

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2022.02.027

聚乳酸复合材料增塑及增韧改性研究进展

笱伟,李凤红,李鹏珍,王哲,吕维思,郭柯赞,黄飞鸿,郭林,魏香

(沈阳工业大学石油化工学院,辽宁辽阳 111003)

摘要: 简要介绍了聚乳酸 (PLA) 增塑改性的增塑机理,综述了近年来 PLA 增塑及增韧改性研究现状及进展,主要包括聚乙二醇、柠檬酸酯、植物油增塑改性 PLA 及柔性可降解树脂、弹性体、无机刚性粒子、植物纤维、淀粉等韧性材料共混增韧改性 PLA,得出了 PLA 在增塑及增韧过程中存在的一些问题,如添加增塑剂改性或与柔性可降解树脂共混难以保证力学强度、弹性体共混降解性不佳、无机刚性粒子增韧效果不明显等,并针对 PLA 增塑及增韧所面临的问题及解决方法进行了展望。

关键词: 聚乳酸;增塑;增韧;改性;进展

中图分类号: TQ321.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2022)02-0155-05

Research Progress on Plasticization and Toughening of Polylactic Acid Composite

Da Wei, Li Fenghong, Li Pengzhen, Wang Zhe, Lyu Weisi, Guo Keyun, Huang Feihong, Guo Lin, Wei Xiang

(School of Petrochemical Engineering, Shenyang University of Technology, Liaoyang 111003, China)

Abstract : The plasticizing mechanism of polylactic acid (PLA) plasticizing modification was briefly introduced. The research status and progress of PLA plasticizing and toughening modification in recent years was summarized, mainly including polyethylene glycol, citric acid ester, vegetable oil plasticized PLA and flexible degradable resin, elastomer, inorganic rigid particles, plant fiber, starch and other ductile materials are blended to toughen PLA. Some problems existing in the process of plasticization and toughening were obtained, such as adding plasticizer or blending with flexible degradable resin is difficult to ensure mechanical strength, poor blending degradability of elastomer, toughening effect of inorganic rigid particles is not obvious etc. The problems and its solution of PLA plasticization and toughening were prospected.

Keywords : polylactic acid ; plasticization ; toughening ; modification ; progress

聚乳酸 (PLA) 是一种可生物降解高分子聚酯^[1],由单体乳酸合成,来源十分广泛,可从玉米、木薯等农产品中获得。PLA 被抛弃后,在自然微生物作用下,分解为 H₂O 和 CO₂,无任何其他有害物质产生,是被认可的绿色环保材料^[2-3]。此外,PLA 具有较高的力学强度、延展性及良好的生物相容性等优良性能,易加工,可通过多种方法加工成制品,其中吹塑和热塑是最常用的,其应用涉及航空航天、医学、包装等多个领域,范围广泛,具有非常看好的应用前景^[4-7]。

在现今面临日益严重的石油危机及塑料污染问题,PLA 被认为是最有可能在取代石油基型高分子材料上取得实质进展并推动塑料工业发展的生物降解材料之一^[8-9]。然而,PLA 的脆性过大、耐热性不佳以及不易制膜等缺点大大限制

了其在各个领域的应用发展。因此,需要通过对 PLA 进行改性来增加其柔韧性,扩充其应用范围。目前,增加 PLA 柔韧性的方法主要有添加增塑剂的增塑改性和添加韧性材料共混的增韧改性两种方法。

1 PLA 增塑改性

在合成 PLA 复合材料时,可以通过添加少量的增塑剂,增强 PLA 的柔韧性,降低玻璃化转变温度 (T_g),加强 PLA 的加工性能以及力学性能,使 PLA 更易成型。

1.1 PLA 的增塑机理

PLA 的分子链上因具有极性基团而极易发生相互缠绕,发生缠绕后阻碍其移动,从而导致柔韧性不佳。对 PLA 增塑即减小 PLA 分子链之间的相互吸引力,使其更具流动

基金项目: 辽宁省高等学校基本科研重点项目 (LZGD2017040)

通信作者: 李凤红,博士,教授,主要从事可降解功能材料的研究

收稿日期: 2021-12-02

引用格式: 笱伟,李凤红,李鹏珍,等. 聚乳酸复合材料的增塑及增韧改性研究进展 [J]. 工程塑料应用,2022,50(2):155-159.

Da Wei, Li Fenghong, Li Pengzhen, et al. Research progress on plasticization and toughening of polylactic acid composite[J]. Engineering Plastics Application, 2022, 50(2):155-159.

