

研究与开发

环氧大豆油对生物复合材料制备及性能的影响

逯柳^{1,2,4}, 李琴², 张明³, 陈鹏⁴, 吴智慧¹, 顾群⁴

(1. 南京林业大学, 江苏南京 210037; 2. 浙江省林科院竹类研究重点实验室, 浙江杭州 310023;

3. 宁波天安生物材料有限公司, 浙江宁波 315800; 4. 中国科学院宁波材料技术与工程研究所, 浙江宁波 315201)

摘要: 以生物基可降解塑料聚羟基丁酸戊酸酯(PHBV)、竹纤维及环氧大豆油(增塑剂)、马来酸酐(偶联剂)、氯化硼(成核剂)为原料,通过共混挤出、注塑成型工艺制得生物复合材料,分析环氧大豆油的添加量对复合材料工艺及性能的影响。研究表明,环氧大豆油的添加,可改善复合材料的加工性能,其最适宜添加量为 PHBV 质量的 0.15 倍。

关键词: 环氧大豆油; 竹纤维; 聚羟基丁酸戊酸酯; 力学性能; 热变形温度

中图分类号: TB332; TS653 文献标识码: A 文章编号: 1001-8654(2011)04-0011-04

Influence of Epoxidized Soybean Oil on Preparation and Properties of Biocomposites

LU Liu^{1,2,4}, LI Qin², ZHANG Ming³, CHEN Peng⁴, WU Zhi-hui¹, Gu Qun⁴

(1. Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, Jiangsu, China; 2. Zhejiang Provincial Key Lab for Bamboo Research, Zhejiang Forestry Academy, Hangzhou 310023, Zhejiang, China; 3. Tianan Biologic Material Co., Ltd, Ningbo 315800, Zhejiang, China;

4. Ningbo Institute of Material Technology&Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, Zhejiang, China)

Abstract: Biocomposites were made using poly (hydroxybutyrate-co-valerate) (PHBV), natural bamboo fiber, epoxidized soybean oil (ESO), a coupling agent and a nucleating agent. The effect of ESO contents on the processing and properties of the biocomposites was studied. The results showed that the processing properties of biocomposites were greatly improved with the addition of ESO; the optimum content of ESO was 0.15 times the quantity of PHBV.

Key words: epoxidized soybean oil; bamboo flour; poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate); mechanical property; heat deflection temperature

聚羟基丁酸戊酸酯(poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate), PHBV)是以淀粉为原料,通过微生物发酵方法制备而成的生物基塑料,具有良好的生物降解性、相容性和力学性能。以 PHBV 为基体,其他类纤维为增强体或填充物,可以制得性能各异的生物复合材料,应用于包装等诸多领域,替代以不可再生资源为原料合成的材料。然而,PHBV 居高不下的成本,及一些性能缺陷,如加工窗口窄、结晶速度慢、韧性差等,严重制约了其应用空间的扩展。

竹材因具有较高的比强度和比模量等特性,其加工剩余物亦成为复合增强材料之一。以竹纤维填充 PHBV,制备生物复合材料,能有效降低材料成本、改善力学性能,同时保持材料的可再生特性^[1-2]。

对于复合材料而言,较高的填充量是充分发挥其性能优势的必要条件之一,但同时也带来加工方面的问题,如熔体黏度高、流动性差等。因此,添加增塑剂,对于改进加工问题和保证制品性能至关重要。

鉴于以上原因,笔者以 PHBV 和竹纤维为原料,同时采用无毒、耐光、耐热、耐水、耐候性优良的可降解的环氧大豆油(Epoxidized soybean oil, ESO)作为增塑剂,通过螺杆挤出共混和注塑成型制备生物复合材料,分析 ESO 添加量对生物复合材料加工工艺及

