

# 作为环保试剂的蛋壳粉溶液的开发： 用于聚合物复合材料生产中天然纤维的化学处理

Raphael Olumese Edokpia 贝宁大学生产工程系 尼日利亚

Victor Sunday Aigbodion 尼日利亚大学冶金与材料工程系 尼日利亚

**摘要：**在将天然纤维用于复合材料增强材料之前，必须克服与天然纤维相关的问题。天然纤维最受关注的是其亲水性。此外，该试剂用于处理天然纤维的大部分用途是：昂贵、危险和降低处理后纤维的强度。使用蛋壳粉溶液处理天然纤维的环保试剂的开发是本次调查的信任。这项工作中使用的天然纤维是香蕉花梗纤维。纤维用 (NaOH) 预处理并用蛋壳 (ES) 粉末溶液处理。测定显微组织、拉伸强度和吸水率。预处理纤维的最大强度 ( $99.844\text{N/mm}^2$ ) 在 0.25M NaOH 浓度下达到 1 小时。ES 处理使吸水率显著降低至 2.6%，与原纤维 (35.83%) 相比提高了 91.6%，并且没有苛刻和危险。根据本研究中获得的结果，建议在水中 20% ES 的 ES 处理可用于处理用于复合材料生产的天然纤维。

**关键词：**香蕉花梗纤维；化学处理；抗拉强度和吸水率

## Development of Egg Shell Powder Solution as Ecofriendly Reagent: For Chemical Treatment of Natural Fibers for Polymer Composites Production

Raphael Olumese Edokpia Department of Production Engineering, University of Benin, Nigeria

Victor Sunday Aigbodion Department of Metallurgical and Materials Engineering, University of Nigeria

**Abstract:** Problem associated with natural fibres have to be overcome before using them in composites reinforcement. The most serious concerned with natural fibres is its hydrophilic nature. Also most of the reagent's uses for the treatment of natural fibers are: expensive, hazards and reduced the strength of the fibers after treatment. The development of ecofriendly reagent for the treatment of natural fibers using eggshell powder solution is the trust of this present investigation. The natural fiber used in this work is banana peduncle fibers. The fibers were pretreated with (NaOH) and treated with eggshell (ES) powder solution. The microstructure, tensile strength and water absorption were determined. Maximum strength of the pretreated fiber ( $99.844\text{N/mm}^2$ ) was achieved at concentration of 0.25M NaOH for 1hr. ES treatment drastically reduced water absorption to 2.6% which is an improvement of 91.6% when compared to that of the raw fiber (35.83%) and was not harsh and hazard. Based on the results obtained in this study, it is recommended that ES treatment at 20%ES in H<sub>2</sub>O can be used to treat natural fibers for composites production.

**Keywords:** Banana peduncle fibers; Chemical treatment; Tensile strength and water absorption

### 一、简介

近年来，由于天然纤维重量轻、无磨损、不可燃、无毒、成本低和可生物降解的特性，人们越来越关注在复合材料中使用天然纤维。然而，缺乏良好的界面附着、低熔点和较差的抗吸湿性，使得使用天然纤维增强复合材料的吸引力降低 [Atzori 等人 (2009); Mukherjee

and Satyanrayana (2000)]。

在将天然纤维用于复合材料增强材料之前，必须克服与天然纤维相关的问题。天然纤维最受关注的是其亲水性，这会导致纤维膨胀并最终通过真菌的侵袭而腐烂 [Okpanachi and Ogakwu (2010); 薛等人 (2007); Singh 等人 ((1999 年); Martone 等人 (2009 年)]。天然纤维

是亲水性的，因为它们来源于含有强极化羟基的木质纤维素 [Joseph 等人 (1996 年); Martine 等人 (2013 年)]。在基体中使用这些纤维作为增强材料的主要限制包括极性亲水纤维和非极性亲水基体之间的界面粘附性差；由于纤维与混合物的润湿性差而难以混合；以及纤维的高吸湿性。为了减少吸湿性，必须通过纤维预处理对纤维进行化学和物理变化 [Martin 等人 (2013); Boopathi 等人 (2012); Yan 等人 (2012); Bledzki and Gassan (1999); Nor 等人 (1999) 2010); Bachtiar 等人 (2008); Paiva 等人 (2007)]。大部分用于处理天然纤维的试剂是：价格昂贵、危害和处理后纤维强度降低。因此，迫切需要开发一种环保的试剂低成本。因此，目前的工作正在研究使用蛋壳粉溶液作为天然纤维化学处理的可能性。

