

聚乳酸基木塑复合材料的相容性研究

王艳玲 戚嵘嵘 刘林波 胡 凯

(上海交通大学化学化工学院,上海 200240)

摘要 以聚乳酸(PLA)、松木粉为主要原料,用双螺杆挤出机制备了 PLA 基木塑复合材料。研究了硅烷偶联剂和增容剂对 PLA 基木塑复合材料力学性能和结构形态的影响。结果表明,硅烷偶联剂可以增加 PLA 与木粉之间的界面结合力,但是对体系的力学性能影响不是很大;增容剂的加入能够提高复合材料的力学性能。

关键词 聚乳酸 木粉 木塑复合材料 力学性能 相容性

资源危机和生态问题引发了全世界对可持续发展和保护生态环境研究的热潮,许多满足环保要求的新材料不断涌现,其中木塑复合材料就是一种很有发展潜力的新型材料^[1]。木纤维在自然界可再生,供应量大,同时可回收利用,木纤维与塑料复合后,能充分利用各组成元素的优点,形成具有优良性能的复合材料。目前世界挤出成型木塑复合材料的年增长率为 25%,其中北美市场的作用和贡献最大,其次是德国、日本等。在北美,聚乙烯(PE)是木塑复合材料的主要塑料原料,但在未来几年内预计聚氯乙烯(PVC)和聚丙烯(PP)将获得更大的市场份额^[2]。

目前木塑复合材料的研究主要集中在 PE、PP 和 PVC 与木粉的共混体系上,关于聚乳酸(PLA)与木粉共混体系的研究不多。而 PLA 以其原料来源丰富、可再生的特点吸引了人们极大的关注,同时 PLA 具有良好的力学性能^[3],能够与传统意义上的塑料一样制成各种包装材料、农用薄膜、家具器皿、家电、玩具、建材等。PLA 类材料被使用后可以进行自然降解、堆肥和燃烧处理,最终产物只有水和二氧化碳,不会给环境带来污染。我国目前用乳酸生产 PLA,但其原料成本高,每吨 DL-乳酸约 1 000 美元,每吨 L-乳酸约 2 000 美元。PLA 在生物医学领域可用作手术缝合线、骨科固定材料等,有的已有正式产品投入市场。但是,要使 PLA 作为通用塑料,其价位还很难被市场接受。

PLA 制品还存在冲击性能差的问题,因此笔者进行了 PLA 基木塑复合材料的研究,以期在降低 PLA 制品成本的同时能改善 PLA 的冲击性能。影响木塑复合材料性能的因素很多,如二者的相容性^[4-5]、制品中木粉的含量^[6]、木粉的细度、木粉的种类^[7-8]等。笔者采用挤出成型方法制备了 PLA/木粉复合材料,研究了硅烷偶联剂和增容剂对复合

材料力学性能和形态结构的影响。

1 实验部分

1.1 原材料

PLA: 3051D, 美国 Natureworks 公司;

松木粉: 180 μm (80 目), 临安市明珠竹木粉有限公司;

增容剂: NAX, 法国阿科玛公司;

硅烷偶联剂: KH-560, 上海耀华化工厂;

丙酮: 分析纯, 上海凌峰化学试剂有限公司。

1.2 仪器和设备

高速混合机: SHR-10A 型, 张家港市通沙塑料机械有限公司;

双螺杆挤出机: ZE 25A 型, 德国 Berstorff 公司;

高温平板硫化机: XLB-D 型, 上海第一橡胶机械厂;

摆锤冲击仪: 英国 Ray-Ran Test Equipment 公司;

万能电子拉力机: Instron 4465 型, 美国 Instron 公司;

扫描电子显微镜(SEM): S-2150 型, 日本 Hitachi 公司;

烘箱: DZF-6050 型, 上海一恒科学有限公司。

1.3 试样制备

(1) 木粉的表面处理

将木粉在 80℃ 下真空干燥 24 h, 再用 5% 的硅烷偶联剂-丙酮溶液充分浸润后分散, 120℃ 下活化 2 h 后, 再于 100℃ 下烘干备用。

(2) 试样的成型与加工

将 PLA 于 50℃ 下真空干燥 24 h, 按照一定比例将 PLA、木粉和各种助剂在高速混合机中混合均匀, 再用双螺杆挤出机在机筒温度 170~175℃、机头温

