

改性木质素对可降解塑料 (PBAT) 的性能影响

Effect of modified lignin

on properties of degradable plastics(PBAT)

欧阳冲 陈小丹 (深圳市安品有机硅材料有限公司, 广东 深圳 518000)

Ouyang Chong Chen Xiaodan (Shenzhen anpin Silicone Material Co., Ltd., Guangdong Shenzhen 518000)

摘要: 实验通过使用木质素和 PBAT 制备可降解复合材料, 探究了 MAH 的使用和木质素酯化改性对复合材料整体性能的影响。实验结果表明当 PBAT、木质素、MAH-g-PBAT、酯化木质素之间的比例为 30:45:20:5 时, 复合材料的拉伸强度为 16.25MPa, 断裂伸长率为 492.77%。此时, 复合材料的力学性能满足大部分一次性塑料制品的性能要求。

关键词: PBAT; 木质素; 酯化反应; 降解塑料

Abstract: This experiment uses lignin and PBAT to prepare degradable composite materials, and explores the effect of the use of MAH and lignin esterification modification on the overall performance of composite materials. The experimental results show that when the ratio of PBAT, lignin, MAH-g-PBAT, and esterified lignin is 30:45:20:5, the tensile strength of the composite is 16.25 MPa and the elongation at break is 492.77%. At this time, the mechanical properties of the composite material meet the performance requirements of most disposable plastic products.

Key words: PBAT; Lignin; Esterification; Degradable Plastics

近年来, 塑料污染 (特别是一次性塑料污染) 问题越发严峻, 受到了全球各国的广泛关注。2018 年, 世界环境日主题被确定为“塑战塑决”, 旨在呼吁全球重视并解决一次性塑料污染问题。2019 年, 巴塞尔公约增列了关于限制塑料污染的相关内容。2020 年, 我国印发《关于进一步加强塑料污染治理的意见》, 限制并逐步禁止一次性不可降解塑料的使用。2021 年, 欧洲已有 23 个国家通过立法对一次性塑料的使用进行限制。近日, 发改委和生态环境部联合印发了《“十四五”塑料污染治理行动方案》, 进一步明确了要减少一次性塑料的使用。尽管各个层面的政策都在限制或禁止一次性塑料的使用, 但降解塑料在一次性塑料制品 (特别是快递包装、垃圾袋等低端一次性塑料制品) 的替代方面仍存在困难。

当前, 我国每天使用的各类塑料袋超过 30 亿个, 年消耗量达到 1000 多万吨。2020 年, 全球的降解塑料产量仅为 122.7 万 t, 其中聚己二酸丁二醇酯——对苯二甲酸丁二醇酯共聚物 (PBAT), 分别占据了总产量的 32% 和 23%, 但这远远不能满足当今社会的需求。尽管当前很多企业已明确要扩大产能, 但高昂的价格仍限制了降解塑料在一次性塑料制品方面的替代。因此, 开发价格低廉的新型降解塑料成为当今的研究重点。

木质素是常见的天然高分子材料, 其本身具有生物

降解性。^[1]

木质素没有固定的熔点, 属于非晶形热塑性材料, 独特的结构使其同时具备成为热塑性和热固性的可能, 一方面由于其高芳香族骨架结构, 木质素在高温下具有一定的稳定性并表现出热塑性能, 另一方面由于分子内和分子间氢键, 在过高温度下木质素内的自由基会引发自聚合反应产生了三维交联结构, 导致其分子量的显著增加, 整体表现出热固性。^[2]

PBAT 是聚己二酸丁二醇酯 (PBA) 和对苯二甲酸丁二醇酯 (PBT) 的共聚物, 兼具 PBA 和 PBT 的特性, 属于常见的热塑性生物降解塑料。^[3]

PBAT 的结晶温度在 110℃ 附近, 熔点在 130℃ 左右, 分解温度为 200℃ 左右, 矫形温度为 60~70℃, 密度在 1.18~1.30g/mL 之间, 可溶于二氯甲烷、三氯甲烷、苯酚—邻二氯苯混合液中, 在土壤和水环境中 6~12 月可完全分解成 CO₂ 和 H₂O。由于结构的柔软性和良好的相容性, PBAT 通常与其他可降解塑料共同使用, 例如与聚乳酸共混, 对复合材料进行增韧改性等。^[4]

