

PLA/PBAT/竹粉可降解复合材料的制备及性能

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2024.06.001

李敏文¹ 黄静旭¹

李知函^{1,2} 胡 灿³

1. 湖南工业大学

包装与材料工程学院

湖南 株洲 412007

2. 中南林业科技大学

材料科学与工程学院

湖南 长沙 410004

3. 湖南工业大学

醴陵陶瓷学院

湖南 株洲 412299

摘 要: 以可降解聚合物聚乳酸 (PLA) 和聚己二酸 / 对苯二甲酸丁二酯 (PBAT) 为原料, 按照质量比为 75:25 混合, 经熔融剪切挤出制备 PLA/PBAT 共混聚合物基体, 再选用硅烷偶联剂 KH-550 改性的竹粉 (KBP) 为增强相, 采用模压成型制备竹粉复合材料 PLA/PBAT/KBP, 并对材料的物化性能进行表征测试。差示扫描量热和偏光显微镜测试结果表明, PBAT 和 KBP 通过异相成核效应协同促进 PLA 晶核快速形成与生长, 提高了复合材料的结晶度。力学性能测试结果表明, 加入一定质量的 KBP 未显著弱化聚合物基体的力学性能, 提高了复合材料的拉伸模量和弯曲模量。添加竹粉能够减少生物质聚酯的使用, 有效降低生产制备成本, 实现对资源综合利用的同时, 也在响应以竹代塑倡议方面做出了有益尝试。

关键词: 竹粉; 聚乳酸; 聚己二酸 / 对苯二甲酸丁二酯; 硅烷偶联剂; 可降解复合材料

中图分类号: TB324; TQ323.4

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2024)06-0001-09

引文格式: 李敏文, 黄静旭, 李知函, 等. PLA/PBAT/竹粉可降解复合材料的制备及性能 [J]. 包装学报, 2024, 16(6): 1-9.

1 研究背景

传统石油基聚合物如酚醛树脂、聚丙烯和聚乙烯等塑料制品的广泛应用, 不仅消耗了大量的石油资源, 还因其难以自然降解, 导致了严重的环境污染^[1-5]。在国家“双碳”战略和全球绿色可持续发展的背景下, 以“低碳生态”为特征的生物质基聚合物引起了广泛关注。这些聚合物包括聚乳酸 (polylactic acid, PLA), 聚丁二酸丁二醇酯 (poly(butylene succinate), PBS)、聚己二酸 / 对苯二甲酸丁二酯和聚己内酯 (poly(butylene adipate-co-terephthalate),

PBAT) 以及聚羟基脂肪酸酯等。这些生物质聚酯不仅具有良好的加工塑型和自然降解性能, 还具备较好的力学性能, 因此在替代石化基聚合物和推动产业绿色转型方面展现出广阔的应用前景^[6]。

PLA 是一种以玉米、番薯等富含淀粉的农作物为原料, 通过微生物发酵转化为乳酸, 再经提纯、聚合而成的高分子聚合物。PLA 具有良好的拉伸强度、刚性和透明度, 已广泛应用于食品、生物医学、汽车零件和农业用品等领域^[7-8]。然而, PLA 脆性大、韧性低以及结晶速率和降解速率较慢等缺点限制了其进一步发展^[9]。PBAT 是以对苯二甲酸、1,4-丁二

收稿日期: 2024-07-07

基金项目: 湖南省重点研发计划项目 (2023GK2040); 湖南省教育厅科学研究基金资助项目 (22C0306)

作者简介: 李敏文 (2000-), 女, 广东茂名, 湖南工业大学硕士生, 主要研究方向为可降解材料及其功能化,

E-mail: 3078403385@qq.com

通信作者: 李知函 (1987-), 男, 湖南洞口人, 中南林业科技大学讲师, 博士, 主要从事生物质资源绿色应用研究,

E-mail: lizh@hut.edu.cn

醇和对苯二甲酸二甲酯为原料,通过酯化和酯交换反应制备而成的半晶态完全可降解共聚物,其具有良好的柔韧性、弹性、耐冲击性和耐热性,与 PLA 共混可以制备出综合性能良好的生物降解复合材料^[10-12]。然而,PLA 和 PBAT 的制备工艺较为复杂,导致其价格比较昂贵。为了降低生产成本,改善材料性能,可在聚合物中添加天然填料以代替部分生物质聚酯。例如,Ding Y. 等^[13]通过将 PLA、PBAT 与硅藻土和滑石粉熔融混合制备出生物可降解复合材料,该复合材料的断裂伸长率最大可达 78%,冲击强度达到 15 kJ/m²,可应用于绿色包装领域。Fang Y. G. 等^[14]以 PLA 和 PBAT 为聚合物基体,并加入 10% 的增强填料(檀香木粉)和 5% 的活性增容剂(乙二醇四乙酸),通过熔融挤出法制备了生物复合材料,该材料具有 20% 的断裂伸长率和 12.9 KJ/m² 的冲击强度。此外,淀粉^[15]、树皮粉^[16]、小麦秸秆纤维素^[17]、椰壳粉^[18]、木质素^[19] 和谷物面粉片^[20] 等也可与生物质聚酯制备可降解复合材料。

