

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2019.09.024

碳酸钙协同海藻酸(盐)改性 PLA 复合材料的制备及性能

陈灿¹, 高成涛^{1,2}, 郭建兵², 李娟²

(1. 贵州大学材料与冶金学院, 贵阳 550025; 2. 国家复合改性聚合物材料工程技术研究中心, 贵阳 550014)

摘要:以聚乳酸(PLA)为基体,通过添加海藻酸(或海藻酸盐)、纳米碳酸钙与 PLA 熔融挤出制备 PLA/海藻酸(盐)/纳米 CaCO_3 复合材料。并利用傅里叶变换红外光谱(FTIR)、热重(TG)分析、流变和力学性能测试等对复合材料的化学结构、热性能、流变行为和力学性能等进行了表征和测试。结果表明,添加纳米碳酸钙、海藻酸盐及其复配组分对 PLA 的化学结构基本没有影响;复合材料表现出更低的复数黏度;热稳定性较纯 PLA 有所下降;复合材料的拉伸强度有所下降,而缺口冲击强度有所增加,尤其是用海藻酸盐直接改性 PLA 复合材料的缺口冲击强度有了较大提高。

关键词:聚乳酸;海藻酸;纳米碳酸钙;改性;复合材料

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2019)09-0127-05

Preparation and Properties of Calcium Carbonate Combined with Alginic Acid (salt) Modified PLA Composite

Chen Can¹, Gao Chengtao^{1,2}, Guo Jianbing², Li Juan²

(1. College of Materials and Metallurgy, Guizhou University, Guiyang 550025, China;

2. National Engineering Research Center for Compounding and Modification of Polymer Materials, Guiyang 550014, China)

Abstract: Polylactic acid (PLA) by addition of the alginic acid and alginates combined with nano-calcium carbonate was modified by reactive extrusion method. The chemical structure, thermal properties and mechanical properties of the composites were evaluated by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), thermogravimetric analysis (TG), rheological behavior and mechanical properties measurement. The results show that the chemical structure of PLA is nearly unaffected by the addition of nano-calcium carbonate, alginate alone or by the addition of alginate and nano-calcium carbonate compounds. Rheological behavior measurement show that the composites have a lower complex viscosity and the improvement in impact strength of the resultant composites, while the tensile strength and thermal stability decrease. The impact strength of the composite material is significantly improved, especially when the PLA is directly modified with alginate alone.

Keywords: polylactic acid; alginic acid; nano- CaCO_3 ; modify; composite

聚乳酸(PLA)作为一种以可再生植物资源为原料,以乳酸为单体经过化学方法合成的一类可生物降解的热塑性高分子材料,具有可生物降解性、可再生性、生物相容性、高力学强度,高熔融温度和易加工性等固有优势,研究者认为 PLA 是一种应用前景最好的石油基聚合物的替代物,已经引起了越来越多研究者的关注^[1-4]。PLA 已经开始广泛应用

于工业、医药、建材、交通、农业、电子、环保材料等领域^[5-7]。但 PLA 也存在明显的缺陷,如 PLA 常温下呈玻璃态,性脆,韧性比较差,断裂伸长率和缺口冲击强度较低,缺少弹性以及柔性,还存在结晶速率过慢、阻透性差、热稳定性差、加工易降解、降解周期难以控制等问题,上述缺陷限制了其在很多方面的应用。而且 PLA 价格较高,增加了原料成本,也限制

基金项目: 国家自然科学基金项目(NSFC21704019),贵州省科技计划项目(黔科合成果[2017]4760)

通讯作者: 高成涛,助理研究员,主要从事天然高分子结构与性能研究 E-mail: gaochengtao.boy@163.com

收稿日期: 2019-06-18

引用格式: 陈灿,高成涛,郭建兵,等. 碳酸钙协同海藻酸(盐)改性 PLA 复合材料的制备及性能[J]. 工程塑料应用,2019,47(9): 127-131.

Chen Can, Gao Chengtao, Guo Jianbing, et al. Preparation and properties of calcium carbonate combined with alginic acid (salt) modified PLA composite[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(9): 127-131.

