

PLA/木质纤维复合材料的制备及性能

陈明芬, 康勇刚, 张蕾, 付志强
(天津科技大学, 天津 300222)

摘要: **目的** 研究 PLA/木质纤维复合材料的制备工艺过程, 分析 PLA 纤维含量对复合材料力学性能的影响, 确定最优配比, 以获得一种可应用于包装中的新型环保复合材料。**方法** 将不同质量配比的 PLA 纤维及木质纤维按照造纸的工艺进行抄造, 获得湿纸胚后再进行热压处理, 获得需要的复合材料。对 PLA 纤维在复合材料中的分散性以及复合材料的力学性能进行表征与测试。**结果** 分散性试验表明, PLA 纤维能够与木质纤维均匀混合; 当 PLA 纤维的质量分数为 10% 时, 复合材料的性能较好。力学测试表明, 复合材料的拉伸强度最大可达到 42.79 MPa, 耐折次数可达到 1015 次。**结论** PLA/木质纤维复合材料可采用造纸的方法进行制备, 且力学性能较好, 能在包装领域内有较为广泛的应用, 同时也为可降解纤维的研究应用提供了一种新思路。

关键词: PLA 纤维; 复合材料; 分散性; 力学性能

中图分类号: TB484 文献标识码: A 文章编号: 1001-3563(2019)21-0081-06

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2019.21.012

Preparation and Properties of PLA/wood Fiber Composites

CHEN Ming-fen, KANG Yong-gang, ZHANG Lei, FU Zhi-qiang
(Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300222, China)

ABSTRACT: The work aims to study preparation process of PLA/wood fiber composites, analyze the influence of PLA fiber content on the mechanical properties of the composites, and determine the optimal ratio, in order to obtain a new type of environmental composites which can be used in packaging. Different quality ratios of PLA fiber and wood fiber were made according to the papermaking process, and the wet ground paper was obtained and treated by hot pressing to obtain composite samples. Dispersion of PLA fibers in composites and mechanical properties of composites were characterized and tested. The dispersion test showed that, the PLA fibers could be evenly mixed with the wood fiber. When the mass fraction of PLA fibers was 10%, the composite properties were better. The mechanical test showed that, the maximum tensile strength of composites could reach up to 42.79 MPa, and the folding endurance could reach 1015 times. The PLA/wood fiber composites can be prepared by papermaking method, and their mechanical properties are better. The composites can be widely used in the field of packaging, and also provide a new way of thinking for the research and application of degradable fibers.

KEY WORDS: PLA fiber; composites; dispersion; mechanical properties

收稿日期: 2019-06-21

基金项目: 天津科技大学青年创新基金 (2016LG27)

作者简介: 陈明芬 (1995—), 女, 天津科技大学硕士生, 主攻包装材料与技术。

通信作者: 张蕾 (1961—), 女, 天津科技大学教授, 主要研究方向为包装材料与技术。

有数据表明,每年环境中的废弃塑料高达 800 万 t,其中大部分都流入海洋之中,极大地破坏了生态平衡,还造成全球约 130 亿美元的经济损失^[1]。目前,尽管可回收塑料已经有了较为广泛的应用,但实际上真正被回收利用的仅占 10%^[2]。为了改善这种情况,绝大部分国家和地区正在实行越来越严格的“禁塑令”,以此来遏制塑料垃圾的蔓延^[3-5]。同时,开发可完全降解的复合材料也已提上日程,成为包装行业的研究热点之一^[6-7]。

作为包装材料的一种,纸张具有材料来源广、生产成本低、加工制备简单、绿色环保等优点。通常来说,采用普通造纸方法生产纸张的强度就能够满足日常使用需求,对于有高强度、高韧性及柔软性等方面的要求时,一般会通过二次加工的方式赋予纸张一定性能,如纸塑复合的包装材料,尽管力学性能有了一定的提升,但存在不易回收、难降解的缺点,给环境带来了一定的负面影响。

