

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2015.10.018

聚乳酸 / 钠基蒙脱土 / 水滑石三元复合膜的结构与性能^{*}

徐刚^{1,4}, 陈思浩^{1,4}, 严晓^{2,4}, 王继虎^{1,4}, 朱同贺^{4,5}, 杨春宇^{1,4}, 陈志昌^{1,4}, 马小彪^{3,4}

(1. 上海工程技术大学化学化工学院, 上海 201620; 2. 上海工程技术大学汽车工程学院, 上海 201620; 3. 上海工程技术大学服装学院, 上海 201620; 4. 上海工程技术大学先进材料跨学科中心, 上海 201620; 5. 东华大学化学化工与生物工程学院, 上海 201620)

摘要: 采用溶液共混法制备了聚乳酸 (PLA) / 钠基蒙脱土 (Na-MMT) / 镁铝铜水滑石 (MgAlCu-LDH) 三元复合涂膜液, 通过流延法制备了 PLA / Na-MMT / MgAlCu-LDH 三元复合膜, 采用傅里叶变换红外光谱、X 射线衍射表征了复合膜的插层结构, 利用热重分析仪分析了复合膜的热稳定性, 并测试了复合膜的力学性能。结果表明, 三元复合膜中, PLA 对 Na-MMT 和 MgAlCu-LDH 均有插层, 且插层效果略优于 PLA 对这两种填料单独插层时的效果; 三元复合膜在 300℃ 以下具有更好的热稳定性, 且最大热失重速率随着 Na-MMT / MgAlCu-LDH 用量增加而降低, 当 Na-MMT 与 MgAlCu-LDH 用量均为 4 份时, 复合膜 550℃ 时的残留率达到最高, 由纯 PLA 膜的 3.55% 增加至 5.91%; 当 Na-MMT 与 MgAlCu-LDH 用量均为 3 份时, 复合膜的拉伸强度和断裂伸长率最高, 分别比纯 PLA 膜提高了 18.0% 和 73.8%。

关键词: 聚乳酸; 钠基蒙脱土; 镁铝铜水滑石; 热稳定性

中图分类号: TQ321.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2015)10-0087-06

Structure and Performance of PLA / Na-MMT / MgAlCu-LDH Three-element Composite Membranes

Xu Gang^{1,4}, Chen Sihao^{1,4}, Yan Xiao^{2,4}, Wang Jihu^{1,4}, Zhu Tonghe^{4,5}, Yang Chunyu^{1,4}, Chen Zhichang^{1,4}, Ma Xiaobiao^{3,4}

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Shanghai University of Engineering Science, Shanghai 201620, China; 2. The Automotive Engineering College, Shanghai University of Engineering Science, Shanghai 201620, China; 3. Fashion College of Technology, Shanghai University of Engineering Science, Shanghai 201620, China; 4. Multidisciplinary Center for Advanced Materials of Shanghai University of Engineering Science, Shanghai 201620, China; 5. College of Chemistry, Chemical Engineering and Biotechnology, Donghua University, Shanghai 201620, China)

Abstract: Polylactic acid (PLA) / Na-montmorillonite (Na-MMT) / MgAlCu-hydrotalcites (MgAlCu-LDH) coating solution was successfully prepared by a solution blending method, and the PLA / Na-MMT / MgAlCu-LDH three-element composite membranes were produced via solution casting method. The intercalated structure of the composite membrane was proved by FTIR and XRD. Also, thermal stability and mechanical properties of the composite membranes were characterized respectively by thermogravimetric analysis and universal tensile machine. The results show that PLA inserts into interlayers of both Na-MMT and MgAlCu-LDH, furthermore, the intercalation effect is slight better than that when Na-MMT or MgAlCu-LDH were intercalated separately. The composite membranes have better thermal stability below 300℃, and the thermal maximum weight loss rate increases with the Na-MMT / MgAlCu-LDH content increasing. When the content of Na-MMT and MgAlCu-LDH is 4 phr respectively, the composite membrane reaches the highest residual rate at 550℃, which increases from 3.55% of pure PLA membrane to 5.91%. When the content of Na-MMT and MgAlCu-LDH is 3 phr separately, the composite membrane has the highest tensile strength and elongation at break, which improves by 18.0% and 73.8% compared with pure PLA membrane.

