

植物纤维增强的生物质复合材料微观机理及力学性能研究^{*}

刘 鹏 李方义 李剑峰 郭安福 张传伟 王成钊

(山东大学 机械工程学院 高效洁净机械制造教育部重点实验室 济南 250061)

摘 要: 为了解决生物质复合材料中淀粉基质与植物纤维分子间的表面结合问题,探究淀粉/纤维预处理对二者分子间氢键形成的影响,提高生物质复合材料的力学性能。在多年研究的基础上,优化成分配伍,分别制备了剑麻纤维、纸浆纤维、稻草纤维和木质纤维增强的生物质复合材料。通过红外光谱实验,研究了热塑性淀粉的化学键变化和复合材料制品化学键的变化机理,对比了4种复合材料中淀粉和纤维分子间氢键的强弱。拉伸强度和压缩强度实验结果表明,剑麻纤维增强的复合材料的拉伸强度最高可达3.75 MPa,压缩强度最高可达1.26 MPa,远远好于纸浆纤维、稻草纤维和木质素纤维复合材料。SEM图像显示了热塑性淀粉和生物质复合材料的微观结构形态。

关键词: 植物纤维; 生物质复合材料; 红外光谱; 力学性能

中图分类号: TB34

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1001-9731.2015.11.004

1 引言

生物质复合材料是以植物纤维、淀粉为主料添加一定的辅料及发泡剂通过特殊工艺制备而成,具有原料来源广泛、制备工艺简单、成本低廉、全生命周期对环境无污染等优点,属于绿色环保型包装材料。目前,生物质全降解制品的相关研究已成为国内外研究的热点。

作为生物质复合材料的主要原料,植物纤维和淀粉基质的研究一直是热点和难点。在天然状态下,植物纤维和淀粉分子间具有不兼容性。在纤维素的无定形区中,链分子中的羟基只是部分的形成氢键,还有部分羟基仍是游离羟基。通过纤维的碱处理工艺,可使纤维素先发生吸湿润胀,其无定形区的氢键不断打开,游离羟基增多;同时纤维素的碱性水解使纤维素的部分糖键断裂,形成新的还原性末端基,可大量提升游离羟基的数量^[1]。天然淀粉一般有15%~45%的结晶,要使淀粉具有热塑加工性能须使其分子结构无序化,加入增塑剂进行塑化,塑化效果越好,热塑性淀粉(TPS)裸露的游离羟基越多,进而更好的与植物纤维

结合,提升复合材料的力学性能。

Hamdy Ibrahim等^[2]使用枣椰纤维和亚麻纤维制备了生物降解复合材料,通过SEM观察实验发现预处理好的淀粉基质均匀得覆盖在纤维表面,同时研究了复合材料的孔隙率、抗拉强度、降解性能等指标。J. L. Guimaraes和F. Wypych对比了香蕉纤维和蔗渣纤维分别制备的淀粉基复合材料,SEM实验显示蔗渣纤维与热塑性淀粉基质的结合更好,其抗拉实验表明复合材料的抗拉强度与制备工艺密切相关^[3]。Peng Liu等^[4-5]采用正交实验的方法探究粉塑化/纤维碱化对生物质缓冲包装材料力学性能的综合影响,并提出浆料中的水桥搭接模型,首次尝试从分子间氢键的角度解释材料力学性能的变化。李刚等^[6-8]研究了生物质缓冲包装材料纤维与淀粉质量比、塑化剂、活性剂和发泡剂含量对材料抗压强度的影响,发现塑化剂含量和纤维淀粉质量比对材料抗压强度的影响最大。还有众多学者使用纤维和淀粉制备了新型复合材料,大多数均通过力学实验和SEM观察来推究纤维与淀粉基质的表面结合情况,而红外光谱法仅用来研究热塑性淀粉的化学键变化。