聚乳酸(PLA)纤维虽环境适性较好、强度较为优良,但成本相对较高。目前主要在医学及纺织领域有较为广泛的应用^[8-10],比如用 PLA 纤维制造医疗纱布和运动服装^[11]等。在复合材料领域,赵琴^[12]使用 NaOH 改性过的苕麻纤维与国产 PLA 纤维通过模压法制备了复合材料。研究发现当苕麻/PLA 质量比为 4:6、模压温度为 175 °C、模压压强为 7 MPa、模压时间为 8 min 时,复合材料的力学性能最好。Asikainen^[13]等研究发现,用 PLA 纤维代替少量木材纤维能够提高纸张的撕裂强度和拉伸强度。Gong^[14]等研究发现,用 PLA 对纸张进行表面处理,成纸后强度增大,同时还能保持较高的松厚度。

如果将一定比例的可降解纤维应用于造纸中,可在保证所得纸张基本性能不受影响的情况下同时提升纸张的强度,这样就能有效解决成本、强度及环保问题。综上,文中以 PLA 纤维和木质纤维为原料,通过造纸工艺方法制备 PLA/木质纤维复合材料,主要探究 PLA 含量对复合材料拉伸强度和耐折度的影响,旨在探索并提供一种新型的高强环保包装材料。

1 实验

1.1 材料与仪器

主要材料由漂白针叶木纸浆板(山鹰纸业),纤维的平均长度为 3 mm,宽度为 40.9~54.9 μm; PLA 纤维(海宁新能纺织有限公司),纤维长度为 38 mm,细度为 1.26 dtex。

主要仪器有数显恒速搅拌机(安徽炎信生物科技有限公司);60 目标筛(绍兴市上虞华丰五金仪器有限公司);平板硫化机(上海齐才液压机械有限公司);电子万能试验机(美国 Instron 公司);电脑测

控耐折度仪(四川省长江造纸仪器厂);傅里叶红外光谱仪(美国 Thermo Fisher 公司)。

1.2 纤维预处理

参照 GB/T 10336—2002《造纸纤维长度的测定(偏振光法)》测得所采用木质纤维的平均长度,并将 PLA 纤维通过手工剪切的方式将其加工至与木质纤维接近的长度,约 3 mm。

1.3 复合材料的制备

将 2 种纤维按照设计比例通过水力碎浆的方法将 2 种纤维混合均匀。经过 60 目标筛抄造成湿纸坯,按照图 1 所示的工艺过程制成纸坯样品。其中,浆料质量分数为 0.2%,热压温度为 168~173 °C,热压压力为 6 MPa,热压时间为 3 min。

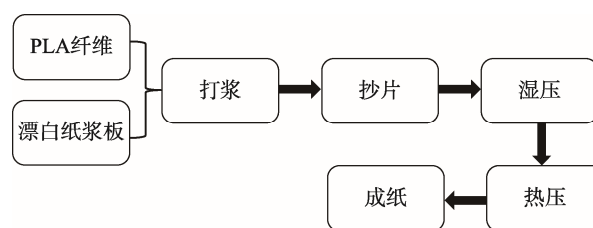


图 1 复合材料制备工艺流程

Fig.1 Composite preparation process flow chart

其中,复合材料样品的直径为 195 mm,复合材料定量为 250 g/m²,PLA/木质纤维复合材料的编号及比例见表 1。

表 1 复合材料的样品编号及添加 PLA 纤维的质量分数
Tab.1 Sample number of composites and mass fraction of added PLA fiber

样品编号	1	2	3	4	5
PLA 纤维的质量分数/%	0	5	10	20	30

1.4 分散性实验

PLA 纤维与针叶木纤维均为白色,在打浆混合后无法通过视觉直接分辨 2 种纤维的混合均匀程度。为确定在给定浓度条件下 2 种纤维混合的均匀程度,采用油性笔在 PLA 纤维表面涂刷染色的方法,将 PLA 纤维表面均匀涂上黑色油性染料,待染料干透之后将染色的原料进行打浆,观察 PLA 纤维在复合材料中的分散情况。