性,不易相互缠绕。目前,增塑 PLA 的方法即在 PLA 加工时添加适量的增塑剂,而增塑剂发挥作用的方法主要有两种:第一种是直接作用法,即当 PLA 与增塑剂共混时,增塑剂分子填充于 PLA 分子链之间,撑大分子链之间的距离,增大移动空间,从而使分子链不易相互缠结,即达到塑化 PLA 的目的。第二是间接作用法,即添加极性增塑剂,增塑剂的极性基团作用于 PLA 的极性部分,破坏 PLA 分子链上的极性酯基,削弱分子链间吸引力,增加流动性^[10-13]。其增塑机理如图 1 所示^[13]:

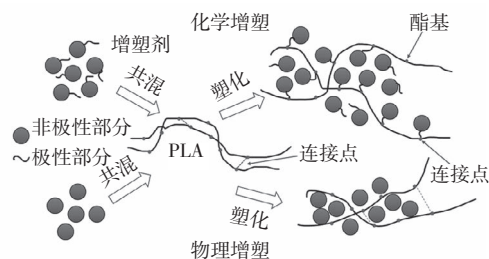


图 1 PLA 增塑原理示意图

1.2 聚乙二醇 (PEG) 增塑 PLA

PEG 是适用于 PLA 的众多增塑剂之一,在增塑改性 PLA 上具有显著成效^[14]。朱艳等^[15]采用熔融共混法,以 PEG 为增塑剂改性 PLA。结果表明,当 PEG 的质量分数为 2% 时,改性 PLA 结晶度达到最大值 42.75%,提高 54.43%。添加 PEG 至 1.6% 时,拉伸强度最大为 66.75 MPa,提高了 14.3%;添加 PEG 至 1.2% 时,冲击强度最大为 11.4 kJ/m²,提高了 51.39%。

Akhir 等^[16]采用熔融共混法,以 PLA 为熔融成分,以 PEG 为增塑剂,制备了 PLA/PEG 混合物。结果表明,加入少量的 PEG 后,PLA 的 T_g 从 57℃ 降低至 46℃,结晶温度从 107℃ 降低至 87℃,热稳定性下降,但 PLA 的链运动能力得到了增强。Hassan 等^[17]使用 PEG 增塑 PLA,采用溶剂铸造的方法制备了 PLA 薄膜。结果表明,当 PEG 的质量含量为 10% 时,PLA 薄膜的拉伸强度由 32.5 MPa 降至 25.3 MPa,断裂伸长率由 5.4% 升至 7.7%,随着 PEG 的含量提升至 30%,断裂伸长率升至 23.1%,上升近 4 倍,但此时 PLA 薄膜的拉伸强度仅仅只有 16.6 MPa。

刘淑琼等^[18]采用注塑成型法,以竹纤维 (BF) 和 PLA 为原料,加入 PEG400,制备了 PLA/BF 复合材料。结果表明,增加 PEG400,复合物拉伸强度下降,从 63.81 MPa 下降至 29.43 MPa,冲击强度上升,从 1.7768 kJ/m² 上升至 2.5924 kJ/m²,韧性得到改善。PEG 在增塑增韧 PLA 上虽然有良好的效果,但由于 PEG 与 PLA 之间较差的兼容性,导致增塑后的 PLA 出现强度大幅下降,热稳定性不佳的情况,尚需解决。

1.3 柠檬酸酯增塑 PLA

柠檬酸酯具有极性酯基,在增塑 PLA 时直接作用于分子链上的极性基团,造成破坏,从而使 PLA 链段的运动活性得到增强,提升 PLA 的柔韧性^[13]。柠檬酸三丁酯 (TBC) 和柠檬酸三乙酯 (TEC) 在柠檬酸酯类增塑剂中比较常见。

Mustapa 等^[19]采用共混法,以 TBC 增塑 PLA,制备了 PLA/TBC 复合物。结果表明,PLA 复合材料的断裂面均匀,结晶度有所提升, T_g 温度、冷结晶温度以及储能模量降低,当 TBC 夹杂质量含量为 7% 时,储能模量下降 2.11 GPa,材料弹性增强。Qin Pei 等^[20]分别以 PEG400, TEC, TBC 为增塑剂,添加沸石,采用两步法制备了 PLA/沸石复合物。结果表明,添加 TEC,复合物的拉伸强度由 56.1 MPa 降低至 49.0 MPa,断裂伸长率降至 2%,当 TEC 的量增加至 15 份时,拉伸强度则降至 41.9 MPa 左右;TBC 添加量为 15 份时,拉伸强度降低至 43.3 MPa,断裂伸长率降至 2.4%。

柠檬酸酯与其它增塑剂共混使用,通常能够达到更好的增塑效果。张伟等^[21]采用熔融共混法,以 PLA 和蒙脱土 (DK-2) 为原料,将 TBC 及环己烷 1,2-二甲酸二异壬酯 (DINCH) 协同增塑,制备了 PLA/DK-2 复合物。结果表明,随着 TBC 的添加,复合物的 T_g 温度下降,断裂伸长率上升,当 TBC 的加入量为 16% 时,效果最好, T_g 降至 24.9℃,断裂伸长率升至 209.38%。