## 二、材料与方法

### (一) 材料

本研究使用的材料是：从尼日利亚 Nsukka 获得的香蕉蒂纤维，它们不含污垢和有机物 (见图 1a)、氢氧化钠、水和蛋壳粉 (1b)。



图 1a: 香蕉花梗及其纤维的照片



图 1b: 研磨前后的蛋壳照片

### (二) 方法

纤维的预处理是通过丝光工艺完成的。将测得的平均横截面积为  $0.6\text{mm}^2$  的纤维切成 150mm 的标距长度。制备了六种不同的浓度 (从 0.25M 到 2.0M 等间隔)。在室温下将 150 毫米纤维样品浸入这些 NaOH 溶液中。在 0 到 3 小时的 30 分钟时间间隔内，从不同的烧杯中取出样品，用稀乙酸洗涤，用蒸馏水冲洗，晒干不同。用于处

理的蛋壳粉的百分比范围为 5 至 25v/v%，彻底溶解在相应体积的水中，将混合混合物倒入五 (5) 个塑料桶中。使用配备有 Oxford INCA™ Energy 色散光谱系统的 JOEL JSM5900LV 扫描电子显微镜测定蛋壳粉末和处理过的纤维的表面形态的微观结构。对于吸水纤维，在水中浸泡 24 小时，取出，清洗并立即称重，记录为浸泡重量。然后将吸水率计算为重量不同的百分比。拉伸试验按照 ASTM D638-10 拉伸性能标准试验方法确定。使用 5 mm/min 的十字头速度。通过帕纳科 X-PERT PRO 衍射仪记录样品的 XRD 图案。根据 Segal 经验方法计算结晶度指数 (CI)。

## 三、结果与讨论

蛋壳 (ES) 粉末的微观结构显示粉末的大小和形状各不相同；然而，它们由多孔不规则形状的粉末组成。ES 颗粒的 EDS 显示颗粒含有 Ca、Si、O、C (见图 2a)。这些元素证实，ES 粉末由方解石 ( $\text{CaCO}_3$ ) 形式的碳酸钙组成。Tilleyite ( $\text{Ca}_5\text{Si}_2\text{O}_7(\text{CO}_3)_2$ ) 等。这与用于处理天然纤维的其他试剂具有相似的化合物 [Okpanachi and Ogakwu (2010); 薛等人 (2007); Singh 等人 ((1999))]。

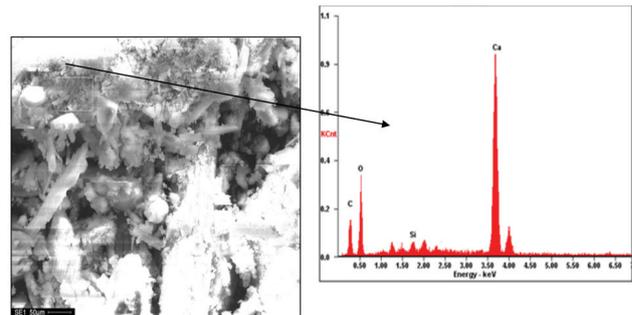
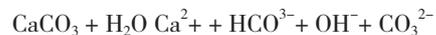


图 2a: ES 粉末的 SEM/EDS

蛋壳的化学成分是通过将 ES 溶解在水中确定的。当向 ES 粉末中加入水时，钙盐会发生置换反应，该反应会产生本实验中观察到的碱性溶液，然后钙盐可能会部分溶解并通过以下反应：



这些离子可以吸附到蛋壳颗粒的表面并形成负电荷。方解石的其他研究人员也报道了类似的现象 [Bachtiar 等人 (2008); Paiva 等人 (2007)]。加入到水中的蛋壳粉没有增加到超过 25% 蛋壳粉，观察到在水中超过 25% 的蛋壳粉百分比时，浆液很稠，不能很好地搅拌溶液。

