

棉秆皮纤维增强聚丁二酸丁二醇酯复合材料的 制备及降解性能研究

夏胜娟 杨 丹 马博谋 侯秀良*

(江南大学生态纺织教育部重点实验室, 无锡 214122)

摘 要 棉秆皮纤维(CSBF)经过梳棉机梳理后,作为增强纤维,可通过增强聚丁二酸丁二醇酯(PBS)制备复合材料。研究了热压工艺条件对复合材料力学性能的影响以及复合材料的降解性能。结果表明:复合材料热压工艺的最佳条件:压力 2MPa、温度 140℃、时间 20min、纤维含量 40%。PBS 基质中增强 CSBF 可以在一定程度上提高复合材料的力学性能和热学性能。复合材料水降解实验表明,复合材料表面有严重的破损,出现絮状的空洞,内部的 CSBF 发黑,质量减轻。

关键词 棉秆皮纤维(CSBF),聚丁二酸丁二醇酯(PBS),复合材料,降解性能

Preparation and degradation property of cotton stalk bark fiber/PBS composite

Xia Shengjuan Yang Dan Ma Bomou Hou Xiuliang

(Key Laboratory of Science & Technology of Eco-Textiles, Ministry of Education,
Jiangnan University, Wuxi 214122)

Abstract Cotton stalk bark fibers were carded by carding machine and then reinforced by used polybutylene succinate (PBS) to prepare composites materials as reinforced fiber. The effects of molding-compression condition on the mechanical property of composites and the degradation property of composites were studied. The results showed that the optimal condition were as follows: pressure of 2MPa, temperature of 140℃, time of 20min and fiber mass fraction of 40%. The addition of cotton stalk bark fiber to the PBS matrix could improve the mechanical and thermal properties of composites to a certain extent. The results showed that there were serious cracks on the surface and cotton-like hollow inside of composites material, at the same time the quality was reduced after degradation experiment.

Key words cotton stalk bark fiber (CSBF), poly butylene succinate (PBS), composite, degradation property

聚丁二酸丁二醇酯(PBS)作为复合材料的基质,具有良好的生物相容性,而且与木质纤维素纤维材料复合制备的复合材料能够在大自然环境中自行得到降解,最终的产物为 CO₂ 和水^[1-3]。PBS 的降解是指通过 PBS 复合制备的材料可以在微生物的作用下,使 PBS 的结构化学键断裂,从而破坏 PBS 的结构,直至最后完全被微生物分解^[4-5]。棉秆皮纤维(CSBF)作为一种木质纤维素纤维,由于其来源广、价格低廉,具备良好的类似于麻纤维的性质而引起了广泛关注。

传统的塑料制品依然存在各式各样的问题,对环境的污染以及高温下产生有害有毒物质损害人类

的身体健康^[6-8]。因此,大力发展环境友好型、健康型塑料产品,是目前的大趋势。

本研究主要考察了 CSBF/PBS 复合材料的制备和降解性能。首先研究了 CSBF/PBS 复合材料的制备工艺,从外观形态、形貌、力学以及热学性能分析纤维质量分数以及热压工艺对 CSBF/PBS 复合材料的影响;其次,对制备的复合材料进行降解实验,研究了复合材料降解过程质量及尺寸的变化。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

聚丁二酸丁二醇酯(PBS, 1020), 日本昭和高分

基金项目:中央高校基本科研业务费专项资金(JUSRP51505 和 JUSRP11502);江苏高校优势学科建设工程资助项目

作者简介:夏胜娟(1991-),女,硕士研究生,主要从事棉秆皮纤维提取以及应用研究。

联系人:侯秀良,教授,主要研究方向为新型生物基纤维。

子株式会社;棉秆皮纤维(CSBF),蒸汽闪爆-超声波/微波处理后得到;磷酸氢二钠(Na_2HPO_4)、磷酸二氢钠(NaH_2PO_4),国药集团化学试剂有限公司。

电热鼓风干燥箱(GZX-9140 MBE 型),上海博迅实业有限公司医疗设备厂;扫描电子显微镜(SEM, SU1510 型),日本日立株式会社;电子万能材料试验机(3385H 型),美国 Instron 公司;热压机(CARVER4128 型),美国 CARVER 公司;热分析仪(TG/DTA, Diamond TG.DTA 型),美国 TA 公司。

