

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2012.05.003

木粉的微生物法表面改性研究

尹晓琛¹, 林群芳¹, 陈袁曦², 周晓东²

(1. 华东理工大学材料学院, 上海 200237; 2. 华东理工大学化学工程联合国家重点实验室, 上海 200237)

摘要: 通过培养木醋杆菌, 使其所产细菌纤维素“生长”于木质纤维表面和表面的缝隙处, 从而实现对木粉的表面改性。采用挤出混炼的方法制备了聚乳酸/木粉复合材料。结果表明, 木粉经细菌纤维素改性后, 木质纤维与树脂的界面结合情况明显改观, 聚乳酸/木粉复合材料的力学性能得到改善。与未处理时相比, 材料的拉伸强度、弯曲强度、冲击强度分别增加了 27.05%, 24.11%, 39.13%。

关键词: 表面改性; 界面; 聚乳酸; 细菌纤维素; 木粉

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2012)05-0013-04

Study on Surface Modification of Wood Fibers with Microorganism

Yin Xiaochen¹, Lin Qunfang¹, Chen Yuanxi², Zhou Xiaodong²

(1. School of Materials Science and Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China;

2. State Key Laboratory of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: Wood fiber(WF) was modified by attaching bacterial cellulose to the fiber surface or the gaps of micro-fibers using a strain of cellulose-producing bacteria. Polylactic acid(PLA)/WF were prepared by extrusion and injection molding process. The results showed that the influence of bacterial cellulose attached to wood fibers was significant on interface bonding between fibers and matrix. The mechanical properties of PLA/WF composite was improved, the tensile strength, flexural strength and impact strength increased by 27.05%, 24.11%, 39.13% respectively.

Keywords: surface modification; interface; polylactic acid; bacterial cellulose; wood fiber

热塑性塑料/植物纤维复合材料已经获得广泛的应用, 但因为植物纤维与聚合物的相容性及亲和性较差, 纤维的增强作用难以有效发挥, 复合材料的力学性能有待进一步提高^[1-3]。与常用的无机填料相比, 木粉质轻, 价格便宜, 可生物降解。在木质纤维增强热塑性复合材料的研制过程中, 如何改善纤维与基体间的粘结性能是制备高性能复合材料的关键。采用偶联剂对木粉进行表面改性, 可以改善体系的界面性能^[4-9]。近年来, 全球能源和环境问题越来越受到人类的关注, 在生产过程中尽量减少化学试剂的应用对环境的保护具有积极的意义。笔者通过微生物法对木粉进行改性, 通过培养木醋杆菌, 使其所产细菌纤维素“生长”于木粉表面或者缺陷处, 从而实现对木粉的表面改性。该方法不仅能够提高纤维本身的力学性能, 较好改善纤维与聚乳酸(PLA)间的界面性能, 同时可减少化学试剂的应用。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PLA: AI-1001, 密度 1.25 g/cm³, 深圳市光华

伟业实业有限公司;

木粉: 粒径 600 μm (30 目) 的松木粉, 长径比 3:1~4:1, 密度 1.21 g/cm³, 上海市闵行区华漕华新木屑商店;

木醋杆菌: A.xylinum1.1812, 中国微生物菌种包藏中心。

1.2 仪器、设备

万能材料试验机: CMT4204 型, 深圳新三思试验设备有限公司;

扫描电子显微镜(SEM): JSM-6360LV, 日本 Jeol 公司;

