

文章编号: 1000-3851(2011)04-0094-05

## 玉米秸秆微晶纤维素 / 聚乳酸复合膜的制备与性能

李春光\*, 徐鹏飞, 李云霞, 王彦秋, 林鹏, 张锐

(郑州航空工业管理学院 航空材料重点实验室, 郑州 450015)

**摘要:** 采用玉米秸秆微晶纤维素(CSCMC)作为增强材料,生物可降解材料聚乳酸(PLA)作为基体,制备了CSCMC/PLA复合膜材料,并对复合膜的结晶度、热稳定性、力学性能进行了测试。结果表明,复合膜材料的热稳定性和力学性能优于纯聚乳酸膜。当CSCMC的质量分数为10%时,复合膜的热稳定性和力学性能达到最佳,与纯PLA膜相比,起始分解温度提高了34.38℃,拉伸强度提高了58.3%,断裂伸长率提高了31.1%。

**关键词:** 玉米秸秆; 聚乳酸; 微晶纤维素; 复合膜; 性能

**中图分类号:** TB332 **文献标志码:** A

### Preparation and properties of corn stalks cellulose microcrystal reinforced poly(lactic acid) composite film

LI Chunguang\*, XU Pengfei, LI Yunxia, WANG Yanqiu, LIN Peng, ZHANG Rui

(Aeronautical Materials Laboratory of Zhengzhou Institute of Aeronautical Industry Management, Zhengzhou 450015, China)

**Abstract:** The biodegradable composite films were prepared from corn stalks cellulose microcrystal (CSCMC) as the filler and poly(lactic acid) (PLA) as the polymeric matrix. The crystallinity, the tensile properties and the thermal properties of the composite film were tested. The results show that the tensile properties and the thermal properties of the CSCMC/PLA composite were improved by the addition of corn stalks cellulose microcrystal. When the mass fraction of CSCMC is 10%, the initial decomposition temperature increases by 34.38 °C, the tensile strength increases by 58.3% and the elongation at break increases by 31.1% compared to that of the pure PLA.

**Keywords:** corn stalks; poly(lactic acid); cellulose microcrystal; composite film; properties

随着环保意识的日渐增长和各种环境新标准的制订,人们更加注重对环境友好、可生物降解材料的研究与开发<sup>[1-2]</sup>。聚乳酸(PLA)是重要的环境友好型高分子材料,具有优良的力学性能、生物相容性、生物降解性和资源可再生性<sup>[3-5]</sup>,在生物医学工程、涂料、薄膜、热塑材料、纺织、包装等领域都有巨大的市场<sup>[6]</sup>。但PLA韧性和热稳定性差极大地限制了其应用。

利用天然植物纤维素晶体作为PLA的增强剂开发出具有轻质、高性能、低成本的完全生物可降解材料是目前的研究热点之一<sup>[7-9]</sup>。我国是玉米种植大国,玉米秸秆年产量可达2.2亿吨之多,这一巨大的资源大部分被焚烧或弃之于地,造成巨大的资源浪费<sup>[10]</sup>。如果能从玉米秸秆中提取出天然纤维

素,制备成微晶,作为可生物降解材料的增强剂将具有巨大的经济效益。为此,本文作者从玉米秸秆中提取出纤维素,制备成微晶,作为增强材料,制备出了玉米秸秆微晶纤维素(CSCMC)/聚乳酸(PLA)复合膜材料,同时对复合膜的热稳定性和力学性能进行了检测。

## 1 实验

### 1.1 实验原料

玉米秸秆,取于玉米田;PLA,济南岱罡生物科技有限公司提供,规格为纤维级,形状为颗粒状(相对分子质量为 $1 \times 10^6$ );硫酸亚铁铵等试剂均为分析纯。

收到初稿日期:2010-08-22;收到修改稿日期:2011-03-21

基金项目:河南省基础与前沿技术研究项目(102300410130)

