

聚乳酸/木粉/季磷盐改性蒙脱土纳米复合材料的制备及表征

蔡德明¹ 林志丹² 曾宪伸¹ 谭绍早^{1*}

(1. 暨南大学化学系, 广州 510632; 2. 暨南大学材料科学与工程系, 广州 510632)

摘要 采用熔融插层法制备聚乳酸(PLA)/木粉(WF)/季磷盐改性蒙脱土(P-MMT)纳米复合材料并进行了表征。结果表明,随着WF含量的增加,PLA/WF/P-MMT纳米复合材料的拉伸弹性模量增加,但其断裂伸长率、拉伸强度和缺口冲击强度均会下降。当P-MMT质量分数为5.0%时纳米复合材料的综合性能最优,其质量损失10.0%的温度为314.42℃,拉伸强度和缺口冲击强度分别达到40.66 MPa和2.30 kJ/m²。

关键词 季磷盐改性蒙脱土 纳米复合材料 热稳定性 力学性能

由于蒙脱土的特殊结构,聚合物/蒙脱土纳米复合材料表现出与传统复合材料不同的力学性能、热稳定性和电学性能等,被认为是新一代纳米复合材料。而季磷盐改性蒙脱土(P-MMT)的热分解温度达到了275℃。

聚乳酸(PLA)具有较高的力学性能、低毒和良好的阻隔性能,目前已经开始用作食物包装的薄膜、饮料的包装瓶、家具、制衣服的纤维、工业地毯和纤维填充物^[1-3]。和其它高分子材料一样,在PLA中加入有机改性蒙脱土可有效提高它的阻隔性能^[4]、力学性能^[5]、热稳定性甚至阻燃性能^[6]。木粉^[7]、秸秆^[8]、甜菜渣^[9]等也都可作为填料填充到PLA中,得到的复合材料的力学强度,特别是模量有较大幅度的增加。但是由于相容性不好,材料的断裂伸长率会下降很多。所以人们也对这些天然的纤维做了许多改性,以增加与基体的相容性^[10]。

笔者通过熔融插层法制备了聚乳酸(PLA)/木粉(WF)/季磷盐改性蒙脱土(P-MMT)纳米复合材料,研究了不同含量的WF、P-MMT及偶联剂对纳米复合材料的结构、热稳定性和力学性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PLA: 通用型,深圳市光华伟业实业有限公司;

WF: 150 μm, 广东江门市新会区伟华香料厂;

十四烷基三丁基氯化磷、十六烷基三丁基氯化磷: 工业级,广州市瑞洋表面活性剂有限公司;

3-三乙氧基甲硅烷基-1-丙胺(KH-550): 工业级,广州市宝鑫化工材料公司;

钠基蒙脱土(Na-MMT): 工业级,佛山市南方化工有限公司。

1.2 主要设备、仪器

高速混合机: SHR-10型,张家港华明机械厂;

注塑机: SA600/15型,东莞市海天注塑机有限公司;

双螺杆挤出机: SJSH-30型,南京橡塑机械厂;
X射线衍射(XRD)仪: MSAL-XD2型,布莱格科技(北京)有限公司;

扫描电子显微镜(SEM): XL-30型,荷兰Philips公司;

热失重(TG)分析仪: 409PC型,德国Netzsch公司;

拉力试验机: Z010型,德国Zwick/Roell公司;

简支梁冲击试验机: TF-2052型,江都市天发试验机械厂。

1.3 试样制备

(1) P-MMT的制备

将Na-MMT和去离子水按1:20(质量比)加入到烧瓶中,搅拌成悬浮液。再取适量十四烷基三丁基氯化磷,用去离子水稀释后加入到蒙脱土悬浮液中,70℃搅拌6h后趁热过滤,并用去离子水和乙醇混合液洗涤至无溴离子存在,将所得产物放入真空干燥箱70℃干燥24h,再球磨,得到超细的P-MMT白色粉体,记为P-MMTC₁₄。

