

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2017.02.011

响应面法优化制备 PLA/木薯厌氧渣复合材料^{*}

王晓彤^{1,2},古碧³,黄丽婕^{1,2},陈杰^{1,2},周雷^{1,2},覃杨华⁴,郑莹莹¹,刘鑫¹

(1. 广西大学轻工与食品工程学院, 南宁 530004; 2. 广西清洁化制浆造纸与污染控制重点实验室(广西大学), 南宁 530004;

3. 广西大学糖业工程技术研究中心, 南宁 530004; 4. 广西大学农学院, 南宁 530004)

摘要:选取机械球磨时间、机械球磨温度、模压时间三个变量进行 Box-Behnken 实验,运用响应面法对聚乳酸(PLA)/木薯厌氧渣复合材料的制备工艺参数进行优化,得到各响应值与实验因素之间的数学关系模型,以及各因素对响应值的交互影响,确定 PLA/木薯厌氧渣复合材料的拉伸强度及弯曲强度达最优值时,其工艺条件为:模压时间为 5.99 min,机械球磨温度为 59.01℃,机械球磨时间为 33.42 min。在该工艺条件下制得的复合材料,其拉伸强度为 44.125 6 MPa,弯曲强度为 66.83 MPa。

关键词:木薯厌氧渣;聚乳酸;响应面法;木塑复合材料;拉伸强度;弯曲强度

中图分类号:TQ321 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-3539(2017)02-0051-05

Optimization of PLA/Cassava Residues Wood Plastic Composites by Response Surface Methodology

Wang Xiaotong^{1,2}, Gu Bi³, Huang Lijie^{1,2}, Chen Jie^{1,2}, Zhou Lei^{1,2}, Qin Yanghua⁴, Zheng Yingying¹, Liu Xin¹

(1. Institute of Light Industry and Food Engineering, Guangxi University, Nanning 530004, China;

2. Guangxi Key Laboratory of Clean Pulp & Papermaking and Pollution Control, Guangxi University, Nanning 530004, China;

3. Sugar Industry in Guangxi University Engineering Technology Research Center, Nanning 530004, China;

4. College of Agriculture, Guangxi University, Nanning 530004, China)

Abstract: Box-Behnken experiment was carried out by using mechanical milling time, mechanical milling temperature and molding time. The preparation parameters of polylactic acid (PLA)/cassava residues composites were optimized by response surface method. The relationship between the response and experimental factors was obtained. The mathematical model and the interactive effect of each factor on the response value were used to determine the optimum tensile strength and flexural strength of PLA/cassava residues composites. The technological conditions were as follows: molding time is 5.99 min, mechanical milling temperature is 59.01℃ and the mechanical milling time is 33.42 min. The tensile strength of the composites is 44.125 6 MPa and the flexural strength is 66.83 MPa.

Keywords: cassava residue; polylactic acid; response surface method; wood plastic composite; tensile strength; flexural strength

木薯被视为淀粉之源,在中国集中栽种于广西、广东及福建等亚热带区域的省份;其中广西区域产量稳居中国第一位,超过国内总量的 1/2^[1]。目前,木薯已普遍用于淀粉加工、酒精发酵及牲畜饲料等领域^[2]。从木薯中提取酒精、淀粉时,产生了废弃物木薯渣。木薯的深加工有很好的发展前景,木薯加工后的废渣,如果不妥善处理极易造成环境污染,因此,如何进行合理的资源开发利用显得尤为重要^[3]。厌氧发酵木薯渣主要是提取木薯乙醇时所产生的固体废物,其主要成分为纤维素、木素、半纤维素及少量灰分,具有相当大的回收意义^[4-6],是一种极具价值的生物质原料。若能将废弃木薯厌氧渣经适当物理或化学改性,与塑料共混,得到利于环境保护的可生物降解复合材料,将对加强农业废物的全

面使用和降低环境污染的压力起到极大推进作用。

聚乳酸(PLA)具有材料来源广、可生物降解的优点,使其得到普遍应用,同时 PLA 有良好的力学强度^[7]。因 PLA 是以淀粉为原料而合成的,被一致认定为 21 世纪业界最具前景的新型“生态材料”。木塑复合材料是指将天然植物纤维与树脂基体通过一定的手段均匀混合后制成的复合材料^[8]。固体物质在机械力作用下受到碰撞、摩擦、冲击等作用被称为机械球磨,该方法可以改变固体物质的结晶结构