我国是世界上最重要的竹材产地,在竹类资源、栽种面积、竹材蓄积量和产量以及竹产品对外贸易量方面均居世界首位^[21]。竹粉作为竹材加工的副产物,具有来源广、成本低廉、可再生等优点。若将竹粉与生物质聚酯复合制备竹塑料复合材料,不仅能高效利用竹粉,提高竹材的附加价值,还能保持复合材料的生物降解特性并降低生产成本。然而,竹粉中含有大量的醇羟基和酚羟基等亲水性基团,与疏水性生物质聚酯的界面结合性能差,从而导致复合材料的力学性能降低。因此,需要对竹粉进行改性或添加增容剂、增韧剂等来改善竹粉与生物质聚酯的界面相容性。周庆伟等^[22]以 PBAT 和竹粉为原料,环氧化大豆油为增韧剂,采用熔融共混法制备出复合材料。结果表明,当环氧大豆油的质量分数为 20% 时,复合材料的冲击强度为 19.56 KJ/m²,断裂伸长率为 348.99%。Song X. Y. 等^[23]以辛酸亚锡为催化剂,将竹粉接枝到丙交酯上作为增容剂,再与 PLA 和竹粉共混制备复合材料,该复合材料的拉伸强度和冲击强度分别为 55.3 MPa 和 9.56 KJ/m²。

硅烷偶联剂是一类具有亲水基团和疏水基团的两性化合物,可显著改善疏水性生物质聚酯和亲水性竹粉的界面黏附作用,从而提高复合材料的力学性能。目前,鲜有采用表面修饰的竹粉与 PLA 和 PBAT 复合制备全可降解复合材料的研究报道。基

于此,本研究以 PLA 和 PBAT 为聚合物基体,选用硅烷偶联剂(KH-550)对竹粉进行表面改性,得到 KH-550 硅烷化修饰的竹粉(KH-550 silanized bamboo powder, KBP),并通过模压成型工艺制备 PLA/PBAT/KBP 复合材料,对复合材料的结晶性能、热稳定性及力学性能等进行考察,以期可为可降解复合材料的研究提供参考,并进一步提升竹粉的应用价值。

2 实验部分

2.1 主要材料与仪器

1) 主要材料

竹粉,60 目,购于灵寿县梓烨矿产品有限公司;PLA,REVODE201,购于浙江海正生物材料股份有限公司;PBAT,Ecword,购于山西金晖兆隆高新技术股份有限公司。硅烷偶联剂,KH-550,购于广东绿伟新材料科技有限公司。

2) 主要仪器

真空干燥箱,DEF-6053,上海一恒科学仪器有限公司。电子天平,ME204E,梅特勒-托利多仪器有限公司。双螺杆挤出机,TSE 20/40,德国 Brabender 公司。傅里叶变换红外光谱仪(Fourier transform infrared spectrometer, FTIR),NICOLET380,美国赛默飞科技公司。X 射线衍射仪(X-ray diffraction, XRD),BINT220,日本理学公司。热失重测试仪(thermal gravimetric analyzer, TGA),TG-209F1,耐驰科学仪器商贸(上海)有限公司。差示扫描量热仪(differential scanning calorimeter, DSC),DSC-Q20,美国 TA 仪器公司。偏光显微镜,M320P-HD228S,深圳市奥斯微光学仪器有限公司。电子万能试验机,CMT6104,深圳万测试验设备有限公司。塑料摆锤冲击试验机,501B-4,深圳万测试验设备有限公司。

2.2 样品的制备与处理

2.2.1 改性竹粉的制备

用无水乙醇配制质量分数为 3% 的 KH-550 溶液,再加入适量的竹粉,磁力搅拌 8 h,抽滤,取出竹粉并放置于通风橱中,自然风干后转移至真空干燥箱中,以 60 °C 干燥 12 h,得到硅烷偶联剂表面改性的竹粉。

2.2.2 PLA/PBAT 共混物的制备

首先,将原料 PLA 和 PBAT 按照质量比为 75:25

称取, 置于真空干燥箱中 60 ℃ 干燥 12 h 后, 转移至双螺杆挤出机中, 设置螺杆转速为 30 r/min、各段温度为 175~195 ℃ 不等, 进行熔融剪切共混挤出, 冷却后造粒, 得到 PLA/PBAT 共混物颗粒。

2.2.3 聚合物板材及复合材料的制备

1) 将干燥的 PLA 和 PLA/PBAT 颗粒分别置于尺寸为 80 mm × 40 mm 的模具中, 并移入热压机内, 在 180 ℃、1 MPa 的条件下进行热压处理, 持续 30 min, 直至 PLA 和 PLA/PBAT 颗粒完全熔融, 将其冷却至室温, 制备出厚度为 2 mm 的 PLA 和 PLA/PBAT 聚合物板材 (见图 1a)。

2) 采用薄膜堆叠法将干燥的 PLA/PBAT 颗粒均匀地铺设于模具底部。接着, 称取适量的竹粉, 均匀地撒在 PLA/PBAT 颗粒上, 再覆盖一层 PLA/PBAT 颗粒, 形成三明治结构。使用与前述相同的热压参数, 制备出 PLA/PBAT/KBP 复合材料。通过调整竹粉与 PLA/PBAT 的比例, 分别制备出竹粉质量分数为 2%、4%、6%、8% 的复合材料 (见图 1b)。

