

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2016.07.001

聚丁二酸丁二酯/酒糟复合材料的性能^{*}

李成涛¹,张敏¹,王正宏²,卫春会³

(1. 陕西科技大学环境科学与工程学院,西安 710021; 2. 陕西科技大学机电工程学院,西安 710021;
3. 四川理工学院生物工程学院,四川自贡 643000)

摘要:采用NaOH对酒糟(DG)氧化预处理,同时采用不同改性剂对DG表面改性,将DG与聚丁二酸丁二酯(PBS)进行熔融共混,制备可生物降解PBS/DG复合材料,并进行75 d堆肥降解试验。探讨了DG对复合材料拉伸性能、结晶性能、热稳定性和降解性能的影响。结果表明,当未改性DG粒径为109 μm、添加量为7份时,复合材料的拉伸强度和断裂伸长率较纯PBS分别提高了15.56%和20.31%。当DG采用5% NaOH溶液在40℃水浴下搅拌处理30 min后,碱处理纤维与PBS的极性差异导致相容性较差,断裂伸长率下降,但材料亲水性明显增强,降解速率加快,经过75 d堆肥降解后质量损失率达到了42.82%,较纯PBS提高了5.90倍。用改性剂表面改性经碱处理后的DG,可以明显改善复合材料的界面相容性。与纯PBS相比,当采用2份KH-560表面改性7份碱处理的DG后,复合材料拉伸强度和断裂伸长率分别提高了23.66%和33.18%,且复合材料的亲水性明显提高,经75 d堆肥降解后质量损失率比纯PBS提高了5.16倍,复合材料质量损失10%和50%的热分解温度较纯PBS分别提高了11℃和14℃,仍具有良好的热稳定性。此外,DG的加入对PBS的晶型没有明显改变。

关键词:聚丁二酸丁二酯;酒糟;碱处理;堆肥降解;亲水性

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2016)07-0001-07

Properties of Poly(butylene succinate)/Distiller's Grains Composites

Li Chengtao¹, Zhang Min¹, Wang Zhenghong², Wei Chunhui³

(1. College of Environmental Science and Technology, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an, 710021, China;

2. College of Mechanical and Electrical Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China;

3. College of Bioengineering, Sichuan University of Science & Engineering, Zigong 643000, China)

Abstract: Biodegradable poly(butylene succinate)(PBS)/distiller's grains (DG) composites were prepared by PBS mixing with DG which was surface treated by different modifiers after NaOH, and degradation for 75 d by the compost. DG's effects on the composites' properties including tensile properties, crystallization, thermal performance and degradation were discussed. The results show that when adding 7 phr of unmodified DG of which particle size is 109 μm, the tensile strength and broken elongation of composite is improved by 15.56% and 20.31% respectively. While applying DG which has preoxidized by 5% NaOH solution in 40℃ water bath for 30 min, the polarity between alkali-treated fiber and PBS results the poor compatibility, the broken elongation decreases, but the hydrophilicity increases significantly, and the degradation is accelerated, the mass loss after 75 d compost degradation is reached to 42.82% which is 5.90 times compared to pure PBS. Alkali-treated DG processed with modifier can distinctly improve the interface compatibility of composite. With 7 phr alkali-treated DG modified by 2 phr KH-560 blending into PBS, the tensile strength and broken elongation of composite increase by 23.66% and 33.18% respectively, the hydrophilicity is improved, the mass loss after 75 d compost degradation is 5.16 times to pure PBS, the temperatures of mass loss 10% and 50% are lifted by 11℃ and 14℃ respectively, and the thermal performance still remains good. However DG has no obvious affect on crystal form of PBS.

Keywords: poly(butylene succinate); distiller's grains; alkali-treatment; compost degradation; hydrophilicity

中国是白酒的生产和消费大国,据统计,2013年,中国白酒的年产量达到1 200万t,白酒糟(DG)的产量达到3 600万t^[1]。DG中含大量粗纤维、粗蛋白、糖类等成分,尤其是粗纤维的含量达到18%~24%^[2-5]。随着白酒消费逐年稳步增加,DG大量产生。若任其排放不及时处理,就会腐败变质,严重污

染环境,对资源也是极大的浪费。开展清洁生产,建

^{*} 陕西科技大学科研启动基金项目(BJ15-21),酿酒生物技术及应用四川省重点实验室开放基金项目(NJ2013-07),陕西省科技厅技术转移与重点科技成果推广计划项目(2016CG-10)

