

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2014.09.025

聚乳酸/天然纤维复合材料成型加工研究进展*

陈颢, 顾书英, 任杰

(同济大学材料科学与工程学院, 纳米与生物高分子材料研究所, 上海 201804)

摘要: 综述了天然纤维增强聚乳酸基复合材料的成型加工方法包括挤出成型、注射成型、模压成型, 其中着重阐述了模压成型包括简单预混模压、层叠模压、纤网模压、缠绕模压等的工艺特点和潜在应用。

关键词: 聚乳酸; 天然纤维; 复合材料; 成型加工

中图分类号: TQ321.22 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2014)09-0102-04

Research Progress on Processing of PLA/Natural Fiber Composites

Chen Xie, Gu Shuying, Ren Jie

(Institute of Nano and Bio-Polymeric Materials, School of Material Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 201804, China)

Abstract: Processing methods for PLA / natural fiber composites including extrusion molding, injection molding and compression molding were summarized. The technical characteristics and potential applications of the compression molding includes simple premixed molding, laminated molding, web molding, winding compression molding, et al were expounded emphatically.

Keywords: polylactic acid ; natural fiber ; composite ; processing

在资源与环境的双重压力下, 聚乳酸/天然纤维复合材料是一种应时而生的绿色环保复合材料, 复合体系的组分均可生物降解而且原料可再生。聚乳酸具有良好的生物相容性和力学性能, 适合各种成型加工, 广泛应用于包装、服装、纺织、医疗卫生等领域, 但也存在脆性大、热稳定性差、成本高等缺点。天然纤维作为增强材料, 其比强度和比刚度相对较高, 耐冲击性和能量吸收性较好, 还兼具价廉质轻等优点, 能较大程度地改善聚乳酸的物理、力学性能。

聚乳酸/天然纤维复合材料的加工工艺主要取决于天然纤维和聚乳酸自身的形态及复合材料具体的性能要求^[1]。传统的绿色复合材料的成型工艺主要有: 敞开式模塑(如手糊成型、喷涂成型、带铺放成型、纤维缠绕成型、热压釜成型)和封闭式模塑(如压缩模塑成型、注射成型、传递模塑成型)^[2]。基于此, 聚乳酸/天然纤维复合材料的制备工艺根据聚乳酸的形态不同大致有挤出成型^[3]、注射成型^[4]、模压成型^[5]等。成型工艺的选择直接影响纤维与基体树脂的界面及性能, 也影响应力的传递和转移, 最终影响产品的质量^[6]。

1 挤出、注射成型

对于粉状或粒状聚乳酸, 与粉状、短纤或长纤型天然纤维混合时, 多采用挤出成型工艺。利用螺杆型挤出机、混炼机等周而复始的剪切与挤压, 将组分混合塑化并分散。该工艺具有批量化的生产性, 但剪切混合过程中材料因温度和剪切作用易发生降解^[7]。

K. Oksman 等^[8]将长纤型亚麻纤维手动连接成亚麻粗

纱, 用双螺杆挤出机与聚乳酸复合挤出, 制备出聚乳酸/亚麻纤维复合材料, 其力学性能优于汽车常用的聚丙烯/亚麻纤维复合材料。亚麻纤维的加入对复合材料整体的生物降解性和热稳定性影响不大, 复合材料的拉伸强度和拉伸弹性模量随着纤维含量的增加呈现先增加后减少的趋势, 当亚麻质量分数为 30% 时复合材料力学性能最佳。P. Pan 等^[9]将短纤型洋麻纤维与聚左旋乳酸(PLLA)通过熔融挤出制备复合材料, 洋麻的加入可以显著地提高 PLLA 的结晶速率、拉伸弹性模量和储能模量。

注射成型是将混合塑化后的原料借助压力和流速注入并充满模具型腔, 经冷却脱模后得到成型品, 是重要的成型方法之一。所得制品尺寸精确、形状完整, 适用于批量生产形状复杂的部件, 市场需求较大。

如 K. Salasinska 等^[10]以聚乳酸为基体, 将磨细的向日葵壳和开心果外壳分别作为增强组分, 利用注射成型工艺制备了生物可降解复合材料。两种植物填料均改善了聚乳酸的拉伸弹性模量和储能模量, 但拉伸强度、断裂伸长率和硬度降低。添加向日葵壳粉可提高复合材料的冲击强度, 而添加开心果外壳粉却使复合材料的冲击强度降低。C. Way 等^[11]将质量分数为 25% 棉短绒或 50% 以上枫木纤维与聚乳酸混合, 通过注射成型制备复合材料。聚乳酸基体的结晶度降低,