通讯作者:李春光,副教授,博士研究生,主要从事生物复合材料的研究和开发 E-mail: lichunguang@zzia.edu.cn

## 1.2 CSCMC的制备

### 1.2.1 玉米秸秆纤维素提取

玉米秸秆主要由纤维素、半纤维素和木质素等天然高分子组成, 并且纤维素、半纤维素被木质素紧紧包裹, 半纤维素部分共价和木质素结合, 很难进行分离<sup>[11]</sup>。为达到较好的提取效果, 采用了酸碱结合的方法进行提取。

玉米秸秆去叶、切段、沸水煮 1 h、烘干, 粉碎机粉碎, 过孔径为 630  $\mu\text{m}$  筛。称取 10 g, 加入 500 mL 质量分数为 5% 的氢氧化钠在 55  $^{\circ}\text{C}$  下搅拌处理 1.5 h, 后减压抽滤, 用蒸馏水洗涤至中性, 烘箱中 40  $^{\circ}\text{C}$  烘干。加入混合试剂(体积分数为 3.1% 的冰醋酸 200 mL 与浓度为 9.5 g/L 的亚氯酸钠 200 mL), 70  $^{\circ}\text{C}$  下搅拌处理 1 h 后观察原料变化, 如原料变白则停止反应, 用丙酮浸泡, 抽滤 3 次, 用蒸馏水洗涤过滤, 烘箱中干燥。

### 1.2.2 玉米秸秆纤维素化学成分检测

纤维素含量的测定参考范鹏程等<sup>[12]</sup>的方法。称取纤维素粉末 0.05 ~ 0.1 g, 加体积分数为 80% 的醋酸和 10% 的硝酸混合液 5 mL, 沸水中煮 25 min, 搅拌, 离心, 倒上清, 蒸馏水洗涤。加 10 mL 0.0833 mol/L 的重铬酸钾溶液和 8 mL 浓硫酸, 搅匀, 沸水中煮 10 min, 冷却, 滴入 3 滴试亚铁灵试剂, 0.1 mol/L 的硫酸亚铁铵溶液滴定。按下式计算纤维素含量:

$$x = 0.675k(V_a - V_b)/m$$

式中:  $k$  为硫酸亚铁铵的浓度(mol/L);  $V_a$  为空白滴定所消耗硫酸亚铁铵的体积(mL);  $V_b$  为溶液所消耗硫酸亚铁铵的体积(mL);  $m$  为所取粉末的质量(g)。

半纤维素含量的测定参考熊素敏等<sup>[13]</sup>的方法。称取纤维素粉末 0.05 ~ 0.1 g, 加 15 mL 质量分数为 80% 的硝酸钙溶液, 煮沸 5 min, 离心, 加 10 mL 2 mol/L 的盐酸, 搅匀, 沸水浴 45 min, 离心, 上清液中加入 1 滴酚酞, 2 mol/L 氢氧化钠溶液中和至橙红色, 稀释至 100 mL, 过滤, 吸取 10 mL 滤液, 加入 10 mL 碱性铜试剂, 沸水中煮 15 min, 冷却, 加入 5 mL 草酸-硫酸混合液, 和 0.5 mL 质量分数为 0.5% 淀粉, 用 0.01 mol/L 硫代硫酸钠溶液滴定, 根据下式计算半纤维素含量:

$$x = \frac{0.9 \times 100[248 - (V_a - V_b)](V_a - V_b)}{10^5 \times m}$$

式中:  $V_a$  为空白滴定所消耗硫代硫酸钠的体

(mL);  $V_b$  为溶液所消耗硫代硫酸钠的体积(mL);  $m$  为所取粉末的质量(g)。

木质素含量的测定参考范鹏程等<sup>[12]</sup>的方法。称取纤维素粉末 0.05 ~ 0.1 g, 加 10 mL 体积分数为 1% 醋酸, 搅动 5 min, 离心, 加丙酮 5 mL, 搅动 3 min, 离心洗涤, 干燥, 加入体积分数为 73% 硫酸 3 mL, 室温下放置 12 h, 加入 10 mL 蒸馏水, 沸水浴 5 min, 冷却, 加 0.5 mL 质量分数为 10% 氯化钡溶液, 混匀, 离心, 10 mL 蒸馏水冲洗沉淀 2 次, 倒入上清中, 加入 10 mL 0.0833 mol/L 的重铬酸钾溶液和 8 mL 浓硫酸, 沸水浴 15 min, 冷却, 滴 3 滴试亚铁灵试剂, 用 0.1 mol/L 的硫酸亚铁铵溶液滴定。按下式计算木质素含量:

$$x = 0.433k(V_a - V_b)/m$$

式中:  $k$  为硫酸亚铁铵的浓度(mol/L);  $V_a$  为空白滴定所消耗硫酸亚铁铵的体积(mL);  $V_b$  为溶液所消耗硫酸亚铁铵的体积(mL);  $m$  为所取粉末的质量(g)。

### 1.2.3 CSCMC 的制备

将提取纤维素加入到适量的 60% 体积分数的浓硫酸中, 在 55  $^{\circ}\text{C}$  摇床中处理 4 h, 离心, 洗涤至中性, 所得悬浮液放入烘箱 40  $^{\circ}\text{C}$  干燥至恒重, 用球磨机粉碎得到晶体粉末<sup>[14]</sup>, 过孔径为 74  $\mu\text{m}$  筛。

## 1.3 复合膜的制备

参考 Suryanegara 等<sup>[15]</sup>方法, 按照一定比例把 CSCMC 加入二氯甲烷中, 匀浆仪中 3000 r/min 匀浆 2 min, 悬浮液倒入烧杯中, 放入振荡器中, 振荡, 振动中逐渐加入 PLA, 使 CSCMC 的质量分数分别为 0、2%、5%、10%、15%, 至 PLA 完全溶解, 继续振动 2 h。混合液倒入聚四氟乙烯板上涂膜, 室温下通风橱自然干燥 48 h 后取膜。取下的膜在 40  $^{\circ}\text{C}$  下烘干 12 h。分别标记为 PLA、PLA - 2、PLA - 5、PLA - 10、PLA - 15。

表 1 CSCMC/PLA 复合膜的组成

Table 1 Composition of the CSCMC/PLA composites

Samples	Mass fraction/ %	
	PLA	CSCMC
PLA	100	0
PLA - 2	98	2
PLA - 5	95	5
PLA - 10	90	10
PLA - 15	85	15

### 1.4 复合膜性能检测

采用捷克 Tescan SRO 公司 TESCAN VEGA II 型扫描电镜对 CSCMC 形态和复合材料的断面微观形貌进行观察。采用北京普析通用仪器有限公司 X 射线衍射仪(XD-3)对膜材料进行测试,条件:Cu 靶,管压 36 kV,管流 20 mA,扫描速度 16°/min,采样宽度 0.01°,扫描起始角度为 10°,终止角为 90°。采用美国 Perkin Elmer 公司热重分析仪(Pyris1TGA)测试膜材料的热稳定性,测试条件为 N<sub>2</sub> 气氛,温度范围 20~600 °C。采用深圳新三思计量技术有限公司的电子 CMT4304 型万能试验机,按照国家标准 GB/T 228-2002 测量膜的拉伸强度( $\sigma$ /MPa)、断裂伸长率( $\epsilon$ %),拉伸速率为 10 mm/min。

## 2 结果与分析

### 2.1 CSCMC 的组成及形态

图 1 为采用了酸碱结合的方法提取玉米秸秆纤维素。可见,所提取出的玉米秸秆纤维素是一种白色、细而均匀的粉末。玉米秸秆纤维素的化学组成的测定结果如图 2 所示,玉米秸秆纤维素粉末中纤维素质量分数为 81%,木质素质量分数为 11%,半纤维素质量分数为 3%,说明提取出的玉米秸秆纤维素的含量较高。

