

纳米二氧化钛含量对秸秆/聚乳酸复合材料性能的影响

陈康¹, 廖承钢¹, 徐斌², 李新功¹, 左迎峰¹

(1.中南林业科技大学 材料科学与工程学院, 长沙 410004; 2.咸宁市公共检验检测中心,
湖北 咸宁 437000)

摘要: **目的** 为改善纤维增强聚乳酸(PLA)复合材料增强相与基体相之间差的界面结合。**方法** 以秸秆粉(SP)为填料, 纳米二氧化钛(TiO_2)作为界面改性剂, 构建SP/PLA复合材料相容界面, 通过力学性能测试、吸水率测试、扫描电子显微镜(SEM)、X射线衍射(XRD)和热重分析法(TGA)等表征手段, 探究不同含量纳米二氧化钛对SP/PLA复合材料力学性能和界面相容性的影响。**结果** 研究发现, 纳米二氧化钛的质量分数为2.0%时, 复合材料的拉伸强度和弯曲强度分别达到42.78 MPa和91.25 MPa, 其耐水性能、结晶度、耐热性能也达到最好。**结论** 纳米二氧化钛可有效提高秸秆/聚乳酸复合材料的性能。

关键词: 秸秆; 聚乳酸; 纳米二氧化钛; 相容界面; 包装材料

中图分类号: TS206.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2022)23-0034-06

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2022.23.005

Effects of Nano Titanium Dioxide Content on Properties of Straw/Polylactic acid Composites

CHEN Kang¹, LIAO Cheng-gang¹, XU Bin², LIXin-gong¹, ZUO Ying-feng¹

(1. College of Materials Science and Engineering, Central South University of Forestry and Technology, Changsha 410004, China; 2. Xianning Public Inspection and Testing Center, HubeiXianning 437000, China)

ABSTRACT: The work aims to improve the poor interfacial bonding between the reinforcement phase and the matrix phase of fiber reinforced polylactic acid (PLA) composites. The compatible interface of SP/PLA composite was constructed with straw powder (SP) as filler and nano titanium dioxide (TiO_2) as interface modifier. The effects of different content of nano titanium dioxide on the mechanical properties and interface compatibility of SP/PLA composite were investigated by means of mechanical property test, water absorption test, scanning electron microscope (SEM), X-ray diffraction (XRD) and thermogravimetric analysis (TGA). The study showed that the tensile strength and bending strength of the composite reached 42.78 MPa and 91.25 MPa respectively, and its water resistance, crystallinity and heat resistance were also the best when the content of nano titanium dioxide was 2.0%. Nanometer titanium dioxide can effectively improve the properties of straw/PLA composites.

KEY WORDS: straw; polylactic acid; nanometer titanium dioxide; compatible interface; packaging material

收稿日期: 2022-09-27

基金项目: 湖南省教育厅科学研究项目(18A159); 湖湘青年英才计划(2019RS2040); 湖南省教育厅科学研究重点项目(18A157); 湖南省科技创新计划(2021RC4062)

作者简介: 陈康(1997—), 男, 硕士生, 主攻农林剩余物/聚乳酸复合材料。

通信作者: 左迎峰(1986—), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为木材功能改良及木材生物质复合材料。

聚乳酸 (PLA) 是由玉米、甘蔗、等生物质原料经微生物发酵而成的小分子乳酸缩聚合成的高分子聚合物, 具有无毒害性、良好的生物相容性以及优异的机械加工性^[1-5], 被广泛应用在塑料包装中, 常用于一次性食品杯具、托盘、吸管等^[6]。然而, 聚乳酸存在韧性差、脆性大、耐热性能差以及制备成本高等固有缺陷, 通常需要采用填添加刚性填料或共混共聚的方法制备复合材料^[7]。植物纤维是自然界中储量最为丰富的高分子材料, 具有比强度和比刚度高的优异性能^[8-9]。与一般的矿物质和合成纤维相比, 用植物纤维作增强基, 具有成本可控、纤维独特以及加工性能良好等优势。秸秆, 是我国目前产量最大的天然植物纤维, 然而秸秆的有效利用率却很低^[10-11]。用秸秆和聚乳酸制备可完全降解的生物质复合材料不仅能有效提高秸秆的利用率, 而且能在绿色包装材料领域开拓一个新的方向。

