

纳米纤维素/聚丁二酸丁二醇酯母粒改性聚乳酸的 结晶与力学性能研究

张奇锋 王 忠 贾仕奎* 曹 乐 张向阳 赵中国

(陕西理工大学材料科学与工程学院, 汉中 723000)

摘 要 以聚乳酸(PLA)为基体,聚丁二酸丁二醇酯(PBS)为增韧相,纳米纤维素(CNF)为增强相,采用不同的挤出温度,利用双螺杆挤出机熔融共混制备出一系列 CNF/PBS 母粒改性 PLA 复合材料。采用扫描电子显微镜、广角 X 射线衍射仪、差示扫描量热仪、偏光显微镜和万能试验机以及悬臂梁冲击试验机对复合材料的结晶和力学性能进行测试。结果表明:CNF 可以起到异相成核的作用,但含量过多易引起团聚;与纯 PLA 相比,当 CNF/PBS 复合母粒的添加量为 20% 时,低温挤出的复合材料的结晶度、冲击强度分别提高了 10.66% 和 141.51%,拉伸强度仅下降 14.86%;当 CNF/PBS 母粒的添加为 20% 时,低温挤出的 PLA 基复合材料的结晶度、拉伸强度和冲击强度分别较高温下挤出的复合材料提高了 11.61%、3.82% 和 16.37%。

关键词 聚乳酸,聚丁二酸丁二醇酯,纳米纤维素,结晶性能,力学性能

Crystallization and mechanical property of PLA modified by CNF/PBS masterbatch

Zhang Qifeng Wang Zhong Jia Shikui Cao Le Zhang Xiangyang Zhao Zhongguo

(School of Materials Science and Engineering, Shaanxi University of Technology,
Hanzhong 723000)

Abstract Polylactic acid (PLA) as matrix material, polybutylene succinate (PBS) as toughening phase, and cellulose nanofiber (CNF) as reinforcing phase, a series of CNF/PBS modified PLA composites were prepared by melt blending using twin-screw extruder with different extrusion temperatures. The crystallization and mechanical properties of the composites were tested by scanning electron microscope (SEM), wide-angle X-ray diffractometer (WAXD), differential scanning calorimeter (DSC), polarized light microscope (POM), universal testing machine and cantilever beam impact testing machine. The results shown that CNF can played the role of heterogeneous nucleation, but excessive content CNF led to agglomeration. Compared with pure PLA, when the mass fraction of CNF/PBS composite masterbatch was 20%, the crystallinity and impact strength of the PLA composite at low extrusion temperature were increased by 10.66% and 141.51%, and tensile strength was decreased by 14.86%. When the mass fraction of CNF/PBS composite masterbatch was 20%, the crystallinity, tensile strength and impact strength of CNF/PBS/PLA composites extruded at low temperatures were 11.61%, 3.82% and 16.37% higher than those of extruded composites at high temperature respectively.

Key words PLA, PBS, CNF, crystallization performance, mechanical property

高分子材料在社会的进步发展中起着至关重要的作用,但是伴随着石油化工资源日益枯竭,石油基塑料难以回收循环利用且对环境的污染日益严重,使得人们对生物可降解材料的关注越来越广泛^[1-3]。聚乳酸(PLA)是一种环境友好型生物可降解高分子

材料,其具有优异的生物相容性、强度和加工性能,已广泛应用于医疗、食品、包装及农业等领域^[4-5]。但是其脆性大、韧性差及结晶速率缓慢等缺点使其更广泛的应用受到限制^[6-7]。因此,制备综合性能好的 PLA 具有重要意义。

基金项目:国家自然科学基金(51703121),中国博士后科学基金特别资助项目(2018T111050)

