

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2020.02.008

PLA 木塑复合材料性能研究及界面处理分析

张薇,路琴,刘思思,赵泊祺
(南京农业大学工学院,南京 210031)

摘要:以稻壳、竹粉、杨木粉作为聚乳酸(PLA)的增强材料,添加硅烷偶联剂进行界面处理,采用模压成型的方法制备 PLA 木塑复合材料,研究了纤维的种类与含量以及偶联剂对 PLA 木塑复合材料力学性能和吸水性能的影响,并采用体式显微镜对其形貌和结构进行了表征。结果表明,杨木粉对 PLA 复合材料的增强效果最好;杨木粉、稻壳、竹粉质量分数为 30% 时,PLA 木塑复合材料的拉伸强度最大,分别为 16.26,11.27,14.17 MPa,杨木粉质量分数为 30% 时 PLA 木塑复合材料的冲击强度最大,为 4.44 kJ/m²,随着复合材料中木粉含量的增加,其吸水率呈上升趋势;添加硅烷偶联剂改性使 PLA/竹粉复合材料的拉伸强度最大提高了 119.74%,冲击强度最大提高了 86.52%,改性后的木塑复合材料各组分较为均匀、空洞和缺陷较少。

关键词:植物纤维;聚乳酸;木塑复合材料;性能;偶联剂

中图分类号: TQ325.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2020)02-0039-05

Performance Research and Interface Treatment Analysis of PLA Wood-Plastic Composites

Zhang Wei, Lu Qin, Liu Sisi, Zhao Boqi
(College of Engineering, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210031, China)

Abstract : Rice husk, bamboo powder and poplar powder were used as reinforcing materials for polylactic acid (PLA) polymer, interfacial treatment was carried out by adding silane KH550, PLA wood-plastic composites were prepared by compression molding. The type and content of fiber and the effect of coupling agent on mechanical properties and water absorption properties of PLA wood-plastic composites were studied, its morphology and structure were characterized with stereo microscope. The results show that poplar powder has the best effect on PLA wood-plastic composites; the tensile strength of poplar powder, rice husk and bamboo powder is 30%(mass fraction, the same below), which are 16.26 MPa and 11.27 MPa, 14.17 MPa, respectively. The impact strength is the highest when the content of poplar powder is 30%, which is 4.44 kJ/m². With the increase of wood powder content in the composite material, the water absorption rate increases. Adding silane coupling agent to modify the PLA/bamboo powder composite, the tensile strength and the impact strength of modified composites increase by 119.74% and 86.52% respectively, which are more uniform, with fewer voids and defects.

Keywords : plant fiber ; polylactic acid ; wood plastic composite ; property ; coupling agent

木塑复合材料是一种新型的环保材料^[1],但近年来,大多数木塑复合材料的塑料基体都是以石油为来源,这种复合材料不能完全降解,严重污染环境^[2]。聚乳酸(PLA)高分子材料来源广泛,在一定条件下可以完全降解和再生,这无疑是制造业未来发展的最佳选择^[3]。宋丽贤等^[4]研究发现木粉可以增强 PLA,当木粉质量分数为 50% 时,PLA/木粉

复合材料的拉伸强度最大,比纯 PLA 提高 10 MPa。陈良壁等^[5]发现当木粉含量从 20% 增加到 60% 时,PLA/木粉复合材料的拉伸强度从 41.83 MPa 降低到 15.96 MPa。Lee Seung-Hwan^[6]的研究表明,添加竹纤维会使 PLA/竹纤维复合材料的拉伸强度略有下降。

木质纤维和 PLA 基体的表面极性差异较大,复

基金项目:江苏省大学生创新训练计划项目(201910307060Y)

通讯作者:路琴,副教授,硕士生导师,主要从事新型工程材料研究 E-mail: luqin@njau.edu.cn

收稿日期: 2019-11-17

引用格式:张薇,路琴,刘思思,等.PLA 木塑复合材料性能研究及界面处理分析[J].工程塑料应用,2020,48(2):39-43.