1.5 复合材料的检测

1) 傅里叶红外光谱表征。在整张复合材料样品的不同部位剪取小样品进行光谱数据采集,波数范围设定为 4000~500 cm⁻¹,分辨率为 4 cm⁻¹,扫描次数为 16 次。

2) 力学性能测定。按照 GB/T 22898—2008《纸和纸板抗张强度的测定恒速拉伸法(100 mm/min)》对复合材料的拉伸强度进行测试；按照 GB/T 457—2008《纸和纸板耐折度的测定》对复合材料的耐折度在室内温湿度条件下进行测试。其中,试样的长度均为 130 mm,宽度均为 15 mm。每个样品测量 5 次,最后结果取平均值。

2 结果与讨论

2.1 PLA 纤维分散性分析

PLA 纤维质量分数为 10%时抄造的染色复合材料见图 2。由图 2 可知,复合材料整体呈现为灰色,

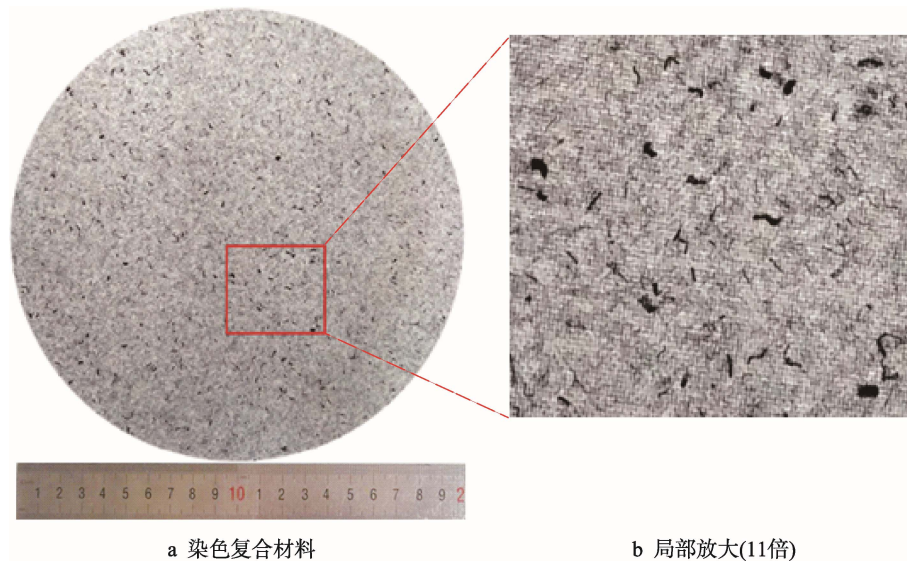


图 2 PLA 纤维染色复合材料
Fig.2 PLA fiber dyeing composite

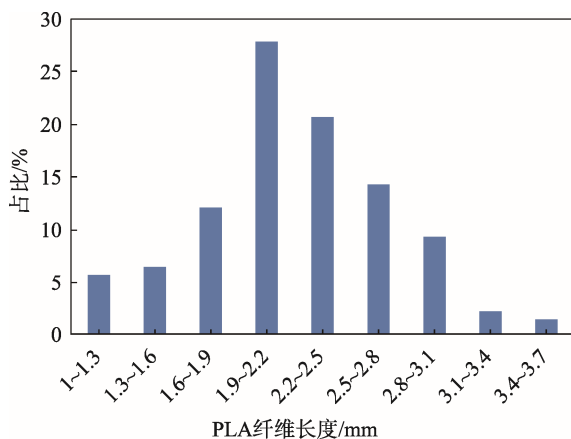


图 3 PLA 纤维长度分布
Fig.3 PLA fiber length distribution

经统计分析发现,复合材料中 PLA 纤维的长度多集中在 1.9~2.5 mm,与针叶木纤维(2.2~3.4 mm)的长度较为接近,因此,2 种纤维在打浆混合过程中

