

文章编号: 1000-3851(2008)06-0140-06

天然细菌纤维素增强不饱和聚酯树脂 复合材料的制备及性能

黄 远*, 万怡灶, 扈 立, 何 芳, 王玉林

(天津大学 材料科学与工程学院, 天津 300072)

摘 要: 将天然纤维—细菌纤维素(BC)作为增强材料加入不饱和聚酯树脂(UPR)基体中, 采用 RTM 工艺制备 BC/UPR 复合材料, 并对其力学性能、吸湿性能进行了研究。通过紫外辐照方法探讨了 BC/UPR 复合材料的降解性能。研究结果表明: 通过对细菌纤维素的表面改性, 在亲水性的天然纤维和疏水性的高聚物基体之间形成了化学键结合, 提高了 BC/UPR 复合材料的力学性能; BC 纤维体积分数的增加也有助于提高力学性能, 当纤维体积分数为 20% 时, 该复合材料拉伸强度最高可达 152.9 MPa; BC/UPR 复合材料的吸湿过程符合 Fick 定律, 吸湿可导致力学性能下降; BC/UPR 复合材料吸收光能后, 表面含氧官能团数量增加, 发生一定程度的光降解。

关键词: 天然纤维增强树脂基复合材料; 细菌纤维素; 不饱和聚酯树脂; 力学性能; 光降解

中图分类号: TQ314.262 TQ323.4⁺² **文献标志码:** A

Preparation and properties of unsaturated polyester resin composites reinforced by bacterial cellulose

HUANG Yuan*, WAN Yizao, HU Li, HE Fang, WANG Yulin

(School of Materials Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: By using natural fiber—bacterial cellulose (BC) as the reinforcement and unsaturated polyester resin (UPR) as the matrix, natural fiber BC/UPR composites were prepared by the RTM process. The mechanical properties, moisture absorption and degradation of the composites were studied. The results show that chemical bonds are formed at the interface of the BC/UPR composites through surface treatment of BC, which enhances the mechanical properties of the composites. With the increasing fiber volume fraction, the BC/UPR composites get an increase in tensile strength as well as a decrease in elongation at break. The best tensile strength of 152.9 MPa can be obtained for the composites with a fiber volume fraction of 20%. The processes of moisture absorption of the BC/UPR composites, which lower the mechanical properties, can be described by Fick's Law. UV radiation tests were carried out on the BC/UPR composites. XPS results prove that an oxidative degradation takes place and the contents of oxygenic functional groups increase when the materials are exposed to ultraviolet radiation, which induces photodegradation in the BC/UPR composites.

Keywords: natural fiber composites; bacterial cellulose; UPR; mechanical properties; photodegradation

随着环境、资源和社会问题日益突出, 人们对于“绿色”材料的关注也愈加明显, 对制备高性能天然纤维增强树脂基复合材料提出了新的要求^[1]。

纤维素是构成植物细胞壁的主要成分, 基本结构为 D-吡喃式葡萄糖单元, 可通过一些简便的化学方法分离获得, 由于其优异的力学性能, 已被广泛应用于增强材料^[2]。细菌纤维素(Bacterial cellu-

lose, BC)是由木醋杆菌培养得到的结构与纤维素相似的葡萄糖单元聚合物, 它由致密的微纤维网络组成, 这些微纤维由细小的原纤维束交联而成, 其直径在 3 nm~4 nm 范围内, 长度可达 70 nm~80 nm^[3]。与植物纤维素相比, 细菌纤维素具有更高的结晶度和分子取向性, 纯度极高; 同时纤维直径在 1 nm~10 nm 之间, 抗拉强度极高, 弹性模量可

达 1.5×10^{10} Pa^[4], 这些性能使其作为复合材料的增强体具有广阔的应用前景。

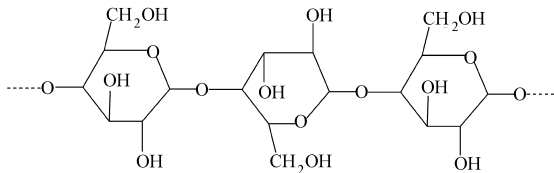
与其他众多热固性树脂相比, 不饱和聚酯树脂具有加工性能好、可室温固化、反应无副产物等独特的优点, 已被广泛应用于玻璃纤维增强复合材料, 在建筑、化工、交通运输、船舶工业、文体用品等领域发挥了重要作用。