本文首次将红外光谱法从热塑性淀粉的研究迁移到生物质复合材料的研究中来,结合力学性能实验和SEM电镜观察,研究了生物质复合材料中纤维与淀粉之间化学键的变化情况,及其对复合材料力学性能的影响,同时对比了不同种类植物纤维复合材料的微观结构和力学性能。

2 实验

2.1 材料与设备

剑麻纤维,平均长度10~15 mm;纸浆纤维,平均长度10 mm,60目;稻草纤维,平均长度20 mm;木质素纤维,标准JT/T533-2004;玉米淀粉,试剂级,平均粒子直径70 nm;甲酰胺,尿素,AR,纯度≥99.0%;NaOH粉末,纯度≥96.0%;硬脂酸,发泡剂,聚乙烯醇等。

双立柱单工位机械热压成型机(自制);HHS-2电子恒温水浴锅,上海康路仪器设备有限公司;JJ-1精密增力搅拌器,常州市博远实验分析仪器厂;电子天平,

^{*} 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51275278); 国家博士后基金资助项目(2013M531591); 山东大学交叉学科培育资助项目(2012JC004)

收到初稿日期: 2014-09-01

收到修改稿日期: 2015-01-22

通讯作者: 李方义 E-mail: lifangyi2006@qq.com

作者简介: 刘 鹏 (1989-) 男, 山东青岛人, 在读硕士, 师承李剑峰教授, 从事生物质缓冲包装材料研究。

2 000 g/0.01 g,上海花潮电器有限公司;电热恒温鼓风干燥箱,上海精宏实验设备有限公司;红外光谱仪, BRUKER VERTEX-70,德国布鲁克公司;XYD-15K 纸箱抗压实验机;XLW(L)-PC 型智能电子拉力机。

2.2 热塑性淀粉的制备

设定恒温水浴 75~85℃,将玉米淀粉与蒸馏水按质量比 1:3 在恒温水浴中混合,待搅拌均匀后,按照淀粉:甲酰胺:尿素为 10:2:1 的配比在恒温水浴中高速搅拌 30 min,即可得到热塑性淀粉。其中,蒸馏水在淀粉凝胶化过程中起着重要作用,淀粉凝胶化是水中淀粉粒在加热过程中,淀粉颗粒内部结构由有序

状态转变为无序状态的过程^[9]。

2.3 生物质复合材料的制备

植物纤维用 5% 浓度的 NaOH 溶液浸泡 4 h 后,水洗,烘干,备用。按照表 1 配比制备生物质复合材料。

表 1 生物质复合材料成分配伍

Table 1 The ingredients of biomass composites

原料	植物纤维	玉米淀粉	甲酰胺	尿素	水	发泡剂	填料
质量/g	40	100	20	10	300	0.5	10

如图 1 所示流程图,制备生物质复合材料。

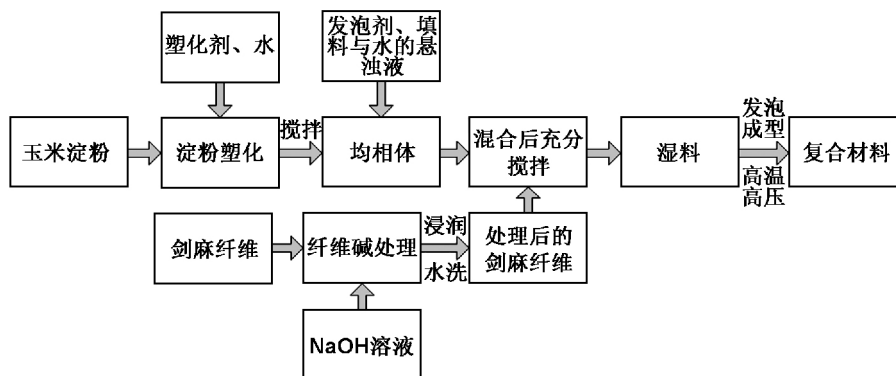


图 1 生物质复合材料制备流程图

Fig 1 The preparation process of biomass composites

2.4 红外光谱分析

将热塑性淀粉基放在 100℃ 恒温箱中干燥 24 h 后,取 1 mg 左右样品和 150 mg 左右 KBr 粉末混合后充分研磨,研磨至颗粒直径 < 2.5 μm。研磨后的混合物移到压片模具中,施加 12~14 MPa 左右的压力,压成透明或半透明的薄片。将薄片放入红外光谱仪的支架上,设置采样频率在 400~4 000 cm⁻¹,运行程序扫描样品,打印并保存谱图,分析峰形归属。

