

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2021.06.005

不同分子量聚乙二醇对聚乳酸基木塑复合材料性能的影响

张小青,高泰彦,张腾,刘琴

(厦门工学院机械与制造工程学院,柔性制造装备集成福建省高校重点实验室,福建厦门 361021)

摘要:以聚乳酸(PLA)、木粉为原料,聚乙二醇(PEG)为增容剂,通过熔融共混挤出工艺制备了 PLA 基木塑复合材料。实验采用场发射扫描电子显微镜、同步热分析仪、万能试验机等测试表征方法探究了不同相对分子量的 PEG 对木塑复合材料表面形貌、热性能、力学性能等的影响。结果表明,加入 PEG 后,复合材料的界面相容性有了很大的改善,当 PEG 的分子量为 1 000 时效果最为明显。随着 PEG 分子量的增加,复合材料的力学性能呈先提高后降低的趋势,当 PEG 的分子量为 1 000 时,拉伸强度、弯曲强度、断裂伸长率都达到了最大值,分别为 26.21 MPa,95.3 MPa 及 2.5%。另外,PEG 的加入使得复合材料的熔体流动速率显著提高,最高可达到 14.28 g/10 min。

关键词:聚乳酸;木塑复合材料;聚乙二醇;相对分子质量

中图分类号:TQ320.4 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-3539(2021)06-0027-04

Effect of Poly(ethylene glycol) with Different Molecular Weight on Properties of Poly(lactic acid) based Wood Plastic Composites

Zhang Xiaoqing, Gao Taiyan, Zhang Teng, Liu Qin

(The Higher Educational Key Laboratory for Flexible Manufacturing Equipment Integration of Fujian Province, College of Mechanical and Manufacturing Engineering, Xiamen Institute of Technology, Xiamen 361021, China)

Abstract : Selecting poly(lactic acid) (PLA) and wood flour as raw materials, poly(ethylene glycol) (PEG) as compatibilizer, PLA based wood plastic composites were prepared by melt extrusion process. The effect of PEG with different relative molecular weight on the surface morphology, thermal behavior and mechanical properties of PLA based wood plastic composites was investigated by SEM, DSC and universal testing machine. The results show that the interfacial compatibility of the composite is best when using PEG1 000. With the increase of PEG relative molecular weight, the mechanical properties of the composites firstly increases and then decreases, and reach the best when PEG relative molecular weight is 1 000, the tensile strength reaches 26.21 MPa, the bending strength reaches 95.30 MPa, and the breaking elongation reaches 2.5%. In addition, the MFR is significantly improved by adding PEG, up to 14.28 g/10 min.

Keywords : poly(lactic acid) ; wood plastic composite ; poly(ethylene glycol) ; relative molecular weight

木塑复合材料(WPC)通常以热塑性聚合物为基体,加入木粉、稻壳、秸秆等废植物纤维作为增强体,通过挤压、模压、注射等成型方法复合而成^[1]。该类复合材料兼具了木材与塑料的双重优点,故越来越受到人们的关注,但传统的木塑复合材料大多采用聚乙烯、聚丙烯和聚氯乙烯等不可再生且不可降解的石化产品作为基体材料^[2]。随着能源的日益短缺及环境的日益恶化,其研究发展受到了很大的

限制。聚乳酸(PLA)不仅原料来源充分可再生,且可被完全生物降解,同时生物相容性良好,拥有良好的力学及加工性能,故用其作为基体来制备木塑复合材料受到了广泛的关注^[3-4]。但天然植物纤维含有大量的极性羟基、酚羟基等官能团,具有很强的化学极性^[5],在与非极性的 PLA 复合过程中,受到表面能和极性的差异,两者之间的界面相容性较差,导致复合材料的韧性降低。研究者们通过改性植

基金项目:2019 年福建省中青年教育科研项目(科技类)(JAT190946)

通信作者:张小青,实验师,主要从事绿色材料的合成及研究

收稿日期:2021-04-07

引用格式:张小青,高泰彦,张腾,等.不同分子量聚乙二醇对聚乳酸基木塑复合材料性能的影响[J].工程塑料应用,2021,49(6):27-30,47.

Zhang Xiaoqing, Gao Taiyan, Zhang Teng, et al. Effect of poly(ethylene glycol) with different molecular weight on properties of poly(lactic acid) based wood plastic composites[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(6): 27-30, 47.