本研究中拟将细菌纤维素作为增强材料加入不饱和聚酯树脂基体中制备复合材料, 并对材料的力学性能、吸湿性能以及降解性能进行研究。该复合材料可用于汽车内饰材料等方面。

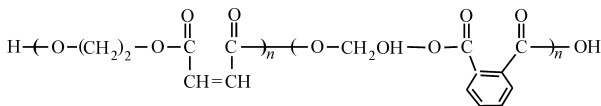
1 实验部分

1.1 基体与增强材料

本研究所用天然增强纤维—细菌纤维素为自制, 由培养木醋杆菌合成纤维获得, 其分子式为



树脂基体材料为天津市合成材料厂生产的通用 191 型不饱和聚酯树脂, 分子式为



该树脂体系所用固化剂为过氧化环己酮, 所用促进剂为环烷酸钴, 这 2 种试剂均由天津市合成材料厂生产。

其它材料还有天津市化学试剂一厂生产的乙烯基三乙氧基硅烷(A151), 用于细菌纤维素表面改性。

1.2 复合材料制备工艺

本研究中采用的复合材料成型工艺为树脂传递模塑(RTM)工艺, 过程见图 1。所使用的 RTM 设备及模具由天津大学制造。

1.3 力学性能测试

参照 ASTM D 5937—1996 标准, 用 M350 型万能实验机(拉力机)进行拉伸实验。

按照 ASTM D790 标准进行弯曲实验, 所用的实验机为 LG—5000A 型拉力实验机。试样尺寸 $50\text{ mm} \times 12.7\text{ mm} \times 2\text{ mm}$, 每组试样 5 件, 测定并

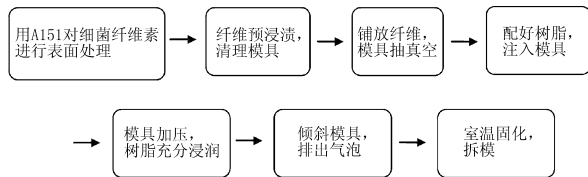


图 1 复合材料制备工艺流程图

Fig. 1 Flow chart for preparing composites

取其平均值。弯曲强度、弯曲模量和弯曲应变按下式计算:

$$\sigma_i = \frac{3PL}{2bh^2}, E_i = \frac{L^3 \Delta P}{4bh^3 \Delta f}, \epsilon = \frac{600hf}{L^2}$$

式中: σ_i 为弯曲强度(MPa); P 为试样所承受的最大载荷(N); L 为跨度(mm); b 为试样宽度(mm); h 为试样厚度(mm); E_i 为弯曲模量(GPa); ΔP 为载荷—挠度曲线的初始直线段的载荷增量(N); Δf 为与载荷相对应的挠度(mm); ϵ 为弯曲应变; f 为总挠度(mm)。

在自制剪切实验装置上进行剪切实验, 压头下降速度为 5 mm/min , 试样尺寸为 $20\text{ mm} \times 12.7\text{ mm} \times 2\text{ mm}$ 。每组试样 5 件, 测定后取其平均值。剪切强度的计算公式为

$$\tau = \frac{F_s}{2A_0}$$

式中: A_0 为剪切试样标距内横截面面积(mm^2); F_s 为剪切力(N)。

1.4 吸湿实验

采用蒸汽吸湿方法^[5], 在 75% 相对湿度环境下进行定期称重, 按下式计算吸湿率:

$$M_t = \frac{m_t - m_0}{m_0} \times 100\%$$

式中: M_t 为 t 时刻试样吸湿率(%); m_t 为 t 时刻试样的质量(g); m_0 为吸湿前试样的干质量(g)。

吸湿达到平衡时绘制 $M_t - t^{1/2}$ 曲线, 根据曲线计算初始阶段吸湿速率 K 以及平衡吸湿率 M_∞ :

$$K = \frac{M_{t1} - M_{t2}}{\sqrt{t_1} - \sqrt{t_2}}$$

式中: M_{t1} , M_{t2} 分别为 t_1 、 t_2 时刻试样的吸湿率(%)。

1.5 光降解实验

采用主峰波长为 365 nm 的手提式高压紫外光汞灯(RSUV—1000, 天津瑞森紫外公司)对试样进行照射, 模拟自然环境下材料的老化过程。照射时间分别为 40 min 和 80 min。随后进行 XPS 测试, 考察复合材料化学键的变化。

