

麦糟/PBAT/PLA 复合泡沫的制备及其性能研究

刘瑞冰^a, 唐秋霜^a, 刘加好^a, 涂进忠^a, 陈志伟^a,
唐振恺^a, 孙策^{a,b*}, 谭海彦^{a,b}, 张彦华^{a,b*}

(东北林业大学 a.生物质材料科学与技术教育部重点实验室 b.东北林业大学工程
咨询设计院研究有限公司, 哈尔滨 150040)

摘要: **目的** 为提升聚己二酸丁二醇酯和对苯二甲酸丁二醇酯 (PBAT) 超临界二氧化碳 (CO₂) 发泡性能, 探究复合泡沫在疏水隔热可降解包装领域的应用。**方法** 使用硅烷偶联剂 KH550 对麦糟 (Gr) 进行改性, 随后探究使用超临界 CO₂ 对不同比例的麦糟/PBAT/聚乳酸 (PLA) 复合材料进行发泡实验。最终通过密度测试、红外光谱、扫描电子显微镜、差示量热扫描测试、压缩回弹性能测试以及导热测试, 研究了不同比例改性前后麦糟对复合泡沫发泡性能的影响。**结果** 经 KH550 改性得到的改性麦糟 (KGr) 与 PBAT/PLA 基体的相容性得到显著提升, 麦糟可作为结构骨架支撑复合泡沫泡孔结构。PBAT/PLA 复合泡沫放置 14 d 后发泡倍率减少 54.4%, 但麦糟/PBAT/PLA 复合泡沫放置 14 d 后体积几乎不变。15%KGr-PBAT/PLA 复合泡沫的接触角达到 125.4°, 明显高于 PBAT/PLA 复合泡沫的 114.3°, 15%KGr-PBAT/PLA 复合泡沫抗压缩性能最佳。此外, 15%KGr-PBAT/PLA 复合泡沫隔热性能也优于 PBAT/PLA 复合泡沫。**结论** 麦糟可作为骨架结构支撑 PBAT/PLA 复合泡沫的泡孔; 同时, 使用 KH550 改性后的麦糟与 PBAT/PLA 基体的相容性变好, 改性麦糟可显著提升麦糟/PBAT/PLA 复合泡沫的发泡性能、疏水性能以及导热性能, 从而应用于包装材料。

关键词: 聚己二酸丁二醇酯和对苯二甲酸丁二醇酯; 聚乳酸; 麦糟; 复合泡沫

中图分类号: TB484.2

文献标志码: A

文章编号: 1001-3563(2024)23-0019-10

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2024.23.003

Preparation and Properties of Grains/PBAT/PLA Composite Foam

LIU Ruibing^a, TANG Qiushuang^a, LIU Jiahao^a, TU Jinzhong^a, CHEN Zhiwei^a,
TANG Zhenkai^a, SUN Ce^{a,b*}, TAN Haiyan^{a,b}, ZHANG Yanhua^{a,b*}

(a. Key Laboratory of Bio-based Material Science & Technology Ministry of Education, b. Engineering Consulting and Design Research Institute Co., Ltd., Northeast Forestry University, Harbin 150040, China)

ABSTRACT: The work aims to improve the foaming performance of poly(butylene adipate-co-terephthalate) in supercritical carbon dioxide (CO₂), and explore the application of foam in the field of hydrophobic and thermal insulation degradable packaging. Grains (Gr) were modified with silane coupling agent KH550, and then the effect of supercritical CO₂ on the foaming properties of grains/PBAT/ poly(lactic acid) (PLA) composites with different proportions was investigated. In addition, the effects of grains ratio before and after modification on the foaming performance were investigated through density testing, infrared spectroscopy, SEM, DSC, compressive resilience testing and thermal

收稿日期: 2024-10-23

基金项目: 国家自然科学基金 (32071692); 东北林业大学大学生创新训练项目 (202410225180); 东北林业大学工程咨询设计院研究有限公司碳中和基金

*通信作者

conductivity testing. The compatibility of the modified grains (KGr) with PBAT/PLA matrix was significantly improved after KH550 modification, and the grains could be used as structural framework to support the bubble structure of the foam. The foaming ratio of PBAT/PLA foam was reduced by 54.4% after 14 days of placement, but the volume of grains/PBAT/PLA foam was almost unchanged after 14 days of placement. The contact angle of 15%KGr-PBAT/PLA foam reached 125.4°, which was significantly higher than 114.3° of PBAT/PLA foam. The thermal insulation performance of 15%KGr-PBAT/PLA composite foam was also better than that of PBAT/PLA foam. The grains can be used as skeleton structure to support the pore of PBAT/PLA composite foam; at the same time, the grains modified by KH550 have better compatibility with PBAT/PLA matrix. The modified grains could significantly improve the foaming properties, hydrophobic properties and thermal conductivity of the grains/PBAT/PLA composite foam, so as to be applied to packaging materials.

KEY WORDS: poly(butylene adipate-co-terephthalate); poly(lactic acid); grains; composite foam

泡沫材料因其密度较低、结构多孔等性质而具有优异的隔热、缓冲、吸音等特点^[1], 因此被广泛用于包装、装饰等多个领域。目前广泛使用的泡沫材料主要是由聚乙烯(PE)、聚苯乙烯(PS)等石油基塑料发泡而成。但这些石油基泡沫属于不可降解材料, 废弃后会对环境造成严重污染, 同时也会污染土地、水源并对生物产生影响^[2]。近年来, 随着合成工艺的不断改善, 生物可降解塑料因其良好的可降解性有望替代不可降解石油基材料。已产业化的生物可降解塑料包括聚己二酸丁二醇酯和对苯二甲酸丁二醇酯(PBAT)、聚乳酸(PLA)、聚丁二酸丁二醇酯(PBS)等^[3-6]。与其他生物可降解树脂相比, PBAT因其优秀的韧性和延展性更适合作为膜袋以及包装材料, 且可能替代不可降解材料作为发泡材料的主要基体。

随着塑料发泡技术的不断发展, 超临界流体发泡技术与传统使用发泡剂的发泡技术相比具有无毒、可再生、绿色环保等特点, 因而逐渐受到更多研究。在众多超临界流体中, 超临界二氧化碳(CO₂)因其在聚合物中良好的溶解度以及扩散速率成为超临界流体发泡的主要发泡介质^[7]。目前超临界CO₂制备PBAT泡沫的研究受到了一定的限制, 主要原因是PBAT分子链柔性较高, 发泡后泡沫体积极易收缩, 同时PBAT泡沫泡孔发生塌陷, 导致PBAT泡沫难以保持完整形态以及各项性质。为解决这一问题, 众多学者对如何增强PBAT熔体强度进行了研究。王梓丞^[8]采用扩链剂并共混PLA树脂超临界CO₂发泡制备了可降解泡沫, 从而提升了复合泡沫的泡孔强度; 刘伟等^[9]通过添加硅酸钙提升PBAT复合泡沫的分子链运动能力, 显著调控PBAT复合泡沫的泡孔结构; Wang等^[10]通过添加木粉提升PBAT/PLA发泡性能, 表观密度降低了52%。这表明在PBAT分子链中混合刚性可降解树脂如PLA或生物质材料可提升PBAT复合泡沫的发泡性能。麦糟(Gr)是啤酒生产过程中的主要废弃物, 中国每年产生约300万吨麦糟, 但缺乏对废弃麦糟的合理利用。麦糟的主要成分是未参与

