

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2021.12.001

多壁碳纳米管改性 PLA/PE 复合材料的结构与性能

陈荣源,杨晓壮,安佳豪,万耀辉,韩琳,张忠厚

(郑州轻工业大学材料与化学工程学院,郑州 450002)

摘要:通过熔融共混法制备不同多壁碳纳米管(MWCNT)含量的聚乳酸(PLA)/聚乙烯(PE)/MWCNT 复合材料,研究复合材料的拉伸性能、冲击性能、熔融和结晶行为、动态流变性能和冲击断面形貌。结果表明,在 PLA/PE 体系中引入 MWCNT,能够降低分散相的平均尺寸及尺寸分布,起到增容作用;随着 MWCNT 添加量的增加,PLA/PE/MWCNT 复合材料的缺口冲击强度呈现先增大后减小的趋势,当 MWCNT 添加量为 0.5 份时,缺口冲击强度达到最大值,为 5.13 kJ/m²,较纯 PLA 提高了 112.9%;拉伸强度呈现先减小后增大再减小趋势,断裂伸长率呈现先增大后减小的趋势,当 MWCNT 添加量为 1 份时,断裂伸长率达到最大值,为 22.43%,较纯 PLA 提高了 241%;复合材料中 MWCNT 对 PE 的结晶有促进作用,而 PE 促使 PLA 组分在熔融过程发生冷结晶,熔融过程出现明显的熔融峰;复合材料的储能模量和损耗模量都随着扫描频率的增加而单调增大,复合黏度随着 MWCNT 添加量的增加呈现增大趋势,但当 MWCNT 添加量为 1.5 份时,出现下降,MWCNT 对复合材料中大分子链的松弛过程影响较小,复合材料的热稳定性较 PLA 有明显增强。

关键词:多壁碳纳米管;聚乳酸;聚乙烯;复合材料;结构与性能

中图分类号:TQ321 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-3539(2021)12-0001-07

Structure and Properties of PLA/PE Composites Modified by Multi-walled Carbon Nanotubes

Chen Rongyuan, Yang Xiaozhuang, An Jiahao, Wan Yaohui, Han Lin, Zhang Zhonghou

(School of Material and Chemical Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450002, China)

Abstract : Poly(lactic acid (PLA) / poly(ethylene (PE) / multi-walled carbon nanotubes (MWCNT) composites with different MWCNT contents were prepared by melt blending method. The tensile and impact properties, the melting and crystallization behaviors, the dynamic rheological properties, and the morphology of the impact fracture surface of the composite samples were studied. The results show that the addition of MWCNT to PLA / PE system can reduce the average size and size distribution of dispersed phase, which improves the interface compatibilization between the PLA and PE. With the increase of MWCNT content, the notch impact strength of PLA / PE / MWCNT composite increases firstly and then decreases, when the addition of MWCNT content is 0.5 phr, the maximum notch impact strength of the composite is 5.13 kJ/m², which is 112.9% higher than that of pure PLA. The tensile strength decreases first, then increases and then decreases, the elongation at break increases first and then decreases, when the addition of MWCNT content is 1 phr, the maximum elongation at break of the composite is 22.43%, which is 241% higher than that of pure PLA. In the composites, MWCNT promotes the crystallization of PE, while PE promotes the cold crystallization of PLA components during the melting process, and there are obvious melting peaks during the melting process. The storage modulus and loss modulus of the composite increase monotonically with the increase of the scanning frequency. The complex viscosity increases with the increase of MWCNT content, when the addition of MWCNT content is 1.5 phr, the complex viscosity decreases. MWCNT has little effect on the relaxation process of the macromolecular chains in the composites, and the thermal stability of the composite is obviously enhanced compared with that of PLA.

Keywords : multi-walled carbon nanotubes ; poly(lactic acid) ; poly(ethylene) ; composite materials ; structure and performance

基金项目:河南省重点研发与推广专项(科技攻关)(212102210204),郑州轻工业大学博士科研基金项目(2016BSJJ030),郑州轻工业大学星空众创空间孵化项目(2020ZCKJ101)

通信作者:张忠厚,博士,教授,主要从事功能高分子材料、高性能材料和高分子复合材料等领域的教学、科研工作

收稿日期:2021-09-13

引用格式:陈荣源,杨晓壮,安佳豪,等.多壁碳纳米管改性 PLA/PE 复合材料的结构与性能[J].工程塑料应用,2021,49(12):1-7.

Chen Rongyuan, Yang Xiaozhuang, An Jiahao, et al. Structure and properties of PLA / PE composites modified by multi-walled carbon nanotube[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(12): 1-7.