预处理和用蛋壳粉处理的纤维的拉伸强度结果如图 2b-2c 所示。从结果可以看出，纤维的氢氧化钠 (丝光) 预处理由于去除了亲水性的注释物质如木质素和半纤维素，对纤维素微晶的化学组成和分子取向产生了严

重影响。这些过程导致纤维的拉伸强度降低到 99.844N/mm<sup>2</sup>，而未经处理的纤维为 108.906N/mm<sup>2</sup>。预处理纤维的最大强度 (99.844N/mm<sup>2</sup>) 在 0.25M 的 NaOH 浓度下达到 1 小时。此处还记录了未处理纤维的吸水率正降低。在 0.25MNaOH 浓度下 1 小时时获得了预处理的优化拉伸性能 (见图 2b)。

对丝状纤维进行蛋壳粉处理, 如图 2c 所示。从图 2c 可以看出, 纤维的机械和物理性能有了显著的改善。这种处理将纤维的强度提高到 146.329N/mm<sup>2</sup>, 远高于丝状纤维 (99.844N/mm<sup>2</sup>) 和未经处理的纤维 (108.906 N/mm<sup>2</sup>)。因此, 植物纤维高吸水率的关键限制大幅降低至 3.5%, 与原纤维 (35.83%) 相比提高了 91.6%。这些改进可归因于 ES 粉末溶液形成的 Ca<sup>2+</sup>、HCO<sup>3-</sup>、CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 和 OH<sup>-</sup> 离子并与纤维羟基发生缩合反应形成强而稳定的共价键。该工艺提供的羟链通过形成强大的交联网络来抑制纤维的膨胀, 从而提高强度并使所得结构对水的渗透性降低 [Bledzki and Gassan (1999)]。这项研究表明, 在丝状纤维上的 H<sub>2</sub>O 中浓度为 20% 的 ES 粉末会产生最佳效果。这项特殊的调查表明, 蛋壳粉处理不像其他作者以前使用的乙酰化、硫酸盐和高锰酸盐处理那样苛刻 [Nor 等人 (2010); Bachtiar 等人 (2008); Paiva 等人 (2007)], 而是引发强烈的交联和强键形成。

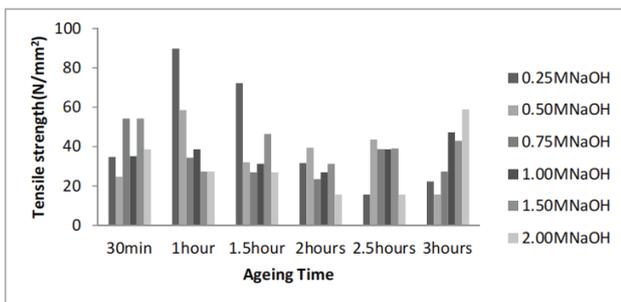


图 2b: 拉伸强度随预处理老化时间的变化

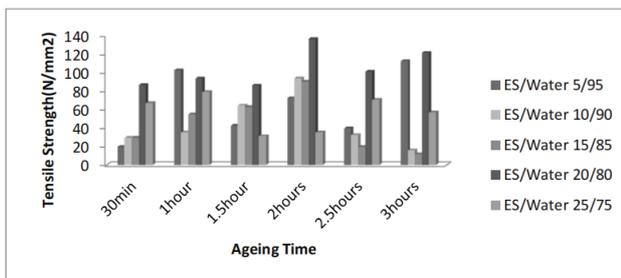


图 2c: 抗拉强度随处理老化时间的变化

SEM 分析显示在图 3a-3b 中。从香蕉花梗纤维的 SEM 分析可以观察到, 这些纤维不是圆形的, 而是纵向的和连续的形式, 这证实了该纤维可用于连续纤维制造。