Keywords: polylactic acid; Na-montmorillonite; MgAlCu-hydrotalcites; thermostability

功能性高分子材料的开发与应用在材料领域备受关注, 研究并开发具有多种功能的高分子材料成为当今研究的热点^[1]。聚乳酸 (PLA) 作为广泛应用的降解高分子材料, 具有优良的生物相容性, 生物降解性和形状记忆效应^[2-4]。蒙脱土 (MMT)^[5-6] 是一种矿产资源丰富的无机层状硅酸盐, 其片层具有纳米结构。由于其具有膨胀性、吸水性、分散性、阳离子交换性等特性, 而且储备充足、价格低廉, 因

此具有十分广阔的应用市场。而水滑石 (LDHs)^[7] 是一类具有阴离子型层状结构的材料, 层间所含阴

^{*} 上海市科委地方高校能力建设项目 (11490501500), 上海高校学科专业建设项目 (11XK18B, XKCZ1205), 上海工程技术大学研究生科研创新项目 (E1-0903-15-01086)

联系人: 陈思浩, 硕士, 教授, 硕士生导师, 主要从事生物医药领域新制剂及其新材料的研究开发

收稿日期: 2015-06-19

离子具有可交换性。

目前对聚合物/粘土二元复合材料的研究已有很多^[8-13],但制备聚合物/MMT/水滑石三元复合材料的报道较少。在聚合物与这两类粘土复合过程中,聚合物材料可能会同时对这两种层状结构材料进行插层,从而引起插层结构变化,复合材料热稳定性^[14]、力学性能^[15]以及降解性能^[16]都可能发生相应的变化。袁龙飞等及杨晋涛等^[17-18]将MMT分别与PLA和聚苯乙烯进行复合,研究氯化亚锡作为催化剂时原位聚合工艺以及阳离子表面活性剂乙烯苄基二甲基十八烷基氯化铵(VOAC)改性对两种材料插层效果的影响,结果表明制备的材料都具有很好的插层效果。张红梅等^[19]制备了PLA/镁铝铜LDHs(MgAlCu-LDH)复合材料,发现复合材料具有一定的插层结构,且加入质量分数为3%的MgAlCu-LDH后复合材料的力学性能有所提高。

目前将MMT及LDHs作为一种复合填料添加到PLA中并研究材料插层结构变化方面的报道较少,为此,笔者将钠基MMT(Na-MMT)与MgAlCu-LDH同时与PLA复合,结合工艺简便、快捷、成本低的膜制备工艺,重点探索了Na-MMT/MgAlCu-LDH复合填料的用量对PLA/Na-MMT/MgAlCu-LDH三元复合膜插层结构及热稳定性的影响,从而为此类复合材料结构与性能的深入研究提供一定的参考。

1 实验部分

1.1 主要原料

PLA:工业级,深圳光华伟业有限公司;

Na-MMT:工业级,浙江丰虹粘土有限公司;

MgAlCu-LDH:自制,制备方法参见文献[20];

N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、三氯乙烷(CF):分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

1.2 主要设备及仪器

自动涂膜器:AFA-II型,上海普申化工机械有限公司;

傅里叶红外光谱(FTIR)仪:Nicolet Avatar 370型,美国Nicolet公司;

X射线衍射(XRD)仪:D/MAX-2000型,日本理光公司;

热重(TG)分析仪:STA PT-1000型,德国Linseis公司;

万能拉力机:TCS-2000型,东莞市鸿企机械有限公司。

1.3 试样制备

(1) Na-MMT 提纯改性。

由于购买的市售工业级Na-MMT纯度较低(Na-MMT质量分数一般低于80%)^[21],因此需要对其进行进一步提纯与有机化改性,才能用于制备纳米复合材料。Na-MMT的提纯和改性方法参见文献[5]。

(2) PLA/Na-MMT/MgAlCu-LDH三元复合涂膜液的配制。

分别将提纯改性后的Na-MMT及MgAlCu-LDH和PLA放入干燥箱中充分干燥,并预先配制体积比为3:1的CF和DMF混合液,密封保存,避免溶剂挥发。称取4g已干燥的PLA,加入适量混合液中,机械搅拌,得到溶液A;同时按质量比1:1称取一定量的Na-MMT及MgAlCu-LDH,将其加入到适量CF和DMF的混合液中机械搅拌1h,然后超声30min,使纳米颗粒充分均匀分散在混合溶剂中,得到溶液B;将超声分散后的溶液B倒入含有溶液A的烧瓶中,机械搅拌2h,最后将共混溶液在密封条件下超声处理30min制得PLA/Na-MMT/MgAlCu-LDH三元混合涂膜液。通过改变Na-MMT及MgAlCu-LDH用量(两者质量比始终为1:1),按上述步骤,制得一系列三元复合涂膜液,其配方组成如表1所示。涂膜液的制备示意图如图1所示。

