

甘蔗渣微晶纤维素增强聚乳酸复合膜的性能

李春光¹, 李春丽², 彭伟功¹, 郑宾国¹, 李云霞¹, 张锐¹

(1. 郑州航空工业管理学院航空材料重点实验室, 郑州 450015;

2. 河南农业大学牧医工程学院, 郑州 450002)

摘 要: 利用酸碱结合的方法提取出甘蔗渣纤维素, 经酸水解制备甘蔗渣微晶纤维素(BCMC); 以 BCMC 为增强材料, 以生物可降解材料聚乳酸(PLA)作为基体, 制备了 BCMC/PLA 复合膜, 并对复合膜的结构、热稳定性和力学性能进行了研究。结果表明: BCMC 均匀地分散于 PLA 基体中, 没有发生明显的团聚现象; BCMC 的加入增大了复合膜的结晶度; 当 BCMC 的质量分数为 5% 时增强效果最佳, 与纯的 PLA 膜相比, 复合膜的起始分解温度提高了 30.73 °C, 拉伸强度提高了 50.98%, 断裂伸长率提高了 16.25%。

关键词: 甘蔗渣; 聚乳酸; 微晶纤维素; 复合膜; 性能

中图分类号: TB324

文献标志码: A

文章编号: 1000-3738(2012)08-0079-04

Properties of Bagasse Cellulose Microcrystal Reinforcing Poly Lactic Acid Composites

LI Chun-guang¹, LI Chun-li², PENG Wei-gong¹, ZHENG Bin-guo¹, LI Yun-xia¹, ZHANG Rui¹

(1. Aeronautical Materials Laboratory, Zhengzhou Institute of Aeronautical Industry Management, Zhengzhou 450015, China;

2. Department of Animal and Veterinary Science, Henan Agricultural University, Zhengzhou 450002, China)

Abstract: Bagasse cellulose extracted by method of combination of acid and alkali hydrolyzed to yield bagasse cellulose microcrystal (BCMC) using acid hydrolysis. The biodegradable composite films were prepared by using the bagasse cellulose microcrystal as filler and poly lactic acid (PLA) as the polymeric matrix. The structure, the mechanical properties and the thermal stability of the composite film were tested. The results show that the BCMC distributed well in the PLA matrix without obvious aggregation, adding the degree of crystallization of composite films. When the mass fraction of BCMC was 5%, the optimized integrated performance of composite films could be gained. The initial decomposition temperature increased 30.73 °C, the tensile strength increased by 50.98% and the elongation at break increased by 16.25% compared with those of the pure PLA.

Key words: bagasse; poly lactic acid; cellulose microcrystal; composite film; properties

0 引 言

纤维素是自然界中最丰富且可生物降解的天然高分子材料^[1]。通过酸水解、酶处理或机械法降解掉其无定型部分, 保留结晶部分可得到微晶纤维素^[2]。微晶纤维素具有许多优良的性能, 如高强度、高结晶度和较大的比表面积等^[3]。利用微晶纤维素作增强相来制备复合材料已成为目前研究的热点之

一^[4-7]。聚乳酸(PLA)作为重要的环境友好高分子材料^[8-10], 在生物医学工程、纺织、包装等领域都有巨大的市场^[11]。但 PLA 的韧性和热稳定性差, 极大地限制了它的应用。所以, 利用微晶纤维素提高 PLA 的韧性和热稳定性的研究日益受到关注^[12-14], 有研究表明^[14], 玉米秸秆微晶纤维素可增强聚乳酸复合材料的热稳定性和力学性能。

甘蔗渣是制糖工业的主要副产品, 含有大量的纤维素、木质素、半纤维素等天然高分子物质, 是一种重要的可再生生物质资源^[15]。我国是仅次于巴西和印度的第三大甘蔗种植国家, 每年甘蔗渣的产量达到 2 040 多万 t^[16]。目前甘蔗渣除少量用于造

收稿日期: 2011-08-12; 修订日期: 2012-06-26

基金项目: 河南省基础与前沿技术研究项目(102300410130); 河南省

重点科技攻关项目(112102310580)

