

竹原纤维增强聚乳酸完全可降解材料的性能研究^{*}

王春红 王 瑞 沈 路 姜兆辉

(天津工业大学纺织学院, 天津 300160)

摘要 以竹原纤维、聚乳酸为原料, 采用非织造结合模压成型工艺制备了完全可降解材料。研究了材料降解随时间的变化规律及材料中增强纤维体积分数对材料拉伸、弯曲及降解性能的影响, 采用扫描电子显微镜和傅立叶变换红外光谱仪研究了材料的降解机理。结果表明, 当纤维体积分数为 50% 时, 材料的纵横向拉伸强度和弯曲强度均达最大, 分别为 20.60、15.12 MPa 和 27.47、21.27 MPa; 材料的降解速率随时间增加呈加快趋势, 且纤维含量高的材料降解较快; 降解首先发生在材料界面的缝隙处, 随后产生了树脂开裂和纤维降解。

关键词 竹原纤维 聚乳酸 降解材料 力学性能 降解机理

植物纤维因比强度和比模量高、价廉质轻、可再生、可降解等特点被绿色材料的研发者广为关注^[1-3], 其中竹原纤维是植物纤维中的重要类别, 因原材料资源丰富而价格低廉(目前全世界竹林面积 2000 万 hm^2 , 而我国竹类资源居亚太地区之首)。国内竹材主要被用于制作筐、篓生活用具及建筑材料等低附加值产品; 而将竹材制成纤维用于开发绿色材料则是提高竹资源附加值、推动农村经济发展、保护环境的有效手段, 符合当前国家“建设资源节约型、环境友好型社会”的主题。

在竹原纤维增强绿色材料研发领域, 日本的 O. Kazuya 等^[4]将竹原纤维束与聚丙烯薄膜模压成材, 经测试这种不完全降解材料的平均拉伸强度为 30.30 MPa; 美国的 Lee Seung-Hwan 等^[5]将竹原纤维和可降解树脂聚丁二酸丁二酯混合后经挤压成型为板材, 材料的拉伸强度为 21 MPa, 并可在废弃后自然降解。

聚乳酸(PLA)是一种可降解树脂, 因其具有密度小($1.21 \sim 1.25 \text{ g/cm}^3$), 降解时间($1 \sim 2 \text{ a}$)、玻璃化转变温度($45 \sim 60^\circ\text{C}$)和熔点(170°C 左右)适中等优点而成为绿色复合材料开发的首选树脂^[3]。笔者采用非织造结合模压成型工艺制备了 PLA/竹原纤维完全可降解材料(目前国内外尚无这方面的研究报道), 重点研究了活性污泥中材料降解随时间的变化规律及增强纤维体积分数对材料拉伸、弯曲及降解性能的影响, 并探讨了 PLA/竹原纤维材料的降解机理。

1 实验部分

1.1 原材料

竹原纤维: 裁切后的平均长度为 7 cm, 直径为 $113.23 \mu\text{m}$, 浙江林学院;

PLA 纤维: 长 38 mm, 直径 $13.3 \mu\text{m}$, 无锡益宏化纤有限公司。

1.2 仪器及设备

万能强力机: Instron 3369 型, 美国英斯特朗公司;

扫描电子显微镜(SEM): Quanta 200 型, 捷克 FEI 公司;

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪: Spectrum 2000 型, 美国 Perkin Elmer 公司。

1.3 试样制备

将竹原纤维与 PLA 纤维混合、开松、梳理为具有一定方向性的纤维网后, 经简便易行的平行铺网方式制成了面密度为 1400 g/m^2 的预成型件^[6], 竹原纤维的体积分数分别为 45%、50%、55% 和 65%; 随后经模压成型制得板材, 其中模压工艺主要包括低压预热、定时恒温加压和冷却定型三个环节, 定时恒温加压的温度、时间和压力分别为 190°C 、20 min 和 12.5 MPa。裁切的拉伸试样和弯曲试样尺寸分别为 $150 \text{ mm} \times 20 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ 、 $60 \text{ mm} \times 30 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$, 如图 1 所示。