物纤维^[6-7]、PLA,或添加界面反应剂等方法来改善PLA基本塑复合材料的界面相容性,从而改善复合材料的性能。其中,采用添加界面反应剂熔融共混的方法最为操作简便,经济实用。刘凌霄^[8]以PLA为基体,通过添加硅烷偶联剂改性处理的植物纤维以及马来酸酐接枝PLA相容剂共混挤出,制备的复合材料吸水率、表观密度、拉伸强度、熔体流动速率(MFR)、相容性等都得到了很好的改善。曹永建等^[9]分别以甘油和聚乙烯蜡+硬脂酸锌作为润滑剂制备了PLA木塑复合材料。

聚乙二醇(PEG)因成本相对较低,绿色环保,且制备的材料性能好,被研究者们广泛用来添加在木塑复合材料中改善复合材料的性能。杨兆哲^[10]将PEG2000(其中2000代表分子量,下同)添加在PLA/杨木粉复合材料中,结果显示,添加少量PEG2000可以提高杨木粉在PLA中的分散性能,且当PEG的含量为5%时可以增加复合材料的弯曲性能。杨龙等^[2]以PEG400为相容剂制备了PLA/木粉木塑复合材料。R. M. Taib等^[11]研究发现,添加10% PEG1000时,复合材料可获得良好的增塑效果且冲击强度得到了有效提高。但到目前为止,探究不同相对分子量的PEG对PLA基本塑复合材料热性能、力学性能等性能的影响的研究鲜有报道。笔者采用无毒、无刺激性的水溶性聚合物PEG作为界面反应剂制备了PLA基本塑复合材料,通过拉伸、弯曲、差示扫描量热(DSC)、扫描电子显微镜(SEM)等测试,探究了不同相对分子量的PEG对PLA基本塑复合材料性能的影响。

1 实验部分

1.1 原材料

PLA: 4032D,美国Nature Works公司;

木粉: 80目(180 μm),江门市新会区双水镇木江伟华香料厂;

PEG400: 化学纯,国药集团化学试剂有限公司;

PEG600: 化学纯,西陇科学股份有限公司;

PEG800: 化学纯,西亚化学科技(山东)有限公司;

PEG1000: 化学纯,西陇科学股份有限公司;

PEG2000: 化学纯,国药集团化学试剂有限公司。

1.2 仪器及设备

双螺杆挤出机: CHT-35(实验型),南京科锐挤

出机械有限公司;

高速混合机: SHR-10A型,张家港市恒丰机械厂;

MFR仪: MFI-1111型,承德市金建检测仪器有限公司;

恒温干燥箱: CK-718型,厦门策控仪器有限公司;

电子天平: FA1004N型,上海精密科学仪器有限公司;

卧式螺杆注塑机: MA860/260G型,宁波海天机械有限公司;

微机控制电子万能试验机: WDW-1C型,上海华龙测试仪器股份有限公司;

场发射扫描电子显微镜: S-4800型,日本日立公司;

同步热分析仪: TGA/DSC3+型,瑞士梅特勒-托利多公司。

1.3 试样制备

将PLA置于80℃的烘箱中干燥12 h,木粉置于100℃的烘箱中干燥12 h。将干燥好的物料及PEG按配比(PLA与木粉质量比为4/1,PEG占总质量的8%)加入到高速混合机中混料10 min,控制转速200~300 r/min,物料充分混合后加入到双螺杆挤出机中进行熔融挤出,挤出机各区温度控制在160~180℃,将挤出的物料经过冷却水槽冷却,过吹风机吹去线材表面多余水分后,再通过造粒机造粒,控制造粒机转速50~100 r/min。最后将所得物料置于50℃烘箱中干燥24 h。待物料干燥后,通过注塑机注塑成标准样条。其中未加PEG的复合材料记为1[#]试样,添加分子量为400,600,800,1000,2000的PEG的复合材料分别记为2[#],3[#],4[#],5[#],6[#]试样。

