

乙酰柠檬酸丁酯增韧竹粉/聚乳酸生物基复合材料的制备与性能

龚新怀^{1,2}, 戴忠豪¹, 赵升云^{1*}, 王兆礼¹, 邱丽清¹, 陈成辉¹

(1. 武夷学院生态与资源工程学院, 福建省竹材工程技术研究中心, 武夷山 354300;

2. 华侨大学材料科学与工程学院, 环境友好功能材料教育部工程研究中心, 厦门 361021)

摘要:以竹粉(bamboo flour, BF)为生物基填料, 乙酰柠檬酸丁酯(acetyl tributyl citrate, ATBC)为增韧剂, 通过与聚乳酸(poly(lactic acid), PLA)熔融共混制备了 BF/PLA 增韧复合材料, 并采用红外光谱、热重分析、转矩流变仪、扫描电镜及力学性能测试等考察了 ATBC 添加对 BF/PLA 复合材料结构与性能的影响。结果表明, ATBC 可改善 BF/PLA 复合材料的加工流变性, 降低复合材料玻璃化转变温度、冷结晶温度及熔融温度, 但对复合材料的热稳定性没有影响。FTIR 分析显示, ATBC 的加入可使 BF/PLA 复合材料 C—O 红外吸收峰位增大, 表明 ATBC 与 PLA 之间存在一定相互作用。当 ATBC 用量为 15% 时, BF/PLA 复合材料断裂伸长率由增韧前的 8.1% 增加到 35.6%, 提高了 339.5%。SEM 图片显示, 此时复合材料断面粗糙, 表现出韧性断裂形貌。该研究结果可为进一步探索增韧竹纤维/聚乳酸复合材料制备及应用, 提供试验数据和理论参考。

关键词:聚乳酸; 竹粉; 生物基复合材料; 增韧; 乙酰柠檬酸丁酯

竹材具有生长周期短、强度和韧性高于木材及含有抗菌成分等优点, 具有广泛的应用前景。随着“以竹代木”战略口号的提出, 竹材加工利用受到更广泛的关注。但竹材加工利用率低, 在加工过程中会产生大量的竹粉(bamboo flour, BF)、竹屑等剩余物^[1]。聚乳酸(poly(lactic acid), PLA)因其无毒, 可降解, 降解产物为二氧化碳和水, 并具有优良的力学性能和加工性, 被视为最有前景的生物基聚合物^[2,3]。以 BF 为生物基填料, PLA 为基体, 通过挤出、注塑等工艺成型可制备出 BF/PLA 复合材料。该材料具有强度高、刚性大、成本较低、可完全降解等优点, 可广泛应用于建筑装修、包装运输及汽车内饰等领域^[4,5]。但是, 由于 BF 生物基填料和 PLA 树脂都具有较大的刚性, 制得的竹塑复合材料通常为脆性材料, 韧性较差, 在实际使用过程中容易破裂^[6], 因此, 对 BF/PLA 复合材料的增韧改性研究具有重要意义。

目前, 研究者对生物基填料/聚乳酸复合材料的增韧研究主要通过选用高长径比的植物纤维^[7], 改善生物基填料与 PLA 基体的界面相容性, 如添加硅烷、异氰酸酯偶联剂^[8]及接枝高聚物相容剂^[9], 加入高分子弹性体^[10]以及成核剂等方式来提高填料/PLA 复合材料的韧性。这些方法对复合材料的机械强度提高较明显, 但对复合材料的韧性提高有限, 无法得到韧性的 PLA 基复合材料。

在 PLA 树脂熔融加过程中添加增塑剂是一种制备韧性 PLA 及其复合材料的简单、有效方法^[11,12]。乙酰柠檬酸三丁酯(ATBC)无毒, 环保。经美国食品与药品监督管理局批准, ATBC 可用于食品包装领域^[13], 同时, 也因其可作为 PLA 材料的增韧增塑剂使用, 逐渐受到研究者的重视。Courgneau 等^[14]以聚乙二醇(PEG)和 ATBC 为增塑剂增韧改性 PLA, 研究结果显示, PEG 与 PLA 相容性较差, 在添加量超过 5% 时, 会出现相分离结构, 对 PLA 韧性提高有限; ATBC 与 PLA 相容性较好, 在添加 17% 时, 可使 PLA 的断裂伸长率达到 300% 以上。赵乾^[13]和 Tsou 等^[15]采用 ATBC 对淀粉/聚乳酸进行增韧改性, 结果显示, ATBC 与 PLA 具有较好的相容性, 能够显著提高淀粉/PLA 复合材料的韧性, 在添加 15% 以上的 ATBC 后, 可使淀粉/聚乳酸复合材料由脆性材料到韧性材料转变。目前对竹粉/聚乳酸复合材料的