乙酰柠檬酸丁酯 (ATBC) 是由 TBC 经加工优化所得,在性能上,ATBC 保留了原本 TBC 具有的优点,但作为增塑剂使用的效果却优于 TBC。龚新怀等^[22]采用熔融共混法,以 BF 与 PLA 为原料,以 ATBC 为增塑剂,制备了 PLA/BF 复合物。结果得出,加入 ATBC,复合物流动性增强, T_g 温度以及熔融结晶温度均下降,当 ATBC 添至 15% 时,断裂伸长率为 35.56%,较未加 ATBC 提升了 339.5%。

1.4 植物油基增塑 PLA

植物油类增塑剂顾名思义提取自植物,属于天然环保材料,在增塑改性 PLA 方面有着良好的发展趋势。

对生物基增塑改性 PLA 的研究,国外研究要多于国内。Kantima 等^[23]使用奥佐诺溶解法制备了奥佐化大豆油 (OSBO),采用双螺杆挤出机制备了 PLA 改性材料。结果表明,改性 PLA 的断裂伸长率和抗冲击能力提升,拉伸强度则趋于降低,添加 10% OSBO 时,最大断裂伸长率比纯 PLA 高 89%,添加 15% 的 OSBO 时,冲击强度比纯 PLA 提高 25%。

对生物基植物油增塑剂进行改性处理可提升增塑效果,并有可能保证 PLA 原本的力学性能。Perez-Nakai 等^[24]使用马来酸酐改性的巴西坚果籽油 (MBNO) 和大麻籽油 (MHO) 增塑 PLA。结果表明,添加增塑剂后,结晶能力提

升、拉伸强度稳定、断裂伸长率提高,较纯 PLA,添加 7.5 份 MBNO 和 10 份 MHO 的断裂伸长率分别提高了 643% 和 771%。

将植物油增塑剂聚合使用能够增加其增塑效果。吴宇超等^[25]以聚环氧棕榈油 (PEPO) 为增塑剂,采用动态硫化技术制备了共混物 PLA/PEPO。结果表明,PEPO 相与 PLA 之间发生了塑性形变,在添加 20% 的 PEPO 时,断裂伸长率提升至 100%,达到了纯 PLA 的 10 倍。

2 PLA 共混增韧改性

PLA 因具有较脆的材质而阻碍了其发展,将其与弹性或柔性物质共混可以提升 PLA 的韧性。目前,用于 PLA 增韧改性的共混材料主要有柔性可降解树脂、弹性体、无机纳米粒子、植物纤维、淀粉等^[26]。

2.1 柔性可降解树脂增韧改性 PLA

柔性可降解树脂因自身优良的柔韧性在增韧 PLA 上取得了优良的效果,然而,可降解树脂在与 PLA 共混时所表现的相容性不佳,需要添加相容剂增容。余秋豪等^[27]采用熔融共混法,以聚丁二酸丁二酯 (PBS) 增韧 PLA,以二苯基甲烷二异氰酸酯 (MDI) 为增容剂,制备了 PLA/PBS/MDI 复合物。结果表明,加入 PBS 后,PLA 的韧性得到明显增强,复合物拉伸强度从 69 MPa 降至 48.06 MPa,断裂伸长率由 3.89% 升至 163.43%,加入 0.5% MDI 后,较纯 PLA 和 PLA/PBS,断裂伸长率分别提升 66 倍和 1.57 倍。

柔性树脂在共混增韧时容易导致 PLA 的强度大幅度下降,可通过添加其他强度优良材料得到改善。Rasheed 等^[28]以竹片中提取的微晶纤维素 (MCC) 增强 PLA/PBS。结果表明,添加 20% 的 PBS 时,共混物相容性最好,拉伸性能下降,断裂伸长率增加,添加 MCC,热稳定性增强,拉伸性能下降不显著, MCC 质量含量高于 0.5% 时拉伸性能增加。PBS 和 MCC 增强的 PLA 复合材料可被视为具有潜在包装应用前景的材料。

Da Silva 等^[29]采用熔融共混法,利用木粉 (WP) 作为强化剂,以 PLA 和聚 (ϵ - 卡罗酮) (PCL) 为原料,制备了 PLA/PCL/WP 复合物。结果表明, PLA/PCL 复合材料的冲击强度较纯 PLA 提升了 264%, 拉伸弹性模量减少了约 26.9%, 拉伸强度下降了 37%, 成功提升了 PLA 的韧性。