酯化是木质素的常用改性手段, 通过酯化改性可降低羟基含量, 降低木质素极性, 提高木质素与 PBAT 之间的界面相容性。本实验通过对木质素进行酯化改性及添加增容剂等方式, 探究了改性木质素对复合材料整体性能的影响情况。

1 实验准备

1.1 实验仪器

RH basic white IKA 磁力搅拌器、RM-200C 平行双螺杆式流变仪、XH-406B PCL 程序控制压片机、CMT5504 电子万能试验机、DS-WY03 烘箱等。

1.2 试剂及材料

见表 1。

2 实验条件

2.1 木质素酯化

首先精确称取 20g 木质素置于三口烧瓶中，然后加入 100mL 丁酸酐，待木质素溶解后滴加 2mL 的 1-MIM，将三口烧瓶置于磁力搅拌器上，温度设置为 120℃，反应时间为 24h。^[5] 反应结束后，将上述溶液滴至 75% 的乙醇冰溶液中，可得到酯化后的木质素。使用去离子水将酯化后的木质素进行清洗，直至清洗液为中性后进行冷冻干燥。

2.2 制备 MAH-g-PBAT

本实验采用马来酸酐 (MAH) 对 PBAT 进行接枝改性，MAH 是一种可生物降解的多官能团物质。首先，使用去离子水将 PBAT 清洗后进行烘干。然后精确称量 96.80g 清洗后的 PBAT、2.50g 的增容剂 MAH 和 0.70g 的引发剂 DCP 共同置于密封袋内。将密封袋置于 60℃ 的烘箱内 1h，直至 MAH 融化且均匀附在 PBAT 颗粒表面。将搅拌均匀的颗粒通过双螺杆流变仪进行循环共混后造粒，双螺杆流变仪温度为 105-135℃ 之间。

2.3 木质素-PBAT 复合材料的制备

将木质素、酯化后的木质素、PBAT、MAH-g-PBAT 按照一定的比例进行配比，具体的配比比例如表 2 所示。将搭配完的材料进行重溶造粒，双螺杆流变仪的各段温度分别为 110℃、120℃、130℃、135℃，转速为 70rpm，样品循环挤出 3 次以确保复合材料混合均匀。值得注意的是，在共混造粒过程中，为防止木质素氧化，对双螺杆流变仪抽真空并在出口处使用氮气吹冷降温进行保护，同时为了各个样本的独立性，每次挤出造粒后应对挤出机进行清洗。挤出后的样品置于 60℃ 的烘箱内烘干 3h，然后使用密封袋储存备用 (见表 2)。

2.4 复合材料的性能测试

将制备的复合材料使用压片机进行模压处理，上下板温度为 150℃、150℃，最大压力为 1.2MPa，升压时间为 5min，保压时间为 4min，冷却时间为 5min，模压片厚度为 4mm。模压后的样品根据 GB/T 1040.2-2006 进行裁剪和测试。单个样品多次测量，以保证数据准确性。

3 实验结果与分析

材料的性能测试结果见表 3。

实验结果表明，当木质素添加量为 50% 时，材料的拉伸强度丢失 43.99%，断裂伸长率降低 54.48%，但复合材料的整体性能仍符合大部分一次性塑料制品的要求。当木质素添加量 > 60% 时，复合材料力学性能下

降严重，木质素在其共面芳香族之间非共价力的作用下相互团聚，形成大分子络合物阻碍了复合材料的整体性。

在木质素添加量保持在 50% 的情况下，加入 MAH 改性后的 PBAT 可明显改善材料的拉伸强度，当 PBAT 与 MAH-g-PBAT 的比例为 1:4 时，复合材料的拉伸强度达到最优，为 16.88MPa，达到纯 PBAT 材料拉伸性能的 69.73%。加入 MAH 改性后的 PBAT，复合材料的拉伸强度明显上升，这是由于 MAH 在引发剂 DCP 的作用下与 PBAT 发生了反应，MAH 中的酸酐键降低了 PBAT 的极性，使得 PBAT 与木质素之间相容性增加，促进了二者之间的交联，引起复合材料分子量增加，从而降低分子相对滑移现象的产生，提高了复合材料的拉伸强度。