但处理后的纤维是干净的、直的和纵向的。粗纤维上覆盖着一层物质, 其中可能包括果胶、木质素和其他杂质 (见图 3a)。在 ES 处理后, 可以看出处理已经去除了纤维的表面碎屑 (见图 3b), 大部分木质素和果胶被去除, 导致表面更粗糙。这将在基质和纤维之间提供更好的互锁。在复合材料的情况下, 纤维表面形态起着至关重要的作用。在 SEM 中没有看到颗粒的外部特征, 例如轮廓、缺陷、损伤和表面层。

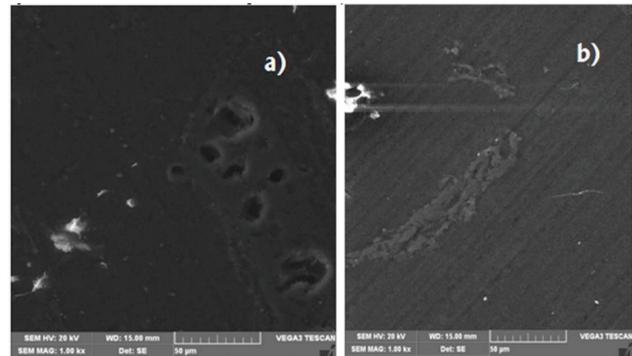


图 3: a) 未处理和 b) ES 处理的香蕉花梗纤维在优化条件下的 SEM

从 0-90° (2θ) 扫描的未处理和处理过的纤维的 X 射线衍射图由于不同的成分而显示出几个峰 (图 3c-3d)。主要衍射峰为: 20.5、30.4、45.6、64.9、72.1 和 83.4°, 它们的面间距分别为: 9.98、3.57、3.34、3.23、1.23 和 2.12Å。纤维表现出典型的纤维素 I 图案和一些较低的果胶和木质素峰 (见图 3c-3d)。可以清楚地观察到, 在处理后的纤维中, 衍射峰出现在与具有良好结晶性的相对应的图案中。在处理过的纤维中清楚地观察到强度的最大值。粗纤维的 CI 增加到约 18%。这种改进有助于提高纤维的拉伸强度。