1.2 样品的制备

1.2.1 CSBF/PBS 复合材料的制备

采用如图 1 所示的三明治结构,将 CSBF 和 PBS 混合后,盖好热压板放入热压机中热压,其后再放到冷却板中间冷却得到 CSBF/PBS 复合材料。



图 1 复合材料热压成型方法

1.2.2 热压工艺参数单因子的确定

在前期大量的探索性实验的前提下,总结出了热压时间、热压温度、热压压力和 CSBF 质量分数的变化范围。热压温度 $100\sim 150^\circ\text{C}$,热压时间 $10\sim 35\text{min}$,热压压力 $1\sim 5\text{MPa}$,纤维质量分数 $0\%\sim 50\%$ 。

1.3 测试与表征

拉伸性能测试前需要将样品进行状态调节,试样状态按 GB/T 2918—1998 的规定进行调节,状态调节的条件为温度 $(23\pm 2)^\circ\text{C}$,调节时间至少 40h 但不超过 98h,拉伸实验按照 GB/T 1040.2—2006 制备试样,尺寸为 $80\text{mm}\times 10\text{mm}\times 4\text{mm}$,长条,拉伸速度 2mm/min ,标距 65mm ^[9]。在 GB/T 2918—1998 规定的标准环境下进行,环境温度为 $(23\pm 2)^\circ\text{C}$,相对湿度为 $50\%\pm 10\%$ ^[3]。

进行弯曲性能测试的试样调试参照拉伸性能的调试标准,试样尺寸为 $80\text{mm}\times 10\text{mm}\times 4\text{mm}$,长条型;采用三点弯曲法,按照 GB/T 9341—2008^[10] 规定进行,弯曲速度 2mm/min ,跨距 40mm 。

采用 SEM 观察复合材料的形貌状态,拍摄横截面时,用液氮脆断复合材料,得到平整的断面。将样品制在导电胶上,横截面和表面喷金后,在电镜下

观察,加速电压选 10kV ^[11]。采用 TG/DTA 对试样进行测试,升温速度 10°C/min ,室温 $\sim 700^\circ\text{C}$,氮气气氛。

取 3 组相同工艺条件下的复合材料作为降解实验的平行试样。配制缓冲溶液:取 0.2mol/L Na_2HPO_4 溶液和 0.3mol/L NaH_2PO_4 溶液,按照缓冲溶液配制的标准配制出 $\text{pH}=6.4$ (模拟大自然环境)的缓冲溶液^[6,12]。经过 5、10、15、20、25 和 30d 后,取出复合材料,计算其质量损失率与吸水厚度膨胀率。

2 结果与讨论

2.1 制备条件对 CSBF/PBS 复合材料性能的影响

2.1.1 CSBF 含量

在热压压力 2MPa 、热压温度 120°C 、热压时间 10min 的条件下,考察 CSBF 含量对 CSBF/PBS 复合材料拉伸性能和弯曲性能的影响,结果见图 2 和图 3。由图可知,随着 CSBF 含量的增大,复合材料的力学性能也随之提高。当 CSBF 含量为 40% (wt,质量分数,下同)时,复合材料的拉伸模量为 2.92GPa 、拉伸强度为 52.84MPa 、弯曲模量为 1.59GPa 、弯曲强度为 149.57MPa 和断裂伸长为

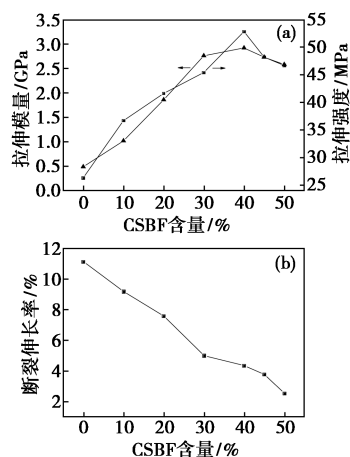


图 2 CSBF 含量对 CSBF/PBS 复合材料拉伸性能的影响
[(a)拉伸强度和拉伸模量;(b)断裂伸长率]

