

# 纤维素超细纤维增强大豆分离蛋白 透光复合膜性能研究

陈观福寿, 刘海清

(福建师范大学化学与材料学院, 福建省高分子材料重点实验室, 福州 350007)

**摘要** 以醋酸纤维素为原料, 由静电纺丝方法得到平均直径为 430 nm 的纤维素超细纤维, 将该纤维与大豆分离蛋白复合制备了一种新型的超细纤维增强透光复合膜. 采用扫描电镜、拉伸、三点弯曲和透光率试验等对其结构、力学和透光性进行了分析和表征. 结果表明: 超细纤维与大豆分离蛋白基体具有良好的界面相互作用; 超细纤维对复合材料起到了增强增韧的效果. 而且, 复合膜具有良好的透光率. 即使超细纤维质量分数达到 13%, 该膜在 700 nm 波长处的透光率仍然可以达到 77%.

**关键词** 静电纺丝; 纤维素超细纤维; 大豆分离蛋白; 复合膜; 透光率

**中图分类号** O631

**文献标识码** A

**文章编号** 0251-0790(2009)02-0417-05

传统纤维增强复合材料的纤维主要是指玻璃纤维、芳香族聚酰胺纤维及碳纤维. 其纤维的直径一般在十几微米以上. 为了使纤维增强复合材料具有良好的透光率甚至光学透明, 这些传统增强纤维与树脂基体之间的折光指数必须相近到小数点后第三位. 同时, 由于折光指数受温度的影响, 常温下透明的复合材料在高温或低温环境下使用就会变成不透明的材料<sup>[1]</sup>.

与传统方法得到的纤维相比, 静电纺丝得到的纤维直径可以达到几百甚至几十纳米<sup>[2,3]</sup>, 因而其具有很高的比表面积, 使其与基体之间具有良好的界面相互作用, 从而更有效地提高复合膜的力学性能. 此外, 由于静电纺丝纳米纤维的直径一般小于可见光波长, 当作为一种电磁波的光线照射到复合材料内部纳米纤维与基体界面时, 光在界面处只产生轻微甚至零散射, 因此可以利用纳米纤维制备纤维增强透光复合材料<sup>[4]</sup>.

Kim 等<sup>[5]</sup>的聚苯并咪唑(PBI)静电纺丝纳米纤维增强环氧树脂和橡胶研究发现, 复合膜的拉伸强度和杨氏模量随着复合材料中纳米纤维膜含量的升高而增加; 与纯橡胶膜材料比较, 纳米纤维/橡胶复合材料的断裂强度和杨氏模量分别达到了原来的 2 倍和 10 倍. Bergshoef 等<sup>[6]</sup>将直径为 50 ~ 200 nm 的尼龙(Nylon-4,6)电纺纤维与透明的环氧树脂基体复合, 材料的模量与拉伸强度不仅得到了提高, 而且保持了复合材料的透明性<sup>[7]</sup>. 由于该复合材料内的纤维质量分数仅为 3.9%, 因而并不能全面真实地反映纳米纤维增强材料的透光性与纤维含量的关系. 本文旨在大幅度地提高增强纤维的质量分数至 30%, 研究这种高纤维含量复合材料的机械力学、透光等性能及相关的影响因素. 为此, 以纤维素超细纤维为纤维材料, 以大豆分离蛋白为透明树脂基体, 制备了一种具有良好透光效果的超细纤维复合膜. 由于此类透光复合材料具有良好的弯曲强度和模量, 因而它可望用于飞机、火车等高速运动工具需要耐压或承载的采光工程结构材料.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

醋酸纤维素(CA) ( $M_n = 3.0 \times 10^4$ , 乙酰基含量 39.8%) 购自美国 Aldrich 公司. 大豆分离蛋白(SPI) 购于湖北杜邦云梦蛋白有限公司(DYMP). 其它化学试剂为市售.

收稿日期: 2008-05-12.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 50843030)和福建省自然科学基金(批准号: 2006J0011)资助.