酿酒的麦芽壳, 一般含有纤维素(占比16.8%~25.4%)、半纤维素(占比21.8%~28.4%)、木质素(占比11.9%~27.8%)、灰分(占比3.4%~4.6%)以及蛋白质(占比15.2%~24.2%)^[11], 其成分组成表明麦糟是典型的植物纤维材料, 植物纤维的刚性结构表明麦糟与木粉一样可作为骨架支撑结构, 提升PBAT泡沫的超临界CO₂发泡性能。

本文以PBAT作为超临界CO₂发泡的主要基体, 采用PLA和麦糟提升PBAT分子链强度, 从而提升PBAT复合泡沫的发泡性能。此外, 还采用硅烷偶联剂KH550改性麦糟, 从而进一步提升改性麦糟/PBAT/PLA复合泡沫的发泡性能。本文系统研究了改性麦糟/PBAT/PLA复合泡沫的发泡性能、疏水性能以及导热性能, 旨在拓宽改性麦糟/PBAT/PLA复合泡沫在绿色包装领域的相关应用。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

主要材料: 聚己二酸丁二醇酯和对苯二甲酸丁二醇酯, TH801 (M_w 约为 1.1×10^5 g/mol, 密度为 $1.20 \sim 1.28$ g/cm³, 熔融指数为 3.8 g/10 min, 2.16 kg@ 120 °C), 新疆蓝山屯河公司; 聚乳酸, 4032D (M_w 约为 2.0×10^5 g/mol, 含有1.2%~1.6%的旋光异构体, 密度为 1.25 g/cm³, 熔融指数为 7.0 g/10 min, 2.16 kg@ 210 °C), 美国Natureworks公司; 麦糟, 华润雪花啤酒哈尔滨分公司; 3-氨丙基三乙氧基硅烷(纯度 $\geq 99\%$), KH55, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 无水乙醇(分析纯), 国药集团化学试剂有限公司; 二氧化碳(纯度为99.99%), 哈尔滨卿华工业气体有限公司。

主要仪器与设备: 旋转流变仪, RM-200C, 哈尔滨哈普电气技术有限责任公司; 热压机, 110 t, 哈尔滨市东大人造板机械制造有限公司; 试验预压机, 50 t, 哈尔滨市东大人造板机械制造有限公司; 数显恒温油浴锅, HH-S-12L, 杭州沛嘉仪器设备有限公司; 二氧化碳增压系统, DGS-DGA25C-CO₂, 东莞赛森特流体

控制设备有限公司; 反应釜, CF-0.5 L, 郑州市泽辰仪器设备有限公司; 拉力试验机, DR-507AS, 东莞市东日仪器有限公司; 熔体流动速率测定仪, RLS-400, 长春科新公司试验仪器研究所。

1.2 实验方法

将得到的麦糟在 80 °C 的条件下烘干 10 h, 粉碎后过筛, 筛选 80~100 目粒径麦糟。配置 1 L 质量分数为 95% 的乙醇溶液并加入 1% 的硅烷偶联剂 KH550, 随后放入 500 g 麦糟搅拌 24 h 后过滤, 使用蒸馏水反复洗涤掉未反应的硅烷偶联剂后, 80 °C 的条件下烘干 6 h, 获得硅烷偶联剂改性麦糟 (KGr)。麦糟的粒径由 Microtrac s3500 激光粒度仪进行测试。将 PBAT、PLA、麦糟以表 1 所示比例进行混合。

表 1 不同发泡样品各组分含量及命名
Tab.1 Content and naming of each component in different foam samples %

样品	PBAT	PLA	麦糟	KH550 改性麦糟
PBAT/PLA	90	10	—	—
15%Gr-PBAT/PLA	76.5	8.5	15	—
20%Gr-PBAT/PLA	72	8	20	—
15%KGr-PBAT/PLA	76.5	8.5	—	15
20%KGr-PBAT/PLA	72	8	—	20

将混合好的粒料在旋转流变仪中进行共混, 共混温度为 180 °C, 混合时间为 5 min, 造粒后获得麦糟/PBAT/PLA 复合粒料, 将粒料在热压机中以 10 MPa 压力热压 3 min 后转移至冷压机以 5 MPa 压力处理至复合板材降温至室温。随后将不同比例的麦糟/PBAT/PLA 复合板材裁剪成长 20 mm、宽 15 mm、厚度约 3.4 mm 的长方体板材用以发泡。将发泡板材置于 165 °C、压力为 15 MPa 的超临界 CO₂ 反应釜中发泡 15 min 后降温至 100 °C, 保温 60 min 后即可得到不同比例的麦糟/PBAT/PLA 复合泡沫。

1.3 测试与表征

1.3.1 密度测试

将发泡前后的复合材料置于厦门金河源科技有限公司生产的高精度固体密度计 (JHY-120Y) 进行密度与体积测试, 每个比例的材料测试 3 个样品, 取平均值得到复合泡沫的密度和发泡倍率。密度测试在发泡第 1、2、3、7、14 天反复测量, 直到发泡材料体积不再收缩, 体积结构趋于稳定。

1.3.2 傅里叶变换红外光谱 (FTIR)

使用德国 Bruker 公司的 Tensor II 傅里叶变换红外光谱仪对改性前后的麦糟以及不同比例的麦糟/PBAT/PLA 复合泡沫的化学基团进行测试, 测试波长范围为 400~500 cm⁻¹, 扫描频率为 32 次/分钟。

1.3.3 压缩回弹测试

使用东莞市东日仪器有限公司的 DR-507AS 万能力学试验机进行泡沫压缩回弹测试, 将复合泡沫裁剪为长宽高 10 mm×10 mm×8 mm 的样品块, 采用 10 次加载-释放模式进行压缩回弹测试, 试验速度为 1 mm/min, 最大应变为 50%^[12]。

1.3.4 接触角测试

使用瑞典 Biolin Scientific 公司的 Theta 接触角测试仪测试 PBAT/PLA 复合板材及麦糟/PBAT/PLA 复合泡沫的水接触角, 在室温下使用蒸馏水进行测试, 蒸馏水每次滴出的体积为 10 μL, 通过仪器摄像机记录材料接触角大小。

1.3.5 扫描电子显微镜 (SEM)

使用日本 JEOL 公司的扫描电子显微镜 (JMS-7500F) 在 10 kV 加速电压下对不同复合泡沫的泡孔进行观察, 并对泡孔直径及其分布情况进行分析。

1.3.6 差示扫描量热法 (DSC)

使用德国耐驰公司生产的差示量热扫描仪 (DSC204) 对不同比例的麦糟/PBAT/PLA 复合泡沫进行热性能分析, 将 3~5 mg 复合泡沫以 10 °C/min 升温至 200 °C, 并保温 5 min 以消除热历史; 随后将温度迅速降至 25 °C 后以 10 °C/min 升温至 200 °C, 记录第 2 次升温的曲线并根据以下公式计算样品的结晶度:

$$\chi_c(\%) = \frac{\Delta H_{m,blend\ film}}{(0.9\Delta H_{m,PLA}^0 + 0.1\Delta H_{m,PBAT}^0)} \times 100 \quad (1)$$

1.3.7 导热性能分析

使用上海热像科技的 Fotric220S 系列科研三合一热像仪对不同复合泡沫的导热性能进行拍摄, 将复合泡沫裁剪为长方体, 长×宽×高的尺寸为: 15 mm×15 mm×5.6 mm。将 5 种不同比例的麦糟/PBAT/PLA 复合泡沫以及商业聚苯乙烯泡沫放置在 80 °C 的热台上进行拍摄, 并测试不同时间段下不同复合泡沫的温度变化。