作者简介: 李春光(1970-), 男, 河南确山人, 副教授, 博士。

纸外,绝大部分被烧掉或废弃,不仅造成资源浪费,还严重污染环境。为此,作者尝试以甘蔗渣为原料,制备甘蔗渣微晶纤维素/聚乳酸复合膜材料,并对其热稳定性和力学性能进行了研究,以期增强聚乳酸复合材料的力学性能和热稳定性能,为农业废弃物的利用和生物降解膜性能的提高提供参考。

1 试样制备与试验方法

1.1 试样制备

试验原料有甘蔗渣,由甘蔗去皮取渣得到;PLA,重均分子量为 1×10^6 , 济南岱盟生物科技有限公司生产;二氯甲烷、甲苯、乙醇等试剂均为分析纯。

甘蔗渣预处理:蒸馏水冲洗,烘干,粉碎,过孔径为 $380 \mu\text{m}$ 筛,加体积比为 2:1 的甲苯和乙醇的混合液,沸水浴加热 6 h;然后用乙醇洗涤,抽滤,加入 2 倍体积 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的盐酸,在 $85 \text{ }^\circ\text{C}$ 水浴中加热 1 h;加蒸馏水,在 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 水浴中加热 2 h,抽滤后于 $75 \text{ }^\circ\text{C}$ 干燥 4 h。

甘蔗渣纤维素的制备:取上述预处理的甘蔗渣粉,按液料质量比 30:1 的比例,加入质量分数为 0.7% H_2O_2 和质量分数为 4% NaOH 的混合溶液,于 $85 \text{ }^\circ\text{C}$ 搅拌 4 h,抽滤后 $75 \text{ }^\circ\text{C}$ 干燥 4 h,加入到浓度为 $31 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 乙酸和 $9.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ NaClO_2 的混合溶液中,在 $75 \text{ }^\circ\text{C}$ 处理 1 h,用蒸馏水洗涤至中性,再在 $65 \text{ }^\circ\text{C}$ 干燥 4 h,得到甘蔗渣纤维素。

甘蔗渣微晶纤维素(BCMC)的制备:将提取的甘蔗渣纤维素加入到适量体积分数为 56% 的浓硫酸中,在 $50 \text{ }^\circ\text{C}$ 摇床中处理 3 h,离心,洗涤至中性,将所得悬浮液放入烘箱中于 $40 \text{ }^\circ\text{C}$ 干燥至恒重,用球磨机粉碎得到 BCMC^[15],然后过孔径为 $74 \mu\text{m}$ 的筛。

复合膜的制备:参考 Suryanegara 等^[13]的方法,按照表 1 所示配比把 BCMC 加入二氯甲烷中,然后将其放入匀浆仪中以 $3\ 000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速度匀浆 2 min,将悬浮液倒入烧杯中,再放入振荡器中振荡,振荡中逐渐加入 PLA,至 PLA 完全溶解,继续振动 2 h。将混合液倒入聚四氟乙烯板上成膜,室温下通

表 1 制备 BCMC/PLA 复合膜的原料配比

Tab. 1 Raw materials ratio of BCMC/PLA composites g

试样	BCMC	PLA	二氯甲烷
PLA	0	60	300
PLA-2	1.2	58.8	360
PLA-5	3	57	450
PLA-10	6	54	600

风自然干燥 48 h 后取膜,然后在 $40 \text{ }^\circ\text{C}$ 下烘 12 h,得到 4 种试样。

1.2 试验方法

按参考文献^[14]的方法,测定甘蔗渣纤维素中的纤维素、半纤维素和木质素的含量;采用 TESCAN VEGA II 型扫描电镜(SEM)对 BCMC 的形态和复合膜断面的微观形貌进行观察;采用 XD-3 型 X 射线衍射仪(XRD)对复合膜进行相结构分析,用铜靶,管压 36 kV,管流 20 mA,扫描速度 $16 \text{ (}^\circ\text{)} \cdot \text{min}^{-1}$,采样宽度 0.01° ,扫描起始角度为 10° ,终止角为 90° ;采用 Pyris1TGA 型热重分析仪测试复合膜的热稳定性,测试条件为氮气氛围,温度范围 $20 \sim 600 \text{ }^\circ\text{C}$;采用 CMT4304 型电子万能试验机,按照国家标准 GB/T 228-2002 测膜的拉伸强度和断裂伸长率,拉伸速度为 $10 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