Chen 等^[30]采用溶液共混法,以聚己二酸丁二酯 - 对苯二甲酸酯 (PBAT) 增韧,以 Al_2O_3 增强,制备了 PLA/PBAT 复合物和 PLA/PBAT/ Al_2O_3 纳米复合材料。结果表明,随着 PBAT 含量从 0 增加到 20%, PLA/PBAT 复合物的弯曲强度从 117.3 MPa 下降至 84.9 MPa, 弯曲弹性模量从 3 698 MPa 降至 2 711 MPa, 冲击强度从 3.2 kJ/m² 增至 5.1 kJ/m²。

2.2 弹性体增韧改性 PLA

弹性体因具备极佳的柔弹性,在增韧 PLA 方面取得了良好效果。目前,主要有天然橡胶、合成橡胶、热塑性弹性体三种,其中,天然橡胶及热塑性弹性体在增韧改性 PLA 上比较常见。

Tsvetanov 等^[31]采用熔融共混法,以缩水甘油丙基 -3- 甲氧基硅烷 (GPTMS) 为相容剂,以改性环氧化天然橡胶 (ENR) 增韧 PLA, GPTMS 作为 PLA/ENR 相容剂,制备了 PLA/ENR 复合材料。结果表明,当 ENR 橡胶质量含量为 1% 时,拉伸强度降低约 12%, 将天然橡胶引入 PLA 基体导致共混物的冲击强度增加,这一增长对于含有 1% 弹性体的共混物最为显著,约为 48%。

苗晓丽等^[32]采用熔融共混法,以环氧化杜仲胶 (EEUG) 增韧 PLA, 制备了 PLA/EEUG 复合物。结果表明,加入 EEUG, PLA 的分子链运动受到限制,结晶度降低,当 EEUG 的用量为 15 份时,断裂伸长率提升至 290%, 约是纯 PLA 的 24 倍,抗冲击强度则提高了 2 倍左右。孟维晓等^[33]采用种子乳液聚合法合成聚丙烯弹性体 (PBMG) 以增韧 PLA。结果表明,添加 10% 的 PBMG 即能改善 PLA, 冲击强度由 2.6 kJ/m² 增加至 10.45 kJ/m², 加快了结晶速率和结晶度。

热塑性聚氨酯 (TPU) 具有较高的韧性、耐久性以及良好的生物相容性,在增韧 PLA 上具有很大的潜力。Rahman 等^[34]采用熔融共混法,以 TPU 增韧 PLA, 制备了 PLA/TPU 复合物。结果表明,添加 15% 和 20% 的 TPU 增韧 PLA 效果显著,其中 15% 的 TPU 最佳,表现出优异的拉伸延展性和强度,结晶性影响不大,热稳定性下降。

Sun 等^[35]采用熔融共混法,以热塑性硅胶聚氨酯 (TPSIU) 弹性体增韧 PLA, 制备了 PLA/TPSIU 复合材料。结果表明,加入 TPSIU, PLA/TPSIU 的力学性能改变明显,加入 15% 的 TPSIU, PLA/TPSIU 复合材料断裂伸长达 22.3% (纯 PLA 的 5.0 倍), 冲击强度达 19.3 kJ/m² (纯 PLA 的 4.9 倍)。

弹性体能够有效改善 PLA 的韧性,但复合物不具备生物降解性,不利于环境,有待改善。

2.3 无机刚性粒子增韧改性 PLA

柔性可降解树脂及弹性体增韧容易导致 PLA 强度以及刚度下降,力学性能难以保证,而无机刚性粒子具有刚性,在增韧 PLA 的同时还能够提升 PLA 材料的强度。目前,用于增韧 PLA 的主要有纳米 $CaCO_3$ 、纳米 SiC、纳米 SiO_2 以及碳纳米管 (CNTs) 等。

高金玲等^[36]以硅烷偶联剂为改性剂,通过熔融共混法制备 PLA/ 改性埃洛石纳米管 (m-HNTs) 纳米复合物。实验结果表明,增加 m-HNTs, 复合物拉伸及冲击强度均先升后

降,当 m-HNT 添至 2% 时,冲击强度最大,为 3.5 kJ/m²。

无机刚性粒子增韧 PLA 效果有限,将其与其他柔韧性材料共混增韧 PLA,能够使 PLA 刚韧兼备。Boonmahitthisud 等^[37]采用熔融共混法,添加 ENR 及纳米二氧化硅 (nSiO₂),制备了 PLA/ENR-30/nSiO₂ 复合材料。结果表明,PLA/ENR-30(80/20) 共混物在断裂时显示出最高的冲击强度和伸长性,添加 nSiO₂ 后,冲击强度显著提高,比纯 80/20 PLA/ENR-30 共混物高 1.1~1.8 倍,比 PLA 高 6.3~10.8 倍。