微型双螺杆挤出机和微型注塑机: 自制。

1.3 木粉改性及其复合材料的制备

1.3.1 木粉改性

(1) 碱处理木粉

室温下, 将木粉浸入质量分数 10% 的 NaOH 溶

联系人: 林群芳, 主要从事热塑性聚合物复合材料研究

收稿日期: 2012-03-28

液中,在 80℃下搅拌 1 h。然后用去离子水水洗,直到 pH 值为中性,再在 150℃真空烘箱中脱水,冷却后置于密封袋中保存备用。记为 A-WF。

(2) 细菌纤维素改性木粉

将经碱处理后的木粉分装到 250 mL 锥形瓶中,封装后放入灭菌锅灭菌,冷却取出后,在洁净工作台中紫外照射灭菌 15 min。将接种静置 1 d 后的发酵培养液倒入装有木粉的灭菌后的锥形瓶中,保持发酵液刚好没过木粉。然后放入恒温恒湿箱中,保持温度为 30℃,并培养 2 d。2 d 后,从发酵培养基中取出改性后的木粉,清水浸泡至颜色褪去,再用加热至 80℃的 0.01 mol/L 的 NaOH 溶液处理 30 min,用去离子水浸泡至 pH 值为 7.0 后放入烘箱烘干至恒重。密封保存备用,记为 A/BC-WF。

1.3.2 PLA/木粉复合材料的制备

PLA 和木粉干燥: 将 PLA 在 80℃下干燥 24 h 备用。将木粉先在 90℃下烘 2 h,然后升温至 120℃干燥 4 h。将木粉或改性后的木粉、PLA 按一定比例加入双螺杆挤出机中混合,调节混炼温度为 190℃,螺杆转速为 50 r/min,混合时间为 10 min。然后挤出注塑成型,注塑温度 170℃,模具温度为 45℃,注塑压力 60 MPa,保压时间 20 s。

1.4 性能测试

(1) 细菌纤维素含量

细菌纤维素含量(W_{PG})按下式计算:

$$W_{PG} = (W_2 - W_1) / W_2 \times 100\%$$

其中, W_1 表示 A-WF 的质量; W_2 表示 A/BC-WF 的质量。

(2) 静态力学性能

拉伸强度按 ASTM D638 测试;弯曲性能按 ASTM D790 测试;缺口冲击强度按 ASTM D256 测试。

(3) SEM 观察

木粉及其复合材料的冲击断裂试样用导电胶粘于样品台上,真空喷金后,观察木粉表面形貌和冲击断面形貌。

(4) 吸水性能

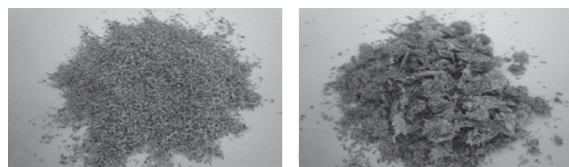
按 ASTM D570-98 分别测试 PLA/未处理、碱处理、细菌纤维素改性后木粉复合材料弯曲试样的吸水率。分为 3 组,每组 5 根。

2 结果与讨论

2.1 木粉的表面形貌

经测定计算, A/BC-WF 中细菌纤维素的质

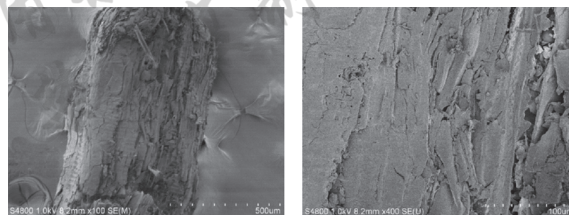
量分数为 2.02%。图 1、图 2 示出木粉的表面形貌。从图 1、图 2 可以看到,经细菌纤维素改性后的木质纤维表面成功地“接枝”上一层细菌纤维素,即使经过 80℃的 NaOH 溶液后处理过程,这层细菌纤维素也能够紧密地包覆在纤维的表面。这层具有三维网状结构的细菌纤维素具有更高的比表面积,且纤维素羟基可对孔隙中的小分子起限定作用。粗糙的纤维表面与大的比表面积都有利于提高纤维与基体树脂的界面粘结力。



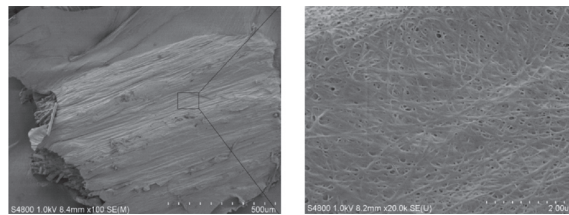
(a) (b)

a—A-WF; b—A/BC-WF

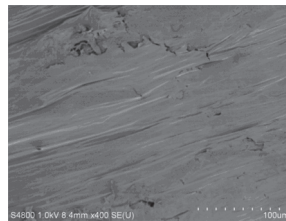
图 1 木粉表面形貌



(a) (b)



