

热预处理对药渣纤维/PP 共混材料的性能影响

李敏雯¹, 温文杰¹, 张钦发², 孙江华²

(1.无限极(中国)有限公司, 广州 510640; 2.华南农业大学, 广州 510640)

摘要: 目的 提高药渣纤维的疏水性、药渣纤维与塑料的相容性以及药渣纤维的分散性, 从而提高纤维/塑料共混材料的强度。方法 以灵芝药渣经机械挤摔破碎、发酵后得到的药渣纤维为原料, 通过热处理对药渣纤维进行预处理以提高纤维的疏水性, 研究热处理温度和时间对药渣纤维的质量损失率、色差、吸湿性和吸水率的影响, 以及热处理对药渣纤维/PP 共混材料物理力学性能的影响。结果 与未处理的药渣纤维相比, 经温度 180 ℃和处理时间 40 min 的热处理后的药渣纤维吸湿率(温度为 35 ℃, 相对湿度为 90%)下降 8%, 吸水率下降 30.6%。其与 PP 共混材料的熔融指数、抗张强度、弯曲强度和抗冲强度分别提高了约 100%, 12%, 8.7%, 13%, 且共混材料的均匀性也得到明显提高。结论 随着处理温度的升高和时间的延长, 药渣纤维的吸湿率和吸水率明显下降, 但质量损失率和色差变化增大, 且处理温度的影响大于处理时间。经热处理后的药渣纤维与 PP 共混材料的力学性能、流动性和均匀性得到明显提高。

关键词: 药渣纤维; 热预处理; 聚丙烯; 共混材料

中图分类号: TB484 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2017)19-0082-05

Effect of Heat Pre-treatment on Properties of Fiber of Herb residues and Blends with PP

LI Min-wen^{1,2}, WEN Wen-jie¹, ZHANG Qin-fa², SUN Jiang-hua²

(1.Infinitus (China) Company Ltd., Guangzhou 510640, China; 2.South China Agricultural University, Guangzhou 510640, China)

ABSTRACT: The work aims to improve the hydrophobicity of herb residue fiber, compatibility of herb residue fiber/plastics and dispersity of herb residue fiber, so as to enhance the strength of herb residue fiber/plastics blends. With the herb residue fiber obtained by means of mechanical crushing and fermentation of herb residues of lucid ganoderma as the raw material, the herb residue fiber was pre-heated by heat treatment to improve the hydrophobicity of the fiber. The influence of heat treatment temperature and time on the mass loss rate, color difference, moisture and water absorption of herb residue fiber and the influence of heat treatment on physical and mechanical property of herb residue fiber/PP blends were researched. Compared with the untreated herb residue fiber, the moisture absorption of herb residues (temperature of 35 ℃ and relative humidity of 90%) subject to heat treatment at 180 ℃ for 40 min was reduced by 8%, and the water absorption was reduced by 30.6%. The melt flow rate, tensile strength, bending strength and impact strength of herb residue fiber/PP blends were increased by about 100%, 12%, 8.7% and 13%, respectively; and the homogeneity of the blends was also significantly improved. With the increase in the treatment temperature and the prolongation of the time, the moisture and water absorption of the herb residue fiber is remarkably reduced, but the change in mass loss rate and color difference is increased, and the influence of the treatment temperature is larger than that of the treatment time. The mechanical property, liquidity and homogeneity of the herb residue fiber and PP blends after heat treatment are significantly improved.