2 试验结果与讨论

2.1 BCMC 和甘蔗渣纤维素的组成与形貌

从图 1 可见,所提取出的甘蔗渣纤维素是一种白色、细小而均匀的粉末。由图 2 可见,甘蔗渣纤维素中的纤维素质量分数达到 82.73%,其余的为半纤维素和木质素。由图 3 可见,BCMC 主要呈微米级球形颗粒。

2.2 BCMC/PLA 复合膜的形貌和物相结构

2.2.1 断面的微观形貌

由图 4 可见,PLA-5 复合膜的断面光滑,BCMC

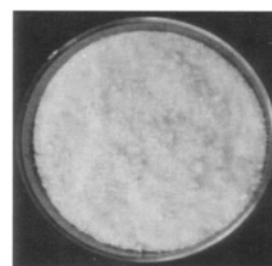


图 1 甘蔗渣纤维素的宏观形貌

Fig. 1 Macrography of bagasse cellulose

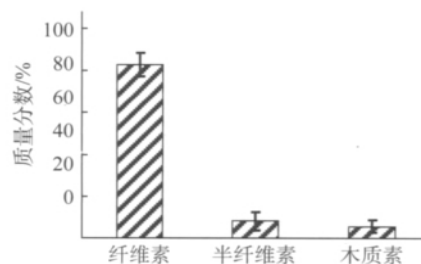


图 2 甘蔗渣纤维素的组成

Fig. 2 Constituents of bagasse cellulose

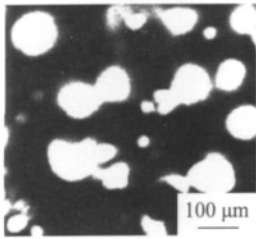


图3 BCMC的SEM形貌

Fig. 3 SEM morphology of BCMC

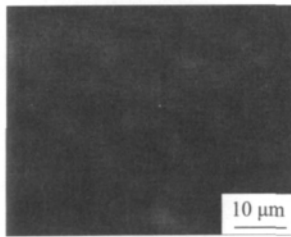


图4 PLA-5复合膜横截面的SEM形貌

Fig. 4 SEM morphology of the cross-section of PLA-5 composite film

较均匀地分散于 PLA 基体中,二者结合良好,没有发生明显的团聚现象。由于微晶纤维素尺寸小,表面存在较多的羟基,具有较高的活性,易于与 PLA 形成氢键,使得微晶纤维素能均匀地分散于 PLA 膜中。

2.2.2 物相结构

由图5可以看出,纯 PLA 膜未出现明显的衍射峰,这说明纯 PLA 膜不具有晶体结构。当 BCMC 添加量为 5(质量分数/%,下同)时,在 2θ 为 17.71° 的位置出现了明显的衍射峰,这说明 BCMC 的添加,增大了复合膜的结晶度。

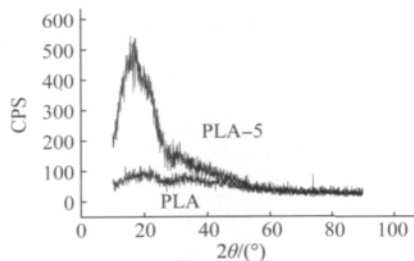


图5 PLA膜和 PLA-5复合膜的XRD谱

Fig. 5 XRD patterns of PLA and PLA-5 composite film

2.3 BCMC/PLA 复合膜的性能

2.3.1 热稳定性能

以失重率为 5% 时的温度为材料的起始分解温度,从图6中可以看出,起始分解温度和残渣量随着 BCMC 添加量的增加而升高。纯 PLA 膜的起始分解温度和残渣量分别为 295.62°C 和 7.12% ,当 BCMC 添加为 2% 时,起始分解温度和残渣量分别