* 国家科技支撑计划项目 (2012BAI17B05)

联系人: 任杰, 教授, 主要从事生物可降解材料的研究

收稿日期: 2014-06-20

但复合材料的拉伸弹性模量、弯曲弹性模量和冲击强度大幅度提高。聚乳酸对木纤维的润湿性良好,使得两者的界面相容性比聚乳酸/棉绒复合体系更优异。H. Peltola 等^[12]利用注射成型工艺制备了多种木纤维与聚乳酸的复合材料,与化学漂白牛皮纸浆、木粉相比,磨木浆因在基体中分散均匀而使其对聚乳酸力学性能的提高最为显著。B. Asaithambi 等^[13]对香蕉/剑麻混合纤维进行碱处理,再用双螺杆挤出和注射成型工艺制备了纤维质量分数为 30% 的聚乳酸基复合材料,碱处理能有效地改善树脂与纤维的界面相容性从而提高了复合材料的拉伸、弯曲和冲击强度。Song Yanan 等^[14]将脱胶后的大麻纤维与少量聚乳酸纤维混纺成粗纱加热成型并将其切割成 6 mm 长的混合纤维球,再与聚乳酸球双螺杆挤出并注射成型,制得聚乳酸/大麻复合材料,该工艺能有效地分散大麻纤维,改善复合材料的力学性能。

2 模压成型

模压成型是将预混料、预混料或预组坯料作为模压料,放入简单结构的金属模具中,借助一定的温度和压力固化成型的一种加工方法。该工艺操作简单,适用于流动性较差的以纤维为填料的聚合物基复合材料,但生产周期长、效率低。模压成型工艺按天然纤维和聚乳酸的预混状态又可分为简单预混模压、层叠模压、纤网模压、缠绕模压成型等。

2.1 简单预混模压

简单预混模压是通过相对简单的预混工艺将聚乳酸与天然纤维混合并模压成型,多用于粉状、粒状、块状或纤维状等模压料。如毛海良等^[15]将聚乳酸母粒和竹纤维通过简单机械混合,铺装并模压成型,制备聚乳酸/竹纤维复合材料。聚乳酸与竹纤维的配比、模压温度和时间对复合材料的拉伸强度影响显著,而且模压温度和模压时间之间存在显著的交互作用,纤维粒径和热压工艺参数(温度和时间)对聚乳酸结晶度影响显著。

2.2 层叠模压

层叠模压工艺适用于片材、薄膜、无纺布型聚乳酸与天然纤维复合,通过调节基材和增强材料的规格及层叠结构可制备出不同性能要求的复合材料。

如 M. S. Huda 等^[16]将洋麻纤维(18~24 mm 长)与聚乳酸膜以每两层聚乳酸膜之间夹一层洋麻纤维的堆叠结构层层组坯,聚乳酸/洋麻复合材料层压工艺如图 1 所示。通过热压成型工艺制备了洋麻纤维增强聚乳酸基复合材料,通过对纤维进行表面处理提高了纤维与聚乳酸基体的界面相容性,从而提高了复合材料的力学性能和热力学性能,复合表面处理工艺可使复合材料获得比单一的碱液或偶联剂处理后更好的弯曲性能。

Chen Dakai 等^[17]将不同形态基体(PLLA 薄膜、PLLA

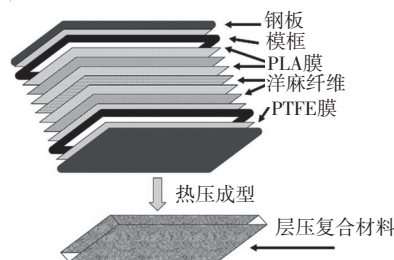


图1 聚乳酸/洋麻复合材料层压工艺

粉末)及增强材料(苧麻短纤、苧麻织物)通过层叠模压工艺制备了纤维质量分数为 30% 的苧麻增强聚乳酸基复合材料。经表面处理后短纤型苧麻纤维因具有更好的分散性使得复合材料的储能模量更优异,而苧麻织物的纤维束结构及层层堆叠的 PLLA 使得该复合材料在燃烧时具有更好的抗滴落性能。研究中还发现,苧麻织物经表面处理后,可使复合材料具有更好的界面相容性从而获得更好的力学性能。紫外水热老化试验中,虽然 PLLA 的分子量未出现明显下降,但由于苧麻纤维吸水后破坏了苧麻与基体之间的界面结合力从而导致该复合材料的力学性能急剧下降^[18]。