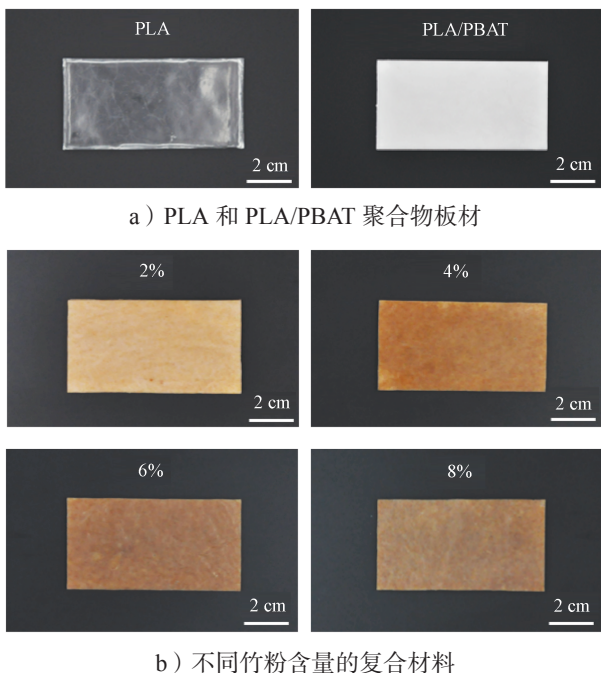


图 1 PLA、PLA/PBAT 及 PLA/PBAT/KBP 复合材料板材的实物照片

Fig. 1 Physical photos of PLA, PLA/PBAT and PLA/PBAT/KBP sheets

2.3 结构分析与性能测试

2.3.1 结构分析

1) FTIR 分析

将 PLA、PLA/PBAT、PLA/PBAT/KBP 复合材

料粉末进行充分干燥, 并与 KBr 粉末进行充分研磨, 在常温、15 MPa 的条件下压成薄片, 放入样品仓, 设置波长测试范围为 400~4000 cm^{-1} , 分辨率为 4 cm^{-1} 。

2) 偏光显微镜分析

将样品置于加热台上加热至 200 ℃ 后保持 5 min, 使样品熔化并消除热历史, 随后以 40 ℃/min 的冷却速率快速冷却至 120 ℃, 使用偏光显微镜观察 PLA、PLA/PBAT、PLA/PBAT/KBP 复合材料的晶体形貌和生长过程。

3) TG 分析

将 PLA、PLA/PBAT、PLA/PBAT/KBP 复合材料粉碎成细小的粉末并进行充分干燥, 称取约 5 mg 的粉末置于 TG 坩埚中, 在氮气氛围中, 升温速度为 10 ℃/min, 温度测试范围为 30~600 ℃, 探究样品的热稳定性。

4) DSC 分析

称取约 4 mg 的样品粉末置于 DSC 坩埚中, 采用差示扫描量热仪测定样品的热力学性能。首先, 在室温下以 10 ℃/min 的速率升温至 200 ℃, 恒温 5 min 后, 再以相同速率降温至 20 ℃, 氮气吹扫流量为 40 mL/min。结晶度 (X_c) 的计算公式为

$$X_c = \frac{\Delta H_m - \Delta H_{cc}}{\Delta H_m^0 \times \omega_f} \times 100\%, \quad (1)$$

式中: ΔH_m 为材料的熔融焓; ΔH_{cc} 为材料的结晶焓; ΔH_m^0 为 PLA 结晶时的熔融焓, 取值 93.6 J/g; ω_f 为材料中 PLA 的质量分数。

2.3.2 力学性能测试

1) 拉伸性能测试

参照标准 GB/T 1447—2005《纤维增强塑料拉伸性能试验方法》进行样品的拉伸性能测试。试样尺寸为 80 mm × 10 mm × 2 mm, 拉伸速率为 5 mm/min, 每组样品测定 5 个平行试样, 结果取平均值。

2) 弯曲性能测试

采用三点弯曲测试模式, 参照标准 ASTM D7264/D7264M—21《聚合物基复合材料弯曲性能的标准试验方法》, 制备 PLA、PLA/PBAT、PLA/PBAT/KBP 试样的尺寸为 80 mm × 10 mm × 2 mm, 设定弯曲的下降速度为 5 mm/min, 每组样品测定 5 个平行试样, 结果取平均值。

3) 冲击性能测试

采用无缺口冲击模式, 参照标准 GB/T 1451—

2005《纤维增强塑料简支梁式冲击韧性试验方法》，制备 PLA、PLA/PBAT、PLA/PBAT/KBP 试样的尺寸为 $80\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 2\text{ mm}$ ，每组样品测定 5 个平行试样，结果取平均值。

3 结果与讨论

3.1 FTIR 分析

PLA、PLA/PBAT、PLA/PBAT/KBP 复合材料的红外光谱测试结果如图 2 所示。

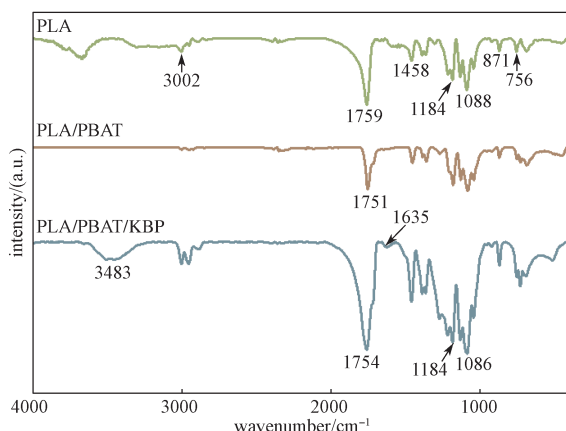


图 2 PLA、PLA/PBAT 及 PLA/PBAT/KBP 复合材料的 FTIR 谱图

Fig. 2 FTIR spectra of PLA, PLA / PBAT and PLA/PBAT/KBP composites

图 2 中，PLA 的红外谱图在 3002, 1759, 1458, 1184, 1088, 871, 756 cm^{-1} 处表现出特征吸收峰，其中 3002 cm^{-1} 处为 $-\text{CH}$ 键的伸缩振动峰，1759 cm^{-1} 处为

