

EOC-g-MAH 共混增韧 PLA/HGB 复合材料的结构及性能

杨继年¹ 许爱琴² 丁国新¹ 王艳丽¹

(1 安徽理工大学材料科学与工程学院, 淮南 232001)

(2 连云港沃利帕森信息技术有限公司南京分公司, 南京 210019)

文 摘 采用熔融共混和模压成型工艺制备了马来酸酐接枝聚烯烃弹性体(EOC-g-MAH)共混增韧聚乳酸/中空玻璃微珠(PLA/HGB)复合材料,考察了EOC-g-MAH的质量分数对复合材料的微观结构、力学性能和热稳定性的影响。结果表明,EOC-g-MAH的引入促进了基体对HGB的表面润湿,显著增强了两者的界面结合。随EOC-g-MAH的含量增加,PLA/HGB复合材料的拉伸强度先上升后降低,并在含量为3%时达到最大值,较未改性体系提高了14.23%,而弹性模量持续下降。在0~9%内,PLA/HGB复合材料的冲击韧性先急剧上升而后趋缓,当EOC-g-MAH的添加量为7%时,即可使增韧体系的冲击韧性提高近40%,表明EOC-g-MAH更有利于提高PLA/HGB复合材料的抗冲击性能。EOC-g-MAH的引入使复合体系的热分解过程由一阶失重转变为两阶失重,但对热分解温度几乎没有影响。

关键词 聚乳酸,中空玻璃微珠,力学性能,热稳定性

Investigation on The Morphologies and Properties of PLA/HGB Composites Toughened by EOC-g-MAH

Yang Jinian¹ Xu Aiqin² Ding Guoxin¹ Wang Yanli¹

(1 School of Materials Science and Engineering, Anhui University of Science and Technology, Huainan 232001)

(2 WorleyParsons China, Nanjing Office, Nanjing 210019)

Abstract The poly (lactic acid)/hollow glass beads (PLA/HGB) composites toughened by maleic anhydride grafted ethylene-1-octene copolymer (EOC-g-MAH) were fabricated *via* molten and compression molding. The effects of mass fraction of EOC-g-MAH on the microstructures, mechanical properties and thermal stabilities of the composites were investigated. The results indicate that the superficial wettabilities of PLA to HGB are facilitated with the presence of EOC-g-MAH and the interfacial adhesion between the matrix and HGB is enhanced remarkably. The tensile strength of PLA/HGB composites is increased firstly and then decreased. With 3% EOC-g-MAH, the peak value of tensile strength is obtained which is 14.23% higher than the controlled sample, whereas the elastic modulus is declined continuously. In this investigative range, the impact toughness exhibits the trend of rapid increasing and then moderating with the increase of PP-g-MAH. However, only 7% mass fraction of EOC-g-MAH could lead to a nearly 40% improvement in impact toughness which indicates that the EOC-g-MAH is preferred to improve the impact resistance of PLA/HGB composites. The existence of EOC-g-MAH varies the procedures of thermal decomposition of PLA/HGB composites from one step weight-loss to two step weight-loss, whereas hardly influence is shown on the thermal decomposition temperature.

Key words Poly (lactic acid), Hollow glass bead, Mechanical property, Thermal stability

0 引言

聚乳酸(PLA)以其植物原料的可再生性、优异的生物相容性和可吸水性、可完全生物降解及可媲美通用树脂的力学性能而成为现阶段的研究热点之一,其产品已

广泛应用于农业、生物医药及包装材料等领域^[1]。目前针对PLA自身的耐热性差和韧性低的缺点,多通过接枝、共聚、共混、纤维增强、纳米粒子填充及添加增塑剂等物理和化学方法进行增韧和增强改性^[2-10]。

收稿日期: 2013-01-16

基金项目:安徽省教育厅博士生企业行科研基金;安徽理工大学青年教师科研基金(QN201116);安徽理工大学人才引进基金资助项目(2010-11060)

