

聚乳酸/麦秸粉复合材料的制备及性能研究

毕永豹 杨兆哲 许 民*

(东北林业大学生物质材料科学与技术教育部重点实验室, 哈尔滨 150040)

摘 要 采用麦秸粉、聚乳酸(PLA)、偶联剂(KH550)、增塑剂(PEG400)、助剂,制得 PLA/麦秸粉复合材料,探究了麦秸粉、KH550、PEG400、助剂的用量对 PLA/麦秸粉复合材料力学性能的影响。研究表明:麦秸粉用量过多会导致 PLA/麦秸粉复合材料的力学性能降低,在麦秸粉用量为 10%(wt,质量分数,下同)、PLA 用量为 90%、KH550 用量为 6%、PEG400 用量为 10%、助剂用量为 1%条件下,制得的 PLA/麦秸粉复合材料的拉伸强度为 38.0MPa,断裂拉伸应变为 40.0%,弯曲强度为 60.0MPa,冲击强度为 14.0kJ/m²,具有较好的力学性能。

关键词 聚乳酸,生物质聚合物复合材料,力学性能,微观形貌

Study on preparation and property of polylactic acid/wheat straw powder composite

Bi Yongbao Yang Zhaozhe Xu Min

(Key Laboratory of Bio-based Material Science and Technology of Ministry of Education,
Northeast Forestry University, Harbin 150040)

Abstract The effects of the content of wheat straw powder, coupling agent (KH550) and plasticizer (PEG400) on the properties of PLA (polylactic acid)/wheat straw powder composite were studied by single factor experiment. The results showed that the mechanical properties of composites were decreased with the increase of the content of wheat straw powder. With the content of 10wt% wheat straw powder, 90wt% PLA, 6wt% KH550 and 1wt% additive, the tensile strength, fracture tensile strain, flexural strength and impact strength of composites were 38.0MPa, 40.0%, 60.0MPa and 14.0kJ/m² respectively. The composite showed good mechanical properties.

Key words polylactic acid, biomass polymer composite, mechanical property, microstructure

木塑复合材料(WPC)通常以热塑性聚合物为基体,并加入木粉、稻壳、秸秆等植物纤维作为填充体,具备木材与塑料的双重优点^[1]。传统的 WPC 多采用聚乙烯、聚丙烯和聚氯乙烯等不可降解石化产品作为基体材料,对环境造成污染。聚乳酸(PLA)由于来源充分,可再生,生物相容性好并拥有良好的力学及加工性能,被称为最有发展前景的生物降解材料^[2]。将 PLA 与秸秆资源共混制备 PLA/麦秸粉复合材料,不仅可以降低成本,还可以减少麦秸燃烧给环境带来的空气污染治理问题。本研究以 PLA 为基体,麦秸粉为填充体,改善两者的相容性^[3],并对 PLA/麦秸粉复合材料的韧性加以提高,探究了麦秸粉、偶联剂(KH550)和增塑剂(PEG400)的用量对 PLA/麦秸粉复合材料性能的影响,并对复合材料的增强增韧进行了研究^[4-5]。

基金项目:中央高校基本科研业务费专项基金项目(2572015AB23)

作者简介:毕永豹(1991-),男,硕士,研究方向为生物质复合材料。

联系人:许民(1963-),女,教授,研究方向为生物质复合材料。

1 实验部分

1.1 材料

麦秸粉(100~120目),陕西金禾农业科技有限公司;聚乳酸(4032D),东莞市尚君塑胶原料有限公司; γ -氨丙基三乙氧基硅烷(偶联剂, KH550),上海耀华化工厂;聚乙二醇 400(增塑剂, PEG400),天津光复精细化工研究所;聚乙烯蜡(润滑剂),哈尔滨塑料助剂厂。