^{*} 广西清洁化制浆造纸与污染控制重点实验室主任课题基金项目(ZR201602),南宁市科学研究与技术开发计划项目(20155349)

联系人:黄丽婕,副研究员,主要从事木塑复合材料的制备及 3D 打印材料的制备

收稿日期:2016-12-01

和物化性能,并将机械能转化成原料的内能,提高粉体化学活力^[9]。在结构上,与其他植物纤维相同,木薯厌氧渣表层有许多的羟基,其反应强度受表层羟基所处的位置影响,且纤维素非结晶区羟基的反应活性较结晶区更强^[10]。Design-Expert 软件可以应用于各类多因素实验设计和分析,对实验数据进行统计分析、曲线拟合,建立数学模型,预测试验结果,进一步优化实验配方^[11]。

1 实验部分

1.1 主要原材料

厌氧发酵木薯渣:40~60目(250~400 μm),广西武鸣县安宁淀粉有限责任公司;

PLA 粉末:PLA C2124M,巴斯夫化学公司;

γ-氨丙基三乙氧基硅烷(KH550):济南兴飞隆化工有限公司;

无水乙醇:分析纯,天津市致远化学试剂有限公司。

1.2 主要设备及仪器

电热鼓风干燥箱:101-1型,北京科伟永兴仪器有限公司;

分析天平:BSA224S型,赛多利斯科学仪器(北京)有限公司;

磁力搅拌器:85-2型,上海司乐仪器厂;

高速混合机:SHR-10A型,张家港市亿利机械有限公司;

球磨机:广西大学化工学院;

平板硫化机:XLB25-D型,浙江双力集团湖州星力橡胶机械制造有限公司;

电子万能材料试验机:3367型,美国英斯特朗公司。

1.3 试样制备及实验方法

以 $w(\text{硅烷偶联剂}):w(\text{乙醇}):w(\text{去离子水})=20:72:8$ 的比例配制硅烷偶联剂-乙醇溶液。将厌氧发酵木薯渣(简称木薯渣)自然风干后粉碎过筛,取40~60目,105℃下烘干至水分低于3%,将纤维与KH550硅烷偶联剂混合(纤维:KH550=98:2),并加入乙醇溶剂搅拌均匀,在78℃下活化2h。反应完成,抽滤、再在105℃下烘干至水分<3%。将PLA和改性纤维的添加量为复合材料总质量的10%的木薯渣,在高速混合机中混合均匀,加入到球磨机中进行球磨,机械球磨转速为300 r/min,将磨好的样料放入到模具中,在平板硫化机上以模压温度为190℃,模压压力为10 MPa,

进行模压,制得样片。

选取模压时间(A)、机械球磨温度(B)、机械球磨时间(C)三个工艺参数为独立变量,评估这三个参数对复合材料的拉伸强度、弯曲强度的交互作用及确定三个参数的最佳条件。表1为实验因素与水平设计表。

表1 实验因素与水平

水平	A/min	B/℃	C/min
-1	4	50	15
0	6	60	30
+1	8	70	45

1.4 性能测试

采用电子万能材料试验机,按照GB/T 1040.2-2006测试材料的拉伸性能,拉伸速率10 mm/min;

采用电子万能材料试验机,按照GB/T 1449-2005测试材料的弯曲性能,跨度64 mm,弯曲速率2 mm/min。

2 结果讨论

2.1 响应面实验结果

响应面实验结果见表2,分别优化不同响应值对应的反应条件。

表2 三个变量的Box-Behnken实验设计及相关结果

序号	因素			拉伸强度 / MPa	弯曲强度 / MPa
	A/min	B/℃	C/min		
1	4	50	30	37.908 2	60.190 0
2	8	50	30	38.764 6	57.800 0
3	4	70	30	34.480 3	60.260 0
4	8	70	30	35.996 4	57.207 5
5	4	60	15	38.175 1	55.886 7
6	8	60	15	36.384 3	55.940 0
7	4	60	45	35.960 0	61.303 9
8	8	60	45	41.422 0	59.242 5
9	6	50	15	38.676 6	55.237 5
10	6	70	15	36.562 4	56.195 0
11	6	50	45	39.278 7	59.590 0
12	6	70	45	36.848 9	59.750 0
13	6	60	30	44.154 8	63.108 0
14	6	60	30	44.096 7	63.025 0
15	6	60	30	44.358 8	63.497 5
16	6	60	30	44.481 9	63.790 0
17	6	60	30	44.499 4	63.405 0