P. David 等^[19]将聚乳酸制膜后与黄麻纤维无纺毡层层堆叠,聚乳酸/黄麻复合材料层压工艺如图 2 所示。通过快速真空热压成型工艺制备了黄麻毡增强聚乳酸基复合材料。复合材料的拉伸强度和刚度成倍增加,但冲击性能未能改善,而且黄麻纤维束与聚乳酸基体之间易出现孔隙,应力传递和转移有待改进。此外,快速真空热压工艺还导致了聚乳酸一定程度的降解。

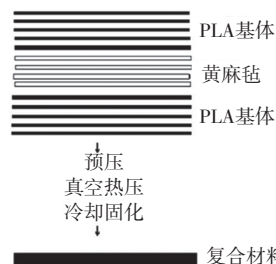


图2 聚乳酸/黄麻复合材料层压工艺

2.3 纤网模压

纤网模压是将一定长度的聚乳酸纤维与天然纤维以不同比例混合,经开松、梳理、铺网后组成网状纤维层,再根据性能要求直接模压成型或者将网状纤维层针刺成毡后再热压成型。已有研究显示,聚乳酸/天然纤维复合材料中天然纤维的体积或质量分数为 20%~55%^[20],而纤网模压工艺可制备更高纤维含量的复合材料,原料广泛,产品品种繁多。网状纤维层的高孔隙率不仅降低了复合材料的密度,实现产品的轻量化,还大大降低了原料成本。

Hu Ruihua 等^[21]利用开松机将黄麻短纤与聚乳酸短纤混合,经过梳理、铺网、针刺成毡,再通过热压制备了聚乳酸

/黄麻复合板,其制造工艺如图3所示。含质量分数为60%黄麻纤维的复合材料的拉伸强度为1.9 MPa,而含质量分数为70%的复合材料的拉伸强度为3.69 MPa。加工成的卡车衬垫也具有良好的加工成型性。

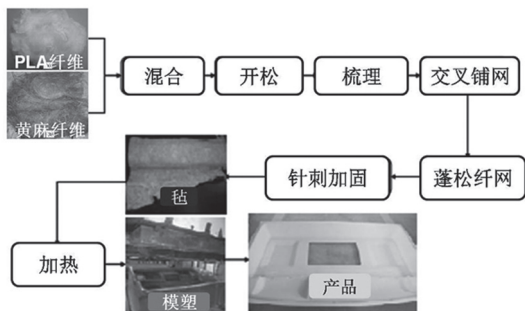


图3 卡车衬垫的制造工艺

B. H. Lee等^[22]利用梳理机将不同含量的洋麻长纤维与聚乳酸纤维混纺成毡,经针刺后减小毡的厚度,热压制成聚乳酸/洋麻复合材料。其制作工艺及制成的典型汽车顶棚如图4所示。低浓度硅烷偶联剂浸渍处理针刺毡,可有效改善力学性能和热变形温度,减弱复合材料对湿度的敏感性。洋麻纤维质量分数为50%与偶联剂质量分数为3%制成的聚乳酸复合材料可用作典型的汽车顶棚材料。