1.4 测试与表征

SEM测试: 将复合材料在液氮中淬断,断面喷金处理后,采用场发射扫描电子显微镜观察断面的形貌结构,加速电压5 kV,放大倍数3000倍。

DSC测试: 称取样品5~8 mg,在氩气保护下,以10℃/min的速度从室温升温到200℃,保温5 min后,以10℃/min的速度降至室温,保温5 min,最后以10℃/min的速度升温至200℃。

MFR按GB/T 3682-2000测试,称取4 g试样,温度设定为180℃,切样时间为15 s,切割次数为5次,荷载为2160 g。

拉伸性能按 GB/T 1040-2006 测试,哑铃形样条,拉伸速率为 2 mm/min;弯曲性能按 GB/T 9341-2008 测试,矩形样条,弯曲速率为 5 mm/min。每个试样测试 5 次取平均值。

2 结果与讨论

2.1 PEG 分子量对复合材料微观形貌的影响

图 1 为不同相对分子量 PEG 复合材料的截面 SEM 照片。由图 1 可以看出,在未加 PEG 的情况下(图 1a),木粉与 PLA 之间存在明显的界面分界线,材料内部存在较大的孔洞,两者的界面相容性较差。当加入 PEG 后,PEG 中的羟基可以与木粉中的羟基形成分子间氢键,降低木粉的表面极性,使得木粉在 PLA 中的分散性得到了很好的提升,界面相容性有了很好的改善,当 PEG 的分子量为 1000 时(图 1e),效果最为明显,木粉与 PLA 看不出明显的界面,且材料中的微孔和缝隙基本消失,两相的粘结性好。但当 PEG 的分子量升高到 2000 时,由于其自身黏度的增大及分子链过长,不能很好地渗入到木粉和 PLA 体系内,从图中(图 1f)可观察到少量的孔洞及突起。

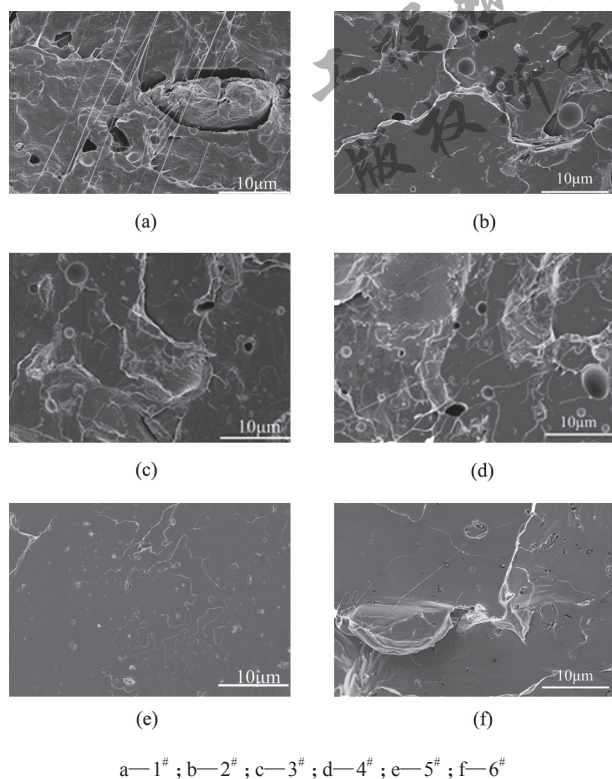


图 1 不同相对分子量 PEG 复合材料的截面 SEM 照片

2.2 PEG 分子量对复合材料热性能的影响

图 2 为添加不同相对分子质量的 PEG 后复合材料的 DSC 二次升温曲线。PEG 分子链具有柔

性,加入到 PLA 复合材料中熔融共混,可使得 PLA 分子链段的运动加快^[12],降低复合材料的玻璃化转变温度(T_g)。同时,PEG 的加入使得复合材料在 111.6℃的冷结晶放热峰消失,这说明 PEG 的加入容易使 PLA 分子链段在高温时发生取向排列而逐渐结晶,进而使复合材料的结晶度提高^[13]。未加 PEG 时复合材料中仅有一个熔融吸热峰(168.8℃),而添加 PEG 后,在熔融峰的左侧出现了一个微弱的小峰,复合材料出现了两个熔融峰,并且随着 PEG 分子量的增加,两个熔融峰温度都稍有增大,这可能是由于随着 PEG 分子量的增加,对 PLA 分子链及木粉分子自由移动的限制程度也越来越高。

