

蒸汽爆破预处理 PLA/剑麻复合材料的性能研究^{*}

张叶青 冯彦洪 瞿金平 何和智 韩丽燕

(华南理工大学聚合物成型加工工程教育部重点实验室, 聚合物新型成型装备国家工程研究中心, 广州 510640)

摘要 对剑麻纤维(SF)进行蒸汽爆破预处理,并与可生物降解材料聚乳酸(PLA)经模压成型制备降解复合材料,研究了混炼温度、SF含量及蒸汽爆破预处理对复合材料力学性能的影响,并通过X射线光电子能谱(XPS)和扫描电子显微镜(SEM)分析了其作用机理。结果表明,蒸汽爆破预处理可提高SF纤维素的含量,增大纤维的比表面积,使复合材料的力学性能得到改善;SF质量分数为50%时,复合材料的综合性能最佳;且随着混炼温度的升高,纤维的分散性变好,复合材料力学性能得到提高,混炼温度为230℃时复合材料的力学性能最佳。

关键词 聚乳酸 剑麻 复合材料 温度 蒸汽爆破

植物纤维增强聚乳酸(PLA)是一种全降解复合材料,近年来许多学者对其进行了研究^[1-2]。文献[3-4]报道了采用化学方法对植物纤维进行改性,但这些处理对增强复合材料的力学性能影响不明显,甚至还会降低复合材料的力学性能。在这些研究中,工艺比较复杂,且一般设定加工温度低于200℃^[5-7],以避免植物纤维部分成分的降解,影响复合材料的力学性能。天然纤维因具有价格低廉、可回收、可降解、可再生、对环境无污染等特点而倍受青睐,其中麻纤维很适合作为树脂基复合材料的增强材料^[8]。笔者采用蒸汽爆破预处理剑麻纤维(SF)^[9],并用于增强PLA,研究了混炼温度、SF含量及蒸汽爆破预处理对PLA/SF复合材料力学性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PLA:熔体流动速率(MFR)为29.4 g/10 min, Naturalworks公司;

SF:广东省湛江市东方剑麻集团。

1.2 主要设备、仪器

蒸汽爆破机:自制;

开炼机:SK-160B型,上海橡胶机械厂;

平板硫化机:QLB-25D/Q型,无锡市第一橡塑机械设备厂;

MFR仪:MP-933型,美国Tinius Olsen公司;

摆锤冲击试验机:POE2000型,美国Instron公司;

台式电子万能试验机:5566型,美国Instron公司;

扫描电子显微镜(SEM):S-3700型,日本日立公司;

X射线光电子能谱(XPS)仪:Krotos Axis Ultra (DLD)型,英国Kratos Analytical公司。

1.3 试样制备

称取一定量SF加水至含水量达40%,放置4~5 h,使水充分浸润SF。将经水充分浸润过的SF放入蒸汽爆破机中进行爆破,爆破压力为1.5 MPa,然后将爆破过的SF在100℃下干燥12 h。称取一定量的PLA和蒸汽爆破SF,用双辊开炼机在一定温度下进行混炼,将复合物放入预先加热到185℃的平板硫化机模具中,在10 MPa压力下保压5 min,模压成型板材试样。另外按上述同样的方法用切短并干燥后的SF与PLA制成复合材料板材试样。

1.4 性能测试

拉伸性能按GB/T 1040.2-2006测试;

弯曲性能按GB/T 1449-2005测试;

冲击性能按GB/T 1843-2008测试;

将PLA和各混炼温度下加工后的PLA进行MFR测试,测试条件为190℃、2.16 kg;

对蒸汽爆破前后的SF进行XPS分析;

用SEM观察蒸汽爆破前后SF的形貌和典型复合材料试样的拉伸断面形貌并拍照。

2 结果与讨论

2.1 混炼温度对复合材料力学性能的影响

采用质量分数为50%的蒸汽爆破SF,混炼温度分别设定为185、200、220、230℃,得到的各混炼温度下复合材料的力学性能,如图1所示。从图1可知,

^{*} 国家自然科学基金项目(50903033、10872071、50973035)、国家科技支撑计划项目(2009BA184B05、2009BA184B06)、中央高校基本科研业务费项目(2009ZM0317)、广州市科技计划项目(2007Z2-D9151)