10.14028/j.cnki.1003-3726.2017.11.008

收稿: 2016-12-20; 修回: 2017-05-03;

基金项目: 福建省科技厅平台项目(2014N2013), 福建省科技厅引导性项目(2016H0031), 南平市科技计划产业支撑项目(N2015H02), 福建省大学生创新训练计划项目(201710397032);

作者简介: 龚新怀(1985—), 博士研究生, 讲师, 从事竹材资源利用与高分子复合材料研究。E-mail: wyu_gxh@163.com;

* 通讯联系人: 赵升云, 副教授, 从事竹材资源开发。E-mail: zhaoshengyun01@163.com.

增韧研究鲜见报道,本文以 ATBC 为环保型增韧增塑剂,制备了环境友好型 BF/PLA 增韧复合材料,研究了 ATBC 添加对 BF/PLA 复合材料加工流变性、结构及性能的影响,以期对 BF/PLA 复合材料的增韧改性提供数据支持和实验参考。

1 实验材料及方法

1.1 实验材料与设备

竹粉(bamboo flour, BF),取自福建世竹新材料股份有限公司;聚乳酸(polylactic acid, PLA),熔融指数(Melt Index, MI)为 22g/10min(190℃,2.16kg),深圳光华伟业实业有限公司;乙酰柠檬酸丁酯(acetyl tributyl citrate, ATBC),质量分数为 97%,上海阿拉丁生化科技股份有限公司。

XSS-300 转矩流变仪,上海科创橡塑机械设备有限公司;SA600/150 塑料注射成型系统,宁波海天塑料机械集团有限公司;Nicolet iS50 红外光谱仪,美国赛默飞世尔科技;ETM104B 型电子式万能试验机,深圳万测试验设备有限公司;Q600 同步热分析仪,美国 TA 仪器公司;SU8000 冷场发射扫描电子显微镜,日本日立公司。

1.2 材料制备

将 BF 在 105℃下鼓风干燥 12h,用标准分样筛取用 75~180 μ mBF。将 PLA 在 80℃下鼓风干燥 3h。将 BF、PLA 及 ATBC 按质量配比为 30/70/x(x 分别为 0、3、6、9、12、13.5 及 15)称料后,搅拌混匀直至所有物料被增塑剂润湿,密封、过夜放置,使物料充分吸收增塑剂。

将混合物料转入转矩流变仪中混炼,混炼温度 180℃,混炼速度 40r/min,混炼 7min。出料并经塑料粉碎机粉碎成粒料,转入注塑机中注塑成型,得到 ATBC 增韧 BF/PLA 复合材料标准测试样条。注塑温度范围 165℃~190℃,注塑压力 45MPa~65MPa,保压时间 5s,模具冷却 10s~30s。

1.3 性能测试

1.3.1 BF/PLA 复合材料转矩流变性分析 记录物料加入混炼室中混炼 7min 后的扭矩及料温。混炼温度 180℃,混炼速度 40r/min。

1.3.2 BF/PLA 复合材料力学性能测试 按 GB/T 1040.2-2006 在电子式万能试验机上测试 BF/PLA 复合材料的拉伸性能,加载速度 5mm/min,试样尺寸为 150.0mm×10.0mm×4.0mm。试样平行测定 6 次,取平均值。

1.3.3 BF/PLA 复合材料化学结构分析 在 BF/PLA 复合材料冲击断面上刮取少量粉末,与溴化钾压片,在 AVATAR-330 傅里叶红外光谱仪上测定其红外光谱。

1.3.4 BF/PLA 复合材料热重性能测试 在 BF/PLA 复合材料断面上刮取少量粉末样品于 Q600 同步热分析仪上测试其 TG 和 DSC 行为,N₂ 氛围,温程为 30℃~500℃,升温速率 10℃/min,氮气流速 100mL/min。