联系人:李成涛,博士,研究方向为环境友好型高分子材料的生物降解

收稿日期:2016-04-18

设资源节约型社会,是21世纪可持续发展的目标,工业废弃物及农作物下脚料的综合利用是该目标的开发课题。因此对丢弃DG资源进行再利用的研究非常有意义。

在DG与高分子材料复合综合利用方面,也有一些学者进行了相关研究。Luo Xuegang等^[6]通过熔融挤出法制备了低密度聚乙烯/DG复合材料。研究了DG填料表面形貌和粒度分布表征,测试了熔体流动速率、力学性能、动态流变性能和热稳定性等。赵晓青等^[7]利用DG改性废弃的聚乙烯,考察了DG纤维的粒径、含量对复合材料性能的影响,研究了碱溶液、偶联剂处理对复合材料力学性能和吸水率的影响。戚方伟等^[8]通过熔融共混制备了DG增强聚丙烯复合材料,考察了DG用量、粒径以及马来酸酐接枝聚丙烯增容剂对复合材料性能的影响。通过复合改性以后,复合材料的力学性能得到了相应改善,但是与DG相复合的高分子材料基本都为非生物降解材料,待复合材料废弃之后虽然可能会发生崩解使之碎片化,但是聚乙烯、聚丙烯等本身并不能发生降解,碎片化之后废弃在环境中仍然会产生危害。

笔者采用DG作为增强相,通过NaOH氧化处理^[9-10]和改性剂表面处理^[11-14]后,与可生物降解材料聚丁二酸丁二酯(PBS)共混制备PBS/DG复合材料,并以陕西花卉土壤为降解介质进行堆肥降解试验^[15],研究DG对复合材料力学性能、结晶性能、热稳定性和降解性能的影响。研究结果不仅解决了目前普遍存在的DG利用水平和利用率不高、附加值较低的问题,提高了DG的综合利用价值,还可大幅度降低可生物降解材料的生产成本,有利于促进可生物降解材料的大规模推广应用,同时研制出一种PBS/DG全生物降解复合材料,且在废弃后可完全生物降解,能有效缓解普通塑料废弃后因不能降解而对环境产生白色污染的问题,其经济效益和社会效益均非常可观。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PBS母粒:数均分子量约为 1.0×10^5 ,实验室自制^[13];

DG:西安酒厂;

NaOH:分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司;

硅烷偶联剂:KH-560,分析纯,河南恒协化工

制品销售有限公司;

环氧树脂(EP):E-44,分析纯,蓝星新材料无锡树脂厂;

堆肥土壤:西安东辉花卉市场,肥龄3个月,pH值为8.39。

1.2 主要仪器与设备

开放式混炼机:SK-160型,上海齐才液压机械有限公司;

人工气候箱:QHX-400BS-Ⅲ型,上海新苗医疗器械制造有限公司;

万能试验机:XWW-10型,承德市金建检测仪器有限公司;

扫描电子显微镜(SEM):Philip XL30型,荷兰Philip公司;

广角X射线衍射(WXRD)仪:D/Max-3c型,日本理学株式会社;

热重(TG)分析仪:Q600型,美国TA公司;

静滴接触角测量仪:JC2000C1型,上海中晨数字技术设备有限公司。

1.3 复合材料的制备

(1) DG纤维改性。

将DG风干后于60℃真空干燥24h,粉碎,过96~180 μm筛处理后,在40℃水浴下以不同用量的NaOH氧化处理30min,清洗干净至溶液pH=7,60℃真空干燥24h,分别采用E-44, KH-560作为改性剂对DG纤维进行湿法改性^[16-17],于60℃真空干燥24h,得到改性DG纤维。

(2) 复合材料的制备。

将不同比例的改性DG纤维与PBS进行密炼熔融共混,在双辊开放式混炼机上于110℃下混炼10min,然后热压成膜,膜厚度约为40 μm,制成标准测试试样。

1.4 堆肥降解试验

将堆肥土壤用2.5 mm×2.5 mm的钢筛筛滤后,称取180 g装入70 cm×40 cm×10 cm的实验器皿中。将复合材料薄膜剪成10 mm×30 mm的样品,于60℃真空干燥24h,称重计量以 m_0 表示,将备好的薄膜试样以深为10 cm、间距为8 cm,均匀埋入实验器皿中,在培养箱中控温 $(58 \pm 2)^\circ\text{C}$,控湿约50%进行降解试验。以15 d为取样周期,将降解后的薄膜用去离子水冲洗,除去表面附着的土壤残渣,于60℃真空干燥24h,准确称量其降解后的质量(m_d)。计算样品降解的失重率(m_{loss})。计

算公式如下:

$$m_{\text{loss}} = \frac{m_0 - m_d}{m_0} \times 100\%$$

1.5 性能测试

拉伸性能依据 DB 62 / 2443-2014 测试,拉伸速率 5 mm/min。

SEM 观察:将试样于液氮中脆断,断面喷金后采用 SEM 进行断面形貌观察(降解试样干燥后直接喷金进行表面形貌观察),喷金厚度 10 nm,加速电压为 40 kV。

