

GF 增强 PLA 复合材料的界面设计及性能研究^{*}

卢仁杰¹ 韩 冰² 李锦春¹

(1. 江苏工业学院材料科学与工程学院, 常州 213164; 2. 南京工程学院材料工程学院, 南京 211167)

摘要 从复合材料的界面设计出发, 分别采用聚醚型聚氨酯(PUR)预聚体和硅烷偶联剂 KH-560 来处理玻璃纤维(GF), 制备了相应的 GF 增强聚乳酸(PLA)复合材料, 对其界面及力学性能进行研究。结果表明, 经聚醚型 PUR 预聚体处理过的 GF 能显著提高 PLA 的缺口冲击强度, 当 GF 质量分数为 20% 时, 复合材料的缺口冲击强度和拉伸强度分别比纯 PLA 提高 111.9% 和 51.9%; 扫描电子显微镜表明, 经聚醚型 PUR 预聚体处理过的 GF 与 PLA 基体形成了良好的柔性界面层, 相比于硅烷偶联剂处理后的刚性粘接界面, 这种柔性界面能有效改善 PLA 的脆性。

关键词 聚乳酸 聚氨酯预聚体 界面改性 玻璃纤维

聚乳酸(PLA)是一种生物可降解塑料, 来源于可再生的淀粉类资源, 具有优良的生物相容性^[1]、抗菌性^[2]、力学性能和加工性能^[3-4], 是目前最具有应用前景的环保型塑料。长期以来, 由于其自身所具有的一些缺点, 如脆性大^[5]、价格高、结晶速度慢及改性种类少等, 限制了其大规模应用。近年来, 随着对石油资源日益紧缺的担忧, PLA 作为一种来源于可再生资源新型塑料, 获得了快速的发展, 有关研究活动也非常活跃, 各种改性产品不断涌现。

玻璃纤维(GF)是最通用的增强纤维, 广泛应用于各种通用塑料及工程塑料的增强改性, 相关的界面研究及应用技术也比较成熟^[6-12]。但就 PLA 而言, 能否通过合适的界面设计, 得到综合性能优异的 GF 增强 PLA 复合材料, 尤其是其界面设计对复合材料宏观性能的影响规律, 一直是 PLA 复合材料研究的重点、热点问题。笔者采用硅烷偶联剂 KH-560 和聚醚性聚氨酯(PUR)预聚体 NCO51 处理 GF, 分别得到刚性和柔性的界面。通过对比两种不同复合材料的界面及力学性能, 研究界面特性对 PLA/GF 复合材料综合性能的影响规律。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PLA: 2002D, 长径比为 96.7 3.3, 数均相对分子质量约 80 000, 美国 NatureWorks 公司;

聚醚型 PUR 预聚体: NCO51, —NCO 的质量分数为 5.1%, 自制;

GF: 南京玻璃纤维研究设计院;

硅烷偶联剂: KH-560, 天长绿色化工助剂厂;

丙酮: 分析纯, 汕头西陇化工有限公司。

1.2 主要仪器、设备

同向双螺杆挤出机: TE-35 型, 南京科亚机械

有限公司;

注塑机: HTF80B 型, 宁波海天股份有限公司;

电子拉伸机: WDW-100 型, 长春科新试验仪器有限公司;

摆锤冲击试验机: ZBC-4B 型, 深圳新三思材料检测有限公司;

扫描电子显微镜(SEM): JSM-6360 型, 日本 JEOL 公司;

红外光谱(IR)仪: PROTEGE 460 型, 美国 Nicolet 公司。

1.3 试样制备

(1) GF 预处理

GF 用 15% 盐酸浸泡 1 h, 洗涤, 80℃干燥 7 h。

(2) NCO51 处理 GF

1 000 mL 丙酮除水后加入 10 g PLA, 溶解后加入 15 g NCO51, 40℃下反应 30 min, 然后加入 200 g GF, 50℃下搅拌 2 h 后过滤、洗涤, 80℃干燥 7 h。

(3) KH-560 处理 GF

将 KH-560、PLA 和 GF 机械混合均匀后挤出, KH-560 用量为 GF 质量的 1%。

(4) PLA/GF 复合材料试样制备

将 PLA 与 GF 机械搅拌混合均匀, 通过挤出机挤出造粒, 用注塑机注塑成标准试样。

1.4 性能测试及表征

拉伸性能按 ISO 527-4: 1997 测试, 试样为 1B 哑铃型;