KEY WORDS: herb residues; heat pre-treatment; polypropylene; blends

收稿日期: 2016-11-23

作者简介: 李敏雯(1973—), 女, 华南农业大学硕士生, 主攻食品包装材料。

通讯作者: 张钦发(1963—), 男, 博士, 华南农业大学教授, 主要研究方向为包装新工艺与新材料。

中药业是中国传统产业之一, 中药由于有效成分含量较低, 经提取、煎煮后会产生大量药渣, 据统计, 我国仅植物类药渣的年排放量就高达 65 万 t^[1], 药渣含有丰量的纤维素、半纤维素和木质素等生物质高分子物质, 具有较重要的利用价值, 因此药渣的综合利用成为研究的热点。目前药渣的研究主要集中在药渣中膳食纤维的提取^[2]和生物质能源的生成^[3—5]。药渣与塑料材料共混可降低塑料的使用量^[6—9], 减少碳排量, 在包装中的应用具有良好的发展前景^[10]。药渣纤维表面富含极性的羟基, 因此它具有很高的吸水性, 但一般的基体塑料是憎水的, 纤维吸水后的膨胀可导致复合材料的微裂纹^[11], 导致药渣纤维与聚合物的相容性很差, 且极性的药渣纤维易聚结成块, 不易在共混材料中分散均匀, 降低了复合材料的力学性能。药渣纤维在与塑料共混前需经过预处理以降低其极性, 来提高其与聚合物的相容性和界面强度, 目前提高纤维材料与塑料共混相容性的方法主要有 2 种: 纤维与塑料共混时加入偶联剂^[12—13], 该工艺简单, 一定程度上可改善界面相容性, 但无法解决纤维的吸水性和分散性; 对纤维表面进行预处理, 改善纤维表面的性能, 该方法效果较好, 常用的处理方法有物理法和化学法, 物理处理有爆破处理、热处理^[14]、等离子体处理等, 化学处理有碱^[15]、硅酸^[16]、甲酰氯和亚氯酸钠及丙烯酸^[17]等处理。目前对药渣纤维的预处理研究较少, 而药渣纤维与其他的自然纤维相比, 成分复杂, 吸水性强且分散性差, 因此药渣纤维与塑料共混的关键技术之一就是药渣的预处理, 其中热处理是有效方法之一。

1 实验

1.1 材料和仪器

主要材料: 药渣纤维采用无限极(中国)有限公司的灵芝药渣, 经搓磨分丝机处理, 然后自然发酵除糖后干燥, 再采用切割式研磨仪粉碎成 60 目药渣纤维, 在 110 °C 条件下干燥 180 min 后进行真空包装, 待用。聚丙烯(PP), 型号为 Z30S, 熔融指数(230 °C, 21.6 N)为 26 g/(10 min), 石化镇海炼油化工股份有限公司生产。

主要仪器: 搓磨分丝机(DFB 150), 丹东东方轻工机械有限公司; 切割式研磨仪(SM300), 弗尔德(上海)仪器设备有限公司; 熔体流动速率测定仪(HD-3 38A), 东莞市海达仪器有限公司; 电子天平(BS223S), 赛多利斯科学仪器(北京)有限公司; 色差仪(MINOLTA CM3600d), 苏州兴源电子有限公司; 热风干燥箱(DHG-9055A), 上海一恒科技仪器有限公司; 恒温恒湿箱(GDS-225), 深圳汉迪科技有限公司; 电子万能试验机(HD-B615A-S), 东莞市海

达仪器有限公司; 电子摆锤式冲击试验机(XBL-5D), 深圳星科仪器有限公司; 热重分析仪(DSC8000), 美国 PE 公司; 红外光谱分析仪(IRTtracer-100), 岛津公司; 双螺杆挤出机(HT-35, 螺杆长径比为 40), 南京橡塑机械厂有限公司。

1.2 方法

取药渣纤维样品 100 g, 共 11 份, 放入干燥箱中, 分别在 110, 160, 180, 190, 200, 210, 220 °C 温度条件下处理 40 min, 在 180 °C 条件下处理 20, 40, 60, 80 min, 热处理后的药渣纤维在密封条件下冷却, 然后分别测定其质量、色差、吸湿曲线、吸水率。

按 3 : 7(药渣纤维与 PP 的质量比)的配比先将一半的 PP 料加入混料筒中, 再加入药渣纤维, 最后加入另一半 PP 料。关闭料筒后, 低速(1500 r/min)混合搅拌 5 min, 再采用双螺杆挤出机进行混炼制粒。螺杆转速为 400 r/min, 造粒各段温度中 1 段为 100 °C, 2~8 段为 170 °C, 机头温度为 160 °C, 最后注塑样品测试条。