表1 三元复合涂膜溶液的配方组成

PLA 用量 / g	Na-MMT 用量 / g	MgAlCu-LDH 用量 / g	CF 体积 / mL	DMF 体积 / mL
4	0.00	0.00	30	10
4	0.04	0.04	30	10
4	0.08	0.08	30	10
4	0.12	0.12	30	10
4	0.16	0.16	30	10
4	0.20	0.20	30	10

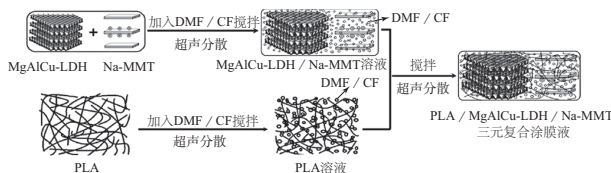


图1 PLA/Na-MMT/MgAlCu-LDH三元复合涂膜液制备示意图

(3) PLA/Na-MMT/MgAlCu-LDH三元复合膜的制备。

利用流延法通过自动涂膜器将配置的上述一系列涂膜液在聚四氟乙烯板材上涂覆,然后整体先自然干燥24h,再放入真空干燥箱干燥,成膜后揭下,从而制得Na-MMT与MgAlCu-LDH用量均为0份、1份、2份、3份、4份、5份的PLA/Na-MMT/

MgAlCu-LDH 三元复合膜,分别以 0[#],1[#],2[#],3[#],4[#],5[#] 表示。

1.4 性能测试与结构表征

FTIR 分析:将三元复合膜剪成 2 mm×2 mm 的膜片,利用 FTIR 仪分析膜的表面基团,扫描次数为 32 次,分辨率为 2 cm⁻¹。

XRD 分析:采用 XRD 仪分析膜的晶体结构,CuK α ($\lambda=0.154$ nm) 辐射,管电压 40 kV,管电流 100 mA,衍射角度 3°~65°,扫描速率 2°/min。

TG 分析:采用 TG 分析仪研究三元复合膜的热稳定性,升温速率为 20℃/min,最高温度加热至 700℃,氮气流量为 80 mL/min。

拉伸性能按 GB/T 1040-1992 测试,拉伸速率 50 mm/min。

2 结果与讨论

2.1 FTIR 分析

图 2 示出纯 PLA 及 Na-MMT 与 MgAlCu-LDH 用量均为 3 份的三元复合膜的 FTIR 谱图。

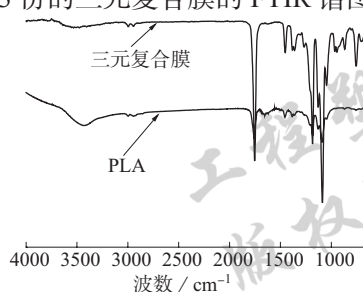


图 2 纯 PLA 与三元复合膜的 FTIR 谱图

由图 2 可知,在复合膜的 FTIR 曲线中,3565 cm⁻¹ 处出现一个宽峰,分析为羟基的缔合峰,归属于 MgAlCu-LDH 及 Na-MMT 中含有的羟基,由于材料中含有大量羟基,而羟基之间产生较强的缔合作用,导致峰型变宽;1753 cm⁻¹ 与 1452 cm⁻¹ 处出现的吸收峰,对应 PLA 的—C=O 伸缩振动与—CH₃ 的弯曲振动峰,2946 cm⁻¹ 与 867 cm⁻¹ 处为 PLA 的 C—H 伸缩振动峰;相比于纯 PLA,复合膜在 1383 cm⁻¹ 处出现新的吸收峰,猜测是因为 MgAlCu-LDH 层间存在 NO₃⁻,由 NO₃⁻ 伸缩振动产生吸收峰。纯 MMT 在 1042 cm⁻¹ 处有明显的 Si—O—Si 对称振动吸收峰^[15],而将其复合到 PLA 中后,该处吸收峰明显增强,证明 PLA 对 MMT 有插层;同时由于纯 PLA 在 400~800 cm⁻¹ 之间未出现吸收峰,而复合膜在 750,867 cm⁻¹ 处均出现吸收峰,分析认为这是由于 PLA 插层进入 MgAlCu-LDH 片层之间,形成 M—O 和 O—M—O 的晶格振动(M

