



聚乳酸/苎麻纤维(PLA/RF)复合材料的制备与性能

赵梓年，肖同姊

(天津科技大学材料科学与化学工程学院，天津 300457)

摘要：对苎麻纤维(RF)进行偶联剂处理和聚乳酸(PLA)/氯仿溶液浸润处理后,采用溶液浇铸法制备 PLA/RF 复合材料,并观察 RF 处理后的表面形态及 PLA/RF 的等温结晶情况。结果表明:RF 能够有效提高 PLA/RF 复合材料的拉伸强度;3 种偶联剂(KH5501,KH570,A151)在 80 °C 下处理的 RF 对 PLA 的增强效果较在室温下处理的增强效果好;RF 经过浸润处理后吸水率下降;在 RF 的浸润液中添加增塑剂柠檬酸三丁酯(TBC)能够提高材料断裂伸长率;通过偏光显微镜(POM)观察到,在靠近 RF 附近位置 PLA 球晶较其他位置处细小;随着 TBC 质量分数的增加,PLA 球晶尺寸增大。

关键词：聚乳酸；苎麻纤维；偶联剂；拉伸强度

中图分类号：TQ326.9 文献标志码：A 文章编号：1672-6510(2011)02-0028-05

Preparation and Properties of PLA/RF Composite Materials

ZHAO Zi-nian, XIAO Tong-zi

(College of Material Science and Chemical Engineering, Tianjin University of Science & Technology,
Tianjin 300457, China)

Abstract: After treating the ramie fiber(RF) by coupling agent and soakage processing, the poly(lactic acid)(PLA)/RF composite sheets were prepared by means of solvent casting process. The treated RF was observed on its surface by scanning electron microscope(SEM). The isothermal crystallization of PLA/RF was also observed by polarizing microscope(POM). The results show that the tensile strength of PLA/RF composite materials is enhanced by the reinforcement RF. When the coupling process is operated at 80 °C ,the reinforcement effect of coupling treated RF on PLA composite is better than that at room temperature. The water absorption rate of RF declines after soakage processing. The elongation at break of PLA/RF composite is improved by adding tributyl citrate(TBC) in the soakage processing solution. It can be observed by POM that the spherocrystal dimension of PLA becomes bigger with the increasing TBC content, and the spherocrystal dimension of PLA around RF is smaller than that at other position.

Keywords: poly(lactic acid); ramie fiber; coupling agent; tensile property

聚乳酸(PLA)是采用可再生的玉米、小麦等淀粉原料,经发酵转化成乳酸,再经聚合而成的热塑性聚酯,它是一种无毒、无刺激性、具有优良生物相容性和生物降解性的合成高分子材料,由于其力学性能与某些热塑性塑料如聚乙烯、聚丙烯相当,被认为是一种可替代传统石油塑料的“生物可降解塑料”,但聚乳酸存在质脆、刚性大等缺点,限制了其在通用塑料等领域的应用^[1-2]。

植物纤维是自然界可再生资源,是廉价复合材料

的首选增强材料。由于全球能源和环境问题日益突出,采用自然界丰富的天然植物纤维替代传统纤维增强树脂基体复合材料逐渐受到人们的关注。与传统复合材料相比,生态复合材料可生物降解和循环利用,在环境协调性和生态学方面都具有相对优势^[2]。目前已有利用甜高粱纤维^[3]、剑麻^[4]、蕉麻^[5]、大麻纤维^[6]、蚕丝纤维^[7]等天然纤维增强聚合物的研究,并且在制备聚合物/植物纤维复合材料之前,一般要对植物纤维进行表面改性或处理,以提高植物纤维与聚合物

基体的黏结性能。

苎麻纤维(RF)在麻类纤维中性能较佳, 苧麻是我国特有植物, 产量大, 来源丰富。RF具有拉力强、柔软性好、吸湿和散热快、膨胀大、抗腐蚀、导电小、耐酸碱等特性^[8]。采用天然植物苎麻的纤维增强聚乳酸, 不仅没有改变复合材料的可降解性, 而且降低了成本, 改善了聚乳酸的缺陷。

1 材料与方法

1.1 材料

聚乳酸, 挤出级, 市售; 苧麻纤维, 市售; 柠檬酸三丁酯(TBC), 上海晶纯试剂有限公司; 3-氨基丙基三乙氧基硅烷(KH5501)、3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(KH570), 南京能德化工有限公司; 乙烯基三乙氧基硅烷(A151), 化学纯, 天津市化学试剂一厂; 三氯甲烷, 分析纯, 天津市江天化工技术有限公司。