1.2.1 色差的测定

样品封闭于透明的 PP 袋中, 采用色差仪测定不同位置的色差 L, a, b 值, 测 5 点并取平均值, 并计算色差 ΔE:

$$\Delta E = [(L-L_0)^2 + (a-a_0)^2 + (b-b_0)^2]^{1/2}$$

式中: L, a, b 为样品的色差值; L₀, a₀, b₀ 为对比原样品(110 °C 条件下的干燥样品)的色差值。处理温度对色泽的影响则以 110 °C 烘干样品为标准。

1.2.2 吸湿率测定

取热处理后的药渣纤维样品(m₀)10.00 g(110 °C 条件下的干燥样品), 放入恒温恒湿箱中, 控制温度为 35 °C, 相对湿度为 90% 的条件下, 分别每隔 60 min 取出称量(1 min 内完成), 直到每 2 次称量质量差小于 0.05 g 即为达到吸湿平衡, 此时质量为 m, 则吸湿率 $\eta = (m-m_0)/m_0 \times 100\%$, 每个样品测 5 次, 取平均值。

1.2.3 吸水率的测定

取 10.00 g(m₀)药渣纤维放入 25 °C 的水中, 并用 100 目的细筛网压住使其完全浸入水中 60 min, 过滤后进行称量(m), 则吸水率 $E = (m-m_0)/m_0 \times 100\%$, 每个样品测 5 次, 取平均值。

1.2.4 力学性能的测定

拉伸强度、弯曲强度和抗冲击强度分别采用电子万能试验机和电子摆锤式冲击试验机, 按照 ASTM D638《塑料拉伸性能的试验方法》, ASTM D790《增强与未增强塑料及电绝缘材料弯曲性能的试验方法》以及 ASTM D256《测定塑料的耐悬臂梁摆锤撞击性能的标准试验方法》进行测试, 每个样品测 20 次,

取平均值，并计算其标准方差。

1.2.5 色差测试

采用色差仪对注塑的色牌测试样品的 L , a , b 值, 每个色牌测 5 个点, 取其平均值作为一个色牌的色差, 每个样品测试 10 个色牌, 计算平均值和方差。

1.2.6 热重分析

采用 DSC8000 (美国 PE 公司) 进行测试, 测试分别在空气环境和氮气环境中进行, 空气和氮气流速均为 20.0 mL/min, 升温速率均为 10 °C/min。

1.2.7 红外光谱分析

采用岛津 IRTracer-100 红外光谱分析仪进行测试。

1.2.8 熔融指数的测定

采用熔体流动速率测定仪进行测定。

2 结果与分析

2.1 药渣纤维热重分析

药渣纤维热重分析结果见图1。结果表明，药渣纤维在氮气环境中比空气环境中稍稳定，250℃开始进入快速分解过程，温度超过500℃时，药渣纤维残余量几乎为0，而氮气环境中仍有15%，因此药渣纤维的热处理温度应小于250℃。

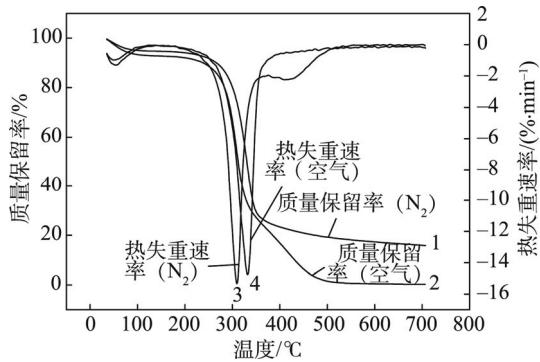


图 1 药渣纤维热重分析

Fig.1 Analysis of TG (DTG) of herb residue fiber

2.2 处理温度对药渣纤维性能的影响

热处理温度对药渣纤维的质量损失率和色差的影响见图 2。结果表明，药渣纤维的质量损失率和色差的变化趋势一致，均随着温度的升高而增加。当温度超过 160 ℃时，变化趋势更明显，这是因为药渣纤维虽然经过发酵除糖，但有少量小分子的化合物随着温度的提高得到挥发，同时部分纤维可能失去羟基，表面的部分羟基—OH 可能会产生热脱除反应，纤维表面碳化，温度升高，碳化反应进一步加剧，纤维的色泽加深。

