

包装材料

改性椰纤维增强聚乳酸复合材料力学性能

张莉, 孙智慧, 梁多平, 肖玮, 林晶

(哈尔滨商业大学, 哈尔滨 150028)

摘要: **目的** 添加适量椰纤维 (CF) 改善聚乳酸 (PLA) 的力学性能, 以适应产品的包装。**方法** 采用熔融共混法制备不同 CF 含量的 CF/PLA 复合材料。通过力学性能测试、扫描电子显微镜观察和动态热力学性能测试, 探讨添加不同含量的碱洗 CF 对复合材料力学性能的影响。**结果** 与纯 PLA 相比, 复合材料的拉伸强度降低, 冲击强度增大, 储能模量增大, 玻璃化转变温度降低。当碱洗 CF 质量分数为 3% 时, 复合材料的冲击强度比纯 PLA 增加了 24%。**结论** 添加 CF 有利于提高复合材料的力学性能, 碱液浸泡更有利于改善 CF 和 PLA 基体的界面相容性。

关键词: 椰纤维; 聚乳酸; 碱液浸泡; 表面形貌; 力学性能

中图分类号: TS206.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2017)07-0069-05

Mechanical Properties of PLA Composites Reinforced with Modified Coir Fibers

ZHANG Li, SUN Zhi-hui, LIANG Duo-ping, XIAO Wei, LIN Jing

(Harbin University of Commerce, Harbin 150028, China)

ABSTRACT: The work aims to improve the mechanical property of polylactic acid (PLA) by adding an appropriate amount of coir fiber (CF), so as to adapt to the product packaging. Coir fibers were pretreated by alkali treatment, and then mixed with PLA to make coir fiber-reinforced PLA composites (CF/PLA) with melt-blending method. The tensile strength, impact strength, micro-morphology of surface and the dynamic thermomechanical property of composites at different CF content were investigated. Compared to pure PLA, the impact strength and the storage modulus of composites increased, while the tensile strength and glass transition temperature decreased. At alkali-treated coir fiber content of 3%, the value of impact strength of composites was increased by about 24% as compared to that of neat PLA. Thus CF/PLA blends reinforced with the treated fibers exhibited superior mechanical properties than neat PLA.

KEY WORDS: coir fiber; PLA; alkali treatment; surface morphology; mechanical properties

近年来, 环境污染日益加剧, 石油资源紧缺, 寻找可完全生物降解的环境友好材料受到科研工作者的广泛关注^[1-2]。聚乳酸 (PLA) 是一种可生物降解的高分子材料, 具有良好的生物相容性, 易于生产加工, 是一种可代替传统塑料的环境友好材料, 在包装应用上有独特优势, 市场前景广阔。由于 PLA 材料易脆、抗冲击性差, 影响了其工程应用, 因此提高 PLA 的力学性能成为目前研究的重点之一^[3]。

植物纤维增强 PLA 不仅可改善复合材料的整体性能, 而且能赋予复合材料完全降解性能, 在环境保护和资源保护方面都有着重要意义^[4]。椰纤维 (CF) 是一种资源丰富的植物纤维, 其韧性值较大、价格低廉。CF 表面具有亲水性, 直接与疏水性表面的 PLA 结合时, 界面相容性较差。选择合适的纤维表面处理方法能提高二者的界面结合力, 从而提高复合材料的力学性能。常用的纤维表面处理方法有物理和化学 2

收稿日期: 2017-01-17

基金项目: 国家十二五科技支撑计划 (2011BAD24B01-3); 哈尔滨市科技研发资金 (2014RFXXJ057); 哈尔滨商业大学研究团队支持项目 (2016TD005)

作者简介: 张莉 (1977—), 女, 硕士, 哈尔滨商业大学副教授, 主要研究方向为生物质食品包装材料。

通讯作者: 孙智慧 (1962—), 男, 硕士, 哈尔滨商业大学教授, 主要研究方向为包装新材料。

种方法,其中化学处理较为简便,成本较低^[5]。近年来,国内外学者对纤维增强 PLA 进行了大量的研究,但是有关 CF 改性处理增强 PLA 的研究较少^[6-10]。文中采用碱液浸泡方法预处理 CF,通过熔融共混法制备不同含量的 CF 增强 PLA 复合材料,利用动态粘弹谱仪、电子万能试验机、冲击试验机测试 CF/PLA 复合材料的力学性能,并用扫描电镜观察 CF 表面和 CF/PLA 的断面形貌,为开发新型的生物降解复合包装材料提供理论基础。