收稿日期: 2011-01-07; 修改日期: 2011-06-10

基金项目: 浙江省重大科技专项(优先主题)农业项目(2008C12086)。

作者简介: 逯柳(1983—),男,南京林业大学硕士研究生。

通讯作者: 李琴,女,浙江省林科院研究员。

综合性能(力学性能、耐热性、热降解性)的影响,并结合材料微观形貌,分析增塑剂的作用机理,为合理制定制备工艺提供依据。

1 试验材料与方法

1.1 材料

1) 毛竹 (*Phyllostachys pubescens*) 纤维 (Bamboo flour, BF), 平均长度为 0.91 mm, 平均直径为 0.18 mm, 干燥至含水率 < 1%, 临安明珠竹木粉有限公司提供;

2) 聚羟基丁酸戊酸酯 (PHBV) 粉, $M_w = 385\ 000\text{ g/mol}$, 羟基戊酸 (Hydroxyvalerate, HV) 的质量分数为 3%, 宁波天安生物科技有限公司提供;

3) 马来酸酐 (Maleic anhydride, MA), 偶联剂, 化学纯, 国药集团化学试剂有限公司产;

4) 过氧化苯甲酰 (Benzoyl peroxide, BPO), 接枝共聚引发剂, 与 MA 一起使用。化学纯, 上海晶纯试剂有限公司产;

5) 环氧大豆油 (ESO), 市售, 增塑剂;

6) 氮化硼 (Boron nitride, BN), PHBV 成核剂, 提高 PHBV 基体的结晶速率。

1.2 设备与仪器

转矩流变仪; 注塑成型机; 热失重分析仪; 万能材料试验机; 组合式冲击试验机; 热变形-维卡测定仪; 高速搅拌机; 真空干燥箱; 扫描电子显微镜。

1.3 试样制备方法

工艺流程为:

PHBV → 干燥 → 助剂 → 高速共混 → 挤出造粒 → 粒料干燥 → 注塑成型 → 测试样条
竹纤维 → 干燥

1) 竹纤维与 PHBV 粉分别在 130、80 °C 下, 真空干燥 12 h。

2) 将材料以一定比例, 在高速搅拌机中, 以 3 000 r/min 共混 5 min。

固定原料配比为: $m(\text{PHBV}) : m(\text{BF}) : m(\text{MA}) : m(\text{BPO}) : m(\text{BN}) = 100 : 125 : 2 : 1.5 : 1$; 改变 ESO 的添加量, 分别为 $m(\text{BN})$ 的 0、7.5、15、22.5 倍, 制备 4 种复合材料, 记为 PFO-0、PFO-1、PFO-2、PFO-3。

3) 将共混材料通过转矩流变仪共混挤出。

根据前期试验发现, PHBV 的熔点较低 (165 °C), 起始分解温度在 180 °C 左右, 加工窗口窄。考虑到挤出和注塑成型中, 材料在螺杆内所受剪切作用力

较强, 易引起熔体温度上升, 材料降解。因此, 转矩流变仪的最高温度控制在 175 °C。从加料口到口模, 各段温度设置为 155、160、165、168 °C, 螺杆转速为 60 r/min。

4) 完成造粒, 在 70 °C 下真空干燥 12 h, 再注塑制备标准测试样条。

注塑机模口温度为 170 °C, 模具温度为室温, 冷却时间为 20~30 s, 注塑压力为 50~130 MPa, 以能够顺利注塑的最小压力为宜。

1.4 性能测试与结构表征方法

按 ASTM D 638《塑料拉伸性能标准试验方法》, 测试材料的拉伸模量和拉伸强度, 拉伸速度 5 mm/min; 按 ASTM D 790《未增强和增强塑料及电绝缘材料挠曲性能的试验方法》, 测试弯曲模量和弯曲强度; 按 ASTM D 256《塑料的抗悬臂摆锤式冲击性的标准试验方法》、ASTM D 4812《塑料无缺口悬臂梁抗冲击强度的标准试验方法》, 分别测试悬臂梁缺口冲击强度、无缺口冲击强度;

按 ASTM D 648《沿边位置弯曲负荷下塑料的挠曲温度的试验方法》, 测试热变形温度 (Heat deflection temperature, HDT); 采用热失重分析仪测试材料的热稳定性, 氮气保护下以 20 °C/min 的速度, 从 25 °C 升至 600 °C;

