

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2012.08.007

聚乳酸/乙酸丙酸纤维素复合材料共混研究^{*}

张明明¹,程增会¹,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:采用双螺杆挤出工艺制备聚乳酸(PLA)/乙酸丙酸纤维素(CAP)简单共混复合材料。通过力学性能、吸水性、扫描电子显微镜、动态热机械分析和热重分析等手段,研究了CAP用量对复合材料拉伸强度、微观形态及松弛行为的影响。结果表明,随着CAP用量的增加,其拉伸强度出现峰值,加入CAP使复合材料具有较好的力学性能,同时没有影响PLA的链段运动。

关键词:双螺杆挤出机;聚乳酸;乙酸丙酸纤维素;共混

中图分类号:TQ327 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-3539(2012)08-0032-04

Mixing Study of Poly(lactic acid)/Cellulose Acetate Propionate Composites

Zhang Mingming¹, Cheng Zenghui¹, Jin Liwei^{1,2}

(1. 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, Jiangsu Province, Nanjing 210042, China;

2. Institute of Forest New Technology, CAF, Beijing 100091, China)

Abstract: The binary mixing composites of poly(lactic acid)(PLA)/cellulose acetate propionate(CAP) were prepared by twin-screw extrusion process. The effects of CAP content on tensile strength, morphology and relaxation behavior of the composites were studied by mechanical property test, water absorption, SEM, DMA and TG analysis. The research showed that with increase of CAP content, a peak occurred during the curve of tensile strength. The composites had better mechanical properties with adding CAP. Meanwhile, the CAP molecules did not affect the relaxation activity of PLA chains.

Keywords: twin-screw extruder; poly(lactic acid); cellulose acetate propionate; mixing

近年来,天然植物资源与可生物降解材料复合制备生物质复合材料已成为新的研究热点,同时也是复合材料科学发展的必然趋势,其应用前景非常广阔^[1-2]。作为一种新型的可降解高分子材料,聚乳酸(PLA)具有良好的加工性能和生物降解性能^[3-6],降低了人们对石化资源的依赖性,但是PLA抗冲击性能差,热合成成本高等问题,使其受到诸多方面的限制。在这种情况下,通过添加木粉、碳酸钙等提高PLA的韧性已成为国内外的研究热点^[7-9]。作为一种重要的纤维素衍生物,乙酸丙酸纤维素(CAP)具有较好的加工温度和透明性,而其分子结构中较为刚硬的糖苷环结构使其在耐冲击、耐候、疏水及尺寸稳定方面具有优势^[10-11]。

笔者采用CAP与PLA为原料,通过熔融挤出制备出一系列不同配比的PLA/CAP共混复合材料,研究了CAP用量对PLA/CAP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, M_n 为87 500, M_w 为169 000,美国Nature Works公司;

CAP: M_w 为75 000,比利时Acros公司。

1.2 主要仪器与设备

微量混合挤出机:Minilab II型,德国哈克公司;

微量注射成型机:MiniJet II型,德国哈克公司;

粉碎机:Q250A3型,永康市哈瑞工贸有限公司;

微机控制电子万能试验机:CMT4000型,深圳新三思材料检测有限公司;

^{*} 国家科技支撑计划课题(2012BAD32B03)、国家级林业科技成果推广项目([2012]19号)

联系人:金立维,副研究员,硕士生导师,从事生物质材料与水性胶黏剂的研究

收稿日期:2012-06-15

同步热重分析(TG)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 复合材料的制备

将 PLA, CAP 置于 105℃烘箱中烘 12 h,控制含水率在 1% 以下。将 CAP 和 PLA 按不同配比混合均匀后,在微量混合挤出机中熔融共混,挤出温度为 175℃,螺杆转速为 100 r/min,制得 PLA/CAP 共混物,然后用粉碎机粉碎。将粉碎物在微量注射成型机中注射成标准试样,注射温度为 180℃,模具温度为 60℃,注射压力为 60 MPa,注射时间为 5 s,保压压力为 50 MPa,保压时间为 3 s。

1.4 性能测试与表征

拉伸强度按 GB/T 1040.1-2006 测试。每组复合材料样品制备 5 个试样。试样宽度为 3.18 mm,厚度为 3.18 mm,标距为 7.62 mm,拉伸测试速率为 10 mm/min,测试温度为室温。