PLA/SF 复合材料的拉伸强度首先随混炼温度的升高而降低,200℃时拉伸强度最低,而后又升高,在 230℃时达到最大值。复合材料的弯曲强度随着混炼温度的升高而缓慢上升,在 220℃时达到最大值,之后则有所下降。

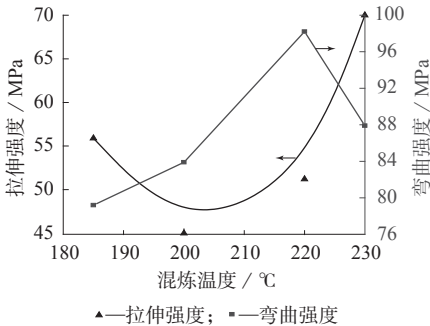


图1 混炼温度对复合材料力学性能的影响

针对以上现象,笔者测定了原料 PLA 和各混炼温度条件下加工后的 PLA 基体材料的 MFR,其中原料 PLA 的 MFR 为 29.4 g/10 min,表 1 为各混炼温度下加工后的 PLA 的 MFR 和拉伸强度。从表 1 可以看出,混炼温度为 200℃时 PLA 基体材料的 MFR 最大、拉伸强度最低,其降解得最厉害,此时纤维的增强作用弥补不了基体的降解作用,即整体上复合材料的拉伸强度降低。当混炼温度从 200℃升高到 220℃时,PLA 基体材料的 MFR 降低,这可能是因为温度升高分子链活性增强,部分断裂后的分子链又重新连接起来组成大分子,使分子量增大,MFR 随之降低。在混炼温度为 220℃时,由于分子链重新连接方式处于上峰,而且温度升高,基体材料流动性好,分子链活动能力增强,使 SF 在基体中分布更加均匀,界面结合良好,基体拉伸强度比 200℃时有所增加。而混炼温度为 230℃时,基体的力学性能与 220℃时相差不多,但 MFR 增大,SF 的分散性更好,因而复合材料的力学性能得到提高。

表1 各混炼温度下 PLA 的 MFR 和拉伸强度

温度 /℃	185	200	220	230
MFR / g · (10 min) ⁻¹	30.9	53.4	36.0	42.7
拉伸强度 /MPa	54.7	51.4	52.1	52.3

2.2 SF 含量对复合材料力学性能的影响

当混炼温度为 230℃时,复合材料的力学性能最好,因此在固定混炼温度为 230℃、混炼时间为 6 min 的条件下,变换 SF 的含量(其质量分数为 30%、50%、60%),在相同的工艺条件下,制备不同 SF 含量的复合材料板材,对其进行力学性能测试,结果如表 2 所示。

表2 SF 含量对复合材料力学性能的影响

纤维质量分数/%	0	30	50	60
拉伸强度 /MPa	52.2	44.4	70.0	53.0
弯曲强度 /MPa	81.6	83.5	87.9	82.0

由表 2 可知,PLA/SF 复合材料的拉伸强度在 SF 质量分数为 30% 时最低,因为此时 SF 的增强作用不足以弥补其所形成的缺陷,因此降低了复合材料的力学性能。当 SF 质量分数增加到 50% 时,PLA/SF 复合材料的拉伸强度达到最大。当 SF 含量继续增加时,由于纤维含量很高,大量的纤维容易团聚在一起,分散性不好,造成力学性能开始下降。PLA/SF 复合材料的弯曲强度先上升后下降,在 SF 质量分数为 50% 时,弯曲强度也达到最大。

2.3 蒸汽爆破预处理对复合材料力学性能的影响

为了研究蒸汽爆破预处理对复合材料力学性能的影响,在较佳的加工温度条件下作了对比实验,即设定剑麻质量分数为 50%、混炼温度为 230℃,结果如图 2 所示。由图 2 可知,PLA/蒸汽爆破 SF 复合材料的拉伸强度、弯曲强度、冲击强度与 PLA/未处理 SF 复合材料相比分别增加了 65.1%、38.2% 和 94.8%。可以看出,经蒸汽爆破处理后的复合材料的力学性能大幅度提高。