度 165℃ 条件下挤出造粒。所得粒料在平板硫化机上于 170℃ 下模压制样。试样制备工艺流程如图 1 所示。

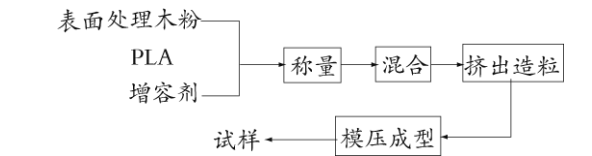


图 1 PLA/木粉复合材料试样制备工艺流程

1.4 性能测试

拉伸性能按 GB/T 1040 - 1992 测试;冲击性能按 GB/T 1843 - 1996 测试。

结构形态分析:将试样在液氮中冷却后脆断,断面经真空喷金后用 SEM 观察其微观形态并拍照。

2 结果与讨论

2.1 偶联剂处理对材料力学性能的影响

界面作用力在树脂基复合材料中有很重要的作用。一般采用具有表面反应活性的偶联剂提高两者界面的作用力和控制树脂基复合材料的形态^[3]。KH-560 分子中含有两种不同性质的基团,一部分基团可与木粉表面的一OH 发生酯化反应,削弱木粉表面的极性;另一部分基团可与 PLA 发生化学反应或物理缠绕,从而将两种极性差别很大的材料结合起来^[9]。

为制备性能好的 PLA/木粉复合材料,经反复试验确定了表 1 所示的配方。

表 1 复合材料的配方

材料	配方号						
	A	B		C		D	
PLA	100	100	100	100	100	100	100
木粉	0	10	10	20	20	30	30
KH-560	0	0	0.2	0	0.4	0	0.6

图 2 示出偶联剂处理对复合材料缺口冲击强度的影响。由图 2 可知,在 PLA 中填充木粉后复合材料的冲击性能较纯 PLA 均有所提高。而采用经偶联剂处理的木粉与 PLA 复合后,在某些配方时复合

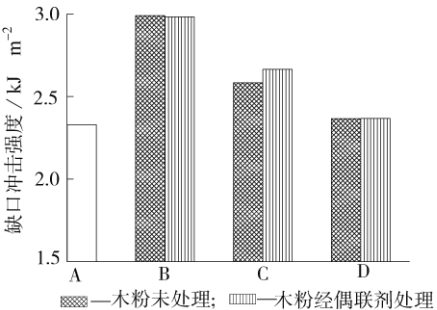


图 2 偶联剂处理对复合材料缺口冲击强度的影响

材料的缺口冲击强度比木粉末处理时有一定提高,但是并不明显。这是因为偶联剂与 PLA 发生缠结的部分链长较短,相应的物理缠结少,因此虽然偶联剂可以有效地改善木粉与 PLA 间的界面粘结性,但是对材料的冲击性能影响不大。

图 3 示出偶联剂处理对复合材料拉伸性能的影响。由图 3 可知,在 PLA 中填充木粉使材料的拉伸性能下降,并且木粉含量越大,拉伸性能下降越多,但是木粉经偶联剂处理后其拉伸性能降幅变小。这说明木粉经偶联剂处理后改变了其表面的性能,使得材料界面作用力有所提高。

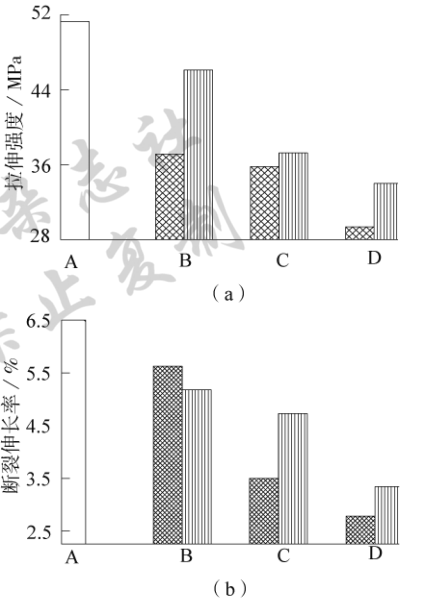


图 3 偶联剂处理对复合材料拉伸性能的影响

从图 2、图 3 还可看出,随着木粉用量的增加,PLA/木粉复合材料的冲击性能和拉伸性能都呈下降趋势。这是由于木粉含量增加时其聚集现象加剧,颗粒引起的应力集中及产生缺陷的几率加大^[10],从而影响了材料的力学性能。