冲击性能按 ISO 179-1: 2000 测试, A 型缺口试样, 试样尺寸为 80 mm × 10 mm × 4 mm;

^{*} 江苏省高校“青蓝工程”科技创新团队资助项目(2008-04)

收稿日期: 2010-01-18

弯曲性能按 ISO 178: 2003 测试, 试样尺寸为 80 mm × 10 mm × 4 mm;

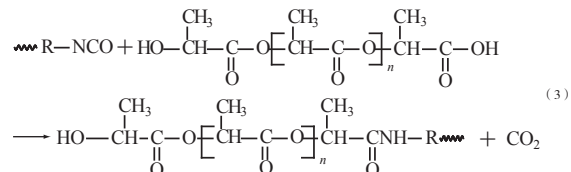
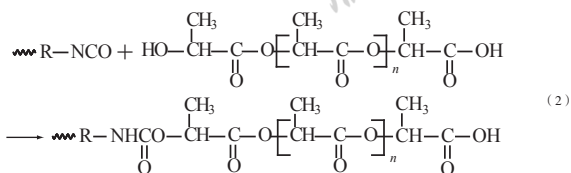
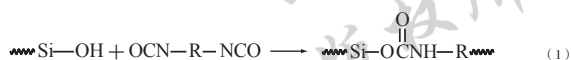
试样断面喷金处理后, 采用 SEM 观察并拍照。

2 结果与讨论

2.1 界面设计原理

聚酯型 PUR 预聚体 NCO51 既含有柔性的醚键, 又含有活泼的端基异氰酸根, 利用异氰酸根的反应活性, 可以通过与 PLA 及 GF 表面羟基的化学键合, 在 GF 和 PLA 基体之间构建一个柔性的界面层。与此相对照, 硅烷偶联剂 KH-560 属于环氧基硅烷, 能与 PLA 的端羧基反应。两者表面改性的机理均属于“化学键理论”, 但又有区别, 如 KH-560 的分子量小于 NCO51, 分子链刚性大于 NCO51。这些区别必然导致界面层形态、界面柔韧性、抗界面脱粘能力和在复合材料受到拉伸和冲击时体现的强度或模量不同。

在 NCO51 处理前先用盐酸处理 GF, 利用酸与 GF 表面的碱金属氧化物反应, 以增加表面硅羟基含量^[13], 异氰酸根与硅羟基反应的机理如式(1)所示。PLA 的端基为羟基或羧基, NCO51 与 PLA 端羟基的反应机理如式(2)所示, 与端羧基的反应机理如式(3)所示, 其中与羟基的反应活化能低, 较易发生。



2.2 NCO51 处理 GF 的 IR 分析和 SEM 分析

图 1 是 GF、PLA、NCO51 和经 NCO51 处理后 GF 的 IR 谱图。由图 1 可知, 3 444.3 cm⁻¹ 处是 GF 上羟基的吸收峰; 1 757.9 cm⁻¹ 处是 PLA 链上酯羰基的吸收峰; 1 112.6 cm⁻¹ 处是醚键的吸收峰, 1 537.0 cm⁻¹ 处是 N—H 的吸收峰, 1 732.5 cm⁻¹ 处是羰基的吸收峰, 2 273.5 cm⁻¹ 处是 N=C=O 的吸收峰; 1 187.0、1 042.0 cm⁻¹ 处为 Si—O—C 的不对称伸缩振动吸收峰; 1 091.8 cm⁻¹ 处是 Si—O—Si 的反对称伸缩振动吸收峰。

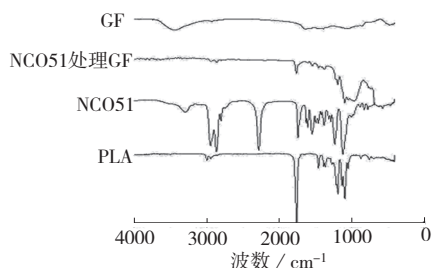


图 1 GF、PLA、NCO51 和经 NCO51 处理后 GF 的 IR 谱图

由图 1 可以看出, 处理后的 GF 表面硅羟基数量已经明显减少, PLA 的酯键吸收峰和 NCO51 的氨基吸收峰非常明显, 说明 NCO51 已经和 GF 表面的羟基发生化学键合, NCO51 通过 GF 表面的羟基和 PLA 的端基将两者连接起来。由于表面处理剂用量少, 并且醚键的特征性不强^[14], 处理后醚键的吸收峰被掩盖在硅氧键的吸收峰内。