Zhang Wei, Lu Qin, Liu Sisi, et al. Performance research and interface treatment analysis of PLA wood-plastic composites[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(2): 39-43.

合材料的表面相容性通过对植物纤维或塑料进行表面处理得以改善,从而增强复合材料的界面粘结强度^[7]。王博文等^[8]研究发现偶联剂改性后的复合材料的力学性能得到改善,硅烷偶联剂改性的秸秆粉含量为50%的复合材料洛氏硬度和弯曲强度最大。以上对木塑复合材料的研究主要是针对一种植物纤维的研究,然而对不同种类、含量的植物纤维增强PLA木塑复合材料之间的比较以及界面处理分析的报道较少。稻壳-木塑复合材料具有质量轻、强度高、成本低和环保等优点^[9],竹粉-木塑复合材料兼有竹材和塑料的优点^[10],杨木的纤维含量是阔叶植物中最高之一^[11]。随着塑料用量的增加,“白色污染”变得越来越严重,研究不同种类植物纤维对PLA木塑复合材料的增强作用意义重大。

笔者选择稻壳、竹粉、杨木粉为PLA的增强材料,制备了不同木粉含量的木塑复合材料,其中PLA/杨木粉复合材料性能最优良;采用硅烷偶联剂KH550进行界面处理,有效地提升了PLA木塑复合材料的力学性能,在一定程度上丰富了PLA木塑复合材料的研究内容,对保护环境、节约资源有重大意义。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PLA: 4032D, 中国石化股份有限公司;

稻壳粉、竹粉、杨木粉: 市售;

硅烷偶联剂: KH550, 济南万承宁化工产品有限公司;

乙醇: 分析醇, 南京化学试剂有限公司。

1.2 主要设备及仪器

台式中药粉碎机: 08B型, 南京威利朗食品机械有限公司;

振动筛: ZS-100型, 无锡市新标粉体机械制造有限公司;

电子天平: FA1004型, 上海恒平科学仪器有限公司;

电热恒温鼓风干燥箱: DHG-9053A型, 上海中友仪器设备有限公司;

电磁平板硫化机: XLB-0型, 湖州顺力橡胶机械有限公司;

微机控制电子万能试验机: CMT6104型, 美斯特工业系统(中国)有限公司;

简支梁冲击试验仪: XJJ-5型, 承德市金建检测仪器有限公司;

体视显微镜: Nikon SMZ1000型, 上海衡浩仪器有限公司。

1.3 试样制备

使用粉碎机将粗稻壳粉、竹粉、杨木粉进行粉碎, 再使用振动筛得到180~250 μm的粉料, 将所得木粉在80℃下干燥12 h至含水量<2%; PLA在80℃下干燥8 h, 备用。

按木粉质量分数为20%、30%、40%、50%分别称取木粉及PLA, 另外再分别称取木粉和PLA的比例为3:7时作为添加2%硅烷偶联剂的材料, 共计15种。具体配方见表1。

表1 木塑复合材料的样品配方

样品编号	木粉种类	木粉含量	PLA含量	硅烷含量
1 [#]	稻壳粉	20	80	0
2 [#]	稻壳粉	30	70	0
3 [#]	稻壳粉	40	60	0
4 [#]	稻壳粉	39.2	58.8	2
5 [#]	稻壳粉	50	50	0
6 [#]	竹粉	20	80	0
7 [#]	竹粉	30	70	0
8 [#]	竹粉	40	60	0
9 [#]	竹粉	39.2	58.8	2
10 [#]	竹粉	50	50	0
11 [#]	杨木粉	20	80	0
12 [#]	杨木粉	30	70	0
13 [#]	杨木粉	40	60	0
14 [#]	杨木粉	39.2	58.8	2
15 [#]	杨木粉	50	50	0

按照图1的制备工艺制备木塑复合材料。将材料充分混合并置于模具中, 两面放置锡箔纸便于材料脱模及模具清理, 平板硫化机参数设定温度为160℃, 压力为5.5 MPa。第一次压至上下两板温度下降之后, 加热再回升至初始设定值, 3次保压, 每次5 min, 充分冷却3 h后脱模, 板材尺寸为120 mm×100 mm, 将板材切割成尺寸为10 mm×100 mm的标准试样, 备用。