作者简介:张奇锋(1995-),男,硕士研究生,主要研究方向为生物可降解聚合物复合材料及电子屏蔽性能研究。

联系人:贾仕奎(1985-),男,博士,副教授,主要研究方向为聚合物基复合材料先进制备、微观形态及性能研究。

聚丁二酸丁二醇酯(PBS)具有良好的生物可降解性,与其他生物降解材料相比,其具有较好的力学性能和耐热性能,将 PBS 加入到 PLA 内能有效地改善其韧性和热稳定性^[8-10]。纳米纤维素(CNF)是一种环境友好型的纳米生物质纤维素材料,其不仅具有优异的可降解性、力学性能及生物相容性,还具有质轻和可再生等特性,使其在高性能复合材料中显示出巨大的应用前景,是制备复合材料的理想填充材料^[11-13]。

本研究以 PLA 为基体,PBS 为增韧相,CNF 为增强相,利用熔融共混法制备 CNF/PBS 复合母粒改性 PLA 基复合材料,以此探究挤出温度和 CNF/PBS 复合母粒含量对 PLA 结晶及力学性能的影响,从而为制备高性能和多功能化的 PLA 基复合材料提供实验及理论基础。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

聚乳酸(PLA, 4032D, $M_w = 1.5 \times 10^5$ g/mol, MFR=7.72g/10min),美国 Nature Works 公司;聚丁二酸丁二醇酯(PBS, 1020MD, $M_w = 1 \times 10^5$ g/mol, MFR=25g/10min),日本昭和化学有限公司;纳米纤维素(CNF),湖州市菱湖新望化学有限公司。

双螺杆挤出机(SHJ-20B 型),南京海思挤出设备有限公司;立式注塑机(MA860/260G 型),海天塑机集团有限公司;差示扫描量热仪(DSC, TGA/DSC1 型),瑞士梅特勒-托利多仪器有限公司;扫描电子显微镜(SEM, Phenom G2 pure 型),美国/荷兰 Phenom-world 公司;广角 X 射线衍射仪(WAXD, Ultima IV 型),日本理学株式会社;偏光显微镜(POM, Scope A1 型),德国 Carl Zeiss 公司;悬臂梁冲击试验机(JJ-5.5 型)、万能试验机(LDS-20KN 型),长春市智能仪器设备有限公司。

1.2 CNF/PBS 复合母粒的制备

将 CNF 和 PBS 粒料在真空烘箱中于 70℃ 下干燥 8h,按一定配比称量物料混合均匀(PBS 与 CNF 的质量比为 85:15);将混合均匀的物料通过双螺杆挤出机熔融共混切粒,经切粒后的物料在 70℃ 下干燥 12h,备用。其中挤出机各段温度设置为 115℃、125℃、125℃ 和 120℃。

1.3 CNF/PBS/PLA 复合材料的制备

将 CNF/PBS 复合母粒和 PLA 粒料在真空烘箱中于 60℃ 下干燥 8h,按表 1 配方称量物料混合均

匀;混合均匀的物料通过双螺杆挤出机熔融共混,挤出切粒,切粒后的物料在 60℃ 下干燥 8h,再通过立式注塑机注塑成标准的力学性能样条;注塑好的样条在 30℃ 下消除热历史和应力集中 12h,以备测试与使用。对于低温挤出方案:各段温度设置为 160℃、165℃、170℃ 和 170℃,对于高温挤出方案:各段温度设置为 180℃、185℃、190℃ 和 190℃;然后,低温和高温挤出粒料再注塑成标准力学样条,注塑机各段温度均设置为 170℃、175℃ 和 170℃。

表 1 CNF/PBS/PLA 复合材料配方表

试样编号	挤出各段温度/℃	PLA/%	CNF/PBS 母粒/%
0#	180、185、190、190	100	0
1#	160、165、170、170	95	5
2#	160、165、170、170	80	20
3#	160、165、170、170	65	35
4#	180、185、190、190	95	5
5#	180、185、190、190	80	20
6#	180、185、190、190	65	35