作者简介:杨继年,1981年出生,博士,讲师,主要从事聚合物基复合材料/泡沫材料研究。E-mail: yangjinian@163.com

中空玻璃微珠(HGB)因质量轻、性质稳定、无应力集中和可以通过改变其粒径达到控制密度等优点,其与聚合物共混已成为制备轻质高强复合材料的重要途径,是复合材料工业最有用的填料之一^[11]。在有关 HGB 填充 PLA 的研究中,Hu 发现添加表观密度 1.0 g/cm^3 且平均粒径 $4 \mu\text{m}$ 的 HGB 尽管能使 PLA/HGB 复合材料的冲击韧性稍有提高,但效果仍很有限^[12];作者的前期工作也显示,在 PLA 中引入表观密度 0.2 g/cm^3 和粒径 $30 \sim 75 \mu\text{m}$ 的 HGB 后,虽能提高 PLA/HGB 复合体系的比力学性能^[13],但却导致其实际强度和冲击韧性的降低。鉴于此,本文拟利用具有增容和增韧特性的马来酸酐接枝乙烯-1-辛烯共聚物(EOC-g-MAH)对 PLA/HGB 复合材料进行共混增韧改性,着重考察 EOC-g-MAH 的含量对复合材料的结构和性能的影响规律。

1 实验

1.1 原材料与试剂

聚乳酸(PLA),REVODE101,浙江海正生物材料公司提供,密度 1.25 g/cm^3 ;HGB,OLH-A,河北廊坊澳澜公司产品,密度 0.2 g/cm^3 ,粒径 $30 \sim 75 \mu\text{m}$;硅烷偶联剂,KH-550,南京曙光化工集团提供;马来酸酐接枝乙烯-1-辛烯共聚物(EOC-g-MAH),HD800E,接枝率 $>0.8\%$,南京华都科技公司产品;液体石蜡,化学纯,蚌埠化学试剂厂产品;二甲基硅油,分析纯,天津博迪化工有限公司提供。

1.2 试样制备

将 HGB 在 100°C 下干燥 40 min ,于室温下 $1 \text{ vol}\%$ 的 KH-550 乙醇溶液中浸润 20 min ,然后在 110°C 空气中处理 10 min 。按配方称取一定比例的 PLA、HGB 和 EOC-g-MAH,加入适量液体石蜡并经过预混合后,置于双辊开炼机(型号 XK-160)中进行熔融共混($125 \sim 135^\circ\text{C}$, 30 min),再将共混料置于经过预热(140°C)的模具中($400 \text{ mm} \times 400 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$),二甲基硅油为脱模剂,在平板硫化机(型号 350X350)上于温度为 140°C 、压力为 15 MPa 下进行热压成型 10 min (排气 2 次),而后经水冷得到复合材料。实验中 PLA 与 HGB 的体积比固定为 $85/15$,EOC-g-MAH 的质量分数为 PLA+HGB 总量的 0.1% 、 3% 、 5% 、 7% 和 9% 。

1.3 性能表征

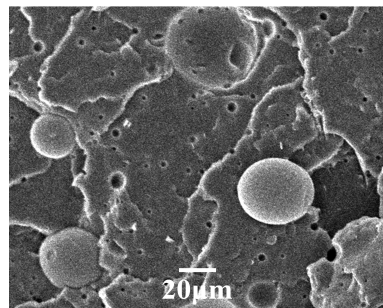
PLA/HGB 复合材料试样经过表面喷金处理后用 S-3000N 扫描电镜(SEM)观察形貌。在 SDT2960 型热失重及高温差联用仪上进行热重(TGA)测试(氮气气氛, 60 mL/min , 10°C/min)。拉伸性能测试按照 GB/T1040.1-2006 在 WDW-50 型万能电子试验机上进行(速率为 2 mm/min , 哑铃型),冲击实验按照 GB/T1043.1-2008 在 TCJ-25J 型冲击试验机上进行(简支梁,无缺口,跨距 60 mm),结果均取 5 组试样的平均值。

2 结果与讨论

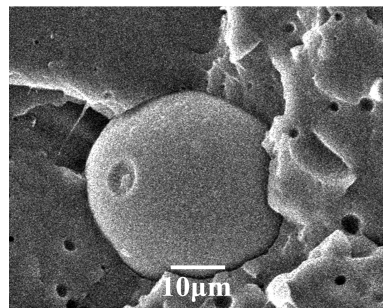
2.1 EOC-g-MAH 对微观形貌的影响

宇航材料工艺 <http://www.yhelgy.com> 2013 年 第 5 期

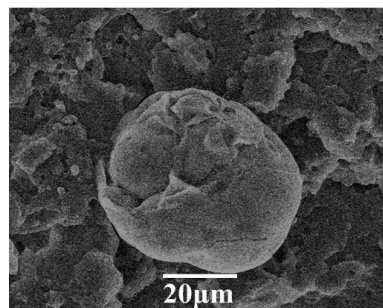
图 1 是 PLA/HGB 复合材料室温下冲击断面的微观形貌。可见,未改性体系中的 HGB 能在基体中分散均匀[图 1(a)],但其与 PLA 基体间存在比较清晰的界面[图 1(b)],显示两者的界面结合较弱。