结晶性能测试:采用 WXR D 仪测试,扫描范围为 3°~50°,扫描速度为 6°/min,步长 0.02°,入射 X 射线的波长为 0.154 nm。

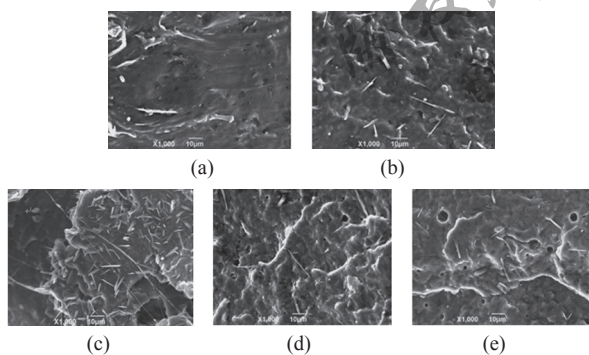
热性能测试:采用 TG 分析仪测试, N₂ 气氛,流速为 60 mL/min,升温速率为 20 °C/min,测试范围 30~550 °C。

亲疏水性测试:采用静滴接触角测量仪测试,以蒸馏水为介质,用微量注射器取 5 μL 注于样品薄膜表面,捕捉图像,测定接触角。

2 结果与讨论

2.1 形貌观察

图 1 为纯 PBS 及不同工艺处理的复合材料断面形貌的 SEM 照片。



a—纯 PBS ; b—93 份 PBS+7 份未处理 DG ;
c—93 份 PBS+7 份经 5% NaOH 溶液处理的 DG ;

d—93 份 PBS+7 份经 5% NaOH 溶液处理再经 3 份 E-44 处理的 DG ;
e—93 份 PBS+7 份经 5% NaOH 溶液处理再经 2 份 KH-560 处理的 DG

图 1 纯 PBS 及不同工艺处理的复合材料的断面形貌 SEM 照片

由图 1b 可以看出,未改性 PBS/DG 复合材料中 DG 纤维分散均匀,包覆效果较好。这是由于未改性 DG 表面羟基没有大量裸露,其中的糖类等物质具有一定粘结作用,与 PBS 的相容性好,但两相界面较为模糊,且界面直接的结合可能更多的是靠残留糖类的粘结作用。由图 1c 可以看出,经碱处理后,可以明显看清两相界面以及断裂后大量剥离的

DG 纤维,以及较明显的团聚现象。由图 1d 和图 1e 可以看出,断面裸露的 DG 纤维较图 1c 明显减少,纤维包覆效果良好,说明 DG 经碱处理表面改性后,纤维可以均匀分散在基体中,从而有效增强材料的力学性能。对比图 1d 和图 1e 可以看出,E-44 改性复合材料断面相对粗糙,KH-560 改性复合材料断面光滑,但纤维分散更加均匀,包覆效果更加好,因而对 PBS 增强效果更好。

2.2 拉伸性能

(1) 未改性 DG 的影响。

图 2 为 DG 粒径对复合材料拉伸性能的影响。

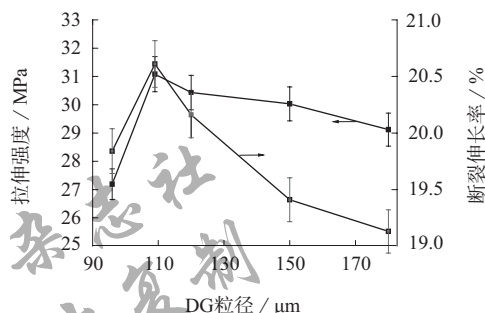


图 2 不同 DG 粒径对复合材料拉伸性能的影响

由图 2 可知,随着 DG 粒径的增加,PBS/DG 复合材料的拉伸性能呈现先增大后减小的趋势,当粒径为 109 μm 时,复合材料的力学性能最佳,拉伸强度为 31.08 MPa,断裂伸长率为 20.61%,与纯 PBS 的拉伸强度为 26.92 MPa、断裂伸长率为 17.33% 相比,拉伸强度和断裂伸长率分别提高了 15.45% 和 18.93%。这是由于 DG 粒径较大时,在复合材料的界面容易形成空洞缺陷,受到外力作用时发生应力集中;随着 DG 粒径的减小,DG 纤维的比表面积增大,与基体材料充分接触,基体材料可更好地包覆 DG 纤维。另外 DG 纤维表面残留的糖类物质与 PBS 熔融共混时粘附在 PBS 界面,均匀分散,增强 DG 纤维的吸附能力,从而提高了材料的拉伸性能;但是,当 DG 粒径过小时,分散不均匀,在基体中容易出现团聚,降低复合材料的拉伸性能。由此得出 DG 粒径为 109 μm 时复合材料的拉伸性能最优。

