

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2019.03.002

PLA/PBAT/OMMT 生物基材料的制备及快速成型

廖智,孙玲,周健辉

(南昌大学机电工程学院,南昌 330031)

摘要:对生物可降解材料聚乳酸 (PLA) 与聚己二酸对苯二甲酸丁二酯 (PBAT) 及有机蒙脱土 (OMMT) 材料进行共混,采用挤出成型制备 PLA/PBAT/OMMT 线材,再采用快速成型制备标准试样,通过对样件的力学性能、结晶行为、断面形貌和表现质量的测试和分析得出:纯 PLA 的拉伸强度和断裂伸长率分别为 7.42 MPa 和 1.8%,表现出硬而脆的特点;PLA/PBAT 共混后,随着 PBAT 含量的增加,共混材料的断裂伸长率以及冲击强度不断提高,当 PBAT 含量为 60% 时,共混物的断裂伸长率达到 405%,材料的冲击强度为 31.11 kJ/m²,约为纯 PLA 的 11 倍;而共混材料的拉伸强度表现出先增后减的趋势,当 PBAT 含量约为 30% 时,拉伸强度最佳,为 37.08 MPa;加入 2% 含量的 OMMT 后,共混材料的综合力学性能较之前又有不同程度的提高,其中拉伸强度以及冲击强度提升的较为明显;通过差示扫描量热和扫描电镜分析,PLA/PBAT 共混体系为不相容体系,两相界面存在大量的孔洞,且结晶性能差,为半结晶聚合物,OMMT 的加入使 PLA/PBAT 的两相界面变得模糊,极大地改善他们的相容性,而且还提高了共混物的结晶度;通过观察打印制件的表面质量,当 PBAT 的含量在 30% 左右,综合快速成型性能最佳。

关键词:聚乳酸;聚己二酸对苯二甲酸丁二酯;生物基共混;快速成型;增韧

中图分类号: TQ327.9 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2019)03-0007-05

Preparation and Rapid Prototyping of PLA/PBAT/OMMT Bio-based Blend Materials

Liao Zhi, Sun Ling, Zhou Jianhui

(Mechanical and Electrical Engineering, Nanchang University, Nanchang 330031, China)

Abstract : Poly(lactic acid)(PLA) / Poly (butyleneadipate-co-terephthalate)(PBAT) and organic montmorillonite (OMMT) materials were made by melt blending. PLA/PBAT/OMMT wires were prepared by extrusion molding, meanwhile, the standard samples were formed by rapid prototyping. The effect of PLA content on rapid prototyping was investigated by crystallinity analysis, mechanical performance and scanning electron microscopy. The experimental results indicate that tensile strength and elongation at break of pure PLA are 7.42 MPa and 1.8% respectively, showing hard and brittle characteristics. After PLA/PBAT blending, the elongation at break and impact strength of the blended materials increase with the increase of PBAT content. When the PBAT content is 60%, the elongation at break of the blend reach 405%. The impact strength is 31.11 kJ/m², which is about 11 times that of pure PLA. The tensile strength of the blended material show a trend of increasing first and then decreasing. When the PBAT content is about 30%, the tensile strength is optimally 37.08 MPa. When adding OMMT with 2% content, the mechanical properties of the blended materials has been improved to a different extent than before. The tensile strength and impact strength of the blended materials has been improved obviously through XRD and SEM analysis. The result show that the PLA/PBAT blend system is an incompatible system. There are a lot of pores in the interface between the two phases, and the crystallization performance is poor. It is a semi-crystalline polymer. The addition of OMMT make the two-phase interface of the PLA/PBAT blurred and can greatly improve their compatibility and the crystallinity of the blend. Through the apparent quality of the printed parts, when the content of PBAT is about 30%, the comprehensive printing performance is the best.

Keywords : polylactic acid ; poly (butyleneadipate-co-terephthalate) ; bio-based blending ; rapid prototyping ; toughening

通讯作者: 孙玲,教授,主要从事塑料基复合材料成型研究 E-mail : sunling18@163.com

收稿日期: 2018-12-28

引用格式: 廖智,孙玲,周健辉. PLA/PBAT/OMMT 生物基材料的制备及快速成型 [J]. 工程塑料应用, 2019, 47(3): 7-11.

Liao Zhi, Sun Ling, Zhou Jianhui. Preparation and rapid prototyping of PLA/PBAT/OMMT bio-based blend materials[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(3): 7-11.