2.2 增容剂对材料力学性能的影响

偶联剂处理木粉对材料的表面性能有一定改善作用,但是材料的力学性能还是呈现下降的趋势,因此笔者在对木粉进行表面处理的同时添加了适量的增容剂,以期提高复合材料的力学性能。增容剂选用 NAX 是因为它韧性好,熔体粘度小,渗透力强。图 4、图 5 分别示出固定 PLA 用量为 100 份、木粉用量为 30 份、KH-560 用量为 0.6 份时增容剂用量对 PLA/木粉复合材料缺口冲击强度和拉伸性能的影响。

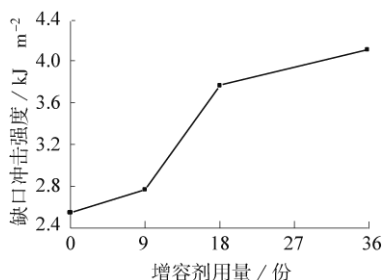


图4 增容剂用量对复合材料缺口冲击强度的影响

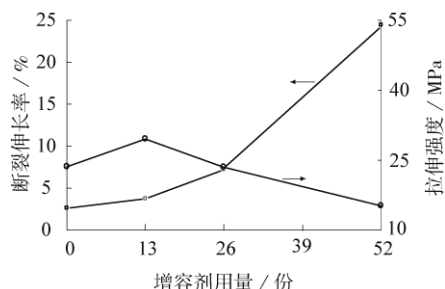


图5 增容剂用量对复合材料拉伸性能的影响

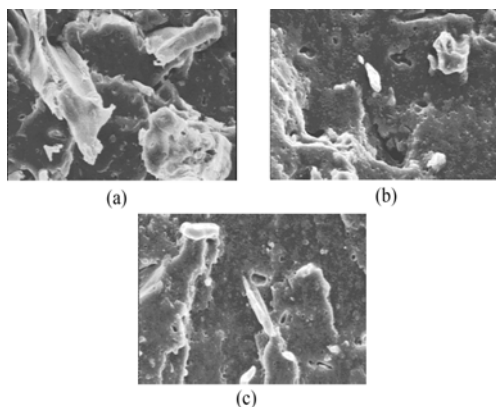
由图4可知,随着增容剂用量的增加,复合材料的缺口冲击强度上升,当增容剂用量从9份增至18份时材料的缺口冲击强度提升幅度较大,而增容剂用量从0份增至9份和从18份增至36份时其缺口冲击强度升幅相对较小。这是因为增容剂的加入可以提高PLA与木粉的相容性,同时其本身的性能也对材料的性能有贡献。增容剂用量少时,材料力学性能的提高主要得益于复合材料相容性的改变;增容剂用量多时,力学性能的改变主要受到增容剂本身特性的影响。NAX是(乙烯/丙烯酸酯/缩水甘油基异丁酸酯)三元无规共聚物,其分子链本身比较柔软,韧性较好,因此该增容剂的引入可使复合材料的缺口冲击强度提高。但是PLA/木粉复合材料中的基体是可完全生物降解的,引入过多的增容剂会使其生物降解性能下降,因此增容剂用量不宜过多。

从图5可以看出,增容剂的引入使材料的断裂伸长率大幅提高,而拉伸强度有一最大值。这也说明了加入适量的增容剂可以改善材料的相容性,使材料的拉伸性能也得到提高,但若增容剂加入过多则会使材料的拉伸强度下降,同时也影响到复合材料的可生物降解性。

2.3 PLA/木粉复合材料的结构形态

复合材料的力学性能与木粉在PLA基体中的形态结构密切相关,而分散状态又与改性剂有关^[11]。采用SEM观察了在100份PLA中填充20份木粉时复合材料的脆断面,结果如图6所示。