当 DG 粒径为 109 μm 时,DG 含量对复合材料拉伸性能的影响如图 3 所示。

由图 3 可知,DG 添加量较小时,随着其含量的增加,复合材料的拉伸性能提高,当 DG 添加量为 7 份时,拉伸性能最佳,拉伸强度为 31.11 MPa,断裂伸长率为 20.85%,与纯 PBS 相比,拉伸强度和断裂

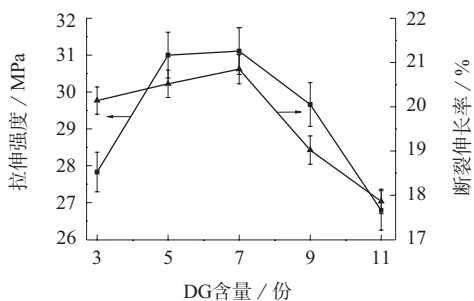


图3 DG用量对复合材料拉伸性能的影响

伸长率分别提高了 15.56% 和 20.31%; 添加量大于 7 份时, 拉伸性能开始急剧下降。这是由于 DG 中的高强度纤维素为刚性大分子, 与 PBS 共混时起到增强作用, 当添加量较小时, 树脂可以很好包覆 DG 纤维, 均匀分散在基体中; 添加量过大时, DG 纤维不能被充分包覆, 大部分纤维出现团聚现象, 成为应力集中点, 因此, 拉伸性能开始逐渐降低。

(2) NaOH 溶液浓度的影响。

图 4 为 40℃ 水浴下, 以不同浓度的 NaOH 溶液处理粒径为 109 μm 的 DG 粉末 30 min 时, NaOH 溶液浓度对复合材料拉伸性能的影响。

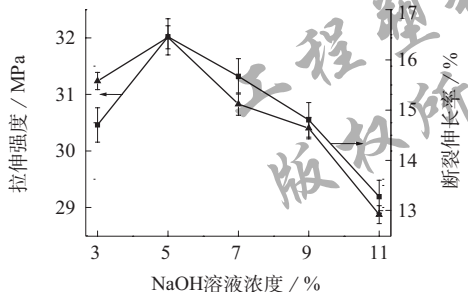


图4 NaOH 溶液浓度对复合材料拉伸性能的影响

由图 4 可知, 随着 NaOH 溶液浓度的增加, 复合材料的拉伸强度和断裂伸长率均呈现先升高后降低的趋势, 当 NaOH 溶液浓度为 5% 时, 拉伸性能最佳, 拉伸强度为 32.02 MPa, 断裂伸长率为 16.45%, 与纯 PBS 相比, 拉伸强度提高了 18.95%, 然而断裂伸长率下降了 5.08%。这可能是由于 DG 经碱处理后, 去除了杂质和大部分木质素, 纤维素与基体间的啮合作用增强, 提高了复合材料的拉伸强度, 但在碱处理中, 纤维素的表面裸露大量的羟基和酚羟基, 这些基团易形成分子内和分子间的氢键, 使纤维分散性降低, 形成聚集点, 在外力的作用下易产生应力集中, 随碱浓度的增加, 这种作用越明显, 且强碱可能会使纤维的晶体结构破坏, 导致材料的拉伸强度急剧下降; 纤维具有较强的极性, PBS 属高分子材料, 极性较弱, 碱处理后大量的纤维存在, 使两者的界面

