

聚乳酸/凹凸棒土纳米复合材料的结构与性能*

章 越 徐 军** 郭宝华

(清华大学化工系 北京 100084)

摘 要 采用熔融复合方法制备了不同填料质量分数的聚乳酸/纳米凹凸棒土复合材料,纳米凹凸棒土的加入可以显著提高聚乳酸纳米复合材料的拉伸强度和断裂伸长率.扫描电镜结果表明,凹凸棒土粒子在复合材料中实现了均匀分散.DSC 曲线在降温过程中出现明显结晶峰,说明纳米凹凸棒土对聚乳酸有一定的成核作用.当纳米凹凸棒填料含量 >8% 时,在聚合物基体中可形成完善的网络状结构.填料粒子作为体系中的物理缠结点使得复合材料熔体的应力松弛时间延长.红外谱图显示纳米凹凸棒土和聚乳酸分子间存在较强的相互作用.我们推测,纳米凹凸棒土的加入减少了 PLA 基体层的厚度,使其由三维应力转变为二维应变状态,导致最大切应力可以达到剪切屈服强度,产生剪切滑移形变带,使得呈现出韧性材料性质,有效提高了材料的断裂伸长率.

关键词 聚乳酸,凹凸棒土,纳米复合材料,动态流变,弛豫时间,力学性能,断裂伸长率

聚乳酸是一种以生物质资源为原料、可完全降解的、对环境友好的脂肪族聚酯,能够满足可持续发展的要求,但其热变形温度低、韧性不足限制了其应用.目前常用与其他聚合物^[1-5](如 PCL、PVA、PBS、PEO 等)共混或者添加小分子增塑剂^[6]等方法提高聚乳酸材料韧性,但同时往往引起材料力学性能的下降.通过选择填料制备聚乳酸复合材料^[7-10],可以有效地改进聚乳酸的力学性能、热性能和降解性能,从而在食品包装、生物医用高分子材料、缓释材料等领域有较好的应用前景.但是,常用的纳米填料(如微晶纤维素、羟基磷灰石、磷酸三钙等)成本较高,在一定程度上限制了生物可降解材料的应用范围.

凹凸棒土在我国蕴藏丰富,它是一种具有独特层链状结构的含水富镁铝硅酸盐矿物,可作为针状或纤维状纳米填料.凹凸棒土单晶内部有孔道结构和巨大的比面积,赋予其优异的吸附功能,被广泛用于吸附剂、催化剂及载体、涂料等用途^[11].近年来,利用凹凸棒土来改善聚合物性能已越来越受到研究者的关注.通过少量纳米填料的加入,可以显著提高聚合物纳米复合材料的机械性能.

本文采用熔融复合方法制备了聚乳酸/纳米凹凸棒土复合材料.通过观察复合材料微观形貌,发现凹凸棒土纳米填料在 PLA 中呈现良好的分

散状态,无团聚现象.与纯 PLA 相比,纳米复合材料力学性能有较大幅度的提高.进一步采用动态流变、红外光谱分析等实验方法,证实了凹凸棒土纳米填料与 PLA 分子链之间存在较强的相互作用.

1 实验部分

1.1 原材料

聚乳酸原料为美国 Nature Works 4032D,购买于江苏优利公司,吹塑级,熔融指数为 3.7 ~ 4.5.纳米凹凸棒粉(Att),1500 目,江苏玖川黏土科技发展有限公司提供. Att 具有良好的亲水性,和极性聚合物具有良好的相容性^[12],能在聚乳酸中良好分散,故未对凹凸棒土进行表面处理.三氯甲烷,分析纯,北京化工厂.

1.2 PLA-Att 复合材料的制备

在 170℃ 下将聚乳酸粒料与不同质量分数的凹凸棒粉料 Att(3%, 5%, 10%) 在 ThermoHaake Rheomix 中熔融混合 5 min. 将制得的复合材料(PLA-3% Att, PLA-5% Att, PLA-10% Att)在 230℃ 条件下注射成型,得到力学测试样条.

1.3 测试与表征

扫描电镜(SEM),复合材料样品在液氮中冷却淬断,断面经喷金处理后观察形貌.仪器型号, JSM 7401F,电压 1 ~ 3 kV.

