

## 玻璃纤维/聚乳酸复合包装薄膜的制备及表征

尹兴<sup>1,2</sup>, 孙诚<sup>1,2</sup>, 王蕊<sup>1,2</sup>, 卢通文<sup>2</sup>

(1.天津科技大学, 天津 300457; 2.天津职业大学, 天津 300410)

**摘要:** **目的** 添加适量的玻璃纤维(GF)改善聚乳酸(PLA)的力学性能以适应产品的包装。**方法** 聚乳酸与玻璃纤维共混制备复合包装材料, 为了增加 2 种物质的相容性, 加入 KH550 改性玻璃纤维以增强材料的力学性能。测试该复合材料力学性能、透光率、红外谱图, 并用扫描电子显微镜观察复合包装材料的断面形貌。**结果** 聚乳酸中添加一定量的玻璃纤维后, 复合薄膜的力学性能增强。添加质量分数为 15 % 的玻璃纤维, 薄膜的拉伸强度最大; 添加质量分数为 25% 的玻璃纤维时, 冲击强度最大; 用质量分数为 1% 的 KH550 偶联剂改性玻璃纤维, 明显增强了 GF 和 PLA 的相容性, 拉伸强度明显提高; GF 所占比例愈大, GF/PLA 复合薄膜材料的透光率越低, 雾度越高, 对包装材料的可视性有一定的影响。**结论** 玻璃纤维具有超强的增强效果, 其在改善聚乳酸脆性方面具有显著的意义和广阔的发展前景。

**关键词:** 聚乳酸; 玻璃纤维; 力学性能; 硅烷偶联剂; 复合包装材料

**中图分类号:** TB484.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2016)13-0019-05

## Preparation and Characterization of Glass Fiber/Poly Lactic Acid Composite Packaging Film

YIN Xing<sup>1,2</sup>, SUN Cheng<sup>1,2</sup>, WANG Rui<sup>1,2</sup>, LU Tong-wen<sup>2</sup>

(1.Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300457, China;

2.Tianjin Vocational Institute, Tianjin 300410, China)

**ABSTRACT:** Proper amount of glass fiber (GF) was added into poly lactic acid (PLA) to improve its mechanical property for adapting to the packing of the products. PLA and GF were mixed together to prepare composite packaging material. In order to enhance the compatibility of the two substances, KH550 was added to modify GF to increase the mechanical properties of the material. And then the mechanical properties, light transmittance, fourier transfer infrared spectroscopy(FTIR)were tested, and the fracture appearance of the composite packing materials was observed by SEM. It was showed that the mechanical properties of the composite packaging material increased after GF was added into PLA. When the mass fraction of GF was 15%, the tensile strength of the composite packing materials reached the maximum. When the mass fraction of the GF was 25%, the impact strength reached the maximum. When the mass fraction of 1% KH550 coupling agent was used to modify GF, the tensile strength increased significantly, because it increased the compatibility between GF and PLA. As the percentage of GF increased, the light transmittance of GF/PLA composite film decreased, whereas the haze increased obviously, thus it influenced the visibility of packaging materials. In conclusion, GF had strong reinforcing effect. It will have significant meaning and wide development in improving brittleness of PLA.

**KEY WORDS:** poly lactic acid; glass fiber; mechanical property; silane coupling agent; composite packaging material

聚乳酸(PLA)是一种可生物降解的高分子材料<sup>[1]</sup>, 环境友好型绿色高分子材料<sup>[2-5]</sup>。聚乳酸材质脆性可再生, 原料来源充分, 可自然降解, 因此称之为 大, 力学性能较差, 在包装的应用上受到了一定的