1.2 设备

电热恒温鼓风干燥箱(DHG-9140A型),上海一恒科学仪器有限公司;高速混合机(SHR-10A型),张家港市通沙塑料机械有限公司;双螺杆塑料挤出机(SJSH30/SJ45型),南京橡塑机械厂;塑料压力成型机(SL-6型),哈尔滨特种塑料制品有限公

司;万能制样机(HY-W 型),承德试验机有限责任公司;电子万能力学试验机(RGT-20A 型),深圳瑞格尔仪器有限公司;组合式冲击试验机(XJ-SOG 型),河北承德力学试验机有限公司;扫描电子显微镜(SEM,QUANTA200 型),美国 FEI 公司;旋转流变仪(AR2000ex 型),美国 TA 公司。

1.3 复合材料的制备

将麦秸粉采用电热恒温鼓风干燥箱(DHG-9140A 型,上海一恒科学仪器有限公司)103℃鼓风干燥至含水率 3% 以下,添加相应用量的 KH550(见表 1)改性处理并干燥 24h;根据表 1 配方称取麦秸粉、PLA、PEG400 及助剂,采用高速混合机(SHR-10A 型,张家港市通沙塑料机械有限公司)均匀混合 30min;将均匀混合后的物料采用双螺杆塑料挤出机(SJSH30/SJ45 型,南京橡塑机械厂)熔融造粒,双螺杆塑料挤出机的各区温度设置分别为 150℃、160℃、165℃、170℃、170℃、165℃、160℃,机头 155℃,然后采用塑料压力成型机(SL-6 型,哈尔滨特种塑料制品有限公司)热压 4min、冷压 4min 成型,即制得 PLA/麦秸粉复合材料。

表 1 PLA/麦秸粉复合材料的配方^①

编号	麦秸粉/%	PLA/%	KH550/%	PEG400/%	助剂/%
1	0	100	0	0	1
2	10	90	0	0	1
3	20	80	0	0	1
4	30	70	0	0	1
5	40	60	0	0	1
6	10	90	2	0	1
7	10	90	4	0	1
8	10	90	6	0	1
9	10	90	8	0	1
10	10	90	6	5	1
11	10	90	6	10	1
12	10	90	6	15	1
13	10	90	6	19	1

注:①用量为%(wt,质量百分数,下同)。

1.4 样品的测试

采用电子万能力学试验机(RGT-20A 型,深圳瑞格尔仪器有限公司)、组合式冲击试验机(XJ-SOG 型,河北承德力学试验机有限公司)按照 ASTM D 638—03、ASTM D 790—03、GB/T 1043—2008 标准对样品进行拉伸强度、弯曲强度和冲击强度的测试。采用扫描电子显微镜(SEM,QUANTA200 型,美国 FEI 公司)对样品的微观形貌进行观察,加速电压 12.5~15.0kV。采用旋转流变仪(AR2000ex 型,美国 TA 公司)对样品进行流变性能测试,温度为 200℃,频率范围 0.6283~628.3rad/s。

2 结果与讨论

2.1 麦秸粉用量对 PLA/麦秸粉复合材料力学性能的影响

在 KH550 用量为 6%,PEG400 用量为 10%,助剂用量为 1%条件下,不同麦秸粉用量 PLA/麦秸粉复合材料力学性能的变化曲线见图 1。从图 1(a)、图 1(b)可以看出,随着麦秸粉用量从 0%增加到 40%条件下,PLA/麦秸粉复合材料的拉伸强度、断裂拉伸应变、弯曲强度和冲击强度均呈下降态势,在麦秸粉用量为 10%条件下,PLA/麦秸粉复合材料的拉伸强度、断裂拉伸应变、弯曲强度和冲击强度分别为 38.0MPa、40.0%、60.0MPa、14.0kJ/m²,研究表明,麦秸粉的用量对 PLA/麦秸粉复合材料的力学性能影响显著。这是因为,麦秸粉质量轻,比重低,与 PLA 基体的相容性差,当麦秸粉用量不断增加时,麦秸粉在体系中分散困难,两相界面结合处易发生团聚现象甚至凝聚成团,使体系的应力集中点及缺陷增多;此外麦秸粉属于极性材料,纤维素中的羟基容易形成分子内及分子间氢键,氢键的形成会进一步加剧体系内纤维的凝聚现象^[6],导致 PLA/麦秸粉复合材料的力学性能降低^[7]。