减少塑料白色污染、缓解石油危机已成为全球可持续发展的共识。利用生物可降解塑料取代石油基塑料是解决当前塑料污染问题的有效方法^[1]。近年来,生物可降解聚合物,如聚乳酸(PLA)、聚己内酯(PCL)、聚己二酸/对苯二甲酸丁二酯(PBAT)、聚丁二酸丁二酯(PBS)、聚羟基丁酸酯(PHB)等,具有良好的加工性、可生物降解性和生物相容性,在生物医药、包装等领域被广泛研究和应用^[2-6]。其中,PLA具有良好的可生物降解性和优良的力学性能,受到广泛关注。然而PLA的熔体强度低,耐冲击性能差,不利于成型,限制了其在许多领域的应用^[7-9]。PLA的增韧改性成为当前研究的重点和亟待解决的关键问题。聚乙烯(PE)是一种典型的柔而韧的聚合物,价格较低,且物理、化学性能稳定,在增韧改性PLA方面受到国内外研究者的重点关注^[10-12]。然而,PLA与PE的相容性较差,产生典型的相分离结构,综合改性效果不理想。向PLA/PE合金体系中加入纳米粒子成为提高PLA复合体系性能的新途径。V. L. Milovanović等^[13]研究了纳米TiO₂和CaCO₃对低密度聚乙烯(PE-LD)增韧改性PLA体系力学性能、热性能和微观结构的影响,结果表明,合适的纳米粒子尺寸及良好的分散性可以明显提高复合材料的力学性能。多壁碳纳米管(MWCNT)具有极高的强度和极大的韧性,利用MWCNT的大长径比优势及其在PLA与PE两相间的分散分布,以期改善复合体系中PE分散相尺寸以及PLA与PE的界面作用性能,从而进一步提高PLA/PE体系的综合性能。

基于此,笔者利用MWCNT的大长径比和纳米尺寸效应,作为PLA/PE合金的增容改性剂,制备PLA/PE/MWCNT复合材料,研究MWCNT的添加量对复合材料力学性能、动态流变性能、熔融及结晶行为和微观结构的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PLA: 4032D, 密度 1.25 g/cm³, 熔融温度范围 160~170℃, 美国 Nature Works 公司;

PE: F182PC, 密度 0.92 g/cm³, 熔体流动速率 2.4 g/(10 min), 中国石油化工股份有限公司齐鲁分公司;

乙烯-甲基丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸缩水甘油酯三元共聚物(E-MA-GMA): AX8900, 密度 0.94 g/cm³, 熔体流动速率 6 g/(10 min), 熔融温度 65℃,

法国阿科玛集团;

MWCNT: JCMWCH2, 直径 5~15 nm, 长度 10~30 μm, 纯度>98%, 成都佳材科技有限公司。

1.2 主要设备及仪器

旋转流变仪: HAAKE Mars III型, 美国 Thermo Fisher 公司;

扫描电子显微镜(SEM): JSM-6490LV型, 日本电子株式会社;

微型双螺杆挤出机: LZ-80型, 泰国 Labtech Engineering 公司;

微型平板硫化机: LP20-B型, 泰国 Labtech Engineering 公司;

差示扫描量热(DSC)仪: Q100型, 美国 TA 公司;

电子万能试验机: UTM2503型, 深圳三思纵横科技股份有限公司;

悬臂梁冲击试验机: XJJ-S型, 深圳市三思计量技术有限公司。

1.3 试样制备

将PLA, PE, E-MA-GMA分别置于65℃烘箱中干燥5 h, 然后将不同添加量的MWCNT加入到PLA/PE体系中, 其中PLA/PE的质量份之比固定为90/10, 增容剂E-MA-GMA质量份固定为5份, MWCNT的质量份分别为0, 0.25, 0.5, 1, 1.5份; 利用微型双螺杆挤出机进行挤出、造粒, 挤出机各段温度为120, 145, 185, 185, 185, 190, 190℃(加料口到口模方向), 挤出转速为100 r/min, 造好粒料置于70℃烘箱中干燥5 h, 然后模压成型, 制备标准样条, 模压温度190℃, 模压压力10 MPa, 模压时间6 min。

1.4 性能测试

拉伸性能按照GB/T 1040.2-2006测试, 试样尺寸为75 mm×4 mm×2 mm, 拉伸速率为20 mm/min;

缺口冲击强度按照GB/T 1843-2008测试, 试样尺寸为80 mm×10 mm×4 mm, 缺口保留宽度为8 mm;

动态流变性能测试: 频率扫描, 采用平行板(直径为20 mm), 测试间隙为1 mm, 温度为200℃, 扫描频率范围为0.01~100 Hz, 振幅为1%;