表示金属原子)^[22] 所致。以上证明了复合膜中有插层结构的存在,且 PLA 对 MgAlCu-LDH 与 Na-MMT 都有插层。

2.2 XRD 分析

图 3 示出 Na-MMT 和 MgAlCu-LDH 的 XRD 谱图,图 4 示出 PLA/Na-MMT/MgAlCu-LDH 三元复合膜及 PLA/Na-MMT 和 PLA/MgAlCu-LDH 二元复合膜的 XRD 谱图(三元复合膜中 Na-MMT 和 MgAlCu-LDH 的用量均为 3 份,二元复合膜中的填料用量也为 3 份)。

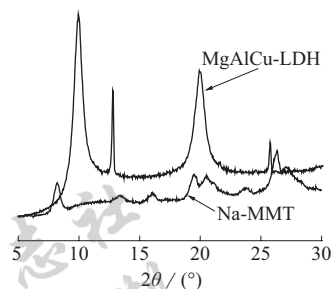


图 3 MgAlCu-LDH 与 Na-MMT 的 XRD 谱图

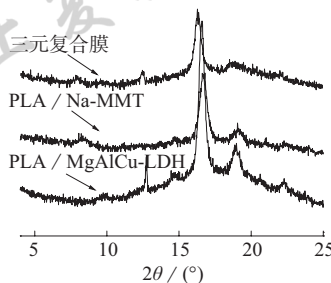


图 4 PLA/Na-MMT/MgAlCu-LDH, PLA/Na-MMT 和 PLA/MgAlCu-LDH 复合膜的 XRD 谱图

在图 3 中,可以看出在 2 θ =8.22° 处有 Na-MMT 特征衍射峰,对应层间距 $d=1.07$ nm;在 2 θ =12.79° 处有明显的 MgAlCu-LDH 特征衍射峰,对应层间距 $d=0.68$ nm。由图 4 可以看出,3 种复合膜在 2 θ =16.27° 与 2 θ =19.36° 左右都有较强的 PLA 结晶相的衍射峰。三元复合膜与 PLA/Na-MMT 复合膜分别在 2 θ =7.84° 和 2 θ =8.06° 处均有明显的 Na-MMT 特征衍射峰,对应的层间距分别是 $d=1.13$ nm 和 $d=1.10$ nm;同样,三元复合膜与 PLA/MgAlCu-LDH 复合膜分别在 2 θ =12.40° 和 2 θ =12.68° 处均有明显的 MgAlCu-LDH 特征衍射峰,对应的层间距分别是 $d=0.72$ nm 和 $d=0.69$ nm。综合以上可以看出,无论是二元复合膜还是三元复合膜,PLA 对层状结构填料均有插层现象存在,且在三元复合膜中,Na-MMT 与 MgAlCu-LDH 对应的衍射峰也向小角处偏移,层间距也有所变大,证明在三元复合膜中

PLA 同时插层进入 Na-MMT 与 MgAlCu-LDH,使得材料层间距变大,且插层效果略优于 PLA 对这两种层状结构填料单独插层时的效果。

2.3 TG 分析

图 5 为不同 Na-MMT/MgAlCu-LDH 用量的 PLA/Na-MMT/MgAlCu-LDH 三元复合膜的 TG 曲线和 DTG 曲线。表 2 列出复合膜在热分解过程中对应的数据。