按上述步骤,用十六烷基三丁基氯化磷代替十四烷基三丁基氯化磷,可制得P-MMTC₁₆。

(2) PLA/WF/P-MMT纳米复合材料的制备

将PLA、WF、P-MMT真空干燥24h,按表1的质量分数配比混合;若加入KH-550,先用少量丙酮将其稀释,用注射器注入高速混合机。再用双螺杆

* 通讯作者

收稿日期: 2011-10-13

挤出粉碎,一区、二区、三区、四区、五区、机头温度分别为 110、140、145、150、150、145℃;最后注射成型,制得标准试样。

表 1 PLA/WF/P-MMT 纳米复合材料的组成 %

样品编号	PLA	WF	P-MMTC ₁₄	P-MMTC ₁₆	KH-550
PLA01	55	40	5	0	0
PLA02	45	50	5	0	0
PLA03	65	30	5	0	0
PLA04	58	40	2	0	0
PLA05	50	40	10	0	0
PLA06	54.5	40	5	0	0.5
PLA07	54	40	5	0	1
PLA08	55	40	0	5	0
PLA09	100	0	0	0	0

1.4 性能测试

用 XRD 分析试样插层复合效果,电压 36 kV,

电流 20 mA, Cu 靶 K α 射线(波长 0.15406 nm);

采用 SEM 对试样的表面形貌进行观察并拍照,加速电压为 15 kV;

采用 TG 分析纳米复合材料的热稳定性,升温速率 10℃/min,温度范围 30~800℃;

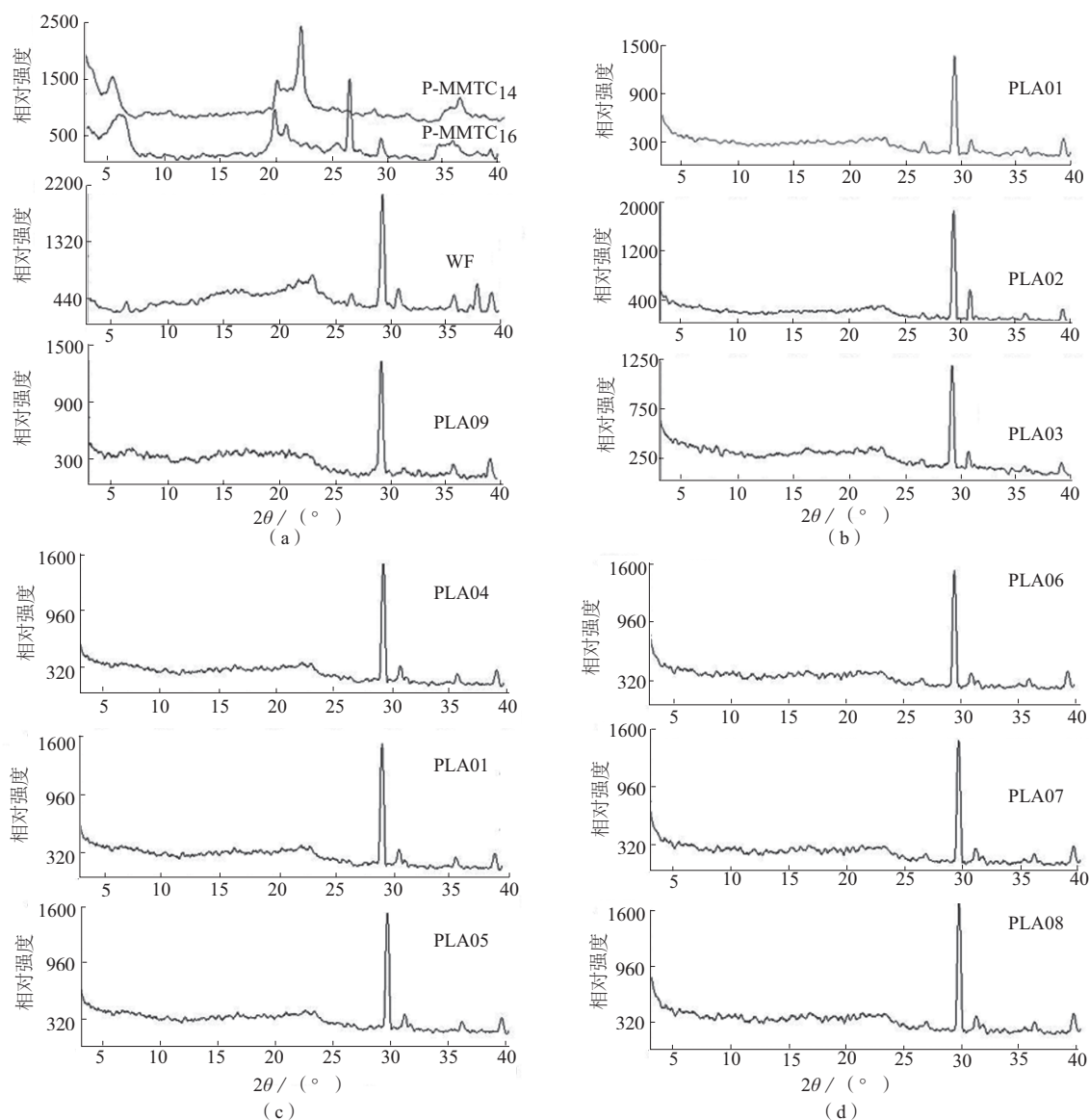
拉伸性能按 GB/T 1040-1992 测试,拉伸速率为 100 mm/min;