相容性较差, 造成复合材料的断裂伸长率降低。

(3) 改性剂用量的影响。

图 5 和图 6 分别是不同用量改性剂 E-44 和 KH-560 表面改性 7 份经 5% NaOH 溶液处理后的 DG 对复合材料拉伸性能的影响。

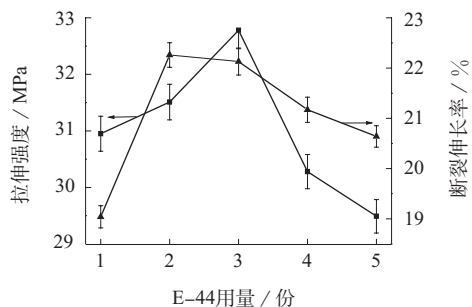


图5 E-44 用量对复合材料的拉伸性能影响

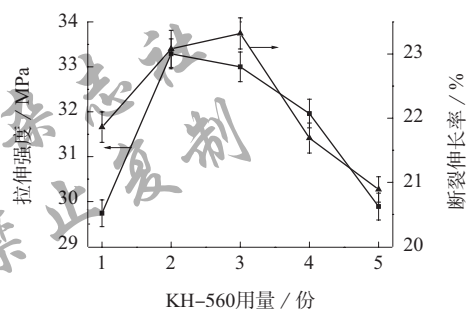


图6 KH-560 用量对复合材料拉伸性能的影响

由图 5 可已看出, 随着 E-44 用量的增加, 复合材料的拉伸强度和断裂伸长率均呈现先增大后减小的趋势, 当 E-44 用量为 3 份时, 复合材料的拉伸性能最佳, 拉伸强度为 32.78 MPa, 断裂伸长率为 22.13%, 与纯 PBS 相比, 拉伸强度和断裂伸长率分别提高了 21.77% 和 27.70%。这可能是用 E-44 改性时, E-44 中的羟基与碱预处理 DG 表面的部分羟基和酚羟基发生反应, 对纤维进行包覆, 熔融共混时, 使纤维均匀分散, E-44 中的环氧基开环与 PBS 的羟基和羧基发生作用, 通过化学键和氢键作用, 提高材料的界面相容性, 从而提高了复合材料的拉伸性能。

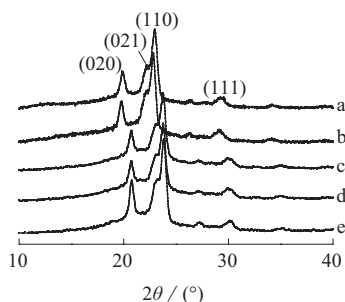
由图 6 可以看出, 随着 KH-560 用量的增加, 复合材料的拉伸强度和断裂伸长率均呈现先增大后减小的趋势, 当 KH-560 用量为 2 份时, 复合材料的拉伸性能最佳, 拉伸强度为 33.29 MPa, 断裂伸长率为 23.08%, 与纯 PBS 相比, 拉伸强度和断裂伸长率分别提高了 23.66% 和 33.18%。这可能是 KH-560 表面改性碱处理 DG 过程中, KH-560 中甲氧基水解形成硅醇, 部分与纤维表面羟基和酚羟基发生缩

合,在纤维表面产生一层官能团膜包覆纤维,同时降低其表面极性,在熔融混合过程中, KH-560 的环氧基官能团开环与 PBS 的羟基和羧基发生作用,通过降低两者的极性差异,改善纤维与 PBS 的界面粘结性,从而大幅提高复合材料的拉伸性能。

对比图 5 和图 6 也可以发现, KH-560 改性时的较强粘结和键合作用,使得复合材料的拉伸性能较 E-44 改性的复合材料的好。

2.3 结晶性能

纯 PBS 及不同工艺处理的复合材料的 WXR D 曲线如图 7 所示。



a, b, c, d, e—含义同图 1

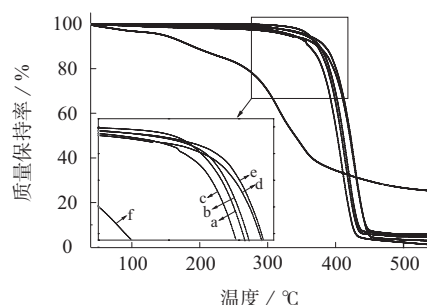
图 7 纯 PBS 及不同工艺处理的复合材料的 WXR D 曲线

由图 7 可以看出,在纯 PBS 的曲线(曲线 a)中,在 $2\theta=19.8^\circ, 22.1^\circ, 22.8^\circ, 29.3^\circ$ 附近分别出现 PBS (020), (021), (110), (111) 晶面主衍射峰^[23]。对比图 7 中曲线 a 和曲线 b 发现,未改性 DG 的加入, PBS 的晶型和峰强度均未发生明显的改变。对比图 7 中曲线 c、曲线 d 和曲线 e 发现, DG 经过 NaOH 氧化处理后, PBS 的晶型没有发生明显的变化,结晶衍射峰的位置发生变化, 2θ 向大角度方向移动,晶面间距变小,其中可以发现曲线 e 的 (020) 和 (110) 晶面衍射峰强度比曲线 c 升高,生长得到促进。这可能是由于 KH-560 改性碱处理 DG 后,纤维分散性变好,与基体相容性得到改善,纤维可以均匀分散到 PBS 中,微细的颗粒可能促进了 PBS 结晶。