近年来,可生物降解复合材料是各国科学家研究、开发的热点。聚乳酸(PLA)作为最具发展前途的生物降解塑料之一,在FDM快速成型领域具有广阔的应用空间^[1-3]。在应用推广过程中,材料的抗冲击性和耐热性不够,玻璃化转变温度低,功能性单一,限制了PLA在工程上的应用^[4]。为扩大其适用范围增韧改性显得尤为重要。通过共混、填充、纳米复合等方法制备复合材料可以改善PLA的韧性和强度以及提高热稳定性等。

利用高分子材料可以改善PLA的韧性,增韧机理主要是银纹-剪切带理论^[5]。与通用增韧改性剂相比,柔性可降解高分子具有使用后可与PLA一起被微生物分解吸收,符合PLA产品的绿色环保要求。因此,柔性可降解高分子在PLA的增韧改性研究中具有不可替代的位置。R. Alitry等^[6-7]发现,共混体系的韧性随聚己二酸对苯二甲酸丁二酯(PBAT)添加量的增加而逐渐增加;W. Pivsa-Art等^[8-9]发现添加第三组分PBAT能有效改善PLA/PBSA体系的力学性能;袁龙飞等^[10]通过溶液插层法制备PLA/蒙脱土复合材料,发现共混体系的相容性更好,提高了复合材料的热稳定性。

PBAT作为生物可降解材料不仅有较好的延展性和断裂伸长率,而且还有较强的耐热性和冲击性能;PLA和PBAT两者结合,可以形成性能优势互补,从而使综合性能指标优良^[11-12];另外,少量的纳米材料用量可以使PLA的性能产生很大的变化,可以提高材料的综合性能。笔者以PLA/PBAT/有机蒙脱土(OMMT)熔融共混,制备具有一定刚度和柔韧性的快速成型丝材,然后通过熔融沉积快速成型(FDM)制备制品。分析制件的结晶行为、力学性能以及断面形貌等,对其增容增韧机理做初步探讨,通过快速成型制件的表现质量得出最优配比,拓宽生物基塑料在快速成型方面的应用。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PLA: HRS-CPLA3105, 江西禾尔斯环保科技有限公司;

PBAT: C1200, 德国BASF公司;

OMMT: SD-2015E, 广东豪圣工程橡胶有限公司。

1.2 主要设备及仪器

鼓风干燥箱: DHG-9070A型, 上海精宏实验设备有限公司;

高速混合机: SHR-5A型, 莱州市江源机械有

限公司;

单螺杆挤丝机: SHSJ-35型, 长乐吴航新月制造厂;

熔融沉积快速成型机: EinStart-S型, 安徽彩虹三维科技有限公司;

电子万能力学试验机: 05-05850X型, 美特斯工业系统有限公司;

扫描电子显微镜(SEM): S440型, Leica Cambrige有限公司;

悬臂梁冲击试验机: CL-3003型, 江都区昌隆实验机械厂;

广角X射线衍射(WXRD)仪: TD-3500X型, 丹东通达科技有限公司。

1.3 样品制备

将预先准备好的PLA, OMMT放入鼓风干燥箱中, 60℃干燥12h; 控制共混物的总质量为200g, 一组调整PBAT的含量(质量分数)为0, 10%, 20%, 30%, 40%, 50%, 60%, 标号为M0, M1, M2, M3, M4, M5, M6; 另一组在此基础上加入质量分数为总质量的2%的OMMT, 标号为S0, S1, S2, S3, S4, S5, S6; 将上述物料加入高速混合机中于185℃下共混5min, 转速设置为120r/min; 将所得共混式样剪成粒径为2~4mm的颗粒, 置于单螺杆挤丝机中, 控制温度为195℃, 转速为60r/min, 制作出线材直径(1.75±0.25)mm的丝材; 参照拉伸强度测试标准(GB/T 1040.1-2006)和冲击强度测试标准(GB/T 1043.1-2008)来制作标准样件模型, 通过FDM快速成型机将丝材按照表1的参数成型得到标准样件。

表1 FDM快速成型机参数

喷嘴温度 / ℃	平台温度 / ℃	打印速率 / (mm·s ⁻¹)	壳厚度 / mm	层厚 / mm
195	40	40	0.6	5

1.4 性能测试与结构表征

拉伸性能按照GB/T 1040.1-2006测试, 拉伸速率为120mm/min;