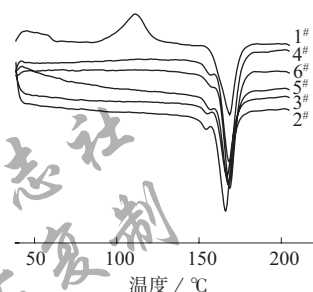


图 2 不同相对分子量 PEG 复合材料的 DSC 二次升温曲线

2.3 PEG 分子量对复合材料流动性能的影响

木塑复合材料的流动性是其加工难易程度的决定性因素之一,其中 MFR 属于最常见的衡量指标之一^[14]。图 3 反映了不同分子量的 PEG 对木塑复合材料 MFR 的影响。由图 3 可以看出,加入 PEG 后,复合材料的 MFR 显著提高,最高达 14.28 g/10 min,但随着 PEG 分子量的增加,复合材料的 MFR 值却逐渐降低。这是由于 PEG 的加入提高了木粉在 PLA 中的分散性,使木粉在 PLA 中形成一定的渗透网络,这种网络阻碍了复合材料的松弛,也使得 PLA 分子链间作用力减弱,相对滑动容易,故复合材料的流动性得到了改善。但随着 PEG 分子量的增加,分子之间的缠结程度不断增大,不能很好地渗入木粉和 PLA 体系内,从而使得复合材料的流

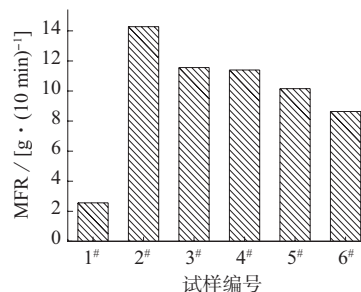


图 3 不同相对分子量 PEG 复合材料的 MFR

动性逐渐降低。

2.4 PEG 分子量对复合材料力学性能的影响

图4反映了不同相对分子质量的PEG对木塑复合材料力学性能的影响。由图4a可看出,添加相同量的添加剂时,随着PEG分子量的增加,复合材料的拉伸强度和弯曲强度出现了先增加后降低的趋势,当PEG的分子量为1000时,拉伸强度和弯曲强度都达到了最大,分别为26.21 MPa和95.3 MPa。这是由于复合材料的拉伸强度与木粉、基体PLA树脂之间的界面相容性密切相关。当PEG的分子量较小时,小分子的PEG很容易在复合材料基体中自由移动和渗透,这使得PLA与杨木粉之间的结合进一步降低,从而导致力学性能降低^[15],当PEG分子量太大时,碳链太长,无法很好地填充到木粉和PLA之间,导致复合材料的熔体流动性降低,不仅影响了木粉与PLA的界面相容性,而且降低了木塑复合材料的拉伸及弯曲强度,这也可以从复合材料的SEM照片(图1)及MFR曲线(图3)得到验证。复合材料断裂伸长率的变化趋势与拉伸、弯曲强度的变化趋势相似(图4b)。当PEG的分子量达到1000时,断裂伸长率最大,达到了2.5%。

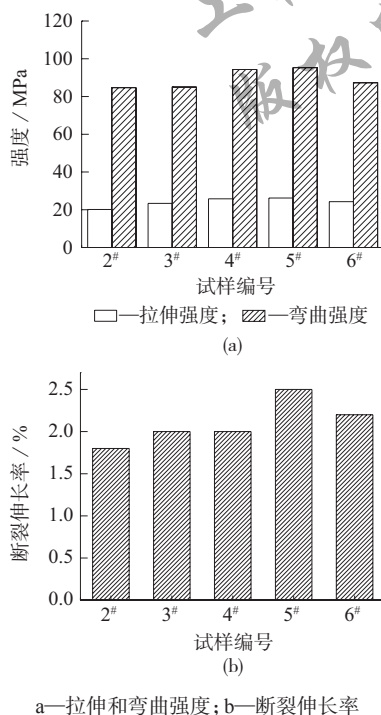


图4 不同相对分子质量PEG复合材料的力学性能

3 结论

PEG有较多的端羟基,不仅可以与PLA发生酯化反应,还易于木粉中的羟基形成分子间氢键。实

验证明,在PEG的作用下,PLA基木塑复合材料的界面相容性得到了有效改善,复合材料的加工流动性有了显著提高。此外,PEG的加入降低了复合材料的玻璃化转变温度,使复合材料出现了两个熔融峰,并且随着PEG分子量的增加,两个熔融峰温度都稍有增大。随着PEG相对分子量的增加,复合材料的力学性能出现了先增加后降低的趋势。综合分析复合材料的热性能、加工性能、力学性能等,认为当PEG的分子量为1000时,复合材料的各项性能达到了最佳,适合用来对复合材料进行改性。