Bai 等^[38]通过冷冻干燥和母料熔融共混技术,将少量羧基官能化多壁碳纳米管 (CNTs) 和表面相容蒙脱土 (MMT) 引入 PLA 纳米复合材料中。结果表明,在 CNTs 和 MMT 比例为 1:2 时,拉伸弹性模量增加 19%,断裂伸长率提高 13.8 倍,而拉伸强度基本不变,在比例为 1:4 时,拉伸弹性模量提高 34%,断裂伸长率提高 10.5 倍,扩充了在生物医学领域的应用。

贝壳粉 (SP) 作为天然生物环保材料,主要成份为碳酸钙,具有独特生物结构,在取代纳米碳酸钙增韧 PLA 上具有足够潜力。刘丽华等^[39]采用熔融共混法,以硬脂酸改性贝壳粉 (SP),分别制备了 PLA/SP 和 PLA/ 改性贝壳粉 (SSP) 复合材料。结果表明,增加贝壳粉,材料的拉伸和弯曲强度均持续下降,缺口冲击强度则是先升后降,分别在 10% 和 30% 填料时达到最大,较 PLA 分别提高了 7.4% 和 114.81%,结晶能力增强,但降低了热稳定性。

2.4 植物纤维增韧改性 PLA

植物纤维提取自天然植物,具有优异的生物相容性和柔韧性,将植物纤维与 PLA 共混,可以改善 PLA 的力学性能、热性能,降低其成本,还可以保留 PLA 本身良好的生物相容性,以及可生物降解特性^[40]。

Chen 等^[41]采用熔融共混法,以稻草纤维 (SF) 与 PLA 为原料,制备了 PLA/SF 复合物。结果表明,当 PLA/SF 质量比为 7/3 时,复合材料的力学性能和耐水性最好,当质量比超过 7/3 时,界面相容性降低。随着 PLA/SF 质量比的增加,材料的结晶性以及耐热性下降。Chougan 等^[42]采用熔融共混法,用热水处理小麦稻草用于增强 PLA,制备了 PLA 生物基复合材料。结果表明,PLA 复合材料的拉伸强度增强了 166%,断裂时伸长增加了 18%,拉伸弹性模量增加 68%,改善了 PLA 的性能。

植物纤维也可与增塑剂一起协同增韧 PLA,增韧效果更佳。颜小香等^[43]采用熔融共混法,以 PEG 为增塑剂,以马来酸酐改性甘蔗 (MSF) 与 PLA 为原料,制备了 PLA/MSF/PEG 复合材料。结果表明,PEG 能够显著提高断裂伸长率,添加 3% 的 MSF、10% 的 PEG 时效果最好,复合材料断裂伸长率提升了 468.7%,拉伸强度下降了 48.7% 左右,改善了

PLA 的性能。

王哲等^[44]采用熔融共混法,以麦吉杆纤维 (WSF) 和 PLA 为原料,加入偶联剂 γ -氨丙基三乙氧基硅烷 (KH550),制备了 PLA/WSF 复合材料。结果表明,添加 WSF,材料拉伸及弯曲强度均下降,冲击强度及弯曲弹性模量先升后降,当添加 15% 的 WSF 时,较未添加 KH550 相比,材料拉伸强度提升 3.3%,冲击强度增加 19.2%。

2.5 淀粉增韧改性 PLA

淀粉是纯天然生物材料,具有优良的生物相容性、延展性以及力学性能,因与 PLA 具有类同的性能,常被用于填充 PLA,在降低 PLA 成本的同时还能够强化 PLA,提升其韧性。Yu 等^[45]采用熔融混合法,以甘油塑化乙酰化淀粉 (TPAS),以 PLA 为基体,制备了 PLA/TPAS 复合物。结果表明,增加 TPAS,复合物冲击强度增加,拉伸弹性模量上升,添加 TPAS 至 40% 时,断裂伸长率增大了大约 4 倍。

淀粉因与 PLA 之间的热力学不相容性,在共混的同时,需要加入相容剂以改善界面相容性。Bohórquez-Ayala 等^[46]将非氧化芝麻油 (ESO) 添加到 PLA 和热塑性山药淀粉 (TPS) 中,采用挤出法制备 PLA/TPS 混合物。结果表明,当添加 3% 的 ESO 时,拉伸弹性模量和拉伸强度增加约一倍,无 ESO 的混合物的变形能力增加 70% 以上。Hu 等^[47]采用熔融共混法,以 PLA 和淀粉为原料,以植物油多元醇、PEG 和柠檬酸 (CA) 为添加剂,制备了 PLA/ 淀粉复合物。结果表明,复合物的断裂伸长率增至 140.51%,冲击强度升至 3.56 kJ/m²,分别是纯 PLA 的 13.4 倍和 1.8 倍。