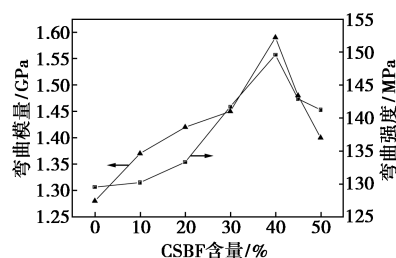


图 3 CSBF 含量对 CSBF/PBS 复合材料弯曲性能的影响

4.36%。当CSBF含量大于40%时,复合材料的力学性能反而下降。造成这种现状的原因是由于CSBF在复合材料中充当了载荷的主要承担者,当其含量上升时,复合材料的整体力学性能提升^[13-15]。当CSBF含量继续增加,PBS所占比例减少,只能包裹浸润部分CSBF,复合材料整体受力不均,力学性能下降。

2.1.2 热压温度

在热压压力2MPa、CSBF含量40%,热压时间10min的条件下,考察热压温度对CSBF/PBS复合材料的拉伸性能和弯曲性能的影响,结果见图4和图5,不同热压温度下CSBF/PBS复合材料的SEM图如图6所示。

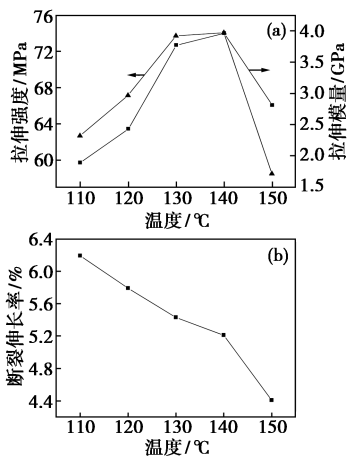


图4 热压温度对CSBF/PBS复合材料拉伸性能的影响

[(a)拉伸强度和拉伸模量;(b)断裂伸长率]

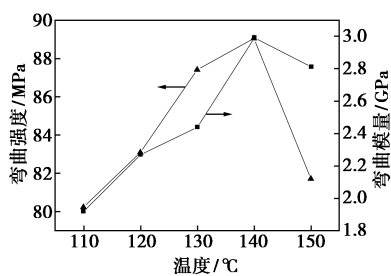


图5 热压温度对CSBF/PBS复合材料弯曲性能的影响

由图4和图5可知,140℃时,复合材料的拉伸模量为3.96GPa、拉伸强度为74.04MPa、弯曲模量为2.99GPa、弯曲强度为87.42MPa和断裂伸长率为5.21%。继续升高温度,力学性能呈现出下降的趋势。说明140℃时PBS的熔融和流动性最好,与CSBF的接触很好、粘结力强,此时的力学性能最好。热压温度对纤维的热分解,树脂的熔融、流动都有很大的影响^[16]。

由图6可知,温度升高,CSBF和PBS基质的界

面粘结性逐渐变好。而温度较低时,可以看到CSBF和PBS基质之间有明显的间隙。

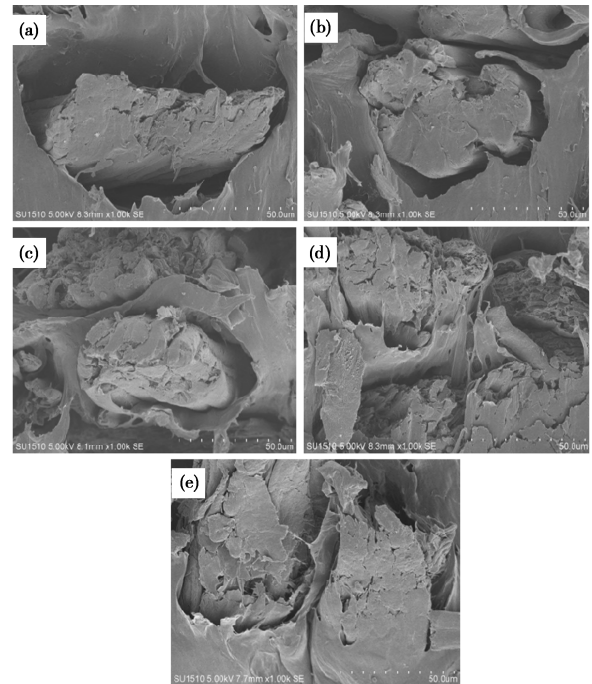


图6 不同热压温度下CSBF/PBS复合材料的SEM图

[(a)110℃;(b)120℃;(c)130℃;(d)140℃;(e)150℃]