不同热处理温度处理后药渣纤维的红外光谱见图3。可以看到，随着温度的提高， 3355 cm^{-1} 处羟基

O—H的伸缩振动吸收峰强度和 1637 cm^{-1} 处C=O伸缩振动峰的强度减弱，说明—OH和C=O基数量减少，即热处理会造成药渣纤维表面脱羧反应或者含羧基化合物分解或挥发，当温度达到 $210\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时， 3355 cm^{-1} 处O—H基的伸缩振动和 1637 cm^{-1} 处C=O伸缩振动峰吸收强度达到最低。

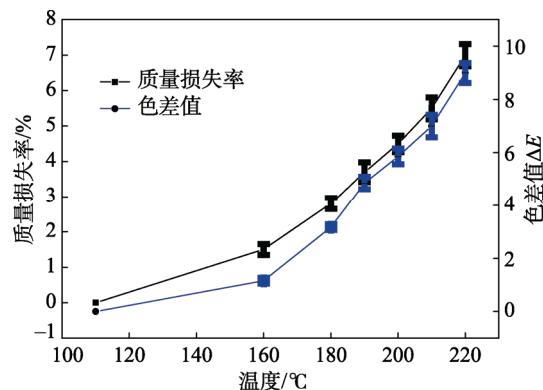


图 2 药渣纤维质量损失率和色差值与处理温度的关系

Fig.2 Relationship between the change in mass loss rate and color difference of herb residue fiber and the treatment temperature

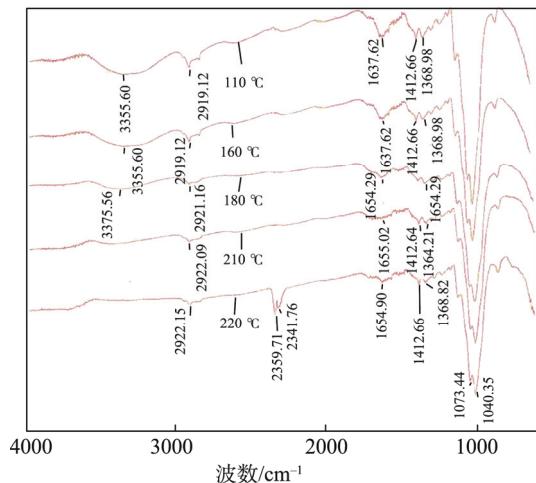


图 3 不同温度条件下热处理的药渣纤维红外光谱

Fig.3 Infrared spectroscopy of herb residue fiber subject to heat treatment at various temperatures

热处理药渣纤维的吸水率和吸湿率（温度为35℃，相对湿度为90%，下同）随处理温度的变化见图4。结果表明，吸湿率和吸水率的变化规律相同，均随处理温度的升高而下降，但吸水率比吸湿率的下降更明显。当温度为180℃时，吸水率下降了30.6%，而吸湿率仅降低了8%，即热处理可提高材料表面的疏水性，不能有效降低纤维材料的多孔性，说明热处理对材料表面的影响较大，对材料的内部影响较小。热处理可以有效提高纤维材料表面的疏水能力，有利于药渣纤维与塑料的共混，但温度过高，纤维表面碳化增加，造成纤维的色泽变化较大，因此热处理温度为180℃时较为适宜。