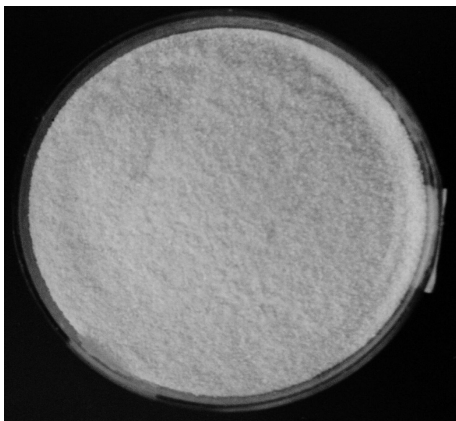


图 1 玉米秸秆纤维素

Fig. 1 Morphology of corn stalks cellulose

CSCMC 粉末扫描电镜观察如图 3 所示。可见,CSCMC 主要呈微米级球形颗粒,具有良好的分散性。

### 2.2 形貌分析

为确定复合材料中玉米秸秆纤维素在基体中的

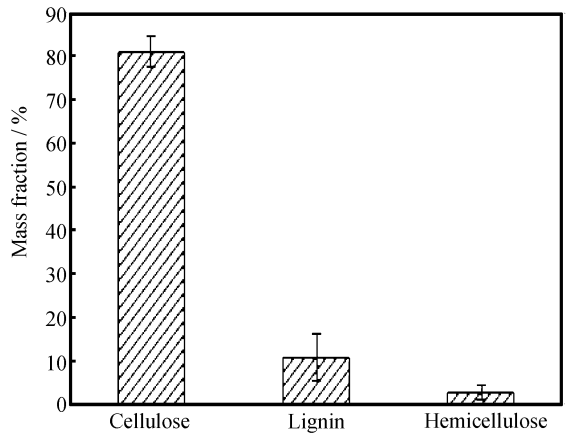


图 2 玉米秸秆纤维素的化学组成

Fig. 2 Chemical constituents of corn stalks cellulose

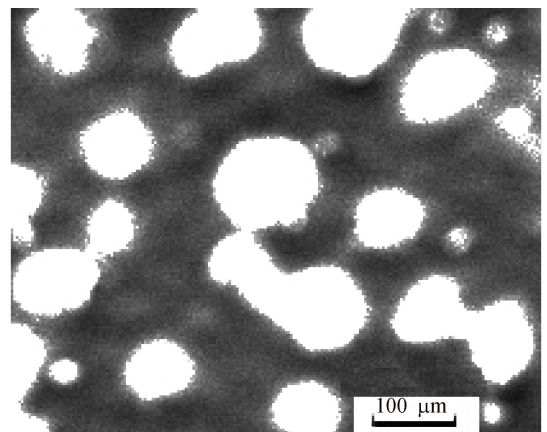


图 3 玉米秸秆纤维素晶体(CSCMC)形态

Fig. 3 SEM photograph of corn stalks cellulose microcrystal(CSCMC)

分散性,以 PLA-10 复合材料为例,其扫描电镜断面形貌观察如图 4 所示。可见,CSCMC 较均匀地分散于聚乳酸膜中,二者结合良好,没有发生明显的团聚。说明二氯甲烷作为一种极性有机溶剂,可以较好地分散 CSCMC,同时也是 PLA 的优良溶剂。

### 2.3 XRD 分析

图 5 为 PLA 膜及 CSCMC/PLA 复合膜的 XRD 谱图。可以看出,纯 PLA 膜未出现明显衍射峰,说明纯 PLA 膜没有晶体结构。当添加 CSCMC 质量分数为 5% 时,在 2 $\theta$  为 18.91° 处出现了明显的衍射峰。当 CSCMC 质量分数为 10% 时,衍射峰的位置没有改变,峰值增强。除在 2 $\theta$  为 18.91° 处出现衍射峰外,在 21.94° 处又出现一弥散峰,这说明复合膜中的 PLA 与 CSCMC 两组分间存在较强的相互作用,改变了原有组分的部分结晶结构。