吸水性及密度测试: 每组复合材料样品制备 3 个直径为 (25.00 ± 0.20) mm、厚度为 (1.80 ± 0.20) mm 的圆形试样,计算体积 V ,并称取初始质量 m_0 ,计算其密度。经 45℃真空干燥 24 h 后,放入干燥器中冷却,然后将试样浸入 25℃水中,一周后取出,用滤纸吸去试样表面附着的水分并称其质量 m_t 。按下式计算吸水率:

$$\text{吸水率} = [(m_t - m_0) / m_0] \times 100\%$$

TG 分析: 氮气流速为 30 mL/min,升温速率为 20℃/min,升温范围为 25~800℃,样品质量为 5~10 mg。

DMA 分析: 用 DMA 仪在双悬臂模式下进行测试,升温速率为 3℃/min,在 30~100℃温度范围内,测试复合材料试样的储能模量、损耗因子随温度的变化。

微观形态分析: 将复合材料试样经液氮脆断,其断面真空喷金,采用 SEM 放大 400 倍表征复合材料的微观结构。

2 结果与讨论

2.1 复合材料的拉伸强度

图 1 为 CAP 质量分数对 PLA/CAP 复合材料拉伸强度的影响。由图 1 可以看出,随着 CAP 质量分数的增加,复合材料的拉伸强度在 CAP 质量分数

为 20% 时出现峰值。这是因为 CAP 具有较好的物理力学性能,当添加少量 CAP 时, CAP 能够均匀地分散于 PLA 基体中并起到骨架的作用,在受到外力时能够有效地传递应力,从而提高复合材料的拉伸强度。但是当 CAP 用量过高时,一是 CAP 分散不均匀,造成局部堆积;二是 CAP 间相互吸引、相互缠绕,造成 CAP 团聚,相分离严重,导致复合材料内部缺陷增多,造成应力集中,使复合材料的拉伸强度降低。

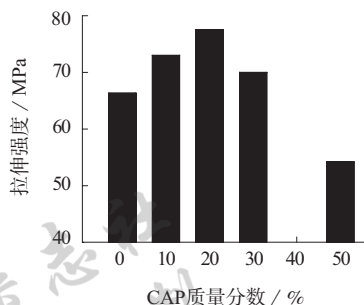


图1 CAP质量分数对复合材料拉伸强度的影响

2.2 复合材料的疏水性能

图2是CAP质量分数对复合材料密度和吸水率的影响。由图2可知,随着CAP质量分数的增加,复合材料的密度呈现下降趋势,这是由于CAP的引入使复合材料的密度下降,内部的结合程度降低。而吸水率则呈现上升趋势,表明复合材料的吸水性提高。究其原因,一是复合材料的密度降低,内部孔隙率增大,有利于水分子的进入;二是CAP中含有大量的羟基,其亲水性优于PLA。因此复合材料的吸水率随着CAP质量分数的增加而增大。

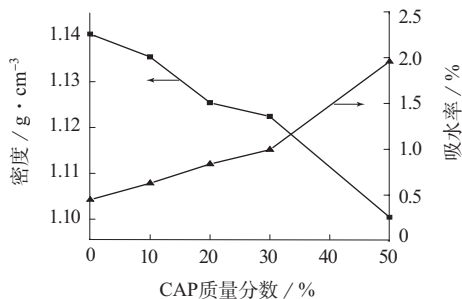
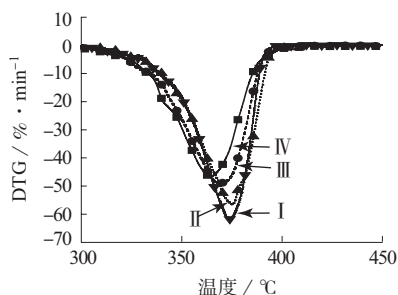


图2 CAP质量分数对复合材料的密度和吸水率的影响

2.3 复合材料的TG分析

图3为不同质量分数CAP的CAP/PLA复合材料的DTG曲线。由图3可以看出,纯PLA的最大热失重速率温度在370℃左右,随着CAP质量分数的增加,其最大热失重速率温度由370℃逐步降低到360℃。这是由于CAP的糖苷键的热稳定性较差,最终导致复合材料的热分解温度降低。由图

3 还可以看出,不同质量分数 CAP 的复合材料的最大热失重速率变化明显。随着 CAP 质量分数的增加,其最大热失重速率明显降低,说明在 PLA 中加入 CAP,使复合材料发生热分解反应的程度降低。

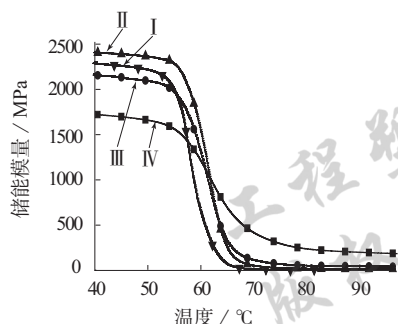


CAP 质量分数: I—0; II—10%; III—20%; IV—50%

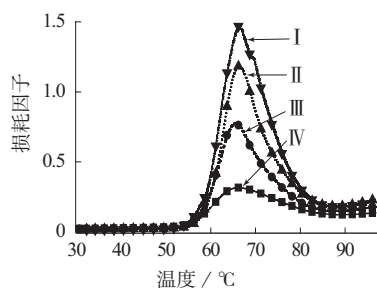
图3 复合材料的 DTG 曲线

2.4 复合材料的 DMA 分析

图 4 为不同质量分数 CAP 的 PLA/CAP 复合材料的 DMA 曲线。



(a)