PLA 的羰基 ($-\text{C}=\text{O}$) 伸缩振动峰，1458 cm^{-1} 处为 $-\text{CH}_2$ 基团的伸缩振动峰，1184 cm^{-1} 处为 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 基团的对称伸缩振动峰，1088 cm^{-1} 处为 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 基团的不对称伸缩振动峰，871, 756 cm^{-1} 处主要是 $\text{C}-\text{C}$ 的伸缩振动峰。

PLA/PBAT 的红外谱图中，PLA 中 $-\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动峰略移动至 1751 cm^{-1} ，这可能是 PLA 与 PBAT 在熔融共混过程中发生了酯交换反应^[24]。

PLA/PBAT/KBP 的红外谱图中，在 2880~3005 cm^{-1} 波段附近表现出饱和 $\text{C}-\text{H}$ 键的伸缩振动峰；1136~1184 cm^{-1} 和 1086 cm^{-1} 附近的吸收峰分别为纤维素中的 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 基团反对称变形伸缩振动峰和 $\text{C}-\text{O}$ 的伸缩振动峰。此外，在 3483 cm^{-1} 处出现一个宽形峰，这主要是由硅羟基和结合水羟基的伸缩振动引起，表明 KH-550 和竹粉羟基之间存在缔合作用；1754 cm^{-1} 处的吸收峰值比 PLA/PBAT 的峰值更大，这可归因于 KH-550 的硅羟基与 PLA/PBAT 的羧基脱水缩合生成了大量的酯基，同时硅烷偶联剂的活性氨基与 PLA/PBAT 的羧基反应生成酰胺基 ($-\text{CONH}-$)，在 1635 cm^{-1} 处显现出一个弱小的吸收峰。以上结果表明，KH-550 可作为竹粉和聚合物基体之间的化学键连接桥梁，从而提升了材料的界面相容性。

3.2 偏光显微镜分析

为了直观地了解材料的结晶性能，利用偏光显微镜观察 PLA、PLA/PBAT、PLA/PBAT/KBP 复合材料在 120 $^{\circ}\text{C}$ 条件下的结晶过程，结果如图 3 所示。

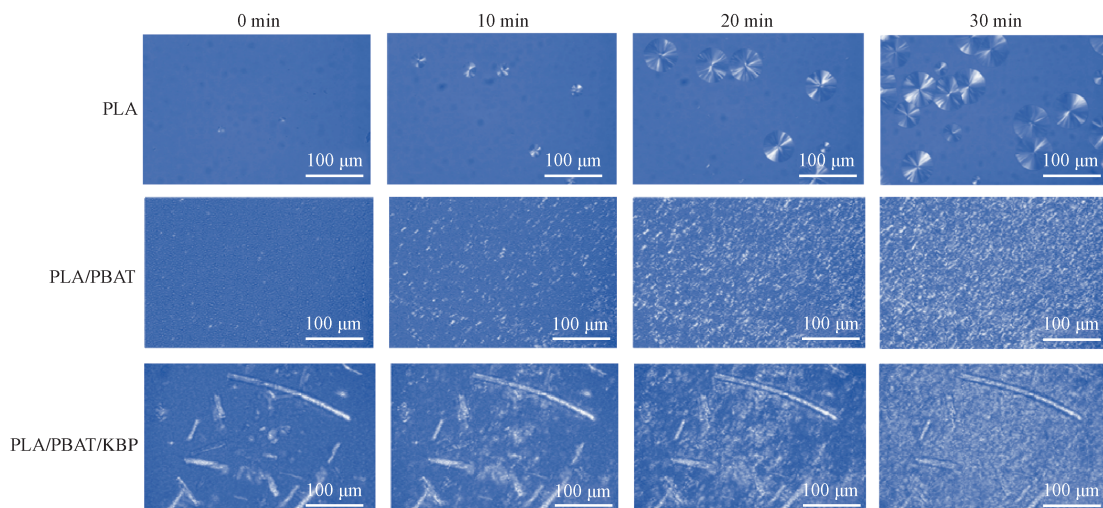


图 3 PLA、PLA/PBAT 及 PLA/PBAT/KBP 复合材料在偏光显微镜下的结晶图

Fig. 3 Crystallization under polarizing microscope of PLA, PLA/PBAT and PLA/PBAT/ KBP composites

由图3可知, PLA经过熔融冷却结晶过程中显示出明显的Maltase消光现象^[16], 这是球晶特有的特征, 但由于缺少成核位点, PLA显现的球晶数量较少。当PLA与PBAT熔融共混时, 晶体呈现数量大幅度增多, 这可能是由于一定量的PBAT可以增加异相成核位点, 加快成核速率, 促进PLA结晶。同样, 在PLA/PBAT/KBP复合材料中发现, 竹粉协同PBAT进一步完善PLA的结晶过程, 并增加了晶体的成核位点密度, 加快了成核速率, 缩短了完全结晶的时间。由于生长空间受限, 相邻球晶之间发生碰撞, 导致晶体颗粒变得细小, 看不到完整的球晶, 因此Maltase消光现象消失^[25]。