冲击强度按照GB/T 1043.1-2008测试, 摆锤能量为5.5J, 冲击速度为3.5m/s;

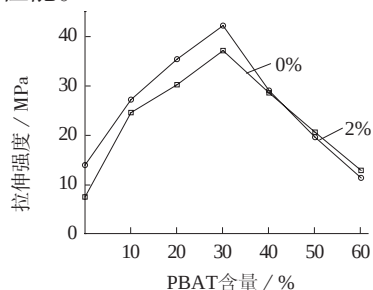
SEM分析: 将打印好的拉伸样条置于液氮中淬断, 喷金后用SEM观察试样的断面形貌;

XRD分析: 将试样在热台上熔融压片, 控制起始角度为5°, 终止角度为60°, 角度步宽为0.05°, 扫描速度为12°/min, 加速电压为30kV, 然后放在XRD仪上进行测试。

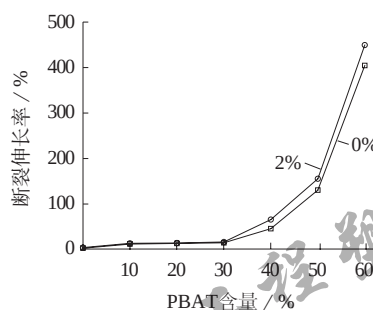
2 结果与讨论

2.1 力学性能分析

依据拉伸试验和冲击试验数据分析,讨论共混材料拉伸性能和冲击性能的变化趋势。图1为OMMT添加前后(0,2%) PBAT不同含量时共混材料的拉伸性能。



(a)



(b)

a—拉伸强度; b—断裂伸长率

图1 OMMT添加前后PBAT不同含量时共混材料的拉伸性能

由图1可见,纯PLA的断裂伸长率很小,PLA的拉伸强度和断裂伸长率分别为7.42 MPa和1.8%,拉伸时发生快速断裂,反映出PLA硬而脆的特点。共混物的拉伸强度随着PBAT含量的增加而呈现出先增强后减弱的趋势,在PBAT含量约为30%时,强度最佳为37.08 MPa,约为纯PLA的5倍。而共混物的断裂伸长率在随着PBAT含量增加的同时,呈现出先缓慢增强后显著提高的趋势,这是因为共混物PBAT含量较高时,共混材料的性能逐渐向PBAT的性能靠拢,拉伸强度逐渐下降,断裂伸长率显著提高。当PBAT含量为60%时,共混物的断裂伸长率达到405%,此时基体已变为PBAT,拉伸出现屈服现象,产生细颈,发生韧性断裂,体现出了PBAT软而韧的特点。表明了添加PBAT后共混材料发生脆韧转变,共混材料韧性大大提高。

图2为各组共混试样的冲击强度,由图2可以看出,加入PBAT后材料的冲击强度一直在快速提高。上升趋势为先慢后快,当PBAT含量在10%~

60%时,冲击强度上升得最快,纯PLA冲击强度为2.82 kJ/m²,而当PBAT含量在60%时,材料的冲击强度能达到31.11 kJ/m²,约为纯PLA的11倍,冲击强度有明显提升。

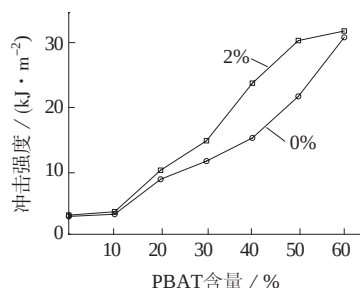


图2 OMMT添加前后PBAT不同含量时共混材料的冲击性能

分析图1及图2,当加入2%含量的OMMT时,纯PLA的拉伸强度由7.42 MPa提升到了13.88 MPa,这是因为纳米填充材料的添加起到了成核剂作用,促进了成核速率加速结晶,从而提高了PLA的热稳定性;另外加入OMMT后,共混物的拉伸强度、断裂伸长率以及冲击强度都有较大的提升,一是因为OMMT纳米材料改善了共混物的相容性,使得两相之间的界面粘合力增加;二是因为在PLA基体中分散的OMMT粒子,对于PLA分子的活动还具有一定的抑制作用,使PLA分子链在受热分解时比完全的分子链具有更高的分解温度,从而提高了共混物的热稳定性,进而使材料的综合力学性能有所提升。