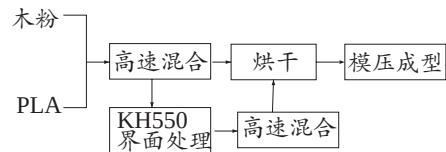


图1 木塑复合材料的制备工艺

1.4 性能测试与结构表征

拉伸性能按GB/T 1040-2006测试, 拉伸速率为5 mm/min;

冲击强度按GB/T 1043.1-2008测试, 冲击速率为2.9 m/s, 冲击能量为2 J;

吸水性能按GB/T 1034-2008测试;

微观表征:采用体视显微镜对木塑复合材料的微观结构进行观察,放大倍率为 480 倍。

2 结果与讨论

2.1 纤维种类及含量对 PLA 复合材料性能影响

(1) 拉伸强度。

图 2 是不同植物纤维含量的 PLA 木塑复合材料的拉伸强度。由图 2 可知,随着木粉填充量的逐渐升高,复合材料的拉伸强度整体呈现先升高后下降再稍有回升的趋势,其中 PLA/ 杨木粉复合材料拉伸强度最优,当杨木粉质量分数为 30% 时,复合材料的拉伸强度最大,最大值为 16.26 MPa,其次是 PLA/ 竹粉复合材料,最后是 PLA/ 稻壳粉复合材料。由于 PLA 属于断裂伸长率低的脆性材料,当木粉填充量较少时,木纤维对复合材料的塑性增强作用很小从而使复合材料更多表现为 PLA 的脆性,导致复合材料的拉伸强度较差;当木粉含量增加到一定程度时,粉末均匀地分散在塑料中,并且粉末彼此接触,引起交叉甚至缠绕,纤维之间相互约束^[12],使得复合材料能够承受的拉力大幅度增加,很好地增强了复合材料的塑性,材料表现为较大的拉伸强度;当木粉含量进一步增强时,纤维和 PLA 的接触面积以及缠绕程度增加不大,木粉含量不再是主要影响因素,拉伸强度趋于平稳。由于杨木粉与 PLA 之间交叉缠绕更加牢固,从而使得 PLA/ 杨木粉复合材料的拉伸强度优于其它两种复合材料,且在含量为 30% 时最优。

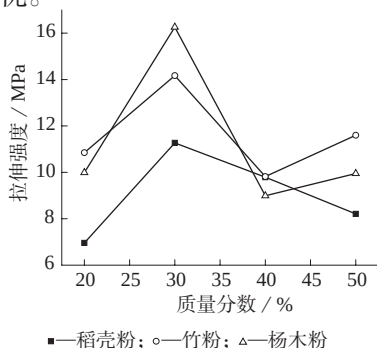


图 2 不同种类和含量的 PLA 木塑复合材料的拉伸强度

(2) 冲击强度。

图 3 是不同植物纤维种类和含量的 PLA 木塑复合材料的冲击强度。由图 3 可知,随着木粉含量逐渐升高,复合材料的冲击强度表现为先上升后下降的趋势,PLA/ 杨木粉复合材料冲击强度优于其它两种复合材料,其中当杨木粉质量分数为 30% 时,复合材料的冲击强度最大,其值为 4.44 kJ/m²。这可能是由于木粉含量过低时,对 PLA 复合材料韧

性改善较小,更多表现出 PLA 高分子材料的脆性;当木粉含量再增加,木纤维与 PLA 相互交叉缠绕相互制约,很好地增强了复合材料的韧性;而当木粉含量进一步增加,过高的木粉填充到 PLA 中将形成团聚现象,造成应力集中,导致材料变脆而易断裂。当 PLA/ 杨木粉的配比为 7 : 3 时,复合材料的结合度和结晶度较好,内部结合稳固,从而使复合材料获得较大的冲击强度。