1.6 XPS 分析

采用 X 射线光电电子能谱仪(MgK_α射线, 功率: 450 W, 真空度: 10⁻⁸~10⁻⁹ Torr)对试样官能团的变化进行分析。

2 结果与讨论

2.1 偶联处理对 BC 表面化学状态的影响

大多数天然纤维具有亲水性质, 而不饱和聚酯树脂为疏水性高聚物, 制备复合材料时容易出现不浸润、界面结合差等现象, 从而影响复合材料使用性能。因此在使用天然纤维制备树脂基复合材料时必须对纤维进行表面改性处理, 以获得良好的界面结合^[6-9]。常用的纤维表面改性方法有物理、化学等方法^[10]。其中化学方法主要为使用偶联剂处理纤维, 使纤维表面接枝疏水性官能团, 达到与树脂基体结合良好。本研究采用硅烷偶联剂 A-151 处理细菌纤维素。

图 2 为试样偶联处理前后 XPS 谱图 C_{1s}峰以及 Si_{2p}峰的分峰拟合结果, 由拟合峰的面积计算各官能团的含量, 结果列于表 1。由图 2 及表 1 可以看出, 经过偶联改性之后, 纤维表面出现了 C—O—Si 键和 Si—O—Si 键, 证明在偶联剂的作用下, 细菌纤维素与硅烷水解产物 Si(OH)₃发生化学键合, 可以使纤维与树脂基体浸润结合良好。

2.2 BC/UPR 复合材料力学性能研究

2.2.1 表面处理对复合材料力学性能的影响

纤维改性前后复合材料力学性能结果列于表 2。由表 2 可以看出, 经过表面处理后, 复合材料的拉伸强度、弹性模量、弯曲强度、剪切强度分别提高了 117.7%、38.4%、38.7%和 27.6%。

经过偶联处理后, 细菌纤维素表面羟基与偶联剂水解后的无机官能团发生化学结合, 同时硅烷偶联剂 A-151 的有机部分(—CH=CH₂)与树脂基体中的不饱和键发生化学结合, 使纤维与树脂基体