(c) (d)



(e)

a、b—A-WF,放大倍数分别为 100 倍、400 倍;

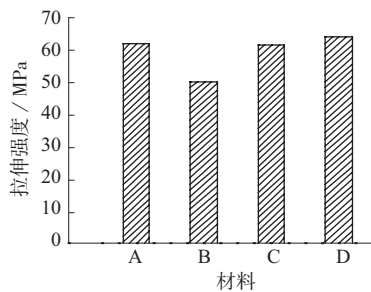
c、d、e—A/BC-WF,放大倍数分别为 100 倍、2 万倍、400 倍

图 2 木粉微观表面形貌

2.2 PLA/木粉复合材料的力学性能

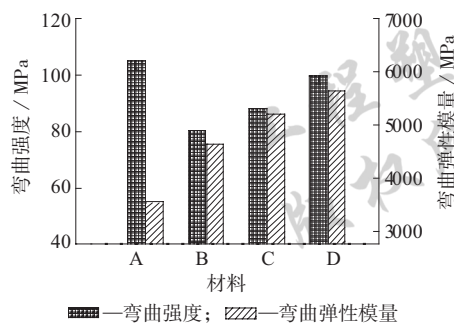
图 3~图 5 示出不同处理方法对 PLA/木粉复合材料力学性能的影响。由图可知,与纯 PLA 相比,加入质量分数 20% 的未处理木粉后,材料的力学性能显著降低。这是因为 PLA 本身的力学强度

较大,而我们加入的是强度相对较低的木粉,因此木粉的单独加入并不能起到增强的作用。与未处理木粉相比,木粉经碱处理和细菌纤维素改性后,复合材料的拉伸强度分别增大了 22.93%,27.05%,弯曲强度分别增大了 9.23%,24.11%,冲击强度分别增加 15.06%,39.13%。这说明木粉经碱处理或细菌纤维素改性后,有助于材料力学性能的提高。



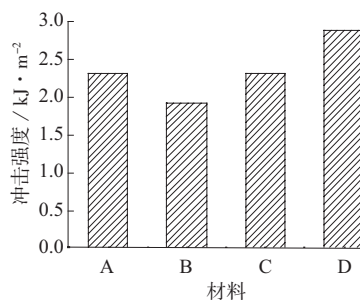
A—PLA ; B—PLA / 未处理木粉; C—PLA / (A-WF);
D—PLA / (A/BC-WF)

图3 处理方法对 PLA / 木粉复合材料(木粉质量分数 20%)拉伸强度的影响



■—弯曲强度; ▨—弯曲弹性模量
A—PLA ; B—PLA / 未处理木粉; C—PLA / (A-WF);
D—PLA / (A/BC-WF)

图4 处理方法对 PLA / 木粉复合材料(木粉质量分数 20%)弯曲性能的影响



A—PLA ; B—PLA / 未处理木粉; C—PLA / (A-WF);
D—PLA / (A/BC-WF)