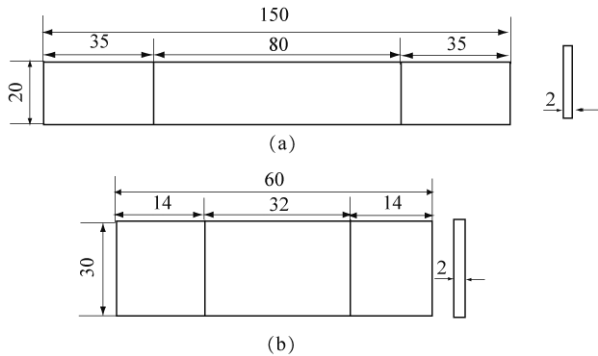
1.4 性能测试

(1) 拉伸、弯曲强度测试

拉伸强度按 ASTM D3039/D3039M - 2000 测试, 拉伸速率为 2 mm/min , 试样两端通过粘贴 0.8 mm 厚的铝片进行保护; 弯曲强度按 ISO 178: 2001/Amd 1: 2004(E) 测试, 加载速率为 2 mm/min 。

由于梳理与铺网具有方向性, 因此测试了材料纵横两个方向的拉伸、弯曲强度, 其中试样长度方向

^{*} 教育部“高等学校博士学科点专项科研基金”项目 (20050058002)



a—拉伸强度试样; b—弯曲强度试样

图1 试样尺寸

沿梳理方向切取时所测得的数据为纵向强度,沿纤维网幅宽方向切取时所测数据为横向强度。测试结果取5个试样的平均值,测试环境温度、湿度分别为25℃、65%。

(2) 降解性测试与分析

在取自天津市东郊污水处理厂的活性污泥中进行了材料的降解性试验,其中活性污泥的浓度约为23 g/L;以5 d为一个周期计算了材料因降解而引起的质量损失,计算方法见式(1):

$$d = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100\% \tag{1}$$

式中: d ——质量损失率,%;

m_1 ——材料降解前的质量,g;

m_2 ——材料降解后的质量,g。

采用SEM观察材料降解前后增强纤维与树脂间的界面结合状况;采用FTIR仪分析材料降解前后化学结构的变化。

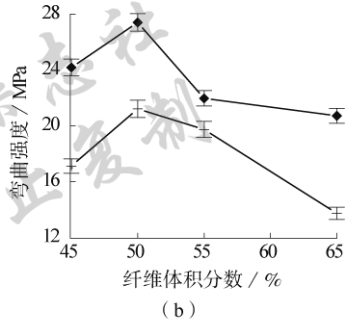
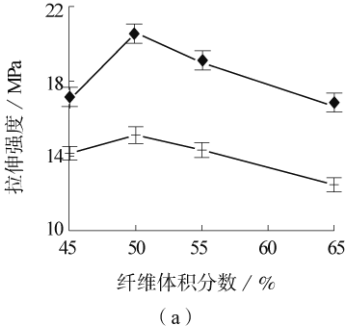
2 结果与讨论

2.1 纤维体积分数对材料拉伸、弯曲强度的影响

图2示出纤维体积分数对PLA/竹原纤维材料拉伸、弯曲强度的影响。由图2可看出,随着纤维体积分数的增加,材料的拉伸、弯曲强度均先增大后减小,且在纤维体积分数为50%时达到最大值,其中纵横向拉伸强度分别为20.60、15.12 MPa,弯曲强度分别为27.47、21.27 MPa。

导致这种变化规律的原因在于:当纤维体积分数较低时,因增强纤维不能在基体中充分发挥增强作用而导致材料中主要承担拉伸、弯曲载荷的为力学性能较差的树脂,故材料的拉伸、弯曲强度较低;当纤维体积分数为50%左右时,因增强纤维与基体体积比适中,即树脂可以有效包覆纤维,使纤维在树脂中均匀分布并均匀承受拉伸、弯曲载荷,从而使材

料具有较好的力学性能;而当纤维体积分数高于55%时,因树脂不能有效包覆增强纤维致使两相间界面结合强度逐渐降低,这是导致材料拉伸、弯曲性能劣化的主要原因。此外材料的纵向性能明显好于横向,这是因纤网具有纵向取向所致^[7-8]。