图 2 示出经 NCO51 处理后 GF 表面的 SEM 照片。从图 2 可知, NCO51 与 PLA 的共聚物 PUR-PLA 已经接枝在 GF 表面。

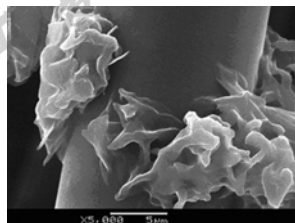


图 2 经 NCO51 处理后 GF 表面的 SEM 照片

图 3 示出 NCO51 处理 GF 和 PLA/NCO51 改性 GF 的模型。在图 3 中, NCO51 用柔性线段表示, PLA 用刚性线段表示。PLA 的端基可能是羟基或羧基, 所以 PUR/PLA 分子链有一个或多个柔性链段; 表面处理完并且经丙酮洗涤、烘干后, 已经接枝在 GF 表面的 PUR/PLA 分子链会相互缠结, 在 GF 表面形成大量不规则形状的共聚物; 当 GF 与 PLA 共混后, PUR/PLA 分子链在 PLA 基体中充分伸展, 与附近的 PLA 基体形成柔性界面层。

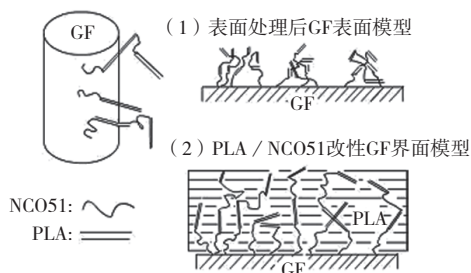


图 3 NCO51 处理 GF 与 PLA/NCO51 改性 GF 的模型

2.3 复合材料断面的 SEM 分析

图 4 示出 PLA 和 PLA/GF 复合材料的冲击断

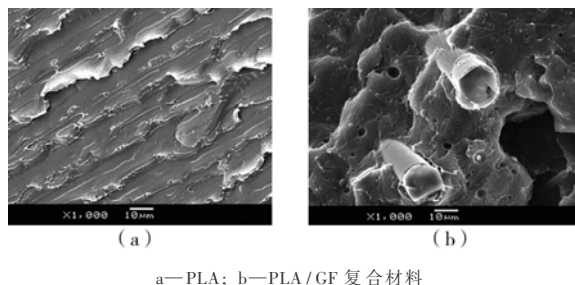
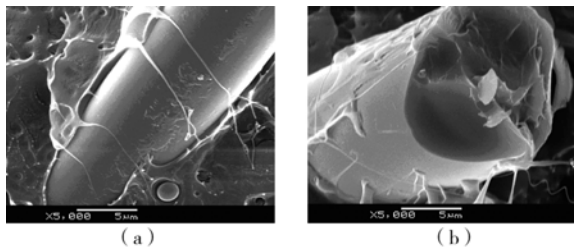


图 4 PLA、PLA/GF 复合材料的冲击断面 SEM 照片

面 SEM 照片。由图 4a 可知, PLA 的断面为明显的脆性断裂。表现为断面裂纹规整, 裂缝呈锯齿式贯穿整个横截面, 说明 PLA 既没有产生大量裂纹来吸收冲击能, 初始裂纹也没有得到终止, 而是迅速扩散直至材料断裂。由图 4b 可知, 未经处理的 GF 表面十分光滑, 与 PLA 基体有清晰的裂缝存在。裂缝的形成是由于 PLA 和 GF 的相容性差, 两者之间没有良好的界面粘接力, 当材料受到应力作用时, 应力没有传递给 GF, 继而 GF 在基体中滑移, 从而产生缝隙。应力随着这些缝隙传递, 这不仅不能起到分散应力的作用, 还会使填充后的材料产生更多的缺陷。

硅烷偶联剂 KH-560 的环氧乙基端基能与 PLA 的羧基反应。GF 经 KH-560 处理后, 能较好分散在 PLA 基体中, 但是偶联剂分子链长度较短、柔性较差, 与基体形成了强粘接界面。已有文献报道^[15], 若界面粘结太强, 则易导致材料发生脆性破坏, 使其冲击性能下降。