参考文献

- [1] 王清文,王伟宏. 木塑复合材料与制品[M]. 北京:化学工业出版社,2007.
Wang Qingwen, Wang Weihong. Wood-plastic composites and products[M]. Beijing:Chemical Industry Press,2007.
- [2] 杨龙,左迎峰,顾继友,等. 不同增容剂对木粉/聚乳酸复合材料性能的影响[J]. 高分子材料科学与工程,2014,30(8):91-95,103.
Yang Long, Zuo Yingfeng, Gu Jiyou, et al. Effect of different compatibilizers on properties of wood flour / polylactic acid composite[J]. Polymer Materials Science & Engineering,2014,30(8):91-95,103.
- [3] Gupta B, Revagade N, Hilborn J. Poly(lactic acid) fiber:An overview[J]. Prog Polym Sci,2007,32(4):455-482.
- [4] 陈长春,程海涛,孙康,等. 生物可吸收性甲壳素纤维增强聚乳酸复合材料体内体外降解性研究[J]. 生物医学工程学杂志,2000,17(2):117-121.
Chen Changchun, Cheng Haitao, Sun Kang, et al. The degradation performance of bioabsorbable acylchitin fiber reinforced PLA composite materials in vitro and in vivo [J]. Journal of Biomedical Engineering,2000,17(2):117-121.
- [5] Matuana L M, Park C B, Balatinecz J J. Cell morphology and property relationships of microcellular foamed PVC / wood-fiber composites[J]. Polym Eng Sci,1998,38:1862-1872.
- [6] 张叶青,冯彦洪,瞿金平,等. 蒸汽爆破预处理PLA/剑麻复合材料的性能研究[J]. 工程塑料应用,2011,39(4):30-33.
Zhang Yeqing, Feng Yanhong, Qu Jinping, et al. Research on properties of PLA / steam explosion pretreatment sisal composites[J]. Engineering Plastics Applications,2011,39(4):30-33.
- [7] 余旺旺. 聚乳酸基生物质3D打印材料的研究[D]. 南京:南京林业大学,2017.
Yu Wangwang. Research on 3D printing materials of poly(lactic acid) based biomass composites[D]. Nanjing:Nanjing Forestry University,2017.

(下转第47页)