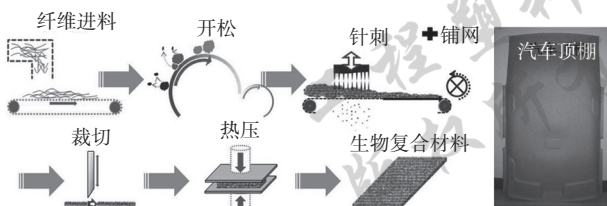


图4 纤维混纺模压工艺及制成的典型汽车顶棚

N. Graupner等^[23]将棉纤维、洋麻纤维、大麻纤维分别与聚乳酸纤维梳理混合并模压成型。不同纤维增强的聚乳酸复合材料的性能不相同,可满足不同的技术要求。洋麻和大麻纤维与聚乳酸复合后拉伸强度和拉伸弹性模量较高,而聚乳酸/棉复合材料具有较好的冲击性能。他们还利用梳理机将质量分数为30%的Lyocell、质量分数为40%的洋麻纤维与聚乳酸纤维及聚 β -羟基丁酸酯(PHB)纤维混合,模压成型,其力学性能优于一些市售麻纤维增强聚丙烯复合材料,除汽车内饰外更可应用于对力学性能要求较高的家具、玩具、电器设备外壳等。若能解决易燃、耐热耐候性差等问题,此类复合材料还能用于汽车、风电产业^[24]。

2.4 缠绕模压

缠绕模压是将预浸或预混好的连续纤维以一定张力缠在模具上,再对模具进行加温加压制得成型品。如O. A. Khondker等^[25]利用管状编织技术将聚乳酸纤维编织在轴向增强纤维(黄麻纱线)周围,制成微编织纱线,再将微编织纱线缠绕在平行金属模具中热压制备长纤维增强型单向热

塑性复合材料,其制备工艺及装置如图5所示。该工艺下纤维与基体均匀分布,增加增强纤维的体积分数可提高拉伸强度和拉伸弹性模量。微编织技术结合缠绕成型工艺可改善树脂基体对增强纤维的润湿性,使纤维与树脂基体的界面结合良好,能有效地将应力从树脂基体传递给增强纤维,从而提高复合材料的力学性能,同时还能避免注射成型等其它加工工艺中产生的纤维磨损和强度损失。

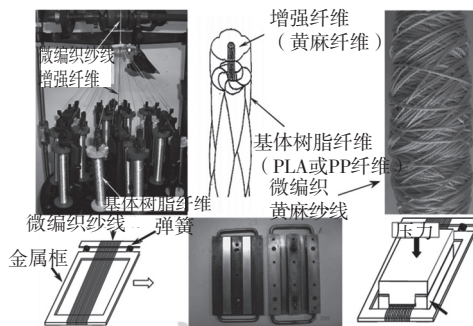


图5 微编织纱线的制造工艺及缠绕成型装置

3 结语

随着复合材料加工技术的发展,聚乳酸/天然纤维复合材料的成型加工方法呈现出多种工艺复合化、新型技术不断应用的发展趋势。合理利用和改进聚乳酸/天然纤维复合材料的加工成型工艺有利于提高复合材料的品质,更有助于今后的生产和研发。天然纤维与聚乳酸复合,不仅同时满足轻量化、节能和环保三大需求,还将聚乳酸的应用范围扩大到汽车、航空航天、建筑业等高要求领域,具有良好且广阔的应用前景。

参考文献

- [1] 陈大凯,等. 塑料,2010,39(6):108-110.
Chen Dakai, et al. Plastics,2010,39(6):108-110.
- [2] Bajpai P K, et al. Journal of Thermoplastic Composite Materials, 2014,27(1):52-81.
- [3] Eyholzer C, et al. Journal of Polymers and the Environment,2012, 20(4):1 052-1 062.
- [4] Sarasini F, et al. Journal of Polymers and the Environment,2013, 21(3):881-891.
- [5] Shukor F, et al. Materials & Design,2014,54:425-429.
- [6] Dhakal H N, et al. Composite Structures,2007,81(4):559-67.
- [7] Sakai T. Polimery,2013,58(11-12):847-857.
- [8] Oksmana K, et al. Composites Science and Technology,2003, 63(9):1 317-1 324.
- [9] Pan P, et al. Journal of Applied Polymer Science,2007, 105(3):1 511-1 520.
- [10] Salasinska K, et al. Przemysl Chemiczny,2013,92(22):2 027-2 031.
- [11] Way C, et al. Journal of Polymers and the Environment,2013,