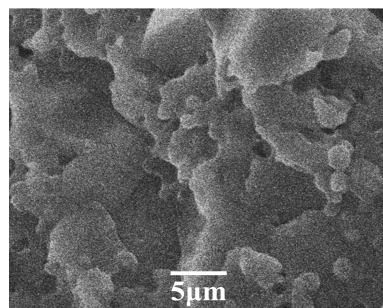
(a) without EOC-g-MAH



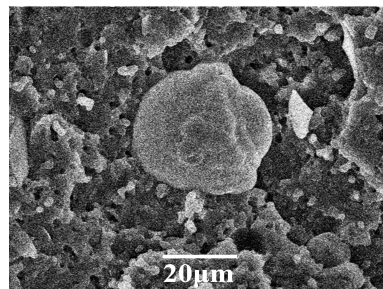
(b) without EOC-g-MAH (high magnification)



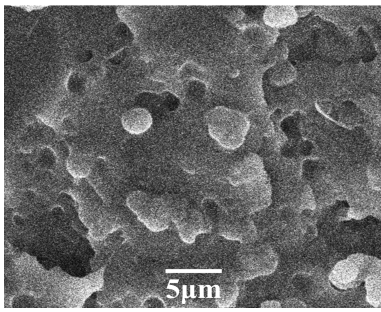
(c) 5% EOC-g-MAH



(d) 5% EOC-g-MAH (high magnification)



(e) 9% EOC-g-MAH



(f) 9% EOC-g-MAH (high magnification)

图1 PLA/HGB 冲击断面的 SEM 照片

Fig. 1 SEM graphs of impact fracture of PLA/HGB composites

在改性体系中,EOC-g-MAH 的引入使得 HGB 与 PLA 之间的界面变得模糊,且 HGB 表面明显包裹着一层厚薄不均的树脂[图 1(c)(e)],表明两者的界面性能得到明显改善。这可能是由于在熔融共混过程中,虽然 PLA 分子链中的羰基有可能与 HGB 表面的偶联剂所带氨基发生界面化学反应,但效果不甚显著,因而 HGB 与 PLA 的界面粘结较差,而 EOC-g-MAH 的加入在共混体系中引入了马来酸酐(MAH)官能团而有可能在两者之间起到了桥接效应,改善了基体对 HGB 的表面润湿,在 HGB 与 PLA 之间形成牢固化学键结合^[14],从而显著增强了两者的界面结合。另外也看到,EOC-g-MAH 在基体中主要呈不规则细小粒子状弥散分布,呈典型的“海-岛”两相分离结构,这主要是由于 EOC-g-MAH 的黏度较高,在共混体系中形成“硬相”的缘故,这也将有助于提高 PLA/HGB 复合材料的冲击韧性。

2.2 EOC-g-MAH 对拉伸性能的影响

图 2 显示了 PLA/HGB 复合材料的拉伸强度和弹性模量随 EOC-g-MAH 含量的变化趋势。随着 EOC-g-MAH 质量分数的增加,复合材料的拉伸强度先稍有增加而后又急剧下降,并在含量为 3% 时达到最大值 40.55 MPa,较未改性体系仅提高了 14.23%,而弹性模量则呈现逐渐降低的变化趋势。将 EOC-g-MAH 引入到 PLA/HGB 复合体系后,一方面可以显著增强 HGB 与基体间的界面结合,能够使外加应力更为有效地通过界面传递效应而被强度更高的 HGB 所分担,这对提高复合体系的拉伸强度具有积极意义。另一方面,由于 EOC-g-MAH 本身的强度远低于 PLA 基体和 HGB,根据混合法则,复合材料的强度和刚度会随 EOC-g-MAH 含量的增多而下降;当 EOC-g-MAH 含量较低时,界面性能对拉伸强度的增强效应要高于 EOC-g-MAH 的低强度所带来的负面影响,因而提高了材料的拉伸强度,而当 EOC-g-MAH 的含量过多时,其必然会导致 PLA/HGB 复合材料的拉伸强度和弹性模量的下降。