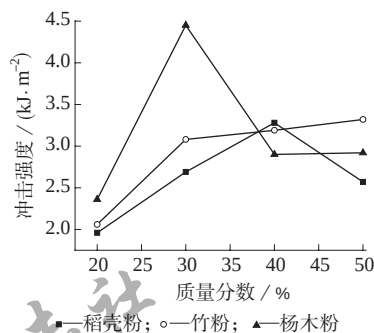


图 3 不同种类和含量的 PLA 木塑复合材料的冲击强度

(3) 吸水性能。

图 4 是不同种类和含量的 PLA 木塑复合材料的吸水性能。由图 4 可知,随着木粉含量的增加,复合材料的吸水率整体呈上升趋势,其中 PLA/ 稻壳复合材料的吸水率较其它两种整体稍低,当竹粉质量分数为 20% 时吸水率最低,其值为 4.81%。植物纤维表面亲和极性水分子,吸水性能良好,PLA 高分子材料表面极性同水分子极性相反,疏水性强,从而复合材料中植物纤维含量越多,其吸水性就越好而使用性能则越差。当植物纤维质量分数低于 40% 时,复合材料的吸水率维持在较低水平,复合材料具有较好的使用性能。

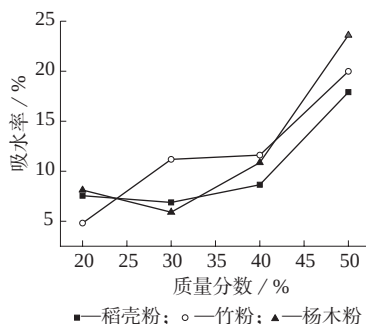


图 4 不同种类和含量的 PLA 木塑复合材料的吸水性能

2.2 偶联剂对 PLA 复合材料性能的影响

表 2 是采用 KH550 界面处理对纤维含量为 40% 的 PLA/ 纤维复合材料的力学性能及吸水性能的影响。由表 2 可知,改性后 PLA 复合材料的拉伸强度及冲击强度都有大幅度的提高,且 PLA/

竹粉复合材料吸水率有明显下降。其中, PLA/竹粉复合材料的拉伸强度提高最大,较改性前提高了 119.74%,其值为 21.60 MPa; PLA/竹粉复合材料的冲击强度提升最大,较改性前提升了 86.52%,其值为 5.95 kJ/m²; PLA/竹粉复合材料的吸水率下降最多,较改性前下降了 57.19%,其值为 4.97%。硅烷偶联剂对 PLA 木塑复合材料的改性效果良好,使得复合材料的各项性能均有所改善,尤其是对 PLA/竹粉复合材料,其各项性能均有了大幅度提高。由于木粉和 PLA 极性相差较大,两者的结合属于简单物理结合,所以结合并不稳固,而硅烷偶联剂的极性基团可与木粉结合,非极性基团可与 PLA 基体结合,硅烷作为木粉和 PLA 之间的桥梁通过化学反应将两者稳固地联合起来,因此复合材料的拉伸和冲击性能都有较大的提升。另一方面由于木粉是一种多孔材料,吸水性强,添加硅烷偶联剂可连接有机基团和无机基团,使复合材料的孔隙率降低,从而使复合材料不易吸水,表现为较低的吸水性能,使复合材料有更好的使用性能。

表 2 偶联剂改性的 PLA 木塑复合材料的性能

试样编号	拉伸强度 /MPa	冲击强度 / (kJ·m ⁻²)	吸水率 /%
3 [#]	9.79	3.28	8.65
4 [#]	11.18	4.00	9.52
8 [#]	9.83	3.19	11.61
9 [#]	21.60	5.95	4.97
13 [#]	9.95	2.92	10.78
14 [#]	19.01	5.30	10.46