由图6a可见,PLA基体与未处理木粉之间空隙



a—木粉未处理; b—木粉经0.4份偶联剂处理;
c—木粉经0.4份偶联剂处理并添加15份增容剂

图6 PLA/木粉复合材料的SEM照片

很大,没有形成良好的粘结分子层,致使复合材料的力学性能较差;在图6b中,经偶联剂处理后木粉颗粒与PLA结合比较紧密,界面处没有明显的孔隙,但是脆断面有较多的空隙,说明木粉与PLA基体间的作用力不是很强,当材料受到外力时,木粉与基体较易剥离;在图6c中不仅界面处没有明显的空隙,脆断面的空隙也较少,木粉颗粒分布比较均匀,这表明木粉经表面处理并加入增容剂后,复合材料的相容性变好,两相结合力明显增强,分散状态得到改善,因此复合材料的力学性能得到提高。

3 结论

(1) PLA基木塑复合材料的冲击性能优于纯PLA,木粉不仅可以降低PLA的成本,而且还对PLA具有增韧作用。

(2) 采用偶联剂KH-560处理木粉能有效地改善木粉表面性能,增加木粉与PLA的相容性,但是对复合材料的力学性能影响不大。

(3) 增容剂NAX的加入能够增加复合材料的相容性,NAX本身的性能对复合材料的性能也有较大贡献,它能提高材料的力学性能,是一种适用于PLA/木粉体系的增容剂。

参考文献

- [1] 殷小春,任鸿杰.对改善木塑复合材料表面相容性因素的探讨[J].塑料,2002,31(4):25-28.
- [2] 伍德.北美木塑复合材料市场动态[J].国际木业,2004(2):8-9.
- [3] Zhang Jianfeng, Sun Xiuzhi. Mechanical properties of poly(lactic acid)/starch composites compatibilized by maleic anhydride bi-macromolecules[J]. Biomacromolecules, 2004, 5: 1446-1451.
- [4] Kristiina O, Henrik L, Allan H. The nature and location of SEBS-MA compatibilizer in polyethylene wood flour composites[J]. J

- Appl Polym Sci, 1998, 69(1): 201–209.
- [5] Lai S M, Yeh F C, Wang Y. Comparative study of maleated poly-olefins as compatibilizers for polyethylene/wood flour composites [J]. J Appl Polym Sci, 2003, 87(3): 487–496.
- [6] 方征平,蔡国平,曾敏峰,等. EAA 对 LLDPE/木粉复合材料的改性[J]. 中国塑料, 1999, 13(11): 44–46.
- [7] 臧克峰,项素云,路萍,等. MAH-g-PP 及偶联剂处理木粉填充 PP 的研究[J]. 中国塑料, 2001, 15(2): 71–73.
- [8] 秦特夫. 改善木塑复合材料界面相容性的途径[J]. 世界林业研究, 1998, 11(3): 46–51.
- [9] 段良福,刘文鹏,李炳海. 硅烷偶联剂对 HDPE/木粉复合材料性能的影响[J]. 塑料科技, 2006(5): 36–40.
- [10] 盛旭敏,张卫勤,蒋黎,等. 木粉/LDPE 复合材料的性能[J]. 塑料工业, 2004, 32(9): 48–50.
- [11] 刘涛,洪凤宏,武德珍. 木粉表面处理对 PVC/木粉复合材料性能的影响[J]. 中国塑料, 2005, 19(1): 27–30.

STUDY ON COMPATIBILITY OF PLA MATRIX COMPOSITE

Wang Yanling, Qi Rongrong, Liu Linbo, Hu Kai

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240, China)

ABSTRACT The poly(lactic acid) (PLA)/wood flour (WF) composites were produced by a twin-screw extruder. The effects of silane coupling agent and compatibilizer on the mechanical properties and morphology of PLA/WF composites were studied. Results showed that silane coupling agent could enhance the interaction of PLA and WF, but could not distinctly improve the mechanical properties of composites; compatibilizer could enhance the mechanical properties of PLA/WF composites.