◆—纵向; ■—横向
a—拉伸强度; b—弯曲强度

图2 纤维体积分数对PLA/竹原纤维材料拉伸、弯曲强度的影响

2.2 材料的降解性能

(1) 材料的降解规律

图3示出活性污泥中竹原纤维、PLA及增强材料的质量损失率。由图3可知,试验时间内除PLA外每种材料的质量损失率均随时间的增加而增大;且在每个时间点上,纤维体积分数较大时材料的质量损失率较大;竹原纤维的降解速率明显快于增强材料,而PLA在35 d中几乎没有任何降解。竹原纤维降解前后的纵向结构变化见图4。从图4可看出,降解后纤维因表面韧性成分被降解而使纤维的束状结构更明显,并留下了纤维破损、脱落的降解痕迹。

研究增强材料在不同时间段的降解规律发现,在5~15 d中,除纤维体积分数为65%的材料外,其它3种材料的质量损失率随时间变化均不大,且趋势基本相同,即材料的降解速率较慢;在15~30 d中,纤维含量较高时材料的降解速率随时间增加较大;在30~35 d中,除纤维体积分数为45%的材料外,其它3种材料的质量损失率随时间的变化趋势

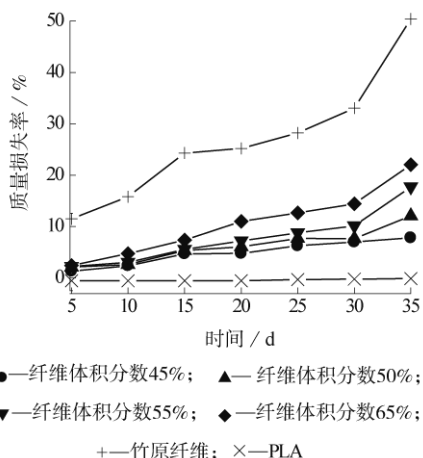
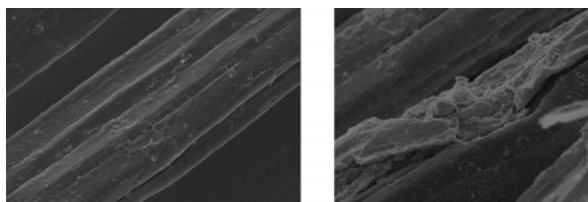


图3 活性污泥中竹原纤维、PLA 及增强材料的质量损失率



(a) a—降解前; b—降解后

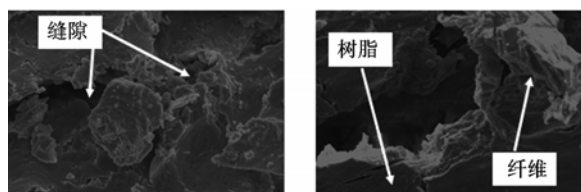
图4 竹原纤维降解前、后(35 d)的纵向结构

均明显变大,即材料的降解速率明显加快。

(2) 材料的降解机理

PLA/竹原纤维复合材料的降解机理为: 降解初期, 因纤维主要被包覆在树脂中, 所以只有树脂、纤维与树脂界面的缝隙会因接触污泥而降解, 又因 PLA 初期不降解, 所以降解只能发生在界面处的缝隙上, 见图 5a。依据材料中纤维体积分数越大, 两相界面出现缝隙概率越大的理论, 可推知纤维体积分数为 65% 的材料在降解初期降解最快, 而其它 3 种材料的降解趋势基本相同是因 3 种材料界面处缝隙数量相差不多所致; 降解中期, 因界面缝隙的降解程度不断加深, 导致缝隙处的纤维逐渐被暴露于树脂外, 且纤维含量越高, 纤维被暴露的概率就越大, 又因纤维的降解速率快于树脂, 所以纤维含量较高时材料的降解速率较快; 降解后期, 因界面缝隙处的降解程度加深, 一方面导致暴露纤维数量的进一步增多, 纤维降解程度加剧, 另一方面出现了树脂脱落现象, 见图 5b, 这是导致材料降解速率明显加快的主要原因。