2.2 复合材料拉伸强度的优化

采用Design-Expert软件对表2中的数据进行处理,得到复合材料拉伸强度的拟合结果,见表3。由表3可知,通过响应面设计能对实验数据进行较好的拟合,获得显著性明显的模型, $F=134.27$, P 值<0.000 1,二次方程模型的精确度为31.415,远大于4,表明精确度较高, R_2 为0.994 2,变异系数

cv%=1.03,所以二次方程模型是最佳的,并得到了复合材料拉伸强度的回归方程为:

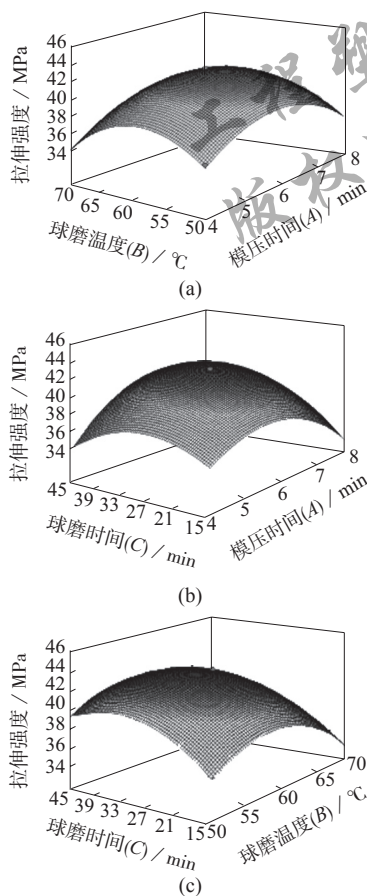
$$Y_1=+44.32+0.76A-1.34B+0.46C+0.16AB+1.81AC-0.079BC-3.69A^2-3.84B^2-2.64C^2 \quad (1)$$

表3 拉伸强度的方差分析

源项	平方和	自由度	均方差	F值	P值	显著性
模型	199.66	9	22.18	134.27	< 0.000 1	显著
A	4.57	1	4.57	27.63	0.001 2	显著
B	14.42	1	14.42	87.27	< 0.000 1	显著
C	1.72	1	1.72	10.42	0.014 5	显著
AB	0.11	1	0.11	0.66	0.443 8	
AC	13.15	1	13.15	79.59	< 0.000 1	显著
BC	0.025	1	0.025	0.15	0.709 4	
A ²	57.44	1	57.44	347.66	< 0.000 1	显著
B ²	62.00	1	62.00	375.24	< 0.000 1	显著
C ²	29.33	1	29.33	177.52	< 0.000 1	显著
残差	1.16	7	0.17			
失拟误差	1.02	3	0.34	9.92	0.025 3	显著
纯误差	0.14	4	0.034			
总离差	200.82	16				

$R^2=0.994\ 2$; $R^2\text{Adj}=0.986\ 8$; 精确度=31.415 > 4

图1为PLA/木薯厌氧渣复合材料拉伸强度响应面图。



a—A—B交互;b—A—C交互;c—B—C交互

图1 PLA/木薯厌氧渣复合材料拉伸强度响应面图

图1a、图1b、图1c三个图直观地表明了模压时

间、机械球磨温度、机械球磨时间的交互作用对复合材料拉伸强度的影响。由表3的方差分析结果和图1进行综合分析表明,当 $P < 0.05$ 时,源项是显著的, $A, B, C, AC, A^2, B^2, C^2$ 是显著的。因为失拟误差的 P 值 < 0.05 ,失拟误差是显著的,拟合得到的模型方程较为精确。其中,模压时间、机械球磨温度和机械球磨时间都对复合材料的拉伸强度有着较为显著的影响,机械球磨温度的影响效果更为显著,且模压时间与机械球磨时间之间存在显著的交互作用,同时模压时间与机械球磨温度及机械球磨时间与机械球磨温度之间不存在显著的交互作用。随着机械球磨温度的增加,复合材料的拉伸强度先较快增长后逐渐降低,这是因为当机械球磨温度较低时,复合材料在特定的加工温度下未充分反应,在进行模压时,熔体复合材料的流动性较差且分布不均,使脱模后的复合材料拉伸强度较差。响应面曲面图1可以直观地表明两两变量间交互作用的显著程度^[12]。机械球磨温度与机械球磨时间、模压时间与机械球磨温度之间的等高线较圆,说明两者之间相互作用对复合材料拉伸强度的影响相对较小;而模压时间与机械球磨时间之间的等高线较扁平,说明两者之间的相互作用对复合材料拉伸强度的影响相对较大。