说明 PLA 的分散较为均匀。在局部放大图中,可以观察到有部分黑点出现,即发生部分团聚的 PLA 纤维,出现这种现象的原因是油性染料本身具有一定的粘性,即斑状黑色部分是 PLA 纤维因油性油墨被粘合在一起。

同时,为了验证实验的准确性,对染色之后的 PLA 纤维进行打浆处理,根据打浆后浆料的颜色确定 PLA 纤维在打浆过程中会不会出现脱色情况,且验证了斑状黑色部分是纤维因油性油墨被粘合形成的。

除了探究分散性能外,同时采用图像分析法对染色复合材料中染色 PLA 纤维的长度进行了统计,结果见图 3。

易于获得均匀的分散效果。

2.2 拉伸强度分析

PLA 纤维含量对复合材料力学性能的影响见图 4,1 号样品的拉伸强度为 13.70 MPa。当 PLA 纤维质量分数在 10%以内时,复合材料的拉伸强度呈上升趋势;当 PLA 纤维质量分数为 10%时,复合材料的拉伸强度达到 42.79 MPa,是 1 号样品拉伸强度的 3.1 倍;当 PLA 纤维的质量分数高于 10%时,复合材料的拉伸强度呈下降趋势,在 PLA 纤维质量分数为 30%时,复合材料的拉伸强度为 27.47 MPa,也大于 1 号样品。

复合材料的拉伸强度在 PLA 纤维的质量分数大于 10%后呈现下降趋势,主要与热压过程中复合材料粘网现象有关。复合材料的强度来源主要分为 2 个方面:针叶木纤维之间的氢键结合力;PLA 纤维熔融之后的粘结作用。由于 PLA 纤维在熔融之后会具有一

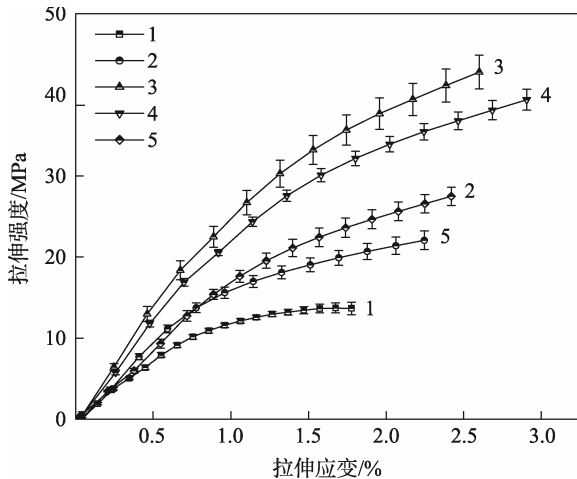


图4 PLA纤维含量对复合材料力学性能的影响
Fig.4 Effect of PLA fiber content on mechanical properties of composites

定的流动性,且针叶木纤维之间存在多孔结构,因此熔融后的PLA纤维就会渗入其中,并将其粘结在一起,从而使复合材料的拉伸强度得到提升。

制备的复合材料基本信息见表2。由表2可以看出,制备的复合材料厚度、定量及紧度有微小差别,没有明显的变化规律。当PLA纤维的质量分数为10%时,复合材料的紧度达到最大,为0.76 g/cm³,这表明复合材料此时的结构十分紧密。通常纸张的紧度越高,其拉伸强度就越高^[15],这与之前的拉伸实验结果