冲击性能按 GB/T 1043-1993 测试。

2 结果与讨论

2.1 PLA/WF/P-MMT 纳米复合材料的晶态结构研究

图 1 为 PLA、P-MMT、WF 与 PLA/WF/P-MMT 纳米复合材料的 XRD 谱图。



a—纯 PLA、WF 及 P-MMT; b—WF 含量变化的复合材料; c—P-MMT 含量变化的复合材料; d—偶联剂含量变化的复合材料

图 1 PLA、P-MMT、WF 与纳米复合材料 XRD 谱图

由图 1a 可知, P-MMTC₁₄ 和 P-MMTC₁₆ 的 d_{001} 峰值分别位于 4.99° 和 5.43° 处, 对应的层间距分别为 1.764 nm 和 1.62 nm。由图 1b、图 1c 和图 1d 可以看出, 纳米复合材料中, P-MMT 对应的峰都已经消失; 说明 PLA 与 MMT 形成插层或者剥离的结构, 形成纳米复合材料^[11]。

PLA09 在 $2\theta=29.28^\circ$ 处出现一个强度较大的窄峰, 说明 PLA 出现一定程度的结晶。PLA03、PLA01 和 PLA02 中 P-MMT 的含量不变, 随着 WF 含量逐渐增加, $2\theta=29.28^\circ$ 处峰的强度也逐渐增加, 并且在 $2\theta=30.83^\circ$ 处较小的峰的强度也增加, 由于此峰为 WF 的特征峰, 说明 WF 对 PLA 的结晶度有影响。PLA 是一种半结晶聚合物, 随着纤维填料的增加 PLA 的结晶度也会增加。

PLA04、PLA01 和 PLA05 中的 P-MMT 的含量是逐渐增加的, 但是其衍射峰变化不大。不过 K.Das^[12] 等指出质量分数为 2% 的 P-MMT 可以提高 PLA 的结晶度, 这是因为剥离的 P-MMT 比表面积很大, 在 PLA 结晶过程中充当晶核; 但是与此同时, P-MMT 的片层会阻碍分子链的运动, 所以超过一定含量, 结晶度反而下降。由图 1d 可以看出, 偶联剂对 PLA 结晶度的影响也不大。