2.1.3 热压时间

在热压温度140℃、CSBF含量40%、热压压力2MPa的条件下,考察热压时间对CSBF/PBS复合材料拉伸性能和弯曲性能的影响,结果见图7和图8。由图可知,随着热压时间的延长,复合材料的力学性能呈现出先增大后减小的趋势。当时间达到20min时,复合材料的力学性能最好,此时拉伸模量为2.61GPa、拉伸强度为51.98MPa、弯曲模量为1.59GPa、弯曲强度为94.54MPa和拉伸断裂伸长

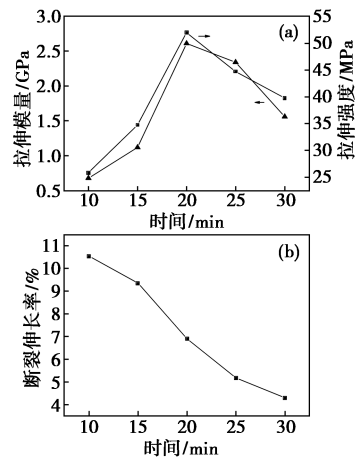


图7 热压时间对CSBF/PBS复合材料拉伸性能的影响

[(a)拉伸强度和拉伸模量;(b)断裂伸长率]

率为 6.91%。说明在 20min 时, PBS 得到充分地熔融, 流动性好, 对 CSBF 的包裹浸润好。合适的热压时间可以让 PBS 基质更加充分地熔融, 增加了基质的流动性, 以及与 CSBF 之间的浸润和粘结^[17]。

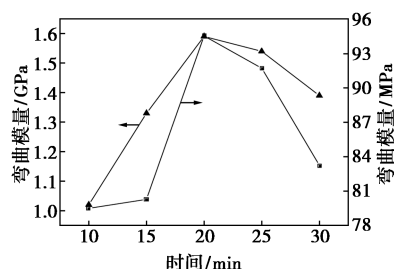


图 8 热压时间对 CSBF/PBS 复合材料弯曲性能的影响

2.1.4 热压压力

在热压温度 140℃、CSBF 含量 40%、热压时间 20min 的条件下, 考察热压压力对 CSBF/PBS 复合材料拉伸性能和弯曲性能的影响, 结果见图 9 和图 10。由图可知, 随着热压压力的增大, 复合材料的力学性能呈现出增大的趋势。当压力增加到 2MPa 时, 复合材料的力学性能最好, 此时拉伸模量为 2.35GPa、拉伸强度为 74.33MPa、断裂伸长率为 8.43%、弯曲模量为 1.37GPa 和弯曲强度为 74.33MPa。继续增加压力, 复合材料的力学性能下

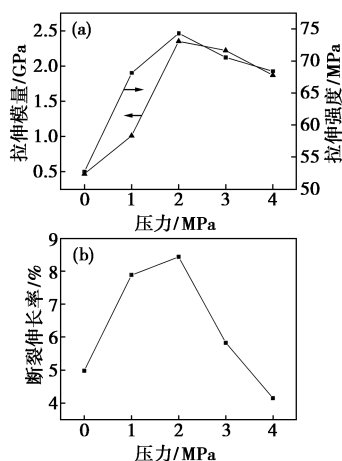


图 9 热压压力对 CSBF/PBS 复合材料拉伸性能的影响

[(a) 拉伸强度和拉伸模量; (b) 断裂伸长率]