2.4 热稳定性

纯 PBS 及不同工艺处理的复合材料的 TG 曲线如图 8 所示,表 1 是纯 PBS 及不同工艺处理的复合材料的 TG 参数。

对比图 8 中的曲线 a 和曲线 f 可知,纯 PBS 具有优异的耐热性,初始分解温度达到 300°C 以上,纯 DG 的耐热性能远低于 PBS,初始分解温度比 PBS 低 214°C ,两者直接混合后的初始分解温度略有降低(见曲线 b),对 PBS 的热稳定性影响不大。这可能是由于 DG 粉末中糖类等对纤维和 PBS 的界面



a, b, c, d, e—含义同图 1; f—纯 DG

图 8 纯 PBS 及不同工艺处理的复合材料的 TG 曲线

表 1 纯 PBS 及不同工艺处理的复合材料的 TG 参数 $^\circ\text{C}$

样品	$T_{d-5\%}$	$T_{d-10\%}$	$T_{d-50\%}$
a	361	373	408
b	354	376	411
c	330	361	402
d	336	374	420
e	358	384	422
f	147	190	340

注: a, b, c, d, e 的含义同图 1, f 代表纯 DG, $T_{d-5\%}$ 代表质量损失 5% 时的热分解温度, $T_{d-10\%}$ 代表质量损失 10% 时的热分解温度, $T_{d-50\%}$ 代表质量损失 50% 时的热分解温度。

有一定的粘结作用。与曲线 a (纯 PBS) 相比,曲线 c 的热稳定性下降,其中初始分解温度降低了 31°C 。这可能是由于碱处理 DG 去除杂质和木质素时,纤维素中的部分 β -(1,4)-糖苷键与氢键发生断裂,同 PBS 共混中,纤维分子内和分子间大量存在氢键使纤维团聚,降低了其与 PBS 间的粘结作用。对比曲线 d、曲线 e 与曲线 c 可知,加入改性剂可改善复合材料的热稳定性,其中当采用 2 份 KH-560 改性 7 份经 5% NaOH 溶液处理的 DG 后, PBS/DG 复合材料的 $T_{d-10\%}$ 和 $T_{d-50\%}$ 比纯 PBS 分别提高了 11°C 和 14°C ,这可能是由于 KH-560 表面改性 DG 后,纤维均匀分散在基体中,同时与纤维和 PBS 间产生较强的键合作用,受热分解需要额外的能量破坏这些键能,从而改善了 PBS/DG 复合材料的热稳定性。

2.5 亲疏水性

纯 PBS 及不同工艺处理的复合材料的接触角如图 9 所示。

图 9a~图 9e 的接触角依次为 $89.5^\circ, 77.0^\circ, 68.0^\circ, 73.5^\circ, 69.0^\circ$, 添加 DG 后复合材料的接触角均减小,说明复合材料的亲水性比纯 PBS 增强。这是由于亲水性植物纤维加入到疏水的 PBS 中后,亲水性增加。从图 9c~图 9e 可以发现,图 9c 的接触角最小,亲水性最好。这是由于 DG 经过碱处理后,纤维表面的羟基和酚羟基大量裸露,加上纤维与 PBS 间由于极性差异相容性差,两者接触不紧密,在复合

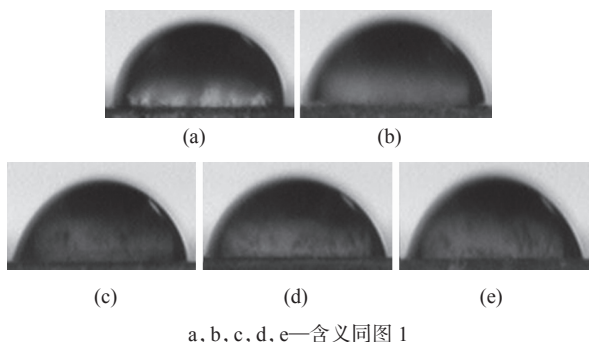


图9 纯PBS及不同工艺处理的复合材料的接触角

材料的表面和内部空隙增多,亲水性相应增强。相比于图9c,图9d、图9e由于改性剂与裸露DG表面的部分羟基和酚羟基等亲水基团发生了反应,加强了纤维与基体间的粘结,界面变得致密,导致亲水性降低。然而,图9e由于使用KH-560改性,水解产生的硅醇具有亲水性,因而较E-44改性后的亲水性有一定的增强。