联系人简介: 刘海清, 男, 教授, 主要从事纳米纤维方面的研究. E-mail: haiqing.liu@gmail.com

## 1.2 实验过程

1.2.1 纤维素超细纤维的制备 以丙酮/*N,N*-二甲基乙酰胺(体积比 2:1)为溶剂,配制质量分数为 20% 的醋酸纤维素纺丝溶液. 然后按文献[18]条件通过静电纺丝法制备醋酸纤维素超细纤维,经弱碱溶液水解后得到纤维素超细纤维.

1.2.2 纤维素超细纤维/大豆分离蛋白复合膜的制备 将 SPI 粉末加入到 0.05 mol/L 的 NaOH 水溶液中,加热搅拌溶解,离心除去不溶物. SPI/NaOH 溶液的质量分数约为 5%. 在 SPI/NaOH 溶液中按 SPI/甘油质量比为 4:1, 2:1, 1:1 加入甘油<sup>[9]</sup>.

将已知厚度(0.11~0.35 mm)和质量(0.1~0.5 g)的纤维素膜放入 50 mL 新配制的上述 SPI 溶液中. 在平底玻璃槽中浸泡 24 h 后,在 50 °C 下连续烘于 60 h. 复合膜最终质量为 0.9~1.95 g,厚度为 0.4~1.0 mm. 如果采用洗涤法去除膜中的少量 NaOH,甘油同时会溶出. 由于增塑剂甘油的失去使得 SPI 膜变脆易碎,因而为了保持膜的完整性,在实验中没有采用任何方法去除复合膜中的极少量的 NaOH. 复合膜按 SPI/甘油质量比 4:1, 2:1 和 1:1 分别标记为 CNM/SPI-1, CNM/SPI-2 和 CNM/SPI-3. 通过改变纤维膜的厚度,可以得到一系列不同纤维含量的复合膜.

1.2.3 复合膜的表征 复合膜的光透过率采用美国 PerkinElmer 公司 Lambda850 UV/VIS 分光光度计测定,波长范围为 200~800 nm,测试温度 25 °C. 拉伸试验及三点弯曲试验采用英国 Lloyd 公司的 LR5K 双立柱万能材料试验机进行,测试温度 25 °C,拉伸速度 5 mm/min. 每种复合膜平行测试 4 个样品,取各组数据的平均值. 采用 KBr 压片法由美国 Nicolet 5700 红外光谱仪测量样品的红外光谱. 复合膜的微观形貌采用日本 JEOL 公司的 JSM-6700F 型冷场发射扫描电子显微镜(SEM)观察,将复合膜试样在液氮中放置 5 min,取出试样迅速掰断,断面镀金,观察其截面形貌.

## 2 结果与讨论

### 2.1 纤维素超细纤维膜(CNM)

图 1 为醋酸纤维素和纤维素超细纤维的扫描电镜照片. 由图 1 可以看出,两种纤维均为表面光滑的圆形结构,纤维的平均直径约为 430 nm. 说明水解过程并没有改变纤维的形貌和大小,这与文献[8]报道的结果一致. 醋酸纤维素超细纤维经水解后的红外光谱结果显示,1750  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C=O}}$ ) 的吸收峰完全消失,证明乙酰基被完全水解转变为羟基. 与传统纺丝方法得到的纤维不同,静电纺丝法的纤维长度最长为几厘米,它们任意排列形成似无纺布的多孔纤维膜. 这种纤维膜的性质具有各向同性,因而,由它增强的复合材料的力学性能表现出各向同性.

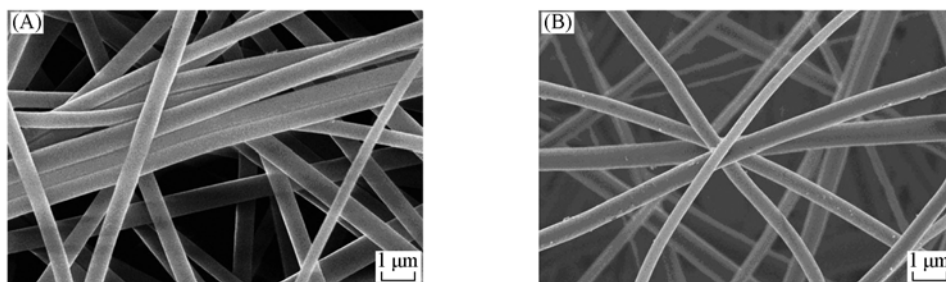


Fig. 1 SEM images of cellulose acetate (A) and cellulose nanofibers (B)