生物质复合材料的红外光谱分析实验流程同上。

2.5 力学性能实验

根据 GB/T8168-2008,制备抗压强度实验标准试样。采用标准 A 法规定,XYD-15K 抗压实验机压板以 12 mm/min 的速度沿厚度方向对试样逐渐增加载荷,预加载荷 5 N。直至试样被压溃,实验机自动记录压力值,计算抗压强度。

根据 GB/T9641-88,制备抗拉强度实验标准试样。设定 XLW(L)-PC 型智能电子拉力机以 25 mm/min 的速度拉伸试样,拉力机自动记录断裂拉力值,计算抗拉强度。

3 结果与讨论

在热塑性淀粉和复合材料的红外光谱分析中,重点研究 O—H 伸缩振动吸收峰,吸收峰位于 3 645~3 300 cm⁻¹附近,是由于淀粉分子中大量的 OH 基团与塑化剂分子容易形成氢键 H—O...H;氢键效应使 O—H 的振动频率发生明显变化,氢键越强,O—H 的振动

谱带变得越宽,谱带向低频位移得越多^[10]。

3.1 热塑性淀粉红外光谱分析

本文中淀粉与塑化剂配比采用前期工作中得到的效果最佳的复合塑化剂, $m(\text{淀粉}):m(\text{甲酰胺}):m(\text{尿素})=10:2:1$ ^[11]。如图 2 所示,对比天然玉米淀粉的红外光谱曲线,在 O—H 基团吸收峰附近,峰值由 3 457.54 cm⁻¹向低频位移到 3 444.52 cm⁻¹,位移量为 13.02 cm⁻¹,说明淀粉经过塑化剂塑化形成了更稳定的氢键。虽然 13.02 cm⁻¹ 处的位移量不大,但是从图 2 可以看出,整个 O—H 基团吸收峰整体往右侧低频偏移了比较大的量,有力的证明淀粉的塑化处理破坏了天然淀粉的结晶结构,得到易与纤维分子结合的热塑性淀粉。

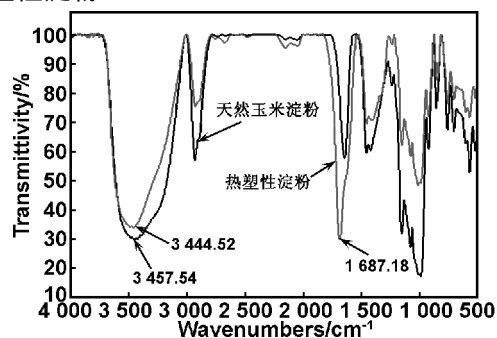


图 2 天然淀粉和热塑性淀粉的 FT-IR 曲线

Fig 2 FT-IR curves of natural starch and TPS

由于甲酰胺和尿素分子中有氨基,所以图 2 中热塑性淀粉曲线在 1 600 cm⁻¹ 附近出现了峰值为 1 687.18 cm⁻¹ 的吸收峰。氨基也能与淀粉的羟基形

成氢键,破坏其晶体结构,达到塑化效果。并且 N—H 基团形成的氢键更强更稳定,因此甲酰胺-尿素复合塑化剂制备的热塑性淀粉不仅塑化效果好,耐回生性也更强。

3.2 复合材料的红外光谱分析

在图 3 中,分别绘制了 4 种不同植物纤维制备的生物质复合材料的红外光谱图。由于甲酰胺和尿素在高温模压发泡过程中会发生分解,在图 3 曲线中将不再关注 N—H 基团吸收峰。