DSC测试: 将试样真空干燥至恒重, 称取3~5 mg置于铝坩埚中, 从20℃开始升温到220℃, 升温速率为10℃/min, 在220℃保温3 min, 然

后再降温到 0℃,降温速率为 10℃/min,在 0℃保温 3 min,再升温到 220℃结束,氮气气氛,流速为 50 mL/min,记录试样的熔融与结晶曲线;

SEM 测试:对试样缺口冲击断面进行喷金处理,在 10 kV 及真空环境下用 SEM 观察断面的微观形貌。

2 结果与讨论

2.1 力学性能分析

不同 MWCNT 添加量下 PLA/PE/MWCNT 复合材料的拉伸性能如图 1 所示。

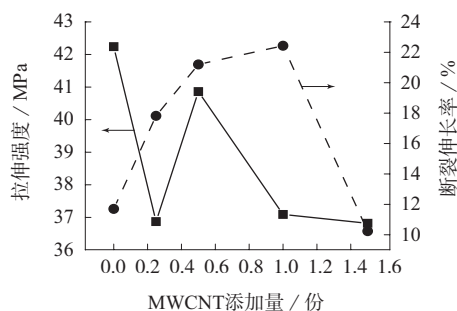


图 1 不同 MWCNT 添加量下 PLA/PE/MWCNT 复合材料的拉伸性能

纯 PLA 的拉伸强度为 61.96 MPa,断裂伸长率为 6.57%。从图 1 可看出,PLA 经 PE 和 MWCNT 改性后,拉伸强度都下降,断裂伸长率有显著提高。随着 MWCNT 添加量的增加,PLA/PE/MWCNT 复合材料的拉伸强度呈现先减小后增大再减小的趋势,当 MWCNT 添加量为 0.5 份时,拉伸强度为 40.86 MPa;断裂伸长率呈现先增大后减小的趋势,在 MWCNT 添加量为 1 份时,断裂伸长率达到最大值,为 22.43%,较纯 PLA 提高了 241%,较 PLA/PE 合金的断裂伸长率 11.7% 提高了 92%。拉伸性能的变化主要归因于 MWCNT 具有较大的长径比,当添加量较少(0.25 份)时,复合材料的拉伸强度明显降低,可能是较少的 MWCNT 分散在基体中无法起到较好的应力传递而产生了局部的应力集中,导致拉伸过程抵抗外力作用减弱,当 MWCNT 为 0.5 份时,MWCNT 能够起到较好的应力传递和增强作用,当 MWCNT 添加量达到 1 份和 1.5 份时,由于较多的 MWCNT 在基体中发生一定程度的团聚,从而产生较多的应力集中点,拉伸过程中因受力很容易发生破坏断裂,从而无法起到较好的增强作用。复合材料的断裂伸长率在 MWCNT 添加量不超过 1 份时,呈现逐渐增大的趋势,归因于 MWCNT 与聚合物基体分子链间的缠结作用随着 MWCNT 添加量

增加而增强,强化了复合材料拉伸过程的塑性变形,而当 MWCNT 添加量达到 1.5 份时,MWCNT 的团聚程度加大,在基体中形成的局部应力集中点导致试样拉伸过程破坏断裂而无法较好地拉伸变形。

不同 MWCNT 添加量下 PLA/PE/MWCNT 复合材料的缺口冲击强度如图 2 所示。

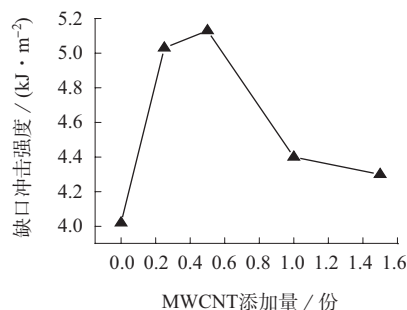


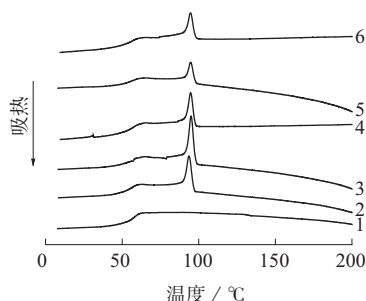
图 2 不同 MWCNT 添加量下 PLA/PE/MWCNT 复合材料的缺口冲击强度