注:挤出各段温度分别为加热一区、二区、三区 and 口模这 4 段温度。

1.4 测试与表征

对复合材料的冲击断面形态进行 SEM 观察,冲击断面进行喷金处理,观察复合材料的断面形态;对复合材料的结晶形态进行 WAXD 表征,电压 40kV,电流 40mA,扫描范围 5~70°,扫描步进 4°/min;对复合材料的晶体形貌进行 POM 观察,以 10℃/min 的升温速率升至 200℃,保温 10min,热压成薄片,再以 20℃/min 降温速率降温至 105℃,保温 10min,观察试样;对复合材料的结晶性能进行 DSC 测试,试样质量为 8~20mg, N₂ 保护,气体流量 50mL/min,升温速率 10℃/min,升温范围 30~220℃。根据结晶焓与熔融焓计算结晶度(X_c),见式(1);参照 GB/T 1040—2006 对复合材料样条进行拉伸性能测试,试样尺寸为 130mm×10mm×4mm,拉伸速率为 10mm/min,每组测试 5 个试样,取平均值;参照 GB/T 1843—2008 对复合材料进行缺口冲击性能测试,试样尺寸为 64mm×10mm×4mm, V 型缺口,缺口深度为 2mm,每组测试 5 个试样,取平均值。

$$X_c = \frac{\Delta H_m - \Delta H_{cc}}{\Delta H_f \times W_{PLA}} \quad (1)$$

式中, ΔH_m 为 PLA 基复合材料的熔融焓, J/g; ΔH_{cc} 为 PLA 基复合材料的冷结晶焓, J/g; ΔH_f 为

完全结晶时 PLA 的熔融焓,为 93.6 J/g ; W_{PLA} 为复合材料中 PLA 的质量分数^[14], %。

2 结果与讨论

2.1 CNF/PBS/PLA 复合材料的 SEM 分析

图 1 为纯 PLA 和 CNF/PBS/PLA 复合材料的冲击断面 SEM 图。

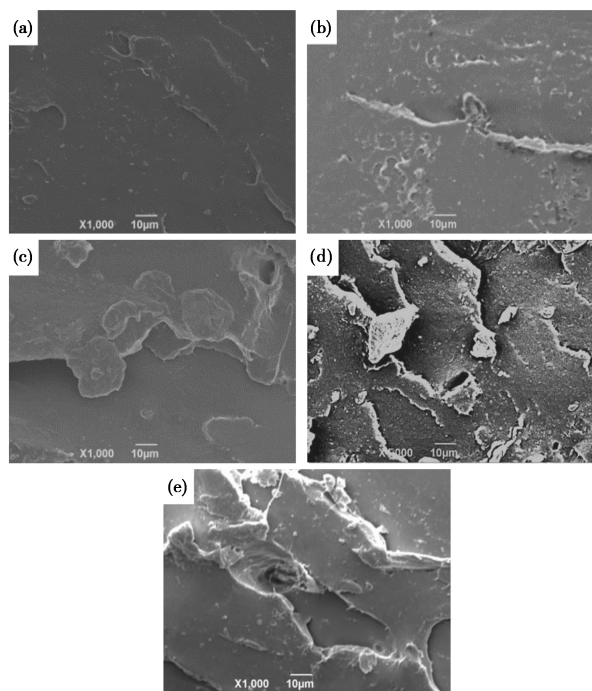


图 1 纯 PLA 和 CNF/PBS/PLA 复合材料的冲击断面 SEM 图

[(a) 0# ; (b) 1# ; (c) 2# ; (d) 3# ; (e) 5#]

