

表面处理剂对滑石粉改性聚乳酸的影响

张红娟 郑红娟 孙正谦

(河南工业大学材料科学与工程学院, 郑州 450000)

摘 要 通过改变聚乳酸(PLA)基体中滑石粉(talc)的添加量,探索滑石粉的最佳含量。在最佳含量的基础上分别用钛酸酯、硅烷偶联剂 KH550 和十八胺对滑石粉进行改性,研究不同表面处理剂对滑石粉/聚乳酸复合材料性能的影响。通过力学性能、差热分析(DTA)、动态再结晶和扫描电镜(SEM)等一系列测试手段对复合材料性能进行表征分析。结果表明:滑石粉含量在 1%(质量分数)时,复合材料的拉伸强度达到最大值,为 62.5MPa;滑石粉经硅烷偶联剂 KH550 改性后,复合材料的拉伸强度可进一步提高至 72.1MPa。表面处理后,滑石粉/聚乳酸复合材料的结晶速率相比较处理前进一步提高。

关键词 聚乳酸,滑石粉,表面处理,力学性能,结晶

Influence of surface treating agent on polylactic acid modified by talc powder

Zhang Hongjuan Zheng Hongjuan Sun Zhengqian

(School of Material Science and Engineering, Henan University of Technology,
Zhengzhou 450000)

Abstract The optimum content of talc powder was obtained by adding different amounts of talc powder to polylactic acid(PLA) matrix. Talc powder was modified by titanate, silane coupling agent KH-550 and octadecylamine in order to explore the effect of different surface modifiers on talc/PLA composites. The structure was characterized by tensile strength, thermal gravimetric analysis, dynamic recrystallization and scanning electron microscopy. The results showed that the tensile strength of talc/PLA composites reached 62.5MPa when the content of talc powder was 1wt%. The tensile strength of composite can be further increased to 72.1MPa when talc powder was modified by silane coupling agent KH-550. After treated by surface treating agents, the crystallinity of composites was significantly improved.

Key words polylactic acid, talc, surface treatment, mechanical property, crystallinity

聚乳酸(PLA)作为一种可由玉米、水稻、甜菜等为初始原料合成的环境友好型热塑性聚合物^[1],具有原料可再生、可生物降解^[2]、可生物吸收及可循环的优点^[3-4],是当前应用最广泛的生物材料之一^[5]。但 PLA 脆性大^[6]、热分解温度低等问题限制了其进一步应用,因此大量学者致力于对其进行性能改善^[7]。

常用的改性方法有共混^[8-9]、增塑及共聚改性。其中共混改性是较为常用的改性方式,它可以有效提高聚合物的机械性能及加工性能,降低成本。滑石粉(talc)是一种白色片状结构的无臭无味粉末,主要由含水的硅酸镁(分子式 $\text{Mg}_3[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$)

构成^[10],化学性质稳定且分散性强,常用于填料改性。在复合材料中可用作成核剂促进结晶,最终改变聚合物性质。近年来向聚合物中添加滑石粉来改善聚合物性能已越来越受研究者喜爱^[11]。

由于无机填料和聚合物基体的相容性较差,复合时容易在界面上形成空隙和缺陷,导致界面强度较低^[12]。而使用偶联剂对填料表面处理可解决这个问题,因此采用钛酸酯、硅烷偶联剂 KH550 和十八胺对滑石粉进行表面改性,并将改性后的滑石粉用作填料,从而研究表面处理剂对滑石粉/聚乳酸复合材料力学性能和热稳定性的影响。

基金项目:国家自然科学基金(21404032);郑州市科技局自然科学基金项目(20140771);河南省高等学校青年骨干教师资助项目(2014GGJS-062);河南工业大学校基金(2014JCYJ13)

作者简介:张红娟(1993-),女,硕士研究生,主要研究方向为微波原位法合成聚乳酸/生物质复合材料。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

聚乳酸(PLA, 3051D 型), 美国 Nature Works 公司; 滑石粉(3000 目), 大石桥市春生耐火厂; 钛酸酯(分析纯), 南京曙光化工集团; 硅烷偶联剂(KH550, 分析纯), 河南鸿佳化工厂; 十八胺(分析纯), 天津市天大化工实验厂; 石油醚(分析纯), 天津市风船化学试剂科技公司。