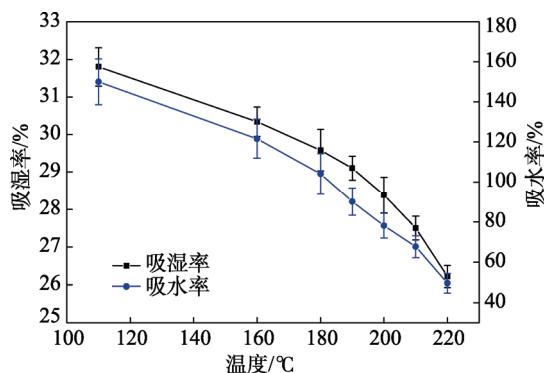


图4 药渣纤维热吸水率和吸湿率与处理温度的关系
Fig.4 Relationship between the water and moisture absorption of herb residue fiber and the treatment temperature

2.3 处理时间对药渣纤维性能的影响

在180℃条件下,药渣纤维质量损失率和色差随处理时间的变化见图5。可以看出,质量损失率和色差的变化规律相同,开始时均随时间的增加而增加,20 min后,其质量损失率和色差的变化很小,这可能是因为在180℃的条件下,纤维的碳化只发生在表面,而且碳化程度很小。

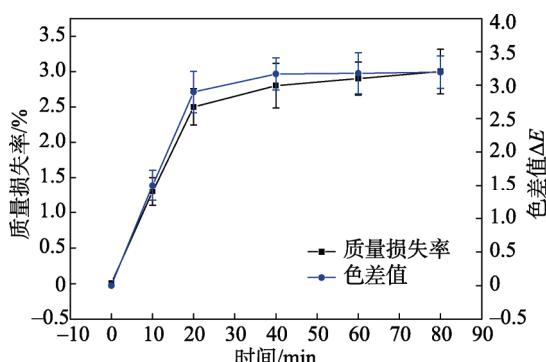


图5 药渣纤维质量损失率和色差变化值与处理时间的关系

Fig.5 Relationship between the change in mass loss rate and color difference of herb residue fiber and the treatment time

180℃条件下,药渣纤维的吸湿率和吸水率随处理时间的变化见图6。结果表明,随着处理时间的增加,其吸水率和吸湿率均下降,40 min后,其变化减

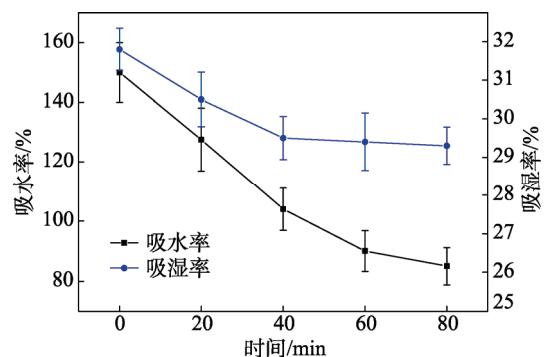


图6 药渣纤维热吸水率和吸湿率与处理时间的关系
Fig.6 Relationship between the water and moisture absorption of herb residue fiber and the treatment time

缓,特别是吸湿率几乎不变。这是因为在180℃条件下,前期主要是吸水性低分子物质的挥发,随后是表面羧基的脱除,使表面疏水性增加,从而降低吸水率,与图5的实验结果相吻合。

2.4 热处理对共混材料性能的影响

未处理药渣纤维和180℃处理药渣纤维分别与PP共混,共混材料的物理力学性能见表1。由表1可知,与未处理的药渣纤维/PP共混材料相比,180℃热处理药渣纤维/PP共混材料不仅熔融指数提高,即共混材料的流动性得到提高,而且其抗张强度、弯曲强度和抗冲强度分别提高了约12%,8.7%和13%,同时各样品的强度标准方差也分别由1.43,0.36,1.38下降至0.65,0.31,0.95,色差L,a,b值的标准方差也由0.12,1.07,0.045下降至0.09,0.75,0.042,即材料的均匀性有所提高。*t*检验显著性分析表明,与未药渣纤维相比,180℃热处理药渣纤维/PP共混材料的熔融指数、抗张强度、弯曲强度和抗冲击强度变化显著($P < 0.05$),说明采用180℃热处理药渣纤维不仅可以提高共混材料的强度,而且提高了材料的均匀性,这可能是纤维经热处理后表面的极性降低,从而降低了纤维间的作用力,减少了药渣纤维的粘连,提高了药渣纤维的分散性和与PP材料的相容性,从而提高了共混材料的均匀性和力学性能。