了其大规模商业化应用^[8-11]。因此,针对以上诸多缺点和问题,对 PLA 进行改性成为近些年国内外相关科研人员主要研究的方向^[12]。目前 PLA 改性的方法很多,其中物理共混改性由于其经济实用显示出了明显的优势。纳米碳酸钙是一种超细化固体材料,具有普通碳酸钙所不具有的纳米尺寸效应,其粒径在 1~100 nm 之间,粒径小,活性好,而且其污染性小、混炼加工性能好^[13-15],在一定范围内加入纳米碳酸钙不仅可以降低成本,而且对材料还有一定的补强作用^[16-17],因而被广泛地应用于橡胶、塑料、涂料等工业领域。海藻酸是一种天然水溶性多糖,从褐藻中分离得到,海藻酸是一种线性嵌段共聚物,由 α -L- 古洛糖醛酸(G 单元)和 β -D- 甘露糖醛酸(M 单元)通过 β -1,4- 糖苷键连接形成的^[18-19],分子式为 $(C_6H_8O_6)_n$ 。除了海藻酸外,海藻酸盐在工业上也得到了广泛应用,一类是海藻酸水溶性盐类(由海藻酸与碱金属离子或氨基形成),如海藻酸钠、海藻酸钾、海藻酸铵等;另一类是海藻酸水不溶性盐类(由海藻酸与多价金属离子形成),如海藻酸钙、海藻酸铝、海藻酸钡等。

笔者采用纳米碳酸钙、海藻酸以及海藻酸盐对 PLA 进行共混改性,制备 PLA/海藻酸(盐)/纳米碳酸钙复合材料,以期改善 PLA 复合材料的综合性能,代替传统的石油基材料。

1 实验部分

1.1 主要原料

PLA: 4032D, 美国 Nature Works 公司;

纳米碳酸钙: 分析纯, 桂林金山新材料有限公司;

海藻酸: 工业级, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司;

海藻酸钠: 分析纯, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司;

海藻酸钙: 分析纯, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司。

1.2 主要仪器及设备

数字鼓风干燥箱: WG2003 型, 中国重庆试验设备厂;

微型双螺杆挤出机: SJZA-10A 型, 武汉瑞鸣实验仪器制造有限公司;

微型注塑机: SZS-20 型, 武汉瑞鸣实验仪器制造有限公司;

风冷输送机: SFS-120 型, 武汉瑞鸣实验仪器

制造有限公司;

微型切粒机: SQS180 型, 武汉瑞鸣实验仪器制造有限公司;

缺口制样机: XQZ-1 型, 承德金建检测仪器有限公司;

液晶式摆锤冲击试验机: ZBC-4B 型, 深圳市新三思计量技术有限公司;

微机控制电子万能试验机: WDW-IOC 型, 济南耐而试验有限公司;

傅立叶变换红外光谱 (FTIR) 仪: Bruker Tensor 27 型, 德国布鲁克光谱仪器公司;

热重 (TG) 分析仪: Q500 型, 美国 TA 公司;

旋转流变仪: ARES-G2 型, 美国 TA 公司。

1.3 PLA/纳米碳酸钙/海藻酸(盐)复合材料制备

将碳酸钙、海藻酸与 PLA 放置烘箱中 80℃ 干燥 8 h。PLA、碳酸钙、海藻酸按表 1 配方混合均匀, 将预处理后的物料通过微型双螺杆挤出机挤出(主机螺杆转速为 50 r/min, 螺旋加料口速度为 30 r/min, 三段设置温度分别为 180, 185, 195℃, 通过微型双螺杆挤出机和微型注塑机制备了拉伸试样和冲击试样, 料筒温度和模具温度分别为 210℃ 和 60℃。之后将注塑成型的样品置于恒温生化箱(湿度 80%, 温度 23℃)中 24 h 消除内应力, 以用于测定 TG、流变性能和力学性能。

表 1 PLA 复合材料的组成配比 %

原材料	试样编号									
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]	8 [#]	9 [#]	10 [#]
纳米碳酸钙	0	5	10	15	0	0	0	3	3	3
海藻酸	0	0	0	0	5	0	0	2	0	0
海藻酸钙	0	0	0	0	0	5	0	0	2	0
海藻酸钠	0	0	0	0	0	0	5	0	0	2

注: 总质量以 200 g 计进行挤出注塑。

1.4 表征及测试

FTIR 分析: 取试样研磨至粉末状和 KBr 混合研磨, 压片测试, 测试波数范围在 400~4000 cm⁻¹;

TG 分析: N₂ 氛围, 设置升温速率为 10℃/min, 测试温度为室温至 550℃;

拉伸强度按 GB/T 1040-2006 测试, 拉伸速度为 50 mm/min;