1 实验

1.1 原料

原料采用 PLA,4032D,颗粒状,密度为 1.24 g/cm³,美国 NatureWorks 公司。CF 的直径为 100~450 μm,天津市佳加绿色产品科技有限公司。氢氧化钠为分析纯,天津市大茂化学试剂厂。

1.2 设备与仪器

设备与仪器:双螺杆挤出机,DSE-25 型,德国 Brabender 公司;注塑机,SY-200-1 型,武汉怡扬塑料机械有限公司;真空干燥箱,DZF-6250 型,上海申贤恒温设备厂;单柱式电子万能试验机,RGD—5 型,深圳瑞格尔仪器有限公司;冲击试验机,K-5033 型,东莞源科检测仪器有限公司;动态黏谱仪,Q800 型,美国 TA 公司;扫描电镜,SU8020 型,日本 Hitachi 公司。

1.3 试样制备

1.3.1 CF 的预处理

1) 市售的椰纤维原料呈长丝状,平均长度为 20 cm,含水率为 12%左右,易交织结团。为使纤维单元混杂时能均匀分散,将其短切至长度为 4~6 mm,过 40 目筛备用。

2) 水洗纤维(WCF)。短切椰纤维经蒸馏水多次冲洗以去除杂质,在真空干燥箱中以 60℃干燥 24 h,至含水率为(3±1)%。短切干燥后的椰纤维容易分散,自结团性降低。

3) 碱洗纤维(ACF)。室温下,将 250 g 短切椰纤维浸入 NaOH(10%)溶液并搅拌 2 h,取出后经蒸馏水冲洗至中性,在真空干燥箱中以 60℃干燥 24 h,至含水率为(3±1)%。

1.3.2 CF/PLA 复合材料的制备

将 WCF 和 ACF 分别与 PLA 按照质量比 1:99,3:97,5:95,7:93 均匀混合,投入到双螺杆挤出机中进行混炼,螺杆转速为 30 r/min,螺杆各段温度在 160~190℃区间。出料经冷却、切粒,再经注塑机注塑 5 s,保温 20 s,模具温度为 180℃,完成测试样

品的制备。纯 PLA 样品用同样方法处理。将制得的所有样品放置于干燥皿中,在室温下保存 48 h 后进行测试。将按上述步骤制备得到的 WCF 和 ACF 的 PLA 复合材料,对应质量比分别记作 WCF/PLA(1%),WCF/PLA(3%),WCF/PLA(5%),WCF/PLA(7%),ACF/PLA(1%),ACF/PLA(3%),ACF/PLA(5%),ACF/PLA(7%)。

1.4 测试与表征方法

1) 拉伸试验。依据 GB/T1040—2006^[11],在室温下采用单柱式电子万能试验机进行拉伸试验。试验样条尺寸为 150 mm×20 mm×4 mm,拉伸速率为 5 mm/min。每组测试样条为 5 个,求得平均值。

2) 冲击试验。依据 GB/T1043—2008^[12],在室温下采用冲击试验机进行简支梁冲击强度试验。试验样条尺寸为 80 mm×10 mm×4 mm,V 型缺口,缺口深度为 3.0 mm,冲击速率为 3.5 m/s。每组测试样条为 5 个,求得平均值。

3) 扫描电镜。将样品用导电胶粘于样品台上,在扫描电子显微镜下观察 WCF 和 ACF 的表面形貌,以及 WCF/PLA 和 ACF/PLA 冲击试样的断面形貌。