2.2 共混物的结晶行为分析

通过WAXD仪研究了PLA/PBAT共混物结晶行为,以及加入OMMT后共混物结晶性能的改变。图3为不同PBAT含量时PLA/PBAT共混材料的WAXD谱图。从图3可看出,纯PLA衍射峰呈“馒头状”,被隆起的峰上具有两个最高点(16.4°和18.9°),属于半结晶型聚合物,羧基上氧原子容易与相邻分子链上的氢作用,形成分子内和分子间氢键,严重影响分子链进入晶格的扩散速率,从而导致结晶速率较慢。PBAT的衍射峰也呈现出隆峰形状,隆峰上存在两个尖锐的小峰(20.85°和23.4°),也呈现出半结晶聚合物的特性。PLA与PBAT熔融共混后,随着PBAT质量分数的增加,共混物的衍射峰依旧表现为隆峰,峰的位置由PLA(16.4°和18.9°)向PBAT(20.85°和23.4°)不断的发生平移;这是因为PBAT晶体的结晶性能略高于PLA引起的。

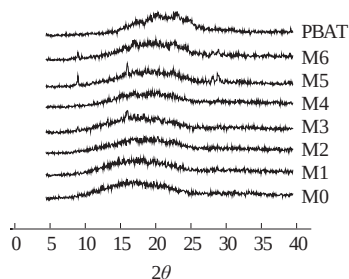


图3 不同PBAT含量时PLA/PBAT共混材料的WAXD谱图

图4为PBAT不同含量时PLA/PBAT/OMMT共混物的WAXD谱图。从图4可看出,当加入纳米级的OMMT时,PLA的衍射峰由“馒头状”改变为尖锐的衍射峰,衍射峰的最高点分别为 16.55° 和 18.95° ,与纯PLA衍射峰最高点的角度相符合,PLA的结晶度得到大幅度的提高,这是因为OMMT的加入起到了成核剂的作用,可以降低垂直于分子链表面的自由能,使其在降温过程中从较高的温度开始结晶,从而改善其结晶性能。当PLA与PBAT共混后,共混材料存在较小的尖锐的衍射峰,属于PLA的特征衍射峰,这说明PLA的羧基没有与PBAT的分子链发生反应,没有出现新的晶型。此时PLA的结晶度远远大于PBAT,因此表现为PLA的特征衍射峰。

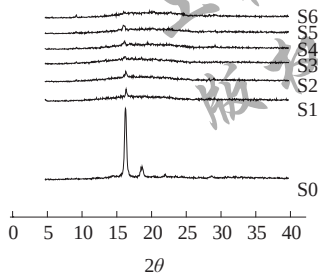


图4 PBAT不同含量时PLA/PBAT/OMMT共混物的WAXD谱图

结晶度是表征聚合物结晶行为的一个重要指数参数,结晶度值可以通过公式(1)计算得出:

$$X_c = \frac{I_c}{I_c + kI_a} \times 100\% \quad (1)$$

式中: X_c 为结晶度; I_c 为晶态部分的衍射强度; I_a 为非晶态部分的衍射强度; k 为单位质量非晶态与单位质量晶态的相对射线系数,理论上 $k=1$,实际中近似为1。

将WAXD得到的衍射谱图导入MDI Jade6.5软件中,对衍射谱图进行平滑、扣除背景;再对谱图进行分峰处理和拟合,拟合完成后得到结晶度数据,共混物结晶度见表2。在表2中可以看出,OMMT的加入使共混物的结晶度有了极大的改善,随着PBAT含量的增加,结晶度呈现出下降的趋势,这是

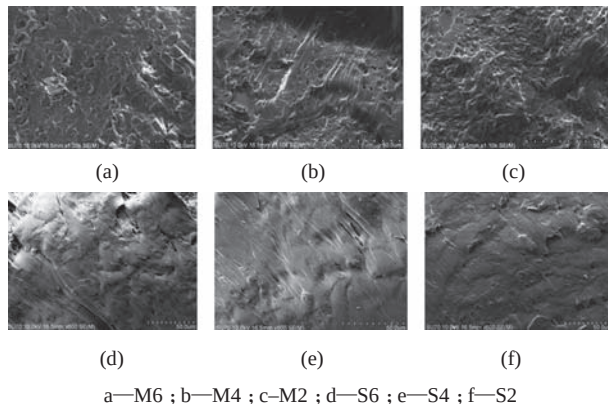
因为OMMT的加入由成核剂的作用,大大提高了结晶速率,但随着一定量PBAT的加入阻隔了PLA分子链的有序排列形成结晶,从而降低了其结晶度,其次从衍射谱图中也可以看到,在加入OMMT后,PLA含量的增多,它的衍射峰强度也变强,从XRD的定量分析上来看,各相衍射峰的强度随着该相的含量增加而增强。