弯曲强度按 GB/T 9341-2008 测试, 速度为 2 mm/min。每种试样测试 5 次取平均值;

缺口冲击强度按 GB/T 1843-1996 测试, V 型缺口, 测试之前, 将制好的试样在室温下放置 24 h;

流变性能测试: 扫描测试频率设置为 0.01~

100 rad /s,温度 200℃,应变 1%。

2 结果与讨论

2.1 FTIR 分析

图 1 为碳酸钙海藻酸盐协同改性 PLA 复合材料的 FTIR 谱图。从图 1 可以看出,钙离子、海藻酸(盐)的添加基本不会影响 PLA 组分的化学成键,单纯的物理熔融共混,不能促使海藻酸与纳米碳酸钙发生化学反应引起钙离子的交联,对 PLA 复合材料的化学键的成键方式也基本没什么影响。说明无论是直接添加纳米碳酸钙、海藻酸盐还是添加海藻酸、海藻酸盐与纳米碳酸钙的复配组分,PLA 复合材料中没有新的化学键产生。

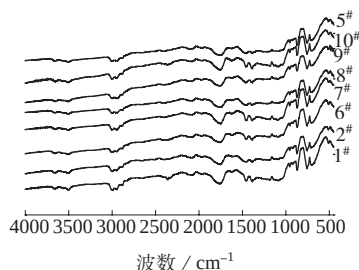
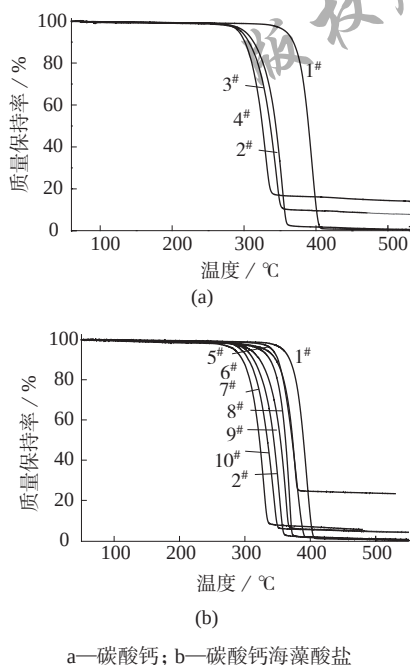


图 1 碳酸钙海藻酸盐协同改性 PLA 复合材料的 FTIR 谱图

2.2 TG 分析

图 2 为不同碳酸钙、碳酸钙海藻酸盐协同改性 PLA 复合材料的 TG 图。



a—碳酸钙; b—碳酸钙海藻酸盐

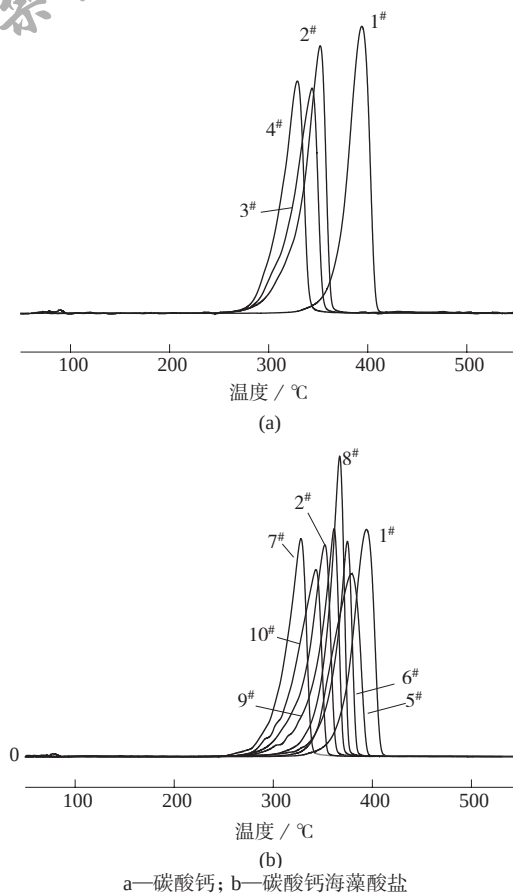
图 2 不同碳酸钙、碳酸钙海藻酸盐协同改性 PLA 复合材料的 TG 图

通过 TG 分析测试,从图 2a 可知,添加无机纳米碳酸钙后 PLA 组分的热稳定性有所下降,且随着纳米碳酸钙含量的增加,热稳定性不断降低,这主要

是由于纳米无机粒子的加入破坏了 PLA 分子链的物理作用点,减弱了其相互作用,加剧了分子链断裂,使其热稳定性降低。图中曲线最后的残余未被分解的为碳酸钙,随着纳米碳酸钙含量的增加,最终残余量也逐渐增加。