密炼机(SU-70 型), 常州苏研科技有限公司; 平板硫化机(XLB-400 * 400-1 型), 武汉市新洲区昌盛轻工机械设备厂; 万能力学试验机(WDW-50 型), 济南永科试验仪器有限公司; 偏光显微镜(XP-213 型), 上海比目仪器厂; 差示扫描量热仪(DTA, 200F3 型), 德国耐驰公司; 扫描电镜(SEM, INSPECT F50 型), FEI 公司。

1.2 实验过程

1.2.1 滑石粉表面改性

原料预处理: 取适量 PLA 和滑石粉放置于真空干燥箱中干燥备用。

滑石粉的表面改性: 将定量(改性剂用量均为滑石粉的 1%, wt, 质量分数, 下同)的钛酸酯、硅烷 KH550、十八胺分别溶于适量石油醚、无水乙醇和氯仿中, 充分搅拌后倒入装有滑石粉的烧杯中与其混合均匀, 干燥至恒重。

1.2.2 滑石粉/PLA 复合材料样条的制备

将不同配比的滑石粉与 PLA 加入密炼机进行混炼, 设置转速为 20r/min, 温度为 180℃, 密炼结束后迅速将熔融状的物料取出并切成小块。

将密炼过的滑石粉/PLA 复合材料放入金属模具中, 设置平板硫化机温度为 185℃, 预热后, 经合模、排气、保压, 得到平整的板材, 冷却后切成哑铃状。

1.2.3 性能表征

将哑铃状样条放置于万能力学试验机上, 两端夹紧, 以 10mm/min 拉伸速率拉伸, 直至试样拉断, 记录拉伸强度和断裂伸长率; 使用 DTA 进行分析, 称取约 10mg 试样, 设置升温速率为 10℃/min, 空气气氛下从室温状态升温到 600℃, 得到 DTA 曲线; 将试样从断面下端 3mm 处切断, 经离子溅射仪喷金处理后, 保持断面朝上, 用导电胶粘在样品台上, 关闭仓门, 利用 SEM 观察复合材料断面形态; 取少量复合材料样品, 切成小块放入热台, 按照表 1 中的 8 个阶段分别进行升降温操作, 通过偏光显微镜观察在升降温的过程中复合材料的动态结晶过程。

表 1 热台升降温参数

阶段	1	2	3	4	5	6	7	8
升降速率/(℃·min ⁻¹)	20	10	1	10	5	1	20	20
目标温度/℃	80	165	180	185	120	110	80	30
保温时间/min	1	1	2	1	1	10	1	1

2 结果与讨论

2.1 滑石粉含量和表面处理剂种类对滑石粉/PLA 复合材料力学性能的影响

2.1.1 滑石粉含量

滑石粉含量对滑石粉/PLA 复合材料力学性能的影响见图 1。由图可知, 滑石粉/PLA 复合材料的拉伸强度随着滑石粉含量增加呈现先增大后减小的趋势。在含量为 1% 时, 滑石粉/PLA 复合材料的拉伸强度达到最大值 62.5MPa, 相对于未添加滑石粉的 PLA 提升了 27.7%。这是由于少量滑石粉的成核作用使 PLA 更容易结晶^[13], 结晶后的 PLA 分子排列更加规整, 分子间的作用力也相应得到加强, 因此滑石粉的加入有效改善了滑石粉/PLA 复合材料的力学性能。

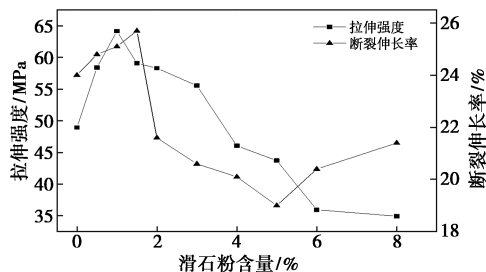


图 1 滑石粉含量对滑石粉/PLA 复合材料力学性能的影响

当滑石粉含量超过 1% 后, 滑石粉发生团聚的概率增大, 容易造成滑石粉/PLA 复合材料应力集中导致拉伸强度降低; 另外, 滑石粉含量过多会使 PLA 的分子链间距变大, 分子间作用力减小, 力学性能降低^[14]。