采用扫描电子显微镜观察材料的微观形貌, 加速电压为 10 kV。

2 试验结果与讨论

2.1 ESO 添加量对挤出与注塑工艺的影响

转矩流变仪螺杆的转矩数值, 可反映熔体黏度, 从而衡量材料加工的难易程度。由表 1 结果可知, 在螺杆转速均为 60 r/min 的平稳条件下, 随着 ESO 添加量的增加, 螺杆的扭矩逐渐降低。

表 1 相同转速下螺杆扭矩

Tab. 1 The screw torque at the same speed

试样	扭矩 / N·m	最佳注塑压力 / MPa
PFO-0	50~55	130
PFO-1	40~50	120
PFO-2	20~25	80
PFO-3	10~15	50

在试验中发现, PFO-0、PFO-1、PFO-2 能够连续性挤出条状试样, 表面光滑; 而 PFO-3 挤出的样条未能形成连续状。显然, 随着 ESO 添加量的增加, 复合材料的熔体黏度降低, 使其共混挤出性能大为改善。

在相同的温度条件下,随着 ESO 含量的增加,注塑标准试样所需的注塑压力(表 1)逐渐降低。其中,在 PFO-2 和 PFO-3 试样的注塑过程中,注塑机料筒温度正常,注塑成型顺利,条状试样的颜色接近竹材本色;而 PFO-0 和 PFO-1 试样的注塑压力较高,仍然出现充模不满、模口堵塞等问题,同时料筒温度急速上升,超过设定温度 5~10 ℃,注塑出的样条颜色亦较深。结果表明,增塑剂 ESO 起到润滑熔体的作用,显著改善了复合材料的加工性能。

2.2 ESO 添加量对复合材料力学性能的影响

复合材料的力学性能检测结果,列于表 2。

表 2 ESO 加量对复合材料性能的影响

Tab. 2 Performance of biocomposites made with ESO

试样	拉伸性能		弯曲性能		冲击强度/		热变形
	模量/	强度/	模量/	强度/	(KJ·m ⁻²)		温度/
	GPa	MPa	GPa	MPa	缺口	无缺口	℃
纯 PHBV	3.24	25.86	3.06	42.21	1.79	5.90	97.70
PFO-0	5.15	20.70	7.05	50.73	1.37	4.60	136.30
PFO-1	4.72	19.27	4.91	33.44	1.89	5.03	135.34
PFO-2	4.89	22.88	5.00	36.67	2.12	5.24	134.15
PFO-3	2.21	10.83	2.66	21.62	2.43	5.42	90.20

2.2.1 对拉伸性能的影响

1) 拉伸模量

如表 2 所示,与纯 PHBV 试样相比,填充竹纤维后的 PFO-0 复合材料试样,拉伸模量提高了近 60%,这显然是由于竹纤维的增强作用;

随着 ESO 的加入,PFO-1、PFO-2 试样的拉伸模量变化不大,但均高于纯 PHBV 试样,说明竹纤维的增强作用仍占据优势;

但当 ESO 的添加量较高时,PFO-3 试样的拉伸模量急剧下降,甚至低于纯 PHBV 试样的拉伸模量,与文献报道^[3-5]一致,这是由于 ESO 的增塑作用,使复合体系的拉伸模量下降。

2) 拉伸强度

复合材料的拉伸强度略低于纯 PHBV 试样,可能与竹纤维/PHBV 间的界面粘结性较弱有关。

ESO 加入对复合材料拉伸强度的影响,与其对拉伸模量的影响相似。当 ESO 添加量较高时,复合材料 PFO-3 试样的拉伸强度显著下降,但在添加量较低时的影响不太明显。

2.2.2 对弯曲性能的影响

复合材料的弯曲性能呈现出与拉伸性能基本一致的变化趋势。竹纤维的填充,使得 PFO-0 试样的弯曲模量较纯 PHBV 试样提高了 1.3 倍。

加入少量 ESO 后,PFO-0、PFO-1 试样的弯曲模量显著下降;ESO 添加量较高时,PFO-3 试样的弯曲模量进一步降低,甚至比纯 PHBV 试样还低 13%。

