

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2016.11.012

PLA/木薯厌氧渣复合材料的制备工艺^{*}

王晓彤^{1,2}, 黄丽婕^{1,2}, 陈杰^{1,2}, 古碧³, 谢彩锋¹, 黄崇杏¹, 周雷^{1,2}, 刘康¹, 刘汉东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]

摘要:以木薯厌氧渣为填料, 聚乳酸(PLA)为基体, 采用模压成型制备了 PLA/木薯厌氧渣复合材料, 探究了木薯渣填充量、偶联剂添加量、机械球磨时间、温度、转速及模压温度、压力、时间等因素对复合材料力学性能的影响。结果表明, 偶联剂占木薯渣质量的 2%, 木薯渣填充量为 10%, 球磨时间为 30 min, 球磨温度为 60℃, 球磨转速为 300 r/min, 模压时间为 6 min, 模压温度为 190℃, 模压压力为 10 MPa 时, 复合材料的弯曲强度为 63.108 MPa, 拉伸强度为 44.155 MPa, 力学性能较好。以 PLA 与木薯厌氧渣为主要原料制备复合材料, 既能有效降低复合材料的生产成本又能使复合材料保持较好的力学性能, 避免了废弃木薯渣对环境的污染, 且为实现生物质资源的高值化利用提供理论依据。

关键词:木薯厌氧渣; 聚乳酸; 硅烷偶联剂; 木塑复合材料; 机械球磨; 模压成型; 力学性能

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2016)11-0053-05

Study on Preparation of PLA/Cassava Residues Wood Plastic Composites

Wang Xiaotong^{1,2}, Huang Lijie^{1,2}, Chen Jie^{1,2}, Gu Bi³, Xie Caifeng¹, Huang Chongxin¹, Zhou Lei^{1,2}, Liu Kang¹, Liu Handong¹

(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)

Abstract: Polylactic acid (PLA)/cassava residues wood plastic composites (WPC) were prepared by hot press molding technology with cassava residues as reinforced material and PLA as plastics matrix, and the effects of cassava residues content, dosage of coupling agent, mechanical milling time, temperature and revolutions, hot pressing temperature, pressure and time on the mechanical properties of the composites were investigated, respectively. Under the conditions of cassava residues content of 10%, weight percent of coupling agent/cassava residues of 2%, mechanical milling time of 30 minutes, temperature of 60℃, and revolutions of 300 r/min, hot pressing time of 6 minutes, temperature of 190℃, and pressure of 10 MPa, the bending strength and tensile strength of the WPC were 63.108 MPa and 44.155 MPa, respectively, indicating the favorable mechanical properties of the composite. The WPC made of cassava residues and PLA has better mechanical properties and lower cost, which can avoid the phenomenon of the environmental pollution caused by waste cassava residues and provide the theory basis to realize the high value of utilization of biomass resources.

Keywords: cassava residues; polylactic acid; silane coupling agent; wood plastic composite; mechanical milling; molding technology; mechanical property

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^[1]。广西木薯产量占全国总量的 70% 以上, 木薯是该区的支柱产业^[2]。木薯厌氧渣主要源于生产乙醇所产生的固体废弃物, 有很高的回收利用价值^[3-4], 目前只有少部分用于生产化肥、饲料, 绝大多数被废弃, 造成了资源浪费和环境污染等问题^[5]。若将其经适当改性, 制可生物降解复合材料, 对经济、环保起到极大作用。

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^[6]。木薯厌氧渣在结构

^{*} 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, 主要从事可再生资源利用及环境保护、木塑复合材料的制备

收稿日期: 2016-08-25

上与其他植物纤维相同,表层有许多羟基,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^[7]。聚乳酸(PLA)原料来源广、可生物降解,且有良好的力学强度^[8],在土壤中能被微生物完全降解,生成水和CO₂。目前,将PLA与木薯厌氧渣混合制复合材料的研究比较少,为避免废弃木薯厌氧渣对环境的污染及实现生物资源的高值化,笔者对PLA/木薯厌氧渣复合材料的制备工艺进行了比较系统的研究,希望为后续研究提供理论支持。

1 实验部分

1.1 主要原料

厌氧发酵木薯渣(简称木薯渣):250~380 μm(40~60目),广西武鸣县安宁淀粉有限责任公司;

PLA粉末:巴斯夫PLA C2124M,东莞市楹圣塑胶化工有限公司;