2.3 微观形貌表征分析

(1) 不同植物纤维改性木塑复合材料微观表征。

图 5 为 20% 植物纤维含量的 PLA 复合材料的微观表征图。

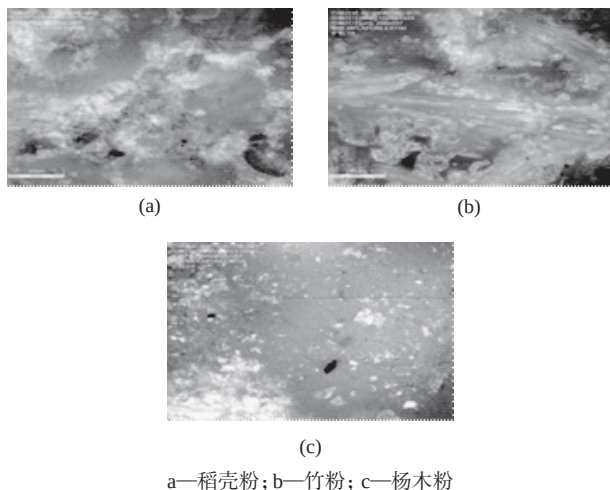


图 5 质量分数 20% 不同植物纤维的 PLA 木塑复合材料微观图

由图 5 可知, PLA/杨木粉复合材料(图 5c)

的填充材料与 PLA 基体结合较为均匀,空洞和缺陷较少,其次是 PLA/稻壳粉复合材料(图 5a)、PLA/竹粉复合材料(图 5b),这一结果说明杨木粉能够较好地改善 PLA 的性质,且杨木粉在材料中分散均匀,能够为复合材料提供较稳定的支架,因此表现出良好的力学性能。

(2) 界面处理复合材料的微观表征。

图 6 为当 PLA:杨木粉配比为 6:4 时添加硅烷偶联剂改性前后的木塑复合材料的微观表征图。由图 6 可知,未添加偶联剂的复合材料(图 6a)中,填充材料与 PLA 基体之间明显混合不均,组分堆积明显,形成空洞和缺陷;而添加了硅烷偶联剂的复合材料(图 6b)各组分较为均匀,空洞和缺陷较少。添加硅烷偶联剂可改善复合材料中木粉与 PLA 两者之间的界面相容性,且增强木粉与 PLA 之间的粘合力,植物纤维和 PLA 基体结合更紧密,材料成分混合更均匀,材料表面更光滑,各项性能优于未添加偶联剂改性的复合材料。

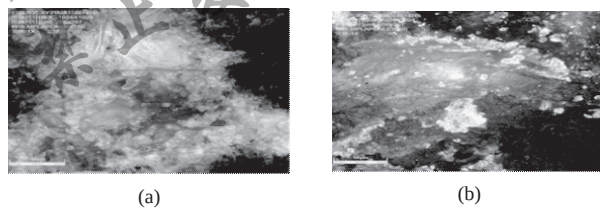


图 6 PLA:杨木粉配比为 6:4 时的 PLA 木塑复合材料的微观图

3 结论

(1) 植物纤维的含量对 PLA 木塑复合材料的性能影响较大。当纤维质量分数为 30% 时复合材料具有较大的拉伸强度和冲击强度;而随着纤维含量的增加,吸水率呈上升趋势。

(2) 不同植物纤维对 PLA 木塑复合材料的增强效果有所不同, PLA/杨木粉复合材料具有最优性能。当杨木粉质量分数为 30% 时, PLA/杨木粉复合材料有最大拉伸强度和冲击强度,分别为 16.26 MPa 和 4.44 kJ/m²; PLA/竹粉复合材料有最低吸水率,其值为 4.81%; PLA/稻壳复合材料较为稳定。

(3) 添加硅烷偶联剂改性后,复合材料质地均匀,空洞缺陷少,力学性能都有较大的提高。PLA/竹粉复合材料的拉伸强度从 9.83 MPa 提高到 21.60 MPa,冲击强度从 3.19 kJ/m² 提高到 5.95 kJ/m²。