同样,从图 2b 中可知,不论是直接添加海藻酸盐还是添加海藻酸、海藻酸(盐)与纳米碳酸钙的复配组分,PLA 复合材料的热稳定性都有所下降。比较图 2b 中的曲线可知,加入无机粒子碳酸钙后,其对热稳定性的影响效果为:无机碳酸钙>海藻酸钠>海藻酸>海藻酸钙。研究发现碳酸钙含量从 5% 下降到 3%,材料的热稳定性随之增加。

图 3 为不同碳酸钙含量、碳酸钙与海藻酸盐协同改性 PLA 复合材料的 DTG 图。且从图 3a、图 3b 中可以看出,无论是直接添加纳米碳酸钙、海藻酸盐还是添加海藻酸、海藻酸盐与纳米碳酸钙的复配组分,PLA 复合材料的最大失重速率温度都呈现降低的趋势。



a—碳酸钙; b—碳酸钙海藻酸盐

图 3 不同碳酸钙含量、碳酸钙与海藻酸盐协同改性 PLA 复合材料的 DTG 图

2.3 流变性能分析

图4为纳米碳酸钙与海藻酸盐协同改性PLA复合材料的储能模量(G')、损耗模量(G'')、复数黏度(η)随频率的变化曲线通过流变性能测试,从图4c可知,所有样品的复数黏度值随频率的升高而逐渐降低,存在剪切变稀的现象,表明纯PLA和PLA/碳酸钙/海藻酸盐复合材料属于典型的假塑性流体。从图4a和图4b可知, G' 和 G'' 的值都随着频率的增加而增加,这与聚合物的线性黏弹性理论相对应。在低频率区, G'' 略高于 G' ,材料显示出黏性而不是弹性,这主要与分子链的运动有关。随着频率的增加(>10 Hz), G' 逐渐高于 G'' ,此时分子链的运动跟不上应力的变化,导致复合材料呈现弹性而不是黏性。从0~50 Hz的频率来看,所有改性试样的 η 均低于纯PLA,说明加入了海藻酸盐和纳米碳酸钙的复配组分能够降低聚合物的黏度,在低的剪切速率下就能够使复合材料流动,提高了复合材料的加工性能,从这一点来看加入了复配组分的PLA的加工性能比单独加入碳酸钙要好。