γ-氨基三乙氧基硅烷(KH550)、γ-缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷(KH560):济南兴飞隆化工有限公司;

无水乙醇、甲醇,分析纯:天津市致远化学试剂有限公司;

冰醋酸,分析纯:成都市科龙化工试剂厂。

1.2 主要设备与仪器

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;

pH计:EL20型,梅特勒-托利多仪器(上海)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

(1) 硅烷偶联剂-醇溶液的配制。

将硅烷偶联剂、醇、去离子水按20:72:8质量比配制硅烷偶联剂-醇溶液。KH550和KH560分别用乙醇、甲醇来配置溶液。由于硅烷偶联剂的

水解速率与pH值有关,pH=7时最慢。因此,除了氨基硅烷(KH550)外,都需要调节溶液的pH值^[9],用冰醋酸调节KH560溶液pH值为4~5。

(2) 木薯渣的偶联改性。

将木薯渣105℃下烘干至水分低于3%,将纤维分别加入(硅烷偶联剂含量相当于纤维质量的)1%,2%,3%,4%的硅烷偶联剂-醇溶液中搅拌均匀,在78℃下活化2h。反应完成,抽滤,再在105℃下烘干至水分低于3%。

(3) 试样的成型与加工。

将在高速混合机中混合均匀的PLA和木薯渣加入到球磨机中进行球磨,将磨好的样料放入到模具中,在平板硫化机上模压制得样片。

1.4 性能测试

拉伸性能按GB/T 1040.2-2006测试,拉伸速率10 mm/min;

弯曲性能按GB/T 1449-2005测试,跨度64 mm,弯曲速率2 mm/min。

2 结果讨论

2.1 木薯渣填充量对复合材料力学性能的影响

固定机械球磨时间为1h,球磨温度为50℃,球磨转速为300 r/min,模压温度为190℃,模压压力为10 MPa,模压时间为8 min,图1示出不同木薯渣含量复合材料的力学性能。

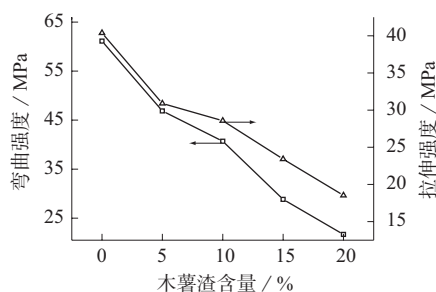


图1 不同木薯渣含量复合材料的力学性能

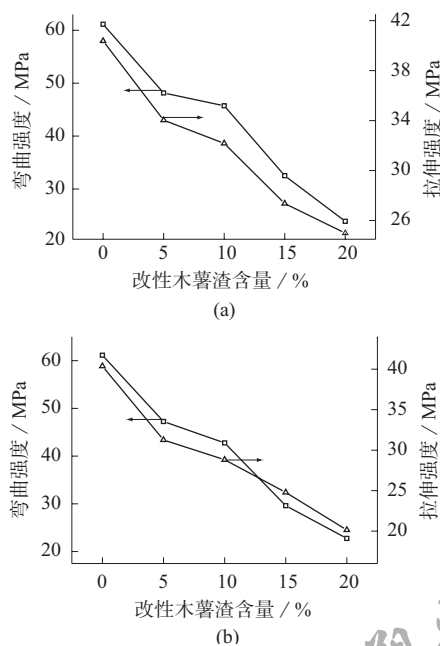
由图1可看出,随着木薯渣添加量的增加,复合材料的力学性能降低。木薯渣纤维中含有大量的极性羟基,使得纤维易发生团聚,与非极性PLA的相容性差,随着纤维添加量的增加,纤维在PLA中分布不均的现象加剧,导致应力集中,因此材料的力学性能降低^[7]。当木薯渣质量分数为10%时,既能有效降低复合材料的生产成本又能使复合材料保持较好的力学性能。