将淀粉环氧化作为核壳结构后与 PLA 共混不仅能够大幅度增强韧性还能保证 PLA 的强度不出现大幅度下降。吴正贵等^[48]对淀粉进行改性制备环氧化核壳粒子,通过熔融共混法制备了 PLA/ 环氧化淀粉基核壳纳米粒子复合材料。结果表明,随着环氧化程度及不同淀粉添加量,拉伸强度可达 39.4 MPa,断裂伸长率可提升至 387.0%,而缺口冲击强度较纯 PLA 可提高 17 倍。

3 结语

PLA 集生物、力学以及热学优异性能于一身,若 PLA 的韧性能得到改性,在未来则具有非常大的应用潜力。然而,添加增塑剂改性或与柔性可降解树脂、弹性体共混改性,PLA 的拉伸强度和热稳定性会出现大幅度下降,与弹性体共混得到的材料具有不可生物降解性,与无机刚性粒子共混效果不明显,与植物纤维及淀粉共混相容性不佳。针对今后的 PLA 增塑及增韧改性提出以下几点建议:(1) 开发新型增塑剂弥补目前增塑剂的不足,以提高 PLA 的力学性能;(2) 添加合适的相容剂以改善 PLA 与其他材料之间的相容性;(3)

寻找合适的生物基材料,尽可能保证 PLA 的力学强度。

参考文献

- [1] 杜璐璐,等. 化工新型材料,2021,49(2):48-51.
Du Lulu, et al. New Chemical Materials, 2021, 49(2):48-51.
- [2] Zaaba N F. Polymer Engineering & Science, 2020, 60(9):2 061-2 075.
- [3] 黄爱宾,等. 材料导报,2020,34(Z2):586-589.
Huang Aibin, et al. Materials Reports, 2020, 34(Z2):586-589.
- [4] Sanusi O M, et al. Polymers for Advanced Technologies, 2021, 32(2):444-460.
- [5] 马喜峰. 化学与粘合, 2021, 43(6):473-476, 484.
Ma Xifeng. Chemistry and Adhesion, 2021, 43(6):473-476, 484.
- [6] 杨菊香,等. 塑料, 2020, 49(5):102-107.
Yang Juxiang, et al. Plastics, 2020, 49(5):102-107.
- [7] 吴保钧,等. 中国塑料, 2020, 34(8):113-120.
Wu Baoguo, et al. China Plastics, 2020, 34(8):113-120.
- [8] Jafari M, et al. Separation and Purification Technology, 2021. DOI:10.1016/j.seppur.2020.118185.
- [9] Mann G S, et al. Journal of Thermoplastic Composite Materials, 2021, 34(7):977-1 005.
- [10] 朱丽,等. 中国医疗器械信息, 2017, 23(3):38-39, 73.
Zhu Li, et al. China Medical Device Information, 2017, 23(3):38-39, 73.
- [11] 郭建伟. PLA/PEG 复合材料性能及增塑机理的研究 [D]. 合肥:中国科学技术大学, 2021.
Guo Jianwei. Studies on properties and plasticization mechanism of PLA/PEG composites[D]. Hefei:University of Science and Technology of China, 2021.
- [12] 孙晨露,等. 化工时刊, 2017, 31(12):40-42, 54.
Sun Chenlu, et al. Chemical Industry Times, 2017, 31(12):40-42, 54.
- [13] 彭少贤,等. 材料导报, 2019, 33(15):2 617-2 623.
Peng, Shaoxian. Materials Reports, 2019, 33(15):2 617-2 623.
- [14] 张保玉,等. 合成纤维, 2015, 44(3):23-26.
Zhang Baoyu, et al. Synthetic Fiber in China, 2015, 44(3):23-26.
- [15] 朱艳,等. 工程塑料应用, 2019, 47(12):1-6, 20.
Zhu Yan, et al. Engineering Plastics Application, 2019, 47(12):1-6, 20.
- [16] Akhir M, et al. Iium Engineering Journal, 2020, 22(1):201-212.
- [17] Hassan Y P, et al. Journal of Food Processing and Preservation, 2021. DOI:10.1111/jfpp.16089.
- [18] 刘淑琼,等. PLA/BF 复合材料的增塑研究. 塑料科技, 2018, 46(4):75-79.
Liu Shuqiong, et al. Plastics Science and Technology, 2018, 46(4):75-79.
- [19] Mustapa I R. Journal of Advanced Research in Fluid Mechanics and Thermal Sciences, 2019, 62(2):275-285.
- [20] Qin Pei, et al. Journal of the Korean Society of Industry Convergence, 2021, 24(2-1):79-89.
- [21] 张伟,等. 化工新型材料, 2019, 47(10):203-206, 215.
Zhang Wei, et al. New Chemical Materials, 2019, 47(10):203-206, 215.
- [22] 龚新怀,等. 高分子通报, 2017(11):67-73.
Gong Xinhui. Polymer Bulletin, 2017(11):67-73.
- [23] Kantima C, et al. Journal of Polymers and the Environment, 2021, 18:1-11.
- [24] Perez-Nakai N A, et al. Polymers, 2021, 13(14). DOI:10.3390/polym13142376.
- [25] 吴宇超,等. 复合材料学报, 2021, 39:1-12.
Wu Yuchao, et al. Acta Materiae Compositae Sinica, 2021, 39:1-12.
- [26] 陈杰,等. 塑料科技, 2019, 47(3):116-121.
Chen Jie, et al. Plastics Science and Technology, 2019, 47(3):116-121.
- [27] 余秋豪,等. 高分子材料科学与工程, 2020, 36(3):59-65, 72.
Yu Qiuhao, et al. Polymer Materials Science & Engineering, 2020, 36(3):59-65, 72.
- [28] Rasheed M, et al. Polymers, 2021. DOI.org/10.3390/polym13030465.
- [29] da Silva W A, et al. Journal of Polymers and the Environment, 2021, 29:1-20.
- [30] Chen J, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2021. DOI:10.1002/app.50250.
- [31] Tsvetanov K, et al. Journal of Chemical Technology & Metallurgy, 2021, 56(3):499-505.
- [32] 苗晓丽,等. 合成橡胶工业, 2021, 44(1):17-22.
Miao Xiaoli, et al. China Synthetic Rubber Industry, 2021, 44(1):17-22.
- [33] 孟维晓,等. 高分子材料科学与工程, 2021. DOI:10.16865/j.cnki.1000-7555.2021.0228.
Meng Weixiao, et al. Polymer Materials Science & Engineering, 2021. DOI:10.16865/j.cnki.1000-7555.2021.0228.
- [34] Rahman M, et al. Silk, 2021, 58(10):28-35.
- [35] Sun M, et al. Polymers, 2021. DOI:10.3390/polym13121953.
- [36] 高金玲,等. 工程塑料应用, 2020, 48(12):21-26.
Gao Jinling, et al. Engineering Plastics Application, 2020, 48(12):21-26.
- [37] Boonmahithisud A, et al. J Polym Environ, 2021, 29:2 530-2 545.
- [38] Bai T, et al. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 151:628-634.
- [39] 刘丽华,等. 塑料科技, 2019, 47(11):85-90.
Liu Lihua, et al. Plastics Science and Technology, 2019, 47(11):85-90.
- [40] 倪克新,等. 上海塑料, 2021, 49(4):23-26.
Ni Kexin, et al. Shanghai Plastics, 2021, 49(4):23-26.