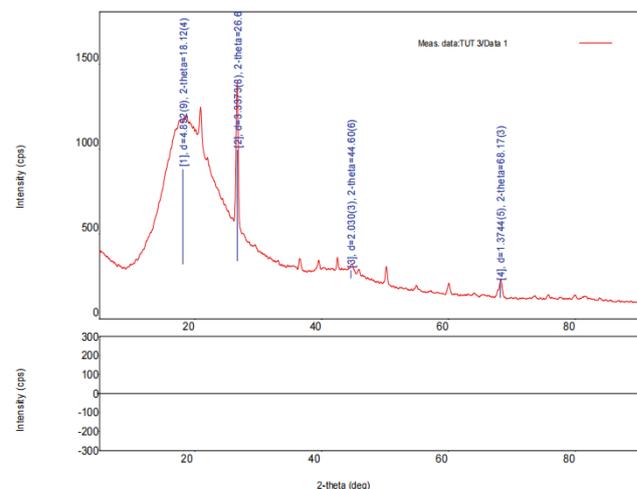


图 3c: 未经处理的香蕉花梗纤维的 XRD 图谱

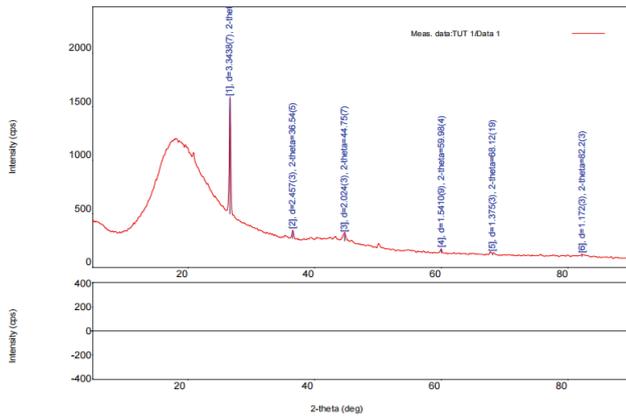


图 3d: 处理过的香蕉花梗纤维的 XRD 图谱

#### 四、结论

研究了蛋壳粉溶液处理对于复合材料生产的香蕉花梗纤维的拉伸性能和吸水率随浓度和老化时间的变化。基于以上结果和讨论，可以得出以下结论：

1. 预处理纤维的最大强度 ( $99.844\text{N/mm}^2$ ) 是在浓度为  $0.25\text{M NaOH}$  1 小时时达到的。
2. ES 处理不像乙酰化、硫酸盐和高锰酸盐处理那样苛刻。
3. 本研究表明，20% ES 粉末在  $\text{H}_2\text{O}$  中的浓度在丝光纤维上产生最佳效果，植物纤维的吸水率因此大幅降低至 2.5%，与原始纤维相比提高了 91.6% 纤维 (35.83%)。
4. 根据本研究获得的结果，建议在  $\text{H}_2\text{O}$  中进行 20% 的 ES 处理可用于处理复合材料生产的纤维。

#### 参考文献：

[1] Atzori B, Quaresimin M and Trattenero, G. (2009) Proc. 2nd International Seminar Experimental Techniques and Design in Composite Materials (editor MS Found) Sheffield, Sept 1994, (Sheffield Academic Press, Sheffield, UK), pp. 193–211.

[2] Bachtiar D., Sapuan S.M., and Hamdan M.M. (2008) The effect of alkaline treatment on tensile properties of sugar palm fibre reinforced epoxy composites, *Materials and Design*, 29 pp.1285–1290.

[3] Bledzki A.K. and Gassan J.(1999) Composites reinforced with cellulose based fibres. *Progress in Polymer Science*, 24 pp.221–274.

[4] Boopathi L., Sampath P.S., Mylsamy K.. (2012) Investigation of physical, chemical and mechanical properties

of raw and alkali treated Borassus fruit fiber, Composites. Part B, 43 pp.3044–3052.

[5] Joseph, K., Thomas, S. and Davithran, C. (1996) The Influence of Interfacial Addition of Mechanical Properties and Fracture Behaviour of Short Sisal Fiber Reinforced Polymer Composites. *European Polymer Journal*, Oxford. pp 10.

[6] Martin, S.V., Parithran, C.I. and Rohatgi, P.K. (2013) Alkali Treatment of Coir Fiber– Polyester Composites. *Journal of applied polymer science*, 18. pp.1443–1454.

[7] Martone, P; Estevez, J; Lu, F; Ruel, K; Denny, M; Somerville, C; Ralph, J (2009). "Discovery of Lignin in Seaweed Reveals Convergent Evolution of Cell–Wall Architecture.". *Current biology : CB* 19 (2): pp.169 – 75.

[8] Mukherjee, K.G, Satyanarayana.K.G (2000) Structure and properties of some vegetable fibers” , *Journal of Materials Science*, 19 pp. 3925–3934.

[9] Nor, A.I., Kamarul, A. H., Khalina A.(2010) Effect of fiber treatment on mechanical properties of Kenaf fiber– Ecoflex composites, *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 29 pp. 2192–2197.

[10] Okpanachi, G.E.C and Ogakwu, P.(2010) The Effects of Fiber Surface Treatment on the Mechanical Properties of Ukam Fiber Reinforced Polyester Composites. *Journal of Engineering and Applied Sciences*. pp. 234–240.

[11] Paiva M.C., Ammar I., Campos A.R., Ben Cheikh R. and Cunha A.M. (2007) Alfa fibres: Mechanical, morphological and interfacial characterization, *Composites Science and Technology*, 67 pp.1132–1138.

[12] Singh, B., Gupta, M. and Verma, A. (1999) The Influence of Fiber Surface Treatment on the Properties of Sisal fiber– Polyester Composites. *Polymer Composites*. Brookfield, 17 (6), pp. 910–918,

[13] Xue, L., Lope, G.T. and Satyanarayan, P.(2007) Chemical Treatments of Natural Fiber for use in Natural Fiber– Reinforced Composites: A Review. pp. 3456–3459

[14] Yan L., Chou N. and Yuan, X. (2012) Improving the mechanical properties of natural fiber fabric reinforced epoxy composites by alkali treatment, *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 31 pp.425–437.