为 304.46°C 和 9.3% ,分别比纯 PLA 膜增加了 8.85°C 和 2.18% ;当 BCMC 添加量为 5% 时,起始分解温度和残渣量分别为 326.35°C 和 12.12% ,分别比纯 PLA 膜增加了 30.73°C 和 5% 。TGA 测试结果说明,BCMC 的添加可提高了 BCMC/PLA 的热稳定性。这可能是由于 BCMC 分子上含有大量羟基,比表面积较大,很容易与 PLA 形成氢键,降低了 PLA 分子链的活动性,从而增加了 PLA 的热分解温度。

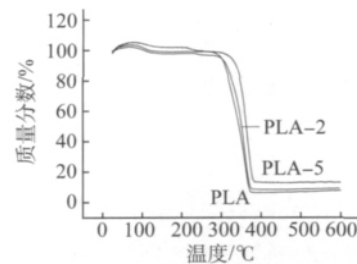


图6 PLA膜和 BCMC/PLA 复合膜的 TGA 曲线

Fig. 6 TGA curves of PLA and BCMC/PLA composite films

2.3.2 力学性能

由图7可以看出,随着 BCMC 含量的增加,复合膜的拉伸强度先升后降,断裂伸长率逐渐增大。当 BCMC 质量分数为 5% 时,复合膜的力学性能最好,其拉伸强度达到 58.20 MPa ,断裂伸长率为 5.64% ,分别比纯 PLA 膜提高了 50.98% 和 16.25% ;当 BCMC 质量分数为 10% 时,拉伸强度下降。这主要由于 BCMC 的尺度较小,且具有大的比表面积、表面能和活性^[17],PLA 与 BCMC 之间易形成氢键,使得 BCMC 能够均匀地分散在 PLA 基体中,并与 PLA 具有良好的界面结合,从而使复合膜具有一定的强度和韧性,因而复合膜表现出良好的力学性能。但随着 BCMC 质量分数的进一步增加,微晶纤维素在聚乳酸基体中的分散性变差,影响了 PLA 与 BCMC 之间氢键的形成,导致拉伸强度降低。因此,添加适量的 BCMC 可增强 BCMC/PLA

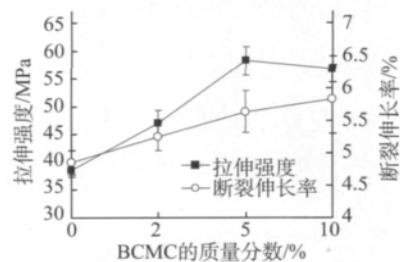


图7 BCMC 含量对复合膜拉伸强度和断裂伸长率的影响

Fig. 7 The effect of BCMC content on tensile strength and elongation at break of composite film

复合膜的力学性能。

3 结 论

(1) 利用酸碱结合的方法提取出的甘蔗渣纤维素中纤维素的质量分数可达 82.73%;制备出的 BCMC 呈微米级球形颗粒。

(2) BCMC 较均匀地分散于 PLA 基体中,没有发生明显的团聚现象,并增大了复合膜的结晶度。

(3) 当 BCMC 的质量分数为 5%时,BCMC 对 PLA 的增强效果最佳,与纯的 PLA 膜相比,PLA 复合材料的起始分解温度提高了 30.73℃,拉伸强度和断裂伸长率分别提高了 50.98%和 16.25%。

参考文献:

- [1] GRANJA P L, BARBOSA M A, POUYSEGE L, *et al.* Cellulose phosphates as biomaterials. Mineralization of chemically modified regenerated cellulose hydrogels[J]. J Master Sci, 2001,36:2163-2172.
- [2] HUBBE M A, ROJAS O J, LUCIA L A, *et al.* Cellulosic nanocomposites: a review[J]. Bioresources,2008,3:929-980.
- [3] GEORGE J, SREEKALA M S, THOMAS S. A review on interface modification and characterization of natural fiber reinforced plastic composites[J]. Polym Eng Sci, 2001, 41: 1471-1485.
- [4] DUFRESNE A, VIGNON M R. Improvement of starch film performances using cellulose microfibrils[J]. Macromolecules, 1998,31:2693-2696.
- [5] DUFRESNE A, DUPEYRE D, VIGNON M R. Cellulose microfibrils from potato tuber cells: processing and characterization of starch-cellulose microfibril composites[J]. J Appl

Polym Sci,2000,76:2080-2092.