在确定 MAH-g-PBAT 与 PBAT 比例后，继续调整酯化木质素与木质素之间的比例。结果表明，酯化木质素的加入可以明显提高复合材料的断裂伸长率，在木质素与酯化木质素之间的比例为 9:1 时，复合材料的整体性能达到最佳，此时拉伸强度为 16.25MPa，断裂伸长率为 492.77%。在添加酯化后的木质素，复合材料的断裂伸长率有所加强，但材料的拉伸强度有一定程度的下降，这是因为酯化后的木质素酚羟基被取代，从而降低了自由基引发自聚合现象发生的可能性。

4 实验结论及展望

实验探究了影响木质素-PBAT 复合材料的关键因素，结果表明在木质素添加量达到 50% 时，复合材料仍具有优良的力学性能，使用增容剂和对木质素酯化改性的方法，可进一步优化材料的性能。木质素-PBAT 复合材料属于可降解塑料的范畴，具备性能优越、价格低廉的特点，且木质素经过堆肥后会形成腐殖质，对土壤也有增益作用。

但是实验本身也有一定的局限性，如探究的影响因素较少，复合材料色泽较深，仅能用于生产对透光度无要求的塑料制品等。这些问题也成为了接下来研究的方向，为以后其他复合降解材料的研究提供参考。

参考文献:

- [1] 程双. SET-LRP 制备木质素基功能型水溶性聚合物 [D]. 大庆: 东北石油大学, 2018.
- [2] 杨森. 木质素/PBAT 复合材料的制备及性能研究 [D]. 北京: 北京林业大学, 2018.
- [3] 谢东, 张玉欣, 崔跃飞, 贾志欣, 陈骏佳. PBAT/ 纳米蒙脱土复合薄膜的制备及水蒸气阻隔性能研究 [J]. 塑料科技, 2018, 46(10): 40-44.
- [4] 王鑫, 石敏, 余晓磊, 彭少贤, 赵西坡. 聚己二酸对苯二甲酸丁二酯 (PBAT) 共混改性聚乳酸 (PLA) 高性能全生物降解复合材料研究进展 [J]. 材料导报, 2019, 33(11): 1897-1909.
- [5] 岳小鹏, 李坚, 徐永建, 何佳琛, 李超凡. 酯化木质素在膨胀阻燃改性 PBS 复合材料中的应用与性能研究 [J]. 陕西科技大学学报, 2020, 38(03): 1-7+14.

表 1 试剂与材料规格及产地表

名称	规格	产地
木质素	——	山东龙力生物科技股份有限公司
PBAT	——	新疆蓝山屯河聚酯有限公司
马来酸酐 (MAH)	分析纯	西陇化工股份有限公司
过氧化二异丙苯 (DCP)	分析纯	西陇化工股份有限公司
丁酸酐	分析纯	阿拉丁试剂 (上海) 有限公司
1-甲基咪唑 (1-MIM)		
乙醇		

表 2 试验材料添加配比表

用量 (w/w) \ 编号	A	B	C	D	E	F	G
PBAT	100.00	80.00	60.00	50.00	40.00	20.00	40.00
木质素	0.00	20.00	40.00	50.00	60.00	80.00	50.00
MAH-g-PBAT	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	10.00
酯化木质素	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

用量 (w/w) \ 编号	H	I	J	K	L	M	N
PBAT	30.00	20.00	10.00	30.00	30.00	30.00	30.00
木质素	50.00	50.00	50.00	48.00	45.00	40.00	35.00
MAH-g-PBAT	20.00	30.00	40.00	20.00	20	20	20.00
酯化木质素	0.00	0.00	0.00	2.00	5.00	10.00	15.00

注：该表为多次试验后的缩略数据，实验首先控制 PBAT 与木质素比例，然后在确定木质素和 PBAT 最优比的情况下，依次引入 MAH-g-PBAT、酯化木质素等，探究不同因素对复合材料整体性能的影响。

表 3 复合材料的性能分析

检测数据 \ 编号	A	B	C	D	E	F	G
拉伸强度 (MPa)	24.20	19.96	16.10	13.55	9.61	8.92	14.36
断裂伸长率 (%)	800.91	714.51	460.91	364.57	160.10	4.91	388.91

检测数据 \ 编号	H	I	J	K	L	M	N
拉伸强度 (MPa)	15.01	16.31	16.88	16.52	16.25	15.39	13.99
断裂伸长率 (%)	408.99	438.69	442.01	455.87	492.77	490.71	481.71