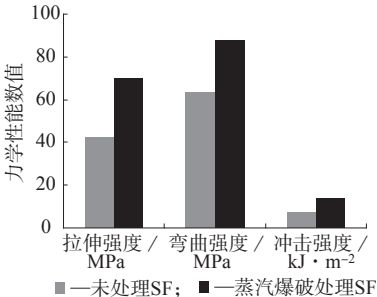
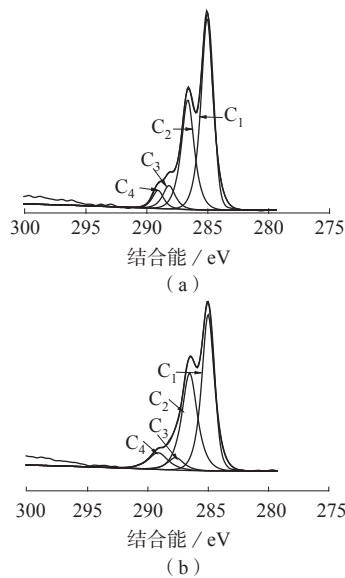


图2 蒸汽爆破预处理对复合材料力学性能的影响

2.4 XPS 分析

对蒸汽爆破前后的 SF 进行 XPS 分析,研究了 SF 表面分子结构及化学组分的影响,结果如图 3 和表 3 所示。在 SF 中可被 XPS 分析的原子只有碳和氧,C_{1s}在纤维表面有四种结合方式^[10-11],C₁、C₂、C₃、C₄ 代表不同类型的碳原子,它们的束缚能分别位于 285 eV、286.5 eV、288.3 eV 和 289.5 eV 处。O_{1s}的结合能为 532 eV,其中低结合能的 O₁ 来自木质素(C=O),高结合能的 O₂ 则主要来自碳水化合物(C—O)。O/C 比说明了纤维表面存在的木质素含量,也反映纤维比表面积的大小,胞间层的木质素是否处于暴露状态^[12]。

结合图 3 和表 3 可知,蒸汽爆破处理可使 O₂/C₁



a—未处理 SF; b—蒸汽爆破处理 SF

图 3 SF 表面 C_{1s} 的 XPS 谱图

表 3 SF 表面 C_{1s} 和 O_{1s} 的 XPS 谱图数据 %

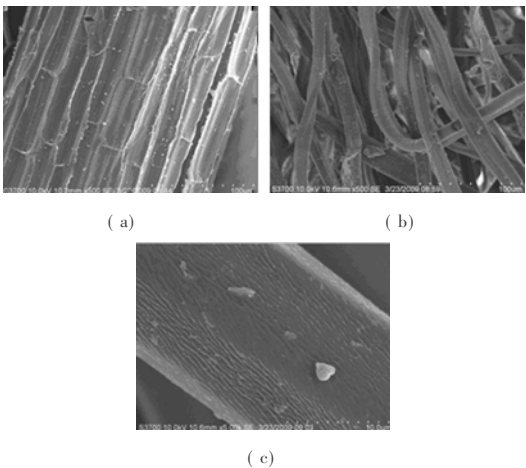
项 目	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	O ₁	O ₂	O ₁ /C ₁	O ₂ /C ₁	O/C
未处理 SF	54.93	33.36	6.87	4.84	22.82	77.18	41.54	140.51	27.86
蒸汽爆破处理 SF	49.49	37.36	4.98	8.16	9.06	90.94	18.31	183.75	30.33

的比值提高,这说明蒸汽爆破处理使纤维比表面积增加,亲水性基团更多。纤维分离导致富含碳水化合物的次生壁暴露而使 O₂/C₁ 比值较高。爆破后的 O₁ 和 C₁ 的峰面积减小,说明木质素含量降低。经过蒸汽爆破后的 SF 表面有较高的 O/C 比和较小的 C₁ 峰面积,说明蒸汽爆破后的 SF 表面有较高含量的碳水化合物和较低含量的木质素和抽提物。在蒸汽爆破过程中,在高温高压环境下,部分半纤维素可能发生脱乙酰化作用,形成了有机酸,加上木质素上的 β 酯键的水解作用,致使 C₄ 峰的面积增大。

综上所述可知,蒸汽爆破能够使植物纤维中的半纤维素、木质素成分发生降解或转化,使纤维组分分离,从而改变植物纤维的表面形态,增加纤维的比表面积,使复合材料的力学性能得到提高。