纯 PLA 的缺口冲击强度为 2.41 kJ/m²。从图 2 可以看出,向 PLA 中加入 PE 和 MWCNT 都会明显改善其耐冲击性能。随着 MWCNT 添加量的增加,PLA/PE/MWCNT 复合材料的缺口冲击强度呈现先增大后减小的趋势。当加入 0.5 份 MWCNT 时,复合材料的缺口冲击强度达到最大值,为 5.13 kJ/m²,相较于 PLA/PE (90/10) 合金的缺口冲击强度 4.02 kJ/m² 提高了 27.6%,较纯 PLA 提高了 112.9%,PLA 的韧性得到了显著改善。当 MWCNT 添加量为 1 份和 1.5 份时,复合材料的缺口冲击强度下降,但仍高于纯 PLA 和 PLA/PE 合金,其原因主要是 MWCNT 含量较高时容易发生团聚,在熔融共混过程中,剪切力无法有效打开团聚体,导致制备的复合材料中产生一些应力集中点,在冲击外力作用下诱发产生微裂纹而被破坏。

2.2 熔融与结晶性能分析

PLA/PE/MWCNT 复合材料的结晶曲线如图 3 所示。

从图 3 可以看出,在降温过程中,纯 PLA 未出现明显的结晶峰,其原因是 PLA 分子链的刚性较强,在较快的降温速率下,PLA 分子链来不及进行有序堆砌形成完善结晶。PLA 中加入 PE 及 MWCNT 后,各体系中 PLA 组分未出现结晶峰(PLA 结晶峰温度为 115℃左右^[14]),表明在快速结晶过程中,加入具有柔性链的增韧相 PE 及纳米粒子,对 PLA 的结晶没有明显影响。PLA/PE 合金及 PLA/PE/MWCNT 复合材料的结晶曲线都有明显



1—PLA; 2—PLA/PE (90 / 10); 3—PLA/PE/MWCNT (90 / 10 / 0.25);
4—PLA/PE/MWCNT (90 / 10 / 0.5); 5—PLA/PE/MWCNT (90 / 10 / 1);
6—PLA/PE/MWCNT (90 / 10 / 1.5)

图3 PLA/PE/MWCNT复合材料的结晶曲线

的结晶峰出现,对应的是PE组分的结晶峰,各试样PE组分的结晶峰温度($T_{c,PE}$)见表1。结合图3和表1可知,PE作为分散相,PLA基体相对PE相的结晶影响较小,也表明PE的柔性链具有非常强的结晶能力。PLA/PE中添加0.25份MWCNT,PE组分的结晶峰向高温方向移动,同时结晶峰明显变大,表明MWCNT对PE的结晶有明显的促进作用,其原因主要是MWCNT起到异相成核作用,诱导PE分子链结晶,提高其结晶能力。随着MWCNT添加量的进一步增加,PLA/PE/MWCNT复合材料中PE组分的结晶温度变化很小,同时PE组分的结晶峰也变小,分析其原因主要是MWCNT添加量过多,大长径比的MWCNT一方面发生一定程度的缠结和团聚,另一方面阻碍PE分子链的运动,无法起到较好的结晶促进作用。

表1 PLA, PE, PLA/PE和PLA/PE/MWCNT

复合材料的DSC参数		℃
试样	$T_{c,PE}$	$T_{m,PLA}$
PLA	--	165.8
PE	93.7	--
PLA/PE (90 / 10)	93.8	165.9
PLA/PE/MWCNT (90 / 10 / 0.25)	95.0	164.5
PLA/PE/MWCNT (90 / 10 / 0.5)	94.8	165.2
PLA/PE/MWCNT (90 / 10 / 1)	94.8	164.7
PLA/PE/MWCNT (90 / 10 / 1.5)	94.7	164.4

PLA/PE/MWCNT复合材料的第二次熔融曲线如图4所示。

从图4可以看出,纯PLA在165.8℃处呈现出较弱的熔融峰,其原因是在降温过程中,PLA结晶速率慢,未呈现出明显的结晶峰,因此,在第二次熔融过程中,PLA不完善的结晶熔融呈现出较弱的熔融峰。从表1中各试样的PLA组分的熔融峰温度($T_{m,PLA}$)可知,PE的加入对PLA的熔融过程产生了显著的影响。从图4可以发现,PLA/PE及PLA/