4 种复合材料的 O—H 基团吸收峰峰值分别为剑麻纤维复合材料 3 407.0 cm^{-1} 处,纸浆纤维复合材料 3 420.3 cm^{-1} 处,稻草纤维复合材料 3 412.1 cm^{-1} 处,木质纤维复合材料 3 432.6 cm^{-1} 处。4 个吸收峰峰值全部低于图 2 中热塑性淀粉 O—H 吸收峰峰值 3 444.52 cm^{-1} 。由此可见,在浆料高温模压发泡过程中,塑化剂在高温条件下开始发生分解,热塑性淀粉分子中与塑化剂分子结合的羟基开始变为游离羟基,随着模压成型的进行,转而与植物纤维分子链末端的游离羟基形成分子间氢键,这种新的氢键更强更稳定,克服了自然状态下纤维与淀粉的表面不相容的问题。图 4 为不同复合材料 O—H 吸收峰峰值曲线。

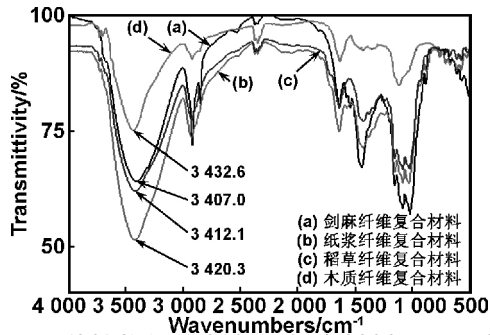


图 3 4 种植物纤维制备的复合材料 FT-IR 曲线

Fig 3 FT-IR curves of four kinds of composites

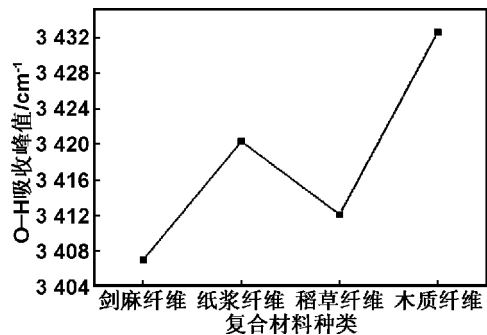


图 4 不同复合材料 O—H 吸收峰峰值曲线

Fig 4 O—H absorbing peak values of different composites

由图 4 可明显看出,剑麻纤维增强的生物质复合材料 O—H 基团吸收峰峰值最小,向低频位移量最大,说明剑麻纤维分子链和热塑性淀粉分子形成的分子间氢键最强。剑麻纤维自身的抗拉强度可达到 600 MPa^[12],远高于其它 3 种纤维,因此,可推断,剑麻纤维增强的复合材料的力学性能好于其它 3 种复合材料,这将在后面的力学性能实验中进行宏观验证。

3.3 力学性能实验

表 2 所示为几种复合材料的抗拉强度和抗压强度实验结果。

表 2 复合材料的抗拉强度和抗压强度

Table 2 The tensile strength and compressive strength of the composites

复合材料种类	剑麻纤维	纸浆纤维	稻草纤维	木质纤维
抗拉强度/MPa	3.75	2.94	1.98	1.11
抗压强度/MPa	1.26	0.94	0.72	0.89

图 5 曲线由表 2 数据绘制得到。由图 5 曲线可以看出,抗拉强度:剑麻纤维复合材料 > 纸浆纤维复合材料 > 稻草纤维复合材料 > 木质纤维复合材料。剑麻纤维复合材料的抗拉强度最高的原因有两点:(1) 剑麻纤维自身抗拉强度很高,达到 600 MPa;(2) 通过红外光谱分析得知,剑麻纤维与热塑性淀粉之间形成的分子间氢键最强,纤维与淀粉的表面结合最好。抗拉强度最低的木质纤维复合材料中,虽然木质纤维成本高,但是由于处理好的木质纤维长度太短,纤维彼此之间无法相互搭接形成空间网状结构,因此抗拉强度很低。纸浆纤维和稻草纤维则中规中矩,因稻草纤维脆性更大因而其抗拉强度要低于纸浆纤维复合材料。

