

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2012.11.001

偶联处理对聚乳酸/木粉复合材料性能的影响^{*}

张明明¹, 储富祥², 王春鹏^{1,2}, 金立维^{1,2}

(1. 中国林业科学研究院林产化学工业研究所, 生物质化学利用国家工程实验室, 国家林业局林产化学工程重点开放性实验室, 江苏省生物质能源与材料重点实验室, 南京 210042; 2. 中国林业科学研究院林业新技术研究所, 北京 100091)

摘要: 采用熔融挤出工艺制备了聚乳酸(PLA)/木粉(WF)复合材料。考察了木粉含量及硅烷偶联剂对材料力学性能的影响, 并通过接触角测量、热重分析和扫描电子显微镜观察等对材料的性能及微观形貌进行了表征。结果表明, 随着WF含量的升高, 复合材料的拉伸强度逐步降低, 弯曲强度出现峰值。硅烷偶联剂提高了PLA与WF的界面结合力, 改善了复合材料的力学性能。

关键词: 木粉; 聚乳酸; 硅烷偶联剂; 熔融挤出; 复合材料

中图分类号: TQ322

文献标识码: A

文章编号: 1001-3539(2012)11-0004-04

Effect of Coupling Agent on Properties of Poly(lactic acid)/Wood Flour Composites

Zhang Mingming¹, Chu Fuxiang², Wang Chunpeng^{1,2}, Jin Liwei^{1,2}

(Institute of Chemical Industry of Forestry Products, CAF; National Engineering Lab. for Biomass Chemical Utilization; Key and Lab. on Forest Chemical Engineering, SFA; Key Lab. of Biomass Energy and Material, Nanjing 210042, China; 2. Institute of Forest New Technology, CAF, Beijing 100091, China)

Abstract: Poly(lactic acid)(PLA)/wood flour(WF) composites were prepared by melting extrusion process. Effects of WF and silane coupling agent on mechanical properties of the composites were investigated. Properties and morphology of the composites were studied by the measurement of contact angle, thermogravimetric analysis and scanning electron microscope and so on. The research showed that with the increase of contents of WF, the tensile strength decreased and the flexural strength had a maximum value. The silane coupling agent could enhance the interaction between PLA and WF. The mechanical properties of composites were improved by adding the silane coupling agent.

Keywords: wood flour; poly(lactic acid); silane coupling agent; melting extrusion; composite

近年来,随着居民环保意识的增强和世界石油资源的日益短缺,传统的一些难降解、高污染及对石油资源依赖性强的材料正逐步淡出人们的视线。木塑复合材料是一种很有发展潜力的新型材料,如聚乙烯、聚氯乙烯、聚丙烯基本塑复合材料的市场份额逐年增加^[1-3]。

与传统的聚烯烃材料相比,聚乳酸(PLA)来源于可再生资源,是一种无毒且具有良好生物降解性和可加工性能的聚酯类高分子,但由于其聚合成本高而限制了其大规模使用。因此,降低PLA的使用成本成为研究的重点。通过添加大麻、洋麻等在改善PLA性能的同时降低使用成本成为一大途径^[4-7]。将木粉(WF)与PLA复配,可降低产品的原料成本,有助于解决PLA无法在产业界得到更大规模利用的问题。笔者利用硅烷偶联剂对WF进行处理,以改善极性木质纤维与弱极性PLA之间的相容性,并通过熔融挤出法制得PLA/WF复合材料。

通过力学性能测试、微观形态分析和动态力学性能分析等方法研究了表面处理前后的木粉对复合材料性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PLA: 工业级,数均分子量为87 500,美国Nature-Works公司;

WF: 山东临沂市保太镇大山木粉加工厂;

偶联剂KH570: 南京翔飞立派有机硅新材料有限公司。

1.2 主要仪器、设备

同向双螺杆配混挤出机: CTE-20型,科倍隆(南京)机械有限公司;

^{*} 国家科技支撑“十二五”计划项目(2012BAD32B03)、国家级林业科技成果推广项目([2012]19号)

联系人: 金立维,主要从事生物质材料与水性胶黏剂的研究

收稿日期: 2012-08-22

微量注射成型机:MiniJet II型,德国 Haake 公司;

微机控制电子万能试验机, CMT4000 型,深圳市新三思材料检测有限公司;

接触角测量仪: DSA100 型,德国 Kruss 公司;

同步热分析仪: STA 409 型,德国耐驰公司;

动态机械热分析(DMA)仪: Q800 型,美国 TA 公司;