收稿日期: 2016-03-15

作者简介: 尹兴(1981—), 女, 河北人, 在读博士, 天津职业大学讲师, 主要研究方向为包装新材料、新工艺。

限制。玻璃纤维(GF)是玻璃等经过加热拉丝形成的一种材料,具有增强、耐热、抗拉、绝缘等作用,应用广泛,其综合性能优良且价格低廉<sup>[6-8]</sup>。

这里将不同质量分数的GF加入到PLA溶液中以改变PLA薄膜的力学特性。玻璃纤维与聚乳酸界面结合力较弱,特加入硅烷偶联剂(KH550)增加这2种物质的相容性<sup>[9-11]</sup>,起到GF和PLA的桥梁作用。测试复合包装材料的力学性能、透光率、红外谱图,并用扫描电子显微镜(SEM)观察复合包装材料的断面形貌,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 材料

材料:聚乳酸,产品为颗粒状,相对分子质量为68000,东莞市樟木头达丰塑胶原料经营部;玻璃纤维,特级300目,深圳市纤谷科技有限公司;硅烷偶联剂, $\gamma$ -氨丙基三乙氧基硅烷偶联剂,东莞市常平显信塑化经营部;二氯甲烷、无水乙醇、氢氧化钠,分析纯,天津市风船化学试剂。

### 1.2 仪器与设备

仪器与设备:电子万能材料试验机(3369),美国Instron;塑料薄膜摆锤冲击试验机(BCJ-3A),长春市第一计量检定测试技术所;电热恒温干燥箱(201),天津市实验仪器厂;电动厚度测定仪(YQ-Z-11A),四川省长江造纸仪器厂;增力电动搅拌器(JJ-1),金坛市医疗仪器厂;冷场发射扫描电子显微镜(Hitachi S4 800),日立公司;冷场发射扫描电子显微镜(JSM-6700F),日本电子公司;溅射喷金仪(JFC-1600),日本电子公司;傅里叶变换红外光谱仪(Nicolet iS5),Thermo Fish赛默飞世尔科技;数显恒温磁力搅拌器(HJ-3),金坛市杰瑞尔电器有限公司;WGT-S透光率雾度测定仪,济南百戈实验仪器有限公司;AUY220电子天平,Shimadzu日本岛津公司;自制全自动刮膜机。

### 1.3 试样制备

#### 1.3.1 PLA/GF复合包装材料的制备

实验前将PLA和GF放入烘箱40℃预热干燥5h。先将GF在二氯甲烷中用电动搅拌器在25℃条件下充分搅拌2h后,再加入PLA搅拌2h直至全部溶解,

将PLA配成0.1 g/mL的溶液。取GF/PLA中GF的质量分数分别为的5%,10%,15%,20%,25%,30%,用全自动刮膜机以10 mm/s的速度在玻璃板上刮膜以保证薄膜的厚度均匀性。待干燥后揭膜,在50℃烘箱内将其干燥24 h,彻底除去二氯甲烷,最终得到厚度均匀的薄膜,厚度约为65  $\mu\text{m}$ 。测量复合材料的力学特性,找出玻璃纤维最佳的质量分数。

#### 1.3.2 偶联剂KH550改性处理玻璃纤维

将无水乙醇与蒸馏水按体积比9:1的比例混合,加入硅烷偶联剂,30℃水浴加热预水解并磁力搅拌2 h。偶联剂与硅相连的3个Si—X水解成硅醇Si—OH,硅醇再发生缩聚反应生成低聚物,低聚物中的Si—OH与基材表面上的—OH形成氢键,吸附于玻纤表面,再通过加热脱水在玻纤表面形成共价键的分子层,完成改性<sup>[12-20]</sup>。偶联剂质量分别为玻璃纤维的0.5%,1%,1.5%,2%,2.5%。将改性后玻璃纤维在与聚乳酸在25℃条件下均匀分散在二氯甲烷溶液中,测量薄膜的力学特性,并找出偶联剂的最佳用量。