### 2.2 CNM/SPI 复合膜截面结构

图 2 为 SPI 和 CNM/SPI 复合膜的截面照片图. SPI 膜的截面比较光滑[图 2(A)]. 对于 CNM/SPI 复合膜,纤维素超细纤维杂乱地分布于 SPI 树脂中[图 2(B), (C)]. 纤维/SPI 界面处没有明显的裂缝. 另外,纤维表面黏附了树脂基体材料[图 2(C)],说明超细纤维与 SPI 基体在界面处形成了良好的界面结合层结构. 纤维素超细纤维表面具有丰富的羟基,容易与 SPI 分子上的氨基、羧基和羟基形成强烈的氢键结构,从而形成紧密的界面层. 复合膜的 FTIR 谱图并没有显示新的吸收峰,说明超细纤维与 SPI 基体之间并没有形成化学键. 在断面处,可以看到有少量纤维被拔出后留下的空洞,这是因为如果增强纤维的末端正好处在界面附近十分之几微米,复合膜被掰断时增强纤维就容易被拔出.

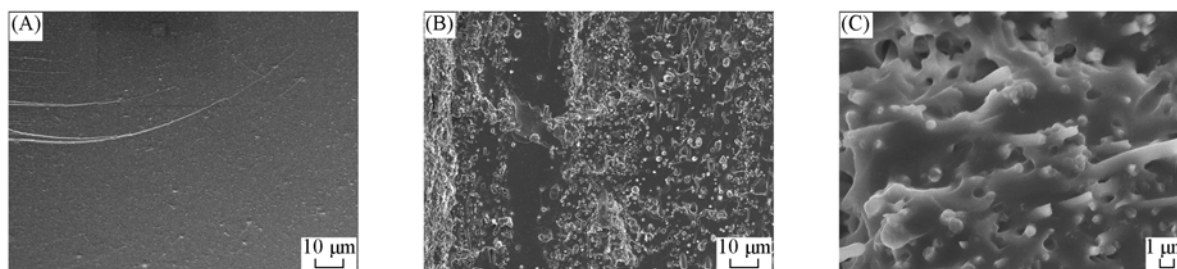


Fig. 2 SEM images of fractured surface of SPI film(A), and CNM/SPI-2 composite film[(B)  $\times 1000$ , (C)  $\times 5000$ ]

The mass fractions of glycerol and cellulose nanofiber were 30% and 12.6%, respectively.

### 2.3 透光率测试结果分析

图3(A)表明CNM/SPI复合膜材料在可见光波长范围内(600~800 nm)具有较好的透光率. 从图3(A)中可以看出,随着复合膜中CNM含量的增加,复合膜的透光率逐渐降低. 它在700 nm处的透光率随CNM含量的增加几乎线性下降,斜率为 $-0.89$ [图3(B)],但纤维质量分数为30.5%的复合膜在700 nm波长处的透光率仍高达63%. 静电纺丝得到的CNM为白色膜[图4(A)],它由直径约为430 nm的纤维组成(图1). 纤维直径与可见光波长的低限(400 nm)相当,因而作为一种电磁波的光在纤维/树脂界面仅发生较弱的光散射,从而使复合材料具有良好的透光率. 而且超细纤维超细直径有利于超细纤维与大豆蛋白树脂基体形成良好的界面黏合作用,有利于减弱光在界面处的散射损失. 纤维/树脂的界面随着纤维含量的增加而增多,对入射光的折射与反射次数和程度也相应增加,导致透光率随纤维含量增加而降低<sup>[10]</sup>. 同时膜的透光率是判断高分子材料相容性优劣的手段之一<sup>[11]</sup>. CNM/SPI复合材料的良好透光率说明了复合材料内纤维/树脂具有良好的界面相容性.