- 学学报,2014,36(6):51-53.
- Yang Xinge, Wang Jirong, Fu Zhenlin, et al. Study on formaldehyde-eliminating efficiency of formaldehyde scavenger[J]. Journal of Linyi University,2014,36(6):51-53.
- [10] 于佳琼. 单宁类植物材料超细粉体的性能及应用研究[D]. 南京: 南京林业大学,2012.
- Yu Jiaqiong. A study on the performance and application of ultrafine powder of plants materials containing tannins[D]. Nanjing:Nanjing Forestry University,2012.
- [11] 郭如振,高振华,张荔,等. 生物质甲醛捕捉剂的应用与进展[J]. 粘接,2010,31(4):64-69.
- Guo Ruzhen, Gao Zhenhua, Zhang Li, et al. Application and progress of biomass formaldehyde scavengers[J]. Adhesion,2010,31(4):64-69.
- [12] 刘亚兰,吴蕴忱,张志军,等. 甲醛捕捉剂的制备与应用效果评价[J]. 林业科技,2017,42(2):54-55.
- Liu Yalan, Wu Yunchen, Zhang Zhijun, et al. Preparation and application effect evaluation of formaldehyde trapping agent[J]. Forestry Science & Technology,2017,42(2):54-55.
- [13] 宋飞,雷洪,杜官本,等. 树脂型甲醛捕捉剂对脲醛树脂性能的影响[J]. 林业科技开发,2012,26(3):87-89.
- Song Fei, Lei Hong, Du Guanben, et al. Effects of resin-based formaldehyde scavenger on performance of urea-formaldehyde[J]. Journal of Forestry Engineering,2012,26(3):87-89.
- [14] 侯兴爱,杨旭,孙丰文,等. 添加型甲醛捕捉剂的功效研究[J]. 中国胶黏剂,2018,27(6):1-5.
- Hou Xingai, Yang Xu, Sun Fengwen, et al. Study on efficacy of addition type formaldehyde scavenger[J]. China Adhesives,2018,27(6):1-5.
- [15] 杨秀琴,严亚如,张效琳,等. 低 VOCs 含量的 PET/TiO₂@Ag 共混体系的研究[J]. 中国塑料,2020,34(5):32-37.
- Yang Xiuqin, Yan Yaru, Zhang Xiaolin, et al. Study on PET/TiO₂@Ag blends with low VOCs content[J]. China Plastics,2020,34(5):32-37.
- [16] 于翔,李如洋,翟静雯,等. 低 VOC 含量的 PET/PAAS/ 活性炭复合材料的制备及性能研究[J]. 中国塑料,2020,34(6):80-86.
- Yu Xiang, Li Ruyang, Zhai Jingwen, et al. Preparation and properties of PET/PAAS/ activated carbon composites with low VOC content[J]. China Plastics,2020,34(6):80-86.
- [17] 冯凯. PET 结晶及其增强复合材料的研究[D]. 武汉: 湖北工业大学,2011.
- Feng Kai. Studies on the crystallization behavior of PET and properties of PET/GF composites[D]. Wuhan:Hubei University of Technology,2011.
-
- (上接第 30 页)
- [8] 刘凌霄. PLA 基 3D 木塑复合材料的制备及性能研究[D]. 济南: 齐鲁工业大学,2019.
- Liu Lingxiao. Preparation and properties of PLA based 3D printing wood plastic composites[D]. Jinan:Qilu University of Technology,2019.
- [9] 曹永建,王颂,张春花,等. 木粉/聚乳酸 3D 打印线材的制备及性能分析[J]. 林业与环境科学,2020,36(3):1-9.
- Cao Yongjian, Wang Song, Zhang Chunhua, et al. Manufacture and performance analysis of wood flour-filled polylactic acid composite filament for 3D printing[J]. Forestry and Environmental Science,2020,36(3):1-9.
- [10] 杨兆哲. 杨木粉/PLA 复合材料的研究及其在 3D 打印中的应用[D]. 哈尔滨: 东北林业大学,2018.
- Yang Zhaozhe. Study of poplar powder/PLA composites and its application in 3D printing[D]. Harbin:Northeast Forestry University,2018.
- [11] Taib R M, Ramarad S, Ishak Z A M, et al. Properties of kenaf fiber/poly(lactic acid) biocomposites plasticized with poly(ethylene glycol)[J]. Polymer Composites,2010,31(7):1 213-1 222.
- [12] 吴盾,李会丽,陆颖,等. 不同相对分子质量聚乙二醇增塑聚乳酸共混物的制备与性能[J]. 高分子材料科学与工程,2017,33(5):164-169,177.
- Wu Dun, Li Huili, Lu Ying, et al. Preparation and properties of poly(lactic acid) plasticized by poly(ethylene glycol) with different molecular weight[J]. Polymer Materials Science & Engineering,2017,33(5):164-169,177.
- [13] Zhang B, Bian X, Xiang S, et al. Synthesis of PLLA-based block copolymers for improving melt strength and toughness of PLLA by in situ reactive blending[J]. Polymer Degradation and Stability,2017,136:58-70.
- [14] 王莹,梁硕,孙百威,等. 聚乳酸/木粉 3D 打印复合材料的制备与性能研究[J]. 塑料科技,2017,45(10):80-85.
- Wang Ying, Liang Shuo, Sun Baiwei, et al. Study on preparation and properties of 3D printed PLA/wood flour composite[J]. Plastic Science and Technology,2017,45(10):80-85.
- [15] Hassouna F, Raquez J M, Addiego F, et al. New approach on the development of plasticized polylactide(PLA):Grafting of poly(ethyleneglycol)(PEG) via reactive extrusion[J]. European Polymer Journal,2011,47(11):2 134-2 144.