(b)

CAP 质量分数: I—0; II—10%; III—20%; IV—50%

a—储能模量; b—损耗因子

图4 复合材料的 DMA 曲线

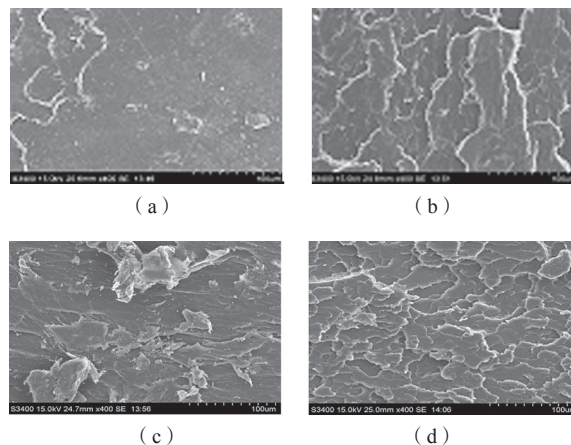
由图 4a 可以看出,不同质量分数 CAP 的复合材料的储能模量变化趋势基本相同。在低温下,由于复合材料中的分子链段被冻结,不能自由运动,体系呈现明显的玻璃态,储能模量都维持在一个较高的水平;当温度升高到 50℃后,其分子链段开始自由运动,储能模量迅速下降,接近 80℃后趋于稳定。由图 4a 还可看出,在室温下,随着复合材料中 CAP

质量分数的增加,其储能模量呈现先升高后降低的趋势。这是由于 CAP 质量分数较低时,其在复合材料中的分散均匀,有利于力的传递,储能模量较高。而 CAP 质量分数过高时, CAP 彼此之间相互吸引缠结,造成 PLA 和 CAP 的相分离现象严重,使力在传递过程中容易中断,造成储能模量较低。随着温度的升高,储能模量的衰减速度与 CAP 的质量分数呈负相关趋势,这是因为 CAP 的刚性较强,蕴含的能量高而导致的结果。

从图 4b 可看出,不同质量分数 CAP 的复合材料均只有一个玻璃化转变温度,其损耗峰顶温度均在 65℃左右,与纯 PLA 的玻璃化转变温度一致,这表明在简单共混条件下,加入 CAP 没有影响 PLA 分子的链段运动模式。从图 4b 还可看出,随着 CAP 质量分数的增加,其损耗因子的峰高降低,峰宽变窄, PLA 分子链段松弛运动的温区变窄,链段松弛过程变短。

2.5 复合材料的微观形态表征

图 5 为不同质量分数 CAP 的 CAP/PLA 复合材料的 SEM 照片。



(c)

(d)

CAP 质量分数: a—0; b—10%; c—20%; d—50%

图5 复合材料的 SEM 照片

由图 5 可以看出,纯 PLA 的断面比较平整光滑,表明其分子间排列比较规整。随着 CAP 质量分数的增加,复合材料的断面出现纹理,这是由于两种材料分子堆砌方式不同所致。当加入质量分数 20% 的 CAP 时, CAP 在 PLA 基体中可实现一定程度的相分散,两种分子相互穿插起到增强共混物力学强度的作用。当 CAP 的质量分数再进一步提高时,两相间的混合效果发生劣化,同种分子间相互聚集,复合材料断裂面分层现象严重,导致其断裂表面杂乱无章,两种材料不能很好地相互融合在一起。

3 结论

(1)采用双螺杆挤出工艺制备了 PLA/CAP 复合材料。随着 CAP 质量分数的增加,其密度逐步降低,吸水率逐步提高,而拉伸强度呈现先升高后降低的趋势。对复合材料的微观形态分析发现,当 CAP 质量分数为 20% 时, CAP 与 PLA 能够实现一定程度的相互分散效果,使复合材料具有较好的力学性能。