4) 动态力学分析。测试温度区间为-50~150℃,升温速率为 3℃/min,震荡频率为 1 Hz,试验样条尺寸为 60 mm×10 mm×4 mm。

2 结果与讨论

2.1 CF 含量对 CF/PLA 复合材料拉伸强度的影响

不同 CF 含量 WCF/PLA 和 ACF/PLA 复合材料的拉伸强度曲线见图 1。复合材料的拉伸强度与纤维分散性的好坏,以及纤维与基体树脂的浸润性和界面结合强弱等因素有关。从图 1 中可以看出,WCF/PLA 和 ACF/PLA 复合材料的拉伸强度与纯 PLA 的相比,均有所降低。CF 表面经水洗处理后仍含有大量的亲水性羟基,与具有疏水性表面的 PLA 结合时产生的界面结合力较小,因此二者的相容性较差,复合后会在界面层出现较多的空隙。当 WCF/PLA 复合材料受到外界拉伸力作用时,应力集中现象增多,导致 WCF/PLA 复合材料的拉伸强度小于纯 PLA 的。经过碱液处理的 CF 其表面变得粗糙,与 PLA 基体的结合力提高;同时会导致 CF 细度变小,降低其本身的力学性能^[13]。由此可见,当 ACF/PLA 复合材料受到外界拉伸力作用时,CF 经过碱液处理后带来的不良效果占据了主导地位,最终使得 ACF/PLA 复合材料的拉伸强度小于纯 PLA 的。随着 CF 含量越多,应力集中越严重,因此 WCF/PLA 和 ACF/PLA 复合材料的拉伸强度均呈下降的趋势。由于粗糙的表面结构有利于更多的 PLA 熔体渗透进入 CF 内部,从而提高二者

的界面结合强度^[14],因此在 CF 含量相同时,ACF/PLA 复合材料的拉伸强度高于 WCF/PLA 的。

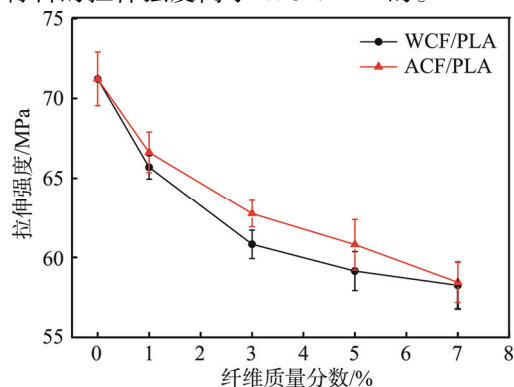


图 1 CF/PLA 复合材料拉伸强度曲线

Fig.1 The tensile strength curves of CF/PLA biocomposites

2.2 CF 含量对 CF/PLA 复合材料冲击强度的影响

不同 CF 含量 WCF/PLA 和 ACF/PLA 复合材料的冲击强度曲线见图 2。复合材料的冲击强度主要受纤维性能、基体与界面粘结强度的影响^[15]。CF 具有较大韧性,在破坏时能吸收高的冲击能量,因此 CF 对于冲击破坏的抵抗能力较强^[16]。在 PLA 基体中加入 CF 以后,纤维一方面可承担试样缺口附近的大部分负荷,使应力分散到更大面积上,另一方面还可吸收部分冲击能量。WCF/PLA 和 ACF/PLA 复合材料的冲击强度与纯 PLA 的相比,均有所提高。由于 ACF 的表面更为粗糙,与 PLA 基体的界面结合力更大,使得复合材料在受到冲力作用时,纤维脱粘并从基体中拔出需要消耗更多的冲击能量。在 CF 含量相同时,ACF/PLA 复合材料的冲击强度始终高于 WCF/PLA 的。ACF/PLA 复合材料的冲击强度呈现先升高后降低的趋势。当 CF 质量分数为 3% 时,ACF/PLA 的冲击强度达到最大值,与纯 PLA 的相比增加了 24%。随着 ACF 含量的继续增加,ACF 在 PLA 基体中发生团聚,应力集中程度加剧,导致 ACF/PLA 的冲击强度下降。

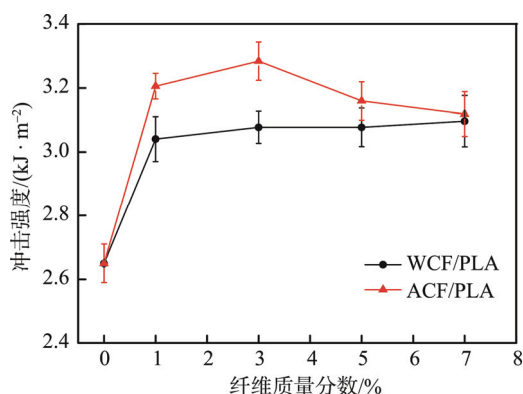


图 2 CF/PLA 复合材料冲击强度曲线

Fig.2 The impact strength curves of CF/PLA biocomposites

2.3 CF 表面和 CF/PLA 复合材料断面扫描电镜分析

蒸馏水洗和碱液浸泡处理得到的 CF 表面形貌见图 3。从图 3a 可看出, WCF 表面呈棕黄色,纤维稍硬,直径较大。碱处理后的 ACF 颜色变深,呈深棕色,表面出现沟痕和凹坑,变得粗糙,见图 3b。ACF 直径变小,长径比增大,硬度降低,会出现原纤化现象。WCF 表面覆有木质素、半纤维素和果胶等小分子物质,表面相对光滑,并且纤维表面有大量的刺状突起。经过碱液处理后,这些小分子物质被碱液去除,刺状凸起被剥离,导致 CF 表面出现许多有序而清晰的孔隙和凹坑,同时使得纤维变得较柔软。