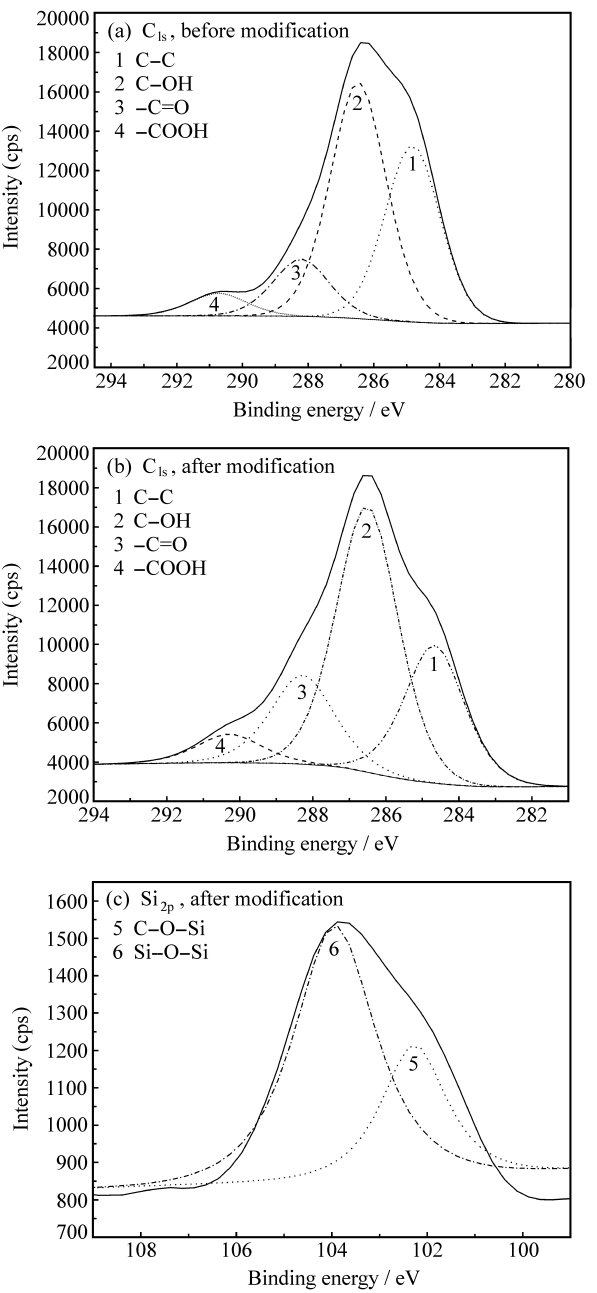


图 2 细菌纤维素表面 XPS 图谱分析
Fig. 2 XPS results of bacterial cellulose surface

表 1 细菌纤维素改性前后表面官能团含量

Bacterial cellulose	Contents of functional groups/at%					
	Si—O—Si (104.0 eV)	C—C (284.6 eV)	C—OH (286.6 eV)	—C=O (288.4 eV)	—COOH (290.7 eV)	C—O—Si (102.1 eV)
Before modification	33.68	48.27	13.54	4.52	—	—
After modification	25.99	54.23	15.29	4.49	31.55	68.45

表 2 纤维表面处理对复合材料($V_f=10\%$)力学性能的影响

Table 2 Effects of surface treatment on the mechanical properties of composites ($V_f=10\%$) MPa

Sample	Tensile strength	Elastic modulus	Flexural strength	Shear strength
Untreated	60.0±3.9	627±12	84.0±3.0	68.2±3.3
Treated	130.6±4.6	868±24	116.5±3.3	87.0±3.3

以化学键的形式结合起来, 增强了复合材料的力学性能。

2.2.2 纤维体积分数对复合材料力学性能的影响

图 3 为含不同纤维体积分数复合材料的力学性能测试结果。可以看出, 随纤维体积分数的增加, 材料的抗拉强度、弹性模量和剪切强度提高较为明显, 这是由于增强纤维的拉伸强度和弹性模量较高, 同时经过纤维的表面处理使界面结合良好, 载荷传递有效, 因此性能得到改善。同时发现, 增加纤维体积分数对复合材料的弯曲强度略有提高。当纤维体积分数为 20% 时, 拉伸强度可达 152.9 MPa, 纤维体积分数继续增加对于材料力学性能进一步提高帮助不大。

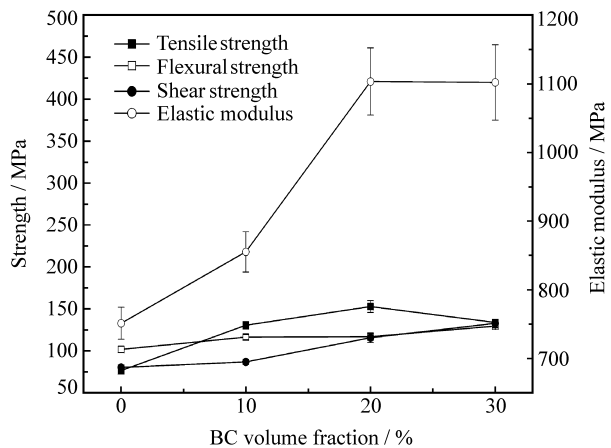


图 3 纤维体积分数对复合材料力学性能的影响

Fig. 3 Effects of BC volume fraction on mechanical properties of composites

2.3 BC/UPR 复合材料吸湿性能研究

2.3.1 纤维体积分数对复合材料吸湿性能的影响

图 4 为 4 种复合材料的吸湿曲线, 表 3 为复合材料的吸湿速率 K 以及平衡吸湿率 M_∞ 。可以看出, 不饱和聚酯树脂基体材料吸湿速率较低, 添加细菌纤维素后, 复合材料的吸湿速率和平衡吸湿率有所增加, 并且随纤维体积分数增加, 吸湿率和吸