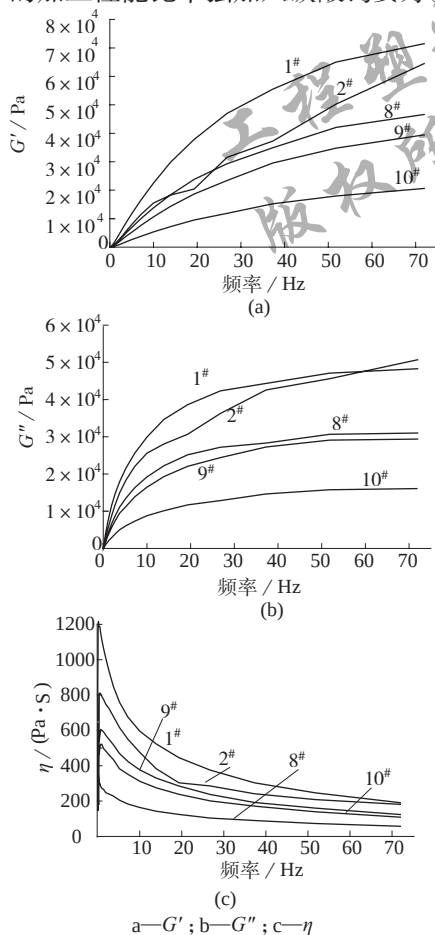


图4 纳米碳酸钙与海藻酸盐协同改性PLA复合材料的 G' 、 G'' 、 η 随频率的变化曲线

2.4 力学性能分析

表2为PLA复合材料的力学性能。由表2可以看出,PLA/纳米碳酸钙复合材料的拉伸强度和弯曲强度随着纳米碳酸钙含量的增加逐渐降低,当其质量分数为5%时,复合材料的拉伸强度为63.09 MPa,为纯PLA的79.63%,弯曲强度为105.09 MPa,较纯PLA有轻微下降;而复合材料的缺口冲击强度逐渐增大,当纳米碳酸钙质量分数为5%时,PLA/纳米碳酸钙的缺口冲击强度为4.29 kJ/m²,较纯PLA增加了13%。这主要是因为纳米碳酸钙粒径小,进入PLA基体内,占据了PLA基体内的空间,破坏了PLA分子链间的相互作用,纳米粒子与聚乳酸存在粘接力,形成了许多物理缠结点,形成的缠结点承受的作用力更大,从而使缺口冲击强度增加。添加各组分填料改性的PLA复合材料的拉伸强度均有所下降,缺口冲击强度均有所增加,其中单独添加海藻酸(盐)比添加复配组分对复合材料缺口冲击强度的改善更显著,比单纯添加纳米碳酸钙的效果更好,尤其是单独加入海藻酸钠时,复合材料的缺口冲击强度达到了5.75 kJ/m²,是纯PLA材料的1.5倍。

表2 PLA复合材料的力学性能

试样编号	拉伸强度 / MPa	缺口冲击强度 / (kJ·m ⁻²)	弯曲强度 / MPa
1 [#]	79.23	3.79	108.07
2 [#]	63.09	4.29	105.09
3 [#]	62.42	4.99	104.18
4 [#]	61.31	5.42	95.49
5 [#]	66.30	5.57	101.63
6 [#]	72.10	5.62	105.60
7 [#]	66.93	5.75	103.22
8 [#]	65.85	4.50	108.89
9 [#]	64.71	4.67	103.22
10 [#]	69.98	4.95	103.47

3 结论

采用纳米碳酸钙、海藻酸以及海藻酸盐对PLA进行共混改性,制备了PLA/海藻酸(盐)/纳米碳酸钙复合材料。通过一系列的研究发现:添加纳米碳酸钙、海藻酸盐及其复配组分对复合材料的化学结构基本没有影响;复合材料表现出更低的复数黏度;热稳定性较纯PLA有所下降;力学性能方面添加纳米碳酸钙和海藻酸(盐)后复合材料的拉伸强度有所下降,而缺口冲击强度有所增加,尤其是用海藻酸盐直接改性PLA,复合材料的缺口冲击强度提升更为显著。