图4是CNM/SPI复合膜的透光效果图. 随着复合膜中CNM含量的增加,复合膜下的字母越来越模糊. 此现象与图3(B)结果一致.

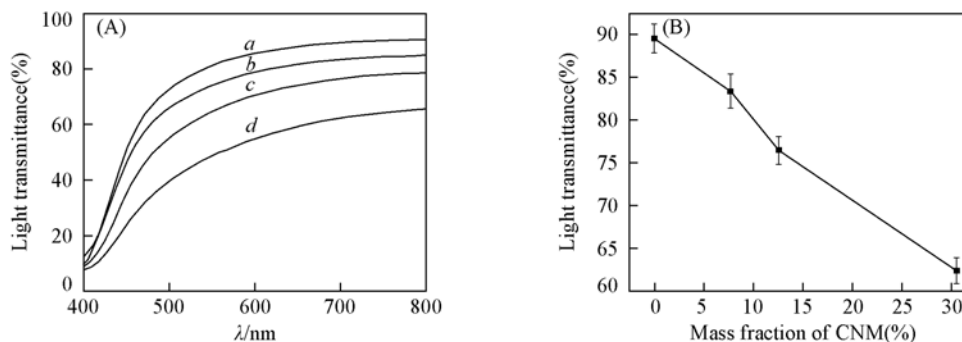


Fig. 3 Light transmittance of CNM/SPI-2 composite films with varied CNM mass fraction(A) and composite films at 700 nm as a function of CNM mass fraction(B)

Mass fraction content of CNM: a. 0%; b. 7.7%; c. 12.6%; d. 30.5%.

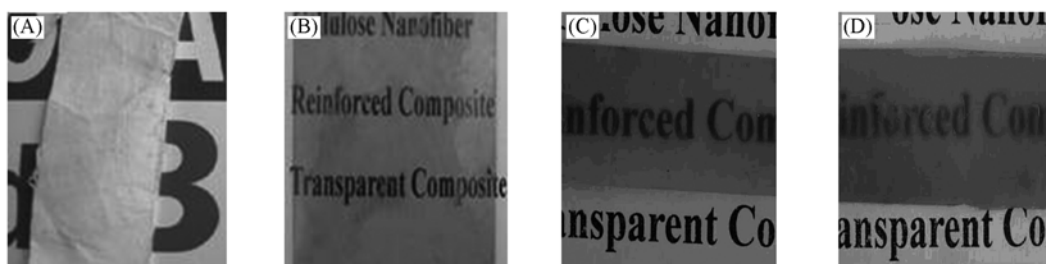


Fig. 4 Appearance of CNM(A), SPI film(B), and CNM/SPI-2 composite films with CNM mass fractions of 7.7%(C) and 12.6%(D)

### 2.4 力学性能分析

2.4.1 纤维膜含量对力学强度的影响 图5示出了CNM/SPI复合膜力学性能与CNM含量的关系.

可以看出,复合膜的拉伸强度和杨氏模量随着 CNM 含量的增加而提高.与纯大豆分离蛋白膜相比,甘油含量为 30% 纤维的复合膜(CNM/SPI-2)的应力和杨氏模量分别为 25.9 和 501.2 MPa,约为原来的 10.8 和 26.5 倍.而 20% 甘油系列复合膜(CNM/SPI-1)的力学强度的增强效果则更为明显.纤维增强复合材料由纤维增强相、基体相和界面相组成.纤维的作用是承受载荷和提供强度,基体作用是保护和固定纤维,在纤维端部分以界面剪切的方式向纤维传递载荷.影响纤维增强复合材料强度的主要因素是纤维的强度、含量及和基体的界面结合情况.在纤维增强树脂复合材料中,基体树脂通过界面将应力传递给高强度纤维,从而提高了复合材料的力学性能<sup>[12]</sup>.纤维在承受拉伸载荷断裂时,周围的基体被拉伸变形,产生大量新的表面从而消耗了能量.