2.2 偶联剂对复合材料力学性能的影响

(1) 改性木薯渣填充量的影响。

固定机械球磨时间为1h,球磨温度为50℃,球

磨转速为 300 r/min,模压温度为 190℃,模压压力为 10 MPa,模压时间为 8 min,偶联剂添加量为木薯渣的 3%,图 2 示出不同改性木薯渣含量复合材料的力学性能。



a—KH550 改性木薯渣; b—KH560 改性木薯渣

图 2 不同改性木薯渣含量复合材料的力学性能

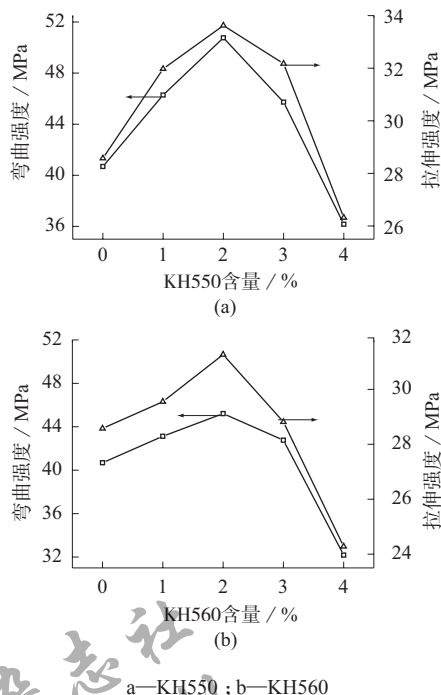
由图 2 可见,木薯渣经偶联改性后复合材料的力学性能变化趋势与原纤维填充复合材料相同,但下降速度较缓慢,说明偶联改性降低了纤维极性,提高其分散性,使得与 PLA 的相容性改善。研究发现, KH550 对纤维的改性效果优于 KH560 的改性效果,这与周长奉等^[10]的研究结果一致。

(2) 偶联剂添加量的影响。

图 3 示出木薯渣含量为 10% 时,不同偶联剂添加量(占木薯渣的质量分数)复合材料的力学性能。

由图 3 可知,偶联剂含量不超过木薯渣的 3% 时,复合材料的力学性能均有所改善。当偶联剂添加量较小时,不能有效阻止木薯渣纤维团聚,界面相容性改善不明显;当偶联剂添加量过多时,在体系中形成多分子层或部分聚集而降低纤维与 PLA 间的相容性,材料力学性能降低。当添加 2% 偶联剂时,既能有效地与木薯渣反应,在其表面形成均匀的偶联剂单分子层,又在材料两种主要成分间起“桥”连接的作用,从而提高材料的力学性能^[11]。

综上可知, KH550 添加量占木薯渣质量的 2%,改性木薯渣添加量为 10% 时,复合材料的力学性能最佳,故后续实验中固定该条件。



a—KH550; b—KH560

图 3 不同偶联剂添加量复合材料的力学性能

2.3 机械球磨对复合材料力学性能的影响

(1) 机械球磨时间的影响。

固定机械球磨温度为 50℃,球磨转速为 300 r/min,模压温度为 190℃,模压压力为 10 MPa,模压时间为 8 min,图 4 示出不同机械球磨时间复合材料的力学性能。

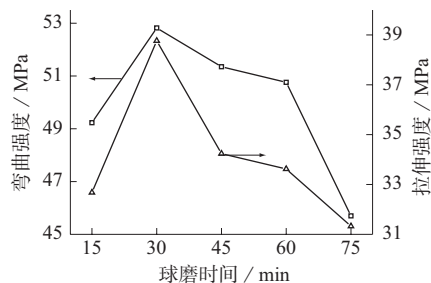


图 4 不同机械球磨时间复合材料的力学性能

由图 4 可知,当机械球磨时间从 15 min 增加到 30 min 时,复合材料的力学性能提高;当球磨时间继续增加,材料的力学性能反而下降,这是因为过长的球磨时间使纤维变短,在材料中的支撑效果变弱,降低了材料的力学性能。球磨对木薯渣还具有加热烘干等物理改性的效果,适当的球磨时间对木薯渣表面改性有利^[7]。

(2) 机械球磨转速的影响。

固定机械球磨温度为 50℃,球磨时间为 30 min,图 5 示出不同机械球磨转速时复合材料的力学性能。

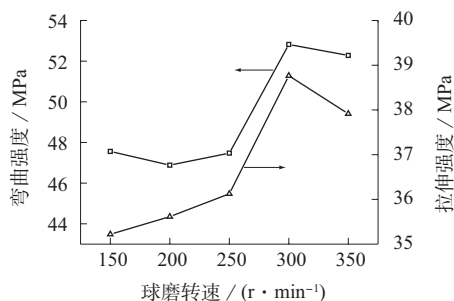


图5 不同机械球磨转速时复合材料的力学性能

由图5可知,当机械球磨转速从150 r/min增加到300 r/min时,复合材料的力学性能基本呈上升趋势。球磨转速的提高,增加了单位时间内纤维与PLA的接触频率,利于二者混合均匀,提高材料的力学性能。但转速过快,既不利于对球磨机器的使用和维护,同时也降低了材料的力学性能,转速过高还使长纤维磨碎的过于短小,在PLA中的支撑和增强效果减弱。