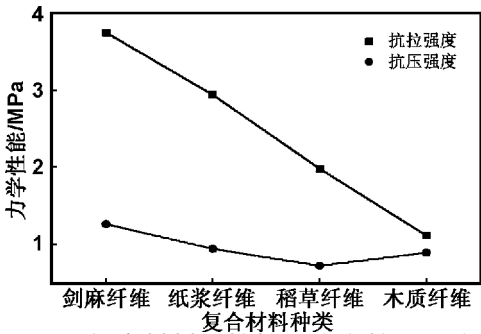


图 5 不同复合材料的抗拉强度和抗压强度曲线

Fig 5 Tensile strength curve and compressive strength curve

从抗压强度曲线可以看出,剑麻纤维复合材料的表现仍然优于其它纤维材料,这主要得益于在模压发泡成型过程中,剑麻纤维相互搭接形成空间网状结构,非常利于泡孔结构的形成。优良的泡孔结构可有效提高材料的抗压强度。

3.4 SEM 图像分析

由图 6(a) 可以看出,天然玉米淀粉是以部分结晶的大分子链抱团的形式存在的,经过塑化剂塑化以后,晶体结构遭到破坏,分子结构排列无序化,成为如图 6(b) 所示呈分散状的热塑性淀粉,有利于热塑性淀粉与其它分子间的结合。

图 6(c) 为剑麻纤维复合材料的一个泡孔结构。剑麻纤维长且粗,抗拉强度高,制备的复合材料泡孔结构较好,横断面可看到明显的断裂纤维,这种特点可提高复合材料的抗拉强度和抗压缓冲性能。图 6(d) 所示为纸浆纤维复合材料,该结构泡孔结构较小,纤维较

细,略呈蜂窝状,亦有利于力学性能的提升,但是由于纸浆纤维成本较高,不符合该材料的经济性要求。图6(e)所示的稻草纤维复合材料空间泡孔结构较好,纤维较剑麻纤维细,比较脆,由力学实验知其抗拉性能较

好,抗压缓冲效果一般。而图6(f)中的木质纤维复合材料由于木质纤维太短太细,在复合材料成型过程中无法相互搭接形成空间网状结构,不利于发泡,因而呈现图中块状抱团的形态,导致力学性能较差。