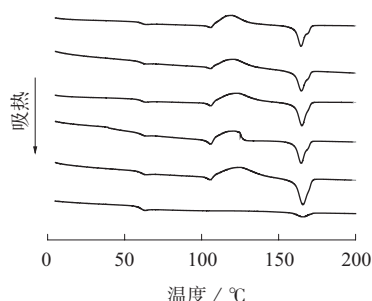


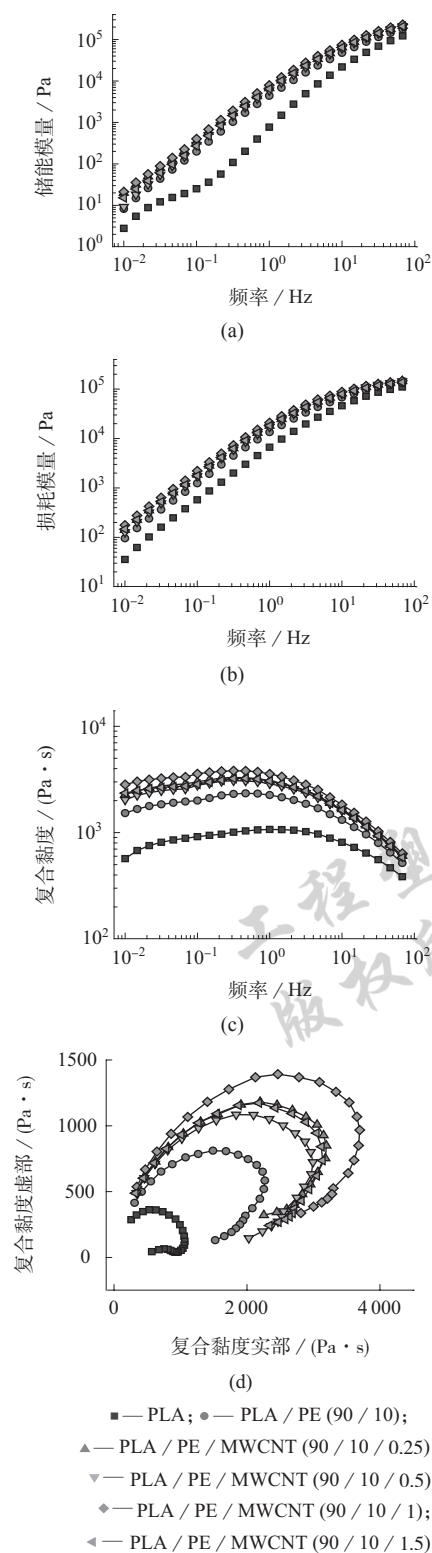
图4 PLA/PE/MWCNT复合材料的熔融曲线

PE/MWCNT复合材料的熔融曲线都呈现出三个主要峰,在106℃附近对应的是PE组分的熔融峰(纯PE的熔融峰温度为106.5℃),在120℃附近对应的是PLA组分的冷结晶峰,在165℃附近对应的是PLA的熔融峰。在106℃附近PE组分的熔融峰与120℃附近PLA组分的冷结晶峰发生一定程度的重叠,而PLA冷结晶峰呈现出的是“馒头峰”,峰值温度不明显,致使复合体系中PE组分的熔融过程和PLA组分的结晶过程产生了相互影响。与纯PLA熔融过程相比,PE的引入促使PLA组分在熔融过程产生了明显的冷结晶而形成较完善的晶体,而后在熔点附近由于冷结晶形成晶体的熔融出现明显的熔融峰。这一现象的产生,分析其原因可能是具有强的运动能力的PE分子链在运动过程中促进了PLA分子链的运动,从而形成有序堆砌的PLA晶体,即冷结晶过程。随着MWCNT添加量的增加,对PLA组分的熔融峰产生了影响,从图4可以发现,在PLA组分熔融峰高温方向一侧,出现了“峰肩”,当MWCNT添加量为1份和1.5份时,峰肩明显,同时从表1可以发现,PLA组分的熔融峰温度较纯PLA有所降低。分析其原因主要是MWCNT在PLA冷结晶过程中能够起到异相成核作用,促使PLA一部分晶体结晶更加完善,因此在后续结晶熔融过程需要在较高温度下来完成这部分晶体的熔融,从而出现了高温方向一侧的“峰肩”。

2.3 动态流变性能分析

动态流变性能的测定不会破坏材料的微结构,能够得到材料的储能模量、损耗模量、复合黏度等信息。通过动态流变性能的测试,可以分析聚合物填充体系的微观结构变化,反映纳米粒子对聚合物流变行为的影响。图5a~图5d分别是PLA/PE/MWCNT复合材料的储能模量、损耗模量、复合黏度和Cole-Cole曲线。

从图5a和图5b可以看出,PLA/PE和PLA/



a—储能模量; b—损耗模量; c—复合黏度; d—Cole-Cole 曲线

图5 PLA/PE/MWCNT 复合材料的动态流变性能

PE/MWCNT 复合材料的储能模量和损耗模量在整个频率扫描范围内均高于纯 PLA, 所有试样的储能模量和损耗模量都随着频率的增加而单调增大, 符合聚合物的线性黏弹性理论。在高频区, 各试样