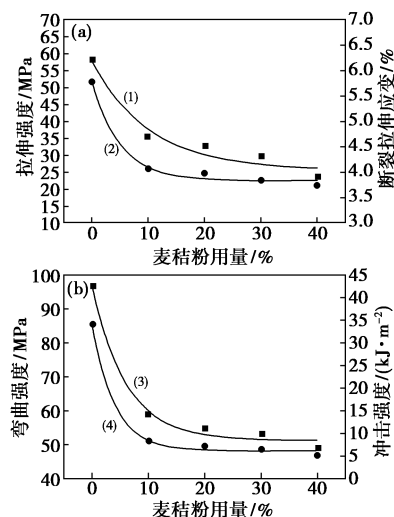


图 1 不同麦秸粉用量 PLA/麦秸粉复合材料力学性能的变化曲线

(1:拉伸强度;2:断裂拉伸应变;3:弯曲强度;4:冲击强度)

2.2 麦秸粉用量对 PLA/麦秸粉复合材料微观形貌的影响

KH550 用量为 6%,PEG400 用量为 10%,助剂用量为 1%条件下,未添加麦秸粉(a)、添加 10%麦秸粉(b)的 PLA/麦秸粉复合材料的 SEM 图见图 2。从图 2(a)可以看出,PLA 树脂分布均匀,断面没有明显可见的孔洞,且因脆断造成的断面分层少,说

明在没有麦秸粉加入的情况下,纯 PLA 树脂内部的结合紧密且均匀,在脆断时没有抽出现象。从图 2(b)可以看出,添加了 10% 的麦秸粉,纤维的抽出现象非常明显,但没有发生拔断,并且纤维与 PLA 树脂基体的接触面不致密,存在裂纹,说明麦秸粉的加入降低了体系的结合强度,这是因为麦秸粉与 PLA 树脂相容性差,在体系内分散不均匀造成的。

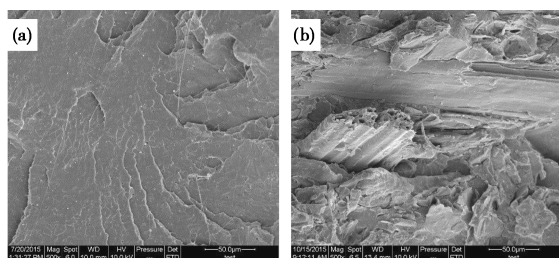


图2 PLA/麦秸粉复合材料的 SEM 图

[(a)未添加麦秸粉;(b)添加 10% 麦秸粉]

2.3 偶联剂用量对 PLA/麦秸粉复合材料微观形貌的影响

麦秸粉用量为 10%、PEG400 用量为 10%、助剂用量为 1% 条件下,不同偶联剂用量 PLA/麦秸粉复合材料的 SEM 图见图 3。从图 3(a)可以看出,在没有添加偶联剂 KH550 对麦秸粉进行改性的条件下,麦秸粉在 PLA 中存在一定程度的偏聚,麦秸粉表面没有被 PLA 树脂包覆完全,断面能够看到纤维束的抽出,而不是拔断,且纤维与 PLA 基体的接触面存在大而深的裂纹,说明两者的结合力弱,即两者的界面相容性差。从图 3(c)可以看出,在添加 6% KH550 条件下,麦秸粉在 PLA 树脂中分布相对均匀,偏聚现象减少,并且 PLA 树脂包覆麦秸粉表面效果良好,基本不存在断面脱落现象,纤维属于拔断,没有抽出,说明添加 6% 的 KH550,对提高两相