2 结果与讨论

2.1 麦糟粒径与亲水性分析

采用 KH550 改性麦糟前后, 麦糟尺寸分布如图 1a (未改性麦糟) 和图 1b (KH550 改性) 所示, 改性前后麦糟粒径主要在 90~900 μm 分布, KH550 改性对麦糟粒径无明显影响。此外, 由于 KH550 改性含量较少, 仅为 1%, 对麦糟疏水改性影响较小, 如图 1c (未改性麦糟) 和图 1d (KH550 改性) 所示, 向麦糟表面滴水麦糟立刻吸水膨胀, 表明少量 KH550 改性后, 麦糟仍为亲水性。

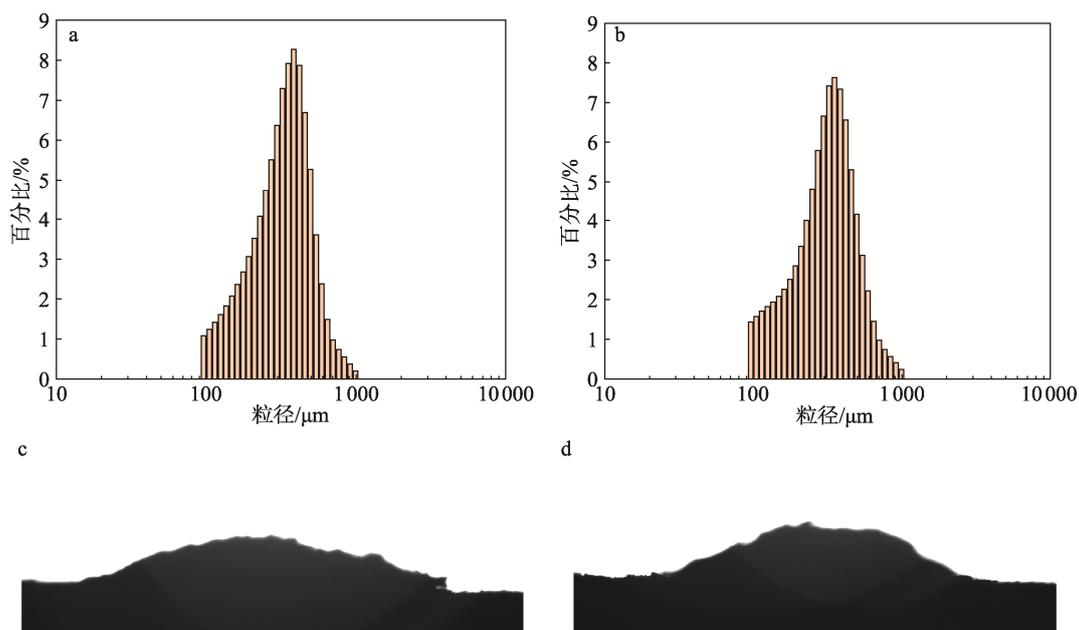


图1 未改性麦糟的粒径分布 (a); 改性麦糟的粒径分布 (b); 未改性麦糟的吸水性能 (c); 改性麦糟的吸水性能 (d)

Fig.1 Size of unmodified grains (a), size of modified grains (b), water absorption performance of unmodified grains (c), and water absorption performance of modified grains (d)

2.2 泡沫发泡性能分析

将麦糟与 PBAT、PLA 按比例经旋转流变仪共混后压制成板材, 随后通过超临界 CO_2 进行发泡, 不同比例的麦糟/PBAT/PLA 复合泡沫的发泡外观如图 2 所示。随着外界压力的增加, 超临界 CO_2 进入 PBAT/PLA 复合板材的内部, 促进复合板材的体积增加, 从而形成复合泡沫。如图 2a 所示, PBAT/PLA 复合板材经超临界 CO_2 发泡后得到 PBAT/PLA 复合泡沫, 其体积明显增加。但发泡后随着时间的增加, PBAT/PLA 复合泡沫出现了明显的体积收缩, 同时泡沫表面出现明显的皱缩现象。这是由于 PBAT 分子链段属于分子柔性链段, 其分子链刚性较弱, 难以维持泡沫的形态。为提升 PBAT 分子链的刚性, 本实验选择添加刚性 PLA 材料, 但 PBAT 与 PLA 间也存在相容性问题, 同时 PLA 超临界发泡性能较差, 加入过多会影响发泡性能。因此本实验选择少量添加 10% 的 PLA, 通过提供部分刚性来提升 PBAT 的超临界 CO_2 发泡性能。即使加入 10% 的刚性 PLA 分子链, 仍无法保证其泡沫的体积形态, 但复合泡沫中加入麦糟后, 麦糟作为骨架结构限制了 PBAT/PLA 复合材料分子链的运动, 保证了复合泡沫的形态。如图 2b 所示, 20%KGr-PBAT/PLA 复合泡沫即使发泡时间超过 14 d, 其体积也未发生明显的收缩现象。如图 2c、2d 所示, 麦糟/PBAT/PLA 复合材料经发泡后, 相较于复合板材, 该复合泡沫体积明显增加, 其密度明显减小。

2.3 发泡倍率及密度分析

加入麦糟后, PBAT/PLA 复合泡沫的发泡性能发生了一定程度的变化。为此, 本文探究了添加不同比

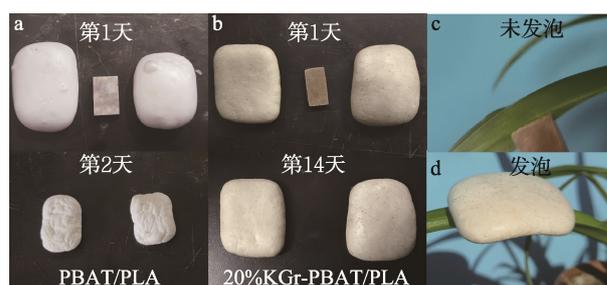


图2 PBAT/PLA 复合泡沫外观随时间的变化趋势 (a); 20%KGr-PBAT/PLA 复合泡沫外观随时间的变化趋势 (b); 20%KGr-PBAT/PLA 复合泡沫发泡外观 (c); 20%KGr-PBAT/PLA 板材外观 (d)

Fig.2 Appearance trend of PBAT/PLA composite foam over time (a), appearance trend of 20%KGr-PBAT/PLA composite foam over time (b), foaming appearance of 20%KGr-PBAT/PLA composite foam (c), and 20%KGr-PBAT/PLA sheet appearance (d)

例麦糟的复合泡沫发泡倍率和密度随放置时间变化而变化的趋势 (图 3), 从而揭示复合泡沫的可用性能。PBAT/PLA 复合材料的分子链柔性最强, 因此其发泡性能最佳, PBAT/PLA 复合泡沫的发泡倍率为 16.9 倍, 密度仅为 0.071 g/cm^3 。但 PBAT/PLA 复合泡沫的尺寸稳定性不佳, 随着放置时间的增加, 由于 PBAT 分子链过于柔性导致复合泡沫极易发生体积收缩。PBAT/PLA 复合泡沫放置 14 d 后其发泡倍率收缩至 7.7 倍, 发泡倍率减少了 54.4%。PBAT/PLA 复合泡沫的收缩问题明显限制了其使用。