扫描电子显微镜(SEM): 3400-I型,日本日立公司。

1.3 试样制备

(1) WF 的表面处理

将 WF 在 105℃烘箱中干燥 12 h,使其含水率低于 1%。将 6 g 硅烷偶联剂 KH570 加入 750 g 浓度为 30% 的乙醇水溶液中,充分搅拌 10 min,得到硅烷水解液。称取 100 g 干燥后的 WF 加入硅烷水解液中,搅拌 2.5 h。将悬浮液抽滤、烘干得到硅烷改性 WF。

(2) PLA/WF 复合材料试样制备

将 PLA, WF 在 105℃烘箱中干燥 12 h,使其含水率低于 1%。利用粉碎机将不同比例物料粉碎并混合均匀后,加入同向双螺杆挤出机中进行熔融共混,其中螺杆转速为 150 r/min,喂料段到机头的温度依次为 150,160,160,160,160℃。将挤出物料利用粉碎机粉碎后注射成型,制得复合材料试样,其中注射温度为 170℃,模具温度为 60℃。

1.4 性能测试

力学性能: 拉伸强度按 GB/T 1040.1-2006 测试,试样宽度为 3.18 mm,厚度为 3.18 mm,标距为 7.62 mm,拉伸速度为 10 mm/min,测试温度为室温。弯曲强度按 GB/T 9341-2008 测试,试样宽度为 10 mm,厚度为 4 mm,跨距为 64 mm,测试速度为 2 mm/min,测试温度为室温。

接触角: 将 10 μ L 蒸馏水滴在试样表面,以座滴法确定曲面基线并计算接触角。

热稳定性: 氮气流速为 30 mL/min,升温速度为 20℃/min,升温范围为 25~800℃,样品量为 5~10 mg。

玻璃化转变温度: 在双悬臂模式下进行测试,升温速率为 3℃/min,在 30~200℃范围内测试储能模量、损耗因子随温度的变化。

微观形态: 将复合材料试样经液氮脆断,其断面经真空喷金,在 SEM 下放大 100 倍观察复合材

料的微观形貌。

2 结果与讨论

2.1 WF 含量对材料力学性能的影响

图 1 示出未处理 WF 含量对材料拉伸强度和弯曲强度的影响。纯 PLA 的拉伸强度为 74.57 MPa,弯曲强度为 83.46 MPa。由图 1 可以看出,随着 WF 含量的升高,拉伸强度呈现降低趋势。这是因为 WF 由大量木质素、纤维素及半纤维素等构成,自身含有羟基等大量极性基团,与弱极性 PLA 混合时,彼此间的界面张力相差较大,所受外力在材料内部无法顺利传递,产生应力集中而发生断裂。弯曲强度则随着 WF 含量的升高呈现先增大后降低趋势。这是因为 WF 含量较低时,WF 的空间立体架构可以起到骨架的作用,均匀承受外界压力。当 WF 含量过高时,一方面 WF 自身的团聚增加,引起应力集中,另一方面 PLA 难以将过多的木粉完全包覆,在材料内部产生大量的缺陷,导致弯曲强度下降。

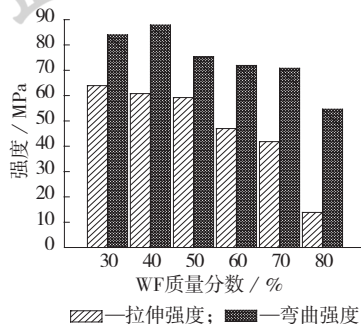


图1 WF 含量对材料力学性能的影响

2.2 偶联处理对材料力学性能的影响

图 2 示出 WF 表面处理前后复合材料(WF 的质量分数为 60%)的弯曲强度和拉伸强度。

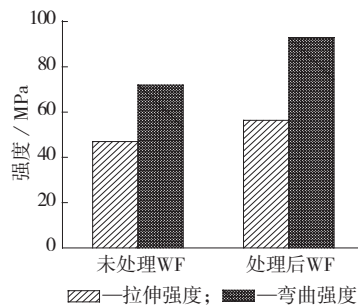


图2 WF 表面处理前后对材料力学性能的影响

由图 2 可以看出,对 WF 表面进行偶联处理后,材料的拉伸强度和弯曲强度都有不同程度的提高。这是因为硅烷偶联剂中含有两种不同的功能基团,即有机活性基团和水解基团。有机活性基团可以

与 PLA 的分子链紧密缠绕,甲氧基常温水解形成硅醇,硅醇与木粉表面的羟基反应,生成烷氧结构并脱水^[8]。硅烷偶联剂在材料内部起到了桥梁和纽带的作用,使材料内部的两相分子链彼此结合得更加紧密,在受到外部冲击时,能够有效地对力进行分散传递。