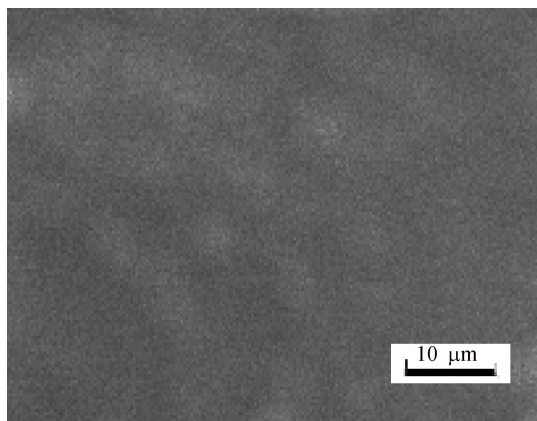


图4 复合膜(PLA-10)的断面微观形貌

Fig. 4 SEM photograph of the cross-section of the composite film(PLA-10)

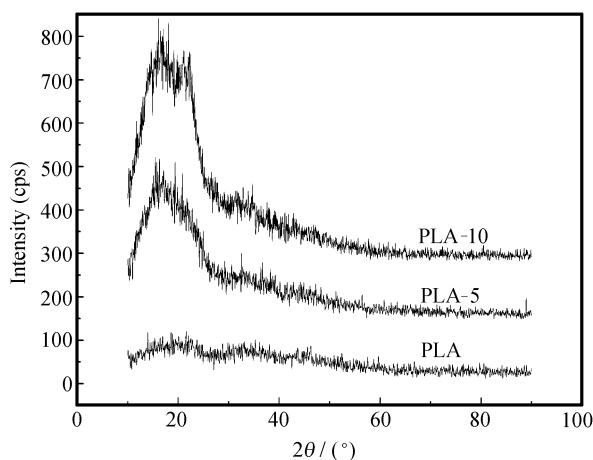


图5 PLA膜和CSCMC/PLA复合膜的XRD谱图

Fig. 5 XRD patterns of PLA and CSCMC/PLA composite films

## 2.4 TGA 分析

图6为PLA膜及CSCMC/PLA复合膜的TGA图,图中纯PLA膜的起始分解温度为295.62℃,当添加CSCMC的质量分数为5%时,分解温度为308.47℃,当CSCMC的质量分数为10%时,分解温度达到330℃,说明起始分解温度随着CSCMC添加量的增加而升高。纯PLA膜的残渣量为6.92%,PLA-5的残渣量9.6%,PLA-10的残渣量为13.12%,说明添加CSCMC可明显提高复合材料在高温下的残渣量。TGA测试结果说明CSCMC的添加提高了PLA的热稳定性和热分解温度。