2.5 SEM 分析

图 4 为蒸汽爆破前后 SF 的 SEM 照片。从图 4a 可以看出, SF 在爆破处理之前均呈束状结构,很多纤维紧密结合在一起,纤维直径较大,并且粘附着很多杂质颗粒。而从图 4b 可以看出,经过爆破处理后纤维束解离出许多纤维细胞,纤维的长径比变大,比表面积增加,在复合材料制备过程中,纤维与基体材料的有效接触面积增加。从图 4c 放大 5000 倍的单根植物纤维外貌形态可以看出,纤维表面凹凸不平,

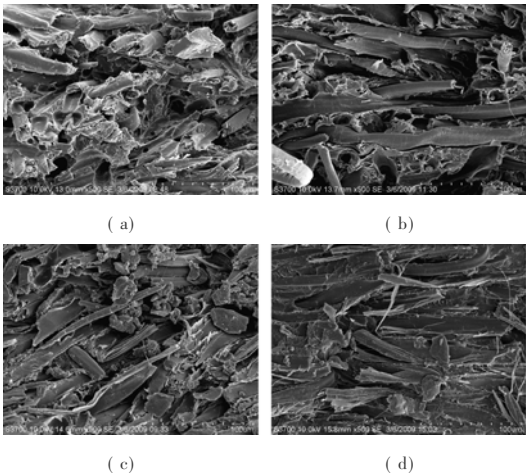


a—未处理 SF(×500); b—蒸汽爆破处理 SF(×500);
c—蒸汽爆破处理 SF(×5000)

图 4 蒸汽爆破前后 SF 的 SEM 照片

熔融后的基体树脂可以嵌入到植物纤维表面的凹槽中形成穿插,使复合材料的界面结合更加牢固,从而增加了复合材料的力学性能。

继续采用 SEM 对不同温度下 SF 质量分数为 50% 的复合材料的拉伸断面进行观察并拍照,如图 5 所示。



混炼温度: a—185℃; b—200℃; c—220℃; d—230℃

图 5 不同温度下 PLA/SF 复合材料拉伸断面 SEM 照片

从图 5a 可以看出,混炼温度为 185℃ 时,复合材料的断面有很多孔洞,这些孔洞是纤维拔出后所形成,说明 185℃ 时的复合材料受到破坏时,纤维以拔出为主,纤维与基体之间界面粘结性不好。图 5b 显示在混炼温度为 200℃ 时,纤维分散不均,其与基体之间留有很大空隙,纤维比较长,且表面比较光滑,说明界面粘结性不好,纤维主要以拔出为主。图 5c 是混炼温度为 220℃ 时的拉伸断面,可以看出纤维分布不均,纤维之间存在很大的空隙没有被基体

材料填满,宏观上表现为力学强度不高。图 5d 为 230℃时拉伸断面的情况,从图中看不到完整的纤维,基本为纤维纵向断面,在复合材料被破坏时,纤维被撕裂,且纤维排布比较均匀,没有出现团聚现象,纤维起到了传递应力和增强的作用。

3 结论

(1) 当混炼温度为 230℃、蒸汽爆破 SF 纤维的质量分数为 50% 时, PLA/SF 复合材料的力学性能最佳。

(2) SF 经蒸汽爆破处理后,一方面降低了 SF 中半纤维素含量,提高了纤维素的含量;另一方面,纤维中的半纤维素、木质素成分发生降解或转化,分离出具有大长径比的纤维细胞,改变了纤维的表面形态,比表面积增加,并且纤维表面变得凹凸不平,熔融后的基体树脂可以嵌入到植物纤维表面的凹槽中形成穿插,致使复合材料的界面结合变得更加牢固,从而使复合材料的力学性能得到提高。

参考文献

- [1] Tao Yu, Jie Ren, Li Shumao, et al. Effect of fiber surface treatments on the properties of poly(lactic acid)/ramie composites[J]. Composites: Part A, 2010, 41(4): 499–505.
- [2] Wang Yaming, Tong Beibei, Hou Shujia, et al. Transcrystallization behavior at the poly(lactic acid)/sisal fibre biocomposite interface[J]. Composites: Part A, 2010, 42(1): 66–67.