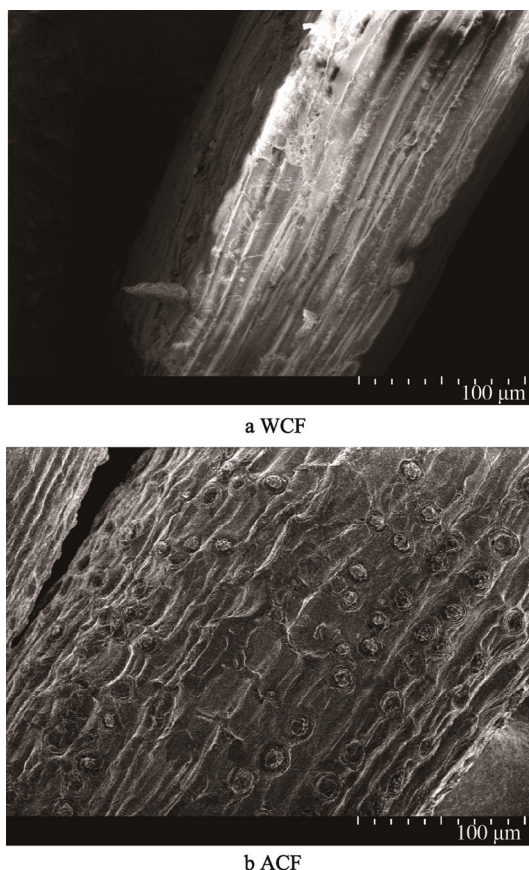


图 3 CF 的表面形貌

Fig.3 SEM photograph of CF surface

综合分析复合材料的机械力学测试结果,选取 CF 质量分数为 3% 的 CF/PLA 复合材料冲击试样的断面进行扫描观察,见图 4,可直观观察到 WCF 和 ACF 分别与 PLA 基体的结合情况。由图 4a 可见, WCF 与 PLA 基体间的界面间隙较大,拔出的纤维表面较光滑,说明 WCF 与基体的粘附力较弱。在复合材料受到外力作用时,纤维容易从基体中拔出而无法发挥其增强体的作用。由图 4b 可见, ACF 与基体间的空隙很小,二者结合相对紧密。拔出的纤维表面附着有 PLA,表明碱处理改善了纤维与基体的界面相容性,在复合材料受到外力作用时纤维能够承担一定的应

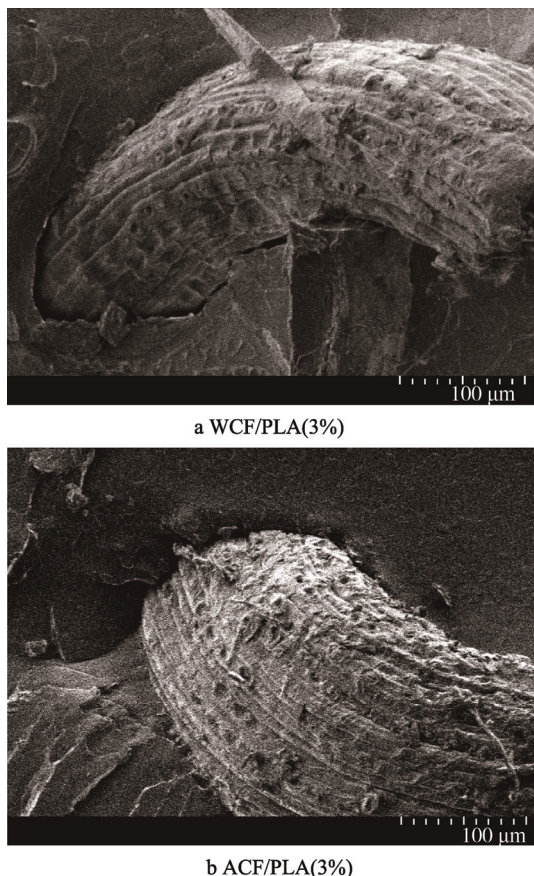


图4 CF/PLA(3%)复合材料冲击试样的断面形貌
Fig.4 SEM photograph of a fractured surface of CF/PLA(3%) biocomposites