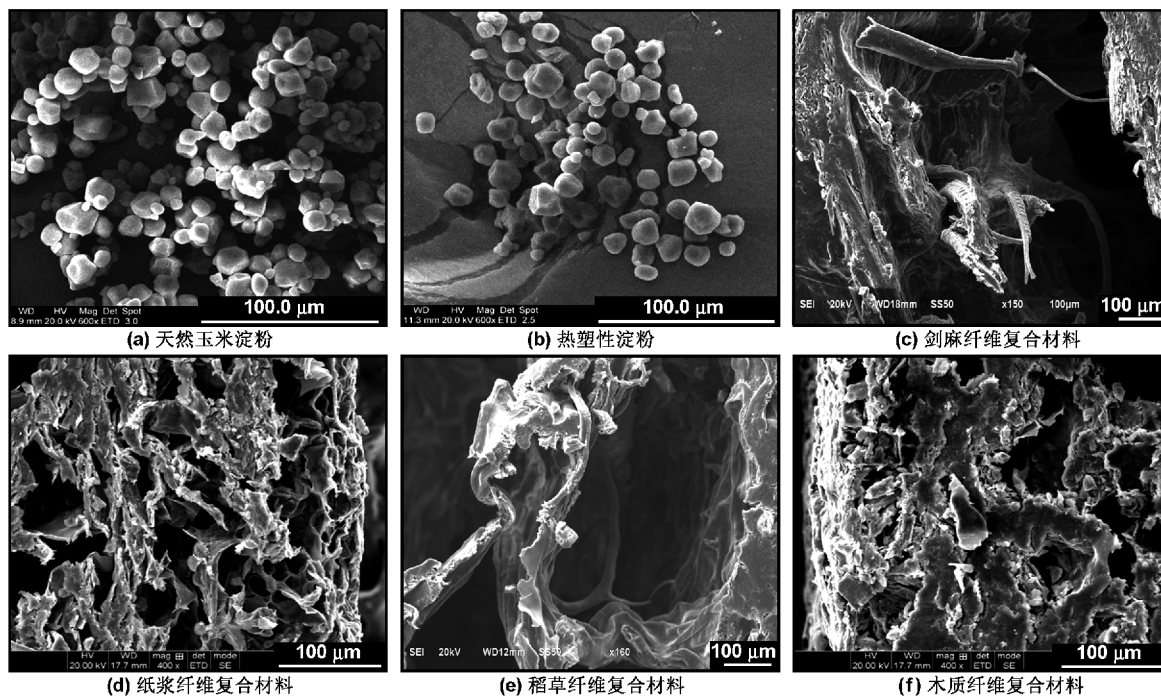


图6 SEM图像

Fig 6 SEM investigation

4 结论

制备了剑麻纤维增强的生物质复合材料,并通过红外光谱实验、力学实验、SEM实验分别与之前的纸浆纤维、稻草纤维、木质纤维复合材料进行了对比研究。

通过红外光谱分析,淀粉塑化可有效破坏天然淀粉的结晶结构;在复合材料中,热塑性淀粉与植物纤维分子间形成了更强的氢键,且剑麻纤维与淀粉间的氢键最强最稳定。

力学实验结果显示,剑麻纤维复合材料不论在抗拉强度还是抗压强度上都比其它3种复合材料高,其中抗拉强度达到3.75 MPa,抗压强度达到1.26 MPa。

微观方面,SEM图像显示了淀粉塑化前后的变化和4种复合材料的空间结构,剑麻纤维、纸浆纤维和稻草纤维复合材料均形成了良好的空间网状结构,发泡效果较好。但是剑麻纤维力学性能更好、成本更低,成为今后研究的重点。

参考文献:

- [1] Pei Jicheng. Plant fiber chemistry [M]. Beijing: China Light Industry Press, 2012.
- [2] Ibrahim H, Farag M, Megahed H, et al. Characteristics of starch-based biodegradable composites reinforced with date

palm and flax fibers [J]. Carbohydrate Polymers, 2014, 101: 11-19.

- [3] Guimaraes J L, Wypych F, Saul C K, et al. Studies of the processing and characterization of corn starch and its composites with banana and sugarcane fibers from Brazil [J]. Carbohydrate Polymers, 2010, 80: 130-138.
- [4] Liu Peng, Li Fangyi, Li Jianfeng, et al. Effect of starch plasticizing/fiber processing on the mechanical properties of biomass cushion packaging composites [J]. Journal of Biobased Materials and Bioenergy, 2014, 8 (2): 214-220.
- [5] Guan Kaikai. Blending, forming and mould development of biomass cushion packaging material [D]. Ji'nan: Shandong University, 2014.
- [6] Li Gang, Li Fangyi, Guan Kaikai, et al. Preparation and properties of biomass cushion packaging material [J]. Journal of Functional Materials, 2013, 44 (13): 1969-1973.
- [7] Li Gang, Li Fangyi, Xie Na, et al. The composition of biomass cushion packaging material and the study of its influence on product performance [J]. Advanced Materials Research, 2013, 750-752: 1239-1243.
- [8] Li Gang. Slurry rheological properties and buffering characteristics of biomass cushion packaging products [D]. Ji'nan: Shandong University, 2013.

(下转第11026页)

Degree in Engineering 2008.

(1) : 1032-1036.