随着麦糟的加入, 复合泡沫的发泡性能有一定程度下降, 在添加 15% 的麦糟后, 15%Gr-PBAT/PLA 复

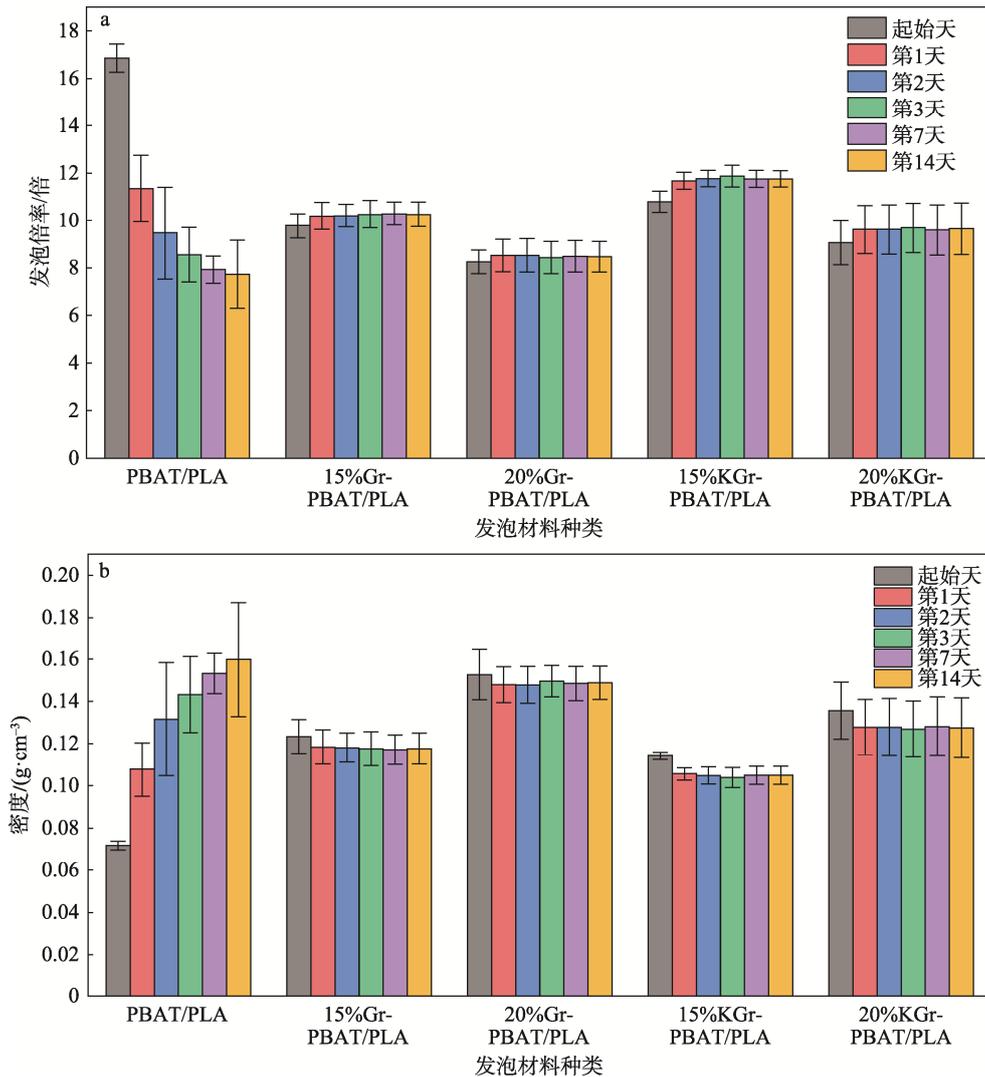


图 3 不同比例的麦糟/PBAT/PLA 复合泡沫的发泡倍率 (a) 和密度 (b) 随放置时间变化而变化的数据

Fig.3 Data of foaming ratio (a) and density change (b) with placement time for different proportions of grains/PBAT/PLA composite foam

合泡沫的发泡倍率下降至 9.8 倍, 与 PBAT/PLA 复合泡沫相比发泡倍率下降了 42.0%, 密度提升了 58.8%。此外, 麦糟/PBAT/PLA 复合泡沫的发泡性能随着麦糟含量的增加而逐渐降低, 产生这一现象主要包含 2 个原因。首先, 麦糟是一种刚性填料, 加入 PBAT/PLA 基体中会降低分子链的韧性, 从而降低其发泡性能; 其次, 麦糟与 PBAT/PLA 基体之间的相容性较差也限制了复合泡沫的发泡。但麦糟加入后可作为骨架结构支撑 PBAT/PLA 分子链, 从而保证复合泡沫的尺寸稳定性, 即使放置 14 d, 麦糟/PBAT/PLA 复合泡沫的发泡倍率与密度仍保持稳定。麦糟/PBAT/PLA 复合泡沫发泡放置后发泡倍率略有增加是因测试误差产生的, 发泡倍率的最大误差不超过 0.5 倍。目前, 限制 PBAT 泡沫推广应用的另一大因素是成本, 麦糟成本较低, 加入后可降低麦糟/PBAT/PLA 复合泡沫的成本, 为此本实验添加 >15% 的麦糟以保证复合泡沫的成本效益。在添加 20% 的麦糟后, 20%Gr-PBAT/PLA 复合泡沫的发泡倍率

下降至 8 倍左右, 麦糟含量继续增加, 复合泡沫发泡倍率难以保证, 因此本实验添加 20% 的麦糟为上限。

2.4 麦糟及泡沫红外图谱分析

为提升麦糟/PBAT/PLA 复合泡沫的发泡性能, 需提升麦糟与 PBAT/PLA 之间的相容性, 由于麦糟与 PBAT/PLA 结构组成相差较大, 两者相容性较差, 因此采用硅烷偶联剂 KH550 对麦糟表面进行改性。如图 4a 所示, 与未改性麦糟材料相比, 经 KH550 改性后的麦糟在 1008 cm^{-1} 处出现了新的红外特征峰, 同时在 1075 cm^{-1} 处的峰强也有一定程度的提高, 这 2 处红外峰的变化属于 Si—O—C 和 Si—O—Si 的红外特征峰变化, 表明 KH550 经水解后与麦糟表面羟基发生反应, 从而提升了麦糟与 PBAT/PLA 之间的相容性。对比图 3a 可发现, 经 KH550 改性后, 即使放置 14 d 后, 15%KGr-PBAT/PLA 复合泡沫发泡倍率仍可达到 11.8 倍, 明显高于 15%Gr-PBAT/PLA 复合泡沫的 10.3 倍。

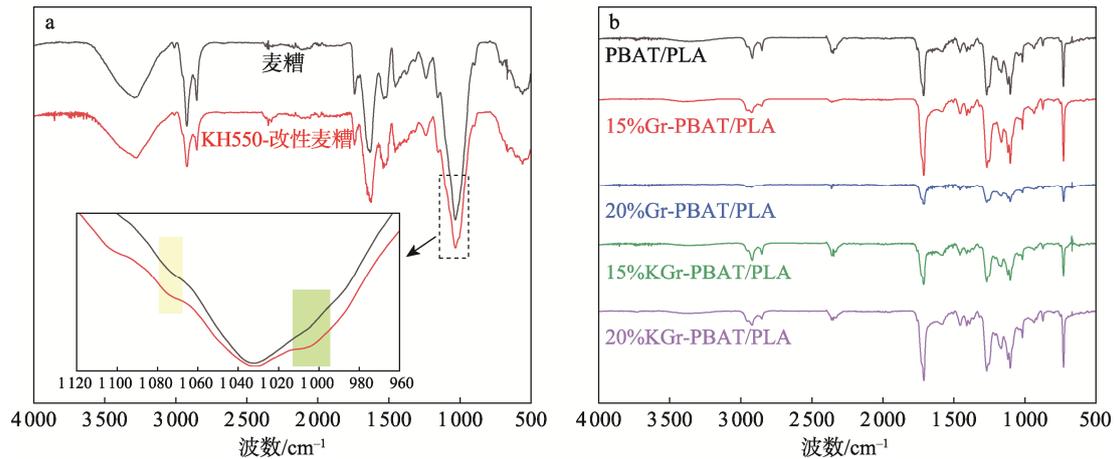


图4 经 KH550 改性前后麦糟的红外图谱 (a); 不同比例的麦糟/PBAT/PLA 复合泡沫的红外图谱 (b)