在弯曲强度上,除 PFO-0 试样的弯曲强度略高于 PHBV 基体外,其余体系的变化趋势与拉伸强度、弯曲模量一致。

2.2.3 对冲击性能的影响

如表 2 所示,PFO-0 试样的冲击强度比纯 PHBV 试样降低 38%,说明竹纤维的加入,减弱了复合材料的冲击性能,与 Singh 等^[2]的结论相同。但是,随着 ESO 的加入,复合材料试样的冲击强度逐渐上升趋势,并且高于纯 PHBV;而其缺口冲击强度显著低于无缺口冲击强度,说明 PHBV 材料的冲击强度具有高度的缺口敏感性。

复合材料的冲击性能取决于多种因素,包括基体与填料本身的性质、填料与基体的界面粘结性、复合塑料中的缺陷等^[6]。PHBV 由于成核密度小,形成大尺寸球晶,导致冲击强度差,而且对缺口极为敏感。因此,改善 PHBV 的冲击韧性,是拓展其应用范围必须解决的重要问题之一。

有研究表明,竹纤维可对 PHBV 起成核作用,降低球晶尺寸,从而起到增韧作用^[7]。本研究在竹纤维填充 PHBV 复合体系中加入适量 ESO,能更加充分地发挥增韧作用,其作用机理有待深入研究。

2.3 ESO 添加量对复合材料热变形温度的影响

由表 2 所示,添加竹纤维的 PFO-0 试样,其 HDT 比纯 PHBV 试样提高了近 40 ℃,主要来自于高填充量竹纤维的增强作用。

加入少量 ESO 后,PFO-1、PFO-2 试样的 HDT 变化不大,保持在 135 ℃左右;但随着 ESO 添加量继续增加,PFO-3 试样的 HDT 急剧降低,甚至略低于纯 PHBV 试样。

PFO-3 试样的 HDT 大幅降低,其原因可能来自两方面:1) 过量的 ESO 阻碍了竹纤维与 PHBV 基体的充分接触,降低了竹纤维与 PHBV 基体的界面粘结强度,受热容易瓦解;2) ESO 导热性好,过量的 ESO 加速了复合材料由表面到内部的热传导,使得竹纤维的支撑作用下降。

2.4 ESO 添加量对复合材料热失重损失率的影响

由图 1 可见:PHBV 在 250 ℃左右开始出现降解,至 305 ℃完全降解;竹纤维在 280~300 ℃开始降解、碳化,至 380~400 ℃基本完全碳化;ESO 在 350 ℃左右开始降解,到 500 ℃降解完毕。

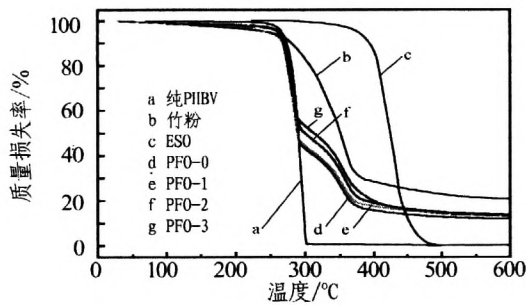


图1 ESO含量对复合材料热质量损失率的影响

Fig. 1 Effects of ESO contents on thermal weight percentage loss of biocomposites

复合材料的降解分为两步:1) 在250℃左右时, PHBV先发生降解;2) 至280~300℃时,竹纤维亦开始降解;至400℃左右时,复合材料的降解基本完成。其中,在较高温度(300~400℃)的降解过程中, PFO-1、PFO-2、PFO-3试样的质量损失率逐渐减小,这主要是由于ESO的降解温度较高,随着ESO的比例不断增加,延缓了复合材料的完全降解。