2.2 PLA/WF/P-MMT 纳米复合材料的 SEM 分析

图 2 为 PLA/WF/P-MMT 纳米复合材料冲击断面的 SEM 照片。由图 2 可看出, 在复合材料中很难看到 WF, 几乎看不到相分离的结构, 纳米复合材料的断面呈均相介质, 表明 P-MMTC₁₄ 提高了 WF 的分散性。

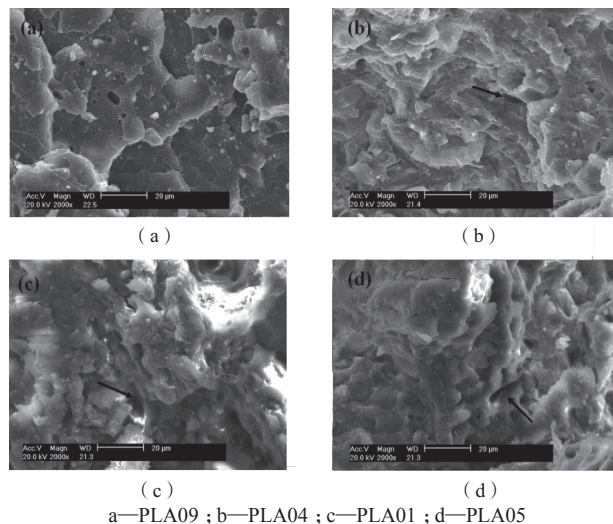


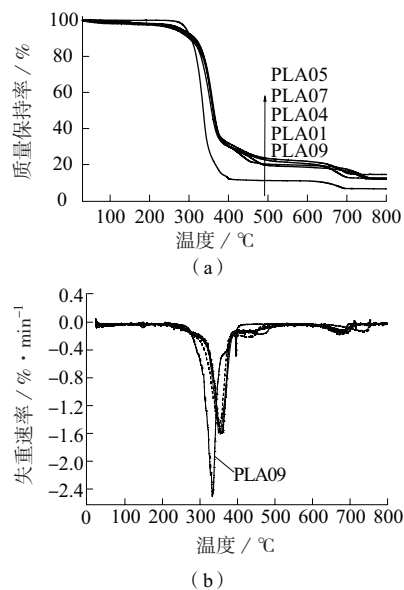
图 2 PLA/WF/P-MMT 纳米复合材料冲击断面 SEM 照片

图 2 中箭头所指的是一些小空穴, 其产生的主要原因是当 WF 的质量分数达到 40% 时, PLA 分子链难以覆盖所有 WF, 容易形成小空穴。而小空穴影响复合材料的力学性能, 当受到外力时, 缺陷很容易从这些空穴引发, 故大量填充 WF 后, 材料的断裂伸长率下降得很明显。

由图 2b、图 2c 和图 2d 可以看出, 随着 P-MMTC₁₄ 的增加, 其成团的趋势越来越明显。当其质量分数为 2% 时复合材料的冲击断裂面较 5%、10% 的复合材料平整许多。这是因为 P-MMTC₁₄ 比表面积大, 当含量较多时容易发生团聚, 导致各项力学性能下降。

2.3 PLA/WF/P-MMT 纳米复合材料的热稳定性

图 3 为 PLA/WF/P-MMT 纳米复合材料的 TG 和 DTG 曲线。其中, 图 3b 除标示的 PLA09, 其余曲线为 PLA01、PLA04、PLA05、PLA07 相差不多。由图 3 可以看出, 纯 PLA 与 PLA/WF/P-MMT 复合材料的起始分解温度非常接近, 但是纯 PLA 只在 $260\sim 405^\circ\text{C}$ 有一个明显的失重区间, 这主要是 PLA 本身的热分解; 而复合材料多了一个 $605\sim 710^\circ\text{C}$ 的失重区间, 这主要是高温下 P-MMT 的分解。



a—TG 曲线 (PLA01、PLA04、PLA05、PLA07、PLA09);
b—DTG 曲线 (PLA01、PLA04、PLA05、PLA07、PLA09)