1.3.5 BF/PLA 复合材料断面微观形态观察 用日立 SU8010 扫描电子显微镜观察复合材料拉伸断面形态,样品观察前经干燥和喷金处理。

2 结果与讨论

2.1 BF/PLA 复合材料的转矩流变性

ATBC 用量对 BF/PLA 共混体系加工流变性的影响如图 1 所示。共混物料在热和机械剪切作用下,物料表面会逐渐熔融,粘度逐渐增加,导致共混体系混炼扭矩逐渐增大,直至出现一个最大扭矩;随物料混炼的继续,共混物料熔体结构开始变均匀,扭矩下降并趋于均匀,此时的扭矩就称为平衡扭矩^[16]。共混物料中的最大混炼扭矩和平衡混炼扭矩的大小,往往反映了共混物料加工流变性的好坏。从图 1 可知,ATBC 的加入,使 BF/PLA 共混物料混炼最大扭矩和平衡扭矩都明显下降,且随着 ATBC 用量的增加,混合物料的最大

混炼扭矩和平衡扭矩不断减小。这主要是由于 ATBC 增塑剂分子可以插入到 PLA 分子链间,增大 PLA 分子间距离,削弱了分子间作用力,使分子链间相互滑移变得更加容易,混炼扭矩下降。

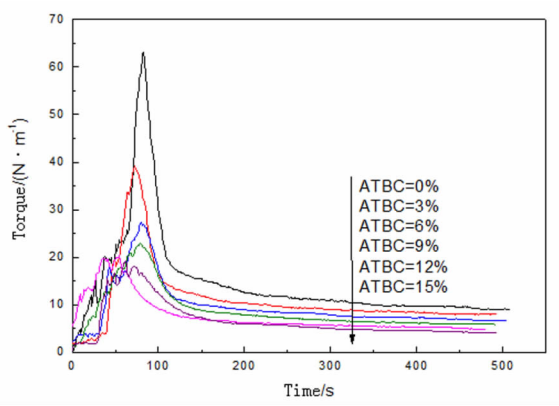


图 1 ATBC 增韧 BF/PLA(30/70)复合材料转矩流变曲线

Figure 1 Effects of ATBC addition contents on processing rheology property of BF/PLA(30/70) composites

2.2 BF/PLA 复合材料的力学性能及断面形态

ATBC 用量对 BF/PLA 复合材料拉伸性能的影响如图 2 及表 1 所示。从表 1 中数据可知,随 ATBC 增塑剂用量的增加,BF/PLA 复合材料的拉伸强度和拉伸模量逐渐下降。在 ATBC 添加量为 6%时,复合材料即开始出现了屈服点。ATBC 用量在 13.5%以内时复合材料断裂伸长率变化较小,在 ATBC 添加量增加到 15%时,BF/PLA 复合材料的断裂伸长率出现了突然增大现象,此时 BF/PLA 复合材料断裂伸长率由增塑前的 8.1%增加到 35.6%,提高 339.5%,但拉伸强度和拉伸模量分别降低了 73.1%和 72.5%。赵乾等^[13]在研究 ATBC 对淀粉/聚乳酸复合材料的增韧改性研究中,亦得到了相似的结果,但其并未对这一现象作出解释。这主要是由于 ATBC 能对 PLA 起到增塑作用,并不能对 BF 进行增塑。在 ATBC 用量为 13.5%以内时,由于增塑剂用量较少,对 PLA 的增塑作用有限,此时 PLA 分子间作用力仍然要大于 BF 与 PLA 的界面结合强度,在外力作用下,复合材料断裂主要是由 BF 与 PLA 间界面脱胶引起的脆性断裂。SEM 图片(见图 3a、图 3b)显示,此时 BF/PLA 复合材料的拉伸断面可以看到有较多 BF 被拉伸后滑移的痕迹,以及 BF 被拉伸拔出后残留的孔洞,表明 BF 与 PLA 间的结合力较弱,在外力作用下,BF 与 PLA 首先出现界面脱胶而导致复合材料断裂,PLA 没有或者来不及发生塑性形变,复合材料已经发生断裂,所以才出现了如图 3a、图 3b 中较平整的脆性断面特征,说明 ATBC 质量分数为 13.5%以内时,复合材料仍然属于脆性材料,这与其断裂伸长率变化是一致的。当 ATBC 用量继续增加至 15%时,PLA 分子间作用力开始小于 BF 与 PLA 的界面结合力,在外力作用下,PLA 基体首先发生塑性屈服形变,而使 BF/PLA 复合材料拉伸断面呈现粗糙、不平整特点(如图 3c 所示)。