表2 PLA/PBAT和PLA/PBAT/OMMT共混物的结晶度

样品	结晶度/%	样品	结晶度/%
M0	8.65	S0	43.84
M1	10.58	S1	37.99
M2	12.40	S2	28.20
M3	15.21	S3	26.14
M4	17.69	S4	18.21
M5	15.23	S5	18.43
M6	9.99	S6	13.75

2.3 相容性分析

图5为共混物的SEM图,其中图5a~图5c为不同比率的PLA/PBAT二元共混物的断面SEM照片,其中分散相PBAT以海岛状结构分散在PLA周边,分散相尺寸不均匀,两相界面比较明显,孔洞和颗粒清晰可见,两者相容性明显不佳。在加入OMMT纳米颗粒之后,共混物SEM照片如图5d~5f所示,分散相尺寸显著缩小,大小变得均匀,PLA和PBAT之间界面明显变得模糊,相容性大大增加,达到了很好的增容细化效果。这是因为OMMT颗粒大量选择性分布在PLA与PBAT两相界面上,降低了分散相的界面张力,从而改善了两相的相容性。



a—M6 ; b—M4 ; c—M2 ; d—S6 ; e—S4 ; f—S2

图5 PLA/PBAT及PLA/PBAT/OMMT共混物的SEM照片

2.4 成型性能测试

表3显示了不同配方下的丝材的出丝情况及打印成型件的表观质量。OMMT的加入对共混材料的打印情况基本影响不大,纯PLA因为材料柔韧性很差,且吸水性很强,置于空气中材料会变得极脆,在打印过程中极易断裂。具有优良韧性的PBAT的加入使这一情况得到了极大的改善。共混材料的韧

性得到了大幅的提升,但是 PBAT 在加热中易出现受热膨胀,所以随着质量分数的提升易出现挤丝过程中丝材直径不均匀的现象,当 PBAT 的质量分数超过 40% 时,共混材料太过柔软,导致在打印过程中极易出现卡丝现象,综上,在 PBAT 含量为 30% 时,综合打印性能最好。

表 3 不同配方下丝材的打印成型制件的质量

丝材配方	打印测试温度 / °C	成型件打印质量
M0, S0	190 ~ 210	丝材柔韧性差,极脆,打印中易断,直径不均匀,易漏料,产生毛边,制件呈现透明光泽。
M1, S1	190 ~ 210	丝材柔性较好,打印顺畅,不卡丝断丝,直径基本均匀偶尔漏料,易产生毛边,呈带光泽的白色。
M2, S2	190 ~ 210	丝材柔性好,且有一定的刚度,直径均匀,打印过程顺畅,不易漏料,制件呈白色。
M3, S3	190 ~ 210	丝材柔性很好,且有一定的刚度,直径均匀,打印过程顺畅,不易漏料,制件呈白色。
M4, S4	190 ~ 210	丝材柔韧性好,刚度较弱,直径易不均匀,打印中偶尔卡丝,不易漏料,制件呈乳白色。
M5, S5	190 ~ 210	丝材太过柔软,丝材直径易不均匀,打印中经常卡丝,不易漏料,制件呈乳白色。
M6, S6	190 ~ 210	丝材太过柔软,丝材直径易不均匀。打印中经常卡丝,不易成型制件,不易漏料,制件呈乳白色。

3 结论

(1) PLA 与 PBAT 为不相容体系,单纯地将 PLA 与 PBAT 共混后,共混材料的拉伸强度呈现先增后减的趋势,随着 PBAT 含量的增加,PLA 的韧性以及冲击强度都有较大的提高。

(2) 2% 含量的 OMMT 的加入使得材料的综合力学性能较之 PLA 与 PBAT 共混物有不同程度的提高,其中拉伸强度以及冲击强度提升的较为明显,力学性能测试结果表明,当 PLA/PBAT 质量比为 70/30,添加质量分数占总质量 2% 的 OMMT 时,材料的综合力学性能会更优。