(3) 机械球磨温度的影响。

固定机械球磨时间为30 min,球磨转速为300 r/min,图6示出不同机械球磨温度时复合材料的力学性能。

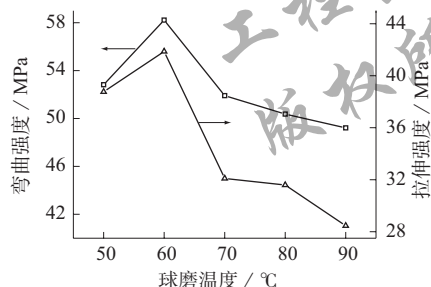


图6 不同机械球磨温度时复合材料的力学性能

由图6可知,当球磨温度从50℃上升至60℃时,材料的力学性能呈上升趋势,之后随着球磨温度的升高,材料的力学性能急剧下降。机械活化使KH550与纤维中的羟基进一步发生作用,热压成型后,材料力学强度提高。当温度超过60℃后,材料的力学性能反而下降,是由于过高温度不利于KH550在混合物中分布均匀。

2.4 模压对复合材料力学性能的影响

(1) 模压时间的影响。

固定机械球磨时间为30 min,球磨转速为300 r/min,球磨温度为60℃,模压温度为190℃,热压压力为10 MPa,图7示出不同模压时间复合材料的力学性能。

由图7可知,当模压时间从4 min升至6 min

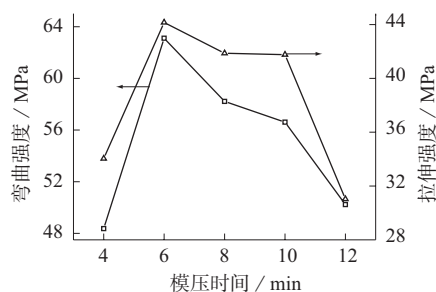


图7 不同模压时间复合材料的力学性能

时,材料的力学性能提高,随着模压时间的进一步增加,材料的力学性能降低。复合材料界面的形成是基体在纤维表面浸润和铺展的过程^[12],模压时间越长,PLA铺展和包覆纤维的效果越好,材料的力学性能越高^[13]。但在高温下,长时间模压,木薯渣开始炭化,使其在基体中的支撑作用变弱,材料的力学性能降低^[14]。

(2) 模压压力的影响。

固定模压温度为190℃,模压时间为6 min,图8示出不同模压压力时复合材料的力学性能。

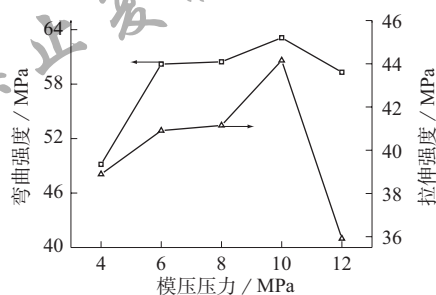


图8 不同模压压力复合材料的力学性能

由图8可知,当模压压力从4 MPa升至10 MPa时,复合材料的强度提高,之后随着模压压力的增加,材料的力学性能降低。模压压力较小时,PLA受到的促使其向纤维渗透的外部作用力较小,不利于其对纤维的浸润和包覆,材料力学性能较差^[15]。当压力过高时,PLA与纤维间结合压缩率达到极限,纤维结构遭到破坏,材料力学强度降低。因此,适当的模压压力有利于纤维与PLA间更好的融合,使分子间结合紧密,增强内部交联程度,使材料力学性能最佳^[14]。

(3) 模压温度的影响。

固定模压压力为10 MPa,模压时间为6 min,图9示出不同模压温度时复合材料的力学性能。

由图9可知,复合材料的力学性能随模压温度的增加先上升后下降。当温度较低时,PLA熔融效果不佳,流动性较差,随着温度的升高,PLA对木薯渣的浸润和铺展效果提高,力学性能增强。在