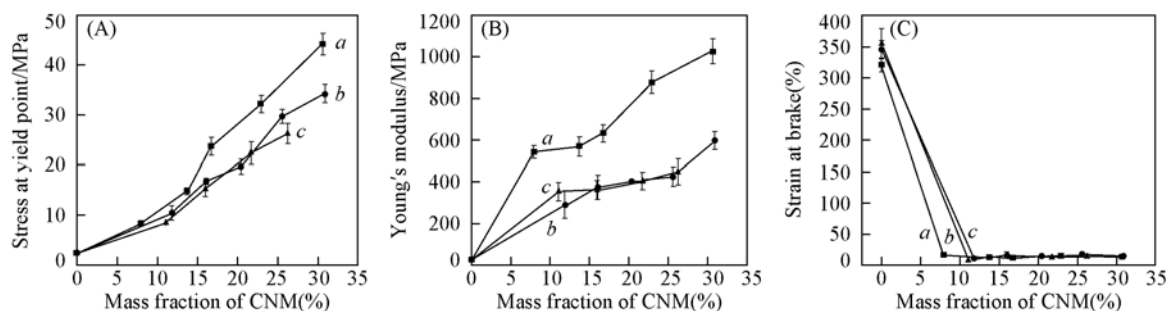


Fig. 5 Effect of CNM mass fraction on stress (A), Young's modulus (B), and strain (C) of

CNM/SPI composite films

a. CNM/SPI-1; b. CNM/SPI-2; c. CNM/SPI-3.

弹性弯曲模量是复合材料的重要力学性能之一,它主要取决于基体和纤维本身的力学性能以及纤维体积分数、长度和取向分布.从图 6 可以看出,复合膜的弯曲强度和弯曲模量都随着纤维含量的增加而逐渐提高.30% 甘油、19.3% 纤维的复合膜(CNM/SPI-2),其弯曲模量和弯曲强度分别为 9.8 GPa, 190 MPa,较 SPI 膜提高了 4.3 倍和 4.7 倍.这主要是由于在 CNM/SPI 复合膜中,超细纤维和大豆分离蛋白基体共同承受载荷,但是超细纤维仍是载荷的主要承担者.当复合膜受到弯曲应力时,应力会由基体通过界面均匀地传递给各个纤维,从而得到有效的分散,复合膜的力学性能便得到改善.因此,超细纤维含量的提高可增加 CNM/SPI 复合膜的弯曲模量和弯曲强度.

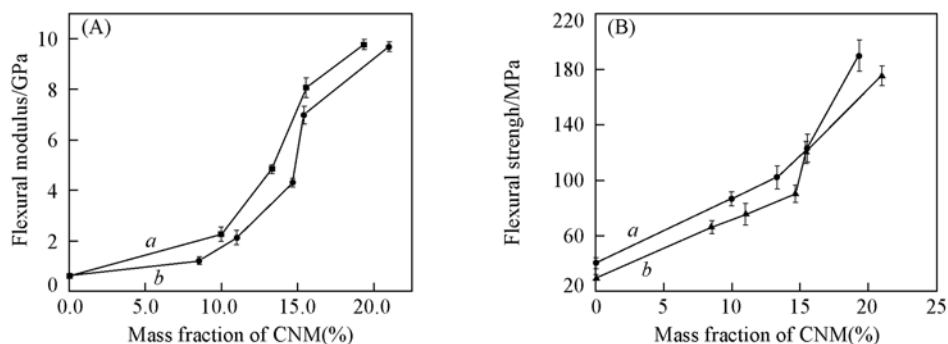


Fig. 6 Effect of CNM mass fraction on flexural modulus (A) and flexural strength (B)

of CNM/SPI composite films

a. CNM/SPI-2; b. CNM/SPI-3.