(3) 通过 XRD 和 SEM 分析,PLA/PBAT 共混体系为不相容体系,两相界面存在大量的空洞,而且结晶性能差,为半结晶聚合物,OMMT 的加入使 PLA/PBAT 的两相界面变得模糊,能极大改善它们的相容性,以及提高其结晶度。

(4) 通过挤丝情况和打印制件质量测试,OMMT 的加入对共混材料的打印情况影响不大,当 PBAT 的含量在 30% 时,综合快速成型性能最好。

参考文献

- [1] 吕闪闪,谭海彦,左迎峰,等.生物可降解聚乳酸基复合材料研究进展[J].化工进展,2014,33(11):2975-2981.
- Lü Shanshan, Tan Haiyan, Zuo Yingfeng, et al. Progress of biodegradable polylactic acid based composite material[J]. Chemical

Industry and Engineering Progress, 2014, 33(11):2975-2981.

- [2] 高伟娜,赵雄燕,孙占英,等.聚乳酸复合材料的研究进展[J].塑料,2014,43(5):39-41.
- Gao Weina, Zhao Xiongyan, Sun Zhanying, et al. Research progress of polylactic acid composite materials[J].Plastics, 2014, 43(5):39-41.
- [3] Wohlers Associates. Wohlers Report 2013—Additive manufacturing and 3D printing state of the industry annual worldwide progress report[R]. Wohlers Associates, 2013.
- [4] 梅芳芳,彭娅,孙飞,等.聚乳酸改性的研究进展[J].工程塑料应用,2011,39(9):89-91.
- Mei Fangfang, Peng Ya, Sun Fei, et al. Progress of the modification study of polylactic acid[J]. Engineering Plastics Application, 2011, 39(9):89-91.
- [5] 彭静,乔金梁,魏根栓.橡胶增韧塑料机理[J].高分子通报,2001(5):13-24.
- Peng Jing, Qiao Jinliang, Wei Genquan. Toughening mechanism of polymer toughened by rubber[J]. Polymer Bulletin.2001(5):13-24.
- [6] Alitry R, Lamnawar K, Maazouz A. Improvement of thermal stability, rheological and mechanical properties of PLA, PBAT and their blends by reactive extrusion with functionalized epoxy[J]. Polymer Degradation & Stability, 2012, 97(10):1898-1914.
- [7] Yin Tao, Li Yan. Influence of poly(butylenes adipate-co-terephthalate) on the properties of the biodegradable composites based on ramie / poly(lactic acid)[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2014, 58:24-29.
- [8] Pivsa-Art W, Pavasupree S, O-Charoen N, et al. Preparation of polymer blends between poly(l-lactic acid), poly(butylene succinate-co-adipate) and poly (butylene adipate-co-terephthalate) for blow film industrial application[J]. Energy Procedia, 2011, 9(1):581-588.
- [9] Pivsa-Art S, Thumsorn S, Pavasupree S, et al. Effect of additive on crystallization and mechanical properties of polymer blends of poly(lactic acid) and poly[(butylene succinate)-co-adipate][J]. Energy Procedia, 2013, 34(25):563-571.
- [10] 袁龙飞,甄卫军,徐月,等.聚乳酸/蒙脱石复合材料的溶液插层法制备及其性能表征[J].硅酸盐通报,2009,28(4):679-685.
- Yuan Longfei, Zhen Weijun, Xu Yue, et al. Preparation and properties characterization on PLA / OMMT intercalation composites by solution intercalation[J]. Bulletin of The Chinese Ceramic Society, 2009, 28(4):679-685.
- [11] 顾书英,詹辉,任杰.聚乳酸/PBAT 共混物的制备及其性能研究[J].中国塑料,2006(10):39-42.
- Gu Shuying, Zhan Hui, Ren Jie. Preparation and properties of poly(lactic acid)/PBAT blend[J]. China Plastics, 2006(10):39-42.
- [12] 肖伟娜,黄雪,冯光柱,等.聚乳酸增韧改性研究进展[J].化工进展,2011,30(3):578-582.
- Xiao Weina, Huang Xue, Feng Guangzhu, et al. Research progress of toughening modification of polylactic acid[J]. Chemical Industry And Engineering Progress, 2011, 30(3):578-582.