Fig.4 Infrared spectrum of grains before and after KH550 modification (a), and infrared spectra of different proportions of grains/PBAT/PLA composite foam (b)

如图4b所示,通过对比改性前后麦糟/PBAT/PLA复合泡沫的红外光谱,发现复合泡沫在 1750 cm^{-1} 和 1710 cm^{-1} 处出现了2个酯键的红外特征峰, 1710 cm^{-1} 处属于PBAT酯键的红外特征峰, 1750 cm^{-1} 处属于PLA酯键的红外特征峰。2种树脂均属于聚酯,2种酯键表明PBAT与PLA之间并未有明显的物理或化学作用,因此呈现2种酯键特征峰。加入麦糟或改性麦糟,复合泡沫的红外特征峰并未出现明显变化,这是由于PLA和麦糟的相对含量低于PBAT含量,因此复合材料的红外峰与PBAT相似。

2.5 接触角分析

PBAT/PLA复合材料发泡后,其疏水性能得到了显著的提升。如图5所示,PBAT/PLA复合材料发泡前其接触角仅为 76.8° ,发泡后PBAT/PLA复合泡沫接触角提升至 114.3° ,明显增大。这是由于发泡后复合泡沫表面粗糙度增加,PBAT/PLA复合泡沫的疏水性增加。加入麦糟后,由于麦糟是亲水性材料,因此15%Gr-PBAT/PLA复合泡沫和20%Gr-PBAT/PLA复合泡沫的接触角分别降低至 104.3° 和 99.5° ,但疏水性能仍高于未发泡的PBAT/PLA复合材料。经KH550改性后,由于改性麦糟与PBAT/PLA基体相容性变好,复合泡沫发泡倍率增加,改性麦糟/PBAT/PLA复合泡沫的接触角进一步增大。 $15\%KGr$ -PBAT/PLA复合泡沫的疏水性能达到最佳,接触角增大到 125.4° ,经KH550改性后的改性麦糟/PBAT/PLA复合泡沫具有良好的疏水性能。

2.6 力学性能分析

添加不同麦糟含量的PBAT/PLA复合泡沫的压缩性能如图6所示,经1次压缩循环后,PBAT/PLA复合泡沫的永久变形率达到19.2%,复合泡沫的抗压强度较低(图6a)。在添加麦糟后,由于麦糟作为骨架结构支撑复合泡沫的泡沫结构,保证复合泡沫泡孔

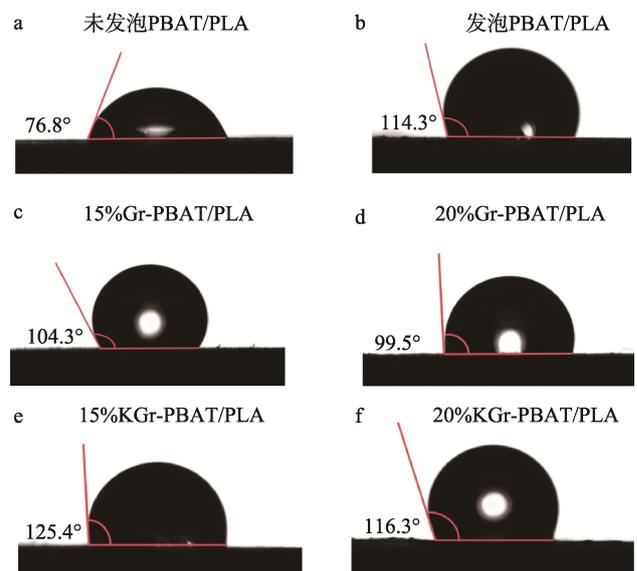


图5 PBAT/PLA 复合材料未发泡前板材的接触角 (a); PBAT/PLA 复合泡沫的接触角 (b); 15%Gr-PBAT/PLA 复合泡沫的接触角 (c); 20%Gr-PBAT/PLA 复合泡沫的接触角 (d); 15%KGr-PBAT/PLA 复合泡沫的接触角 (e); 20%KGr-PBAT/PLA 复合泡沫的接触角 (f)

Fig.5 Contact angle of PBAT/PLA composite before foaming (a), contact angle of PBAT/PLA composite foam (b), contact angle of 15%Gr-PBAT/PLA composite foam (c), contact angle of 20%Gr-PBAT/PLA composite foam (d), contact angle of 15%KGr-PBAT/PLA composite foam (e), and contact angle of 20%KGr-PBAT/PLA composite foam (f)

有一定强度抵抗外界的压力,复合泡沫的永久变形率降低至16.6%和14.7%(图6b和图6c)。但随着压缩次数的不断增加,20%Gr-PBAT/PLA复合泡沫可抵抗的最大压力由150 kPa降低至压缩10次后的135 kPa。这是由于复合泡沫泡孔强度有限,反复进行压缩会破坏复合泡沫泡孔。