参考文献

- [1] 朱娴,刘芹,包玉衡,等.成型方式对不同木塑复合体系的性能影响研究[J].高分子通报,2016(1):68-73.
Zhu Xian, Liu Qin, Bao Yuheng, et al. Comparatively studies on characteristics of different plastic-based wood plastics composite with different processing methods[J]. Polymer Bulletin, 2016(1):68-73.
- [2] 司丹鸽. 秸秆粉 / 聚乳酸木塑复合材料的制备及改性研究 [D]. 西安: 陕西科技大学, 2017.
Si Dange. Study on preparation and modification of straw flour / poly(lactic acid) composite materials[D]. Xi'an: Shaan Xi University of Science and Technology, 2017.
- [3] 吴文迪. 聚乳酸 / 木粉复合材料结晶行为研究 [D]. 长春: 长春工业大学, 2017.
Wu Wendi. Study on crystallization behavior of PLA / wood flour composites[D]. Changchun: Changchun University of Technology, 2017.
- [4] 宋丽贤,姚妮娜,宋英泽,等.木粉 / 聚乳酸可降解复合材料性能研究[J].功能材料,2014,45(5):5 037-5 040,5 044.
Song Lixian, Yao Nina, Song Yingze, et al. Study on properties of polylactic acid / wood flour composites[J]. Journal of Functional Materials, 2014, 45(5):5 037-5 040, 5 044.
- [5] 陈良璧,温荣伟,林权,等.聚乳酸 / 木粉复合材料的制备与力学性能研究[J].塑料科技,2012,40(11):66-69.
Chen Liangbi, Wen Rongwei, Lin Quan, et al. Study on mechanical properties of poly (lactic acid) / wood powder composites and its preparation[J]. Plastics Science and Technology, 2012, 40(11):66-69.
- [6] Lee Seung-Hwan, Wang Siquan. Biodegradable polymers / bamboo fiber biocomposite with bio-based coupling agent[J]. Composites Part A, 2005, 37(1):80-91.
- [7] 周亚巍,宁莉萍.木粉的酯化处理对木塑复合材料性能的影响[J].材料科学与工程学报,2014,33(4):572-576.
Zhou Yawei, Ning Liping. Effect of esterification of wood flour on properties of wood plastic composites[J]. Journal of Materials Science and Engineering, 2014, 33(4):572-576.
- [8] 王博闻,路琴.聚氯乙烯 / 秸秆粉木塑复合材料的性能研究[J].中国塑料,2017,31(9):62-67.
Wang Bowen, Lu Qin. Study on properties of poly (vinyl chloride) / wheat straw composites[J]. China Plastics, 2017, 31(9):62-67.
- [9] 戚豹.稻壳-木塑复合材料建筑模板发展及前景[J].塑料工业,2016,44(9):141-144.
Qi Bao. Development and prospects of rice husk-wood plastic composite building formwork[J]. China Plastic Industry, 2016, 44(9):141-144.
- [10] 葛正浩,陈伟博,元庆凯,等.竹粉含量对竹塑复合材料性能的影响[J].塑料,2012,41(2):87-89.
Ge Zhenghao, Chen Weibo, Yuan Qingkai, et al. The influence of the content of bamboo powder to the property of material[J]. Plastics, 2012, 41(2):87-89.
- [11] 沈凡成,贾润礼.可用于木塑复合材料的木粉、植物秸秆、果壳[J].塑料制造,2009(12):60-63.
Shen Fancheng, Jia Runli. Wood flour, plant stalks, husks which can be used for wood-plastic composite materials[J]. Plastic Manufacturing, 2009(12):60-63.
- [12] 陈康,李亚儒.探究木塑复合材料的力学性能[J].山东化工,2018,47(16):137-138.
Chen Kang, Li Yaru. Exploring the mechanical properties of wood-plastic composite materials[J]. Shandong Chemical, 2018, 47(16):137-138.

欢迎订阅 2020 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 2020 年《工程塑料应用》、《化学分析计量》杂志,订阅杂志及合订本光盘及过期刊物的读者可直接向杂志社办理订阅。《工程塑料应用》为月刊,大 16 开本,每月 10 日出版,2020 年定价 20 元 / 期,全年 240 元。《化学分析计量》为双月刊,大 16 开本,单月 20 日出版,2020 年定价 20 元 / 期,全年 120 元。

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