表 1 ATBC 增韧 BF/PLA(30/70)复合材料的力学性能数据			
Table 1 Mechanical properties of BF/PLA(30/70) composites toughened with ATBC			
ATBC 用量/%	拉伸强度/MPa	拉伸模量/MPa	断裂伸长率/%
0	59.2±1.6	5826.7±185.0	8.1±0.4
3	54.7±0.6	5784.1±88.4	8.2±0.5
6	48.2±2.3	5611.9±220.6	8.0±0.1
9	43.5±0.8	4968±12.2	8.1±0.7
12	33.7±0.8	3300.4±149.8	8.5±0.3
13.5	25.3±1.3	2423.6±105.7	9.0±0.9
15	15.9±0.3	1601±160.8	35.6±0.5

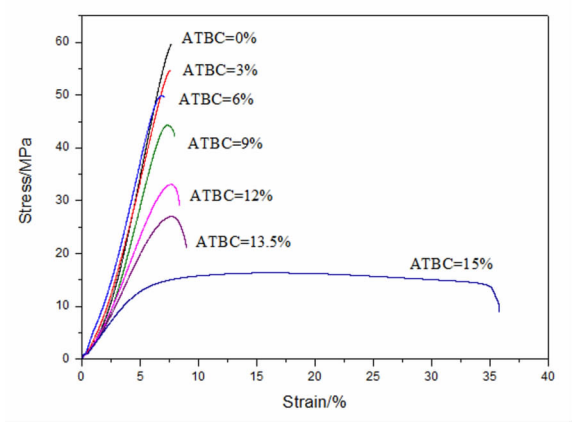
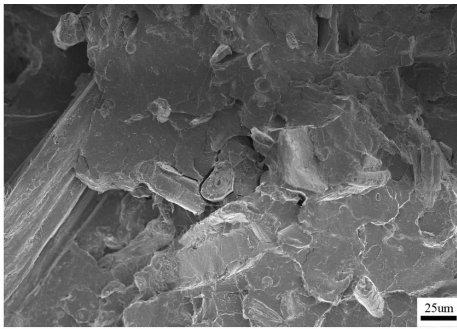
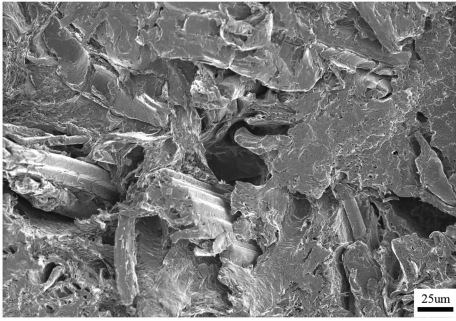
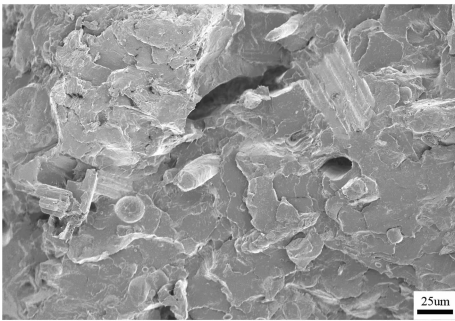


图 2 ATBC 增韧 BF/PLA(30/70)复合材料应力应变曲线

Figure 2 Tensile strain-stress curve of BF/PLA(30/70) composites toughened with ATBC



(a) BF/PLA 复合材料的拉伸断面形态



(b) 添加质量分数为9%的BF/PLA复合材料拉伸断面形貌 (c) 添加质量分数为15%的BF/PLA复合材料拉伸断面形貌

图 3 ATBC 增韧 BF/PLA(30/70)复合材料拉伸断面电镜图(×400)

Figure 3 SEM images of tensile fracture surface of BF/PLA (30/70) composites toughened with ATBC(×400)