参考文献

- [1] Liu Guangchen, Yi Songhe, Jian Bingzeng, et al. In situ formed crosslinked polyurethane toughened polylactide[J]. Polymer Chemistry, 2014, 5(7):2 530–2 539.
- [2] Yan He, Tong Huizhao, Li Yidong, et al. Toughening polylactide by dynamic vulcanization with castor oil and different types of diisocyanates[J]. Polymer Testing, 2017, 59:470–477.
- [3] Wang Ming, Wu Ying, Li Yidong, et al. Progress in toughening poly(lactic acid) with renewable polymers[J]. Polymer Reviews, 2017, 57(4):doi:10.1080 / 15583724.2017.1287726.
- [4] Jian Bingzeng, Li Yidong, Qun Yingzhu, et al. A novel biodegradable multiblock poly(ester urethane) containing poly(lactic acid) and poly(butylene succinate) blocks[J]. Polymer, 2009, 50(5):1 178–1 186.
- [5] Hu Quanyin, Gao Xiaoling, Gu Guangzhi, et al. Glioma therapy using tumor homing and penetrating peptide-functionalized PEG–PLA nanoparticles loaded with paclitaxel[J]. Biomaterials, 2013, 34(22):5 640–5 650.
- [6] Yue Zhanguo, You Zuoxiang, Yang Qinzhen, et al. Molecular structure matters: PEG-b-PLA nanoparticles with hydrophilicity and deformability demonstrate their advantages for high-performance delivery of anti-cancer drugs[J]. Journal of Materials Chemistry B, 2013, 1(26):3 239–3 247.
- [7] Lee H, Ahn S, Choi H, et al. Fabrication, characterization, and in vitro biological activities of melt-electrospun PLA micro/nanofibers for bone tissue regeneration[J]. Journal of Materials Chemistry B, 2013, DOI: 10.1039 / C3TB20424C.
- [8] Shi Yudong, Cheng Yuehong, Chen Yifu, et al. Morphology, rheological and crystallization behavior in thermoplastic polyurethane toughened poly(l-lactide) with stereocomplex crystallites[J]. Polymer Testing, 2017, 62:1–12.
- [9] Zhang Kai, Peng Jikun, Shi Yudong, et al. Control of the crystalline morphology of poly(l-lactide) by addition of high-melting-point poly(l-lactide) and its effect on the distribution of multiwalled carbon nanotubes[J]. Journal of Physical Chemistry B, 2016, 120(30):7 423–7 437.
- [10] Avolio R, Castaldo R, Gentile G, et al. Plasticization of poly(lactic acid) through blending with oligomers of lactic acid: effect of the physical aging on properties[J]. European Polymer Journal, 2015, 66:533–542.
- [11] Nagarajan V, Mohanty A K, Misra M. Perspective on polylactic acid (PLA) based sustainable materials for durable applications: Focus on toughness and heat resistance[J]. ACS Sustainable Chemistry, 2016, 4(6):2 899–2 916.
- [12] 潘文静, 白桢慧, 苏婷婷, 等. 生物降解塑料聚乳酸 (PLA) 的改性研究进展 [J]. 应用化工, 2017, 46(5):977–981.
- [13] Pan Wenjing, Bai Zhenhui, Su Tingting, et al. The modification of biodegradable plastic polylactic acid (PLA)[J]. Applied Chemical Industry, 2017, 46(5):977–981.
- [14] Goncharuk V V, Bagrii V A, Chebotareva R D, et al. Crystallization of calcium carbonate in magnetic water in the presence of paramagnetic substances[J]. Processes and Equipment of Chemical Industry, 2010, 81(12):2 108–2 111.
- [15] Kang Seok Seo, Choon Han, Jung Ho Wee, et al. Synthesis of calcium carbonate in a pure ethanol and aqueous ethanol solution as the solvent[J]. Journal of Crystal Growth, 2005, 276(3):680–687.
- [16] 吴绍吟, 练恩生. 纳米碳酸钙的特点与应用 [J]. 橡胶工业, 1999(3):146–151.
- [17] Wu Shaoyin, Lian Ensheng. Characteristics and application of nano calcium carbonate[J]. Rubber Industry, 1999 (3):146–151.
- [18] 姜鲁华, 杜芳林, 张志焜, 等. 纳米碳酸钙的制备及应用进展 [J]. 中国粉体技术, 2002, 8(1):28–32.
- [19] Jiang Luhua, Du Fanglin, Zhang Zhikun, et al. Progress in preparation and application of nano calcium carbonate[J]. China Powder Science and Technology, 2002, 8(1):28–32.
- [20] 张士成, 诸葛兰剑, 韩跃新, 等. 纳米碳酸钙的制备及应用 [J]. 非金属矿, 1997(4):22–25.
- [21] Zhang Shicheng, Zhuge Lanjian, Han Yuexin, et al. Preparation and application of nanometer calcium carbonate[J]. Non-Metallic Mines, 1997(4):22–25.
- [22] Pereira R, Carvalho A, Vaz D C, et al. Development of novel alginate based hydrogel films for wound healing; applications[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2013, 52(1):221–230.
- [23] Stefano C D, Gianguzza A, Piazzese D, et al. Modelling of proton and metal exchange in the alginate biopolymer[J]. Analytical & Bioanalytical Chemistry, 2005, 383(4):587–596.

住友化学向 BPCL 授权 PO 生产技术

据悉,住友化学已经与巴拉特石油有限公司 (BPCL) 签署协议,将为 BPCL 正在建设的石化项目授权环氧丙烷生产技术。BPCL 希望通过在喀拉拉邦的科钦炼油厂附近建设的一个大型石化项目进入石化市场。该项目包括建设新的聚烯烃共聚物 (PO) 和聚醚工厂。该公司已经决定采用住友化学的专利技术生产环氧丙烷。从现在开始, BPCL 将为新的 PO 工厂进行前端工程设计和施工设计。预计在 2022 年

完工后,该工厂的产能将达到 30 万 t/a。

住友化学的 PO 生产技术是一种仅生产 PO 的工艺,通过回收异丙苯,最终产物只有 PO,而不会产生其它副产品。结合使用该公司专有的高性能环氧化催化剂,该生产技术具有 PO 产量高,能效高和确保工厂运行稳定等独特优势。此外,住友化学还将该技术授权给泰国 PTT 全球化工公司的一家子公司。该子公司的工厂目前正在建设中,预计于 2020 年完工,PO 年产能达 20 万 t/a。 (天天化工网)