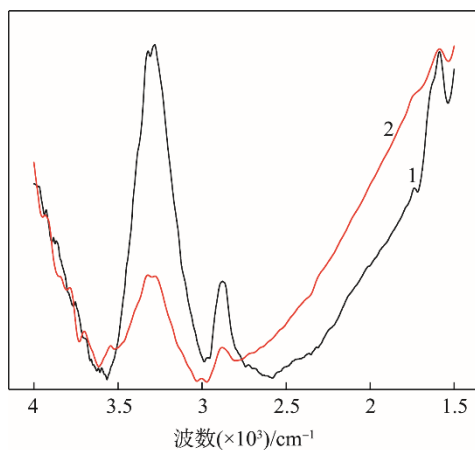
相同,侧面证明了拉伸数据的准确性。

表2 复合材料的厚度、定量及紧度
Tab.2 Thickness, grammage and tightness of composites

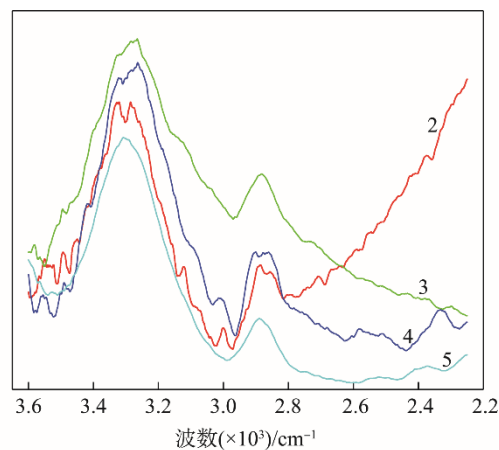
编号	厚度/mm	标准差	定量/(g·m ⁻²)	标准差	紧度/(g·cm ⁻³)	标准差
1	0.36	0.01	249.2	8.72	0.69	0.03
2	0.35	0.02	248.5	14.9	0.67	0.05
3	0.32	0.008	250.1	6.65	0.76	0.01
4	0.33	0.009	249.7	2.24	0.74	0.02
5	0.33	0.01	255.8	7.43	0.73	0.01

2.3 红外光谱分析

复合材料红外光谱见图5。由图5可知,1号样品在波数为3329.73 cm⁻¹处存在吸收峰,并形成了尖而强的光谱带。随着水分的脱除,在表面张力的作用下,纤维之间的距离越来越小,当距离足够小时,木质纤维表面羟基中的氧原子与相邻纤维间的氢原子形成氢键结合,使纸张具有一定的强度^[16-17]。2—5号样品在波数为3200~3400 cm⁻¹内也出现了宽的吸收峰,其同样为分子间氢键O—H的伸缩振动峰^[18],可以说明复合材料中有氢键形成,分子间的作用力增强,进而使其强度发生变化。



a 1—2号材料的红外光谱



b 2—5号材料的红外光谱

图5 复合材料红外光谱

Fig.5 Infrared spectrum of composites

由图5可知,在2800~2200 cm⁻¹范围内2号样品的曲线变化与3—5号样品完全不同,这是因为当PLA含量较少时,红外光谱主要体现纤维素的吸收峰;随着PLA含量的增加,其特征吸收峰变强,同时,O—H伸缩振动峰变低。此时,复合材料强度的来源由依靠氢键作用力转为依靠氢键作用力和PLA纤维的熔融粘结作用,这也解释了复合材料强度变化的原因。

2.4 耐折度分析

复合材料的耐折度见图6,其中n为双折次数。由图6可知,添加PLA纤维之后,纸张的耐折度^[19]呈现明显上升趋势。其中,1号样品的耐折度仅为1,即双折次数为10次,这是因为此时纸张的强度主要依靠氢键之间的结合力;当其发生曲折时,纸张厚度方向的中心面外侧受拉,内侧受压,导致构成纸张的

纤维与纤维之间的结合强度受损。当 PLA 纤维的质量分数为 5% 时,纸张的耐折度最高,达到 3.18,即双折次数为 1522 次,这是由于 PLA 纤维属于塑性材料,其熔融后产生粘结功能,因而复合材料具有优良的耐折性能。当 PLA 纤维的质量分数为 20% 时,复合材料的耐折度降低,这与复合材料样品加工过程中产生的表面损伤以及外力作用下引导性的破坏有关。当 PLA 纤维的质量分数为 30% 时,复合材料的耐折度再次升高,这是因为复合材料中 PLA 纤维增多,其熔融后的粘结效果增大,进而使得耐折度有所提升。