KEYWORDS poly(lactic acid), wood flour, wood-plastic compound, mechanical property, compatibility

德国赢创在上海举办第一届客户日活动

最近,来自各行各业的 100 多位客户及合作伙伴齐聚上海赢创(前德固赛)高性能聚合物业务部新技术中心,饶有兴致地参加了由该业务部在中国主办的第一届客户日活动。座落于赢创上海莘庄基地的新技术中心已正式启用,不仅配备有聚合物产品加工所需的所有关键设备,包括注射成型、管材挤出、薄膜挤出及共混设备等,而且还有各种先进的检测仪器,可及时地进行力学性能、电性能、流变性能、热学性能、化学性能及物理性能等全面的性能测试。此次客户日活动受到客户们的一致好评。这表明此次客户日达到了预期效果。正像高性能聚合物业务部全球总裁 Joachim Leluschko 博士在活动的欢迎词中表示的:“我们想通过这样的客户日活动向各位展示,从理论到实践,我们的产品及其加工应用,以及我们为各个行业提供的全方位解决方案。”该新技术中心为整个亚太地区服务,将提供一个有利于定期与客户沟通、促进共同发展及长期合作的平台。(夏雨禾)

新型 PBS 生物降解塑料将开创产业化的新纪元

世界最大规模的聚丁二酸丁二醇酯(PBS)生产线将在我国诞生,年生产能力为 2 万 t。这标志着我国 PBS 生物降解塑料产业将开创大规模产业化的新纪元。

PBS 是生物降解塑料材料中的佼佼者,用途极为广泛,可用于包装、餐具、化妆品瓶及药品瓶、一次性医疗用品、农用薄膜、农药及化肥缓释材料、生物医用高分子材料等领域。PBS 综合性能优异,性价比合理,具有良好的应用推广前景。

与其它生物降解塑料相比, PBS 的优点是:①力学性能十分优异,接近 PP 和 ABS;②耐热性能好,热变形温度接近 100℃,改性后使用温度接近 100℃,可用于制备冷、热饮包装和餐盒,克服了其它生物降解塑料耐热温度低的缺点;③加工性能非常好,可在现有塑料加工通用设备上进行各类成型加工,是目前降解塑料中加工性能最好的;④可以共混大

量碳酸钙、淀粉等填充物,得到价格低廉的制品;⑤通过对现有通用聚酯生产设备略加改造可进行 PBS 生产,目前国内聚酯设备产能严重过剩,改造生产 PBS 后,可为过剩聚酯设备提供新的机遇;⑥PBS 只有在堆肥、水体接触等特定微生物条件下才发生降解,在正常储存和使用过程中性能非常稳定。

PBS 以脂肪族二元酸、二元醇为主要原料,既可通过石油化工产品满足需求,也可通过纤维素、奶业副产物、葡萄糖、果糖、乳糖等自然界可再生农作物产物,经生物发酵途径生产,从而实现来自自然、回归自然的绿色循环生产。采用生物发酵工艺生产原料可大幅降低原料成本,从而进一步降低 PBS 成本。

中科院理化技术研究所工程塑料国家工程研究中心和扬州市邗江佳美高分子材料有限公司合资组建了扬州市邗江格雷斯高分子材料有限公司,并投资 5000 万元建设了 2 万 t/a PBS 生产线,此次在江苏扬州邗江建设的高分子质量 PBS 生产线规模居世界之首。该项目于 2005 年入围国家中长期科技规划指南,被列为环境友好材料重点攻关内容之一,成为国家层面重点推动产业化的生物降解塑料,赢得了产业化先机,成为国内生物降解塑料产业化的领跑者。

(全塑加工)

美国立项开发 PET 牙科充填材料

传统的牙科填料有金属、基础金属合金,以及银汞合金,但是这些材料对于病人来说,不会带来任何良好的美学外观。正是出于这个原因的考虑,来自美国圣迭戈加州大学的研究团队立项,希望能开发出塑料基复合材料来解决外观问题。研究人员已经测试了 3 mm 宽单向玻纤条的使用情况,同时还有 3 mm 宽的 PET 纤维织物的使用情况。实验结果表明, PET 纤维使用效果最好,同时还表现出更好的耐久性能和力学强度。(色粒)