CMT4503型微机控制电子万能试验机, 深圳市新三思材料检测有限公司; JSM-6380LV型扫描电子显微镜(SEM), 日本电子公司; XPR-500D型偏光显微镜, 上海蔡康光学仪器有限公司。

1.2 制备方法

1.2.1 纤维预处理

室温偶联剂处理: 按RF质量的3%分别称取偶联剂A151、KH570、KH5501溶于三氯甲烷中, 搅拌均匀后将RF浸没其中, 30 min后取出RF于80℃干燥至质量恒定。

80℃偶联剂处理: 按RF质量的3%分别称取偶联剂A151、KH570、KH5501溶于体积比为1:1的乙醇/水混合溶剂中(调整A151的溶剂pH为3~3.5), RF与溶液的浴比为1:50, 搅拌均匀后加热至80℃, 并将RF浸没其中, 30 min后取出RF于80℃干燥至质量恒定。

浸润处理: 称取一定质量比例的PLA/TBC(TBC质量分数依次为0%、5%、10%、15%、20%), 溶于三氯甲烷中, 搅拌均匀, 将经过上述偶联处理的RF浸没其中, 室温下置于真空干燥箱内10 min, 待气泡冒尽后取出RF, 于80℃干燥至质量恒定。

1.2.2 试样制备

将经过预处理的RF按一定比例固定在模具内。配制PLA/三氯甲烷溶液, 加入其他助剂后搅拌均匀, 浇注在模具内, 待溶剂挥发24 h后置于60℃真

空干燥箱中干燥至质量恒定, 裁样测试。

A系列: 在室温条件下用偶联剂A151、KH570、KH5501分别处理RF, 用该纤维制备得到的样品依次编号为A1、A2、A3;

B系列: 在80℃条件下用偶联剂A151、KH570、KH5501分别处理RF, 用该纤维制备得到的样品依次编号为B1、B2、B3;

C系列: 将A、B系列得到的纤维再经TBC浸润处理, 得到的纤维依次编号为CA1、CA2、CA3; CB1、CB2、CB3。

1.3 性能测试

样品力学性能参照GB 13022—1991《塑料·薄膜拉伸性能试验方法》测试, 拉伸速率50 mm/min; 将经过干燥的RF称重后浸没在蒸馏水中, 每隔24 h进行一次质量称量, 计算吸水率; 将样品在真空镀膜机中利用溅射法对其喷金, 用扫描电子显微镜观察样品表面结构; 将样品烘干, 置于200℃下熔融后, 于120℃等温结晶4 h, 取出, 在偏光显微镜下放大250倍进行等温结晶观察。

2 结果与讨论

2.1 偶联剂预处理及处理温度对PLA/RF复合材料力学性能的影响

RF经过不同偶联剂预处理后对PLA/RF复合材料力学性能的影响见表1。

表1 RF偶联剂处理对PLA/RF复合材料拉伸性能的影响

Tab.1 Effect of RF coupling treatment on tensile property of PLA/RF composites

纤维编号	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%
PLA	24.02	43.43
PLA/RF	31.78	25.21
A1	28.24	23.17
B1	39.70	21.90
A2	27.53	34.40
B2	37.22	17.63
A3	28.04	6.22
B3	35.01	31.78

从表1可以看出: PLA/RF复合材料的拉伸强度均比PLA高, 表明RF的加入确实提高了PLA/RF复合材料的拉伸强度; 另外, 80℃偶联处理的PLA/RF复合材料拉伸强度均比室温下偶联处理的高。这是由于在80℃下偶联剂分子上的水解基团比在室温下

更活泼,更易与 RF 表面的羟基发生反应,从而更大程度地发挥偶联作用。加入 RF 后,PLA/RF 体系的断裂伸长率与 PLA 相比均有下降。原因是 RF 在 PLA 树脂基体中承担外界拉力,当其断裂时引发 PLA 产

生裂纹,进而使试样断裂。如图 1 所示,经过与室温偶联剂处理的相比较,80 °C 处理的 RF 表面附着的碎屑杂质等明显减少并有均匀褶皱,提高了 RF 与 PLA 的表面黏结性能。