图5 处理方法对 PLA / 木粉复合材料(木粉质量分数 20%)冲击性能的影响

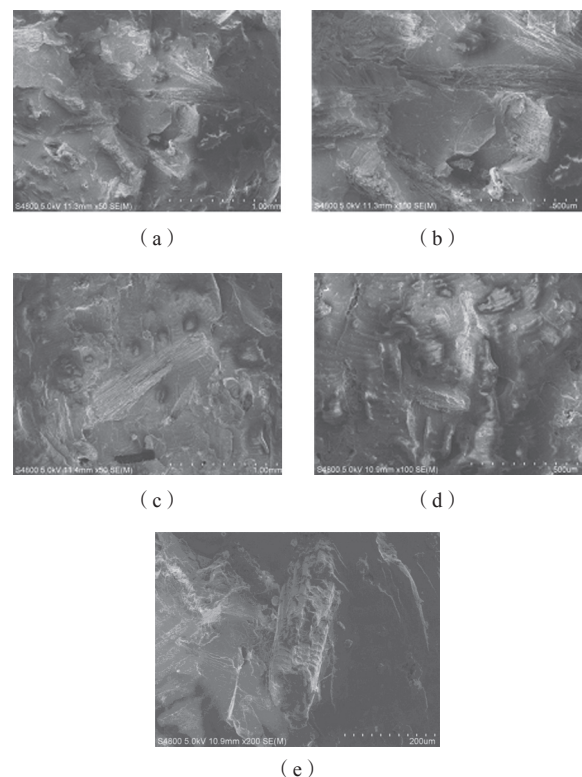
碱处理的作用机理可能包括如下两个方面:一方面,适当的碱处理溶解掉了木粉表面的木质素、大

部分半纤维素及杂质等非纤维素物质后,纤维表面会变得粗糙,比表面增大,与树脂的有效接触表面积增加,纤维与树脂界面之间的粘合力增强^[10];另一方面,碱处理还可能减少了在高加工温度下木粉中一些物质分解产生醇和醇类物质诱导 PLA 基体分解的因素。

木粉经细菌纤维素改性后,一方面,细菌纤维素通过氢键的作用紧密“接枝”到木质纤维表面和表面的缝隙处,使纤维固有的一些缺陷得到修补,这可以从木粉改性前后的 SEM 照片中看出。另一方面,细菌纤维素本身具有的三维网状结构显著增大了木质纤维表面的比表面积,纤维与树脂的力学咬合作用增强,且细菌纤维素网状结构中大量的羟基暴露出来,极易与 PLA 形成氢键,这样细菌纤维素与树脂界面之间的粘合力显著增强。由于这两方面因素,PLA / (A/BC-WF)复合材料的力学性能最好。

2.3 PLA / 木粉复合材料冲击断面的 SEM 照片

图6为 PLA / 木粉复合材料(木粉质量分数为 20%)的冲击断面 SEM 照片。



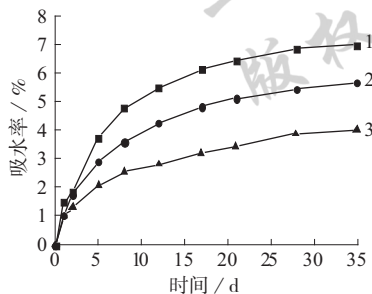
a、b—PLA / 未处理木粉,放大倍数分别为 60 倍、100 倍;
c、d、e—PLA / (A/BC-WF),放大倍数分别为 50 倍、100 倍、200 倍

图6 PLA / 木粉复合材料(木粉质量分数为 20%)冲击断面的 SEM 照片

从图 6a,6b 可以看到,PLA / 未处理木粉断面上存在较多的空洞,纤维与树脂间粘结性较差。经冲击作用后,容易使材料在受力时界面脱粘和产生较大的应力集中现象,从而导致吸收冲击能量的能力较低。从图 6c,6d,6e 可以看到,PLA / (A / AB-WF) 复合材料中,纤维与树脂的界面结合情况明显改观。经冲击作用后,大量木粉仍牢牢地包埋在树脂中,断裂的纤维与树脂并没有发生脱粘空化,且断裂纤维表面含有树脂。这表明木质纤维与基体树脂结合良好,可以充分发挥木质纤维的增强作用。

2.4 PLA / 木粉复合材料的吸水性能

图 7 示出不同处理方法对 PLA / 木粉复合材料(木粉质量分数为 20%)吸水性能的影响。从图 7 可以看出,实验的前 28 d 为吸水的主要阶段,28 d 后趋于平缓。35 d 后,与未处理木粉相比,经碱处理和细菌纤维素改性处理的材料的吸水率分别降低了 23.10%,41.40%。其中 PLA / (A / BC-WF) 的吸水率最低,耐水性最好。这进一步说明细菌纤维素的改性处理改善了木粉与 PLA 之间的界面粘结性,减少了水分进入复合材料的通道,显著降低了复合材料的吸水率。