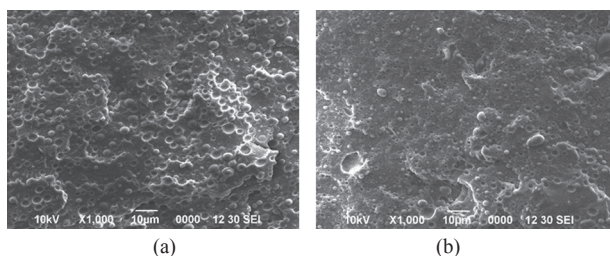
的储能模量曲线和损耗模量曲线的斜率都减小, 曲线变得更加平缓, 反映了各试样在低频区具有更强的频率依赖性。在 PLA 中加入 PE 后, 复合材料的储能模量和损耗模量都有增大, 而在 PLA/PE 体系中加入不同添加量的 MWCNT 后, 复合材料的储能模量和损耗模量变化不明显, 没有出现大幅变化的流变渗流现象。随着 MWCNT 添加量的增加, 复合材料的储能模量和损耗模量呈现增加较小, 但是当 MWCNT 的添加量达到 1.5 份时, 复合材料的储能模量和损耗模量出现下降。分析其原因主要是 PE 的加入增加了 PLA 复合体系的熔体强度, 表现为储能模量和损耗模量增大, 而进一步添加 MWCNT, 一方面限制了聚合物分子链的运动, 同时强化了 MWCNT 与聚合物分子链间的摩擦作用, 促使储能模量和损耗模量增大^[15]。而添加较高的 MWCNT 时, 由于 MWCNT 易团聚, 减弱了对基体流变性能的影响。

从图 5c 可以看出, 在 PLA 中加入 PE 及 MWCNT 后, PLA/PE 及 PLA/PE/MWCNT 复合材料的复合黏度都发生了明显变化。PLA, PLA/PE 及 PLA/PE/MWCNT 复合材料的复合黏度随着扫描频率的增加, 都呈现出典型的剪切变稀现象。在整个扫描频率范围内, PLA/PE 及 PLA/PE/MWCNT 复合材料的复合黏度都较 PLA 增大, 其原因是 PE 及 MWCNT 的加入增加了 PLA 基体分子链的缠结作用, 使得黏度增加。PLA/PE/MWCNT 复合材料的复合黏度随着 MWCNT 添加量的增加呈现增大趋势, 但是当 MWCNT 添加量为 1.5 份时, 复合黏度反而下降, 主要是 MWCNT 的团聚导致对基体分子链的缠结作用减弱。此外, 还可以发现, 在低频区, 各试样的复合黏度都有不同程度的降低, 主要是测试设置的是从高频区往低频区进行扫描, 因此在低频区呈现出来的复合黏度是材料经历了较长时间的热历程, 因此在低频区的复合黏度的降低程度能够反映材料的热稳定性。PLA 在低频区的复合黏度降低比较明显, 而加入 PE 及 MWCNT 后, 在低频区的复合黏度下降减弱, 表明 PLA/PE 及 PLA/PE/MWCNT 复合材料的热稳定性较 PLA 有明显增强^[16]。图 5d 的 PLA, PLA/PE 及 PLA/PE/MWCNT 复合材料的 Cole-Cole 曲线是复合黏度的虚部对实部作图所得。Cole-Cole 曲线通常用来描述一类具有松弛时间分布的材料黏弹特性^[17]。从图 5d 可以看出, PLA, PLA/PE 及 PLA/PE/

MWCNT 复合材料的 Cole-Cole 曲线都呈现出一个近似半圆形状,表明 PLA 中加入 PE 及一定量的 MWCNT 对其大分子链的松弛过程没有产生显著影响,复合体系没有出现新的松弛过程,复合体系的松弛过程符合均相体系的变化规律。

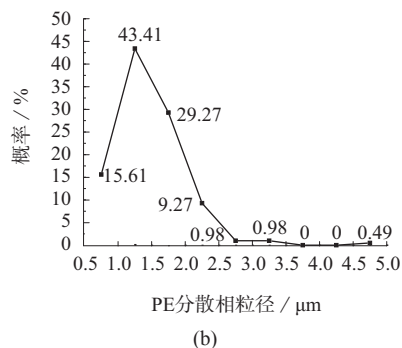
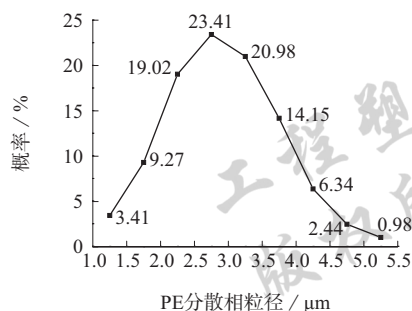
2.4 微观形貌

图 6 和图 7 分别是 PLA/PE (90/10) 和 PLA/PE/MWCNT (90/10/1.5) 复合材料试样冲击断面的 SEM 照片及 PE 分散相粒径分布情况。



a—PLA/PE (90/10); b—PLA/PE/MWCNT (90/10/1.5)