图 3 TG 曲线和 DTG 曲线

表 2 列出相关 TG 数据。由表 2 可以看到, 添加了 KH-550 的复合材料失重 10% 的温度 ($T_{10\%}$) 是 302.82°C , 比纯 PLA 和只添加 P-MMT 的复合材料都要低, 原因可能是 KH-550 受热分解; 而添加质量分数为 5% 的 P-MMT 时复合材料的 $T_{10\%}$

最高达到 314.42℃。纯 PLA 的失重 20% 的温度 ($T_{20\%}$) 低于各复合材料 20℃ 左右;加入质量分数 5% 的 P-MMTC₁₄ 时复合材料的 $T_{20\%}$ 为 337.29℃,比 PLA04 要高 8℃ 左右;在此基础上加入质量分数为 1% 的 KH-550,复合材料的 $T_{20\%}$ 为 335.29℃,而加入质量分数为 10% 的 P-MMTC₁₄ 复合材料的 $T_{20\%}$ 为 337.87℃,这三者之间的差距并不是太大。而它们的最大热降解速率时的温度 ($T_{\max}$) 均非常接近,而纯 PLA 的 $T_{\max}$ 要比它们低 20℃ 左右,说明加入一定量的 P-MMT 可以在早期抑制 PLA 的分解,但是超过一定量并无明显作用,加入 KH-550 也不能提高复合材料的热稳定性,相反还会降低材料的热稳定性。加入 P-MMT 后复合材料的热分解温度提高的原因是蒙脱土与 PLA 分子链形成插层或者剥离结构,硅酸盐片层抑制了挥发性气体的逸出。

表 2 TG 数据

样品	$T_{10\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{20\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\max}/^{\circ}\text{C}$	800℃残渣量/%
PLA01	314.42	337.29	355.17	11.93
PLA04	309.40	329.13	355.13	12.62
PLA05	307.99	337.87	357.84	14.58
PLA07	302.82	335.29	359.00	12.20
PLA09	308.81	314.16	335.61	6.52

2.4 PLA/WF/P-MMT 纳米复合材料的力学性能

表 3 列出 PLA/WF/P-MMT 纳米复合材料的力学性能。从表 3 可以看出,纳米复合材料的断裂伸长率略低于纯 PLA,拉伸强度和缺口冲击强度则普遍大于纯 PLA,说明 WF 和 P-MMT 起到了一定的增强增韧作用。

表 3 PLA/WF/P-MMT 纳米复合材料的力学性能

样品	拉伸弹性模量/MPa	断裂伸长率/%	拉伸强度/MPa	缺口冲击强度/ $\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}$
PLA01	630.20	4.42	40.66	2.30
PLA02	722.00	3.53	36.15	2.04
PLA03	549.33	4.68	43.60	2.43
PLA04	670.00	4.12	43.52	1.95
PLA05	362.60	3.74	35.12	2.17
PLA06	524.75	4.30	42.96	2.28
PLA07	925.00	4.08	42.92	2.27
PLA08	585.00	4.30	45.68	2.05
PLA09	897.00	5.85	32.30	2.00

随着 WF 含量的增加,PLA/WF/P-MMT 纳米复合材料的拉伸弹性模量逐渐增大,而缺口冲击强度、断裂伸长率和拉伸强度均下降。主要原因是 WF 与 PLA 分子链的相容性不好,WF 含量的增加也导致了应力集中的增大;尽管 WF 纤维限制了聚合物分子链的运动,但是在 WF 纤维的末端与聚合物容易产生细微的裂缝,从而产生了缺陷。