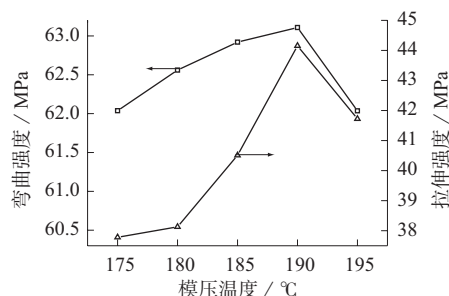


图9 不同模压温度复合材料的力学性能

190℃时,力学性能达到最佳。但随着温度继续升高,材料的力学性能降低,是因为纤维在200℃左右时开始发生降解,使其在材料中的支撑作用变差^[14]。

3 结论

(1) 添加硅烷偶联剂降低了木薯渣纤维的极性,提高了纤维与PLA的相容性,且KH550对材料力学强度的改进效果最佳。

(2) 机械球磨利于木薯渣纤维表面改性,能有效提高复合材料的力学强度;通过单因素实验确定了最佳球磨时间为30 min,球磨温度为60℃,球磨转速为300 r/min。

(3) 最优模压工艺条件为:温度190℃,压力10 MPa,时间6 min。

参考文献

- [1] 王春红,任子龙,李珊,等. 苎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.
- [2] 谢铭,李肖. 广西木薯生物燃料乙醇产业发展分析[J]. 江苏农业科学,2010(3):471-474.
Xie Ming, Li Xiao. Analyzed the development on guangxi cassava ethanol biofuel industry[J]. Jiangsu Agricultural Sciences, 2010(3):471-474.
- [3] 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):14308-14310.
Pu Yuewu, Liu Jian. Study on biogas production of cassava dregs by anaerobic fermentation[J]. Journal of Anhui Agricultural Sciences, 2009, 37(29):14308-14310.
- [4] 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):2793-2794.
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):2793-2794.
- [5] 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(3):165-167.
- [6] 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.
- [7] 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.
- [8] Zhang Jianfeng, Sun Xiuzhi. Mechanical properties of poly(lactic acid) / starch composites compatibilized by maleic anhydride[J]. Biomacromolecules, 2004, 5(4):1446-1451.
- [9] 秦利军. 稻草/聚乳酸复合材料的制备及其界面改性研究[D]. 兰州:兰州大学,2011.
Qin Lijun. Study on preparation and interface modification of rice straw fiber / poly(lactic acid) composites[D]. Lanzhou:Lanzhou University, 2011.
- [10] 周长奉,彭培辉,吴彩茵茵,等. 硅烷偶联剂对PLA/木粉复合材料性能的影响[J]. 塑料科技,2014,42(12):85-89.
Zhou Changfeng, Peng Peihui, Wu Caiyinyin, et al. Effect of silane coupling agent on properties of PLA / wood flour composites[J]. Plastics Science and Technology, 2014, 42(12):85-89.
- [11] 周娟娟. 麦秸纤维与聚乳酸相容性及其复合材料增韧改性的研究[D]. 南京:南京航空航天大学,2011.
Zhou Juanjuan. Study on the compatibility of wheat straw fiber and poly (lactic acid) (PLA) and the toughness of the composite[D]. Nanjing:Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2011.
- [12] Grigoriou A H. Straw-wood composites bonded with various adhesive systems[J]. Wood Science & Technology, 2000, 34(4):355-365.
- [13] 崔勇,陈磊,许民. 改性稻草/高密度聚乙烯复合材料的工艺性能[J]. 东北林业大学学报,2009,37(12):75-77.
Cui Yong, Chen Lei, Xu Min. Technological properties of modified straw / HDPE composites[J]. Journal of Northeast Forestry University, 2009, 37(12):75-77.
- [14] 郑云磊. 造纸污泥理化性质和木塑复合材料制备研究[D]. 南宁:广西大学,2013.
Zheng Yunlei. Research of paper mill sludge physicochemical properties and properties and preparation of wood-plastic composites[D]. Nanning:Guangxi University, 2013.
- [15] 赫彝姗,张紫茵,刘彤,等. 木粉增强木质素/环氧树脂复合材料的制备与力学性能[J]. 化学与黏合,2013,35(3):26-28.
He Shanshan, Zhang Ziyin, Liu Tong, et al. Preparation and mechanical properties of lignin-epoxy resin composite reinforced by wood flour[J]. Chemistry and Adhesion, 2013, 35(3):26-28.