- 21(1):54-70.
- [12] Peltola H, et al. Composites:Part A, 2014, 61:13-22.
- [13] Asaithambi B, et al. Fibers and Polymers, 2014, 15(4):847-854.
- [14] Song Yanan, et al. Journal of Polymers and the Environment, 2013, 21(4):1 117-1 127.
- [15] 毛海良,等. 材料科学与工程学报, 2012, 30(4):586-590.
Mao Hailiang, et al. Journal of Materials Science and Engineering, 2012, 30(4):586-590.
- [16] Huda M S, et al. Composites Science and Technology, 2008, 68(2):424-432.
- [17] Chen Dakai, et al. Polymers for Advanced Technologies, 2012, 23(2):198-207.
- [18] Chen Dakai, et al. Materials Chemistry and Physics, 2011, 126 (3):524-531.
- [19] David P, et al. Composites Science and Technology, 2003, 63(9):1 287-1 296.
- [20] Graupner N, et al. Composites, Part A:Applied Science and Manufacturing, 2009, 40(6-7):810-821.
- [21] Hu Ruihua, et al. International Journal of Precision Engineering and Manufacturing, 2012, 13(7):1 243-1 246.
- [22] Lee B H, et al. Composites Science and Technology, 2009, 69 (15-16):2 573-2 579.
- [23] Graupner N, et al. Composites:Part A, 2009, 40(6-7):810-821.
- [24] Graupner N, et al. Composites:Part A, 2011, 42 (12):2 010-2 019.
- [25] Khondker O A, et al. Composites:Part A, 2006, 37(12):2 274-2 284.

抚顺石化试产高性能管道专用料

日前,抚顺石化历时一年研发的PE100级双峰聚乙烯管材专用料FHMCRP100N试产成功,标志着抚顺石化跻身高性能管道专用料生产商行列。

PE100级管材专用料应用于水暖管等对压力要求较高的压力管道,其利润高、市场需求量大。但因对生产技术和设备要求高,操控难度非常大,国内市场长期被国外产品挤

占。目前,只有中石化吉化、独山子石化能够生产。

抚顺石化科研人员经过近一年的研究,在对同类产品大量剖析对比后,结合自身装置特点,制定了产品主要技术指标,并跟踪掌握生产各环节情况,及时采集生产实时数据、收集典型样品60余批次。他们还实时监测产品各项指标,为生产提供了大量技术数据,最终使产品试产成功。

(慧聪网)

欢迎订阅 2014 年《工程塑料应用》、《化学分析计量》及合订本光盘

邮发代号 24-42, 24-138 全国各地邮局均可订阅

也可直接通过邮局或银行汇款向《工程塑料应用》杂志社订阅《工程塑料应用》、《化学分析计量》及合订本光盘,请注明订阅期刊/光盘的名称、收件人、邮编及地址。

《工程塑料应用》国内外公开发行的全国性塑料专业技术类刊物,月刊,大16开本,每月10日出版。本刊为中文核心期刊,是中国合成树脂供销协会会刊,荣获首届、第二届、第三届全国期刊奖等多项国家、省部级优秀期刊奖,入选美国化学文摘(CA)千种表。2014年定价15元/期,全年180元。目前杂志社尚有部分1986年以来的单册和合订本库存,如需订阅,请联系杂志社。

《化学分析计量》国内外公开发行的全国性分析、计量专业技术类刊物,双月刊,大16开本,单月20日出版。本刊为中国科技核心期刊,荣获多项省部级优秀期刊奖,入选美国化学文摘(CA)千种表。2014年定价15元/期,全年90元。目前杂志社尚有部分1992年以来的单册和合订本库存,如需订阅,请联系杂志社。

《工程塑料应用》、《化学分析计量》合订本光盘 杂志社已将《工程塑料应用》自创刊号(1973年)至2013年底共41卷290期的期刊电子化,并制成合订本光盘,现公开发售;同时也将《化学分析计量》自创刊号(1992年)至2013年底

共22卷96期的期刊电子化,并制成合订本光盘,现公开发售。分别利用这两种合订本光盘既可按作者、文题、关键词、年、期等分类查阅各期刊已发表的所有科技文章和科技信息的全文,又可根据读者自定义的关键词进行全文检索,非常方便、实用。

《工程塑料应用》合订本光盘优惠售价530元;《化学分析计量》合订本光盘优惠售价230元。

邮局汇款:

收款单位:济南市天桥区田庄东路3号杂志社

邮编:250031

电话:(0531)85878223 85878057 85878278

传真:(0531)85947355

银行汇款:

户名:山东非金属材料研究所

开户银行:济南市工商银行经十一路支行

账号:1602001229014425546

网上订阅: <http://www.epa1973.com>