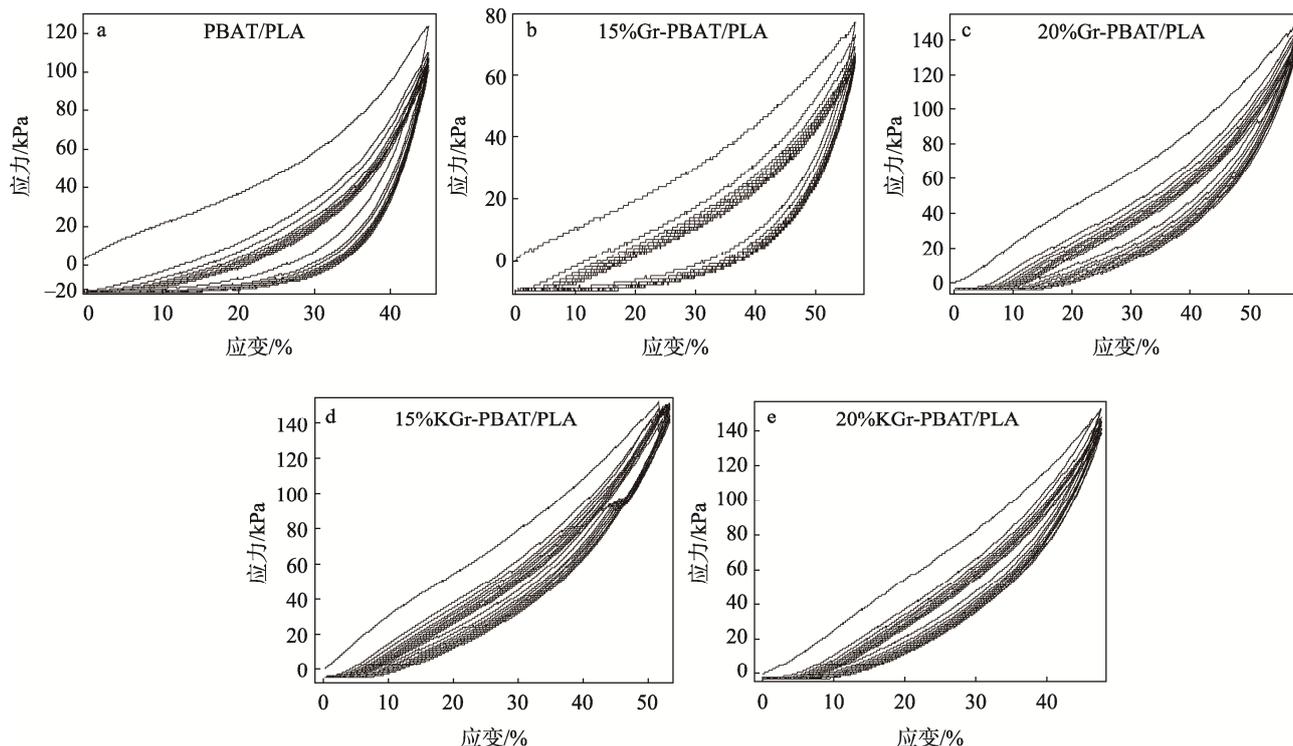


图 6 PBAT/PLA 复合泡沫的压缩循环曲线 (a); 15%Gr-PBAT/PLA 复合泡沫的压缩循环曲线 (b); 20%Gr-PBAT/PLA 复合泡沫的压缩循环曲线 (c); 15%KGr-PBAT/PLA 复合泡沫的压缩循环曲线 (d); 20%KGr-PBAT/PLA 复合泡沫的压缩循环曲线 (e)

Fig.6 Compression cycle curve of PBAT/PLA composite foam (a), compression cycle curve of 15%Gr-PBAT/PLA composite foam (b), compression cycle curve of 20%Gr-PBAT/PLA composite foam (c), compression cycle curve of 15%KGr-PBAT/PLA composite foam (d), and compression cycle curve of 20%KGr-PBAT/PLA composite foam (e)

麦糟经 KH550 改性后, 复合泡沫抵抗压缩的能力得到了明显的提升。首先, 复合泡沫经 10 次压缩循环后, 永久变形率仅为 9.4% 和 10.9%, 明显低于 PBAT/PLA 复合泡沫和麦糟改性后的泡沫。此外, 15%KGr-PBAT/PLA 复合泡沫初始抗压强度达到 154 kPa, 10 次循环后抗压强度为 140 kPa, 抗压强度和回弹性能是所有泡沫中最好的。这表明 KH550 修饰麦糟后, 改性麦糟与 PBAT/PLA 分子间相容性得到了有效的提升, 改性麦糟作为结构骨架可更好地支撑复合泡沫的泡孔结构, 从而提升了 15%KGr-PBAT/PLA 复合泡沫的抗压缩性能。

2.7 SEM 分析

复合泡沫泡孔形状及分布如图 7 所示, PBAT/PLA 复合泡沫存在多种直径的泡孔, 泡孔平均直径约为 129.2 μm , PBAT/PLA 复合泡沫泡孔分布在 100~180 μm , 泡孔分布较宽^[13-14]。这是由于 PBAT/PLA 分子链较为柔韧, 在超临界 CO_2 溶解到 PBAT/PLA 复合泡沫中后, 易于发泡。随着麦糟的加入, 15%Gr-PBAT/PLA 复合泡沫和 20%Gr-PBAT/PLA 复合泡沫泡孔直径减小、分布变宽, 这是由于麦糟加入后减弱了复合泡沫的流动性

与韧性, 从而降低了其发泡性能。加入经 KH550 修饰的麦糟后复合泡沫泡孔直径 >100 μm 的比例开始增加, 这表明 KH550 修饰的麦糟与 PBAT/PLA 基体的相容性变好。此外, 虽然麦糟/PBAT/PLA 复合泡沫的平均泡孔直径下降, 但由于麦糟的骨架支撑结构, 复合泡沫的尺寸稳定性增加。

2.8 结晶性能分析

麦糟/PBAT/PLA 复合泡沫的结晶性能如图 8 所示, 不同比例麦糟/PBAT/PLA 复合泡沫的 DSC 数据如表 2 所示。PBAT 和 PLA 都是热塑性聚酯, 因此都会发生熔化, PBAT 对应的熔化温度约为 122.8 $^{\circ}\text{C}$ ^[15], PLA 对应的熔化温度约为 166.6 $^{\circ}\text{C}$ ^[16]。加入麦糟后, 麦糟/PBAT/PLA 复合泡沫出现了 2 个熔融峰, 分别对应 PBAT 和 PLA 的熔融峰, 但 2 个熔融峰的峰强对应的温度并未发生明显偏移, 这表明麦糟对于 PBAT/PLA 分子链运动存在一定影响, 但影响较弱。从结晶度计算分析可发现, 在麦糟加入后, 由于其刚性作用可能会抑制 PBAT/PLA 链段的运动, 从而阻碍其结晶, 20%KGr-PBAT/PLA 复合泡沫的结晶性能最好。