3.3 TG分析

通过热失重分析仪对材料的热稳定性能进行研究, 所得的TG曲线如图4所示。

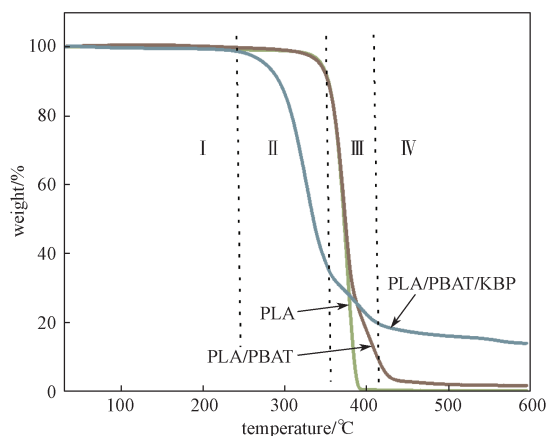


图4 PLA、PLA/PBAT及PLA/PBAT/KBP复合材料的TG曲线

Fig. 4 TG curves of PLA, PLA / PBAT and PLA / PBAT/KBP composites

由图4可知, PLA在失重达到5%的温度($T_{5\%}$)和失重达到50%的温度($T_{50\%}$)分别为344℃和372℃。相比之下, PLA/PBAT的 $T_{5\%}$ 和 $T_{50\%}$ 均比PLA的温度高2℃, 这主要归因于PBAT长分子链和芳香族苯环的共轭结构, 使得PBAT具有比PLA更高的热解温度, 因此PLA与PBAT共混能提高材料的热稳定性, 有利于其在高温条件下的加工应用。

分析PLA/PBAT/KBP复合材料的TG曲线可知, 其 $T_{5\%}$ 和 $T_{50\%}$ 分别为276℃和335℃, 显著低于PLA和PLA/PBAT。究其原因, 可将复合材料的热解过程划分为四个阶段: 第一阶段在40~246℃, 主要涉及水分的蒸发。第二阶段在246~360℃, 此时竹粉中的半纤维素、纤维素和木质素组分发生热解

失重, 同时PLA和PBAT中的大分子长链断裂, 生成短链聚合物、乙醛、丙烯酸、二氧化碳及其他小分子产物^[26]。由于半纤维素和纤维素的热解温度较低, 导致复合材料的热稳定性低于PLA/PBAT^[9]。第三阶段为360~413℃, 此阶段热解前期的一些小分子产物会进一步热解或者进行碳化。第四阶段在413℃以上, 当温度达到600℃时, 热解残留物主要有木炭和无机物, 残留率为13.99%, 高于PLA(1.74%)和PLA/PBAT共混物(0.27%)。总体而言, 竹粉的加入虽然使复合材料的热稳定性能有所降低, 但不影响材料的合理使用。

3.4 DSC分析

图5为PLA、PLA/PBAT和PLA/PBAT/KBP复合材料的DSC曲线。

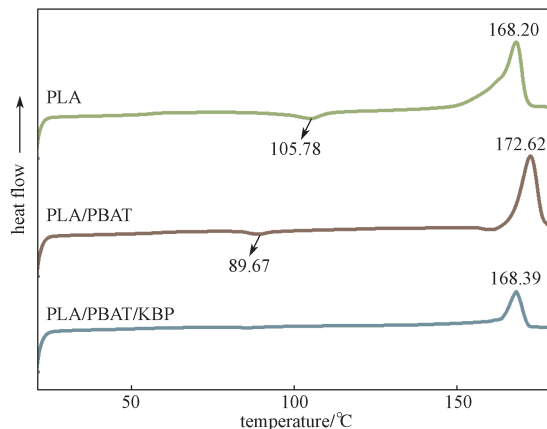


图5 PLA、PLA/PBAT及PLA/PBAT/KBP复合材料的DSC曲线

Fig. 5 DSC curves of PLA, PLA / PBAT and PLA / PBAT/KBP composites

由5图可知, PLA存在一个小的冷结晶峰和一个明显的熔融峰, 经计算得知, PLA的结晶度(X_c)为15.06%, 表明了PLA结晶速率比较慢, 结晶不完善^[17]。然而, 加入一定量的PBAT后, 材料的冷结晶温度(T_{cc})由105.78℃下降至89.67℃, 冷结晶焓(H_{cc})也从1.88 J/g下降至0.45 J/g, 熔融温度(T_m)向高温偏移至172.62℃, X_c 提高了1.05%, 这可能是因为PBAT具有运动能力更强的柔性链段, 能增加周围PLA分子链段的迁移率, 降低了结晶所需的活化能, 从而提高结晶度和完善晶形结构^[27-28]。进一步加入竹粉, 冷结晶峰消失, T_m 为168.39℃, X_c 达到了24.92%。这归因于竹粉的异相成核作用, 竹粉颗粒作为成核位点, 增加了成核位点密度, 促进复合材料中晶体的快速生长, 从而提高了结晶能力。

3.5 不同的竹粉含量对力学性能的影响

3.5.1 拉伸性能分析

图6为PLA、PLA/PBAT及PLA/PBAT/KBP复合材料的应力-应变曲线及拉伸强度和拉伸模量图。

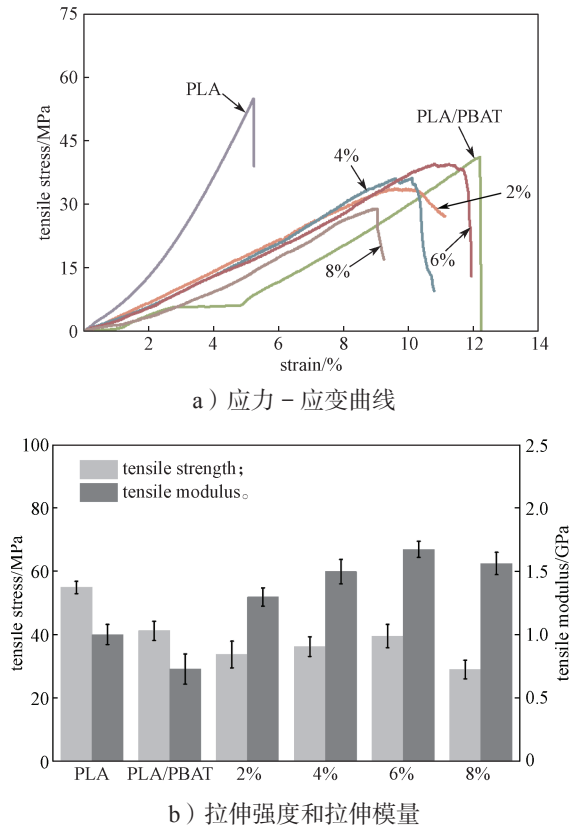


图6 PLA、PLA/PBAT及PLA/PBAT/KBP复合材料拉伸性能分析

Fig. 6 Analysis of tensile properties of PLA, PLA / PBAT and PLA / PBAT / KBP composites