- [3] 王艳玲, 戚嵘嵘, 刘林, 等. 聚乳酸基木塑复合材料的相容性研究[J]. 工程塑料应用, 2008, 36(1): 20–23.
- [4] Lee S H, Wang Siqun. Biodegradable polymers/bamboo fiber biocomposite with bio-based coupling agent[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2006, 37(1): 80–91.
- [5] Pickering K L, Abdalla A, Ji C, et al. The effect of silane coupling agents on radiata pine fibre for use in thermoplastic matrix composites[J]. Composites: Part A, 2003, 34(10): 915–926.
- [6] 张文娜, 李亚滨. 亚麻纤维增强聚乳酸复合材料的制备与性能表征[J]. 纺织学报, 2009, 30(6): 49–53.
- [7] 王春红, 王瑞, 沈路, 等. 亚麻落麻纤维/聚乳酸基完全可降解复合材料的成型工艺[J]. 复合材料学报, 2008, 25(2): 63–67.
- [8] Kim J T, Netravali A N. Mercerization of sisal fibers: Effect of tension on mechanical properties of sisal fiber and fiber-reinforced composites[J]. Composites: Part A, 2010, 41(9): 1245–1252.
- [9] 瞿金平, 胡松喜, 冯彦洪, 等. 蒸汽爆破预处理对 LDPE/棉皮纤维复合材料力学性能的影响[J]. 塑料工业, 2009, 37(2): 32–35.
- [10] Dorris G M, Gray D G. The surface analysis of paper and wood fiber by ESCA. 1. Application to cellulose and lignin[J]. Cellulose Chem Technol, 1978, 12(1): 9–23.
- [11] Dorris G M, Gray D G. The surface analysis of paper and wood fiber by ESCA. 2. Surface composition of mechanical pulps[J]. Cellulose Chem Technol, 1978, 12(1): 721–734.
- [12] 杨崎峰, 詹怀宇, 王双飞, 等. 蔗渣爆破浆表面的 XPS 分析[J]. 造纸科学与技术, 2006, 25(4): 22–24.

RESEARCH ON PROPERTIES OF PLA/STEAM EXPLOSION PRETREATMENT SISAL COMPOSITES

Zhang Yeqing, Feng Yanhong, Qu Jinping, He Hezhi, Han Liyan

(National Engineering Research Center of Novel Equipment for Polymer Processing, The Key Laboratory of Polymer Processing Engineering of the Ministry of Education, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China)

ABSTRACT Sisal fiber(SF) was pretreated by steam explosion, the degradation composite were prepared with biodegradable polylactic acid(PLA) by press moulding. The effect of mixing temperature, fiber content and steam explosion pretreatment of SF on the mechanical properties of the composite was investigated, and the mechanism was studied by X-ray photo electron spectroscopy(XPS) and scanning electron microscope(SEM). The results showed that the content of cellulose and the specific surface area of SF could be increased by steam explosion pretreatment, so that the mechanical properties of composite could be improved. when the mass fraction of SF was 50%, the synthetic properties of the composite were the best, and as the mixing temperature increasing, the dispersion of SF got better, thus the mechanical properties of the composites increased. When the mixing temperature was 230℃, the mechanical properties of the composite were the best.

KEYWORDS polylactic acid, sisal fiber, composite, temperature, steam explosion

上海拟建立聚氨酯保温材料阻燃检测实验室

近日,上海聚氨酯促进中心与上海市计量测试技术研究院和上海理工大学商讨聚氨酯保温材料快速检测事宜。

上海聚氨酯促进中心根据聚氨酯建筑节能安全工作组的工作计划,在起草的上海市地方标准《建筑外保温用聚氨酯硬泡安全技术规范》基础上,研究出快速检测阻燃等级的方法,并在行业内特别是工作组范围内进行抽检并公示合格

产品和服务,以保障聚氨酯高效保温材料在上海范围内的应用推广,并杜绝以次充好或伪劣产品影响到行业内或工作组内阻燃或安全的聚氨酯材料的应用推广。

上海聚氨酯促进中心、上海市计量测试技术研究院和上海理工大学三方达成一致意见共建上海市聚氨酯产业发展促进中心聚氨酯建筑节能安全工作组聚氨酯保温材料阻燃检测实验室。(中化网)