2.5 微观形貌分析

由图2所示,复合材料断面存在着大量凹槽、孔洞和微断面,是由于竹纤维剥离、拔出与断裂而形成。较高的填充量容易导致竹纤维团聚,进而影响其在PHBV基体中的分散,这在PFO-0中较为明显,可见竹纤维相互间剥离所留下的束状凹槽。

PFO-1、PFO-2试样的微观断面显示,竹纤维在PHBV中的分散较为均匀,亦存在由竹纤维拔出或断裂所留下的孔洞和微断面。说明加入适量ESO,不仅促进竹纤维在PHBV基体中分散均匀,而且未减弱竹纤维与基体间的界面粘结强度,从而使复合材料获得较好的力学性能。

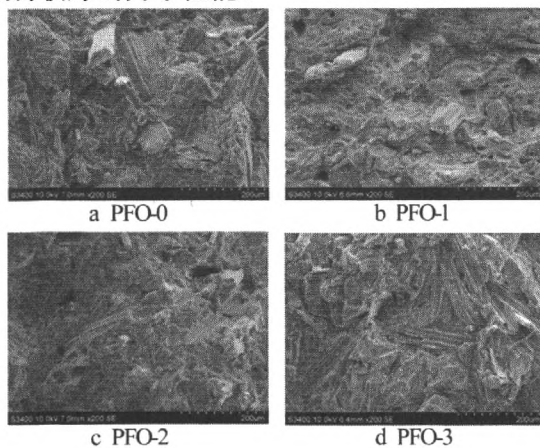


图2 生物复合材料脆断面的扫描电镜图片

Fig. 2 SEM pictures of fracture surface of Biocomposites

PFO-3试样存在与PFO-0类似的竹纤维团聚现象。其原因可能是过量的ESO充分浸润竹纤维,引起竹纤维粘结,与PHBV基体难以形成较强的机械互锁作用,降低了复合材料的力学性能。

3 结论

1) 添加适量ESO,制备竹纤维填充PHBV生物复合材料,可使复合材料的加工性能大为改善,且最佳用量为0.15m(PHBV);

2) 生物复合材料呈两步热降解过程,分别对应PHBV和竹纤维的热降解,加入ESO使复合材料的热降解过程有所延缓;

3) 生物复合材料的断面扫描电镜图片显示,加入适量ESO,有助于复合材料中竹纤维的分散,并且不会减弱与PHBV基体间的界面粘结性;

4) 生物复合材料的韧性不佳,制约其应用,是未来的研究重点之一。

参考文献:

- [1] Maurizio A, Gordana B G, Aleksandra B, et al. Poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)-based biocomposites reinforced with kenaf fibers[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2007, 104 (5): 3192-3200.
- [2] Singh S, Mohanty A K, Sugie T, et al. Renewable resource based biocomposites from natural fiber and polyhydroxybutyrate-co-valerate (PHBV) bioplastic[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2008, 39(5): 875-886.
- [3] Choi J S, Park W H. Effect of biodegradable plasticizers on thermal and mechanical properties of poly-(3-hydroxybutyrate) [J]. Polymer Testing, 2004, 23(4): 455-460.
- [4] Mözgür Seydibeyoglu, Manjusri Misra, Amar Mohanty. Synergistic improvements in the impact strength and % elongation of polyhydroxybutyrate-co-valerate copolymers with functionalized soybean oils and POSS[J]. International Journal of Plastics Technology, 2010, 14(1): 1-16.
- [5] Xu Y Q, Qu J P. Mechanical and rheological properties of epoxidized soybean oil plasticized poly(lactic acid) [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2009, 112(6): 3185-3191.
- [6] Kamdem D P, Jiang H H, Cui W N, et al. Properties of wood plastic composites made of recycled HDPE and wood flour from CCA-treated wood removed from service[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2004, 35(3): 347-355.
- [7] JUN Q. Investigation of crystallization of poly (3-Hydroxybutyrate-co-3-Hydroxyvalerate) and their bamboo fiber reinforced composites [D]. Washington: Washington State University, 2006:73-75.

(责任编辑 向琴)