此外, 通过降解前后增强材料和纤维的 FTIR 谱图也可以从化学结构的角度分析材料的降解机理。

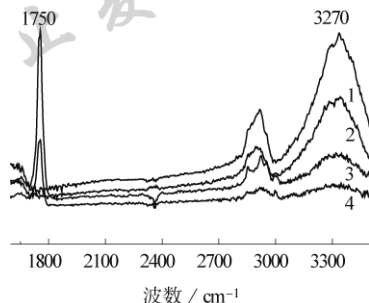


(a) (b)

a—降解前; b—降解后

图5 竹原纤维体积分数为 50% 时材料降解前、后(35 d)的界面结构

图 6 为竹原纤维及其体积分数为 50% 时材料降解前后的 FTIR 谱图。图 6 中 3270 cm^{-1} 处为纤维素中羟基的特征峰^[9-10], PLA/竹原纤维材料在此处有较强的吸收峰说明材料中存有竹原纤维, 而降解后材料在此处的吸收峰强度明显降低则说明材料降解过程中竹原纤维也有降解; 1750 cm^{-1} 处为脂肪酯的吸收峰^[11], 表明材料中存有酯类化合物 PLA, 降解后材料在此处吸收峰强度降低的主要原因不是 PLA 的降解, 而是因材料中增强相与基体相缝隙因降解越来越大而产生的 PLA 树脂脱落。



1—竹原纤维, 降解前; 2—竹原纤维, 降解后;
3—竹原纤维体积分数为 50% 的材料, 降解前;
4—竹原纤维体积分数为 50% 的材料, 降解后

图6 竹原纤维及其体积分数为 50% 时材料降解前、后(35 d)的 FTIR 谱图

3 结论

(1) 随纤维体积分数的增加, PLA/竹原纤维材料的拉伸、弯曲强度先增大后减小, 并在纤维体积分数为 50% 时达到最大, 其中纵横向拉伸强度分别为 20.60、15.12 MPa, 弯曲强度分别为 27.47、21.27 MPa。

(2) 纤维含量越高, 材料的降解速率越快; 降解时间越长, 材料因降解产生的质量损失率越大。

(3) 材料降解首先发生在两相界面上的缝隙处, 随后发生了树脂脱落和纤维降解。

参考文献

- [1] 曹勇, 合田公一, 陈鹤梅. 绿色复合材料的研究进展[J]. 材料研究学报, 2007, 21(2): 119-120.

- [2] Mohantya K, Misra M, Hinrichsen G. Biofibres, biodegradable polymers and biocomposites: An overview [J]. *Macromol Mater Eng*, 2000, 276/277: 1 224 – 1 228.
- [3] De Velde K V, Kiekens P. Biopolymers: Overview of several properties and consequences on their applications[J]. *Polymer Testing*, 2002(21) : 433 – 439.
- [4] Kazuya O, Toru F, Yuzo Y. Development of bamboo-based polymer composites and their mechanical properties[J]. *Composites: Part A*, 2004, 35: 382 – 386.
- [5] Lee Seung-Hwan, Wang Siqun. Biodegradable polymers/bamboo fiber biocomposite with bio-based coupling agent[J]. *Composites: Part A*, 2006, 37: 80 – 91.
- [6] 王瑞,王春红.竹纤维增强聚丙烯复合材料的制备及其性能研究[J]. *中国塑料*, 2006, 20(10) : 43 – 46.
- [7] 曾庆敦. 复合材料的细观破坏机制与强度[M]. 北京: 科学出版社, 2002: 156 – 174, 55 – 63.
- [8] Koichi G, Yoshiyuki K, Junji O. Green composites reinforced with bamboo fibers[C] //2nd International Workshop on “Green” Composites, Ube, 2004: 96 – 100.
- [9] Guillermo C, Aitor A, Rodrigo L P, et al. Effects of fibre treatment on wettability and mechanical behaviour of flax/polypropylene composites[J]. *Composites Science and Technology*, 2003, 63: 1 248 – 1 249.
- [10] Elisa Z, Massimo B, Lidia A, et al. Biodegradable polyesters reinforced with surface-modified vegetable fibers[J]. *Macromolecular Bioscience*, 2004(4) : 289 – 294.
- [11] 赵瑶兴,孙祥玉. 有机分子结构光谱鉴定[M]. 北京: 科学出版社, 2003: 373 – 379.