## 1.4 复合材料的性能测定

1) 拉伸强度。首先对不同质量分数的薄膜试样进行取样,在恒温恒湿箱中(温度23℃,相对湿度50%)放置24 h,按照GB/T 1040—2006测试试样的拉伸强度,试样为15 mm×150 mm的长条试样,每组样品测试10个数据,误差范围为5%,取平均值,拉伸速度为50 mm/min,找出玻璃纤维最佳的质量分数。

2) 冲击强度测试。对样品进行取样,大小为100 mm×100 mm,按照GB 8809—88进行测定,数值误差范围为5%,测试5个数据,取平均值。

3) 透光率雾度测定。根据GB/T 2410—2008将试样裁成50 mm×50 mm的方片,测定试样的透光率(P)和雾度(H),每组样品取5个样,数值误差范围为5%,并取平均值。

4) 红外光谱分析。取样,将薄膜直接放于载物台与探头之间,利用美国Nicolet iS5型傅里叶变换红外光谱仪进行测试。采用反射的方法扫描(550~4000  $\text{cm}^{-1}$ ),得到红外光谱图。

5) 扫描电镜分析。将薄膜剪成适当大小,粘在导电胶上进行喷金处理,使用日本日立公司的冷场发射扫描电子显微镜Hitachi S4800,扫描电压为10 kV,观察纯PLA及共混物的断面形貌。

## 2 结果与讨论

### 2.1 玻璃纤维含量对 GF/PLA 复合包装材料的影响

玻璃纤维质量分数对 GF/PLA 复合包装材料的拉伸强度的影响见图 1a, 可以看出, GF/PLA 复合包装材料的拉伸强度随着 GF 含量的增加先增大后降低, 玻璃纤维质量分数为 15% 时达到最大, 复合材料的拉伸强度达到 45.2 MPa, 比 PLA 纯膜增加

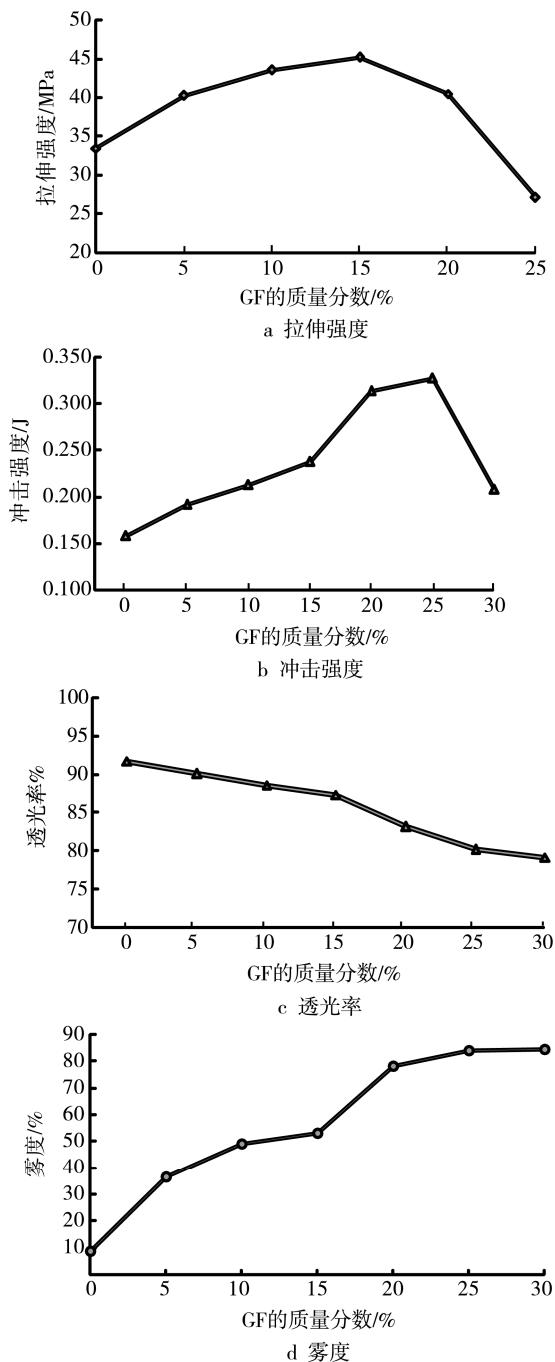


图 1 玻璃纤维含量对 GF/PLA 复合包装材料的影响  
Fig.1 Effect of GF content on GF/PLA composite packaging materials