力而发生撕裂破坏,这与CF/PLA复合材料的拉伸强度和冲击强度结果相一致。

2.4 CF/PLA复合材料的动态热力学分析

纯PLA、WCF/PLA(3%)和ACF/PLA(3%)复合材料的 E' 随温度的变化曲线见图5a。 E' 表述材料存储弹性变形能量的能力,是衡量材料刚性与弹性的一个重要指标。 E' 越大,表明材料的刚性越大,越不容易变形。在基体树脂一定的情况下,影响复合材料 E' 的因素有纤维的性质、纤维含量、纤维在基体中的分散状态以及纤维与基体的界面等^[15]。添加CF后,由于纤维的加入有助于传递基体和纤维之间的应力,对基体起到了增强作用,因此WCF/PLA(3%)和ACF/PLA(3%)复合材料的 E' 较纯PLA树脂有所提高。不同的纤维预处理方法会影响复合材料的 E' 。可以看出,当CF质量分数为3%时,ACF/PLA复合材料的 E' 高于WCF/PLA复合材料的。说明经过碱液浸泡处理的CF与PLA基体之间的界面结合强度增大,使得复合材料的 E' 提高。

纯PLA、WCF/PLA(3%)和ACF/PLA(3%)复合材料的损耗因子($\tan \delta$)随温度变化的曲线见图5b。 $\tan \delta$ 的大小反应材料的内耗,其值越大意味着材料分子链

段在运动时受到的内摩擦阻力越大^[15]。可见与纯PLA的 $\tan \delta$ 值相比,CF/PLA复合材料的 $\tan \delta$ 降低,表明添加CF能促进PLA基体结晶。在某些情况下,玻璃化转变可以被用来描述聚合物共混物的相容性好坏。纯PLA、WCF/PLA(3%)和ACF/PLA(3%)复合材料对应的玻璃化转变温度 T_g 值分别为66.58, 66,

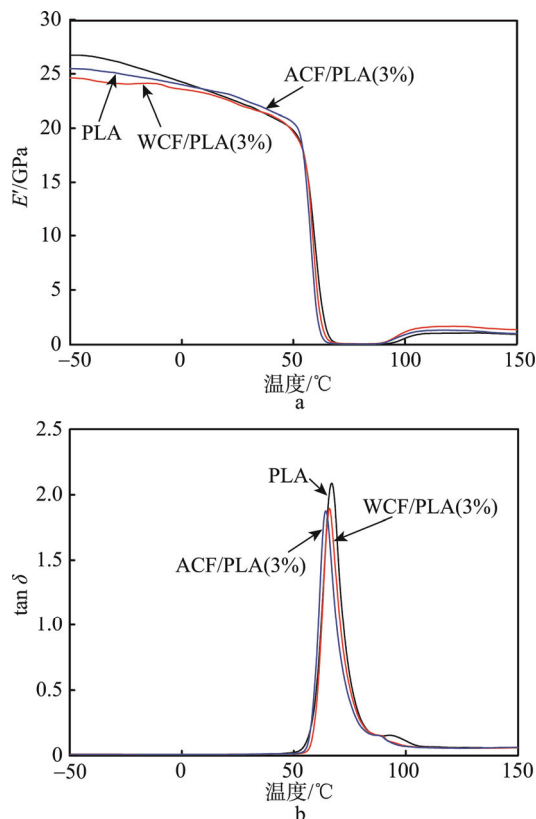


图5 PLA和CF/PLA(3%)复合材料的动态热力学曲线
Fig.5 DMA curves of PLA and CF/PLA(3%) biocomposites

64.11°C。CF/PLA复合材料的 T_g 向低温方向略有偏移,说明复合材料是一种部分相容的体系。其中ACF/PLA(3%)复合材料的 T_g 值最低,表明碱液浸泡更有利于提高CF和PLA的界面相容性。