湿速率也在增加($P<0.05$)。原因在于添加细菌纤维素作为增强材料后, 出现了基体与纤维之间的界面, 复合材料的孔隙等缺陷数量也随之增加, 为吸湿起始阶段水分子的吸附提供了有利位置; 同时细菌纤维素为高吸水性材料^[11], 纤维的加入导致复合材料吸湿率增加, 并且随纤维体积分数增加, 吸湿速率也逐渐增加。

图 4、表 3 还表明, 本实验中的吸湿过程可以分为两个阶段: (1) 吸湿率随时间 $1/2$ 次方线性增加, 复合材料吸湿行为表现出 Fick 定律描述的特点; (2) 吸湿一定时间后, 复合材料内部的缺陷位置被水分子占据, 此时吸湿率基本不再增加, 吸湿达到平衡。

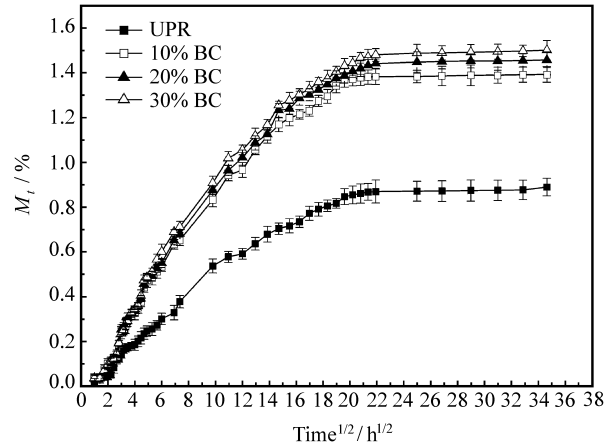


图 4 不同纤维体积分数复合材料吸湿动力学曲线

Fig. 4 Moisture kinetic curves of composites with different BC volume fractions

表 3 复合材料的平衡吸湿率和吸湿速率

Table 3 Equilibrium moisture contents and absorption rate of composite with different BC volume fractions

BC volume fraction/%	Moisture content M_∞ / %	Absorption rate $K / \times 10^{-5} \text{ s}^{-1/2}$
0	0.87650±0.00224	0.0498±0.00106
10	1.39158±0.00431	0.0897±0.00262
20	1.45385±0.00126	0.0874±0.00229
30	1.49466±0.00194	0.0905±0.00248

2.3.2 吸湿对复合材料力学性能的影响

图 5 为吸湿前后复合材料力学性能变化情况。由该图可以看出, 吸湿 720 h 后, 材料的各项力学性能指标均出现不同程度的下降, 其中弹性模量下

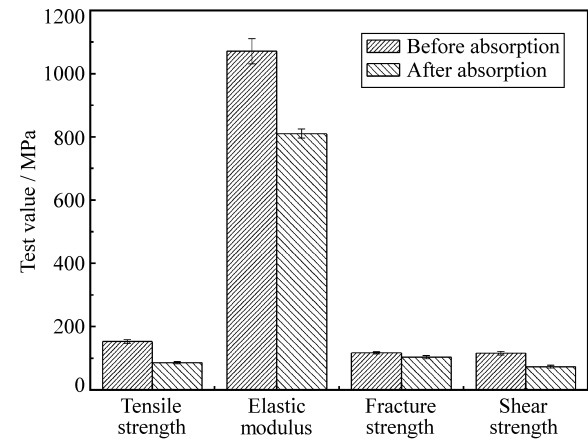


图 5 吸湿对复合材料力学性能的影响 ($V_f=20\%$)

Fig. 5 Effect of moisture absorption on mechanical properties of composite ($V_f=20\%$)

降最为明显, 达到 24.3%。

材料力学性能下降的原因在于, 吸湿后水分子扩散至材料内部界面处, 一方面使树脂基体发生水解破坏, 力学性能下降, 同时细菌纤维素在吸水后抗拉强度也会有所降低^[12], 承载能力减弱, 对复合材料的力学性能产生一定影响; 另一方面, 水分子在界面发生水解和解吸附反应, 造成基体与纤维的化学结合减弱, 化学键被破坏, 造成界面性能的下降, 这也是复合材料吸湿后力学性能降低的主要原因之一^[13-15]。