STUDY ON PROPERTIES OF RAW BAMBOO FIBERS REINFORCED POLYLACTIDE BIODEGRADABLE MATERIAL

Wang Chunhong, Wang Rui, Shen Lu, Jiang Zhaohui

(School of Textile, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300160, China)

ABSTRACT Raw bamboo fibers reinforced polylactide biodegradable material was prepared by means of non-woven method and moulding pressing technology. The effects of fibers volume fraction on tensile, bending and biodegradable properties of the material, together with the effect of time on biodegradation were discussed respectively, and the biodegradation mechanisms were studied by SEM and FTIR. The results revealed that the tensile and bending strengths get the peak at the fibers volume fraction of 50%, where the longitudinal and transverse tensile strengths were 20.60, 15.12 MPa, the bending strengths were 27.47, 21.27 MPa respectively; and the biodegradation first occurred at the cracks of interface, then matrix crazed and fibers eroded, which increased with fibers volume fraction and time.

KEYWORDS raw bamboo fibers, polylactide, biodegradable material, mechanical property, biodegradation mechanism

新型玻璃塑料复合材料纷纷问世

英国一家飞机制造公司发明了一种用于飞机上的打不碎玻璃,它是一种夹有碎屑粘合成透明塑料薄膜的多层玻璃。这种以聚氨酯为基础的塑料薄膜具有粘滞的半液态稠度,当有人试图打碎它时,受打击的聚氨酯薄膜会慢慢聚集在一起,并恢复自己特有的整体性。

可钉钉玻璃是日本三菱电子仪器实验室研制成功的将硼酸玻璃粉和碳纤维混合后加热到 1000℃ 制成的。它是采用硬质合金强化的玻璃,其最大断裂应力为普通玻璃的 2 倍以上,无脆性弱点,钉钉和装木螺丝都不用担心破碎。隔音玻璃是日本一家公司从德国引进技术制造的。这种玻璃是用厚度达 5 mm 的软质树脂将两层玻璃粘在一起,几乎可将全部杂音吸收殆尽,特别适合于录音室和播音室使用。它的价格相当于普通玻璃的 5 倍。

调温玻璃是英国一家公司研制成功的被称为云胶的热变色调温玻璃,它是一种两面为塑料薄膜、中间夹着聚合物的水色溶剂的合成玻璃。它在低温环境中呈透明状,吸收日光的热能,待环境温度升高后则变成不透明的白云色,并能阻挡日光的热能,从而有效起到调节室内温度的作用。

保护隐私玻璃是当今世界最受欢迎的产品,也是既节能

又可以保障个人安全和隐私的产品,于是可调节透明度的玻璃产品就应运而生。这种新技术是采用一种电控材料来调整玻璃的透光率,同时还可以根据需要来调节玻璃的透明度。这种玻璃产品是将一种布满微细光粒子的薄膜夹在玻璃中间,通过调整电压的高低,就可控制和调节玻璃的透光率。这种很薄而又很柔软的、布满悬粒子的薄膜可以弯曲和随意卷起,附着在不同类型的玻璃上,可应用于多种场合,如窗户、室内玻璃屏风、天窗和一些花样翻新的建筑装饰上。

彩色夹层玻璃是美国首诺公司推出的一种具有多种色彩和图案选择的系列夹层玻璃 PVB 膜。它能在满足建筑师和设计师灵感表达的同时,还继续保持其在夹层玻璃中的安全、防盗、隔音和节能等方面的功能优势。不仅可以用于建筑幕墙、门窗、建筑外立面、阳台、橱窗和大板玻璃等,而且还可用于室内的隔断、装饰门窗、家具、栏杆、扶手等。

低密度玻璃是在制备过程中加入 20 多种有机聚合物,并使这些聚合物的分子链与玻璃的硅分子在近似于分子级上结合在一起。采用这种技术制成的塑料玻璃固化时体积不收缩、不变形,性能类似玻璃,但不易破碎,其密度仅为玻璃的 1/4,不仅可用来制作各种器皿,而且也是一种良好的建筑材料。

(中建)