由图6a可知, PLA的断裂伸长率为5.1%, PLA/PBAT的断裂伸长率为12.2%, 表明具有柔性分子链的PBAT在拉伸应力下易发生形变, 能有效提高PLA基体的韧性。引入一定比例的竹粉后, 复合材料的断裂伸长率呈下降趋势, 表明竹粉削弱材料的形变性能, 但整体仍高于PLA的。由图6b可知, PBAT的刚性和模量低于PLA的, 导致PLA/PBAT的拉伸强度下降至41.15 MPa。随着竹粉含量的增加, 复合材料的拉伸强度呈现先上升后下降的趋势, 当竹粉质量分数为6%时, 复合材料的拉伸强度和拉伸模量达到最大值, 分别为39.47 MPa和2.09 GPa。增加竹粉含量, 一方面可以使竹粉更加均匀地分散于基体中; 另一方面可以使竹粉相互接触, 细小纤维交叉、缠绕, 在一定程度上增强了表面粗糙度, 提高了竹粉

与基体的界面相容性, 减弱应力集中现象, 有效地提高拉伸强度^[29]。继续添加竹粉, 复合材料的拉伸强度和拉伸模量均呈现下降趋势, 这是因为过多的竹粉容易团聚, 内部产生大量孔隙, 降低了复合材料的抗拉伸能力及延展性能。

3.5.2 弯曲性能分析

图7为PLA、PLA/PBAT及PLA/PBAT/KBP复合材料的弯曲强度和弯曲模量图。

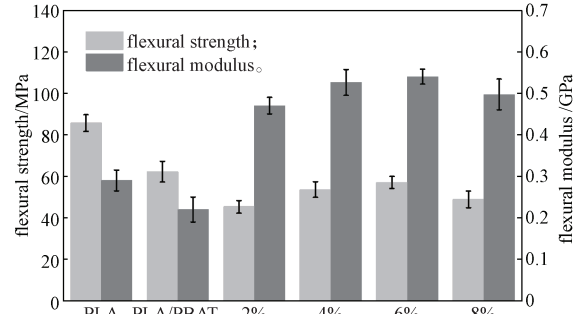


图7 PLA、PLA/PBAT及PLA/PBAT/KBP复合材料的弯曲强度和弯曲模量

Fig. 7 Flexural strength and flexural modulus of PLA, PLA / PBAT and PLA / PBAT / KBP composites

由图7可知, 随着竹粉含量的增加, 复合材料的弯曲强度同样呈现先上升后下降的趋势, 当竹粉质量分数为6%时, 复合材料的弯曲强度达到最大值, 为57.02 MPa, 比PLA/PBAT的弯曲强度下降约8.3%, 这可能是竹粉与PLA/PBAT基体的界面相容性相对较差, 应力难以进行有效传递, 稍微削弱了复合材料的弯曲强度。然而, 刚性的竹粉在一定程度上能提高复合材料的弯曲模量, 最大弯曲模量为0.54 GPa, 比PLA和PLA/PBAT分别上升了约86%、145%。

3.5.3 冲击性能测试分析

图8为PLA、PLA/PBAT及PLA/PBAT/KBP复合材料的冲击强度图。

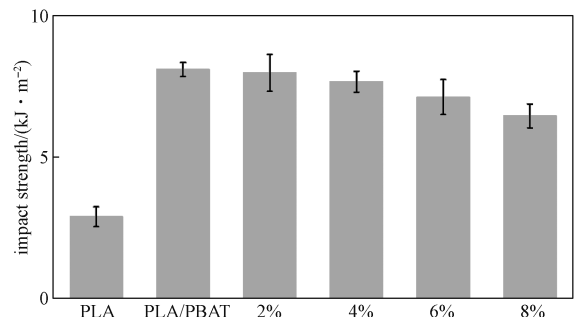


图8 PLA、PLA/PBAT及PLA/PBAT/KBP复合材料的冲击强度

Fig. 8 Impact strength of PLA, PLA / PBAT and PLA / PBAT / KBP composites

由图8可知, PLA/PBAT/KBP复合材料的冲击强度随着竹粉含量的增加而下降, 且比PLA/PBAT的低, 比PLA的冲击强度要高。这是因为竹粉是一种韧性较差的材料, 复合材料受到外力冲击时主要依赖于PLA/PBAT基体来吸收冲击产生的能量, 竹粉质量占比越多, 基体占比越小, 复合材料的抗冲击能力越弱。