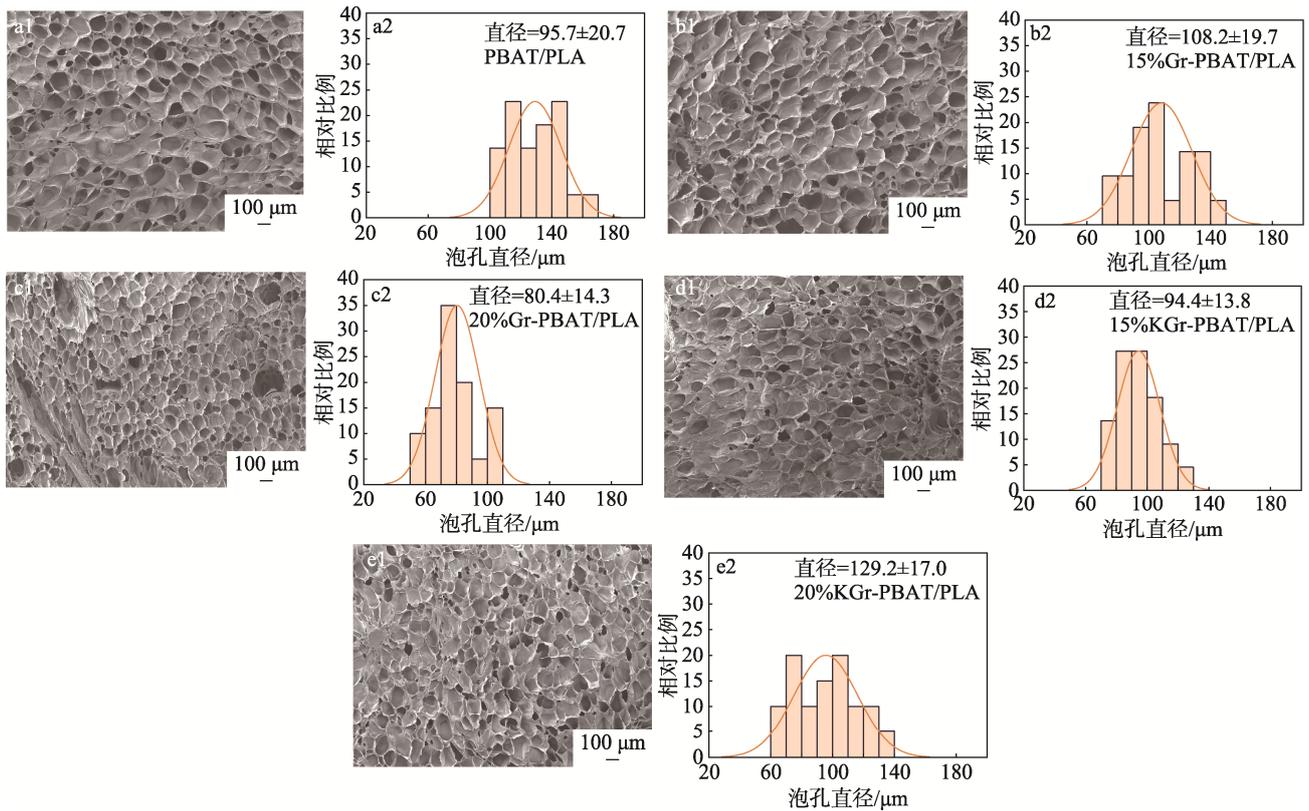


图7 不同比例麦糟/PBAT/PLA复合泡沫的SEM图像及泡孔直径分布示意图
Fig.7 SEM images of different proportions of grains/PBAT/PLA composite foam and schematic diagram of cell diameter distribution

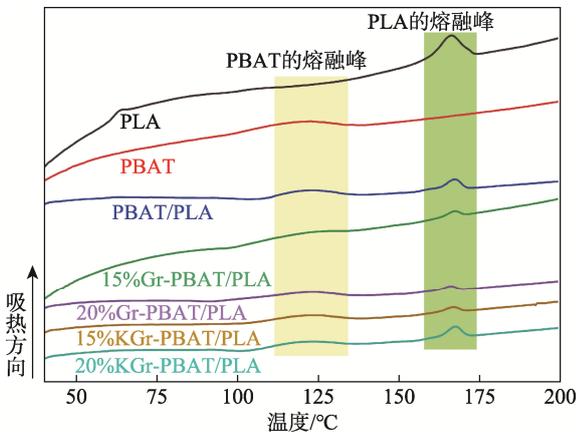


图8 麦糟/PBAT/PLA复合泡沫的DSC图像
Fig.8 DSC image of grains/PBAT/PLA composite foam

2.9 隔热性能分析

麦糟/PBAT/PLA复合泡沫的隔热性能对于其在包装材料使用过程中性能影响较大^[17]，当复合泡沫放置在初始80℃的热台上时(图9)，商业PS泡沫表面升高至44.1℃，高于PBAT/PLA复合泡沫的34.1℃。这表明PBAT/PLA复合泡沫的隔热性能优于商业PS泡沫。加入麦糟后，麦糟/PBAT/PLA复合泡沫的隔热性能能进一步提升。在加热60s后，通过观察发现，15%KGr-PBAT/PLA复合泡沫的隔热性能最佳，仅升温13.6℃，低于PBAT/PLA复合泡沫升温5.8℃。这是由于KH550改性后麦糟与PBAT/PLA基体的相容性最好，发泡性能最佳，因此隔热性能也更佳。

表2 不同比例麦糟/PBAT/PLA复合泡沫的DSC数据

Tab.2 DSC data of different proportions of grains/PBAT/PLA composite foam

样品	$T_{m1}/^{\circ}\text{C}$	$T_{m2}/^{\circ}\text{C}$	$\Delta H_{m1}/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$\Delta H_{m2}/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$x_{c1}/\%$	$x_{c2}/\%$
PBAT	122.8	—	8.2	—	7.2	—
PLA	—	166.6	—	5.5	—	5.9
PBAT/PLA	124.0	167.2	5.1	3.0	5.3	3.1
15%Gr-PBAT/PLA	122.8	167.9	3.0	1.2	3.1	1.2
20%Gr-PBAT/PLA	123.7	166.5	5.6	1.1	5.9	1.1
15%KGr-PBAT/PLA	125.5	166.9	4.2	1.3	4.4	1.3
20%KGr-PBAT/PLA	124.0	167.8	4.3	2.9	4.5	3.0

注： T_{m1} 为PBAT的熔融峰值， $^{\circ}\text{C}$ ； T_{m2} 为PLA的熔融峰值， $^{\circ}\text{C}$ ； ΔH_{m1} 为PBAT的熔融焓， J/g ； ΔH_{m2} 为PLA的熔融焓， J/g ； x_{c1} 为PBAT的结晶度， $\%$ ； x_{c2} 为PLA的结晶度， $\%$ 。

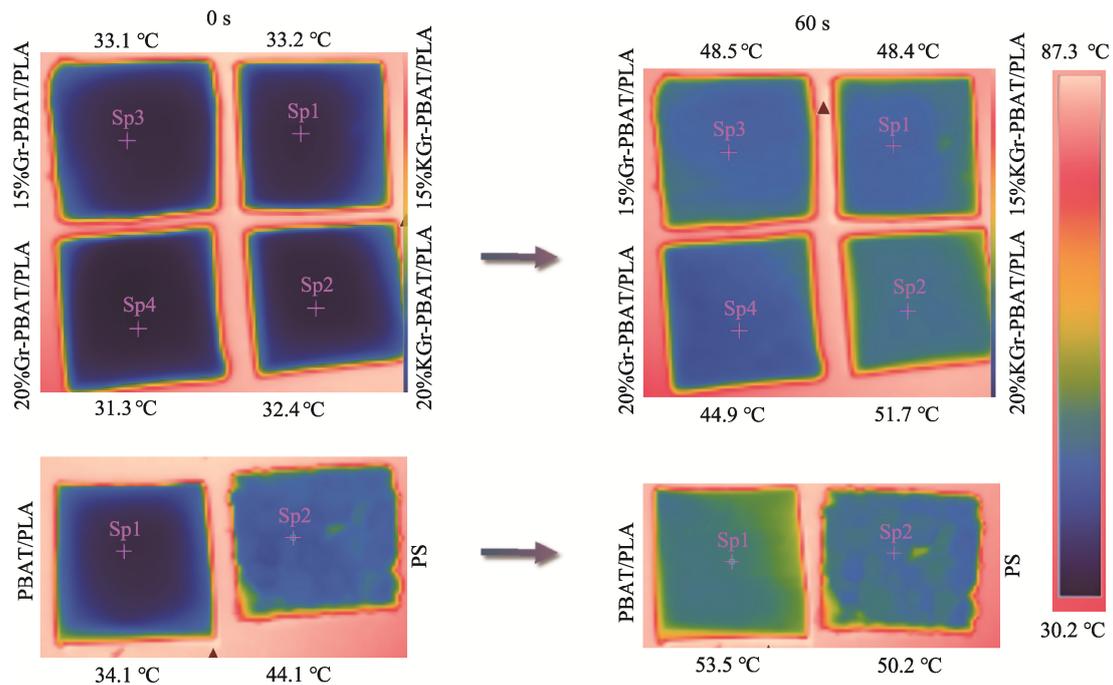


图 9 不同比例麦糟/PBAT/PLA 复合泡沫的隔热性能示意图
Fig.9 Schematic diagram for thermal insulation performance of different proportions of grains/PBAT/PLA composite foam