WF 含量不变时,随着 P-MMT 的增加 PLA/

WF/P-MMT 纳米复合材料的拉伸弹性模量下降。当 P-MMT 的质量分数由 2% 增至 5% 时,拉伸弹性模量由 670 MPa 下降至 630 MPa,下降了 5.97%,变化并不大;但是当 P-MMT 质量分数增至 10% 时,拉伸弹性模量下降到 362.6 MPa,下降了 45.88%。这是因为低含量时,P-MMT 的高长径比贡献了很多的低渗透点,提高了复合材料的性能;另一方面 P-MMT 与 PLA 形成了插层或者剥离的结构也增强了材料的力学性能。但是由于 P-MMT 有很高的表面能,过多发生团聚,团聚越多,复合材料的力学性能下降得越快^[13]。

当 P-MMTC₁₄ 质量分数为 2% 时,PLA/WF/P-MMT 纳米复合材料的缺口冲击强度为 1.95 kJ/m^2 ;当 P-MMTC₁₄ 质量分数为 5% 时,P-MMTC₁₄ 缺口冲击强度提高到 2.3 kJ/m^2 ,提高了 17.95%;当 P-MMTC₁₄ 质量分数达到 10% 时,复合材料的缺口冲击强度略有下降到 2.17 kJ/m^2 ,与 2% 相比仍提高了 11.28%。复合材料的拉伸强度却随着 P-MMTC₁₄ 含量提高而依次下降。但是当其质量分数为 5% 时,复合材料的断裂伸长率达到最大。

当 KH-550 质量分数为 0.5% 时,复合材料的拉伸弹性模量下降至 524.75 MPa,与 PLA01 相比下降了 16.7%。但是当其质量分数为 1% 时,又大幅增加到 925 MPa,不过此时的标准偏差也达到了 ± 156.17 。随着 KH-550 含量的增加,复合材料的缺口冲击强度和拉伸强度变化不明显;变化相对比较明显的断裂伸长率,随着 KH-550 含量的增加,断裂伸长率由 4.30% 下降至 4.08%。

在 PLA/WF/P-MMT 纳米复合材料中加入 KH-550,对复合材料的力学性能的影响并不是很明显。可能的原因是 WF 的湿度太大,KH-550 就会在加工的过程中过早地发生交联反应,并没有增加 WF、PLA 和 P-MMT 之间的附着力^[14]。

在复合材料中加质量分数 5% 的 P-MMTC₁₆ 和 P-MMTC₁₄,前者的拉伸弹性模量为 585 MPa,后者达到 630.2 MPa,相差 45.2 MPa;另外,前者的拉伸强度较高,后者的缺口冲击强度和断裂伸长率略高。这说明十六烷基三丁基季磷盐和十四烷基三丁基季磷盐分别改性的 MMT 对复合材料的影响不尽相同。

3 结论

PLA/WF/P-MMT 纳米复合材料中的 P-MMT

可以明显地改善 WF 和 PLA 分子链之间的相容性,当 P-MMT 的质量分数为 5% 时,纳米复合材料的热稳定性和综合力学性能达到最佳,此时纳米复合材料的质量损失 10% 时的温度是 314.42℃,而拉伸强度和缺口冲击强度分别达到了 40.66 MPa 和 2.30 kJ/m²;随着 WF 含量的增加,纳米复合材料的拉伸弹性模量增加,但是其拉伸强度、断裂伸长率和缺口冲击强度都下降,当 WF 的质量分数超过 30.0% 时,易在加工的过程中形成一些细小的空穴,严重地影响了力学性能。偶然剂 KH-550 对复合材料力学性能影响不明显,且会降低材料热稳定性。