4 结语

本研究采用模压成型工艺, 将硅烷化的竹粉与PLA/PBAT制备出可降解的PLA/PBAT/KBP复合材料, 并通过调整竹粉含量, 探究其对复合材料性能的影响。FTIR结果表明, 硅烷偶联剂改性能够提高竹粉与聚合物基体的界面相容性。偏光显微镜和DSC结果表明, PBAT和KBP可作为异相成核剂, 增加结晶成核位点, 使PLA基体结晶度从15.06%提升至24.92%。TG结果表明, 竹粉中的半纤维素和纤维素组分会导致复合材料的热稳定性下降。力学性能测试结果表明, 随着竹粉含量的增加, 复合材料的拉伸强度和弯曲强度呈现先上升后下降的趋势, 而冲击强度与竹粉含量呈现负相关关系; 当竹粉质量分数为6%时, 综合力学性能最佳, PLA/PBAT/KBP复合材料的拉伸强度、断裂伸长率、弯曲强度、拉伸模量、弯曲模量和冲击强度分别为39.47 MPa、11.7%、57.02 MPa、2.09 GPa、0.54 GPa、7.13 kJ/m²。

添加一定量的竹粉, 在不显著降低力学性能的前提下, 可以减少生物基聚酯的使用, 有效降低生产成本, 并促进竹粉资源化利用。该复合材料在绿色包装、汽车零件结构和建筑装饰等领域具有潜在的应用前景。

参考文献:

- [1] LI G, ZHAO M H, XU F, et al. Synthesis and Biological Application of Polylactic Acid[J]. *Molecules*, 2020, 25(21): 5023.
- [2] ANJUM A, ZUBER M, ZIA K M, et al. Microbial Production of Polyhydroxyalkanoates (PHAs) and Its Copolymers: A Review of Recent Advancements[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2016, 89: 161–174.
- [3] ZUO Y F, CHEN K, LI P, et al. Effect of Nano-SiO₂ on the Compatibility Interface and Properties of Polylactic Acid-Grafted-Bamboo Fiber/Polylactic Acid Composite[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 157: 177–186.
- [4] SASAKI S, NAITO K, UCHIDATE M. Development of Polylactic Acid-Untreated Bamboo Filler Composite and Its Chemical and Mechanical Properties[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2024, 141(23): e55461.
- [5] HAN Y, SHI J W, MAO L X, et al. Improvement of Compatibility and Mechanical Performances of PLA/PBAT Composites with Epoxidized Soybean Oil as Compatibilizer[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2020, 59(50): 21779–21790.
- [6] LI J P, LU Y, WANG H Q. Eco Polymeric Materials and Natural Polymer[J]. *Polymers*, 2023, 15(19): 4021.
- [7] QIAN S P, TAO Y Y, RUAN Y P, et al. Ultrafine Bamboo-Char as a New Reinforcement in Poly(Lactic Acid)/Bamboo Particle Biocomposites: The Effects on Mechanical, Thermal, and Morphological Properties[J]. *Journal of Materials Research*, 2018, 33(22): 3870–3879.
- [8] NUNES F C, RIBEIRO K C, MARTINI F A, et al. PBAT/PLA/Cellulose Nanocrystals Biocomposites Compatibilized with Polyethylene Grafted Maleic Anhydride (PE-g-MA)[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2021, 138(45): e51342.
- [9] GUAN M J, ZHANG Z W, YONG C, et al. Interface Compatibility and Mechanisms of Improved Mechanical Performance of Starch/Poly(Lactic Acid) Blend Reinforced by Bamboo Shoot Shell Fibers[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2019, 136(35): e47899.
- [10] TING G, ZHU D Y, LU Y, et al. Effect of PLA-g-GMA on the Thermal, Rheological and Physical Behavior of PLA/PBAT Blends[J]. *Polymer Science, Series A*, 2019, 61(3): 317–324.
- [11] KETATA N, SEANTIER B, GUERMAZI N, et al. On the Development of a Green Composites Based on Poly(Lactic Acid)/Poly(Butylene Succinate) Blend Matrix Reinforced by Long Flax Fibers[J]. *Materials Today: Proceedings*, 2022, 52: 95–103.
- [12] ZHOU X W, HUANG J, ZHANG X H, et al. Design of Tough, yet Strong, Heat-Resistant PLA/PBAT Blends with Reconfigurable Shape Memory Behavior by Engineering Exchangeable Covalent Crosslinks[J]. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2023, 41(12): 1868–1878.