- [6] DUFRESNE A. Dynamic mechanical analysis of the interphase in bacterial polyester/cellulose whiskers natural composites[J]. Compos Interf,2000,7:53-67.
- [7] SMITA M, SUSHIL K V, SANJA K N. Dynamic mechanical and thermal properties of MAPE treated jute/HDPE composites[J]. Compos Sci Technol,2006,66:538-547.
- [8] 沈一丁,赖小娟,王磊. 聚乳酸/乙基纤维素复合膜的制备及其性能[J]. 复合材料学报,2007,24(3):40-44.
- [9] 庄韦,张建华,刘靖,等. 纳米 TiO₂/聚乳酸复合材料的制备和表征[J]. 复合材料学报,2008,25(3):8-11.
- [10] 庄韦,贾海军,王喆,等. 原位聚合法制备纳米凹凸棒土/聚乳酸复合材料[J]. 复合材料学报,2010,27(4):45-51.
- [11] SCHWACH G, COUDANE J, VERT M, *et al.* More about the polymerization of lactides in the presences of stannousoctoate[J]. J Polym Sci:Polym Chem,1997,35:3431-3440.
- [12] AJI P M, KRISTIINA O, MOHINI S. Mechanical properties of biodegradable composites from poly lactic acid(PLA) and microcrystalline cellulose(MCC)[J]. Journal of Applied Polymer Science,2005,97:2014-2025.
- [13] SURYANEGARA L, NAKAGAITO A N, YANO H. The effect of crystallization of PLA on the thermal and mechanical properties of microfibrillated cellulose-reinforced PLA composites[J]. Composites Science and Technology, 2009, 69 (2):1187-1192.
- [14] 李春光,徐鹏飞,李云霞,等. 玉米秸秆微晶纤维素/聚乳酸复合膜的制备与性能[J]. 复合材料学报,2011,28(4):94-98.
- [15] 王允圃,李积华,刘玉环,等. 甘蔗渣综合利用技术的最新进展[J]. 中国农学通报,2010,26(16):370-375.
- [16] 曹勇,合田公一,吴义强. 甘蔗渣纤维增强聚丙烯复合材料的制备和力学性能[J]. 复合材料学报,2007,24(6):1-6.
- [17] 张力平,陈国伟,唐焕威. 纤维素微纳晶体制备复合超滤膜材料的研究[J]. 北京林业大学学报,2008,30(4):1-6.

(上接第 74 页)

术研究及应用;分析测试技术论文的撰写。

理化检验 物理:材料显微组织和结构的研究方法;实验室运转过程中的技术难点;压力容器与管道安全评估与检测;氢脆分析及预防;常用国内外力学性能试验标准的对比分析。

三、会务费

10月20日前支付:人民币800元/人;会议现场支付(只限现金):人民币1000元/人。食宿统一安排,费用自理。银行汇款帐号:1001232009014409183;开户行:工行大柏树支行;单位名称:上海材料研究所。

邮局汇款地址:上海市邯郸路99号;邮编:200437;单位名称:上海材料研究所科技期刊事业部编辑部。

四、报名时间

报名截止时间为8月31日。

五、联系方式

地址:上海市邯郸路99号理化检验化学编辑部或物理编辑部

邮编:200437

联系人:李莎莎(化学),李玲(物理)

电话:021-55882970,021-65556775-263(化学);

021-65559079,021-65556775-361(物理)

传真:021-65544911

邮箱:hx@mat-test.com(化学),pt@mat-test.com

(物理)

上海材料研究所
中国机械工程学会理化检验分会