当极性不同的植物纤维与聚乳酸混合时, 存在着较大的界面能差, 两相界面很难充分融合; 而存在于植物纤维分子链中以及相邻分子链之间的大量游离羟基容易形成氢键^[12]。在氢键和分子间相互作用力的共同作用下, 极易产生聚集成团的趋势, 这会使两相之间难以分散均匀, 引起应力集中现象, 使复合材料的物理力学性能大幅降低^[13-14]。

研究采用纳米二氧化钛改性秸秆/聚乳酸复合材料, 通过多种表征方法探究纳米二氧化钛含量对复合材料综合性能的影响, 为生产性能优异的纤维增强聚乳酸复合材料提供了新方法, 对制备性能良好、成本可控的可降解包装材料有重要意义。

1 实验

1.1 原料

主要材料: 秸秆粉 (SP), 80~100 目小麦秸秆 (见图 1), 陕西金禾农业科技有限公司; 使用前在温度为 70 °C 的烘箱中干燥 24 h; 聚乳酸树脂 (PLA), 牌号为 4302D, 密度为 1.25 g/cm³, 美国 Nature-works 公司; 纳米二氧化钛 (TiO₂), 平均粒径分别为 25、40、60 和 100 nm, 国药集团化学试剂有限公司; 无水乙醇, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司。

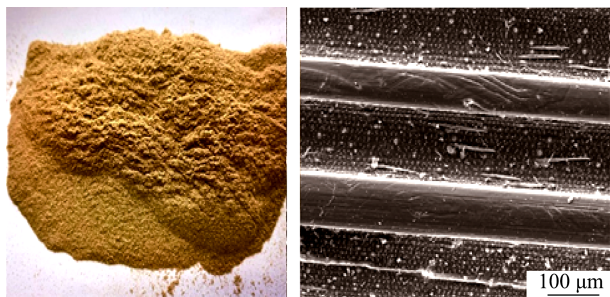


图 1 秸秆粉的形貌图

Fig.1 Morphology of straw powder

1.2 设备和仪器

主要设备和仪器: 双辊开炼机, XK-160 型, 青岛鑫城一鸣橡胶机械有限公司; 强力破碎机, PC-300 型, 韩德塑料机械有限公司; 热压机, QD86107 型, 苏州新协力机器制造有限公司; 万能力学试验机, MWD-W10 型, 济南试金集团有限公司; 电热鼓风干燥箱, 101-3AB, 天津市泰斯特有限公司型。

1.3 实验制备方法

分别称取纳米二氧化钛 1.5、2.25、3.75、4.5 g (占秸秆粉的质量分数 1.0%、1.5%、2.5%、3.0%), 将其与 45.0 g 无水乙醇混合, 并使用超声波清洗器进行分散。每组分别倒入 150.0 g 秸秆粉, 用玻璃棒搅拌, 使纳米二氧化钛分散均匀, 放入温度为 60 °C 的烘箱中干燥 96 小时, 使混溶过程中加入的无水乙醇基本挥发完全。取出处理完毕的四组实验组, 按 3:7 的比例加入 350.0 g 聚乳酸颗粒, 混合均匀, 经熔融共混后制备秸秆/聚乳酸复合材料, 并检测其综合性能。

1.4 表征分析方法

1.4.1 力学性能测试

根据 GB/T 1040.2—2006 和 GB/T 9341—2008 测试抗拉性能和抗弯性能。

1.4.2 吸水率测试

根据 GB/T 1934.1—2009 进行测试。将样品切成 10 mm×10 mm×3 mm 的小块测定吸水率, 每一个含量水平进行 5 次测试。吸水率的计算公式为: 吸水率 = $(W_t - W_0) / W_0 \times 100\%$ 。式中: W_0 为干燥至恒重后的样品质量; W_t 为 t 小时后所测得的样品质量。

1.4.3 表面及断裂特征显微拍摄

选用美国 FEI 公司的 QUANTA450 型 SEM 电子光学显微镜对样品的拉伸断面进行拍摄, 选用日本 JEOL 公司的 JEM-2100F 型 TEM 电子显微镜进一步分析样品的微观形貌。