* 2011-03-22 收稿, 2011-04-19 修稿; ** 通讯联系人, E-mail: jun-xu@mail. tsinghua. edu. cn
doi:10. 3724/SP. J. 1105. 2012. 11070

力学测试采用 GOTECH 电子万能拉伸机, 拉伸速率 10 mm/min, 所有测试在室温 (25℃) 中进行。

示差扫描量热分析 (DSC) 是用小刀从注射成型样条上削下 3 ~ 5 mg 聚乳酸材料封于铝坩埚中, 用岛津 DSC-60 型示差扫描量热仪测定。氮气氛围, 氮气流量 45 mL/min。由室温升温至 200℃, 升温速率 10 K/min, 恒温 5 min 后降温至 40℃, 降温速率 10 K/min。

流变测试: (1) 对于熔体, 在 180℃ 空气氛围中, 应变 1%, 利用 Anton Paar MCR-301 流变仪进行动态频率扫描测试, f 由 10^2 变化到 10^{-2} Hz; (2) 对于熔体, 在 180℃ 空气氛围中, 应变 10%,

测定样品应力弛豫曲线。

傅立叶变换红外光谱分析 (FTIR) 是利用索氏提取器提取 PLA 复合材料中的 Att 粉料, 三氯甲烷回流 48 h 后烘干待用。将提取的粉料和 KBr 进行压片制样。利用 Nicolet-560 型红外光谱仪测定 FTIR 曲线。波长扫描范围为 4000 ~ 400 cm^{-1} , 分辨率 4 cm^{-1} , 扫描 32 次, 取信号平均。

2 结果讨论

2.1 样品微观结构

利用 SEM 观察 Att 在 PLA 中的分散情况, 如图 1 所示。从样条的断面结构可以看出 Att 在 PLA 中的分散情况良好, 呈现均匀分散状态。

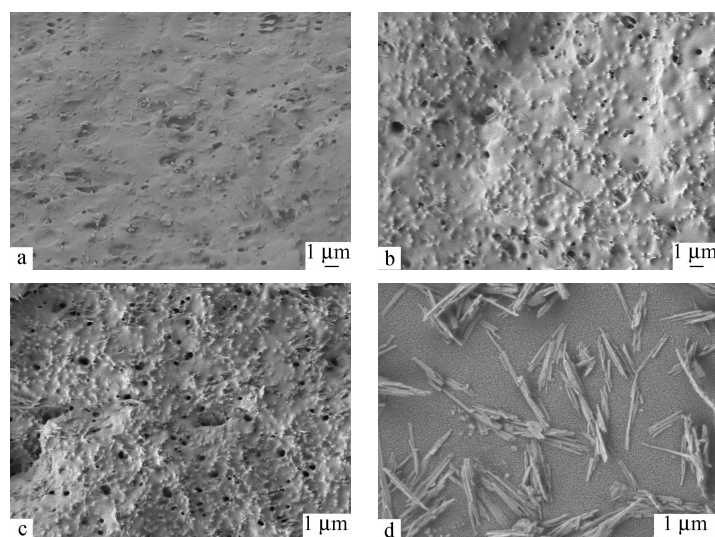


Fig. 1 SEM images of the cross-section of PLA-Att nano-composite cryo-fractured in liquid nitrogen: (a) PLA-3% Att, (b) PLA-5% Att, (c) PLA-10% Att and (d) Att

2.2 注射样条的力学性能

注射样条的拉伸力学性能如表 1 所示, 纯 PLA 注射样条在拉伸过程中没有屈服过程, 表现为脆性材料。添加 Att 纳米填料使得聚乳酸复合材料发生脆韧转变, 拉伸过程中样条出现屈服现象, 材料断裂伸长率明显升高。图 2 为 PLA-Att 复

合材料样条拉伸后的断面形貌, 可以直观地看出 PLA 基体发生了韧性断裂。随着 Att 含量的增加, 样品屈服强度和断裂伸长率同时增加。当 Att 含量达到 15% 时, PLA-Att 复合材料再次呈现为脆性材料。