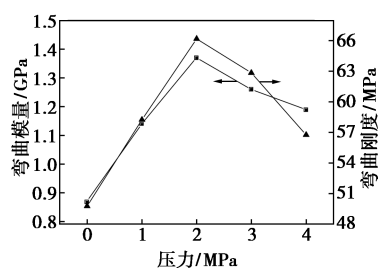


图 10 热压压力对 CSBF/PBS 复合材料弯曲性能的影响

降。在实验中发现, 压力过小时, 复合材料产生分层现象; 压力过大, 会使得 PBS 基质流出模具, 纤维裸露在外面, 降低复合材料性能。

2.2 CSBF/PBS 复合材料的耐热稳定性分析

CSBF、PBS 及 CSBF/PBS 复合材料的 TG 和 DTG 曲线如图 11 所示。由图可知, CSBF 的热降解分为 3 个阶段, 第一阶段: 30~190℃, 此阶段 CSBF 质量有所降低, 主要为 CSBF 中的物理吸附水分流失; 第二阶段: 250~360℃, 此阶段 CSBF 质量迅速下降, 主要是 CSBF 中纤维素中的葡萄糖脱水, 一些化学键(醚键、C—O 键和 C—C 键)开始断裂。当温度达到 399.22℃时, 热降解结束, CSBF 的质量保持稳定, 最后残重率为 22.99%。CSBF/PBS 复合材料的降解分为两个阶段, 第一阶段: 250~350℃, 主要是 CSBF 的分解; 第二阶段: 350℃以后, 主要是 PBS 的分解。与 PBS 和 CSBF 相比, CSBF/PBS 复合材料的热稳定性有所提升。与 PBS 相比, 一方面, CSBF/PBS 复合材料的起始分解温度降低; 另一方面, CSBF/PBS 复合材料的降解残留物的量也有所增加。

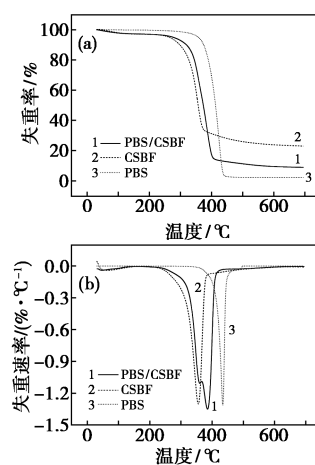


图 11 CSBF、PBS 及 CSBF/PBS 复合材料的 TG(a) 和 DTG(b) 曲线图

2.3 CSBF/PBS 复合材料的降解性能分析

降解一定时间后 CSBF/PBS 复合材料的质量损失率与吸水厚度膨胀率变化曲线如图 12 所示。由图可知, 随降解时间的延长, CSBF/PBS 复合材料的质量呈现出不断降低的趋势。在最初的 0~5d 内, CSBF/PBS 复合材料的质量损失缓慢, 5d 后质量损失率为 1.9%, 吸水后复合材料的厚度迅速增加了 1.9%。而在随后的 5~25d 内, CSBF/PBS 复合材料的质量损失率迅速增加, 吸水后厚度变化不明显, 仅仅是从 1.9% 上升到 2.45%。25d 后

CSBF/PBS 复合材料的质量损失率为 18.7%; 在 25~30d 内, CSBF/PBS 复合材料的质量损失率再一次趋于平缓, 增加速度变慢, 此时吸水量几乎不增加, 30d 后质量损失率为 18.8%, 吸水厚度膨胀率为 2.47%。造成这种现象的原因主要是, 在 CSBF/PBS 复合材料的降解中, 主要是 PBS 基质的水解。

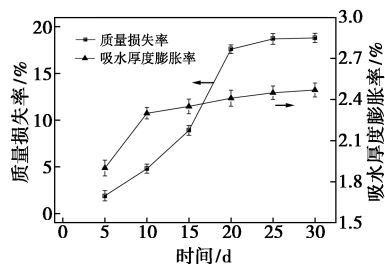


图 12 降解一定时间后的 CSBF/PBS 复合材料的质量损失率与吸水厚度膨胀率变化曲线图

3 结论

从热压温度、热压时间、热压压力以及纤维含量 4 个因素对 CSBF/PBS 复合材料的热压工艺进行优化, 得出 CSBF/PBS 复合材料热压工艺的最佳条件: 压力 2MPa、温度 140℃、时间 20min、CSBF 含量 40%。制备的 CSBF/PBS 复合材料拉伸模量为 2.35GPa、拉伸强度为 74.33MPa、断裂伸长率为 8.43%、弯曲模量为 1.37GPa 和弯曲强度为 74.33MPa。CSBF/PBS 复合材料水降解实验表明, 30d 质量损失率为 18.8%, 吸水厚度膨胀率 2.47%。此时, CSBF/PBS 复合材料表面出现絮状的空洞, 内部的 CSBF 轻微发黑, 说明 CSBF/PBS 复合材料在自然环境下是可降解的。