2.4 BC/UPR 复合材料的光降解性能

在高聚物的降解方式中, 光降解是比较重要的一种。本实验采用 XPS 方法对紫外光照射后 BC/UPR 复合材料的化学键状态进行了分析, 所获图谱见图 6。对 XPS 进行分峰拟合获得各化学键组成及相对含量, 见表 4。

表 4 复合材料表面化学键含量变化

Table 4 Changes in contents of chemical bonding on the surface of composites

Irradiation time/min	Contents of functional groups/at%		
	C—C (284.7 eV)	C—O (286.8 eV)	—COO (289 eV)
0	79.83	12.72	7.45
40	76.94	16.53	6.53
80	65.15	20.18	14.66

由表 4 和图 6 可以看出, 经紫外光照射 40 min 后, 复合材料试样中 C—C 化学键含量下降, C—O

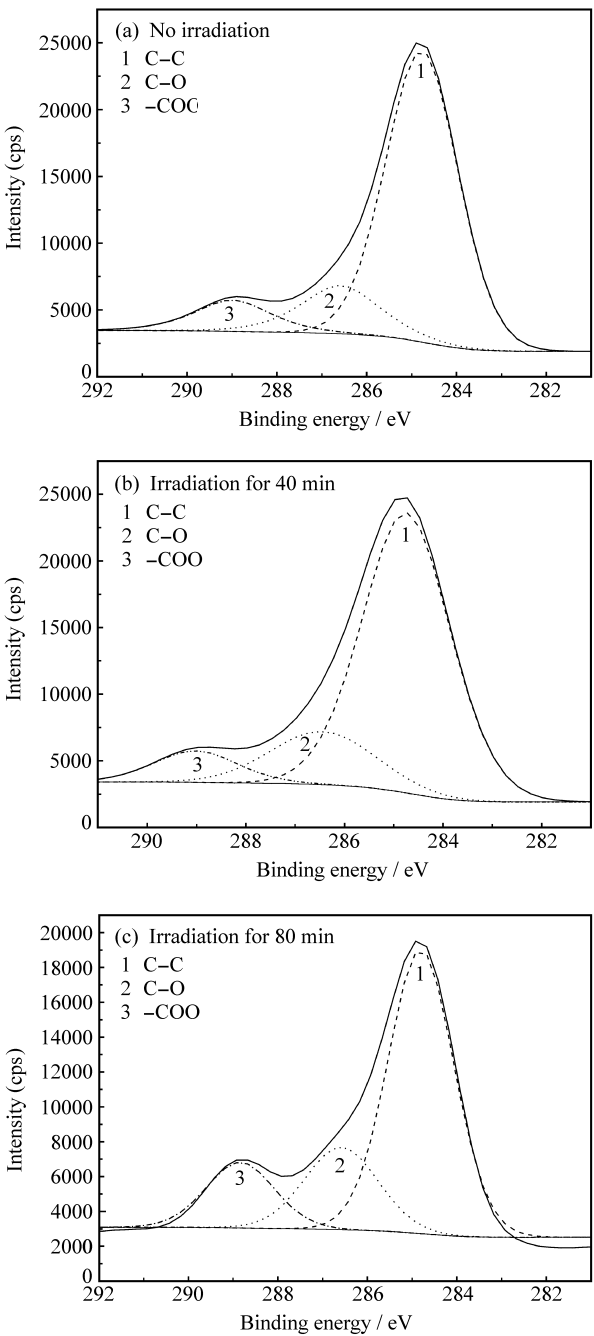


图 6 复合材料紫外照射后 XPS 测试结果

Fig. 6 XPS results of composites after ultraviolet irradiation

键的含量有所增加, 此段时间内酯(—COO)键含量变化不大; 随紫外光辐射时间的延长, C—C 键的含量进一步降低, 说明聚合物分子链进一步断裂, 链段长度继续下降; 同时酯键含量明显上升, 表明在此时间内, C—C 键和 C—O 键在有氧条件下发生氧化反应, 结果在聚合物内部分子链发生交联, 导致高分子材料变脆, 力学性能下降。同时, C—O、—COO 键等含氧官能团的数量增加会又加