(2)热分析表明, CAP 降低了 PLA 的最大热失重速率温度。DMA 分析表明,在简单共混条件下, PLA 分子链段运动未受到 CAP 的影响。

参考文献

- [1] Clemons C. Wood-plastic composites in the United States : The interfacing of two industries [J]. Forest Products Journal, 2002, 52 (6): 10-18.
- [2] Okubo K, Fujii T, Thostenson E T. Multi-scale hybrid biocomposite : Processing and mechanical characterization of bamboo fiber reinforced PLA with microfibrillated cellulose [J]. Composites Part A : Applied Science and Manufacturing, 2009, 40 (4): 469-475.
- [3] Tsuji H, Fukui I. Enhanced thermal stability of polylactides in the melt by enantiomeric polymer Blending [J]. Polymer, 2003, 44 (10): 2891-2896.
- [4] Avella M, Bogoeva-Gaceva G, Buzarovska A, et al. Poly (lactic acid)-based biocomposites reinforced with kenaf fibers [J]. Appl Polym Sci, 2008, 108 (6): 3542-3551.
- [5] Mehta R, Kumar V, Bhunia H, et al. Synthesis of poly (lactic acid) : a review [J]. Macromol Sci Part C : Polym Rev, 2005, 45 (4): 325-349.
- [6] Pluta M. Morphology and properties of polylactide modified by thermal treatment filling with layered silicates and plasticization [J]. Polymer, 2004, 45 (24): 8239-8251.
- [7] 范兆乾. 聚乳酸(PLA)合成与改性的研究进展 [J]. 河南化工, 2011, 28 (8): 21-24.
- [8] 周凯, 顾书英, 邹存洋. 碳酸钙填充聚乳酸复合材料的制备和性能研究 [J]. 中国塑料, 2009, 23 (6): 27-30.
- [9] Huda M S, Drzal L T, Misra M, et al. Wood-fiber-reinforced poly (lactic acid) composites : evaluation of the physicomechanical and morphological properties [J]. J Appl Polym Sci, 2006, 102 (5): 4856-4869.
- [10] 孟庆莉, 乔艳辉. 纤维素有机酸酯的研究进展 [J]. 青岛科技大学学报, 2003, 24 (B09): 18-20.
- [11] 许冬生. 纤维素衍生物 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2001.

墨西哥汽车工程塑料方兴未艾

美国弗若斯特沙利文公司今年 7 月发表的研究报告认为,随着技术的进步、汽车工业的不断发展及其对组件材料性能要求的不断提高,墨西哥用于汽车领域的工程塑料将越来越多,从而推动市场增长。

墨西哥汽车工业用工程塑料主要有丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料(ABS)、聚酰胺(PA)、聚碳酸酯(PC)、聚甲醛(POM)、聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)5个品种。墨西哥汽车工程塑料市场目前正处于增长阶段,市场总量相对较小,进一步发展的空间较大。2011年,该市场总销售额达 7.6 亿美元,同比增长 37.3%。预计未来 5 年的年均增长率可达 9.6%,到 2017 年市场总规模有望达到 13.1 亿美元。

ABS 是最常用的车用工程塑料之一,约占全球车用工程塑料量的 1/3,且应用范围还在不断扩展。墨西哥车用 ABS 市场目前处于增长阶段,在车用工程塑料中所占的比重还远未达到全球水平。2011 年的销售额为 1.5 亿美元,未来几年的年均增长率有望达到 8%,2017 年的销售额预计在 2.3 亿美元左右。

PA 是墨西哥工程塑料领域最大的子市场,2011 年的销售额占总市场的 40.3%,达到 3 亿美元。这一市场也处于增长阶段,预计 2011~2017 年的年均增长率可达 10.9%,2017 年销售额有望达到 5.7 亿美元。

PC 是第二大子市场,2011 年销售额为 2.6 亿美元,仅次于 PA,占总市场的 33.7%。处于增长阶段的 PC 子市场在未

来几年的年均增长率有望达到 9.1%,2017 年的销售额预计在 4.3 亿美元左右。

PBT 在汽车工程塑料中所占的份额较小。2011 年的销售额仅 0.28 亿美元,这一市场也处于增长阶段,预计 2011~2017 年的年均增长率可达 8.1%,2017 年的销售额有望达到 0.45 亿美元。

POM 树脂的应用仍处于发展和增长阶段,汽车是其目前最主要的应用领域。2011 年的销售额为 0.2 亿美元,未来几年的年均增长率有望达到 8.1%,2017 年的市场规模预计在 0.3 亿美元左右。

墨西哥汽车工程塑料市场上主要的生产商有 9 家,均为跨国公司。分别是沙特基础工业公司、巴斯夫、杜邦、拜耳、斯蒂龙、泰科纳、罗地亚化工、赢创、朗盛。前三家合起来占整个市场份额的 52.3%。

沙特基础工业公司在墨西哥汽车工程塑料市场以 21.9% 的份额排名第一,同时在 PC、PBT、POM 三个子市场都是份额最大的生产商,它还是墨西哥第二大 ABS 生产商。

巴斯夫公司占墨西哥汽车工程塑料市场 15.6% 的份额,排名第二。巴斯夫是车用 ABS 子市场份额最大的生产商,同时,在 PA 和 PBT 两个子市场分别是第二大和第三大生产商。

杜邦公司以 14.8% 的市场份额排名第三。杜邦是墨西哥 PA 子市场最大的生产商,也分别是 PBT 和 POM 两个子市场第二大和第三大的生产商。(工程塑料网)