就断裂伸长率而言, 滑石粉含量为 0~1.5% 之间时, 滑石粉/PLA 复合材料的断裂伸长率随滑石粉含量的增加而增加, 断裂模式从脆性断裂转变为韧性断裂^[15]。但当滑石粉含量继续增加时, 由于结晶度增大使其脆性变大, 断裂伸长率降低。

2.1.2 表面处理剂种类

表面处理剂种类对滑石粉/PLA 复合材料力学性能的影响见表 2。由表可知, 在使用不同的表面

处理剂对滑石粉进行处理后,滑石粉/PLA 复合材料的拉伸强度均有所提高,且硅烷偶联剂 KH550 处理过的滑石粉对拉伸强度和断裂伸长率的提高效果最好,拉伸强度由未处理时的 62.5MPa 达到 72.1MPa。这是由于表面处理剂处理后的无机填料与基体的相容性进一步提高,使其更加均匀地分散在 PLA 基体中,在受到外力作用时,产生银纹现象,同时基体产生相应形变,以便于吸收外部施加的能量。滑石粉颗粒的存在,阻碍了形变向外的扩张,阻止了银纹继续演化成裂纹,最终提高了滑石粉/PLA 复合材料的力学性能。

表 2 表面处理剂种类对滑石粉/PLA 复合材料力学性能的影响

编号	处理类型	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%
1 [#]	未处理	62.5	25.2
2 [#]	钛酸酯改性	69.1	26.8
3 [#]	硅烷偶联剂 KH550 改性	72.1	27.4
4 [#]	十八胺改性	69.4	27.3

2.2 DTA 分析

1[#]、2[#]、3[#] 和 4[#] 的 DTA 曲线见图 2。

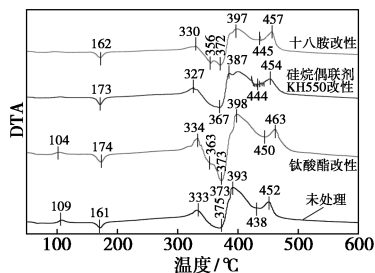


图 2 1[#](a)、2[#](b)、3[#](c) 和 4[#](d) 的 DTA 曲线图

由图可知,1[#] 的结晶温度为 109℃;2[#] 的结晶温度为 104℃;3[#] 和 4[#] 的结晶峰不明显。1[#] 的熔点为 161℃左右;2[#] 和 3[#] 的熔点分别可达到 174 和 173℃左右;4[#] 熔点为 162℃。

2.3 SEM 分析

1[#]、2[#]、3[#] 和 4[#] 的 SEM 图见图 3。由图可见,经表面处理剂处理后的滑石粉更好地分散到了 PLA 基体中,滑石粉颗粒在 PLA 基体中无团聚现象发生,分散均匀,表现出比改性前更好的分散性,可以更均匀地分布在 PLA 基体内,从而改善其机械嵌合力^[16]。且用偶联剂改性后滑石粉/PLA 复合材料断裂面不再平整,出现了一些较大的凸起和凹陷,这样当外力作用在滑石粉/PLA 复合材料时可以吸收一部分能量,提高了滑石粉/PLA 复合材料的力学性能,与前面拉伸强度测试结果相符合。

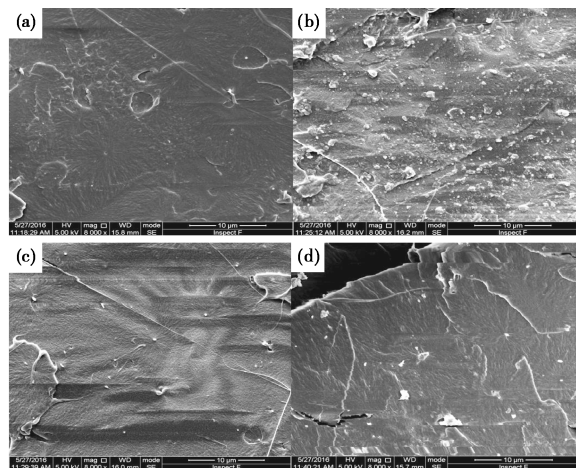


图 3 1[#](a)、2[#](b)、3[#](c) 和 4[#](d) 的断面 SEM 图

2.4 动态再结晶分析

PLA、1[#] 和 3[#] 的偏光显微镜图(100 倍)见图 4。在热台上进行滑石粉/PLA 复合材料的动态再结晶观察可以发现,大约在 169~177℃ 之间时,PLA 开始熔融。纯 PLA 的结晶温度为 120℃,1[#] 出现可见晶体时温度为 117℃,3[#] 出现可见的晶体时温度为 115℃。