表1 药渣纤维/PP共混材料的物理性能
Tab.1 Physical property of herb residue fiber/PP blends

材料	熔融指数/ (g·(10 min ⁻¹))	抗张强 度/MPa	抗冲击 强度/(kJ·m ⁻²)	弯曲 强度/ MPa
未处理药渣纤 维/PP	3.3	25.4	3.1	45.8
180℃处理药 渣纤维/PP	6.8	28.5	3.5	49.8

3 结语

对药渣纤维进行热处理可有效除去小分子的吸水性化合物,同时可脱除纤维表面的羟基,提高纤维表面的疏水性,降低纤维的吸水率和吸湿率,但同时也会对纤维的色泽产生较大的影响。当温度为180℃,处理时间为40 min时,在保持纤维表面的色差变化不大的情况下,可有效降低药渣纤维的吸水率和吸湿率,提高材料表面的疏水性,减少药渣纤维的粘连性,提高药渣纤维/PP共混材料的流动性、均匀性和力学性能。经180℃和40 min热处理的药渣纤维/PP共混材料的抗张强度、弯曲强度和抗冲强度均比未处理的分别提高了约12%,8.7%,13%,*t*检验显著性分析影响显著($P < 0.05$),且样品间的强度和色差标准方差有较大的下降,即提高了共混材料的均匀性。

参考文献:

- [1] 杨磊, 夏禄华, 张衷华, 等. 植物提取生产中固形废弃物生态化利用的现状及发展趋势[J]. 现代化工, 2008, 28(4): 14—19.
YANG Lei, XIA Lu-hua, ZHANG Zhong-hua, et al. Present Situation and Development Trend of Eco-utilization of Residue Production in Plant Extraction[J]. Modern Chemical Industry, 2008, 28(4): 14—19.
- [2] 吴生文, 高红娟, 张水华. 工业中药渣的膳食纤维含量研究分析[J]. 现代食品科技, 2008, 24(9): 940—942.
WU Sheng-wen, GAO Hong-juan, ZHANG Shui-hua. Study on the Content of Dietary Fiber in the Herb Medicine Residues[J]. Modern Food Science and Technology, 2008, 24(9): 940—942.
- [3] DEMIRBAS A. Biomass Resource Facilities and Biomass Conversion Processing for Fuels and Chemicals[J]. Energy Conversion & Management, 2001, 42(11): 1357—1378.
- [4] MOHAN D, PITTMANC U, STEELE P H. Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review[J]. Energy & Fuels, 2006, 20(3): 848—889.
- [5] 朱锡锋, 郑冀鲁, 郭庆祥, 等. 生物质热解油的性质、精制与利用[J]. 中国工程科学, 2005, 7(6): 25—31.
ZHU Xi-feng, ZHENG Ji-lu, GUO Qing-xiang, et al. Property, Up-grading and Utilization of Bio-oil from Biomass[J]. Engineering Science, 2005, 7(6): 25—31.
- [6] 何录菊, 邵先亦. 表面改性对三种天然纤维增强聚丙烯复合材料拉伸性能的对比研究[J]. 科学技术与工程, 2016, 16(25): 38—43.
HE Lu-ju, SHAO Xian-yi. A Comparative Study on the Tensile Properties of Three Kinds of Natural Fiber Reinforced Polypropylene Composites[J]. Science Technology and Engineering, 2016, 16(25): 38—43.
- [7] 董晓龙, 陈红, 冯彦洪, 等. 猴耳环药渣/HDPE 复合材料的制备与力学性能研究[J]. 高分子通报, 2014(2): 162—166.
DONG Xiao-long, CHEN Hong, FENG Yan-hong, et al. Preparation and Mechanical Properties of Residue of Pithecellobium Clypearia Benth/High Density Polyethylene Composites[J]. Polymer Bulletin, 2014(2): 162—166.
- [8] 冯彦洪, 张叶青, 李向丽, 等. 几种中药渣/PP 复合材料的制备与性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2012, 28(5): 121—124.
FENG Yan-hong, ZHANG Ye-qing, LI Xiang-li, et al. Preparation and Properties of Several Chinese Herb residues/PP Composites[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2012, 28(5): 121—124.
- [9] 张峻岭, 魏风军, 张彦粉. 不同偶联剂改性 PTW 对 PP/GF 复合材料性能的影响[J]. 包装工程, 2016, 37(9): 31—35.
ZHANG Jun-ling, WEI Feng-jun, ZHANG Yan-fen. Effect of PTW Modified by Different Coupling Agents on the Properties of PP/GF Composite[J]. Packaging Engineering, 2016, 37(9): 31—35.
- [10] 刘金花, 张蕾. 植物纤维在可降解包装材料中的研究进展[J]. 包装工程, 2008, 29(12): 267—269.
LIU Jin-hua, ZHANG Lei. Research Progress of Plant Fiber for Biodegradable Packaging Materials[J]. Packaging Engineering, 2008, 29(12): 267—269.
- [11] 刘兴静, 孙赟, 林亚玲. 天然纤维预处理技术研究进展[J]. 高分子通报, 2011(11): 53—58.
LIU Xing-jing, SUN Yun, LIN Ya-ling, et al. Developments of Pretreatment Technology of Natural Fiber[J]. Polymer Bulletin, 2011(11): 53—58.
- [12] NACHTIGALL S M B, CERVEIRA G S, ROSA S M L. New Polymeric-coupling Agent for Polypropylene/Wood-flour Composites[J]. Polymer Testing, 2007, 26(5): 619—628.
- [13] 李新功, 吴义强, 郑霞, 等. 偶联剂在改善天然植物纤维/塑料界面相容性的应用[J]. 高分子通报, 2010(1): 7—10.
LI Xin-gong, WU Yi-qiang, ZHENG Xia, et al. Application of Coupling Agents in Improving the Compatibility between Natural Plant Fibers/Resin[J]. Polymer Bulletin, 2010(1): 7—10.
- [14] 赵学峰, 白树林, 楚小瀛. 木塑复合材料的发展回顾[J]. 材料导报, 2004, 18(2): 52—55.
ZHAO Xue-feng, BAI Shu-lin, CHU Xiao-ying. Review on the Development of Wood-Fiber Composites[J]. Materials Review, 2004, 18(2): 52—55.
- [15] 赵梓年, 王立多. 天然纤维复合材料中化学方法处理纤维的进展[J]. 塑料, 2009, 38(1): 31—37.
ZHAO Zi-nian, WANG Li-duo. Advances in Chemical Treatments on Natural Fiber of Natural Fiber Plastic Composites[J]. Plastics, 2009, 38(1): 31—37.
- [16] 孙占英, 韩海山, 戴干策. 天然纤维的改性及在复合材料中的增强效应[J]. 高分子材料科学与工程, 2010, 26(8): 39—41.
SUN Zhan-ying, HAN Hai-shan, DAI Gan-ce. Treatment for the Inherent Properties of Natural Fibers and Its Effects on the Natural Fiber Composites[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2010, 26(8): 39—41.
- [17] 刘兴静, 孙赟, 林亚玲, 等. 天然纤维表面化学处理性能研究[J]. 化工新型料, 2012, 40(5): 51—53.
LIU Xing-jing, SUN Yun, LIN Ya-ling, et al. Properties of Natural Fiber Surface after Chemical Treatment[J]. New Chemical Materials, 2012, 40(5): 51—53.