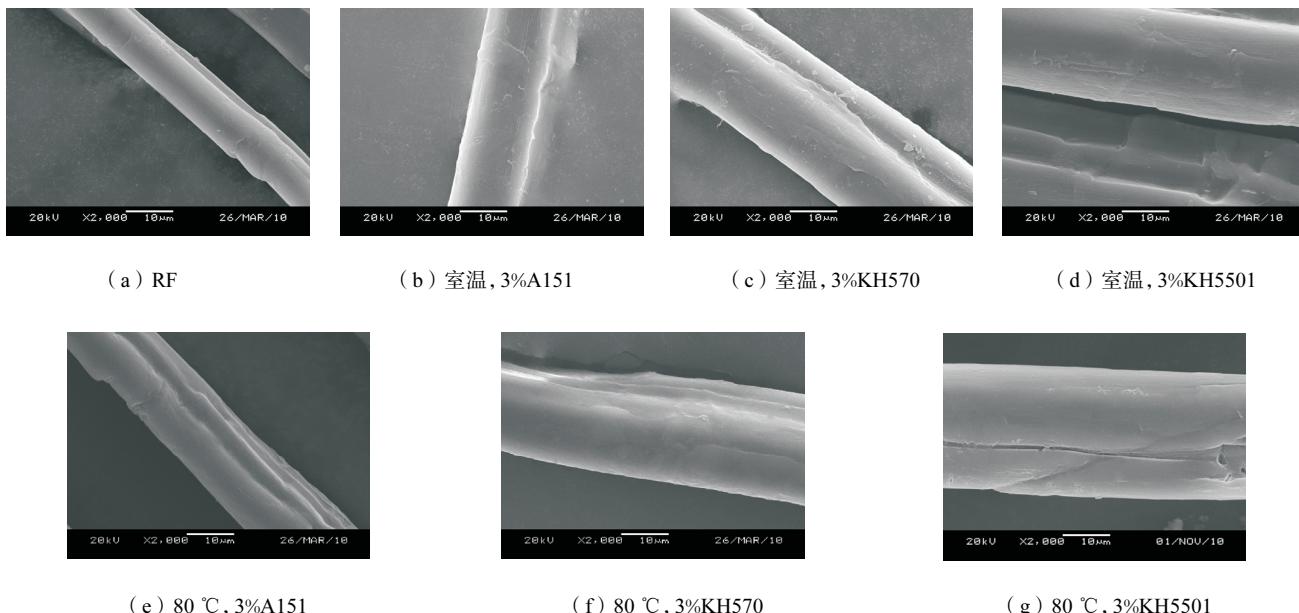


图 1 偶联剂处理的 RF 表面扫描电子显微镜照片
Fig.1 SEM micrographs of coupling treated RF at surface

2.2 浸润处理对 PLA/RF 复合材料拉伸性能的影响

图 2、图 3 为偶联剂处理过的 RF 再经不同质量分数 TBC/PLA 溶液浸润处理后的拉伸性能。由图 2、图 3 可以看出,随着 TBC 质量分数的升高,PLA/RF 体系的拉伸强度呈现下降的趋势,断裂伸长率都呈现先升高后下降的趋势。产生这种趋势的原因可能是:当增塑剂质量分数在 10% 以内时,TBC 减弱了包裹在 RF 上的 PLA 聚合物的分子间作用力,在试样受到拉伸作用时,RF 在树脂基体内发生滑移,使复合材料的断裂伸长率升高,也使其拉伸强度下降。

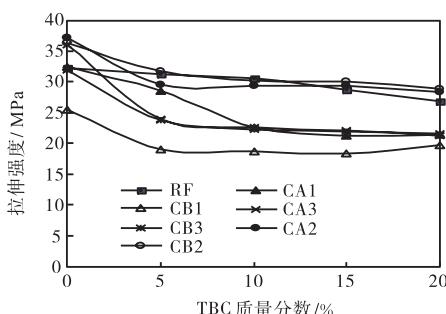


图 2 RF 浸润处理对 PLA/RF 复合材料拉伸强度的影响
Fig.2 Effect of RF dipping treatment on tensile property of PLA/RF composites

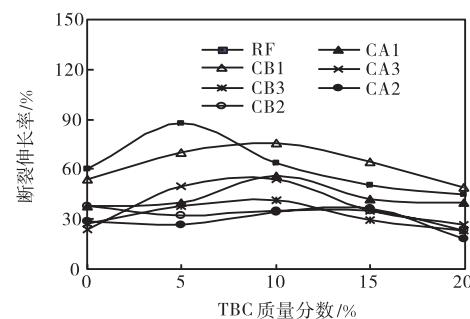


图 3 RF 浸润处理对 PLA/RF 复合材料断裂伸长率的影响
Fig.3 Effect of RF dipping treatment on elongation at break of PLA/RF composites

在拉伸的持续作用下,当包裹在 RF 上的 PLA 发生取向硬化时,RF 不能继续发生滑移,从而在拉伸作用下断裂,RF 的断裂使材料试样产生裂纹直至断裂。随着 TBC 质量分数的升高,RF 表面变得粗糙(图 4),当 TBC 质量分数达到 20% 时,RF 表面出现很多孔洞,这些粗糙和孔洞不仅使 PLA 与 RF 表面难以充分黏结,而且在试样中引发裂纹使材料断裂,这也是造成 PLA/RF 复合材料拉伸强度和断裂伸长率下降的原因。