2.6 生物降解性

(1) 降解质量损失率。

纯PBS及不同工艺处理的复合材料的降解曲线如图10所示。

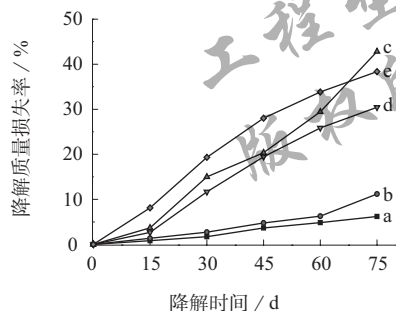


图10 纯PBS及不同工艺处理的复合材料的降解曲线

由图10中的a曲线可以看出,纯PBS降解75d后的质量损失率为6.21%。由图10b可知,当加入7份未改性DG后,复合材料的亲水性增加,微生物分解生物大分子,降解速率加快,降解75d后的质量损失率达到11.19%。由图10中的c~e曲线可知,DG经过5%NaOH溶液处理后,复合材料经过75d降解后的质量损失率分别提高到42.82%,30.43%和38.35%,较纯PBS的降解质量损失率分别提高了5.90,3.90和5.16倍。这是由于碱处理后,纤维表面裸露大量羟基和酚羟基,增加了复合材料的亲水性,以及材料空隙增多,易于微生物攻击亲水基团,从而大大提高了复合材料的降解速率,这与图9复合材料的亲水性分析结果一致。

(2) 降解后表面形貌观测。

图11是纯PBS及不同工艺处理的复合材料经过75d堆肥降解的表面SEM照片。

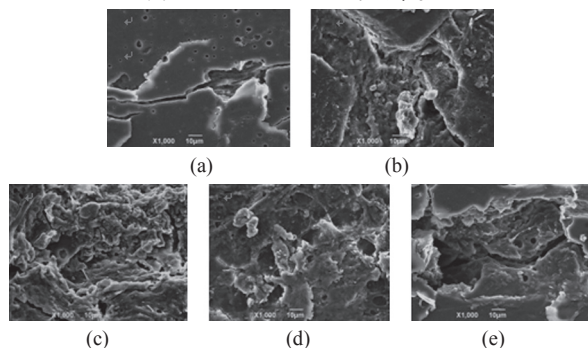


图11 纯PBS及不同工艺处理的复合材料堆肥降解75d的表面SEM照片

由图11a可知,纯PBS降解75d的表面出现少量的孔洞和裂纹,降解效果不明显。由图11b可知,加入7份未改性的DG后,复合材料降解75d的降解效果较明显。由图11c~11e可知,DG经过碱处理后复合材料降解75d的表面降解效果较纯PBS大幅提高,尤其图11c碱处理后未采用改性剂处理时,复合材料的表面破损最为严重,降解效果最为显著,这与图9亲水性测试结果和图10降解质量损失率结果一致。

3 结论

(1) 未改性DG的加入,可以改善PBS的拉伸性能。当粒径为109 μm 的未改性DG添加量为7份时,与纯PBS相比,PBS/DG复合材料的拉伸强度和断裂伸长率分别提高了15.56%和20.31%。

(2) 在40℃水浴下,当DG经过5%NaOH溶液搅拌处理30min后,纤维与PBS的极性差异导致相容性较差,断裂伸长率下降。当用2份KH-560表面改性7份经5%NaOH溶液处理的DG后,复合材料的拉伸性能显著提高,与纯PBS相比,拉伸强度和断裂伸长率分别提高了23.66%和33.18%。

(3) 加入DG对PBS的晶型没有明显改变,复合材料均具有良好的热稳定性,初始分解温度仍在300℃以上。其中用2份KH-560表面改性7份经5%NaOH溶液处理的DG后,复合材料的 $T_{d-10\%}$ 和 $T_{d-50\%}$ 较纯PBS分别提高了11℃和14℃。

(4) 亲水DG纤维的加入,增强了复合材料的亲水性。经NaOH氧化处理后,PBS/DG复合材料的亲水性明显提高,降解速率加快,经过75d堆肥降解的质量损失率达到42.82%,较纯PBS提高

了 5.90 倍。采用 2 份 KH-560 表面改性 7 份经 5% NaOH 溶液处理的 DG 后, PBS/DG 复合材料经 75 d 堆肥降解后, 质量损失率比纯 PBS 提高了 5.16 倍, 综合性能最佳。