了 35%。原因是玻璃纤维的机械强度佳, 刚度良好, 在聚乳酸薄膜中起到了一定的骨架作用。当玻璃纤维质量分数超过 15% 后, 由于玻璃纤维的主要成分是二氧化硅, 与聚乳酸之间相容性差, 所以极容易出现脆性断裂, 复合材料的拉伸强度降低。

复合包装材料的冲击强度随着 GF 质量分数的增加先上升后下降, 见图 1b, 玻璃纤维的质量分数为 25% 时, 复合包装材料冲击强度最大。这是因为大量的 GF 在 PLA 薄膜中交错排列, 在摆锤冲击时, 需要吸收更多的能量使之戳穿, 表现为薄膜的冲击强度增加。

不同玻璃纤维含量对 GF/PLA 复合包装材料的透光率的影响见图 1c, 可以看出, PLA 纯膜的透光率最好, 随着 GF 的质量分数逐渐增加, 复合包装材料的透光率逐渐降低。质量分数为 30% 的 GF 薄膜的透光率与 PLA 纯膜相比, 下降了 15.8%。复合包装材料的雾度随着 GF 添加量的增加而增大, 见图 1d, 可见, 随着 GF 用量的增加, 薄膜对于光的吸收增加, 透射光量减少, 雾度上升。对于薄膜来说, GF 的加入影响了其透明性, 影响了产品在包装后的可视性。

### 2.2 偶联剂改性玻璃纤维

偶联剂含量对玻璃纤维/PLA 复合包装材料的影响见图 2。适量偶联剂改性玻璃纤维后与聚乳酸结合力增强, 提高了 GF/PLA 复合包装材料的力学性能。偶联剂质量分数增加到 1% 时, 拉伸强度和冲击强度达到最大值。复合材料的拉伸强度的最大值为 58.2 MPa, 冲击强度最大值为 0.352 J。硅烷处理 GF 后, 能与 GF 表面形成共价键分子层, 硅烷偶联剂的有机官能团基团又能与 PLA 起反应, 起到偶联作用, 因此能改善玻纤和聚乳酸的粘合性能, 大大提高 GF 增强复合材料的各种力学性能。

### 2.3 各组分薄膜材料红外光谱分析

各组分复合包装材料红外光谱见图 3, 其中 GF/PLA 膜中 GF 的质量分数为 15%, KH550 为 GF 质量的 1%。由图 3 可看出, 2994.55  $\text{cm}^{-1}$  吸收峰为 C—H 键的伸缩振动吸收峰, 纯聚乳酸端羰基—C=O 伸缩振动在 1746.44  $\text{cm}^{-1}$  处, 对比图 3 中曲线 1 和 2, PLA 和 GF/PLA 的吸收峰变化不大, 基本上保留着纯 PLA 的特征峰, 代表了 GF 与 PLA 是物理共混。对比图 3 中曲线 2 和 3, 改性前 GF

和 KH550 改性的 GF 在  $1100 \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$  范围内都有 Si—O—Si 红外特征吸收峰, 只是 GF 被 KH550 改性后 Si—O—Si 键的伸缩振动吸收峰谱宽范围是  $1038 \sim 1077.73 \text{ cm}^{-1}$ , 比单纯 GF 物理共混后吸收峰变宽变强,  $753 \text{ cm}^{-1}$  处出现了 N—H 特征吸收峰, 可以看出, KH550 的加入并未改变 GF 的物质组成, 只是表面部分羟基与偶联剂作用生成了 Si—O 键, 说明偶联剂已经接枝到了 GF 的表面。