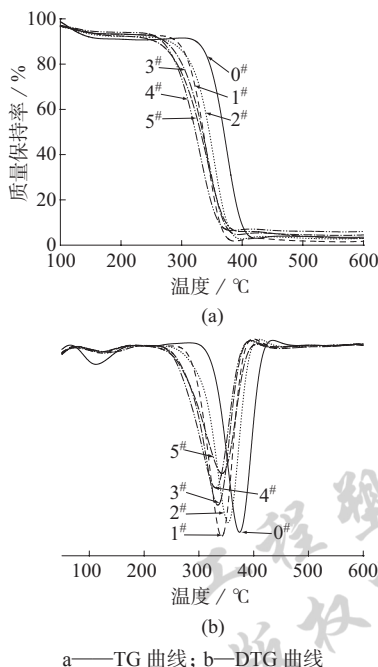


图 5 PLA/Na-MMT/MgAlCu-LDH 复合膜的 TG 和 DTG 曲线

表 2 PLA/Na-MMT/MgAlCu-LDH 复合膜热分解数据

复合膜种类	$T_{5\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{10\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\max}/^{\circ}\text{C}$	最大失重速率 / ($\% \cdot ^{\circ}\text{C}^{-1}$)	550 $^{\circ}\text{C}$ 时的 残留率 /%
0 $^{\#}$	122.2	324.1	374.1	1.69	3.55
1 $^{\#}$	127.4	292.1	341.5	1.73	1.50
2 $^{\#}$	124.1	280.2	353.3	1.60	2.76
3 $^{\#}$	131.9	274.3	334.6	1.50	4.34
4 $^{\#}$	139.8	268.3	330.2	1.29	5.91
5 $^{\#}$	132.4	256.9	342.4	1.16	3.21

注: $T_{5\%}$ 为失重率为 5% 时所对应的温度, $T_{10\%}$ 为失重率为 10% 时所对应的温度, $T_{\max}$ 为最大失重速率所对应的温度。

由图 5 可以看出,三元复合膜的 DTG 曲线出现了两个峰。第 1 个峰位于 120~160 $^{\circ}\text{C}$,在该温度范围内材料微量失重,失重率为 5%~8%,此处的失重可能来源于聚合物分子间结合水和残留溶剂的挥发。由 TG 曲线可以发现,纯 PLA 膜的失重率明显高于复合膜,其在该处的失重率达到 10% 左右,而复合膜的失重率明显低于 10%。并且由表 2 可以看出,复合膜的 $T_{5\%}$ 均高于纯 PLA 膜。其后在 160~300 $^{\circ}\text{C}$ 之间,各复合膜的 TG 曲线基本处于稳定状态,表明在该阶段材料基本无损失。综合上述分

析, PLA/Na-MMT/MgAlCu-LDH 三元复合膜在 150~300 $^{\circ}\text{C}$ 高温下难以分解,且在 300 $^{\circ}\text{C}$ 之前相较纯 PLA 具有更好的热稳定性。

DTG 曲线上的第 2 个峰对应三元复合膜在 300~380 $^{\circ}\text{C}$ 之间的失重阶段,这是复合膜的主要热分解阶段,结合表 2 可以看出, Na-MMT/MgAlCu-LDH 的加入,降低了 PLA 膜的热分解温度,但在较高含量下能有效减缓热分解速率,随着 Na-MMT/MgAlCu-LDH 用量增加,最大失重速率逐渐降低,当 Na-MMT/MgAlCu-LDH 用量均为 5 份时,最大失重速率较纯 PLA 膜减少 31.4%。分析原因,该阶段分解主要是由 PLA 的分解引起,由于 Na-MMT 与 MgAlCu-LDH 的加入,在 PLA/Na-MMT/MgAlCu-LDH 三元复合膜中形成了插层结构,在热量由外而内传递的过程中,这部分插层结构可减缓传热速率,造成一定的热量损失,一定程度上降低了层间 PLA 的温度,起到减缓 PLA 热分解的作用。当复合膜中 Na-MMT/MgAlCu-LDH 用量较少时,这种作用并不明显,但随着含量的增加,这种作用越来越突出。

当温度升至 380 $^{\circ}\text{C}$ 以上,三元复合膜中的 PLA 及 Na-MMT 与 MgAlCu-LDH 中残留小分子的热分解基本完成,其 550 $^{\circ}\text{C}$ 时的残留率随 Na-MMT/MgAlCu-LDH 用量的增加先增大后减小,但只有当两种填料的用量均为 3 份或 4 份时,残留率才高于纯 PLA 膜。当 Na-MMT 与 MgAlCu-LDH 均为 4 份时,复合膜 550 $^{\circ}\text{C}$ 时的残留率达到最高,由纯 PLA 膜的 3.55% 增加至 5.91%,增加了约 66.5%。