图 6 PLA/PE 及 PLA/PE/MWCNT 复合材料试样微观形貌的 SEM 照片



a—PLA/PE (90/10); b—PLA/PE/MWCNT (90/10/1.5)

图 7 PLA/PE 及 PLA/PE/MWCNT 复合材料中 PE 分散相粒径分布情况

从图 6 可看出, PLA/PE (90/10) 和 PLA/PE/MWCNT (90/10/1.5) 复合材料的微观结构都呈现典型的“海-岛”结构,同时发现,断面上存在大量的纤维状拉丝,是材料受到冲击外力时分散相 PE 吸收冲击能而发生的快速变形而形成的,表明 PE 及 MWCNT 的引入能够明显改善 PLA 的耐冲击能

力,这与冲击性能的分析结果相一致。比较图 7a 和图 7b 可以发现, PLA/PE/MWCNT (90/10/1.5) 体系中分散相 PE 的平均尺寸及其尺寸分布明显不同于 PLA/PE (90/10) 体系, PLA/PE (90/10) 体系中分散相 PE 的平均粒径为 $2.91 \mu\text{m}$, 分散相尺寸主要集中于 $2 \sim 4 \mu\text{m}$, 而 PLA/PE/MWCNT (90/10/1.5) 体系中分散相 PE 的平均粒径为 $1.44 \mu\text{m}$, 分散相尺寸主要集中于 $0.5 \sim 2 \mu\text{m}$, 分散相平均粒径较 PLA/PE (90/10) 降低了 51%。表明向 PLA/PE (90/10) 中引入 MWCNT 后,能够明显降低分散相的平均尺寸及尺寸分布,对 PLA 和 PE 两相起到一定的增容作用,有助于复合体系耐冲击性能的提高。

3 结论

(1) 添加 PE 和 MWCNT 可以提高 PLA 的韧性。随着 MWCNT 添加量的增加,复合材料的断裂伸长率呈现先增大后减小的趋势,当 MWCNT 添加量为 1 份时,断裂伸长率达到最大值为 22.43%;较纯 PLA 提高了 241%,拉伸强度呈现先减小后增大再减小的趋势,当 MWCNT 添加量为 0.5 份时,拉伸强度达到 40.86 MPa;缺口冲击强度呈现先增大后减小的趋势,当 MWCNT 添加量为 0.5 份时,缺口冲击强度达到最大值,为 5.13 kJ/m^2 ,较纯 PLA 提高了 112.9%。在 PLA/PE 体系中引入 MWCNT,能够降低分散相的平均尺寸及尺寸分布,当 MWCNT 添加量为 1.5 份时,PE 分散相平均粒径为 $1.44 \mu\text{m}$,较 PLA/PE (90/10) 中分散相平均粒径降低了 51%,起到增容作用。

(2) 在 PLA/PE 中添加 0.25 份 MWCNT, PE 组分的结晶峰向高温方向移动,同时结晶峰变大, MWCNT 对 PE 的结晶有促进作用, PE 促使 PLA 组分在熔融过程发生冷结晶而形成较完善的晶体,熔融过程出现明显的熔融峰。

(3) PLA/PE 和 PLA/PE/MWCNT 复合材料的储能模量和损耗模量都随着扫描频率的增加而单调增大,随着 MWCNT 添加量的增加,复合材料的复合黏度呈现增大趋势,但当 MWCNT 添加量为 1.5 份时,复合黏度下降。加入 PE 及 MWCNT 后,在低频区的复合黏度下降减弱, PLA/PE 及 PLA/PE/MWCNT 复合材料的热稳定性较 PLA 有明显增强, MWCNT 对复合材料中大分子链的松弛过程影响较小,复合体系的松弛过程符合均相体系的变化规律。