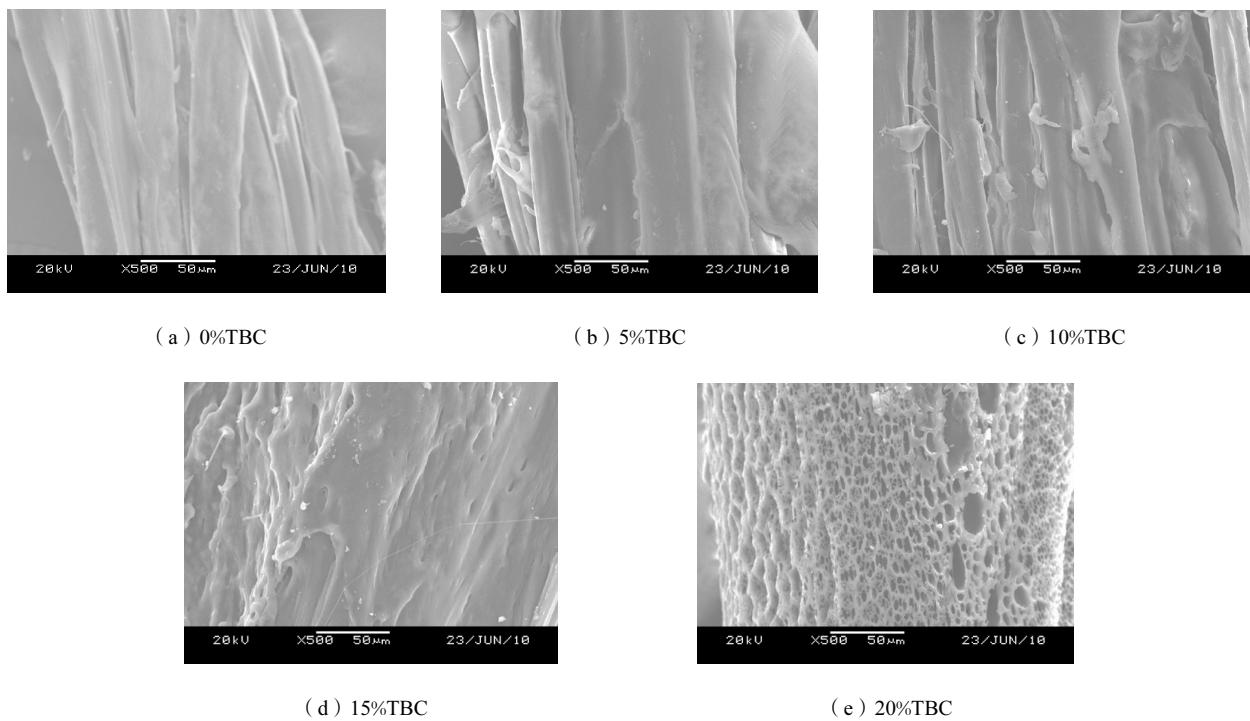


图 4 浸润处理的 RF 表面扫描电子显微镜照片

Fig.4 SEM micrographs of dipping treated RF at surface

2.3 浸润处理对 RF 吸水性的影响

表 2 为 RF 经过不同质量分数 TBC 溶液浸润处理后其吸水率的变化。由表 2 可以看出：在相同浸水

时间内, 经过浸润处理的 RF 吸水率较之未处理的 RF 都有所下降, 这表明浸润处理能有效改善 RF 的吸水特性, 降低其吸水率, 提高耐水性.

表 2 TBC 质量分数对 RF 吸水率的影响

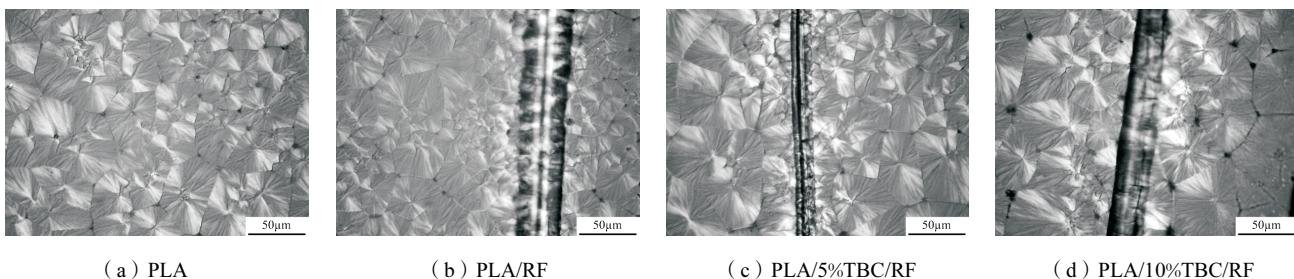
Tab.2 Effect of TBC content on water absorption rate of RF