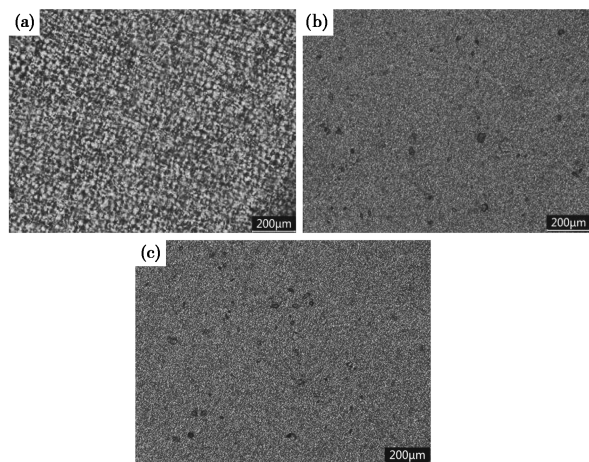


图 4 PLA(a)、1[#](b) 和 3[#](c) 的偏光显微镜图(100 倍)

由图可知,PLA 结晶后形成的球晶半径较大,结晶性能一般;在加入滑石粉以后,球晶的半径明显减小,结晶性能明显改善;再通过硅烷偶联剂 KH550 处理以后,球晶半径进一步减小,结晶性能进一步增强。由于每张照片的拍摄间隔一致,所以可以通过结晶时间来判断结晶速率,在加入滑石粉后,由于异相成核的作用,PLA 的结晶速率得到明显提高。

3 结论

(1)滑石粉含量为 1% 时,滑石粉/PLA 复合材

料拉伸强度达到最大值,为 62.5MPa;滑石粉经过硅烷偶联剂 KH550 改性后,其拉伸强度进一步提高至 72.1MPa,且断裂伸长率也所提高。

(2)DTA 分析表明表面处理剂对滑石粉进行处理可使滑石粉/PLA 复合材料的结晶温度有所降低;动态再结晶分析也表明滑石粉含量为 1% 的复合材料相对于未添加填料的 PLA 材料出现明显结晶,球晶半径减小且结晶速率得到提高,经过硅烷偶联剂 KH550 处理后结晶程度进一步提高。