参考文献

- [1] Qin Meng, Chen Changya, Song Biao, et al. A review of biodegradable plastics to biodegradable microplastics: Another ecological threat to soil environments[J]. Journal of Cleaner Production, 2021, 312. doi:10.1016/j.jclepro.2021.127816.
- [2] Tang Wendong, He Guangjian, Huang Weitao, et al. The reactive compatibilization of PLA / PP blends and improvement of PLA crystallization properties induced by in situ UV irradiation[J]. Cryst Eng Comm, 2021, 23(4):864–875.
- [3] Lim Hyunju, Shin Ji-Yeon, Lee Deukyong, et al. Drug delivery behavior of PCL and PCL / PEG microcapsules prepared by high-speed agitator and syringe pump[J]. Polymer Korea, 2020, 44(4):487–494.
- [4] 晏永祥, 贺哲, 张跃飞, 等. 可生物降解塑料 PBAT 共混改性研究进展 [J]. 工程塑料应用, 2021, 49(5):158–161.
Yan Yongxiang, He Zhe, Zhang Yuefei, et al. Research of blending modification of biodegradable plastic PBAT[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(5):158–161.
- [5] Gavande V, Im D, Jin Y, et al. 3D bio polybutylene succinate electrospun nanofiber scaffolds for biomimetic structure[J]. Molecular Crystals and Liquid Crystals, 2020, 706(1):55–61.
- [6] Aydemir D, Gardner D J. Biopolymer blends of polyhydroxybutyrate and polylactic acid reinforced with cellulose nanofibrils[J]. Carbohydrate Polymers, 2020, 250. doi:10.1016/j.carbpol.2020.116867.
- [7] Wang Hang, Chen Xiangjian, Ding Yingli, et al. Combining novel polyether-based ionomers and polyethylene glycol as effective toughening agents for polylactide[J]. Polymer, 2021, 229. doi:10.1016/j.polymer.2021.123964.
- [8] 葛正浩, 乔宇杰, 岳奇. 聚乳酸改性研究进展 [J]. 工程塑料应用, 2020, 48(4):144–149.
Ge Zhenghao, Qiao Yujie, Yue Qi. Research progress on modification of polylactic acid[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(4):144–149.
- [9] Qian Shaoping, Sheng Kuichuan. PLA toughened by bamboo cellulose nanowhiskers: Role of silane compatibilization on the PLA bio-nanocomposite properties[J]. Composites Science and Technology, 2017, 148:59–69.
- [10] Gu Liangliang, Macosko C W. Evaluating PE / PLA interfacial tension using ternary immiscible polymer blends[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2021, 138(26). doi:10.1002/app.50623.
- [11] Arslan F, Dilsiz N. Flame resistant properties of LDPE / PLA blends containing halogen-free flame retardant[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2020, 137(32). doi:10.1002/app.48960.
- [12] 李杨, 殷德贤, 朱敏, 等. 增容作用对聚乳酸 / 高密度聚乙烯合金发泡行为的影响 [J]. 中国塑料, 2019, 33(9):50–56.
Li Yang, Yin Dexian, Zhu Min, et al. Effect of compatibilization on foaming behavior of PLA / PE-HD blends[J]. China Plastics, 2019, 33(9):50–56.
- [13] Milovanović V L, Hajdinjak I, Lovriša I, et al. The influence of the dispersed phase on the morphology, mechanical and thermal properties of PLA / PE-LD and PLA / PE-HD polymer blends and their nanocomposites with TiO₂ and CaCO₃[J]. Polymer Engineering and Science, 2019, 59(7):1395–1408.
- [14] Chen Jiali, Rong Chenyan, Lin Taotao, et al. Stable co-continuous PLA / PBAT blends compatibilized by interfacial stereocomplex crystallites: Toward full biodegradable polymer blends with simultaneously enhanced mechanical properties and crystallization rates[J]. Macromolecules, 2021, 54 (6):2852–2861.
- [15] 王彪, 孙广平, 孙国恩, 等. 聚丙烯 / 多壁碳纳米管复合材料的热性能和流变性能 [J]. 高分子学报, 2006(3):408–413.
Wang Biao, Sun Guangping, Sun Guoen, et al. The thermal characterization and rheology behavior of PP / MWNTs nanocomposites[J]. Acta Polymerica Sinica, 2006(3):408–413.
- [16] Zhang Haichen, Huang Jintao, Yang Li, et al. Preparation, characterization and properties of PLA / TiO₂ nanocomposites based on a novel vane extruder [J]. RSC Advances, 2015, 5:4639–4647.
- [17] Chen Rongyuan, Liu Xin, Han Lin, et al. Morphology, thermal behavior, rheological, and mechanical properties of polypropylene / polystyrene blends based on elongation flow[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2020, 31(11):2722–2732.

欢迎订阅 2022 年《工程塑料应用》、《化学分析计量》杂志

邮发代号 24-42, 24-138 全国各地邮局均可订阅

欢迎广大读者到当地邮政局(所)订阅 2022 年《工程塑料应用》、《化学分析计量》杂志, 订阅杂志、合订本光盘及过期刊物的读者可直接向编辑部办理订阅。《工程塑料应用》为月刊, 大 16 开本, 每月 10 日出版, 2022 年定价 20 元 / 期, 全年 240 元。《化学分析计量》为月刊, 大 16 开本, 每月 20 日出版, 2022 年定价 20 元 / 期, 全年 240 元。

电话: (0531)85878223 85878057 传真: (0531)85947355

本刊唯一官方投稿网址: www.epa1973.net