Table 1 Mechanical properties of PLA and PLA-Att composites

	Yield strength (MPa)	Breaking strength (MPa)	Elongation (%)	Tensile strength (MPa)
PLA	—	69.6	7	69.6
3% Att	71.6	24.7	122	71.6
5% Att	72.3	38.8	180	72.3
10% Att	74.7	34.9	155	74.7
15% Att	—	48.7	7	74.3

下面本文将从 PLA 结晶度、Att 在 PLA 基体中的分散性质以及 Att 与 PLA 分子之间相互作用

等方面对 PLA-Att 复合材料进行讨论, 分析 PLA-Att 复合材料发生脆韧转变的原因。

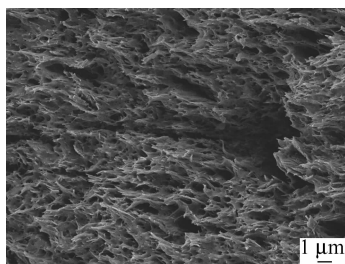


Fig. 2 SEM images of tensile fractured PLA-10% Att sample, demonstrating yield of PLA matrix

2.3 Att 对 PLA 结晶行为的影响

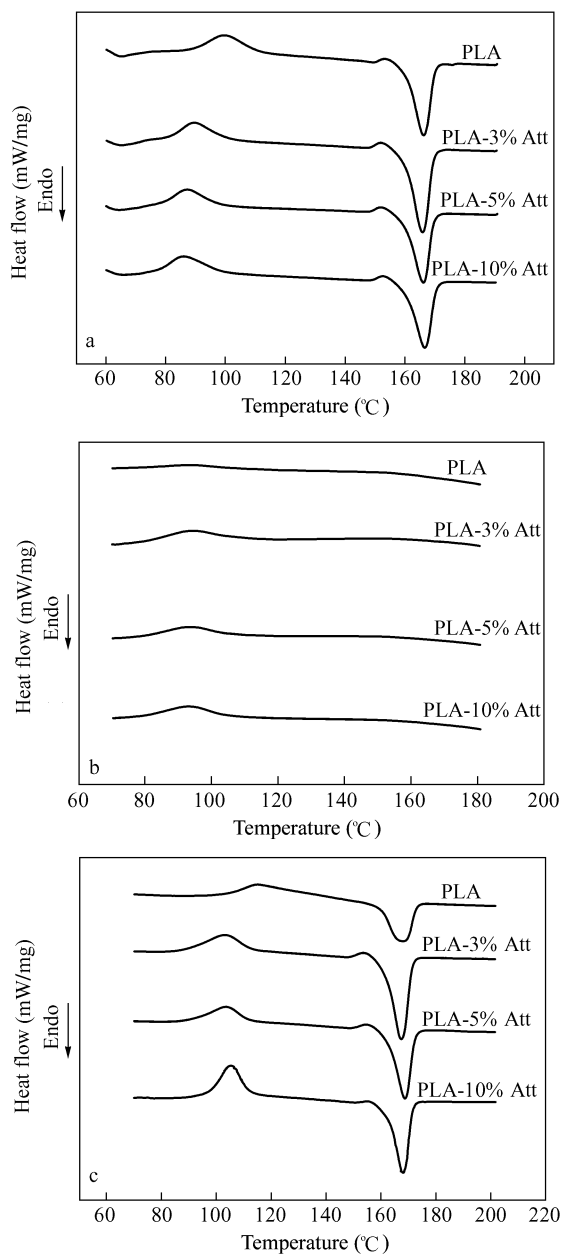


Fig. 3 DSC curves of PLA and PLA-Att nano-composites during
a) The first heating process; b) The cooling process; c) The second heating process

在图 3 中 DSC 实验采用 10 K/min 的变温速率. 由图 3(a) 中 PLA-Att 复合材料一次升温曲线中熔融峰与冷结晶峰面积的差值可以初步表示样品中的结晶度. 结果如表 2 所示, 可以看出无论是纯 PLA 还是 PLA-Att 复合材料, 注射样条本身的结晶度都很低.