1.4.4 X 射线衍射 (XRD) 测试

设备仪器: X 射线衍射仪 (北京普析通用仪器有限责任公司, XD-2)。参数设定: 发散狭缝 1°/4, 入射索拉狭缝 5°, 接收索拉狭缝 5°, 光管电压 40 kV, 光管电流 30 mA, 连续扫描模式, 扫描角度 10°~30°, 扫描速度 10(°)/min, 步长 0.02°。

1.4.5 热重分析 (TGA) 测试

设备仪器: 热重分析仪 (德国耐驰仪器有限公司, STA 449 F3)。样品制备: 样品精确称重后装入 Al₂O₃ 坩埚中, 质量控制在 5 mg 左右。程序设定: 氮气气氛, 气体流速为 30 mL/min, 以 10 °C/min 的速率升温至 500 °C。

2 结果与分析

2.1 二氧化钛含量对复合材料力学性能的影响

由图 2 可知,随着纳米二氧化钛添加量的提高,秸秆/聚乳酸复合材料的抗拉强度和抗弯强度逐渐提升。当纳米二氧化钛的质量分数为 2.0% 时,复合材料的抗拉强度和抗弯强度最佳。进一步向复合材料中添加纳米二氧化钛使其添加量达到 3% 时,其拉伸和弯曲强度则有所下降。随着纳米二氧化钛添加量的进一步提高,纳米粒子的团聚体积也在逐渐增加,发生团聚后的纳米粒子逐渐形成较大颗粒,最终成为应力集中点,复合材料抗拉强度和抗弯强度随之下降^[15]。

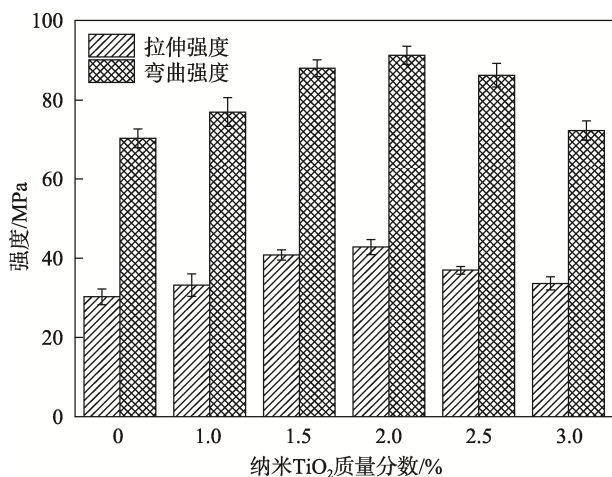


图 2 未添加 TiO₂ 复合材料和添加不同质量分数 TiO₂ 复合材料的力学性能

Fig.2 Mechanical properties of composites without TiO₂ and with TiO₂ of different mass fractions

2.2 二氧化钛含量对复合材料耐水性能的影响

图 3 为不同含量的纳米二氧化钛改性秸秆/聚乳酸复合材料的吸水率测试结果。由图 3 可知,当添加纳米二氧化钛的质量分数小于 2.0% 时,随着纳米二氧化钛添加量的提高,纤维表面越来越多的孔隙被填满,因此秸秆/聚乳酸复合材料的吸水率会随二氧化钛添加量的提高而减小。当添加量超过 2.0% 后,复合材料的吸水率不降反升。这是由于纳米二氧化钛添加量超过一定量后,导致纳米二氧化钛发生团聚现象,使之无法进入秸秆纤维表面的孔隙中,因此复合材料的吸水率有所增大。当纳米二氧化钛添加量为 2.0% 时,纳米二氧化钛改性秸秆/聚乳酸复合材料的吸水率最低。