2.3 BF/PLA 复合材料的热性能分析

ATBC 对 BF/PLA 复合材料热重性能的影响结果如图 4 及表 2 所示。从图 4 可知,ATBC 加入前后 BF/PLA 复合材料的 TG 和 DTG 曲线基本一致。ATBC 用量从 0 增加到 15%时,BF/PLA 复合材料的热分解失重开始温度(T_{onset})、失重 50%($T_{50\%}$)温度、失重 80%温度($T_{80\%}$)以及热分解失重最快温度(T_{max})变化很小,说明 ATBC 增塑剂的加入不影响 BF/PLA 复合材料的热稳定性。

图 5 为 ATBC 对 BF/PLA 复合材料 DSC 曲线影响结果。从图 5 可知,随着增塑剂 ATBC 用量的增加,BF/PLA 复合材料的玻璃化转变温度、冷结晶温度以及熔融温度逐渐下降。这是由于增塑剂 ATBC 的加入,削弱了 PLA 分子间的相互束缚作用,使 PLA 分子链段运动能力增强,链段运动所需活化能降

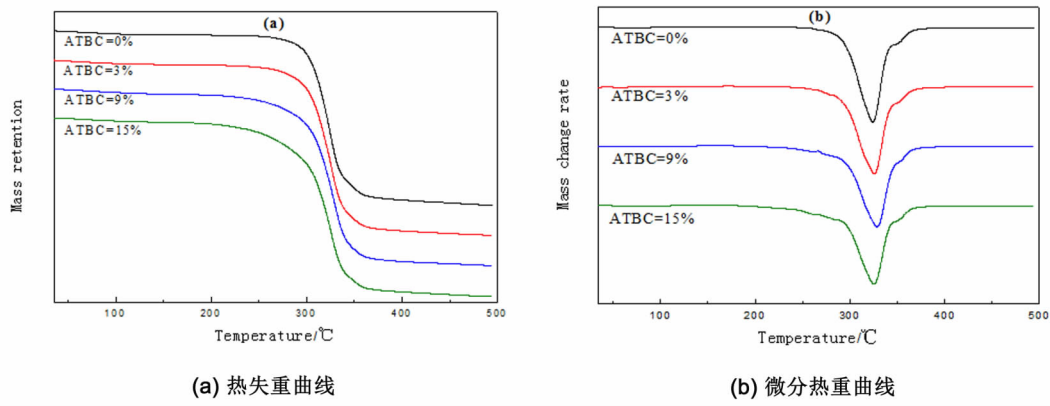


图 4 ATBC 增韧 BF/PLA(30/70)复合材料的热重曲线

Figure 4 Thermogravimetric analysis of BF/PLA(30/70) composites toughened with ATBC

低^[13]所致。

表 2 ATBC 增韧 BF/PLA(30/70)复合材料的热性能数据

Table 2 Thermal properties of BF/PLA (BF% (wt) = 30%, the total amount is 100) composites toughened with ATBC				
ATBC 用量 / %	$T_{\text{onset}} / ^\circ\text{C}$	$T_{50\%} / ^\circ\text{C}$	$T_{80\%} / ^\circ\text{C}$	$T_{\text{max}} / ^\circ\text{C}$
0	304.54	323.44	347.21	324.15
3	303.45	323.5	344.91	325.99
9	302.79	324.81	344.32	328.88
15	298.66	320.96	340.5	325.95