3 结语

由力学性能测试结果可知,CF/PLA复合材料的拉伸强度较PLA低,但冲击强度较PLA的高。ACF/PLA的总体力学性能优于WCF/PLA的。由扫描电镜结果可知,ACF表面明显比WCF表面粗糙。与PLA共混后,ACF/PLA(3%)的界面相容性优于WCF/PLA(3%)的,说明碱处理有利于提高CF和PLA基体的界面相容性。由动态热力学分析可知,在PLA基体中添加CF(3%)后,复合材料的 E' 均增加,玻璃化转变温度均向低温偏移。与WCF/PLA(3%)复合材料相比,ACF/PLA(3%)复合材料的 E' 较高,玻璃化转变温度较低,但二者变化非常小,可能与ACF添加量

少有关。

参考文献:

- [1] SUJARITJUN W, UAWONGSUWAN P, PIVSA-ART W, et al. Mechanical Property of Surface Modified Natural Fiber Reinforced PLA Biocomposites[J]. Energy Procedia, 2013, 34(40): 664—672.
- [2] NUTHONG W, UAWONGSUWAN P, PIVSA-ART W, et al. Impact Property of Flexible Epoxy Treated Natural Fiber Reinforced PLA Composites[J]. Energy Procedia, 2013, 34: 839—847.
- [3] MURARIU M, DUBOIS P. PLA Composites: from Production to Properties[J]. Adv Drug Deliv Rev, 2016, 107: 17—46.
- [4] MUKHERJEE T, KAO N. PLA Based Biopolymer Reinforced with Natural Fibre: A Review[J]. Journal of Polymers and the Environment, 2011, 19(3): 714—725.
- [5] 席建岭, 吴宏武. 剑麻纤维的改性方法对其形态结构和力学性能的影响[J]. 塑料, 2010, 39(1): 42—44.
XI Jian-ling, WU Hong-wu. Treatment and Effect on Morphological Structure and Mechanical Properties of Sisal Fiber[J]. Plastics, 2010, 39(1): 42—44.
- [6] NAM T H, OGIHARA S, KOBAYASHI S. Interfacial, Mechanical and Thermal Properties of Coir Fiber-Reinforced Poly(Lactic Acid) Biodegradable Composites[J]. Advanced Composite Materials, 2012, 21(1): 103—122.
- [7] JANG J Y, JEONG T K, OH H J, et al. Thermal Stability and Flammability of Coconut Fiber Reinforced Poly(Lactic Acid) Composites[J]. Composites Part B Engineering, 2012, 43(5): 2434—2438.
- [8] DONG Y, GHATAURA A, TAKAGI H, et al. Polylactic Acid (PLA) Biocomposites Reinforced with Coir Fibres: Evaluation of Mechanical Performance and Multifunctional Properties[J]. Composites Part A Applied Science & Manufacturing, 2014, 63(18): 76—84.
- [9] 李欣欣, 普萨那, 张伟, 等. 天然椰壳纤维及其增强复合材料[J]. 上海化工, 1999, (14): 28—30.
- LI Xin-xin, PU Sa-na, ZHANG Wei, et al. Coir and Its Intensified Composite Material[J]. Shanghai Chemical Industry, 1999, (14): 28—30.
- [10] 杨舒宇, 徐鼎, 庞素娟, 等. PLA/椰壳纤维阻燃复合材料的制备与性能研究[J]. 塑料科技, 2015, 43(1): 69—73.
YANG Shu-yu, XU Nai, PANG Su-juan, et al. Study on Preparation and Properties of Flame-retardant PLA/Coir Fiber Composite[J]. Plastics Science and Technology, 2015, 43(1): 69—73.
- [11] GB/T1040—2006, Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics[S].
- [12] GB/T1043—2008, Plastics Determination of Izod Impact Strength[S].
- [13] 姜爱菊. 剑麻纤维增强聚乳酸复合材料的制备及性能研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2012.
JIANG Ai-ju. Research on the Performance and Preparation of Sisal Fibers Reinforced Polylactic Acid Composites[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2012.
- [14] 付武昌. 混杂植物纤维增强聚乳酸可生物降解复合材料的制备及性能研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2015.
FU Wu-Chang. Research on the Preparation and Performance of Hybrid Natural Fibers Reinforced Polylactide Biocomposites[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2015.
- [15] 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.
LI Zhao-qian. Synthesis of Macromolecular Coupling Agents and Their Application in Interface Modification of Nature Fiber/Polylactide Composite[D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2010.
- [16] 姚嘉. 椰纤维增韧复合材料的设计及其性能评价[D]. 哈尔滨: 东北林业大学, 2013.
JIA Yao. Design and Performance Evaluation of Coir Toughened Composite[D]. Harbin: Northeast Forestry University, 2013.