由图可见,纯 PLA 的断面处较为平滑,表面出现明显的应力发白现象,为典型的脆性断裂(0#)。当加入 CNF/PBS 复合母粒后(1# 和 2#),随着 CNF/PBS 复合母粒添加量的提高,CNF/PBS/PLA 复合材料的断面明显变得粗糙,存在明显的阶梯状,其断裂面从脆性断裂转为韧性断裂,并且可以看出,CNF/PBS 复合母粒与 PLA 基体有较好的界面结合,当 CNF/PBS 复合母粒添加量为 35% 时(3#),CNF 出现一定程度的团聚,说明适量 CNF/PBS 复合母粒的加入对 PLA 基体有很好的增韧作用;对比不同挤出温度下 CNF/PBS/PLA 复合材料的冲击断面形貌图(2# 和 5#),无法看出 CNF 是否发生迁移,但是可以看出在高温下挤出的 CNF/PBS/PLA 复合材料断面中,CNF 出现了一定程度的团聚,这可能是在高的挤出温度下 PBS 的黏度明显减低,致使 CNF 更易分散在 PBS 相中,从而出现 CNF 在 PLA 基体中少量团聚的现象。

2.2 CNF/PBS/PLA 复合材料的 WAXD 分析

图 2 为纯 PLA 和 CNF/PBS/PLA 复合材料的 WAXD 谱图。由图可见,纯 PLA 和 CNF/PBS/PLA 复合材料具有相似的 WAXD 曲线,说明 CNF/PBS 复合母粒的加入并未改变 PLA 的晶体结构;纯 PLA 在 $2\theta=17.8^\circ$ 附近出现了一个较为宽泛的“馒头峰”,这是半结晶聚合物的特征峰型(0#);当 CNF/PBS 复合母粒的添加量为 5% 时(1#),复合材料的结晶衍射峰强度有轻微提高,说明 CNF 起到了异相成核的作用,使 PLA 基复合材料的结晶进一步完善,结晶完整性提高;随着 CNF/PBS 复合母粒添加量的提高(2# 和 3#),在 $2\theta=22.6^\circ$ 处出现了尖峰,且随着复合母粒添加量的增加而增强,对应 PBS 的晶面指数为(110)晶面的特征衍射峰;当 CNF/PBS 复合母粒的添加量为 20% 时,对比不同挤出温度下 CNF/PBS/PLA 复合材料的衍射曲线,“馒头峰”强度变化不太明显,但是在 $2\theta=22.6^\circ$ 的衍射峰由于温度的提高,强度降低较为明显,这可能是由于 PBS 在高温下,出现了少量的热剪切降解,从而导致 $2\theta=22.6^\circ$ 处 PBS 的衍射峰强度降低(2# 和 5#)。

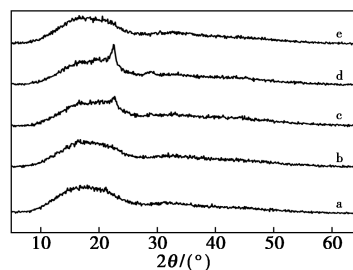


图 2 纯 PLA 和 CNF/PBS/PLA 复合材料的 WAXD 谱图

(a: 0# ; b: 1# ; c: 2# ; d: 3# ; e: 5#)

2.3 CNF/PBS/PLA 复合材料的 POM 分析

图 3 为纯 PLA 和 CNF/PBS/PLA 复合材料的 POM 图片。

由图可见,纯 PLA 的晶体形貌以大尺寸球晶为主,晶核数目较少,这是由于 PLA 特殊的分子结构,导致大分子链的折叠、堆积较为困难,故形成的晶核数目较少(0#);随着 CNF/PBS 复合母粒添加量的增加,PLA 晶体的尺寸变小,晶粒细化,球晶数量增多,成核密度增大,晶体不规则,这一方面是由于 CNF 具有一定的成核作用,会形成大量的晶核,另一方面可能是 PBS 加快了 PLA 分子链的运动,导致大量的晶核在有限的空间内生长,相邻球晶之间相互挤压,最终形成形状不规则的晶体(1#、2# 和