图 5 示出 PLA/改性 GF 复合材料的冲击断面 SEM 照片。



a—KH-560 处理 GF; b—NCO51 处理 GF

图 5 PLA/改性 GF 复合材料的冲击断面 SEM 照片

由图 5a 可以看到, GF 经 KH-560 表面处理后的痕迹, 断面处的 GF 表面虽经过 KH-560 处理, 但是由于粘接界面过于强硬, 受到冲击时会从较弱的粘接界面或界面缺陷处脆性脱粘, 继而 GF 与 PLA 基体分离。由图 5b 可以看出, GF 经 NCO51 处理后可形成柔韧的界面, GF 表面有许多长度不一、垂直于 GF 表面向外扩展的纤维, 这些纤维是表面处理时生成的 PUR/PLA 链与基体的 PLA 链相互缠结形

成的柔性界面层。与图 5a 所不同的是, 图 5b 中在断面处的 PUR/PLA 纤维仍连接着 PLA 基体和 GF, 这些纤维通过变形——GF 的抽拔——屈服的途径分散冲击能, 吸收大量能量, 直至 GF 被拉断。在材料某点受到冲击时, 受力点附近的柔性界面首先发生变形, 然后由受应力作用的纤维牵引 GF 运动, GF 在复合材料中的抽拔会带动其它方向的 PUR/PLA 纤维滑移, 从而引发周围的基体屈服, 吸收大量能量, 产生增韧作用。这样的界面结构既保证 GF 与 PLA 的界面不会产生永久性脱粘, 又可确保界面有一定程度滑移的能力, 以致在受外界冲击时不会使复合材料产生脆性破坏^[16]。

由图 5b 可以推断出, 当 GF 含量逐渐增加时, GF 与 GF 之间的距离逐渐减小, 这些 PUR/PLA 纤维可以通过相互缠结, 在 GF 与 GF 之间、PUR/PLA 纤维之间形成网络结构, 相当于将各个独立的 GF 连接成一个类似于互穿网络的骨架结构。此时, 当复合材料受到冲击时, 某处的应力会通过网络结构传递给周围 GF, 引发其周围的基体屈服, 复合材料的韧性将有一个较大的提升。

2.4 表面处理对复合材料力学性能的影响

图 6 示出 GF 含量对复合材料力学性能的影响。由图 6 可知, 随着 GF 含量的增加, 复合材料的力学性能明显提高。经 NCO51 处理的 GF 能较大程度地提高 PLA 的韧性, 随着 GF 含量的增加, 复合材料逐渐显示出韧性断裂的趋势。当 GF 质量分数为 20% 时, 复合材料缺口冲击强度为 7.99 kJ/m^2 , 比纯 PLA 提高了 111.9%; 断裂伸长率为 5.8%, 比纯 PLA 提高了 67.9%; 拉伸强度为 89.10 MPa , 比纯 PLA 提高了 51.9%; 弯曲强度为 103.20 MPa , 比纯 PLA 提高了 26.7%。经 KH-560 处理的 GF 增强效果较好, 材料的拉伸强度和弯曲强度均有较大的提高。当 GF 质量分数为 20% 时, 复合材料的拉伸强度和弯曲强度分别为 98.21 MPa 和 111.89 MPa , 分别提高了 67.2% 和 37.3%; 缺口冲击强度为 6.62 kJ/m^2 , 提高了 75.6%; 断裂伸长率为 4.9%, 提高了 41.9%。

当 GF 质量分数为 20% 时, KH-560 处理后的复合材料的拉伸强度比 NCO51 处理的高 10.2%, 这是因为 KH-560 在 GF 表面形成较为刚性的界面, 这种界面更能有效传递应力; 但从缺口冲击强度可以看出, NCO51 处理后的材料的冲击强度要比 KH-560 处理后的高 20.7%, 这是由于在材料受到冲