剧复合材料在自然环境下降解的速率,当分子链聚合度被分解至 5000 以下时,可以被环境中的微生物分解,形成最终的降解产物 CO₂和 H₂O,对环境没有危害。

3 结 论

(1) 通过对细菌纤维素的硅烷偶联表面改性,在亲水性的天然纤维和疏水的高聚物之间形成了化学键结合,建立起了细菌纤维素和不饱和聚酯基体之间的界面,提高了该复合材料的力学性能。

(2) 随纤维体积分数增加,复合材料力学性能提高;纤维体积分数为 20%时,复合材料综合力学性能最佳,其中,拉伸强度最高可达 152.9 MPa。此后纤维体积分数继续增加对于复合材料力学性能进一步提高帮助不大。

(3) 随纤维体积分数增加,复合材料的吸湿率和吸湿速率增加($P<0.05$),吸湿过程符合 Fick 定律;随吸湿时间的增加,复合材料力学性能下降,吸湿造成的基体与增强纤维力学性能的下降以及界面处的水解反应是力学性能下降的主要原因。

(5) 在紫外光照射一定时间(40 min、80 min)后,树脂复合材料发生一定程度的氧化降解,XPS 结果显示含氧官能团数量增加,材料发生光降解。

参考文献:

[1] Low I M, McGrathm M, Lawrence D, et al. Mechanical and fracture of cellulose - fibre - reinforced epoxy laminates [J]. Compos A, 2007, 38(3): 963-974.

[2] Owen M A, Elisabeth C, Athene M D, et al. Tensile deformation of bacterial cellulose composites [J]. Int J Biol Micromol, 2003, 32: 28-35.

[3] Yamanaka S, Ishihala M, Sugiyama J. Surface modification of bacterial cellulose [J]. Cellul, 2000, 7: 213-225.

[4] Bodin A, Backdahl H, Fink H, et al. Influence of cultivation condition on mechanical and morphological properties of

bacterial cellulose tubes [J]. Biotechnol Bioeng, 2007, 97 (2): 425-434.

[5] 扈 立. 细菌纤维素纳米环境友好复合材料的制备及性能研究 [D]. 天津: 天津大学, 2007: 19.

[6] Alberta M A, Antonio M C, Manuel M. Enzymatic degradation of starch-based thermoplastic compounds used in prostheses: Identification of the degradation products in solution [J]. Biomaterials, 2004, 25: 2687-2693.

[7] Herrera Franco P J, González A V. A study of mechanical properties of short natural - fibre reinforced composites [J]. Compos B, 2005, 36: 597-608.

[8] Baiardo M, Frisoni G, Scandola M, et al. Surface chemical modification of natural cellulose fibres [J]. J Appl Polym Sci, 2002, 83(1): 38-45.

[9] Kongdee A, Bechtold T, Teufel L. Modification of cellulose fibre with silk sericin [J]. J Appl Polym Sci, 2005, 96(4): 1421-1428.

[10] Girones J, Mendez J A, Boufi S, et al. Effects of silane coupling agent on the properties of pine fibres/polypropylene composites [J]. J Appl Polym Sci, 2007, 103(6): 3706-3717.

[11] Seifert M, Hesse S, Kabrelian V, et al. Controlling the water content of never dried and reswollen bacterial cellulose by the addition of water-soluble polymers to the culture medium [J]. J Polym Sci, 2004, 3(42): 463-470.

[12] Chapentier T A, Maguire A, Wan W K. Surface modification of polyester to produce a bacterial cellulose - based vascular prosthetic device [J]. Appl Surface Sci, 2006, 252: 6360-6367.

[13] Gindl W, Keckes J. Tensile properties of cellulose acetate butyrate composites reinforced with bacterial cellulose [J]. Compos Sci Technol, 2004, 64: 2407-2413.

[14] Huang G, Sun H X. Effect of water absorption on the mechanical properties glass/polyester composites [J]. Mater Des, 2007, 28: 1647-1650.

[15] Luo H L, Lian J J, Wan Y Z, et al. Moisture absorption in VARTMed three - dimensional braided carbon - epoxy composites with different interface conditions [J]. Mater Sci Eng A, 2006, 425: 70-77.