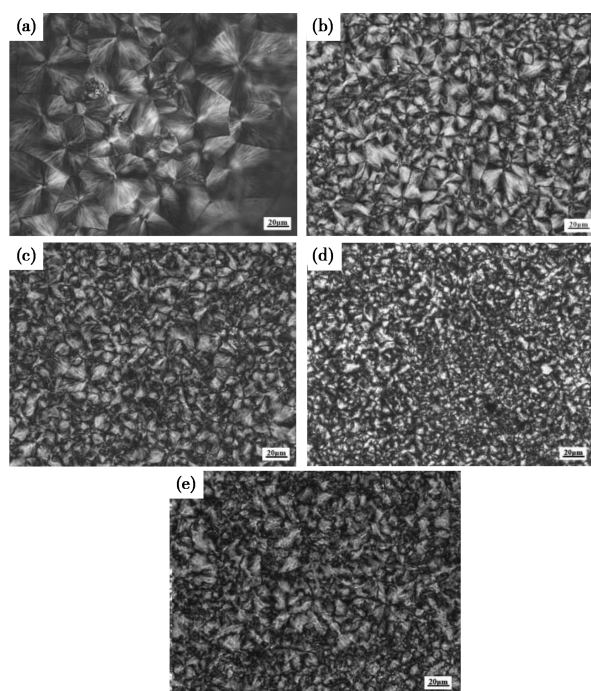


图3 纯 PLA 和 CNF/PBS/PLA 复合材料的 POM 图
[(a)0[#]; (b)1[#]; (c)2[#]; (d)3[#]; (e)5[#]]

3[#]);对比不同挤出温度下 CNF/PBS/PLA 复合材料的 POM 图片(2[#]和 5[#]),CNF/PBS/PLA 复合材料随着温度的升高球晶的完整性均被破坏,晶界均变得模糊,较完整的晶体数目减少。

2.4 CNF/PBS/PLA 复合材料的 DSC 分析

纯 PLA 和 CNF/PBS/PLA 复合材料的第二段升温 DSC 曲线见图 4。表 2 给出了纯 PLA 和 CNF/PBS/PLA 复合材料的玻璃化转变温度(T_g)、冷结晶峰温度(T_{cc})、熔融温度(T_m)以及对应的焓值(ΔH)和结晶度(X_c)等相关性能参数。从图 4 和表 2 可以看出,纯 PLA 的 T_{cc} 为 110℃,这是由于在降温过程中,PLA 分子链末端还未排列规整就被冻结,再次升温时,分子链又开始运动,出现边升温、边结晶的现象,形成冷结晶峰(0[#]);当加入 CNF/PBS 复合母粒后,发现随着复合母粒含量的增加,CNF/PBS/PLA 复合材料的 T_{cc} 有很明显地降低,当 CNF/PBS 复合母粒的添加量为 35%时(3[#]),CNF/PBS/PLA 复合材料的冷结晶峰消失,说明随着 CNF/PBS 复合母粒含量的增加,PLA 的结晶峰向低温方向移动,非等温结晶能力增强, T_{cc} 降低, X_c 升高;对比不同挤出温度下 CNF/PBS/PLA 复合材料的 DSC 相关性能参数,发现在高温下,PBS 的熔融焓值降低,说明 PBS 在高温下可能出现了少量的热剪切降解(5[#]);并且,不难发现,在高温下,CNF/PBS/PLA 复合材料的 X_c 相比较于低温下的 CNF/

PBS/PLA 复合材料有很明显地降低,这是由于复合材料经过高温挤出,部分 PBS 出现热剪切降解,并导致 CNF 更多地分散在 PBS 相中,因此在降温结晶过程中未起到明显的异相成核作用,结晶完整性降低,从而导致结晶度降低。同时,从表 2 得知,纯 PLA 的 X_c 仅为 9.53%。随着 CNF/PBS 母粒添加量的增加,PLA 的 X_c 提高,当母粒添加量为 20%和 35%时,低温挤出的复合材料的 X_c 分别较纯 PLA 增加了 10.66%和 31.74%。而当母粒添加量为 20%时,高温挤出的复合材料的 X_c 较纯 PLA 出现了轻微的下降,较相应低温挤出复合材料的 X_c 下降了 11.61%。