解回归方程(式1)得,PLA/木薯厌氧渣复合材料拉伸强度最佳工艺条件为:模压时间:5.99 min,机械球磨温度:59.01℃,机械球磨时间:33.42 min,该条件下复合材料拉伸强度的预测值为44.3764 MPa,实际值为44.1256 MPa,相对误差在5%以内,说明利用本实验建立的模型的优化结果与实际情况较为吻合。

2.3 复合材料弯曲强度的优化

采用Design-Expert软件对表2中的数据进行处理,得到PLA/木薯厌氧渣复合材料弯曲强度拟合结果,见表4。由表4可知,通过响应面设计能对实验数据进行较好的拟合,获得显著性明显的模型, $F=47.64$, P 值 $< 0.000\ 1$,二次方程模型的精确度为18.354,远大于4,表明该模型精确度较高; $R^2=0.983\ 9$, $R^2\text{Adj}=0.963\ 3$;变异系数cv%=0.95,表明模型较为可信,实验数据重复性好且较为合理;所以二次方程模型是最佳的,得到了复合材料弯曲强度的回归方程为:

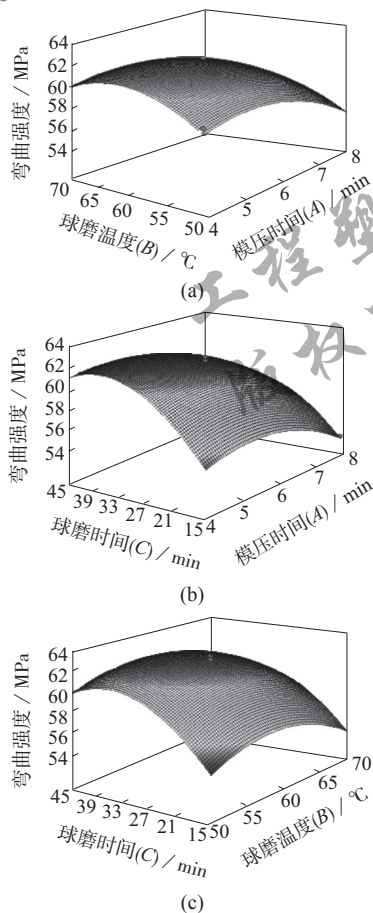
$$Y_2=+63.37-0.93A+0.074B+2.08C-0.17AB-0.53AC-0.20BC-2.05A^2-2.45B^2-3.22C^2 \quad (2)$$

表4 弯曲强度的方差分析

源项	平方和	自由度	均方差	F值	P值	显著性
模型	139.31	9	15.48	47.64	<0.000 1	显著
<i>A</i>	6.94	1	6.94	21.36	0.002 4	显著
<i>B</i>	0.044	1	0.044	0.14	0.723 0	
<i>C</i>	34.56	1	34.56	106.36	<0.000 1	显著
<i>AB</i>	0.11	1	0.11	0.34	0.579 4	
<i>AC</i>	1.12	1	1.12	3.44	0.106 0	
<i>BC</i>	0.16	1	0.16	0.49	0.506 8	
<i>A</i> ²	17.70	1	17.70	54.47	0.000 2	显著
<i>B</i> ²	25.28	1	25.28	77.81	<0.000 1	显著
<i>C</i> ²	43.70	1	43.70	134.49	<0.000 1	显著
残差	2.27	7	0.32			
失拟误差	1.89	3	0.63	6.62	0.049 7	显著
纯误差	0.38	4	0.095			
总误差	141.58	16				

 $R^2=0.9839$; $R^2\text{Adj}=0.9633$; 精确度=18.354 > 4

图2为PLA/木薯厌氧渣复合材料弯曲强度响应面图。



a—A—B交互; b—A—C交互; c—B—C交互

图2 PLA/木薯厌氧渣复合材料弯曲强度响应面图

图2a、图2b、图2c直观地表明了模压时间、机械球磨温度、机械球磨时间的交互作用对复合材料弯曲强度的影响。由表4的方差分析结果和图2进行综合分析表明,当 $P < 0.05$ 时,源项是显著的,