浆剂对 CF 表面进行上浆改性处理,提高了 CF 表面自由能和表面粗糙度, X 射线光电子能谱结果表明, SPEEK 不仅仅是在 CF 表面的物理涂覆,与 CF 之间还发生了化学键合。与脱浆后的 CF 制备成的 PEEK/CF 复合材料相比, SPEEK 上浆处理后可以 PEEK/CF 复合材料的 ILSS、弯曲强度和弯曲弹性模量分别提高 26.8%,16%,9.3%。

研究结合上述 2 种改性方法, Lai 等^[27]将 CNTs 和 GO 分别分散在 SPEEK 中作为上浆剂,对 CF 进行上浆改性处理,并研究了 CNTs 和 GO 的质量含量(均为 0.05%~1%)对改性处理后得到的 PEEK/CF 复合材料 ILSS 的影响,结果表明 CNTs 和 GO 的加入都可以提高 PEEK/CF 复合材料的 ILSS,但影响趋势有显著差别: PEEK/CF 复合材料的 ILSS 随着 CNTs 含量的增加而增加,1% 的 CNTs 对复合材料的 ILSS 提高程度最大(50.57%);而 PEEK/CF 复合材料的 ILSS 随着 GO 含量的增加而降低,0.05% GO 对复合材料的 ILSS 提高程度最大(56.37%)。CNTs 和 GO 的加入对 PEEK/CF 复合材料的拉伸强度和拉伸弹性模量没有显著影响。除了 SPEEK 之外, Chen 等^[28]将 PEI 和 GO 做成上浆剂对 CF 表面上浆改性,同样提高了 PEEK/CF 复合材料的 ILSS、弯曲强度和弯曲弹性模量,并且还将 PEEK/CF 复合材料的界面剪切强度(IFSS)提高了 46%。