2.4.2 甘油含量的影响 图 5 和 6 表明,对于 CNM 含量相同的复合膜,其力学性能随膜中甘油含量的减小而增加.纤维质量分数为 16%,甘油质量分数为 50%,30% 和 20% 时,复合膜的屈服点应力分别为 15.2, 16.7 和 23.7 MPa,而杨氏模量分别为 360.7, 374.8 和 631.9 MPa(图 5);从图 6 可以看出,纤维质量分数为 16%,甘油质量分数为 50% 和 30% 时,复合膜的弯曲模量分别为 7.0 和 8.0 GPa,而弯曲强度没有明显增加,约为 120 MPa.甘油是 SPI 的优异增塑剂,有利于 SPI 的成型加工<sup>[13]</sup>.另外,甘油小分子能与纤维素超细纤维的羟基形成氢键,在一定程度上起到破坏纤维素分子内强烈氢键的作用,起到一定的增塑作用,从而增加了 CNM/SPI 复合膜材料的韧性,使材料变得柔软而富有弹性.

## 参 考 文 献

- [ 1 ] Naganuma T. , Kagawa Y. . J. Mater. Sci. [J], 2003, **38**(14): 3103—3109
- [ 2 ] Wannatong L. , Sirivat A. , Supaholp P. , *et al.* . Polym. Int. [J], 2004, **53**(11): 1851—1859
- [ 3 ] HUANG Hui-Min(黄绘敏), LI Zhen-Yu(李振宇), YANG Fan(杨帆), *et al.* . Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J], 2007, **28**(6): 1200—1202
- [ 4 ] Huang Z. M. , Zhang Y. Z. , Kotaki M. , *et al.* . Compos. Sci. Technol. [J], 2003, **63**(15): 2223—2253
- [ 5 ] Kim J. S. , Reneker D. H. . Polym. Compos. [J], 1999, **20**(1): 124—131
- [ 6 ] Bergshoef M. M. , Vancso G. J. . Adv. Mater. [J], 1999, **11**(16): 1362—1365
- [ 7 ] Naganuma T. , Kagawa Y. . Acta. Mater. [J], 1999, **47**(17): 4321—4327
- [ 8 ] Liu Hai-Qing, Hsieh You-Lo. J. Polym. Sci. Pol. Phys. B[J], 2002, **40**(18): 2119—2129
- [ 9 ] Rhim J. W. , Gennadios A. , Handa A. , *et al.* . J. Agr. Food. Chem. [J], 2000, **48**(10): 4937—4941
- [ 10 ] WU Hui(巫辉), LI Jian-Zong(李建宗). Polym. Mater. Sci. & Eng. (高分子材料科学与工程)[J], 1995, **11**(4): 57—62
- [ 11 ] Weaver K. D. , Stoffer J. O. , Day D. E. . Polym. Compos. [J], 1993, **14**(6): 515—523
- [ 12 ] HAO Yuan-Kai(郝元培), XIAO Jia-Yu(肖加余). High-performance Composite Materials Science(高性能复合材料学)[M], Beijing: Chemical Industry Press, 2004: 174—198
- [ 13 ] Lu Y. S. , Weng L. H. , Zhang L. N. . Biomacromolecules[J], 2004, **5**: 1046—1051

## Studies of Ultrafine Cellulose Fiber Reinforced Soy Protein Isolate Composite Film with High Light Transmittance

CHEN Guan-Fu-Shou, LIU Hai-Qing\*

(College of Chemistry and Materials Science, Fujian Normal University,  
Key Laboratory of Polymer Materials of Fujian Province, Fuzhou 350007, China)

**Abstract** Ultrafine cellulose fibers with the diameter of *ca.* 430 nm were synthesized by electrospinning. The cellulose fibers were embedded into soy protein isolate (SPI) to fabricate reinforced composite films. Their light transmittance, morphology and mechanical properties were characterized by scanning electron microscopy (SEM), tensile test and three-point bending test. Due to the ultrafine diameter of cellulose nanofibers, the composite film showed improved fiber/resin interfacial adhesion. This led to high visible light transmittance even though the composite film had a fiber mass fraction as high as 30%. The composite film exhibited improved mechanical properties as compared to the neat SPI film.

**Keywords** Electrospinning; Ultrafine cellulose fiber; Soybean protein isolate; Composite membrane; Light transmittance

(Ed. : D, Z)