## 2.5 力学性能分析

图7为PLA膜及CSCMC/PLA复合膜的拉伸性能测试结果。可以看出,随着CSCMC质量分数的

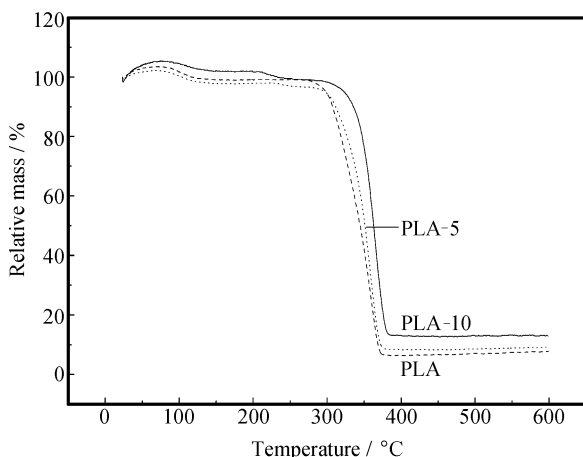


图6 PLA膜和CSCMC/PLA膜的TGA图

Fig. 6 TGA curves of PLA and CSCMC/PLA composite films

增加,复合膜的拉伸强度、断裂伸长率逐渐增大,当CSCMC质量分数为10%时,复合膜的力学性能最好,拉伸强度达到65.8MPa,比纯PLA膜提高了58.3%,断裂伸长率提高了31.1%。主要由于CSCMC是尺度较小的物质,且具有大的比表面积、表面能和活性<sup>[14]</sup>,PLA与CSCMC之间可能形成了氢键。这使得CSCMC能够均匀地分散在PLA溶液中,并与PLA有良好的界面结合,使复合膜具有一定的强度和韧性,因而复合膜表现出良好的力学性能。但CSCMC的质量分数超过10%后,使CSCMC的分散均匀性降低,影响了PLA与CSCMC之间氢键的形成,导致拉伸强度降低。拉伸性能测试结果表明,CSCMC的添加提高了CSCMC/PLA复合膜的力学性能。

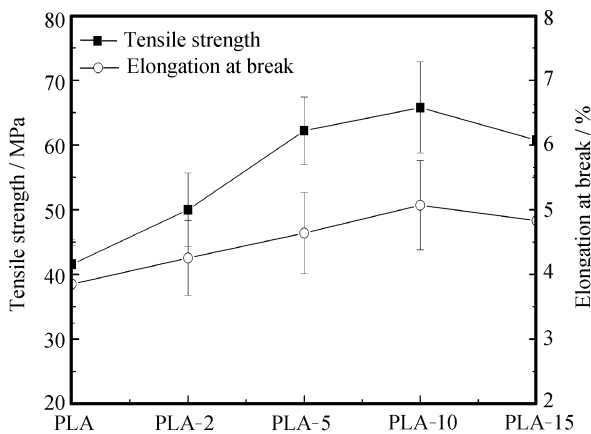


图7 PLA膜和CSCMC/PLA复合膜的抗张强度和断裂伸长率曲线

Fig. 7 Tensile strength and elongation at break curves of PLA and CSCMC/PLA composite films

### 3 结 论

(1) 利用酸碱结合的方法, 提取出的玉米秸秆纤维素质量分数可达81%, 制备的玉米秸秆微晶纤维素(CSCMC) 主要呈球形颗粒。

(2) 玉米秸秆微晶纤维素(CSCMC)/ 聚乳酸(PLA) 复合材料的热学性能得到了明显改善, CSCMC 质量分数为10% 时, CSCMC/PLA 复合材料的起始分解温度比纯PLA 提高了34.38 °C, 残渣量增加了6.2%。

(3) CSCMC/PLA 复合材料的力学性能同时得到了提高, CSCMC 质量分数为10% 时, CSCMC/PLA 复合材料的拉伸强度和断裂伸长率分别比纯PLA 膜提高了58.3% 和31.1%。