Table 2 Thermal properties of PLA and PLA-Att composites

	H_1 (J/g)	H_m (J/g)	ΔH (J/g)
PLA	17.11	33.19	16.22
PLA-3% Att	18.07	35.80	17.73
PLA-5% Att	21.71	30.91	9.14
PLA-10% Att	22.34	32.78	10.43

在降温阶段出现较为明显的结晶峰. 经过高温消除热历史之后, PLA-Att 复合材料样品与纯 PLA 样品相比在二次升温过程中冷结晶峰向低温移动. 这表明 Att 的添加对于 PLA 结晶过程有促进作用, 但这并不是 PLA 材料韧性提高的主要原因. 因为一次升温实验的结果表明, 注射成型制备的样条本身结晶度很低, 即在注射成型快速冷却阶段 Att 并没有很好地起到提高 PLA 结晶度的作用, 和在聚丙烯中的情况^[13]不同. 下面将从另外一个角度探讨 PLA 添加 Att 之后发生增韧现象的原因.

2.4 流变行为

纯 PLA 以及 PLA-Att 复合材料注射成型样品熔融状态的动态流变曲线如图 4 所示. 在低频区域, 添加 Att 质量分数为 8% ~ 10% 的样品储能模量曲线 G' 出现明显的平台, 说明其中形成了网络状结构^[14]. 随着 Att 含量的增加, 平台区域变宽. PLA-10% Att 样品曲线的平台宽度与 PLA-8% Att 样品曲线类似, 说明当 Att 含量达到 8% 以上时在 PLA 熔体中可以出现完善的网络结构.

通常利用幂指数衰减公式: $\sigma_t/(\sigma_0 - \sigma_1) = (t/\tau)^{-n}$ 描述应力弛豫现象, 对于黏弹性行为一般具有分段自相似性. 将公式变换为 $\lg(\sigma_t/(\sigma_0 - \sigma_1)) = -n \lg t + n \lg(\tau)$. 对实验所得的应力弛豫曲线进行处理后发现, 纳米凹凸棒土的添加对于 PLA 弛豫时间也有显著影响. 结果示于图 5 中, 随着 PLA 中 Att 含量的增加, 熔体中应力弛豫时间延长.

在双对数坐标中, 纯 PLA 组分近似为直线 (右侧散点是由于后期应力值很小, 实验误差造成的, 可以不考虑), 含有 Att 的复合材料均可近似成 3 段不同斜率的直线进行分段拟合. 虽然不

同 Att 样品的分段起止点略有差别,但大致可以分成 $10^{-1} \sim 10^0$, $10^0 \sim 10^1$, $10^1 \sim 10^2$ 3 段. 图 6 为 PLA 以及 PLA-1% Att 2 个样品的应力弛豫曲线拟合过程示意图.