时间/d	吸水率/%					
	RF	0%TBC	5%TBC	10%TBC	15%TBC	20%TBC
1	22.2	10.3	9.9	10.2	15.2	17.5
2	39.2	12.8	12.6	13.4	18.6	24.5
3	43.1	14.9	14.8	16.7	20.9	29.8
4	48.1	15.6	15.4	17.3	26.4	30.4
5	53.4	16.4	16.1	19.2	28.5	35.2
6	54.2	17.1	18.7	21.4	29.1	36.4
7	55.4	17.9	19.4	22.6	30.3	37.1

2.4 PLA等温结晶观察

从图 5 可以观察到, 随着 TBC 质量分数的增加, PLA 球晶有明显增大的趋势; 在靠近 RF 的附近位

置,球晶明显变小,这是因为 RF 一方面起到成核剂的作用,另一方面阻碍晶粒长大,促使 PLA 的结晶更细小。



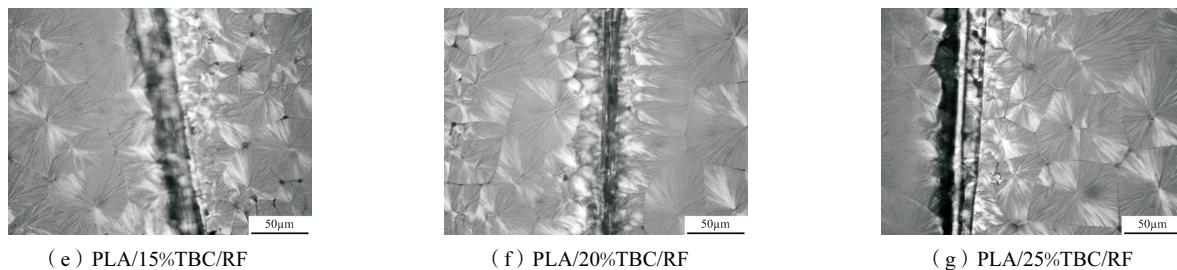


图 5 PLA 等温结晶偏光显微镜照片

Fig.5 POM micrographs of PLA

3 结 论

(1) 80 ℃偶联剂处理的 RF 与 PLA 树脂基体的黏结效果较室温处理的好,因此对 PLA/RF 复合材料的增强效果更优.

(2) RF 浸润处理在一定范围内能够提高 PLA/RF 复合材料的断裂伸长率;浸润处理能够降低 RF 的吸水率,提高其耐水性.

(3) PLA 球晶随着 TBC 含量增加而变大,靠近 RF 附近位置的球晶更细小.

参考文献:

- [1] 冯刚,裘秀利. 聚乳酸的改性与成型加工研究进展[J]. 塑料工业,2010,38(7):1-4.
- [2] 王璐琳,何莉萍,田永,等. 表面处理对剑麻纤维增强聚丙烯复合材料力学性能的影响[J]. 机械工程材料, 2008,32(5):58-61.
- [3] Zhong Jing,Zhang Liye,Yu Jianliang,et al. Studies of different kinds of fiber pretreating on the properties of

PLA/sweet sorghum fiber composites [J]. Journal of Applied Polymer Science,2010,117(3):1385-1393.

- [4] Taha I M,Ziegmann G. Potential of sisal reinforced biodegradable polylactic acid and polyvinyl alcohol composites [J]. Key Engineering Materials,2010,425:167-178.
- [5] Bledzki A K,Jaszkiewicz A,Scherzer D. Mechanical properties of PLA composites with man-made cellulose and abaca fibres [J]. Composites Part A:Applied Science and Manufacturing,2009,40(4):404-412.
- [6] Islam M S,Pickering K L,Foreman N J. Influence of accelerated ageing on the physico-mechanical properties of alkali-treated industrial hemp fibre reinforced poly(lactic acid) (PLA) composites [J]. Polymer Degradation and Stability,2010,95(1):59-65.
- [7] Cheung H Y,Lau K T,Pow Y F,et al. Biodegradation of a silkworm silk/PLA composite [J]. Composites Part B: Engineering,2010,41(3):223-228.
- [8] 高志勇. 优质的纺织原料:苎麻[J]. 广东农业科学, 2009(3):43-44.