4 结语

低温下 PEEK/CF 复合材料展示出的优异性能,使其在新一代可重复使用航天运载器低温燃料贮箱上具有巨大的应用潜力,研究人员在低温及低温-室温循环对 PEEK/CF 复合材料内部结构和性能的影响方面开展了大量的研究工作,并且在 CF 和 PEEK 基体之间的界面改进方面也取得了一定进展,为 PEEK/CF 复合材料在低温燃料贮箱上的应用提供了有力支撑。

参考文献

- [1] 赵云峰,等. 宇航材料工艺,2021,51(4):29-36.
Zhao Yunfeng, et al. Aerospace Materials & Technology,2021, 51(4):29-36.
- [2] Manalo A, et al. Journal of Composites for Construction,2017. DOI:10.1061/(ASCE)CC.1943-5614.0000729.
- [3] Islam M S, et al. Cryogenics,2015,72(1):82-89.
- [4] Grimsley B W, et al. Hampton, International SAMPE Technical Conference,2001,33:1 224-1 235.
- [5] Meng J, et al. Composites Science and Technology,2020. DOI:10.1016/j.compscitech.2020.108083.
- [6] 湛利华,等. 中国有色金属学报,2021,31(6):1 423-1 435.
Zhan Lihua, et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2021,31(6):1 423-1435.
- [7] Sápi Z, et al. Cryogenics,2020. DOI:10.1016/j.cryogenics. 2020.103190.
- [8] Johe J, et al. Composites Part A,2021. DOI:10.1016/j.compositesa. 2020.106226.
- [9] 胡记强,等. 宇航总体技术,2020,4(4):61-70.
Hu Jiqiang, et al. Astronautical Systems Engineering Technology, 2020,4(4):61-70.
- [10] 张加波,等. 航空学报,2022. DOI:10.7527/S1000-6893.2021. 25735.
Zhang Jiabo, et al. Acta Aeronautica et Astronautica Sinica,2022. DOI:10.7527/S1000-6893.2021.25735.
- [11] Yoon H, et al. J Mater Sci,1993,28:1 849-1 855.
- [12] Murray B R, et al. J Appl Polym Sci,2016. DOI:10.1002/ app.43675.
- [13] Murray B R, et al. Materials and Design,2017,132:567-581.
- [14] Zhang Z, et al. Cryogenics,1998,38(4):401-405.
- [15] Garcia-Gonzalez D, et al. Compos Struct,2015,134:440-449.
- [16] Kwon D J, et al. Compos Part A,2015,72:160-166.
- [17] Parlevliet P P, et al. Composites:Part A,2006,37(11):1 847-1 857.
- [18] Parlevliet P P, et al. Composites:Part A,2007,38(3):1 581-1 896.
- [19] Grogan D M, et al. Composites:Part A,2015,78:390-402.
- [20] Grogan D M, et al. Composites:Part A,2014,66:237-250.
- [21] Flanagan M, et al. Composites:Part A,2017,101:173-184.
- [22] Hohe J, et al. Composites Science and Technology,2021. DOI:10.1016/j.compscitech.2021.108850.
- [23] He Y X, et al. Composites: Part B,2013,44(1):533-539.
- [24] Hung P Y, et al. Carbon,2019,152:556-564.
- [25] Su Y, et al. Composites: Part A,2018,108:89-98.
- [26] Su Y, et al. Journal of Applied Polymer Science,2021. DOI:10.1002/app.51326.
- [27] Lai M, et al. Materials Chemistry and Physics,2022. DOI:10.1016/j.matchemphys.2021.125344.
- [28] Chen J, et al. Composites Science and Technology,2018, 154:175-186.
-
- Wang Zhe, et al. China Plastics,2018,32(8):46-51.
- [45] Yu M, et al. RSC Advances,2020,10(44):26 298-26 307.
- [46] Bohórquez Ayala M, et al. Revista Mexicana De Ingeniería Química,2021,20(1):423-433.
- [47] Hu H, et al. Molecules,2020. DOI:10.3390/molecules 25245951.
- [48] 吴正贵,等. 高分子学报,2021,52(7):734-740.
Wu Zhenggui, et al. Acta Polymerica Sinica,2021,52(7):734- 740.

(上接第 159 页)

- [41] Chen Kang, et al. Materials Science Forum,2021,1 036:122-129.
- [42] Chougan M, et al. Industrial Crops and Products,2020. DOI:10.1016/j.indcrop.2020.112836.
- [43] 颜小香,等. 塑料科技,2021,49(9):21-24.
Yan Xiaoxiang, et al. Plastics Science and Technology,2021, 49(9):21-24.
- [44] 王哲,等. 中国塑料,2018,32(8):46-51.