### 参考文献:

- [1] Nair L S, Laurencin C T. Biodegradable polymers as biomaterials [J]. *Prog Polym Sci*, 2007, 32(8/9): 762- 798.
- [2] Siracusa V, Rocculi P, Romani S, et al. Biodegradable polymers for food packaging: A rerview [J]. *Trends Food Sci Tech*, 2008, 19(12): 634- 643.
- [3] 沈一丁, 赖小娟, 王 磊. 聚乳酸/ 乙基纤维素复合膜的制备及其性能 [J]. *复合材料学报*, 2007, 24(3): 40- 44.  
Shen Yiding, Lai Xiaojuan, Wang Lei. Preparation and properties of poly(lactic acid)/ethyl cellulose composite films [J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2007, 24(3): 40- 44.
- [4] 庄 韦, 张建华, 刘 靖, 等. 纳米TiO<sub>2</sub>/ 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 Jianhua, Liu Jing, et al. Preparation and characterization of nano- TiO<sub>2</sub>/polylactide composite [J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2008, 25(3): 8- 11.
- [5] 庄 韦, 贾海军, 王 喆, 等. 原位聚合法制备纳米凹凸棒土/ 聚乳酸复合材料 [J]. *复合材料学报*, 2010, 27(4): 45- 51.  
Zhuang Wei, Jia Haijun, Wang Zhe, et al. Preparation of nano - attapulgite/ poly lactide composites by in situ polymerization [J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2010, 27(4): 45- 51.
- [6] Schwach G, Coudane J, Engel R, et al. More about the polymerization of lactides in the presences of stannousoctoate [J]. *J Polym Sci PartA: Polym Chem*, 1997, 35(16): 3431- 3440.
- [7] 王春红, 王 瑞, 沈 路, 等. 亚麻落麻纤维/ 聚乳酸基完全可降解复合材料的成型工艺 [J]. *复合材料学报*, 2008, 25(2): 63- 67.  
Wang Chunhong, Wang Rui, Shen Lu, et al. Forming technology of flax noil fibers reinforced polylactide biodegradable composites [J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2008, 25(2): 63- 67.
- [8] Mathew A P, Oksman K, Sain M. Mechanical properties of biodegradable composites from poly lactic acid(PLA) and microcrystalline cellulose(MCC) [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2005, 97(5): 2014- 2025.
- [9] Mohanty S, Verma S K, Nayak S K. Dynamic mechanical and thermal properties of MAPE treated jute/HDPE composites [J]. *Compos Sci Technol*, 2006, 66(3/4): 538- 547.
- [10] 陈洪雷, 王 岱. 玉米秸秆在制浆造纸工业中的应用研究 [J]. *华东纸业*, 2009, 40(2): 15- 18.  
Chen Honglei, Wang Dai. The study on application of corn stalks in papermaking industry [J]. *East China Pulp*, 2009, 40(2): 15- 18.
- [11] 窦克军, 孙春宝. 玉米秸秆发酵生产乙醇的研究进展 [J]. *四川食品与发酵*, 2007, 43(1): 30- 34.  
Dou Kejun, Sun Chunbao. Research advancement of ethanol-fermentation by corn stover biomass as energy [J]. *Sichuan Food and Fermentation*, 2007, 43(1): 30- 34.
- [12] 范鹏程, 田 静, 黄静美, 等. 花生壳中纤维素和木质素的测定方法 [J]. *重庆科技学院学报: 自然科学版*, 2008, 10(5): 64- 65.  
Fan Pengcheng, Tian Jing, Huang Jingmei, et al. On the determination of cellulose and lignin of peanut shells [J]. *Journal of Chongqing University of Science and Technology: Natural Sciences Edition*, 2008, 10(5): 64- 65.
- [13] 熊素敏, 左秀凤, 朱永义. 稻壳中纤维素、半纤维素和木质素的测定 [J]. *粮食与饲料工业*, 2005(8): 40- 41.  
Xiong Sumin, Zuo Xiufeng, Zhu Yongyi. Determination of cellulose, hemi cellulose and lignin in rice hull [J]. *Cereal & Feed Industry*, 2005(8): 40- 41.
- [14] 张力平, 陈国伟, 唐焕威. 纤维素微纳晶体制备复合超滤膜材料的研究 [J]. *北京林业大学学报*, 2008, 30(4): 1- 6.  
Zhang Liping, Chen Guowei, Tang Huanwei. Preparation of composite ultrafiltration membrane made of cellulose micro/ nano crystal [J]. *Journal of Beijing Forestry University*, 2008, 30(4): 1- 6.
- [15] Suryanegara L, Nakagaito A N, Yano H. The effect of crystallization of PLA on the thermal and mechanical properties of microfibrillated cellulose - reinforced PLA composites [J]. *Composites Science and Technology*, 2009, 69(2): 1187- 1192.