1—PLA / 未处理木粉; 2—PLA / (A-WF); 3—PLA / (A/BC-WF)

图 7 处理方法对 PLA / 木粉复合材料吸水性能的影响

3 结论

(1) 经细菌纤维素改性后,木粉表面成功地“接枝”上一层三维网状结构细菌纤维素。

富士施乐成功开发木质非食用性生物塑料

近日,富士施乐株式会社宣布,该公司成功开发了木质非食用性生物塑料及采用该材料的零部件,并取得日本生物塑料协会的生物塑料(BP)认证标志,这在数码多功能机和打印机行业尚属首次。据悉,该材料以木质纤维素为基础,植物成分占材料总重量的约 40%,节省石油资源 40%,并达到了美国电器协会的 V-2 阻燃标准。该木质非食用性生物塑料材料及采用了该材料的零部件的成功开发在世界范围内属于极为先进的事例。富士施乐专有的复合技术可以将纤维素和石油类材料在最佳状态进行混合,使其具有注

(2) 木粉经细菌纤维素改性后,木质纤维与树脂的界面结合情况明显改观,可充分发挥木质纤维的增强作用,且显著降低了复合材料的吸水性。与未处理时相比,材料的拉伸强度、弯曲强度、冲击强度分别增加了 27.05%,24.11%,39.13%。

参考文献

- [1] Bogoeva-Gaceva G, Avella M, Malinconico M, et al. Natural fiber eco-composites [J]. *Polymer Composites*, 2007, 28 (1): 98-107.
- [2] 鲁博, 张林文, 曾竟成, 等. 天然纤维复合材料 [D]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 45-48.
- [3] 李兆乾. 大分子偶联剂的合成及其对天然纤维 / 聚乳酸复合材料的界面改性 [D]. 上海: 华东理工大学, 2010: 8-11.
- [4] Gironès J, Pimenta M T B, Vilaseca F, et al. Blocked diisocyanates as reactive coupling agents: Application to pine fiber polypropylene composites [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2008, 74: 106-113.
- [5] Li Yan, Hu Chunjing, Yu Yehong. Interfacial studies of sisal fiber reinforced high density polyethylene (HDPE) composites [J]. *Composites (Part A)*, 2008, 39: 570-578.
- [6] Araújo J R, Waldman W R, De Paoli M A. Thermal properties of high density polyethylene composites with natural fibers: Coupling agent effects [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2008, 93: 1770-1775.
- [7] Dwivedi U K, Chand N. Influence of MA-g-PP on abrasive wear behavior of chopped sisal fibre reinforced polypropylene composites [J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2009, 209: 5371-5375.
- [8] Xie Yanjun, Hill C A S, Xiao Zefang, et al. Silane coupling agents used for natural fiber / polymer composites: A review [J]. *Composites (Part A)*, 2010, 41 (7): 806-819.
- [9] Magnus Bengtsson, Paul Gatenholm, Kristiina Oksman. Effect of various surface modifications of wood flour on the properties of PP / wood composites [J]. *Composites (Part A)*, 2010, 41: 199-206.
- [10] 戚裕. 聚乳酸 / 木粉复合材料的制备与性能研究 [D]. 南京: 南京理工大学, 2007: 16-17.

塑成型所必备的流动性和冲击性能。

(中聚网)

武汉华丽打造生物塑料基地

3月29日,国内生物塑料研发生产基地在武汉市江夏区幸福工业园动工。该基地由生物塑料企业武汉华丽环保公司投资兴建,分两期建设,建设周期2年。建成后,该基地生物塑料年产能可提升至10万t,有望成为该行业全球最大基地之一。华丽环保公司董事长张先炳介绍,2014年全部建成后,该基地可年产6万t生物塑料,年产值有望突破8亿元。加上已有产能,该公司年产能将达到10万t,将成为国内最大的生物塑料基地之一。

(工程塑料网)