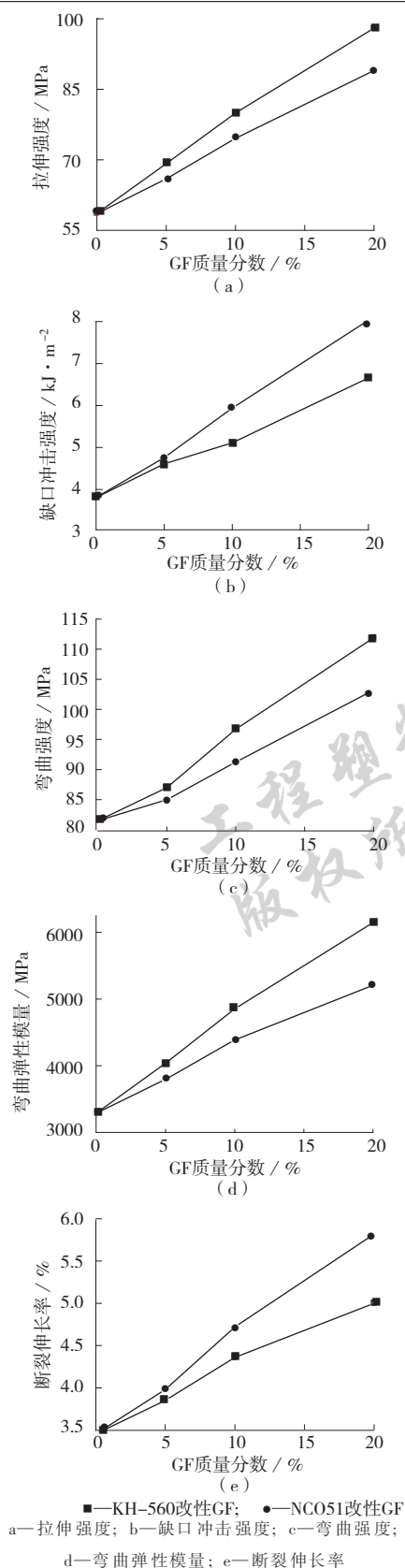


图6 GF含量对复合材料力学性能的影响

多的基体屈服,吸收冲击能。

综合来看,不同的表面处理方式体现出增强或增韧的不同。由于经 KH-560 和 NCO51 处理 PLA 后,前者形成了刚性界面,后者形成柔性粘接界面。所以用 NCO51 处理 GF 填充复合材料的拉伸强度、弯曲强度和弯曲弹性模量就低于 KH-560 处理的,且随着 GF 含量的增加而更加明显。

若能通过调节聚醚型 PUR 预聚体的分子量、醚键的含量、表面处理时预聚体与 PLA 的比例、表面处理时 GF 的用量和 GF 表面羟基含量等方式来控制 PUR/PLA 柔性界面层的厚度和柔韧性,达到最优界面,则能在尽量不降低拉伸强度和弹性模量的情况下达到较好的增韧效果。

3 结论

(1) 聚醚型 PUR 预聚体 NCO51 处理的 GF 能与 PLA 共混时形成柔性界面层。

(2) GF 经聚醚型 PUR 预聚体 NCO51 处理后,抗界面脱粘能力要优于 KH-560 处理的 GF,并且能通过表面的 PUR/PLA 链的缠绕形成以 GF 为骨架的网络结构,进一步提高 PLA 的冲击性能。

(3) 聚醚型 PUR 预聚体 NCO51 处理过的 GF 增强 PLA 的韧性提高较明显。当 GF 质量分数为 20% 时,缺口冲击强度比纯 PLA 提高了 111.9%。

(4) 硅烷偶联剂 KH-560 处理的 GF 增强效果较好,当 GF 质量分数为 20% 时,拉伸强度比纯 PLA 提高了 67.2%,弯曲强度提高了 37.3%。

参考文献

- [1] Yuan Xubo, Yuan Yanbo, Jiang Wei, et al. Preparation of rapamycin-loaded chitosan/PLA nanoparticles for immunosuppression in corneal transplantation [J]. International Journal of Pharmaceutics, 2008, 349(1/2): 241-248.
- [2] Lin Poliang, Fang Hsuwei, Tiffany Tseng, et al. Effects of hydroxy-apatite dosage on mechanical and biological behaviors of polylactic acid composite materials [J]. Materials Letters, 2007, 61: 3009-3013.
- [3] Shanks R A, Hodzic A, Ridderhof D. Composites of polylactic acid with flax fibers modified by interstitial polymerization [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 101(6): 3620-3629.
- [4] Lu Dedai, Yang Liqiang, Zhou Tianhong, et al. Synthesis, characterization and properties of biodegradable polylactic acid- β -cyclodextrin cross-linked copolymer microgels [J]. European Polymer Journal, 2008, 44(7): 2140-2145.
- [5] Edwin Bodros, Isabelle Pillin, Nicolas Montrelay, et al. Could biopolymers reinforced by randomly scattered flax fiber be used in structural applications [J]. Composites Science and Technology, 2007, 67: 462-470.

[6] Karnani R, Krishnan M, Narayan R. Biofiber-reinforced polypromylene composites[J]. Polym Eng Sci, 1997, 37: 476 - 483.