2.3 接触角

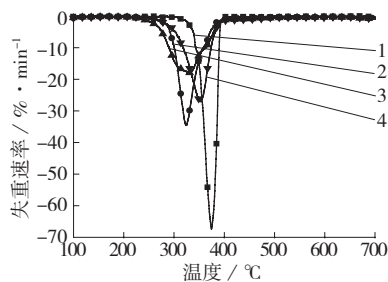
表 1 列出材料的接触角。由表 1 可以看出,当 WF 未处理时,随着 WF 含量的增加,材料的接触角降低。这主要是因为 WF 中的木质素、纤维素及半纤维素等成分的亲水性高于 PLA,从而使水相对材料的浸润性增大,接触角降低。与 PLA / 未处理 WF (40 / 60) 相比, PLA / 处理后 WF (40 / 60) 的接触角增大。这是因为硅烷偶联剂水解形成的硅醇除了与 WF 的表面羟基反应形成化学键之外,硅醇相互间的缔合还可形成网状结构的膜,覆盖在 WF 表面,形成有机憎水层;并且偶联剂的桥梁作用使 WF 与 PLA 的分子链缠结,两相结合更加紧密,降低了水相对材料的浸润性。

表 1 不同材料的接触角

材料	接触角 / (°)
PLA	78.98
PLA / 未处理 WF (70 / 30)	76.86
PLA / 未处理 WF (60 / 40)	76.20
PLA / 未处理 WF (40 / 60)	75.75
PLA / 未处理 WF (20 / 80)	73.38
PLA / 处理后 WF (40 / 60)	78.40

2.4 热稳定性

图 3 为 PLA / WF 复合材料的差分热重 (DTG) 曲线。



1—PLA; 2—PLA / 未处理 WF (70 / 30);
3—PLA / 未处理 WF (40 / 60); 4—PLA / 处理后 WF (40 / 60)

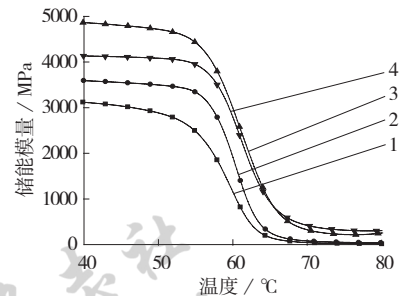
图 3 复合材料的 DTG 曲线

由图 3 可知,材料的热失重最大速率温度及最大失重速率随着 WF 含量的升高都有不同程度的降低,这可能是由于 WF 中含有的半纤维素受热时容易分解,分解所需的能量低于 PLA 主链的解聚能,最终表现出复合材料的分解温度降低。由图 3 可以

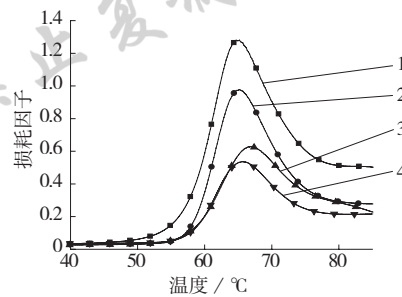
看出,对 WF 进行偶联处理后,复合材料的最大失重速率温度得以提高。这是因为偶联处理后,一方面两者的分子链间互相穿插吸引加强,另一方面偶联剂自身的缔合作用使材料内部的网状结构更加紧凑,分子链间作用力加强导致分解时需要更多的能量,从而改善了复合材料的热稳定性。

2.5 DMA

图 4 示出 PLA / WF 复合材料的 DMA 曲线。



(a)



(b)

a—储能模量; b—损耗因子

1—PLA; 2—PLA / 未处理 WF (70 / 30);

3—PLA / 未处理 WF (40 / 60); 4—PLA / 处理后 WF (40 / 60)

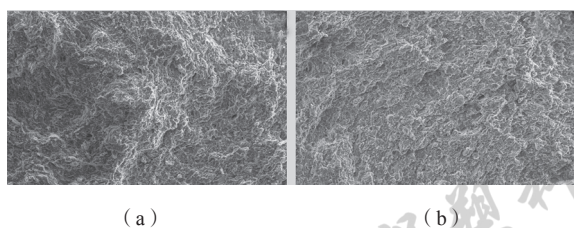
图 4 复合材料的 DMA 曲线

由图 4a 可以看出,当 WF 未处理时,随着 WF 含量的增加,材料的储能模量逐渐升高,这主要是由于 WF 本身刚性较大同时木粉贯穿整个复合材料,在提高材料的刚性方面做出贡献。而对 WF 进行处理后,复合材料的储能模量有所降低,这是因为处理后的木粉与 PLA 有更好的相容性,PLA 长链分子链与木粉中的木质素、纤维素及半纤维素等具有空间立体结构的分子相互缠绕,PLA 分子的柔性链段占据主要地位,在受到外部冲击时不能及时有效地反应,导致复合材料的刚性降低。