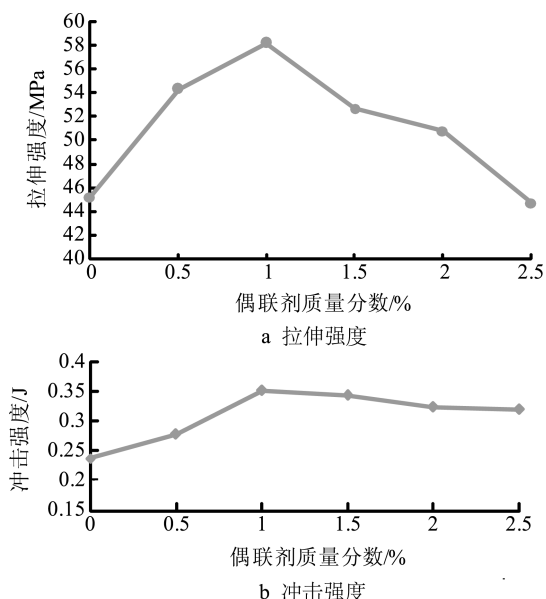


图2 偶联剂含量对玻璃纤维/PLA 复合材料的影响

Tab.2 Effect of coupling agent content on GF/PLA composite packaging

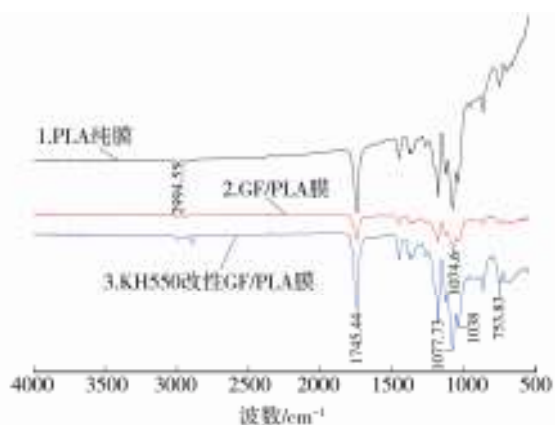


图3 各组分复合包装材料红外光谱

Fig.3 FTIR of each component composite packing materials

### 2.4 各组分复合包装材料的断面形貌

电镜下各组分复合包装材料的断面形貌见图 4, 其中 GF/PLA 膜中 GF 的质量分数为 15%, KH550 为 GF 质量的 1%。图 4a 断面表面有裂纹, 表示 PLA

膜质地很脆, 很容易被折断。图 4b 中断口表面的 GF 与 PLA 间有一定的间距, 结合并不紧密, 只能起到一定的骨架作用, 表示 GF 只是物理分散在 PLA 基体中。由图 4c 可以看出, 加入偶联剂后, 断面表面的 GF 表面变粗糙, 且与 PLA 基体间产生了一定的结合力, 从而增强了复合包装材料力学性能。

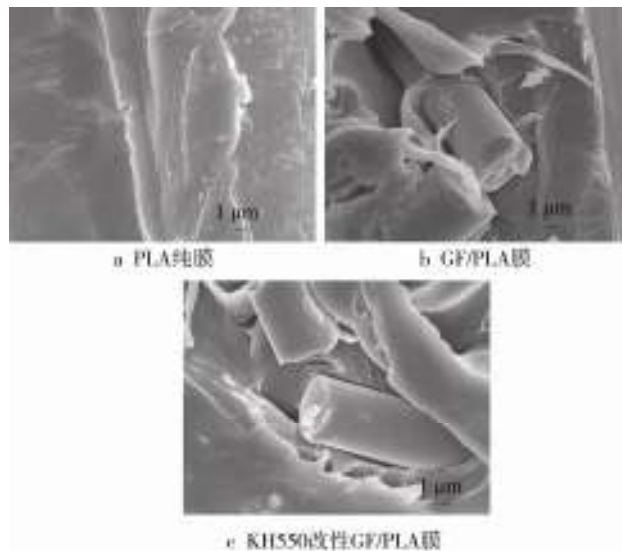


图4 电镜下各组分复合包装材料的断面形貌(×5000)