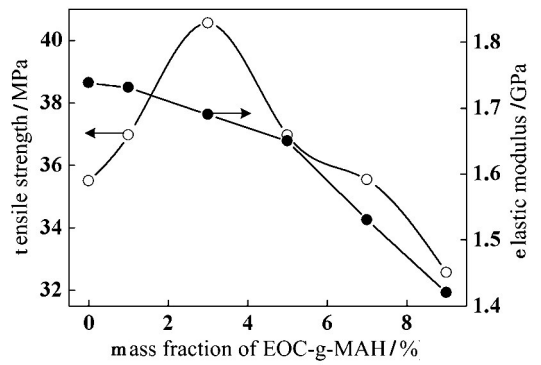


图2 PLA/HGB 复合材料的拉伸强度和弹性模量

Fig. 2 Tensile strength and elastic modulus of PLA/HGB composites

2.3 EOC-g-MAH 对冲击韧性的影响

PLA/HGB 复合材料的冲击韧性随 EOC-g-MAH 含量的变化如图 3 所示。

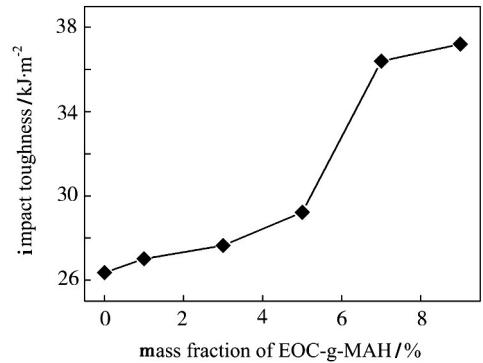


图3 PLA/HGB 复合材料的冲击韧性

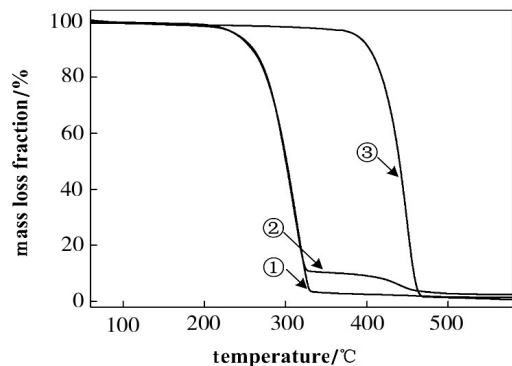
Fig. 3 Impact toughness of PLA/HGB composites

提高 EOC-g-MAH 的质量分数,PLA/HGB 复合材料的冲击韧性呈现先急剧增大而后趋缓的变化趋势,当 EOC-g-MAH 的含量从 0 提高到 7%,复合材料的冲击韧性从初始的 26.35 kJ/m² 大幅增加到 36.40 kJ/m²,提升效果显著,增幅接近 40%。当 PLA/HGB 复合材料受到外加冲击载荷作用时,HGB 的破碎及其与基体的界面脱粘将是吸收冲击能量的主要机制。EOC-g-MAH 的加入一方面使得 HGB 与 PLA 之间形成了牢固的界面结合,裂纹的扩展更多地发生在基体内部而增大了裂纹扩展途径和提高了 HGB 自身的抗破碎能力,从而能够耗散更多的能量;另一方面,EOC-g-MAH 以细微粒子均匀分散在基体中而形成了大量的应力集中点,能够在外加应力场作用下引发银纹和剪切带,并通过银纹的不断支化来吸收冲击能^[14],从而达到大幅提高 PLA/HGB 复合材料的冲击韧性的目的。

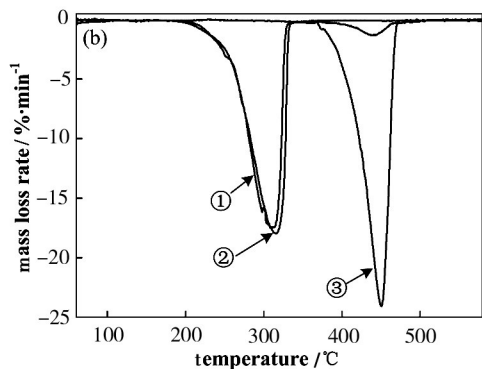
2.4 EOC-g-MAH 对热性能的影响

图 4 为 EOC-g-MAH、PLA/HGB_{15%} 和 PLA/HGB_{15%}/EOC-g-MAH_{5%} 复合材料的热性能测试 TGA 和 DTG 曲线。可以看出,PLA/HGB_{15%} 复合材料的热分解过程为一阶失重,其起始分解温度和最大分解温