从图 4b 看出,复合材料均只出现单一的玻璃化转变温度,添加 WF 后,材料的损耗因子峰高都不同程度降低,峰宽变窄,表明材料分子链段松弛运动的温区变窄,链段松弛过程变短。

2.6 微观形态

图5示出WF处理前后PLA/WF(40/60)的冲击断面SEM照片。由图5可知,WF未经处理时,复合材料的断面凹凸不平,有较为明显的凹洞,说明复合材料内分子链间相互缠绕的不是十分紧密。同一断面上存在差异,可能是由于同类材料相互吸引、堆积所致,导致在受到外力冲击时,同一断面上并不能表现出均一的对力的承受能力。WF处理后,材料断面的凹凸现象整体有所缓解,断面较为平整,无明显的凹洞出现。表明硅烷偶联剂处理后的WF与PLA的相容性有所改善,分子链间的排斥力减弱,两者间相互穿插的阻力降低,在受到外部冲击时其同一断面上应力分散均匀,表现出均一的承受能力。



a—PLA / 未处理 WF (40 / 60); b—PLA / 处理后 WF (40 / 60)

图5 复合材料的SEM照片

3 结论

(1)随着WF含量的提高,PLA/WF复合材料的拉伸强度逐渐降低,而弯曲强度则呈现先上升后降低的趋势。WF经KH570处理后,复合材料的拉伸强度和弯曲强度都有一定程度的提高。

(2)WF的引入提高了材料的刚性。KH570在不同程度上提高了复合材料内WF和PLA的界面结合力,同时提高了材料的热稳定性及疏水性,在提高分子链的柔性及内部应力分布的均一性方面也有

贡献。

参考文献

- [1] Cheung H Y, Ho M P, Lau K T, et al. Natural fibre-reinforced composites for bioengineering and environmental engineering applications [J]. *Composites Part B: Engineering*, 2009, 40 (7): 655-663.
- [2] Zhang Zhenxiu, Gao Changyun, Xin Zhenxiang, et al. Effects of extruder parameters and silica on physico-mechanical and foaming properties of PP/wood-fiber composites [J]. *Composites Part B: Engineering*, 2012, 43 (4): 2047-2057.
- [3] Rodríguez-Llamazares S, Zuñiga A, Castaño Johanna, et al. Comparative study of maleated polypropylene as a coupling agent for recycled low-density polyethylene/wood flour composites [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2011, 122 (3): 1731-1741.
- [4] Islam M S, Pickering K L, Foreman N J. Influence of alkali treatment on the interfacial and physico-mechanical properties of industrial hemp fibre reinforced polylactic acid composites [J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2010, 41 (5): 596-603.
- [5] Jang J Y, Jeong T K, Oh H J, et al. Thermal stability and flammability of coconut fiber reinforced poly (lactic acid) composites [J]. *Composites Part B: Engineering*, 2012, 43 (5): 2434-2438.
- [6] Nyambo C, Mohanty A K, Misra M. Effect of maleated compatibilizer on performance of PLA/wheat straw-based green composites [J]. *Macromol Mater Eng*, 2011, 296: 710-718.
- [7] Graupner N, Müssig J. A comparison of the mechanical characteristics of kenaf and lyocell fibre reinforced poly (lactic acid) (PLA) and poly (3-hydroxybutyrate) (PHB) composites [J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2011, 42 (11): 2010-2019.
- [8] 张丽,冯绍华,夏琳,等.PP/竹粉复合材料的研究[J]. *合成树脂及塑料*, 2007, 24 (1): 55-58.

《工程塑料应用》杂志开设“技术转让与合作”、“企业风采”栏目

为做好广大作者、读者单位最新科研成果及新产品、新技术的推广服务,《工程塑料应用》杂志和“工程塑料网”(www.epa1973.com)网站已开设“技术转让与合作”栏目,以方便买卖双方的有效交流与沟通。栏目内容可涉及科研成果及专利技术的转让,公司新产品、新技术简介等方面。另外,为了全方位宣传塑料行业精英企事业单位形象,《工程塑料应用》杂志增设“企业风采”栏目。报道内容主要是企业发展历史、企业文化、企业管理、研发创新能力、新产品发布、攻关项目介绍,人物专访等。来稿字数控制在5000字以内,可以附带图片。

《工程塑料应用》为中文核心期刊,是中国工程塑料工业协会会刊,国内外公开发行,屡获国家期刊奖,是中国塑料行业的权威媒体,知名度高,发行量大,可确保您发布的信息有足够的浏览量。欢迎各有关企事业单位踊跃投稿!

投稿时请加盖单位公章。具体刊登事宜请与编辑部直接联系。

地址:济南市天桥区田庄东路3号 邮编:250031

联系电话:0531-85878057