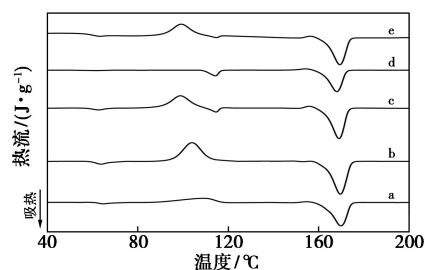


图4 纯 PLA 和 CNF/PBS/PLA 复合材料的第二段升温 DSC 曲线图
(a:0[#]; b:1[#]; c:2[#]; d:3[#]; e:5[#])

表 2 CNF/PBS/PLA 复合材料的 DSC 相关性能参数

试样编号	0 [#]	1 [#]	2 [#]	3 [#]	5 [#]
$T_{g-PLA}/^{\circ}\text{C}$	65	64	63	63	63
$T_{cc-PLA}/^{\circ}\text{C}$	110	104	99	—	99
$T_{m-PBS}/^{\circ}\text{C}$	—	—	115	115	115
$T_{m-PLA}/^{\circ}\text{C}$	170	169	169	169	169.5
$\Delta H_{cc-PLA}/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	17.56	20.46	13.93	—	18.31
$\Delta H_{m-PBS}/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	—	—	2.62	4.16	2.14
$\Delta H_{m-PLA}/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	26.48	29.79	29.05	25.11	24.74
$X_{c-PLA}/\%$	9.53	10.49	20.19	41.27	8.58

2.5 CNF/PBS/PLA 复合材料的力学性能分析

纯 PLA 和 CNF/PBS/PLA 复合材料的拉伸强度曲线见图 5。

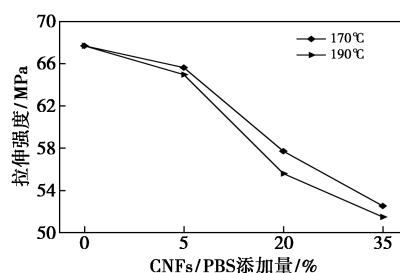


图5 纯 PLA 和 CNF/PBS/PLA 复合材料的拉伸强度曲线图

由图可见,纯 PLA 的拉伸强度为 67.68MPa,随着 CNF/PBS 复合母粒含量的增加,CNF/PBS/PLA 复合材料的拉伸强度呈现下降的趋势;当 CNF/PBS 复合母粒添加量为 5% 时,此时复合材料的拉伸强度为 65.62MPa,较纯 PLA 下降了 3.05%,拉伸强度下降的不是很明显,当 CNF/PBS 复合母粒添加量为 20% 时,此时复合材料的拉伸强度为 57.62MPa,较纯 PLA 仅下降了 14.86%,拉伸强度下降很明显,当 CNF/PBS 复合母粒的添加量继续增加达到 35% 时,复合材料的拉伸强度下降速率减弱,这是因为当 CNF/PBS 复合母粒含量较低时,其主要以填料的形式存在于体系中,复合材料的拉伸强度主要由 PLA 部分提供,但是 PBS 是具有柔顺分子链的聚合物,自身拉伸性能较差,CNF/PBS/PLA 复合材料的拉伸强度由于 PLA 的减少而持续下降,当 CNF/PBS 含量持续增加,复合材料的拉伸强度逐渐由两相共同提供,所以拉伸强度开始稍趋于平缓^[15];当 CNF/PBS 复合母粒添加量为 20% 时,对比不同挤出温度下 CNF/PBS/PLA 复合材料的拉伸强度曲线,发现在低温下挤出的 CNF/PBS/PLA 复合材料的拉伸强度较高温下挤出的 CNF/PBS/PLA 复合材料提高了 3.82%,这可能是在高温条件下,PBS 出现热剪切降解,因而拉伸强度下降。