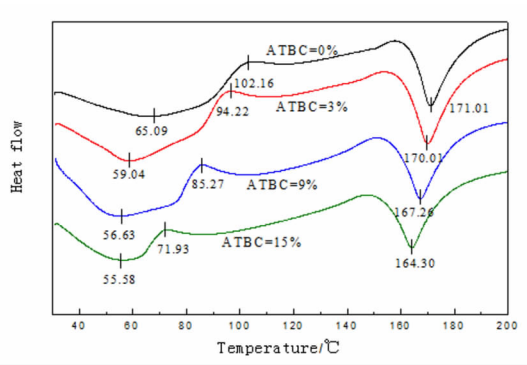


图 5 ATBC 增韧 BF/PLA(30/70)复合材料 DSC 曲线

Figure 5 DSC curves of BF/PLA(30/70) composites toughened with ATBC

2.4 BF/PLA 复合材料的化学结构分析

PLA 及 ATBC 增韧前后的 BF/PLA 复合材料的红外光谱如图 6 所示。图 6 中 3502cm^{-1} 为 PLA 中的端—OH 吸收峰, $3430、3336\text{cm}^{-1}$ 分别为 BF/PLA 和 BF/PLA/ATBC 中的—OH 伸缩振动吸收峰; $3000\sim2900\text{cm}^{-1}$ 之间为—CH₃ 伸缩振动吸收峰; $1452、1382\text{cm}^{-1}$ 分别为 BF/PLA 中的—CH 和—CH₃ 弯曲振动峰^[17]。 $1730\sim1760\text{cm}^{-1}$ 是脂肪族酯基伸缩振动吸收峰^[18]; $1000\sim1300\text{cm}^{-1}$ 为 C—O 伸缩振动峰^[19]。从图 6 还可知, PLA 中加入 BF 后, 代表—OH 的吸收峰峰形变宽, 这是 BF 中—OH 缔合所致。同时在 1594 和 1631cm^{-1} 出现了 C = C 的吸收峰, 这是 BF 中木质素等组分上的苯环骨架振动吸收峰^[20]。此外, C—O 伸缩振动峰从 1081cm^{-1} (BF/PLA) 增大到 1091cm^{-1} (BF/PLA/ATBC), 这可能是由

于增塑剂 ATBC 中的 $C=O$ 与 PLA 端位上的 $-OH$ 之间的氢键作用所致^[21], 通过这种相互作用, ATBC 可以插入到 PLA 分子链间, 同时 ATBC 分子中的非极性部分把 PAL 分子链隔离开, 降低了分子作用力, 起到了增塑作用。

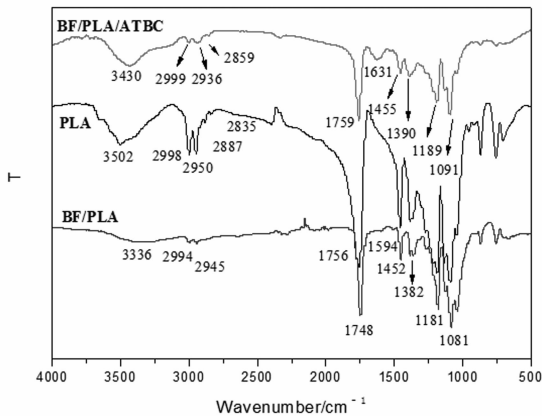


图 6 PLA 及 ATBC 增韧前后 BF/PLA(30/70)复合材料红外谱图

Figure 6 FTIR spectrum of PLA and BF/PLA(30/70) composites toughened with or without ATBC

3 结论

(1)ATBC 的加入可改善 BF/PLA 复合材料的加工流变性, 共混体系混炼最高扭矩和平衡扭矩随 ATBC 加入量增加而不断下降;

(2)ATBC 用量增加, BF/PLA 复合材料的拉伸强度和拉伸模量逐渐下降; 在用量为 13.5% 以内时, 复合材料断裂伸长率变化不大, 当 ATBC 用量增大至 15% 时, 复合材料断裂伸长率出现突跃, 与增韧前相比增大了 339.5%。SEM 图片显示, 此时 BF/PLA 复合材料断面粗糙, 表现出韧性断裂形貌;

(3)热分析表明, ATBC 的加入对复合材料热稳定性没有影响, 但使复合材料玻璃化转变温度、冷结晶温度及熔融温度下降。FTIR 分析显示, ATBC 的加入可使 BF/PLA 复合材料 C-O 红外吸收峰位增大, 表明 ATBC 与 PLA 之间存在一定相互作用。

参考文献:

- [1] 施江扬, 张林, 杭祖圣. 高分子通报, 2016, (12): 10~15.
- [2] Lim L T, Auras R, Rubino M. Prog Polym Sci, 2008, 33(8): 820~52.
- [3] Mukherje T, Kao N. J Polym Environ, 2011, 19(3): 714~725.
- [4] Khalil H A, Tehrani M, Davoudpour Y, Bhat A, Jawaid M, Hassan A. J Reinf Plast Compos, 2013, 32(5): 330.
- [5] Abdul Khalil H P S A, Bhat I U H, Jawaid M, Zaidon A, Hermawan D. Mater Des, 2012, 42: 353~368.
- [6] 文月琴, 徐建锋, 宋剑斌, 杨文斌. 东北林业大学学报, 2015, 43(4): 104~107.
- [7] Bourmaud A, Pimbert S. Composites Part A, 2008, 39(19): 1444~1454.
- [8] 李新功, 郑霞, 吴义强. 复合材料学报, 2012, 29(4): 94~98.
- [9] Wang Y N, Weng Y X, Wang L. Polym Test, 2014, 36: 119~125.
- [10] 李冰, 董蓉, 高磊, 杨俊, 施庆峰, 郭卫红. 高分子材料科学与工程, 2011, 27(2): 33~36.
- [11] Lopez R N, Lopez A A, Meaurio E, Sarasua J R. Polym Eng Sci, 2006, 46(9): 1299~1308.
- [12] Ali F, Chang Y W, Kang S C, Yoon J Y. Polym Bull, 2009, 62(1): 91~98.
- [13] 赵乾, 徐斌, 姜黎, 代华, 张熙. 高分子材料科学与工程, 2015, 31(4): 47~51.
- [14] Courgneau C, Domenek S, Guinault A, Avérous L, Ducruet V. J Polym Environ, 2011, 19(2): 362~371.
- [15] Tsou C H, Suen M C, Yao W H. Mater, 2014, 7(8): 5617~5632.
- [16] 张青, 苏桂仙, 李德玲, 周长山. 工程塑料应用, 2014, 42(1): 62~67.

- [17] Leong Y W, Bakar M B A, Ishak Z A M, Ariffin A. Polym Degrad Stab, 2004, 83(3): 411~422.
- [18] Haafiz M K M, Hassan A, Zakaria Z, Inuwa I M, Islam M S. Carbohydr Polym, 2013, 98(1): 139~145.
- [19] Chieng B W, Ibrahim N A, Then Y Y, Loo Y Y. Mol, 2014, 19(10): 16024~16038.
- [20] Zhou Xiaxing X, Huang Shusheng, Yu Yan, Li J Q, Chen L H. J Reinf Plast Compos, 2014, 33(19):1835~1846.
- [21] Maiza M, Benaniba M T, Massardier N V. J Polym Eng, 2016, 36(4): 371~380.

Preparation and Properties of Bamboo Flour/Polylactic Acid Biocomposites Toughened with Acetyl Tributyl Citrate

GONG Xin-huai^{1, 2}, DAI Zhong-hao¹, ZHAO Sheng-yun^{1*}, WANG Zhao-li¹,
QIU Li-qing¹, CHEN Cheng-hui¹

(1. *Bamboo Engineering Technology Research Center of Fujian Province, Ecology and Resources
Engineering College, Wuyi University, Wuyishan 354300, China;*

2. *Engineering Research Center of Environment Friendly Functional Materials, Ministry of Education, School of
Material Science and Engineering, Huaqiao University, Xiamen 361021, China)*

Abstract: The toughened bamboo flour/polylactic acid (BF/PLA) composites were manufactured by a melt blending method with acetyl tributyl citrate (ATBC) as plasticizers to improve the ductility of BF/PLA blends. Fourier infrared absorption spectroscopy (FTIR), thermogravimetric analysis (TGA), torque rheometer (TR), scanning electronic microscopy (SEM) and mechanical test were adopted to study the addition of ATBC on the structure and properties of BF/PLA biocomposites. The results showed that the addition of ATBC lead to an improvement in processing rheological properties and an reduction in glass transition, cold crystallization and melting temperature, but no Influence on the thermal stabilities of BF/PLA composites. The interaction between ATBC and PLA was confirmed by a small shift of C—O stretching peak in IR spectrum. The toughened BF/PLA composites with 15% content of ATBC showed an elongation at break up to 35.6%, which was increased by 339.5% compared with the BF/PLA composite without ATBC, and the fracture surface morphology was much rough and proved to be a typical tough fracture by SEM images at this condition.

Key words: Poly(lactic acid); Bamboo flour; Biocomposites; Toughening; Acetyl tributyl citrate