参考文献

- [1] 冯凯, 谢晖, 曹祥薇, 等. 可生物降解脂肪族-芳香族共聚酯的研究进展[J]. 塑料助剂, 2010, 83(5): 7-12.
- [2] Thirunavukarasu K, Purushothaman S, Sridevi J, et al. Degradation of poly (butylene succinate) and poly (butylene succinate-co-butylene adipate) by a lipase from yeast *Cryptococcus sp.* grown on agro-industrial residues[J]. International Biodegradation & Biodegradation, 2016, 110: 99-107.
- [3] 葛铁军, 秦林林. PBS 基降解塑料的共混与就地增容扩链改性

研究[J]. 塑料科技, 2011, 39(5): 80-83.

- [4] Meng L, Gao C, Yu L, et al. Biodegradable composites of poly (butylene succinate-co-butylene adipate) reinforced by poly (lactic acid) fibers[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2016, 133(25): DOI:10.1002/app.43530.
- [5] Jin T X, Liu C, Zhou M, et al. Crystallization, mechanical performance and hydrolytic degradation of poly (butylene succinate)/graphene oxide nanocomposites obtained via in situ polymerization[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2015, 68: 193-201.
- [6] Shinozaki Y, Morita T, Cao X, et al. Biodegradable plastic-degrading enzyme from *Pseudomonas antarctica*: cloning, sequencing, and characterization[J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2013, 97(7): 2951-2959.
- [7] Yu P, Mi H Y, Huang A, et al. Effect of poly (butylene succinate) on poly (lactic acid) foaming behavior: formation of open cell structure[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2015, 54(23): 6199-6207.
- [8] Bourmaud A, Åkesson D, Beaugrand J, et al. Recycling of L-poly-(lactide)-poly-(butylene-succinate)-flax biocomposite[J]. Polymer Degradation and Stability, 2016, 128: 77-88.
- [9] Yang T, Wang R, Hou X, et al. Morphology and high-performance of in-situ self-assemble epoxy resin with side aliphatic dangling chains[J]. Materials Letters, 2016, 166: 150-153.
- [10] Wang C, Hu F, Yang K, et al. Preparation and properties of nylon 6/sulfonated graphene composites by an in situ polymerization process[J]. RSC Advances, 2016, 6(51): 45014-45022.
- [11] 冒海燕, 张森, 强思雨, 等. 偶氮苯-聚氨酯基抗皱功能高分子染料制备及性能[J]. 纺织学报, 2016, 37(2): 79-84.
- [12] 潘刚伟, 侯秀良, 练滢. 聚乳酸/小麦秸秆纤维复合材料降解性能研究[J]. 化工新型材料, 2013, 41(1): 149-151.
- [13] 吕兆承. 杨氏模量实验中长度测量仪器的选配[J]. 实验科学与技术, 2016, 14(1): 27-29.
- [14] 陈美玉, 来侃, 孙润军, 等. 大麻/聚乳酸复合发泡材料的力学性能[J]. 纺织学报, 2016, 37(1): 28-34.
- [15] Yang J, Lu S, Luo Q, et al. Enhanced mechanical and thermal properties of polypropylene/cellulose fibers composites with modified tannic acid as a compatibilizer[J]. Polymer Composites, 2016, DOI:10.1002/pc.24165.
- [16] 张亚梅, 于文吉. 麻竹制备竹基纤维复合材料的性能初探[J]. 林产工业, 2016, 43(4): 16-18.
- [17] 黄龙男, 王正平, 张德庆, 等. 复合材料固化过程的智能化监控及其智能生产系统[J]. 复合材料学报, 2002, 19(2): 1-12.

收稿日期: 2016-11-20

欢迎登陆《化工新型材料》投稿系统, www.hgxx.org