3 结语

将麦糟作为 PBAT/PLA 基体的发泡骨架,从而支撑复合泡沫超临界发泡后的结构,抑制不同比例的麦糟 PBAT/PLA 复合泡沫的收缩,保证其体积稳定性。此外,采用 KH550 修饰麦糟提升其与 PBAT/PLA 基体的相容性,从而提升复合材料的发泡性能。结果表明,在添加 15%的改性麦糟后,15%KGr-PBAT/PLA 复合泡沫的各项性能最佳,经 14 d 放置后其发泡倍率约为 11.8 倍,而 PBAT/PLA 复合泡沫放置 14 d 后体积减小了 54.4%。此外,15%KGr-PBAT/PLA 复合泡沫的接触角可达 125.4°,呈现疏水性能。15%KGr-PBAT/PLA 复合泡沫的抗压性能最好,压缩性能达到 153 kPa,经 10 次压缩循环测试,其永久变形率仅为 9.4%。15%KGr-PBAT/PLA 复合泡沫的隔热性能也是不同比例麦糟/PBAT/PLA 复合泡沫中最佳的。因此改性后的 15%KGr-PBAT/PLA 复合泡沫具有优异的隔热疏水性能,在可降解泡沫包装领域具有一定应用潜力。

参考文献:

- [1] 田方伟, 黄瀚毅, 赵丹, 等. 可生物降解聚合物物理发泡研究进展[J]. 材料研究与应用, 2024, 18(3): 369-386.
TIAN F W, HUANG H Y, ZHAO D, et al. Advances in Physical Foaming of Biodegradable Polymers[J]. Materials Research and Application, 2024, 18(3): 369-386.
- [2] 刘金花, 方存炯, 姜贺扬, 等. 超临界流体发泡制备生物可降解塑料泡沫应用进展[J]. 工程塑料应用, 2024, 52(4): 175-180.
LIU J H, FANG C J, JIANG H Y, et al. Application Progress of Biodegradable Plastic Foam Prepared by Supercritical Fluid Foaming[J]. Engineering Plastics Application, 2024, 52(4): 175-180.
- [3] 孟凡悦, 李琛, 高珊. 聚乳酸基发泡材料的制备及性能优化进展[J]. 包装工程, 2023, 44(23): 62-74.
MENG F Y, LI C, GAO S. Progress in Preparation and Performance Optimization of Polylactic Acid Based Foaming Materials[J]. Packaging Engineering, 2023, 44(23): 62-74.
- [4] 黄子翔, 刘一帆, 王越, 等. 可降解聚乳酸复合膜的制备与性能表征[J]. 塑料, 2021, 50(1): 117-122.
HUANG Z X, LIU Y F, WANG Y, et al. Preparation and Performance Characterization of Biodegradable Poly(Lactic Acid) Composite Membrane[J]. Plastics, 2021, 50(1): 117-122.
- [5] 魏佳乐, 韩卿, 庄堃, 等. 纤维素基填料制备 PBS 可降解复合材料的研究进展[J]. 中国造纸, 2023, 42(11): 133-143.
WEI J L, HAN Q, ZHUANG K, et al. Research Progress in the Preparation of PBS Degradable Composites with Cellulose-Based Fillers[J]. China Pulp & Paper, 2023, 42(11): 133-143.
- [6] 张华峰, 唐于婧, 杨起帆, 等. PBAT/纤维素复合材料

- 发泡行为研究[J]. 中国塑料, 2024, 38(6): 72-77.
- ZHANG H F, TANG Y J, YANG Q F, et al. Study on Foaming Behavior of PBAT/Cellulose Composites[J]. China Plastics, 2024, 38(6): 72-77.
- [7] 冀峰, 龚炜华, 张艳, 等. 超临界二氧化碳釜压发泡法制备生物可降解 PBAT 发泡颗粒[J]. 中国塑料, 2022, 36(5): 122-126.
- JI F, GONG W H, ZHANG Y, et al. Preparation of Biodegradable PBAT Foaming Particles by Supercritical Carbon Dioxide Autoclave Foaming Technology[J]. China Plastics, 2022, 36(5): 122-126.
- [8] 王梓丞. 超临界发泡制备可降解 PBAT 复合泡沫材料及其性能研究[D]. 长春: 长春工业大学, 2024.
- WANG Z C. Preparation of Degradable PBAT Composite Foam Material by Supercritical Foaming and Its Properties [D]. Changchun: Changchun University of Technology, 2024.
- [9] 刘伟, 任粒, 张纯, 等. 硅酸钙对 PBAT 流变性能与发泡行为的影响[J]. 工程塑料应用, 2017, 45(3): 116-120.
- LIU W, REN L, ZHANG C, et al. Rheology Properties and Foaming Behavior of PBAT/Calcium Silicate Composite[J]. Engineering Plastics Application, 2017, 45(3): 116-120.
- [10] WANG Y Y, WANG Y, ZHU W B, et al. Flexible Poly(Butylene Adipate-Co-Butylene Terephthalate) Enabled High-Performance Polylactide/Wood Fiber Biocomposite Foam[J]. Industrial Crops and Products, 2023, 204: 117381.
- [11] WAKIZAKA H, MIYAKE H, KAWAHARA Y. Utilization of Beer Lees Waste for the Production of Activated Carbons: The Influence of Protein Fractions on the Activation Reaction and Surface Properties[J]. Sustainable Materials and Technologies, 2016, 8: 1-4.
- [12] 焦洋, 王龙震, 蔡卓瑞, 等. 高发泡倍率 PBAT 泡沫的制备及回弹性能的探究[J]. 中国塑料, 2023, 37(9): 19-27.
- JIAO Y, WANG L Z, CAI Z R, et al. Study on Preparation and Resilience of PBAT Foams with High Volume Expansion Ratio[J]. China Plastics, 2023, 37(9): 19-27.
- [13] XU M X, WU M H, LI X Y, et al. Biodegradable Nanofibrillated Microcellular PBS/PLA Foams for Selective Oil Absorption[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2024, 254: 127844.
- [14] 史向阳, 夏学莲, 赵海鹏, 等. PBAT/PLA 共混体系反应性增容机理研究进展[J]. 包装工程, 2023, 44(3): 61-72.
- SHI X Y, XIA X L, ZHAO H P, et al. Research Progress of Reactive Compatibilization Mechanism of PBAT/PLA Blend System[J]. Packaging Engineering, 2023, 44(3): 61-72.
- [15] 张旭东, 程锦潇, 申迪, 等. 不同包装材料对伽师西梅保鲜效果的影响[J]. 包装工程, 2024, 45(13): 148-157.
- ZHANG X D, CHENG J X, SHEN D, et al. Effect of Different Packaging Materials on Preservation Effect of Jiashi Prunes[J]. Packaging Engineering, 2024, 45(13): 148-157.
- [16] 侯丹丹, 王岩森, 祁丽亚, 等. 聚乳酸多孔微球的表征及性能[J]. 石油化工, 2024, 53(8): 1130-1136.
- HOU D D, WANG Y S, QI L Y, et al. Characterization and Properties of Polylactic Acid Porous Microspheres[J]. Petrochemical Technology, 2024, 53(8): 1130-1136.
- [17] 李纪磊, 何忠, 宋万龙, 等. 疏水型植物纤维活性发泡缓冲包装材料的制备[J]. 包装工程, 2024, 45(17): 12-18.
- LI J L, HE Z, SONG W L, et al. Preparation of Hydrophobic Plant Fiber Active Foam Buffer Packaging Materials[J]. Packaging Engineering, 2024, 45(17): 12-18.