A, C, A^2, B^2, C^2 是显著的。因为失拟误差的 p 值为0.0497,失拟误差是显著的,拟合得到的模型方程较为精确。其中,模压时间和机械球磨时间都对复合材料的弯曲强度有着较为显著的影响,机械球磨时间的影响效果更为显著。随着机械球磨时间的增加,复合材料的弯曲强度先较快增长后逐渐降低,这是因为当机械球磨时间较短时,改性木薯渣纤维与PLA未混合均匀,从而使球磨过的复合粉体热压成型时,改性纤维与PLA大分子链缠绕作用较弱,木薯渣与PLA间的结合力较弱,材料的力学强度较低。当球磨时间过长,纤维球磨后过于短小,在材料中起到的支撑和增强作用较弱,材料的力学强度较低。

解回归方程(式2)得,PLA/木薯厌氧渣复合材料的弯曲强度最佳工艺条件为:模压时间:5.99 min,机械球磨温度:59.02℃,机械球磨时间:33.42 min,该条件下复合材料弯曲强度的预测值为63.6512 MPa,实际值为66.83 MPa,相对误差在5%以内,说明利用本实验建立的模型的优化结果与实际情况较为吻合。

2.4 制备工艺优化方案的确定及验证

由优化的复合材料的拉伸强度及弯曲强度的结果来看,各自的最佳条件并不一致,而制备及使用复合材料过程中,追求复合材料拉伸强度及弯曲强度的最大值。为此,将响应值拉伸强度和弯曲强度的权重比都设置为1,即两个指标同等重要,通过Design-Expert软件进行实验优化,在其他实验条件固定的情况下,模型预测出复合材料的最佳工艺条件为:模压时间:5.99 min,机械球磨温度:59.01℃,机械球磨时间:33.42 min。

3 结论

(1) 响应面实验优化模压时间、机械球磨温度、机械球磨时间,得到木薯厌氧渣/PLA复合材料的拉伸强度及弯曲强度达最优值时,其工艺条件为:模压时间为5.99 min,机械球磨温度为59.01℃,机械球磨时间为33.42 min,复合材料拉伸强度为44.1256 MPa,弯曲强度为66.83 MPa。

(2) 响应面实验得到了模压时间 A 、机械球磨温度 B 、机械球磨时间 C 对响应值拉伸强度 Y_1 、弯曲强度 Y_2 的回归方程:

拉伸强度: $Y_1 = +44.32 + 0.76A - 1.34B + 0.46C + 0.16AB + 1.81AC - 0.079BC - 3.69A^2 - 3.84B^2 - 2.64C^2$;

弯曲强度: $Y_2 = +63.37 - 0.93A + 0.074B + 2.08C - 0.17AB - 0.53AC - 0.20BC - 2.05A^2 - 2.45B^2 - 3.22C^2$ 。