2.3 二氧化钛含量对复合材料界面形态的影响

加入不同含量纳米二氧化钛所引起秸秆/聚乳酸复合材料表面形态的变化程度同样可通过扫描电

子显微镜 (SEM) 进行研究。图 4 为放大 1 000 倍下所观察到的秸秆/聚乳酸复合材料断裂面的表面形态。未添加纳米二氧化钛的聚合物表现出明显的两相分离,并且秸秆/聚乳酸复合材料表面光滑平整。这说明秸秆纤维与聚乳酸之间的界面结合并不坚固,在外力作用下容易导致两相发生分离。加入纳米二氧化钛后,秸秆/聚乳酸复合材料表面变得较为粗糙,秸秆纤维与聚乳酸所发生的两相分离明显减弱,这说明秸秆纤维与聚乳酸基体的界面结合能力在纳米二氧化钛的作用下得到了明显改善。横截面上有许多大小不一的微坑和孔洞,在外力作用下这些区域将更容易产生微裂纹,并随着外力的进一步增大最终形成表面的凹陷。透射电子显微镜 (TEM) 的拍摄结果表明,纳米二氧化钛均匀地分布在复合材料的界面连接处,在一定程度上填补了这些微坑和微裂纹,这为秸秆纤维与聚乳酸之间的界面结合力的增强提供了证据。

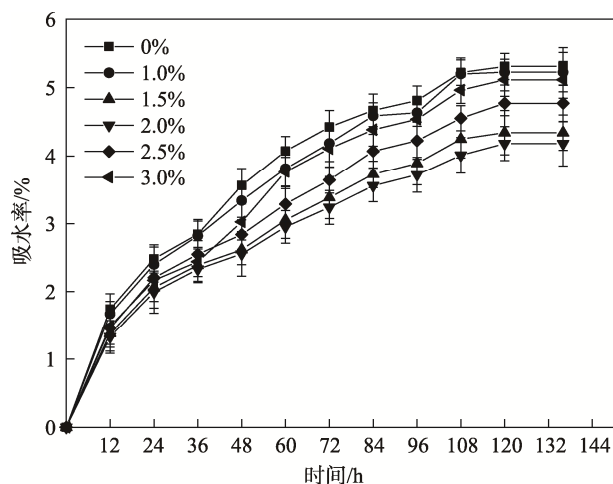
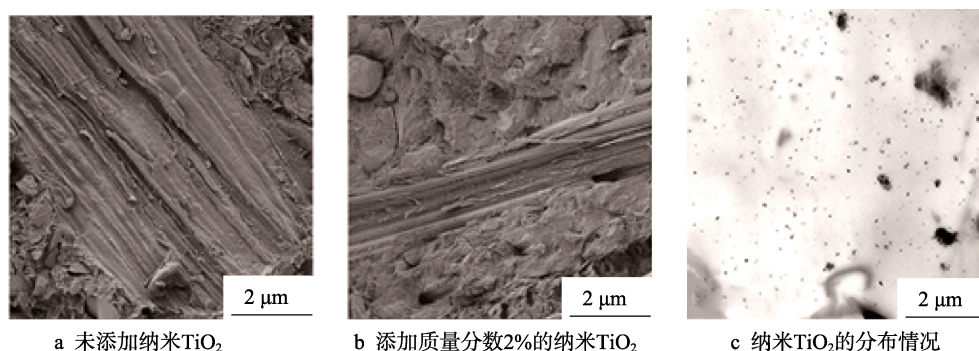


图 3 未添加 TiO₂ 复合材料和添加不同质量分数 TiO₂ 复合材料的吸水率

Fig.3 Water absorption rate of composites without TiO₂ and with TiO₂ of different mass fractions

2.4 二氧化钛含量对复合材料结晶过程的影响

图 5 为加入不同含量二氧化钛的 XRD 结果,将聚合物的测试结果与 PDF 卡片进行对照,分析得到 4 个较强衍射峰对应的 2θ 同样为 $14.8^\circ(101)$ 、 $16.7^\circ(110)$ 、 $19.0^\circ(203)$ 和 $22.4^\circ(206)$ 。这说明加入不同含量的二氧化钛并不会影响 PLA 的晶型。计算出 SP/PLA 复合材料分别加入 0%, 1.0%, 1.5%, 2.0%, 2.5% 和 3.0% 二氧化钛后^[16], 结晶度分别为 25.04%, 25.68%, 27.35%, 28.89%, 28.14% 和 27.43%。这说明聚合物的结晶度随着加入纳米二氧化钛含量的增大先增加后减小,纳米二氧化钛含量为 2.0% 时结晶度最大。加入纳米二氧化钛的质量分数超过 2.0% 时,这同样是因为加入过多纳米粒子,会使团聚体积逐渐增加,形成的大颗粒将会阻碍聚乳酸的成核过程,进