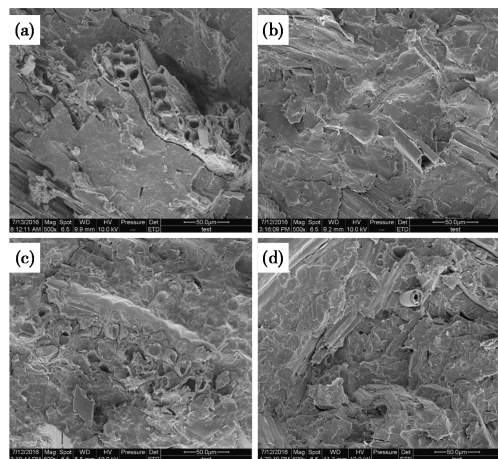


图3 不同偶联剂用量 PLA/麦秸粉复合材料的 SEM 图

[KH550 用量:(a)未添加,(b)添加 2%,(c)添加 6%,

(d)添加 8%]

的界面结合有良好的效果。从图 3(b)与图 3(d)可以看出,添加 2%、8% 的 KH550 对改变两相的相容性存在一定效果,但不如 6% 的添加量效果显著。原因是 KH550 添加量少时,KH550 不能有效包覆麦秸粉表面,添加量过多条件下会在麦秸粉表面形成多分子层,影响麦秸粉与 PLA 树脂的界面结合^[8]。

3 结论

采用麦秸粉、PLA、KH550、PEG400、助剂,成功制得 PLA/麦秸粉复合材料,并对麦秸粉、KH550、PEG400、助剂的用量对 PLA/麦秸粉复合材料力学性能的影响进行了探究。结果表明:麦秸粉用量过多会导致 PLA/麦秸粉复合材料的力学性能降低,这是因为麦秸粉质量轻,比重低,与 PLA 基体的相容性差,麦秸粉在体系中分散困难,两相界面结合处易发生团聚现象甚至凝聚成团,使体系的应力集中点及缺陷增多;添加 KH550 可以提高 PLA/麦秸粉复合材料的力学性能;在麦秸粉用量为 10%、PLA 用量为 90%、KH550 用量为 6%、PEG400 用量为 10%、助剂用量为 1% 条件下,制得的 PLA/麦秸粉复合材料的拉伸强度、断裂拉伸应变、弯曲强度和冲击强度分别达到 38.0MPa、40.0%、60.0MPa 和 14.0kJ/m²。PLA/麦秸粉复合材料具有较好的力学性能,应用前景广阔。

参考文献

- [1] 杨玲玲,李慧,钟志有.聚丙烯基木塑复合材料力学性能的研究[J].塑料科技,2010,38(2):36-39.
- [2] 汪群慧,孙晓红,孟令辉.工业评述生物降解性塑料-聚乳酸研究进展[J].塑料工业,2003,31(5):61-65.
- [3] Kristina O, Henrik L, Allan H. The nature and location of SEBSMA compatibilizer in polyethylene wood flour composites[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1998, 69(1): 201-209.
- [4] Gui Zongyan, Xu Yuanyuan, Gao Yun. Novel polyethylene glycol-based polyester-toughened polylactide [J]. Materials Letters, 2012, 71: 63-65.
- [5] 钱欣,田怡.聚乙二醇增塑聚乳酸的等温结晶动力学研究[J].塑料工业,2006,34(S1):221-223.
- [6] 朱栋君.不同填料及塑料基木塑复合材料模压成型工艺及其性能研究[D].南京:南京农业大学,2010.
- [7] 李春桃.硅烷偶联剂改性木粉/HDPE 复合材料的研究[D].哈尔滨:东北林业大学,2010.
- [8] Koay Seong Chun, Salmah Husseinsyah, Hakimah Osman. Mechanical and thermal properties of coconut shell powder filled polylactic acid biocomposites: effects of the filler content and silane coupling agent[J]. Journal of Polymer Research, 2014, 19(5): 990-996.

收稿日期:2017-04-05

修稿日期:2018-06-04