参考文献

- [1] 郝静, 刘钢, 左福元. 木薯渣的饲用价值及应用[J]. 饲料研究, 2007(11):64-66.
Hao Jing, Liu Gang, Zuo Fuyuan. Feeding value and its application of cassava residues[J]. Feed Research, 2007(11):64-66.
 - [2] 刘平. 木薯渣饲料资源化开发研究[J]. 养殖与饲料, 2009(1):55-59.
Liu Ping. Study on development of cassava residues feed[J]. Animals Breeding and Feed, 2009(1):55-59.
 - [3] 苏小建, 谢丽霞, 曹子慧, 等. 木薯渣的发酵工艺研究[J]. 粮油加工, 2010(10):127-129.
Su Xiaojian, Xie Lixia, Cao Zihui, et al. Study on the fermentation of cassava residues[J]. Cereals and Oils Processing, 2010(10):127-129.
 - [4] 浦跃武, 刘坚. 木薯渣厌氧发酵制取沼气的研究[J]. 安徽农业科学, 2009, 37(29):14 308-14 310.
Pu Yuewu, Liu Jian. Study on biogas production of cassava dregs by anaerobic fermentation[J]. Journal of Anhui Agricultural Sciences, 2009, 37(29):14 308-14 310.
 - [5] 容元平, 廖兰, 伍时华, 等. 木薯渣残余淀粉提取与发酵酒精工艺研究[J]. 安徽农业科学, 2010, 38(6):2 793-2 794.
Rong Yuanping, Liao Lan, Wu Shihua, et al. Study on starch extraction from cassava residues and alcohol fermentation process[J]. Journal of Anhui Agricultural Sciences, 2010, 38(6):2 793-2 794.
 - [6] 刘琨. 木薯淀粉渣的干燥特性探讨[J]. 广西大学学报: 自然科学版, 2001, 26(03):165-167.
Liu Kun. Research in drying characteristic of cassava starch dregs[J]. Journal of Guangxi University: Natural Science Edition, 2001, 26(3):165-167.
 - [7] Zhang Jianfeng, Sun Xiuzhi. Mechanical properties of poly(lactic acid) / starch composites compatibilized by maleic anhydride[J]. Biomacromolecules, 2004, 5(4):1 446-1 451.
 - [8] 王春红, 任子龙, 李娜, 等. 苧麻织物表面改性对其增强热固性聚乳酸复合材料力学及阻燃性能的影响[J]. 复合材料学报, 2015, 32(2):444-450.
Wang Chunhong, Ren Zilong, Li Shan, et al. Effect of surface modification on properties of mechanical and flame retardant of ramie fabrics reinforced thermosetting polylactic acid composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2015, 32(2):444-450.
 - [9] 覃宇奔, 蒋婷, 胡华宇, 等. 机械活化对 PVC / 木薯酒糟复合材料力学性能的影响[J]. 塑料科技, 2014, 42(1):78-82.
Qin Yuben, Jiang Ting, Hu Huayu, et al. Influence of mechanical activation pretreatment on mechanical properties of PVC / cassava lees composites[J]. Plastics Science and Technology, 2014, 42(1):78-82.
 - [10] 蒋婷. 木薯酒糟的机械活化偶联改性及其制备木塑复合材料[D]. 南宁: 广西大学, 2013.
Jiang Ting. Mechanical activation-assisted coupling modification of cassava lees and preparation of wood plastic composites[D]. Nanning: Guangxi University, 2013.
 - [11] Kohli A, Singh H. Optimization of processing parameters in induction hardening using response surface methodology[J]. Sadhana, 2011, 36(2):141-152.
 - [12] 吕萍. 三种竹笋加工及竹资源综合利用[D]. 合肥: 安徽农业大学, 2013.
Lyu Ping. Three types of bamboo shoots processing and comprehensive utilization of bamboo resources[D]. Hefei: Anhui Agricultural University, 2013.
-
- (上接第 45 页)
- Chen Shaohui, Song Yihu, Du Peihua, et al. Mechanical properties of PVC / CPE / CaCO₃ composites[J]. Journal of Materials Science & Engineering, 2011, 29(6):829-832, 845.
 - [5] Crawford E, Lesser A J. Mechanics of rubber particle capitations in toughened polyvinyl chloride polymer (PVC)[J]. Polymer, 2000, 41(15):5 865-5 870.
 - [6] 胡圣飞. 纳米级 CaCO₃ 粒子对 PVC 增韧增强研究[J]. 中国塑料, 1999, 13(6):25-28.
Hu Shengfei. Nanometric CaCO₃ toughened and reinforced PVC[J]. China Plastics, 1999, 13(6):25-28.
 - [7] 罗杨云. 纤维增强聚氯乙烯复合材料的研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2004.
Luo Yangyun. Study on fiber-reinforced PVC composites[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2004.
 - [8] 黄金贵, 王琪, 孔祥安, 等. 玻璃纤维增强聚乙烯复合材料力学及摩擦性能的研究[J]. 复合材料学报, 1997, 14(4):19-25.
Huang Jingui, Wang Qi, Kong Xiangnan, et al. Study on the mechanical and tribological properties of glassfiber reinforced polyethylene composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 1997, 14(4):19-25.
 - [9] 万正龙, 熊舟翼, 熊汉国. 钛酸酯偶联剂对竹粉 / PVC 性能影响[J]. 现代塑料加工应用, 2010, 22(3):25-27.
Wan Zhenglong, Xiong Zhouji, Xiong Hanguo. Effect of titanate coupling agent on properties of bamboo flour / PVC composites[J]. Modern Plastics Processing and Applications, 2010, 22(3):25-27.
 - [10] Davidow Steven. Development of design values for wood-plastic wood / PVC composite material[J]. Journal of Materials in Civil Engineering, 2003, 15(5):415-419.
 - [11] 郑玉涛, 陈就记, 王东山, 等. 偶联剂与甘蔗渣 / PVC 复合材料性能的研究[J]. 中国塑料, 2005, 19(6):94-98.
Zheng Yutao, Chen Jiujie, Wang Dongshan, et al. Effects of coupling agents on properties of bagasse fiber / PVC composite[J]. China Plastics, 2005, 19(6):94-98.