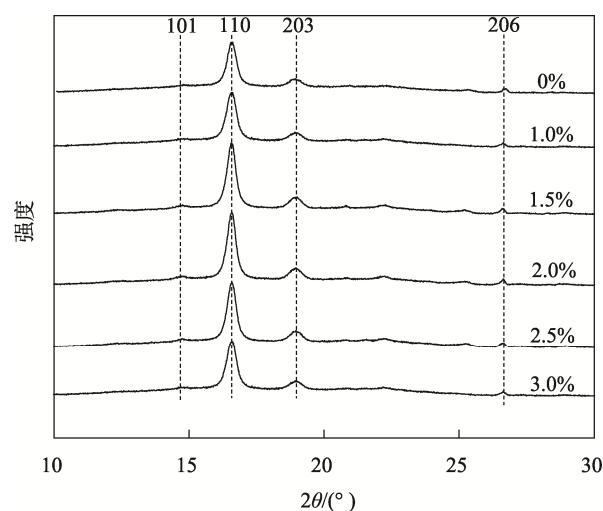
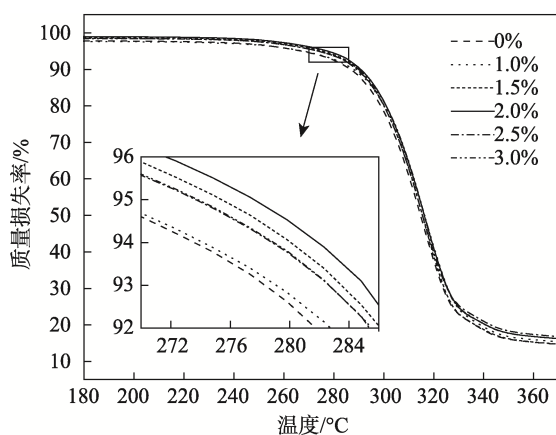
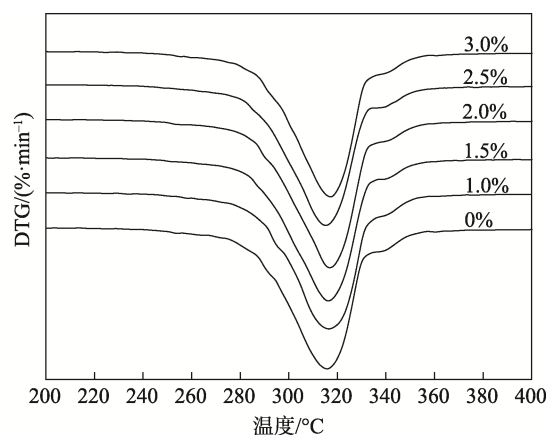
图 4 未添加 TiO_2 复合材料和添加 2.0% TiO_2 复合材料的拉伸断面 SEM 和 TEM 图Fig.4 SEM and TEM images of tensile section of composites without TiO_2 and with TiO_2 of different mass fractions

而影响结晶过程的进行, 因此结晶度出现降低。XRD 结果也可以解释了引起复合材料力学性能发生改变的原因, 纳米二氧化钛的加入促进了聚合物的异相成核过程, 使其结晶度有所提高, 而结晶度的增加可以增加分子间作用力, 因而其拉伸和弯曲性能提高, 这与庄伟等^[17]的研究结果一致。

2.5 二氧化钛含量对复合材料耐热性能的影响

用不同含量的纳米二氧化钛制备的秸秆/聚乳酸复合材料的耐热性能, 可由 TGA 的检测结果进行分析比较。如图 6 所示, 从测试开始到结束, 介于热分解曲线与最终残留率之间的所有样品均无明显差别。这个结果表明, 纳米二氧化钛的加入对复合材料的热分解过程无明显影响。从图 6 中可以发现, 随着加入纳米二氧化钛含量的不同, 对应复合材料的热分解温度存在细微的差异。TG 曲线表明, 较之未添加纳米二氧化钛的对照组, 加入纳米二氧化钛的复合材料的起始分解温度均得到一定程度的提高。在 DTG 曲线中复合材料的最大分解速率温度, 随纳米二氧化钛含量的增多, 同样呈现出增大的趋势。以上结果可以说