[7] 葛丽波, 于伟东. 等离子体在纺织材料上应用现状的探析(上) [J]. 高分子材料科学与工程, 1999, 3(9) : 22 - 24.

[8] 杨俊, 蔡力锋, 林志勇. 增强树脂用玻璃纤维的表面处理方法及其对界面的影响[J]. 塑料, 2004, 33(1) : 5 - 8.

[9] Iglesias J G, Gonzalez B J, Aznar A J, et al. Effect of glass fiber surface treatments on mechanical strength of epoxy based composite materials[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2002, 250: 251 - 260.

[10] Mader E, Freitag K H. Interface properties and their influence on short fiber composites[J]. Composites, 1990, 21(5) : 397 - 402.

[11] Rohchoon Park, Jyongsik Jang. A Study of the impact properties of composites consisting of surface-modified glass fibers in vinyl ester resin[J]. Composites Science and Technology, 1998, 58: 979 - 985.

[12] Tomozawa M, Peng Y L. Surface relaxation as a mechanism of static fatigue of pristine silica glass fibers[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 1998, 240: 104 - 109.

[13] Brown E N, Davis A K, Jonnalagadda K D, et al. Effect of surface treatment on the hydrolytic stability of E-glass fiber bundle tensile strength[J]. Composites Science and Technology, 2005, 65: 129 - 136.

[14] 苏克曼, 潘铁英, 张玉兰. 波谱分析法[M]. 上海: 华东理工大学出版社, 2008: 98 - 100.

[15] Laura D M, Keskkula H, Barlow J W, et al. Effect of glass fiber surface chemistry on the mechanical properties of glass fiber reinforced, rubber-toughened nylon 6[J]. Polymer, 2002, 43: 4 673 - 4 687.

[16] 郑安呐, 胡福增. 树脂基复合材料界面结合的研究Ⅱ: 界面优化及界面横晶的研究[J]. 玻璃钢/复合材料, 2004, 3(6) : 16 - 19.

DESIGN AND RESEARCH ON INTERFACE OF PLA/GF COMPOSITE

Lu Renjie¹, Han Bing², Li Jinchun¹

(1. Department of Materials Science and Engineering, Jiangsu Polytechnic University, Changzhou 213164, China;

2. School of Materials Engineering, Nanjing Institute of Technology, Nanjing 211167, China)

ABSTRACT Starting from interfacial design of composite materials, by using glass fiber treated with both polyurethane(PUR) prepolymer and silane coupling agent KH - 560, two kinds of PLA/GF composite materials were prepared. The mechanical properties and interface were studied. Results showed that the notched impact strength of the composite was sharply enhanced with PUR prepolymer modified glass fiber as reinforcement. Notched impact strength and tensile strength were increased by 111. 9% and 51. 9% at 20wt% GF content compared with that of the original. SEM result showed that the flexibly interlayer was formed between PLA and GF modified by PUR prepolymer. The flexibly interlayer could ameliorate the brittleness of PLA more than the hard interface formed by PLA and GF modified by silane coupling.

KEYWORDS polylactic acid, polyurethane prepolymer, interfacial modification, glass fiber

宜兴市东山新材料有限公司

碳化硅微粉

我公司生产的碳化硅微粉采用气流粉碎, 细度 < 2 μm, 具有纳米材料的性能, 而价格只有其 1%, 它具有分散性好, 和塑料相容性好, 耐酸、耐碱、耐磨, 强度达九级, 明显改善塑料的耐磨性、强度、耐候性、耐高温性。

硅微粉

本品是石英经 2800℃ 电熔气化冷却的硅微粉, 具有不饱和硅酮, 和塑料的亲性好, 性能好, 但价格便宜, 只有 3 元/公斤。

陶瓷釉粉

各种熔点、各种细度陶瓷釉粉, 由于力学性能好, 耐酸、耐碱, 可提高塑料的耐磨性及力学性能。

东山公司以自主创新为立厂之本, 具有超强的自主开发能力, 欢迎各界朋友合作, 共同开发新材料、新工艺取代进口, 欢迎您提出特种需求。公司可供无机材料 200 多种, 可供各种规格玻璃粉末。

厂址: 江苏省宜兴市大浦镇宜浦路工业园区 邮编: 214226
电话: 0510 - 87457988(传真), 87457669, 13906152806 E-mail: web@188X. com
http: //www. 188X. com 开户: 工行东山办 账号: 1103028909000039117