纯 PLA 和 CNF/PBS/PLA 复合材料的缺口冲击强度曲线见图 6。

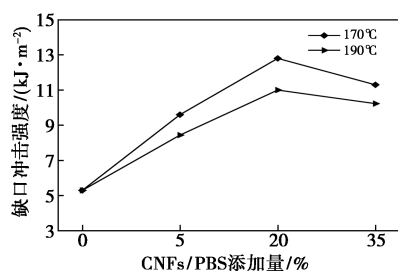


图6 纯 PLA 和 CNF/PBS/PLA 复合材料的缺口冲击强度曲线图

由图可见,纯 PLA 的冲击强度为 5.3kJ/m²,随着 CNF/PBS 复合母粒含量的增加,CNF/PBS/PLA 复合材料的冲击强度呈现先上升后下降的趋势,这是因为当 CNF/PBS 复合母粒含量较低时,其作为连续相,可以很好地分散在 PLA 基体中,形成稳定的“海-岛”结构,并且 CNF 作为刚性粒子,具有吸收应力的作用。当 CNF/PBS 复合母粒的添加量为 20% 时,复合材料的冲击强度为 12.66kJ/m²,较纯 PLA 提高了 141.51%;当 CNF/PBS 添加量过多

时,PBS 颗粒相互粘结,CNF 团聚现象明显,“海-岛”结构被破坏,两相界面明显,从而产生应力集中的现象导致冲击性能下降^[16];当 CNF/PBS 复合母粒添加量为 20% 时,对比不同挤出温度下 CNF/PBS/PLA 复合材料的冲击强度曲线,发现在低温下挤出的 CNF/PBS/PLA 复合材料的冲击强度较高温下挤出的 CNF/PBS/PLA 复合材料的提高了 16.37%,这可能是因为在高温条件下,PBS 发生了少量的热剪切降解,从而出现部分小分子量的 PBS,降低了银纹-剪切带现象的发生,从而导致复合材料的韧性下降。

3 结论

(1)通过 WAXD 测试发现,CNF 起到了异相成核的作用,使 PLA 基复合材料的结晶进一步完善,结晶完整性提高。

(2)通过 POM 和 DSC 测试发现,随着 CNF/PBS 复合母粒添加量的增加,PLA 晶体晶粒细化,球晶数量增多,冷结晶峰消失,结晶度提高;与低温下挤出的 CNF/PBS/PLA 复合材料相比,高温下挤出的 CNF/PBS/PLA 复合材料的结晶完整性降低,导致结晶度降低。

(3)通过力学性能测试发现,随着 CNF/PBS 复合母粒含量的增加,CNF/PBS/PLA 复合材料的拉伸强度呈下降趋势,冲击强度呈先升高后下降趋势;其中,当 CNF/PBS 复合母粒的添加量为 20% 时,低温挤出的复合材料的冲击强度最大,较纯 PLA 提高了 141.51%,拉伸强度较纯 PLA 仅下降了 14.86%。

(4)通过 SEM 观察发现,在高温下挤出的 CNF/PBS/PLA 复合材料中,CNF 出现了一定程度的团聚,CNF/PBS 在 PLA 基体中的相容性较低温下的复合材料有一定的下降。

参考文献

- [1] 王志刚,胡广,任杰.聚乳酸基生物降解共混物的制备及应用[J].塑料,2017,46(2):125-129.
- [2] 史可,张晶,苏婷婷,等.生物可降解塑料的改性研究进展[J].化工新型材料,2019,47(4):29-33.
- [3] 邵菲菲,刘立志.PBAT/PLA 共混物的热力学性能和结晶性能的研究[J].塑料工业,2019,47(6):86-91.
- [4] 孙晨露,刘喜军,白小杰.PDMS-PEG 增韧改性 PLA 及其共混物性能研究[J].化工新型材料,2019,47(4):58-62.
- [5] Manapat J Z, Mangadlao J D, Tiu B D B, et al. High-strength stereolithographic 3D printed nanocomposites: graphene oxide metastability[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(11):10085-10093.

(下转第 156 页)