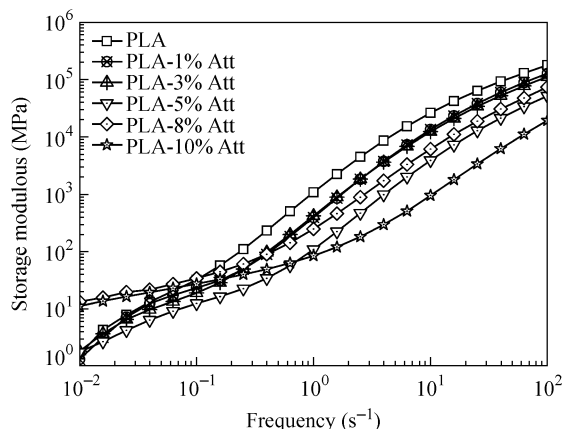


Fig. 4 Rheological curves of PLA and PLA-Att nanocomposites at 180 °C

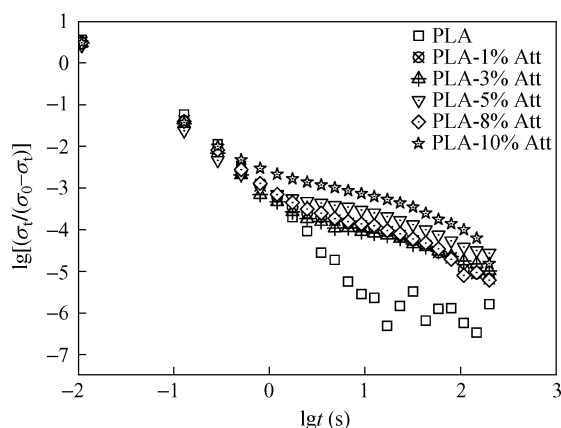


Fig. 5 Stress relaxation curves within logarithmic coordinates

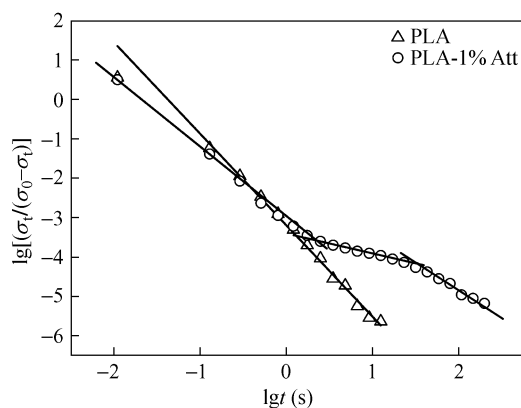


Fig. 6 Fitting of the stress relaxation curves

在分段拟合过程中,初始应力 σ_0 和时间 t_0 取每段的开始值,即认为这 3 种弛豫模式是渐次

发生的,可拟合求出各段不同的 n 和 τ , 计算结果如表 3 所示.

Table 3 Curve fitting for relaxation time of PLA and PLA-Att Nanocomposite at 180 °C

	n_1	τ_1	n_2	τ_2	n_3	τ_3
PLA	2.32	0.042	—	—	—	—
PLA-1% Att	1.79	0.02	0.72	6.61	1.22	21.74
PLA-3% Att	1.84	0.019	0.84	7.6	0.91	27.27
PLA-5% Att	1.79	0.017	0.61	4.73	1.02	20.21
PLA-8% Att	1.74	0.019	0.55	4.96	1.26	18.87
PLA-10% Att	1.65	0.02	0.7	3.18	1.34	23.62

在 PLA-Att 复合材料中,这 3 种模式的弛豫时间逐渐延长,其中第 1 段弛豫时间 τ_1 是聚合物复合材料中分子链上自由链段的弛豫,纳米 Att 复合材料 τ_1 与纯 PLA 材料相比略有减少;第 2 段所对应的 τ_2 比第 1 段提高 2 个数量级,是缠结链段的弛豫过程,这说明纳米凹凸棒土起到了物理缠结点的作用;第 3 段则是在纳米复合材料中整个聚合物分子链的扩散弛豫.

2.5 PLA-Att 相互作用

将 PLA-Att 复合材料在索氏提取器中用氯仿回流处理 48 h,以洗脱 Att 表面弱吸附的 PLA 分子,然后提取分离出 Att 粉末. 图 7 中可以看出,抽提处理后的 Att 粉末在 1758 cm^{-1} 处出现 PLA 中羰基吸收峰,虽然没有明显位移但是发生峰型变宽. 这说明在熔融共混过程中,在 Att 表面所吸附的 PLA 分子链中羰基与凹凸棒土中 Mg^{2+} 的配位水分子形成氢键,也正是基于这种强烈的相互作用,使得 Att 在 PLA 中呈现良好的分散性,并对 PLA 链段动力学产生一定的影响.

在材料拉伸测试过程中,首先由于纳米凹凸

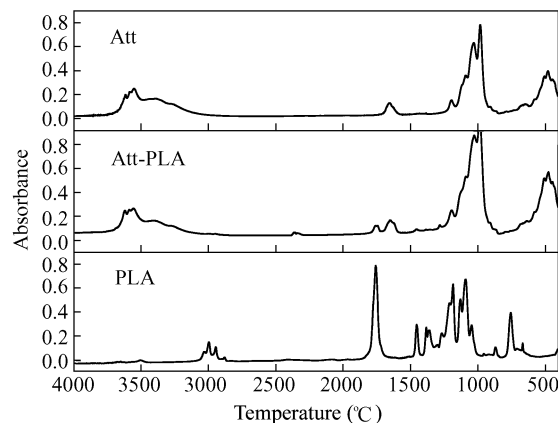


Fig. 7 FTIR spectra of Att, PLA and Att separated from composite by Soxhlet extraction

棒土起到了物理缠结点的作用,使得材料强度有所提高.同时填料表面的 PLA 分子和填料有较强的相互作用,减少了 PLA 基体层的厚度,使其由三维应力转变为二维应变状态,导致最大切应力可以达到剪切屈服强度,从而产生剪切滑移形变带,使得呈现出韧性材料性质,有效提高了材料的断裂伸长率.但当 Att 纳米填料含量过高时,由于受到 Att 束缚的 PLA 分子数量很大,导致复合材料再次呈现脆性.

