Reinforced Plastics / Composites*, 2002(1):13-14.
- [14] Prachayawarakorn J, Ruttanabus P, Boonsom P. Effect of cotton fiber contents and lengths on properties of thermoplastic starch composites prepared from rice and waxy rice starches[J]. *Journal of Polymers and the Environment*, 2011, 19(1):274-282.
- [15] Yu Long, Katherine Dean, Li Lin. Polymer blends and composites from renewable resources[J]. *Progress in Polymer Science*, 2006, 31(6):576-602.
- [16] Vilaseca F, Mendez J A, Pelach A, et al. Composite materials derived from biodegradable starch polymer and jute strands[J]. *Process Biochemistry*, 2007, 42(3):329-334.
- [17] Espigule E, Vilaseca F, Puigvert X, et al. Biocomposites from starch-based biopolymer and rape fibers. part i: interfacial analysis and intrinsic properties of rape fibers[J]. *Current Organic Chemistry*, 2013, 17(15):1 633-1 640.