- [13] DING Y, ZHANG C, LUO C C, et al. Effect of Talc and Diatomite on Compatible, Morphological, and Mechanical Behavior of PLA/PBAT Blends[J]. *e-Polymers*, 2021, 21(1): 234-243.
- [14] FANG Y G, ZHOU Y J, LIN J Y, et al. Influences of Polycarboxylic Acid EDTA on the Compatibility and Physical Properties of Sandal Wood Flour Reinforced Poly(Lactic Acid)/Poly(Butylene Adipate-co-Terephthalate) Biocomposites[J]. *Journal of Polymers and the Environment*, 2023, 31(9): 3951-3964.
- [15] RODRIGUES S C S, de MESQUITA F A S, de CARVALHO L H, et al. Preparation and Characterization of Polymeric Films Based on PLA, PBAT and Corn Starch and Babassu Mesocarp Starch by Flat Extrusion[J]. *Materials Research Express*, 2021, 8(3): 035305.
- [16] DOU Q, CAI J. Investigation on Polylactide (PLA)/Poly(Butylene Adipate-co-Terephthalate) (PBAT)/Bark Flour of Plane Tree (PF) Eco-Composites[J]. *Materials*, 2016, 9(5): 393.
- [17] 康佳豪, 李骥昂, 孙 鹏, 等. 小麦秸秆纤维素改性 PLA/PBAT 薄膜制备及性能研究 [J]. *当代化工研究*, 2024(6): 180-184.
KANG Jiahao, LI Ji'ang, SUN Peng, et al. Research on the Preparation and Properties of Wheat Straw Cellulose-Modified PLA/PBAT Films[J]. *Modern Chemical Research*, 2024(6): 180-184.
- [18] SALMAH H, KOAY S C, HAKIMAH O. Surface Modification of Coconut Shell Powder Filled Polylactic Acid Biocomposites[J]. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 2013, 26(6): 809-819.
- [19] PREGI E, ROMSICS I, VÁRDAI R, et al. Interactions, Structure and Properties of PLA/Lignin/PBAT Hybrid Blends[J]. *Polymers*, 2023, 15(15): 3237.
- [20] JAOUADI N, AL-ITRY R, MAAZOUZ A, et al. Biaxial Orientation of PLA/PBAT/Thermoplastic Cereal Flour Sheets: Structure-Processing-Property Relationships[J]. *Polymers*, 2023, 15(9): 2068.
- [21] LIU D G, SONG J W, ANDERSON D P, et al. Bamboo Fiber and Its Reinforced Composites: Structure and Properties[J]. *Cellulose*, 2012, 19(5): 1449-1480.
- [22] 周庆伟, 陈雪梅, 杨景辉. 环氧化大豆油增韧 PBAT/竹粉复合材料的制备与性能影响 [J]. *塑料科技*, 2023, 51(1): 31-35.
ZHOU Qingwei, CHEN Xuemei, YANG Jinghui. Preparation and Properties of PBAT/Bamboo Flour Composites Toughened by Epoxidized Soybean Oil[J]. *Plastics Science and Technology*, 2023, 51(1): 31-35.
- [23] SONG X Y, WANG M, WENG Y X, et al. Effect of Bamboo Flour Grafted Lactide on the Interfacial Compatibility of Polylactic Acid/Bamboo Flour Composites[J]. *Polymers*, 2017, 9(8): 323.
- [24] 李长鑫. 聚乳酸 / 纳米纤维素可降解柔性复合膜的制备与性能研究 [D]. 哈尔滨: 东北林业大学, 2021.
LI Changxin. Preparation and Properties of Polylactic Acid/Nano-Cellulose Degradable Flexible Composite Membrane[D]. Harbin: Northeast Forestry University, 2021.
- [25] ZHANG Y, JIA S L, PAN H W, et al. Effect of Glycidyl Methacrylate-Grafted Poly(Ethylene Octene) on the Compatibility in PLA/PBAT Blends and Films[J]. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2021, 38(8): 1746-1755.
- [26] 雷志涛, 赵雪松, 赵雅婷, 等. PLA/PBAT/沙柳三元木塑复合材料的制备及性能研究 [J]. *塑料科技*, 2022, 50(7): 6-10.
LEI Zhitao, ZHAO Xuesong, ZHAO Yating, et al. Study on Preparation and Properties of PLA/PBAT/Salix Ternary Wood Plastic Composites[J]. *Plastics Science and Technology*, 2022, 50(7): 6-10.
- [27] 朱 晔, 张 鑫, 杨海存, 等. 壳聚糖接枝 PGMA 增容 PLA/PBAT 复合材料的结构与性能 [J]. *工程塑料应用*, 2023, 51(10): 1-7.
ZHU Ye, ZHANG Xin, YANG Haicun, et al. Structure and Properties of Poly(Lactic Acid)/Poly(Butyleneadipate-co-Terephthalate) Composites Compatibilized with Chitosan Grafting PGMA[J]. *Engineering Plastics Application*, 2023, 51(10): 1-7.
- [28] 胡 纵, 范 冰, 蓝 滨, 等. PLA/PBAT/HNT 三元复合体系的微注塑成型 [J]. *塑料工业*, 2022, 50(6): 131-135, 190.
HU Zong, FAN Bing, LAN Bin, et al. Microinjection Molding of Ternary Composite System[J]. *China Plastics Industry*, 2022, 50(6): 131-135, 190.
- [29] 薛一帆. 竹粉 / 聚乳酸可降解复合材料的制备及性能研究 [D]. 杭州: 浙江农林大学, 2020.
XUE Yifan. Preparation and Properties of Bamboo Powder/Polylactic Acid Degradable Composites[D]. Hangzhou: Zhejiang A & F University, 2020.

(责任编辑: 李玉华)

Preparation and Properties of Bamboo Powder / PLA / PBAT Degradable Composites

LI Minwen¹, HUANG Jingxu¹, LI Zhihan^{1,2}, HU Can³

(1. College of Packaging and Materials Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China;

2. College of Materials Science and Engineering, Central South University of Forestry and Technology, Changsha 410004, China;

3. Liling College of Ceramics, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412299, China)

Abstract: Using the degradable polymers polylactic acid (PLA) and poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) as raw materials, a PLA/PBAT mixed polymer matrix was produced by shear melt extrusion in a mass ratio of 75:25. The silane coupling agent KH-550, the modified bamboo powder (KBP), was selected as the reinforcing phase. The compression molding process was used to produce the bamboo powder composites (PLA/PBAT/KBP), and the physicochemical properties of the materials were characterized and tested. The results of differential scanning calorimetry (DSC) and polarized optical microscopy (POM) showed that PBAT and KBP synergistically promoted the rapid formation and growth of PLA crystallites through heterogeneous nucleation effects and increased the crystallinity of the composite material. The results of the mechanical tests showed that the addition of a certain amount of KBP did not significantly weaken the mechanical properties of the polymer matrix but improved the tensile and flexural modulus of the composite material. Therefore, the addition of bamboo powder can reduce the use of biomass polyester, effectively reduce production costs, and make a beneficial attempt to replace plastic with bamboo while achieving comprehensive utilization of resources.

Keywords: bamboo powder; polylactic acid; poly (butylene adipate-co-terephthalate) ; silane coupling agent; degradable composites