2.4 力学性能分析

表 3 列出不同 Na-MMT/MgAlCu-LDH 用量的 PLA/Na-MMT/MgAlCu-LDH 三元复合膜的拉伸性能。

表 3 PLA/Na-MMT/MgAlCu-LDH 复合膜的拉伸性能

复合膜种类	拉伸强度 /MPa	断裂伸长率 /%
0 $^{\#}$	22.12	121.1
1 $^{\#}$	23.28	142.1
2 $^{\#}$	24.67	158.8
3 $^{\#}$	26.11	210.5
4 $^{\#}$	23.51	110.6
5 $^{\#}$	22.76	90.5

由表 3 可以看出,在 PLA 中加入适量的 Na-MMT 与 MgAlCu-LDH,能有效提高膜的拉伸强度和断裂伸长率。随 Na-MMT/MgAlCu-LDH 用量增加,膜的拉伸强度与断裂伸长率先增大后减小,当两种填料的用量均为 3 份时,膜的拉伸强度和断裂

伸长率达到最大,分别比纯 PLA 膜提高了 18.0% 和 73.8%。这可能是因为,Na-MMT 与 MgAlCu-LDH 都具有层状结构^[19],两者用量较低时,分散较为均匀,能够有较多的 PLA 分子进入到层状结构中,层状结构与 PLA 分子之间有较强的界面作用,起到增强增韧作用;当 Na-MMT 与 MgAlCu-LDH 加入过多时,其容易形成团聚现象,易使 PLA 进入层状结构的数量减少,造成性能降低。

3 结论

(1) FTIR 与 XRD 分析结果表明,PLA/Na-MMT/MgAlCu-LDH 三元复合膜中,PLA 对 MMT 和 MgAlCu-LDH 均有插层,且插层效果略高于 PLA 对这两种填料单独插层时的效果。

(2) 相对于纯 PLA 膜,该三元复合膜在 300℃ 以下具有更好的热稳定性。较高用量的 Na-MMT/MgAlCu-LDH 可以减缓膜的热分解速率,当 Na-MMT 与 MgAlCu-LDH 用量均为 4 份时,复合膜 550℃ 时的残留率达到最高,由纯 PLA 膜的 3.55% 增加至 5.91%,增加了约 66.5%。

(3) 适量的 Na-MMT 与 MgAlCu-LDH 对 PLA 膜有明显的增韧增强作用,当两者的用量均为 3 份时,复合膜的拉伸强度和断裂伸长率最高,分别比纯 PLA 膜提高了 18.0% 和 73.8%。