Fig.4 Fracture appearance of each component composite packing materials

### 3 结语

GF/PLA 复合包装材料的拉伸强度随着 GF 含量的增加而增大, GF 质量分数为 15% 时达到最大, 比 PLA 纯膜增加了 35%。复合包装材料的冲击强度随着 GF 含量的增加先上升后下降, GF 的质量分数是 25% 时, 玻璃纤维在薄膜内形成网格结构, 复合包装材料冲击强度最大。通过透光率、雾度测定分析, 纯 PLA 膜的透光率最好。随着 GF 含量的增大, GF/PLA 复合薄膜材料的透光率随之降低, 雾度明显升高。对于薄膜来说, GF 的加入影响了其透明性, 也影响了产品在包装后的可视性。

适量偶联剂改性 GF 后与 PLA 的相容性增加, 结合力增强, 提高了 GF/PLA 复合包装材料的力学性能。偶联剂质量增加到 GF 的 1% 时, 改性后 GF 与 PLA 结合力最强。

### 参考文献:

[1] 陈伊凡, 张晓惠. 白色污染的“克星”——聚乳酸包装材料[J]. 中国包装工业, 2009(8):32—33.

- CHEN Yi-fan, ZHANG Xiao-hui. White Pollution "Nemesis": Packaging Material Poly (Lactic Acid)[J]. China's Packaging Industry, 2009(8):32—33.
- [2] 田怡, 钱欣. 聚乳酸的结构、性能与展望[J]. 石化技术与应用, 2006, 24(3):233—237.  
TIAN Yi, QIAN Xin. The Structure, Performance and Prospect of Poly (Lactic Acid)[J]. Petrochemical Technology and Application, 2006, 24(3):233—237.
- [3] 杨云. 聚乳酸包装材料的改性研究进展[J]. 食品安全导刊, 2015(12):57—58.  
YANG Yun. The Progress of Packing Materials of Modified Poly (Lactic Acid) Research[J]. China Food Safety Magazine, 2015(12):57—58.
- [4] 郭少华. 柔性聚乳酸薄膜的研制[D]. 成都:四川大学, 2007.  
GUO Shao-hua. Preparation of Flexible Poly lactide (PLA) Film[D]. Chengdu:Sichuan University, 2007.
- [5] 张琪. 聚乳酸改性研究[D]. 北京:北京化工大学, 2012.  
ZHANG Qi. Study on Modification of Polylactide[D]. Beijing:Beijing University of Chemical, 2012.
- [6] 祖群. 高性能玻璃纤维研究[J]. 玻璃纤维, 2012(5):16—23.  
ZU Qun. Research on High Performance Glass Fibers[J]. Fiber Glass, 2012(5):16—23.
- [7] 翟苏宇. 聚乳酸/玻璃纤维复合物的界面改性及其性能研究[D]. 福州:福建师范大学, 2014.  
ZHAI Su-yu. Study on Interfacial Modification and Properties of Polylactic Acid/Glass Fiber Composites[D]. Fuzhou:Fujian Normal University, 2014.
- [8] 韩冰, 张声春. 玻璃纤维增强聚乳酸复合材料的增韧改性研究[J]. 现代塑料加工应用, 2013, 25(1):27—30.  
HAN Bing, ZHANG Sheng-chun. Toughening Modification of Glass Fiber-Reinforced PLA Composites[J]. Modern Plastics Processing and Applications, 2013, 25(1):27—30.
- [9] 王伟宏, 卢国军. 硅烷偶联剂处理玄武岩纤维增强木塑复合材料[J]. 复合材料学报, 2013, 30(1):315—320.  
WANG Wei-hong, LU Guo-jun. The Silane Coupling Agent Treatment of Basalt Fibers Reinforced Wood-Plastic Composite[J]. Acta Materiae Composite Sinica, 2013, 30(1):315—320.
- [10] 张士华, 陈光. 偶联剂处理对玻璃纤维/尼龙复合材料力学性能的影响[J]. 复合材料学报, 2006, 23(3):32—36.  