参考文献

- [1] Jamshidian M, Tehrani E, Imran M, et al. Poly-lactic acid: production, applications, nanocomposites, and release studies [J]. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 2010, 9 (2): 552–571.
- [2] Bogaert J C, Coszach P. Poly (lactic acids): a potential solution to plastic waste dilemma [J]. *Macromolecular Symposia*, 2000, 153 (9): 287–303.
- [3] Harada M, Ohya T, Lida K, et al. Increased impact strength of biodegradable poly (lactic acid) / poly (butylene succinate) blend composites by using isocyanate as a reactive processing agent [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2007, 106 (6): 1813–1820.
- [4] Rhim Jong-whsn, Hong Srok-in, Ha Chan-sik. Tensile, water vapor barrier and antimicrobial properties of PLA / nanoclay composite films [J]. *LWT—Food Science and Technology*, 2009, 42 (3): 612–617.
- [5] Bocchini S, Fukushima K, Blasio A D, et al. Polylactic acid and polylactic acid-based nanocomposite photooxidation [J]. *Biomacromolecules*, 2010, 11: 2919–2926.
- [6] Bourbigot S, Fontaine G, Duquesne S, et al. PLA nanocomposites: quantification of clay nanodispersion and reaction to fire [J]. *International Journal of Nanotechnology*, 2008, 5 (7): 683–692.
- [7] Sykacek E, Schlager W, Mundigier N. Compatibility of softwood and commercial biopolymers in injection molding [J]. *Polymer Composites*, 2010, 31 (4): 443–451.
- [8] Qin Lijun, Qiu Jianhui, Liu Mingzhu, et al. Mechanical and thermal properties of poly (lactic acid) composites with rice straw fiber modified by poly (butylacrylate) [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2010, 166 (2): 772–778.
- [9] Chen Feng, Liu Linshu, Cooke P H, et al. Performance enhancement of poly (lactic acid) and sugar beet pulp composites by improving interfacial adhesion and penetration [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2008, 47 (22): 8667–8675.
- [10] Meng Q K, Hetzer M, Kee D D. PLA / clay / wood nanocomposites: nanoclay effects on mechanical and thermal properties [J]. *Journal of Composite Materials*, 2011, 45 (10): 1145–1158.
- [11] Biplab K, Deka T K. Effect of coupling agent and nanoclay on properties of HDPE, LDPE, PP, PVC blend and phragmites karka nanocomposite [J]. *Composites Science and Technology*, 2010, 70 (3): 1755–1761.
- [12] Das K, Ray D, Banerjee I, et al. Crystalline morphology of PLA / Clay nanocomposite films and its correlation with other properties [J]. 2010, 118 (1): 143–151.
- [13] Kord B, Hemmasi A H, Ghassemi I. Properties of PP / wood flour / organomodified montmorillonite nanocomposites [J]. *Wood Science Technology*, 2011, 45 (3): 111–119.
- [14] Craig M C, Sabo R C, Hirth K C. The effect of different silane crosslinking approaches on composites of polyethylene blends and wood flour [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2011, 120 (5): 2292–2303.

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF POLYLACTIC ACID / WOOD FLOUR / PHOSPHONIUM SALT MODIFYING MONTMORILLONITE NANOCOMPOSITE

Cai Deming¹, Lin Zhidan², Zeng Xianshen¹, Tan Shaozao¹

(1. Department of Chemistry, Jinan University, Guangzhou 510632, China;

2. Department of Materials Science and Engineering, Jinan University, Guangzhou 510632, China)

ABSTRACT Polylactic acid (PLA) / wood flour (WF) / phosphonium montmorillonite (P-MMT) nanocomposites were prepared by melting intercalation and characterized by different approaches. The results showed that tensile modulus of the composites increased with increasing the WF content, but the elongation at break, impact strength and tensile strength decreased. When the mass fraction of P-MMT was 5%, the comprehensive properties of PLA / WF nanocomposites was optimal. The temperature at 10.0% weight loss was 314.42℃, while the tensile strength and notched impact strength reached 40.66 MPa and 2.30 kJ/m².

KEYWORDS phosphonium salt modifying montmorillonite, nanocomposite, thermal stability, mechanical properties

我国前 10 月初级形状塑料进口量同比降 3.2%

我国海关近日公布,我国前 10 月初级形状的塑料进口量同比降 3.2%,至 1888 万 t,其中 10 月进口量为 174 万 t。

数据并显示,中国前 10 月塑料制品出口量同比增 6.4%,至 6501216 t,其中 10 月出口量为 628400 t。(工塑网)