参考文献

- [1] 杨北平,陈利强,朱明霞.功能高分子材料发展现状及展望[J].广州化工,2011,39(6):17-18,59.
Yang Beiping, Chen Liqiang, Zhu Mingxia. Research and prospect on new functional polymers materials[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2011, 39(6):17-18, 59.
- [2] Kovacevica Z, Bischofa S, Fan M. The influence of *Spartium junceum* L. fibres modified with montmorillonite nanoclay on the thermal properties of PLA biocomposites[J]. Composites Part B:Engineering, 2015, 78:122-130.
- [3] Vert M. After soft tissues, bone, drug delivery and packaging, PLA aims at blood[J]. European Polymer Journal, 2015, 68:516-525.
- [4] Wang Yaming, Tong Beibei, Hou Shujia, et al. Transcrystallization behavior at the poly(lactic acid)/sisal fibre biocomposite interface[J]. Composites Part A:Applied Science and Manufacturing, 2011, 42(1):66-74.
- [5] 浦敏锋.聚乳酸/层状硅酸盐纳米复合材料的实验与机理研究[D].北京:中国地质大学,2012.
Pu Minfeng. Experimental and mechanism investigation of polylactide/layered silicate nanocomposites[D]. Beijing:China University of Geosciences, 2012.
- [6] 车晶,杨荣杰,李定华.阻燃聚乳酸树脂研究进展[J].高分子材料科学与工程,2013,29(6):183-187.
- [7] Krikorian V, Pochan D J. Poly (L-lactic acid)/layered silicate nanocomposite: Fabrication, characterization, and properties[J]. Chemistry of Materials, 2003, 15(22):4317-4324.
- [8] Armentano I, Bitinis N, Fortunati E, et al. Multifunctional nanostructured PLA material for packing and tissue engineering[J]. Progress in Polymer Science, 2013, 38(10-11):1720-1747.
- [9] Liu Jiajia, Zhou Keqing, Wen Panyue, et al. The influence of multiple modified MMT on the thermal and fire behavior of poly (lactic acid) nanocomposites[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2015, 26(6):626-634.
- [10] Nicotera I, Angjeli K, Coppola L, et al. Composite polymer electrolyte membranes based on Mg-Al layered double hydroxide (LDH) platelets for H₂/air-fed fuel cells[J]. Solid State Ionics, 2015, 276:40-46.
- [11] Bertagnolli C, da Silva M G C. Characterization of brazilian bentonite organoclays as sorbents of petroleum-derived fuels[J]. Materials Research, 2012, 15(2):253-259.
- [12] Liu Huabin, Xiao Hanning. Investigation on intercalation modification of sodium-montmorillonite by cationic surfactant[J]. Journal of Inorganic Materials, 2012, 27(7):780-784.
- [13] 谢友利,张猛,周永红.蒙脱土的有机改性研究进展[J].化工进展,2012,31(4):844-851.
Xie Youli, Zhang Meng, Zhou Yonghong. Progress in the organic modification of montmorillonite[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2012, 31(4):844-851.
- [14] 蔡德明,林志丹,曾宪伸,等.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[J].工程塑料应用,2011,39(12):22-26.
Cai Deming, Lin Zhidan, Zeng Xianshen, et al. Preparation and characterization of polylactic acid/wood flour/phosphonium salt modifying montmorillonite nanocomposite[J]. Engineering Plastics Application, 2011, 39(12):22-26.
- [15] 毛晓颖,甄卫军,汪淋,等.溶液插层法制备 PLA/HTCC-MMT 纳米复合材料及其性能表征[J].塑料科技,2011,39(11):86-91.
Mao Xiaoying, Zhen Weijun, Wang Ling, et al. Preparation of PLA/HTCC-MMT nanocomposites by solution intercalation and characterization of its properties[J]. Plastics Science and Technology, 2011, 39(11):86-91.
- [16] 袁龙飞,马小惠,汪凌,等.聚乳酸/有机蒙脱土纳米插层复合材料的原位插层聚合工艺及结构表征研究[J].硅酸盐通报,2009,28(1):102-107.
Yuan Longfei, Ma Xiaohui, Wang Ling, et al. Study on in-situ intercalation polymerization techniques and characterization of PLA/OMMT intercalation nanocomposites[J]. Bulletin of the

- Chinese Ceramic Society, 2009, 28(1):102-107.
- [17] 杨晋涛,范宏,卜志扬,等.聚苯乙烯/蒙脱土纳米复合材料的制备及结构研究[J].高分子学报,2007(1):70-74.
- Yang Jintao, Fan Hong, Bu Zhiyang, et al. Preparation and structure of polystyrene / montmorillonite nanocomposite[J]. Acta Polymerica Sinica, 2007(1):70-74.
- [18] 刘晓东,朱慧仙,吕宪俊.蒙脱石含量测定方法改进研究[J].非金属矿,2007,30(5):15-18.
- Liu Xiaodong, Zhu Huixian, Lu Xianjun. Study on improvement of method for determination of montmorillonite content[J]. Non-Metallic Mines, 2007, 30(5):15-18.
- [19] 张红梅,朱同贺.PLA/MgAlCu-LDH复合材料的制备、表征及性能研究[J].材料导报,2015,29(2):91-95.
- Zhang Hongmei, Zhu Tonghe. Fabrication, characterization and properties of PLA / MgAlCu-LDH[J]. Materials Review, 2015, 29(2):91-95.
- [20] 袁秋兰,吴晓丽,张志军. MgAlCu类水滑石焙烧产物对茜素黄GG的吸附[J].三明学院学报,2013,30(4):78-82.
- Yuan Qiulan, Wu Xiaoli, Zhang Zhijun. Adsorption of alizarin yellow GG dye in wastewater by calcined Mg / Al / Cu hydrotalcite-like compound[J]. Journal of Sanming University, 2013, 30(4):78-82.
- [21] 孙红娟,彭同江,刘颖.蒙脱石层间域的可改造性研究及进展[J].材料导报,2009,23(21):76-79,84.
- Sun Hongjuan, Peng Tongjiang, Liu Ying. Research and progress on alteration of montmorillonite interlayer space[J]. Materials Review, 2009, 23(21):76-79, 84.
- [22] 毛晓颖,甄卫军,申丹,等.溶液插层法制备聚乳酸/SDS改性镁铝水滑石纳米复合材料及其性能表征[J].塑料,2012,41(4):82-86.
- Mao Xiaoyin, Zhen Weijun, Shen Dan, et al. Preparation and properties characterization on polylactic acid / SDS-Mg-Al-LDHs nanocomposite by solution intercalation[J]. Plastics, 2012, 41(4):82-86.