- [13] Niu J W , Wang Y Y , Ding S Q , et al. Numerical simulation on electrical property of carbon nanotube cement-based composites [J]. Journal of Functional Materials , 2015 , 46

- [14] Fu X L , Chung D D L. Vibration damping admixtures for cement [J]. Cement and Concrete Research , 1996 , 126 (1) : 69-75.

Conductive mechanism analysis of carbon nanotube cement-based composites based on numerical simulation

DONG Sufen^{1 2} , ZHANG Liqing¹ , LI Zhen³ , JIANG Haifeng⁴ , HAN Baoguo¹

(1. School of Civil Engineering , Dalian University of Technology , Dalian 116024 , China;

2. School of Architecture and Civil Engineering , Inner Mongolia University of Science and Technology , Baotou 014010 , China;

3. School of Aerospace and Civil Engineering , Harbin Engineering University , Harbin 150001 , China;

4. School of Civil Engineering , Harbin Institute of Technology , Harbin 150090 , China)

Abstract: To analyze the conductive mechanism of carbon nanotube cement-based composites , the represent volume element model of carbon nanotube cement-based composites was established. By fitting general effective media equation and calculating sensing property with finite element method , the relationship between volume resistivity and stress was obtained. The simulated results show that when the volume content of carbon nanotube is 1.50% , the fitted value of the finite element numerical solution changes a little with the decreasing of the carbon nanotube diameter and the increasing of the aspect ratio. The observed behavior is because the value of 1.5vol% exceeds the percolation threshold and only contact conduction is considered in the finite element analysis. When the carbon nanotube content is from 0.31% to 1.33vol% , the sensing property of carbon nanotube cement-based composites satisfies simmons tunnel effect universal equation.

Key words: cement-based composites; carbon nanotube; finite element analysis; conductive mechanism; tunnel effect

(上接第 11020 页)

- [9] Fu Zongqiang , Wang Lijun , Zou Hui , et al. Studies on the starch-water interactions between partially gelatinized corn starch and water during gelatinization [J]. Carbohydrate Polymers , 2014 , 101: 727-732.

- [10] Weng Shifu. Fourier transform infrared spectroscopy [M]. Beijing: Chemical Industry Press , 2012.

- [11] Liu Peng , Li Fangyi , Li Jianfeng , et al. Thermoplastic starch matrix plasticized by single/compound plasticizer in starch-based composites [J]. Journal of Functional Materials , 2014 , 14(45) : 14140-14149.

- [12] Feng Hao , Wang Lijuan. Processing technology of linen fiber [M]. Beijing: Science Press , 2010.

The micro-mechanism and mechanical properties of the biomass composites reinforced with plant fiber

LIU Peng , LI Fangyi , LI Jianfeng , GUO Anfu , ZHANG Chuanwei , WANG Chengzhao

(School of Mechanical Engineering & Key Laboratory of High Efficiency and Clean Mechanical Manufacture(Ministry of Education) , Shandong University , Ji' nan 250061 , China)

Abstract: In order to solve the surface binding problem between starch and plant fibers of the biomass composites , to explore the impact of starch/fiber pretreatment on molecular hydrogen bonds , and to improve the mechanical properties of biomass composites , in this paper , the component compatibility was optimized and the composites reinforced with fabricate sisal fiber , pulp fibers , straw fiber and wood fiber were prepared. Through infrared spectroscopy experiment , the changing mechanism of the chemical bonds of thermoplastic starch and composites was studied , as well as the comparison of the strength of intermolecular hydrogen bonds in the four kinds of composites. The tensile and compression tests revealed that the tensile strength of sisal fiber reinforced composites was up to 3.75 MPa , and the compression strength was up to 1.26 MPa. Obviously , the mechanical properties of sisal fiber reinforced composites were far better than the other three kinds of composites. SEM images showed the microstructure of the thermoplastic starch and biomass composites.

Key words: plant fibers; biomass composites; infrared spectroscopy; mechanical property