参考文献

- [1] Gilroyed B H, Li C, Reuter T, et al. Influence of distiller's grains and condensed tannins in the diet of feedlot cattle on biohydrogen production from cattle manure[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2015, 40(18):6 050-6 058.
- [2] Liu Keshun. Chemical composition of distillers grains, a review[J]. Journal of agricultural and food chemistry, 2011, 59(5):1 508-1 526.
- [3] 胡伟, 陈豫. 多粮型白酒酒糟成分分析研究[J]. 食品工业科技, 2015(2):118-125.
- Hu Wei, Chen Yu. Study on the contents of distiller's grains of multiple-grains[J]. Science and Technology of Food Industry, 2015(2):118-125.
- [4] Mandimikaa T, Paturib G, De Guzmanc C E, et al. Effects of dietary broccoli fibre and corn oil on serum lipids, faecal bile acid excretion and hepatic gene expression in rats[J]. Food Chemistry, 2012, 131(4):1 272-1 278.
- [5] 朱开宪, 赵金松. 酒糟纤维素提取工艺研究[J]. 酿酒科技, 2011(6):88-90.
- Zhu Kaixian, Zhao Jinsong. Study on the extraction techniques of cellulose from distiller's grains[J]. Liquor-Making Science & Technology, 2011(6):88-90.
- [6] Luo Xuegang. Evaluation of distillers grains as fillers for low density polyethylene: Mechanical, rheological and thermal characterization[J]. Composites Science and Technology, 2013, 89:175-179.
- [7] 赵晓青, 王芳, 邓利, 等. 酒糟/废旧聚乙烯复合材料[J]. 塑料, 2013, 42(6):51-53.
- Zhao Xiaoqing, Wang Fang, Deng Li, et al. Vinasse/waste polyethylene composite[J]. Plastics, 2013, 42(6):51-53.
- [8] 戚方伟, 罗学刚, 李科, 等. 酒糟增强聚丙烯复合材料的制备与性能研究[J]. 中国塑料, 2014, 28(1):43-48.
- Qi Fangwei, Luo Xuegang, Li Ke, et al. Preparation and properties of distillers grains reinforced polypropylene composite[J]. China Plastics, 2014, 28(1):43-48.
- [9] Bals B, Balan V, Dale B. Integrating alkaline extraction of proteins with enzymatic hydrolysis of cellulose from wet distiller's grains and solubles[J]. Bioresource Technology, 2009, 100(23):5 876-5 883.
- [10] 赵晓青. 酒精作为增强相的木塑复合材料的研究[D]. 北京化工大学, 2013.
- Zhao Xiaoqing. Study on preparation of wood-plastics composites using vinasse as a strengthening phase[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2013.
- [11] Venkateshwaran N, Perumal A E, Arunsundaranayagam D. Fiber surface treatment and its effect on mechanical and visco-elastic behaviour of banana/epoxy composite[J]. Materials & Design, 2013, 47(5):151-159.
- [12] Kim Y, Hendrickson R, Mosier N S, et al. Effect of compositional variability of distillers' grains on cellulosic ethanol production[J]. Bioresource Technology, 2010, 101(14):5 385-5 393.
- [13] 强琪, 张敏, 徐丹, 等. 纤维改性对小麦秸秆纤维/PBS 复合材料性能的影响[J]. 塑料科技, 2013, 41(1):78-83.
- Qiang Qi, Zhang Min, Xu Dan, et al. Effect of straw fiber modification on properties for wheat straw fiber/PBS Composite[J]. Plastics Science and Technology, 2013, 41(1):78-83.
- [14] 李新功, 吴义强, 郑霞, 等. 偶联剂在改善天然植物纤维/塑料界面相容性的应用[J]. 高分子通报, 2010(1):7-10.
- Li Xingong, Wu Yiqiang, Zheng Xia, et al. Application of coupling agents in improving the compatibility between natural plant fibers/resin[J]. Polymer Bulletin, 2010(1):7-10.
- [15] Phua Y J, Lau N S, Sudesh K, et al. Biodegradability studies of poly(butylene succinate)/organo-montmorillonite nanocomposites under controlled compost soil conditions: effects of clay loading and compatibiliser[J]. Polymer Degradation and Stability, 2012, 97(8):1 345-1 354.
- [16] 强琪, 张敏, 徐丹, 等. 改性小麦秸秆纤维对 PBS 复合材料性能的影响研究[J]. 塑料工业, 2012, 40(10):52-57.
- Qiang Qi, Zhang Min, Xu Dan, et al. Study on impact of modified wheat straw fibers on PBS composites properties[J]. China Plastics Industry, 2012, 40(10):52-57.
- [17] 辛治坤, 李宁, 赵清香, 等. PBS/竹纤维复合材料的研究[J]. 化工新型材料, 2015, 43(6):91-93.
- Xin Zhikun, Li Ning, Zhao Qingxiang, et al. Research on PBS/bamboo fiber composites material[J]. New Chemical Materials, 2015, 43(6):91-93.

本刊声明

近期有不法网站和个人假借本刊名义向广大读者征稿, 同时收取高额注册费、审稿费、版面费。本刊特此声明:《工程塑料应用》为中国兵器工业集团第五三研究所(山东非金属材料研究所)主办, 杂志社所在地为山东省济南市, 本刊唯一合法投稿邮箱为 www.epa1973.com, 本刊未委托任何机构和个人从事征稿和组稿业务。请广大作者牢记本刊投稿邮箱, 辨别来电属地, 不要给个人账户汇款, 防止受骗。本刊保留对相关网站和个人追究法律责任的权利。

(工程塑料应用杂志社)