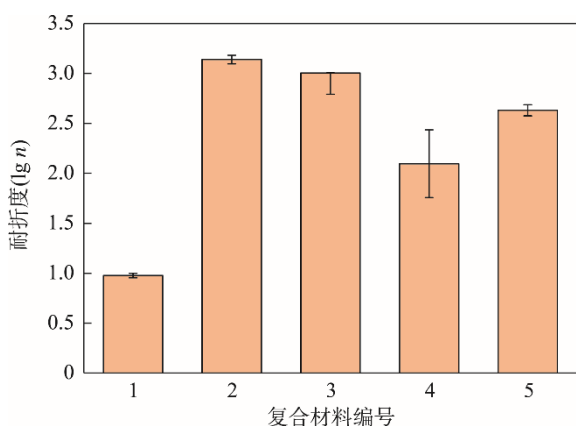


图 6 复合材料的耐折度

Fig.6 Folding resistance of composites

3 结语

采用造纸工艺方法制备了 PLA/木质纤维复合材料,并对 2 种纤维分散性及不同纤维含量配比下的拉伸及耐折度性能进行测试与分析。分散性实验有效地验证了打浆过程中 2 种纤维在设定工艺条件下能够均匀混合;当 PLA 纤维的质量分数为 0~30% 时,经过拉伸测试可知,复合材料的拉伸强度呈先升后降的趋势;当 PLA 的质量分数为 10% 时,其拉伸强度是未添加 PLA 时的 3.12 倍。经过耐折测试可知,其耐折度变化趋势为先升后降再上升,当 PLA 纤维的质量分数为 5% 时,其耐折度是未添加 PLA 时的 3.18 倍。

文中制得的复合材料其原料均为绿色环保材料,在制备过程中没有使用任何助剂,制备工艺简单,其拉伸强度已经达到同等定量下白卡纸、牛皮纸等的使用强度要求,并且耐折性能有了较大提升,同时与由完全可降解塑料制备的产品相比,其成本大大降低,因此该复合材料有较为广阔的应用前景。

参考文献:

[1] JAMBECK J R, GEYER R, WILCOX C, et al. Plastic

Waste Inputs From Land into the Ocean[J]. *Science*, 2015, 347(6223): 768—771.

[2] WILCOX C, SEBILLE E V, HARDESTY B D. Threat of Plastic Pollution to Seabirds Is Global, Pervasive, and Increasing[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2015, 112(38): 11899—11904.

[3] JACKLI U. 联合国宣布启动全球反塑料污染行动[J]. *橡塑技术与装备*, 2019, 45(2): 35.

JACKLI U. UN Announces Launch of Global Anti-plastics Pollution Initiative[J]. *Plastic Technology and Equipment*, 2019, 45(2): 35.

[4] LAMBERT S, WAGNER M. Environmental Performance of Bio-based and Biodegradable Plastics: the Road Ahead[J]. *Chemical Society Reviews*, 2017, 46(22): 6855—6871.

[5] 中国物资再生协会. 全球禁塑令来袭塑料袋及相关制品替代商机凸显[J]. *中国资源综合利用*, 2017, 35(9): 9—10.

CRRRA. Global Ban on Plastic Bags and Related Products Substitute Business Opportunities Highlight[J]. *Comprehensive Utilization of Resources in China*, 2017, 35(9): 9—10.

[6] 刘建龙, 刘柱. 绿色低碳包装材料应用和发展对策研究[J]. *包装工程*, 2015, 36(19): 145—148.

LIU Jian-long, LIU Zhu. Study on Application and Development Countermeasures of Green Low Carbon Packaging Materials[J]. *Packaging Engineering*, 2015, 36(19): 145—148.