大型异型塑料制品滚塑成型技术通过鉴定

由温岭市旭日滚塑科技有限公司、北京化工大学和宁波格林美孚新材料科技有限公司共同申报的“大型异型塑料制品滚塑成型先进制造技术”项目成果,最近通过了中国轻工业联合会的鉴定。

会上,鉴定委员会听取了项目研究报告、技术报告、用户使用和查新报告并审阅了相关鉴定资料,考察了生产现场,经质询讨论后认为:该项目成果针对大型异型滚塑成型关键技术问题,建立了滚塑成型多阶段、多方式的传热模型,发明了烘箱烘道一体结构装置,解决了烘箱内部温度分布不均匀的难题,节能效果显著;提出并采用大型模具微积分成型方法,将大型异型模具进行单元分割、阵列组合和数控点压渐近成型,提高了模具的制造精度,降低了生产成本;发明了滚塑成型模具无线测温系统,实现了滚塑成型工艺温度的在线测控,提高了产品质量;研发了三层夹心复合结构滚塑成型新技术。

鉴定委员会认为该项目具有自主知识产权,已形成年产100台套滚塑设备的生产能力,在国内外销售设备156台、模具3000余套,出口到美国、俄罗斯、韩国、巴西等二十多个国家,用户反映良好,取得了显著的经济社会效益。其成果关键技术属国内外原创,居于国际领先水平,一致同意通过鉴定。

滚塑作为除注塑、吹塑、挤塑外的另外一种加工方式,在生产大型及超大型塑料制品方面具备独特优势。温岭市旭日滚塑科技有限公司携手宁波格林美孚新材料科技有限公司与北京化工大学英蓝实验室进行产学研“联姻”,经过5年的团结奋战和艰苦努力,解决了多个关键技术难题,实现了滚塑生产控制技术的飞跃和企业生产效率、节能效率的大大提升,模具成本、制造成本的大大下降,提升了国内外的滚塑生产技术水平。

(工业报)

PET强势进攻PC塑料瓶市场孕育热灌装技术

短时间内,聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)塑料瓶依然没有替代聚碳酸酯(PC)的可能。但自PET瓶装饮料中温热灌装技术在我国诞生以来,采用该技术的灌装生产线经过短短几年时间的发展已日臻成熟,并形成了一定的市场规模。

热灌装塑料瓶的出现也是在这样的一种契机下产生的结果。塑料瓶的开发经历了添加聚对苯二甲酸乙二醇酯,涂覆阻隔性涂料等几个过程。目前较为可行的方案是采用多层瓶生产技术,中间采用乙烯-乙醇塑料或尼龙做为阻隔层,但受成本等因素的影响,这一市场何时启动尚不明确。PC目前是制作5加仑饮水桶的主要材料,已有报道PET制造的饮水桶同样可以达到质量要求,但短时间内,PET塑料瓶依然没有替代PC的可能。

该技术是以普通PET瓶的耐温极限为出发点(热灌装工艺要求PET瓶能够承受92℃以上的高温且不出现在瓶壁内陷等变形现象),通过与之配套的灌装生产线、灌装环境以及后续工艺,在不添加任何防腐剂的前提下来达到产品保鲜的目的。通过生产实践,现已表明采用非耐热PET瓶生产的饮料,产品卫生指标达到了耐热PET瓶装饮料的卫生技术指标及国家有关标准要求,产品的保质期已达到一年以上。

美国在热灌装塑料瓶方面具有领先的优势。美国最大的西班牙裔食品公司Goya食品公司表示将玻璃瓶包装替换为PET塑料瓶包装,并由拉丁美洲的Amcor公司为其设计了热灌装容器,还配备了全新设计的热收缩标签。这对于塑料行业来说无疑迎来了发展的有一个契机。

热灌装容器有着显著的性能和成本优势,包括便携性、减少破损量,顺应可持续发展的要求还具有可回收的性能,同时降低了运输成本,有效地减少了碳足迹。相对于传统的玻璃瓶包装来说,消费者对这种有着夺目外观和质轻特点的PET瓶青睐有加。

(中塑机网)