参考文献

- [1] Sawyer D J. Bioprocessing-no longer a field of dreams[J]. Macromolecular Symposia, 2010, 201(201): 271-282.
- [2] Zhang J F, Sun X. Mechanical properties of poly(lactic acid)/starch composites compatibilized by maleic anhydride[J]. Biomacromolecules, 2004, 5(4): 1446.
- [3] Tran Huu Nam, Shinji Ogihara, Satoshi Kobayashi. Interfacial, mechanical and thermal properties of coir fiber-reinforced poly(lactic acid) biodegradable composites[J]. Advanced Composite Materials, 2012, 21(1): 103-122.
- [4] Rasal R M, Hirt D E. Micropatterning of covalently attached biotin on poly(lactic acid) film surfaces[J]. Macromolecular Bioscience, 2009, 9(10): 989-996.
- [5] Tian H, Tang Z, Zhuang X, et al. Biodegradable synthetic polymers: preparation, functionalization and biomedical application[J]. Progress in Polymer Science, 2012, 37(2): 237-280.
- [6] 钮金芬, 姚秉华, 闫焱. 生物降解塑料聚乳酸研究进展[J]. 工程塑料应用, 2010, 38(4): 89-92.
- [7] 梅芳芳, 彭娅, 孙飞, 等. 聚乳酸改性的研究进展[J]. 工程塑料应用, 2011, 39(9): 89-91.
- [8] 刘莉, 蒋玉梅. 凹凸棒黏土对聚乳酸结晶性能和热稳定性能的影响[J]. 复合材料学报, 2013, 30(2): 75-82.
- [9] 贾仕奎, 朱艳, 王忠, 等. POE-g-MA 对纳米 CaCO_3 /聚乳酸复合材料热及流变性能影响[J]. 复合材料学报, 2017, 34(2): 256-262.
- [10] 张竞, 程晓春, 徐青海, 等. 超细滑石粉/聚乳酸复合材料的制备与表征[J]. 塑料工业, 2011, 39(12): 76-79.
- [11] 左迎峰, 张彦华, 顾继友, 等. 偶联剂对玻璃纤维增强淀粉/聚乳酸复合材料性能的影响[J]. 材料导报, 2016, 30(20): 104-108.
- [12] 吴越, 周磊, 张莉莉, 等. 原位聚合法制备聚乳酸/滑石粉复合材料[J]. 中国塑料, 2012, 26(11): 44-49.
- [13] 邹俊, 舒友, 马腾, 等. 超细滑石粉填充聚乳酸共混薄膜的制备及性能研究[J]. 塑料工业, 2010, 38(11): 13-16.
- [14] 余凤涓, 刘涛, 赵秀丽, 等. 滑石粉改性聚乳酸及其增强增韧机理研究[C]. 成都: 中国化学会学术年会, 2012.
- [14] Schmidt S C, Hillmyer M A. Polylactide stereocomplex crystallites as nucleating agents for isotactic polylactide[J]. Journal of Polymer Science Part B Polymer Physics, 2001, 39(3): 300-313.
- [15] Chun K S, Husseinsyah S, Osman H. 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, 2012, 19(5): 9859.
- [16] 宋丽贤, 姚妮娜, 宋英泽, 等. 木粉/聚乳酸可降解复合材料性能研究[J]. 功能材料, 2014, 45(5): 5037-5040.

收稿日期: 2017-10-09

(上接第 206 页)

参考文献

- [1] 田艳, 张敏, 程爱民. 壳聚糖及其衍生物在工业污水处理中的研究及应用[J]. 工业水处理, 2007, 27(3): 7-9.
- [2] 郝明, 陈建中, 陈长安. 壳聚糖及其衍生物在水处理中的研究进展[J]. 西南给排水, 2008, 30(6): 32-33.
- [3] 孙胜玲, 王丽, 吴瑾. 壳聚糖及其衍生物对金属离子吸附研究[J]. 高分子通报, 2005, 32(6): 58-69.
- [4] 刘其凤, 任慧霞. 壳聚糖的结构修饰及其应用[J]. 生命的化学, 2004, 24(3): 252-256.
- [5] Wan N W S, Endud C S, Mayanar R. Removal of copper(II) ions from aqueous solution onto chitosan and cross-linked chitosan beads[J]. Reactive and Functional Polymers, 2002, 50(2): 181-190.
- [6] Yoshiaki Shimizu, Sinya Izumi, Yoshihiro Saito, et al. Ethylenediamine tetraacetic acid modification of cross-linked chitosan designed for a novel metal-ion adsorbent[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2004, 92(5): 2758-2764.
- [7] Juang R S, Shao H J. Effect of pH on competitive adsorption of Cu(II), Ni(II), and Zn(II) from water onto chitosan beads[J]. Adsorption, 2002, 8(1): 71-78.
- [8] Vandana Singh, Ashutosh Tiwari, Devendra Narayan Tripathi, et al. Microwave enhanced synthesis of chitosan-graft-polyacrylamide[J]. Polymer, 2006, 47(18): 254-260.
- [9] Copello G J, Varela F, Marti nez Vivot R, et al. Immobilized chitosan as biosorbent for the removal of Cd(II), Cr(III) and Cr(VI) from aqueous solutions[J]. Bioresource Technology, 2008, 99(14): 6538-6544.
- [10] 李琛. 改性壳聚糖处理重金属废水研究现状[J]. 电镀与精饰, 2011, 33(10): 21-25.
- [11] 陈煜, 陆铭, 罗运军, 等. 甲壳素和壳聚糖的接枝共聚改性[J]. 高分子通报, 2004(2): 54-62.
- [12] GB/T8538—2008 饮用天然矿泉水检验方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.

收稿日期: 2017-09-20

修稿日期: 2018-10-25