ZHANG Shi-hua, CHEN Guang. Effect of Silicon Coupling Agent Treatment of Glass Fiber on Mechanical Properties of GFRMCN[J]. Acta Materiae Composite Sinica, 2006, 23(3):32—36.
- [11] 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 Agent and Their Application in Interface Modification of Nature Fiber Poly lactide Composite[D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2010.
- [12] 王礼银, 韩霖, 肖文飞, 等. 可连续生产的生物质包装材料配方与工艺研究[J]. 包装学报, 2015, 7(4):13—18.  
WANG Li-yin, HAN Lin, XIAO Wen-fei, et al. Study on Formula and Process of Continually Producing Biomass Packing Material[J]. Packaging Journal, 2015, 7(4):13—18.
- [13] 宋艳江, 黄丽坚. 偶联剂处理玻璃纤维改性聚酰亚胺摩擦磨损性能研究[J]. 材料工程, 2009(2):58—62.  
SONG Yan-jiang, HUANG Li-jian. Friction and Wear of Coupling Agent Treated Glass Fiber Modified Polyimide Composites[J]. Materials Engineering, 2009(2):58—62.
- [14] 高正楠, 江小波, 郭锴, 等. KH550 的水解工艺及其对 SiO<sub>2</sub> 表面改性的研究[J]. 北京化工大学学报, 2012(2):7—12.  
GAO Zheng-nan, JIANG Xiao-bo, GUO Kai, et al. Study of the Hydrolysis of KH550 and the Surface Modification of SiO<sub>2</sub>[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology, 2012(2):7—12.
- [15] 张程锦. 天然纤维复合材料用偶联剂[D]. 广州:华南理工大学, 2010.  
ZHANG Cheng-jin. The Synthesis of a New Coupling Agent for Preparing Natural Fiber Composites[D]. Guangzhou:South China University of Technology, 2010.
- [16] 刘亚兰, 申士杰. 偶联剂处理玻璃纤维表面的研究进展[J]. 绝缘材料, 2010(4):34—39.  
LIU Ya-lan, SHEN Shi-jie. Research Progress on the Surface of Glass Fiber Treated with Coupling Agent[J]. Insulating Material, 2010(4):34—39.
- [17] 史亚君. 硅烷偶联剂的界面性能研究及机理探讨[J]. 国外建材科技, 2005, 26(4):70—71.  
SHI Ya-jun. Silane Coupling Agent Interface Performance and Mechanism Study[J]. Foreign Building Materials Science and Technology, 2005, 26(4):70—71.
- [18] 王赫, 刘亚青. 玻璃纤维表面处理技术的研究进展[J]. 绝缘材料, 2007, 40(5):35—41.  
WANG He, LIU Ya-qing. The Development of the Surface Modification Technology of Glass Fiber[J]. Insulation Materials, 2007, 40(5):35—41.
- [19] 郭云亮, 张涑戎. 偶联剂的种类和特点及应用[J]. 橡胶工业, 2003, 50(11):692—696.  
GUO Yun-liang, ZHANG Su-rong. The Kinds of Coupling Agent and the Characteristics and Applications[J]. Rubber Industry, 2003, 50(11):692—696.
- [20] 洪钧, 毕松梅. 苕麻纤维增强聚丙烯复合材料的性能研究[J]. 塑料科技, 2012, 40(2):45—47.  
HONG Jun, BI Song-mei. The Performance of Ramie Fiber Reinforced Polypropylene Composites[J]. Plastic Science and Technology, 2012, 40(2):45—47.