度分别为 265.58 和 310.01℃, EOC-g-MAH 的引入使得 PLA/HGB_{15%}/EOC-g-MAH_{5%} 复合体系的热分解过程呈现二阶失重模式, 分别对应于 PLA 相和 EOC-g-MAH 相的热分解过程; EOC-g-MAH 的存在使复合体系中的 PLA 相的热分解温度仅稍向高温区偏移, 而对 EOC-g-MAH 相几乎没有影响, 表明 EOC-g-MAH 的共混增韧对 PLA/HGB 复合材料的热稳定性影响甚微, 这可能是 EOC-g-MAH 在基体中主要成“海-岛”两相分离结构, 与基体之间未能形成强烈的界面结合的缘故。



(a) TGA 曲线



(b) DTG 曲线

图 4 PLA/HGB 复合材料的热重曲线

Fig. 4 Thermogravimetric curves of PLA/HGB composites

① PLA/HGB_{15%}; ② PLA/HGB_{15%}/EOC-g-MAH_{5%}; ③ EOC-g-MAH。

3 结论

(1) EOC-g-MAH 的存在能显著改善 HGB 与 PLA 的相容性, 增强两者的界面结合, 而 EOC-g-MAH 在复合体系中呈典型的“海-岛”两相分离结构。

(2) 随着 EOC-g-MAH 质量分数的增多, PLA/HGB 复合材料的拉伸强度先增大再降低, 并在含量为 3% 时达到最大值, 较未改性体系提高了 14.23%, 而弹性模量呈现持续下降的变化趋势; 在 0~9% 内, PLA/HGB 复合材料的冲击韧性先急剧上升而后趋缓, 添加 7% 质量分数的 EOC-g-MAH 即可使增韧体系的冲击韧性提高近 40%, 表明 EOC-g-MAH 更有

利于提高 PLA/HGB 复合材料的韧性。

(3) EOC-g-MAH 的引入使 PLA/HGB 复合材料的热分解过程由一阶失重模式转变为两阶失重模式, 但对热分解温度几乎没有影响。

参考文献

- [1] Nampoothiri K M, Nair N R, John R P. An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research[J]. *Biore-source Technology*, 2010, 101(22): 8493-8501
- [2] Anderson K S, Schreck K M, Hillmyer M A. Toughening polylactide[J]. *Polymer Review*, 2008, 48(1): 85-108
- [3] 强涛, 于德梅. 聚乳酸增韧研究进展[J]. *高分子材料科学与工程*, 2010, 26(9): 167-170
- [4] Hashima K, Nishitsuji S, Inoue T. Structure-properties of super-tough PLA alloy with excellent heat resistance[J]. *Polymer*, 2010, 51(17): 3934-3939
- [5] Oyama H T. Super-tough poly(lactic acid) materials; reactive blending with ethylene copolymer[J]. *Polymer*, 2009, 50(3): 747-751
- [6] Li Y J, Shimizu H. Improvement in toughness of poly(L-lactide) (PLLA) through reactive blending with acrylonitrile - butadiene - styrene copolymer (ABS): morphology and properties[J]. *European Polymer Journal*, 2009, 45(3): 738-746
- [7] Yu T, Li Y, Ren J. Preparation and properties of short natural fiber reinforced poly(lactic acid) composites[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2009, 19(s3): s651-s655
- [8] Huda M S, Drzal L T, Mohanty A K, et al. Effect of fiber surface-treatments on the properties of laminated biocomposites from poly(lactic acid) (PLA) and kenaf[J]. *Composites Science and Technology*, 2008, 68(2): 424-432
- [9] Zhao Y J, Lau K T, Kim J K, et al. Nanodiamond/poly(lactic acid) nanocomposites: effect of nanodiamond on structure and properties of poly(lactic acid)[J]. *Composites: Part B*, 2010, 41(8): 646-653
- [10] Papageorgiou G Z, Achilias D S, Nanaki S, et al. PLA nanocomposites; effect of filler type on non-isothermal crystallization[J]. *Thermochimica Acta*, 2010, 511(1-2): 129-139
- [11] Chalivendra V B, Shukla A, Bose A, et al. Processing and mechanical characterization of lightweight polyurethane composites[J]. *Journal of Materials Science*, 2003, 38(8): 1631-1643
- [12] Hu X, Xu H S, Li Z M. Morphology and properties of poly(l-lactide) (PLLA) filled with hollow glass beads[J]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2007, 292(5): 646-654
- [13] 杨继年, 许爱琴, 丁国新. HGB/PLA 复合材料的制备及性能研究[J]. *材料工程*, 2012(10): 44-47
- [14] Fu Q, Wang G H. Polyethylene toughened by rigid inorganic particles[J]. *Polymer Engineering and Science*, 1992, 32(2): 94-97

(编辑 任涛)