明, 秸秆/聚乳酸复合材料的耐热性能随纳米二氧化钛含量的增多逐渐提高, 纳米二氧化钛的质量分数为 2.0% 时, 复合材料的耐热性能最好。

图 5 未添加 TiO_2 复合材料和添加不同质量分数 TiO_2 复合材料的 XRD 曲线Fig.5 XRD curves of composites without TiO_2 and with TiO_2 of different mass fractionsa 不同质量分数 TiO_2 复合材料的 TG 曲线b 不同质量分数 TiO_2 复合材料的 DTG 曲线图 6 未添加 TiO_2 复合材料和添加不同质量分数 TiO_2 复合材料的热重分析Fig.6 Thermogravimetric analysis of composites without TiO_2 and with TiO_2 of different mass fractions

3 结语

文中采用纳米二氧化钛改性秸秆/聚乳酸复合材料,用不同表征手法测定了纳米二氧化钛含量对秸秆/聚乳酸复合材料的综合性能,主要结论如下。

1) 添加不同含量纳米二氧化钛制备的秸秆/聚乳酸复合材料中。复合材料的拉伸强度和弯曲强度随纳米二氧化钛含量增加呈现先增加后降低的趋势。当纳米二氧化钛的质量分数为 2.0%时,复合材料的拉伸强度和弯曲强度最大,力学性能最好。

2) 复合材料的耐水性能随添加量的增加呈现先增大后减小的变化趋势。当纳米二氧化钛质量分数小于 2.0%时,改性秸秆/聚乳酸复合材料的吸水率逐渐减小;当质量分数大于 2.0%后,复合材料的吸水率有所增加,当纳米二氧化钛质量分数为 2.0%时,秸秆/聚乳酸复合材料的耐水性能最好。

3) 聚合物的结晶度随着加入纳米二氧化钛含量的增大先增加后减小,纳米二氧化钛质量分数为 2.0%时结晶度最大。纳米二氧化钛含量的高低对秸秆/聚乳酸复合材料的热分解过程无明显影响,随着加入纳米二氧化钛含量的不同,复合材料的起始分解温度均有一定程度的提高,这表明秸秆/聚乳酸复合材料的耐热性能随纳米二氧化钛含量的增多逐渐提高。当纳米二氧化钛的质量分数为 2.0%时,复合材料的耐热性能最好。

参考文献:

- [1] MEEREBOER K W, MISRA M, MOHANTY A K. Review of Recent Advances in the Biodegradability of Polyhydroxyalkanoate (PHA) Bioplastics and Their Composites[J]. Green Chemistry, 2020, 22(17): 5519-5558.
- [2] TAKHULEE A, TAKAHASHI Y, VAO-SOONGNERN V. Molecular Simulation and Experimental Studies of the Miscibility of PLA/PLA_x-PEG_y-PLA_x Blends[J]. Journal of Polymer Research, 2017, 24(11): 178.
- [3] ZHANG Mi, . Improving the Flame Retardancy of Poly(lactic acid) Using an Efficient Ternary Hybrid Flame Retardant by Dual Modification of Graphene Oxide with Phenylphosphinic Acid and Nano MOFs[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 384: 121260.
- [4] MCKEOWN P, KAMRAN M, DAVIDSON M G, et al. Organocatalysis for Versatile Polymer Degradation[J]. Green Chemistry, 2020, 22(12): 3721-3726.
- [5] MADHAVAN NAMPOOTHIRI K. An Overview of the Recent Developments in Polylactide (PLA) Research[J]. Bioresource Technology, 2010, 101(22): 8493-8501.
- [6] AURAS R A, SINGH S P, SINGH J J. Evaluation of Oriented Poly(Lactide) Polymers Vs. Existing PET and Oriented PS for Fresh Food Service Containers[J]. Packaging Technology and Science, 2005, 18(4): 207-216.
- [7] 胡建鹏, 邢东, 郭明辉. 植物纤维增强聚乳酸可生物降解复合材料研究动态[J]. 西南林业大学学报(自然科学), 2020, 40(3): 180-188.
HU Jian-peng, XING Dong, GUO Ming-hui. Research Process and Prospect in Plant Fiber Reinforced Polylactide Acid Biodegradable Composites[J]. Journal of Southwest Forestry University (Natural Sciences), 2020, 40(3): 180-188.
- [8] 张扬, 张静, 江雯钊, 等. 聚乳酸/植物纤维全生物降解复合材料的研究进展[J]. 中国塑料, 2015, 29(8): 25-31.
ZHANG Yang, ZHANG Jing, JIANG Wen-zhao, et al. Research Development of Fully Biodegrade Poly(lactic acid)/Plant Fiber Composites[J]. China Plastics, 2015, 29(8): 25-31.
- [9] 姚姗姗, 蒋迪, 郑翔, 等. 植物纤维改性聚乳酸的研究进展[J]. 塑料科技, 2017, 45(4): 118-122.
YAO Shan-shan, JIANG Di, ZHENG Xiang, et al. Research Progress of Plant Fiber-Modified PLA[J]. Plastics Science and Technology, 2017, 45(4): 118-122.
- [10] 高利伟, 马林, 张卫峰, 等. 中国作物秸秆养分资源数量估算及其利用状况[J]. 农业工程学报, 2009, 25(7): 173-179.
GAO Li-wei, MA Lin, ZHANG Wei-feng, et al. Estimation of Nutrient Resource Quantity of Crop Straw and Its Utilization Situation in China[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2009, 25(7): 173-179.
- [11] 靳胜英, 张礼安, 张福琴. 我国可用于生产燃料乙醇的秸秆资源分析[J]. 国际石油经济, 2008, 16(9): 51-55.
JIN Sheng-ying, ZHANG Li-an, ZHANG Fu-qin. An Analysis of Straw Available for Fuel Ethanol Production in China[J]. International Petroleum Economics, 2008, 16(9): 51-55, 83.
- [12] 左迎峰, 李萍, 刘文杰, 等. 碱处理对竹纤维/聚乳酸可降解复合材料性能影响研究[J]. 功能材料, 2018, 49(2): 2006-2012.
ZUO Ying-feng, LI Ping, LIU Wen-jie, et al. Effect of Alkaline Treatment on the Properties of Bamboo Fiber/Polylactic Acid Biodegradable Composite[J]. Journal of Functional Materials, 2018, 49(2): 2006-2012.

- [13] 刘卓. 碱处理对剑麻纤维增强聚乳酸可降解复合材料性能的影响[J]. 塑料, 2016, 45(6): 25-29.
- LIU Zhuo. Effects of Alkali Treatment on Properties of Sisal Fiber Reinforced Poly Lactic Acid Composites[J]. Plastics, 2016, 45(6): 25-29.
- [14] 徐晓倩, 杨淳, 余木火, 等. 表面处理对可生物降解黄麻/PLA 复合材料结构和性能的影响[J]. 塑料科技, 2010, 38(12): 35-38.
- XU Xiao-qian, YANG Chun, YU Mu-huo, et al. Influence of Surface Treatment on Structure and Properties of Jute Fiber/Polylactic Acid Biodegradable Composites[J]. Plastics Science and Technology, 2010, 38(12): 35-38.
- [15] LIAO Cheng-gang, CHEN Kang, LI Ping, et al. Nano-TiO₂ Modified Wheat Straw/Polylactic Acid Composites Based on Synergistic Effect between Interfacial Bridging and Heterogeneous Nucleation[J]. Journal of Polymers and the Environment, 2022, 30(7): 3021-3030.
- [16] ZHANG Xu-zhen, ZHANG Yong-zhang. Reinforcement Effect of Poly(butylene succinate) (PBS)-Grafted Cellulose Nanocrystal on Toughened PBS/Polylactic Acid Blends[J]. Carbohydrate Polymers, 2016, 140: 374-382.
- [17] 庄韦, 张建华, 刘靖, 等. 纳米 TiO₂/聚乳酸复合材料的制备和表征[J]. 复合材料学报, 2008, 25(3): 8-11.
- ZHUANG Wei, ZHANG Jian-hua, LIU Jing, et al. Preparation and Characterization of Nano-TiO₂/Polylactide Composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2008, 25(3): 8-11.

责任编辑: 曾钰婵