[7] 王雪莹. 基于可持续理念的塑料包装可回收设计策略研究[J]. *包装工程*, 2017, 38(24): 52—55.

WANG Xue-ying. Research on Recyclable Design Strategy of Plastic Packaging Based on Sustainable Concept[J]. *Packaging Engineering*, 2017, 38(24): 52—55.

[8] CHEN C, DAN W H, ZENG R, et al. Advances in Research on Biodegradable Functional Fibers[J]. *Journal of Textile Research*, 2006, 27(7): 100—103.

[9] DZIADEK M, STODOLAKZYCH E, CHOLEWAKOWALSKA K. Biodegradable Ceramic-polymer Composites for Biomedical Applications: a Review[J]. *Materials Science and Engineering C Materials for Biological Applications*, 2017, 71: 1175—1191.

[10] PERISIC T, ZHANG Z, FOEHR P, et al. Biodegradable Poly (Lactic Acid-co-glycolic Acid) Scaffolds as Carriers for Genetically-modified Fibroblasts[J]. *Plos One*, 2017, 12(4): 1—16.

[11] 余木火. 技术, 聚乳酸纤维的灵魂[J]. *纺织科学研究*, 2018, 165(8): 38—41.

YU Mu-huo. Technology, the Soul of Polylactic Acid Fiber[J]. *Textile Science Research*, 2018, 165(8): 38—41.

[12] 赵琴, 郭建生. 聚乳酸基复合材料的制备及性能探

- 讨[J]. 上海纺织科技, 2016(11): 8—11.
ZHAO Qin, GUO Jian-sheng. Preparation and Properties of Polylactic Acid Matrix Composites[J]. Shanghai Textile Science & Technology, 2016(11): 8—11.
- [13] ASIKAINEN J, KORPELA A. Tear and Tensile Strength Development of PGW and CTMP Pulps Mixed with PLA Or Viscose Fibres[J]. Nordic Pulp & Paper Research Journal, 2014, 29(2): 304—308.
- [14] GONG C, HASAN A, BUJANOVIC B M, et al. Novel Blend of Biorenewable Wet-end Paper Agents[J]. Tappi Journal, 2012, 11(1): 41—48.
- [15] 于钢. 纸张紧度与机械强度关系探讨[J]. 造纸科学与技术, 2009, 28(2): 24—26.
YU Gang. Discussion on the Relationship between Paper Tightness and Mechanical Strength[J]. Paper Science and Technology, 2009, 28(2): 24—26.
- [16] LIU Z H, LI X P, XIE W, et al. Carrageen an as a Dry Strength Additive for Papermaking[J]. Plos One, 2017, 12(2): 1—11.
- [17] 张美云, 杨强, 宋顺喜. 氢键协同效应对 MOFs 修饰功能纸热性能的影响[J]. 陕西科技大学学报(自然科学版), 2016, 34(3): 1—5.
ZHANG Mei-yun, YANG Qiang, SONG Shun-xi. Effect of Hydrogen Bond Synergy on Thermal Performance of MOFs Modified Functional Paper[J]. Journal of Shaanxi University of Science and Technology (Natural Science Edition), 2016, 34(3): 1—5.
- [18] 徐永建, 闫瑛. 用 Origin 软件辅助 FT-IR 分析纤维素纤维氢键模式[J]. 纸和造纸, 2013, 32(7): 36—39.
XU Yong-jian, YAN Ying. Analysis of Hydrogen Bond Model of Cellulose Fiber with Origin Software Assisted FT-IR[J]. Paper and Paper, 2013, 32(7): 36—39.
- [19] 赵亚伦, 徐永射, 刘忠, 等. 提高证券纸耐折度的研究[J]. 中国造纸, 2017, 36(2): 6—11.
ZHAO Ya-lun, XU Yong-she, LIU Zhong, et al. Study on Improving the Folding Resistance of Securities Paper[J]. China Paper, 2017, 36(2): 6—11.