3 结论

(1) 纳米凹凸棒土 (Att) 在 PLA 中具有良好的分散性质. 粒子多以纳米尺度均匀分散在基体

中,且界面结合良好.

(2) 与纯 PLA 材料相比,PLA-Att 纳米复合材料力学性能显著提高,其中材料的拉伸强度、断裂伸长率都有明显增加.当 Att 含量达到 15% 时,材料重新出现脆性特征.

(3) Att 纳米粒子对 PLA 具有一定的成核作用,可促进 PLA 的结晶过程.

(4) 流变测试表明 PLA-Att 纳米复合材料中 Att 可以在 PLA 中形成网络状结构并可作为物理缠结点,影响 PLA 分子链弛豫时间.红外谱图显示 PLA 分子与 Att 纳米粒子具有强的相互作用,使得 PLA 容易出现屈服产生细颈而不发生断裂,有效提高了材料的断裂伸长率.

REFERENCES

- 1 Shibata M, Inoue Y, Miyoshi M. *Polymer*, 2006, 47(10): 3557 ~ 3564
- 2 Simoes C L, Viana J C, Cunha A M. *J Appl Polym Sci*, 2009, 112(1): 345 ~ 352
- 3 Jawalkar S S, Aminabhavi T M. *Polymer*, 2006, 47(23): 8061 ~ 8071
- 4 Gu S Y, Zhang K, Ren J, Zhan H. *Carbohydr Polym*, 2008, 74(1): 79 ~ 85
- 5 Jia Zhiyuan (贾智源), Han Changyu (韩常玉), Dong Lisong (董丽松), Yang Yuming (杨宇明). *Acta Polymerica Sinica* (高分子学报), 2009, (9): 967 ~ 972
- 6 Baiardo M, Frisoni G, Scandola M, Rimelen M, Lips D, Ruffieux K, Wintermantel E. *J Appl Polym Sci*, 2003, 90(7): 1731 ~ 1738
- 7 Chang J H, An Y U, Cho D, Giannelis E P. *Polymer*, 2003, 44: 3715 ~ 3720
- 8 Xu L, Xiong Z C, Yang D J, Zhang L F, Chang J, Xiong C D. *J Appl Polym Sci*, 2009, 114: 3396 ~ 3406
- 9 Gu S Y, Zou C Y, Zhou K, Ren J. *J Appl Polym Sci*, 2009, 114(3): 1648 ~ 1655
- 10 Li X X, Yin J B, Yu Z Y, Yan S F, Lu X C, Wang Y J, Cao B, Chen X S. *Polym Compos*, 2009, 30(9): 1338 ~ 1344
- 11 Zheng maosong (郑茂松), Wang aiqin (王爱勤), Zhan gengshen (詹庚申). *Research and Applications of Attapulgit* (凹凸棒石黏土应用研究), 1st (第一版). Beijing (北京): Chemical Industry Press (化学工业出版社), 2007. 18 ~ 23
- 12 Li Likun (李丽坤), Ma Yongmei (马永梅), Guan Jianguo (官建国), Wang Fosong (王佛松). *Acta Polymerica Sinica* (高分子学报), 2008, (5): 501 ~ 506
- 13 Wang Lihua (王丽华), Duan libin (段丽斌), Sheng jing (盛京). *Acta Polymerica Sinica* (高分子学报), 2004, (3): 424 ~ 428
- 14 Zhang Jie (张洁), Wu Defeng (吴德峰), Zhou Weidong (周卫东), Zhang Ming (张明). *Acta Polymerica Sinica* (高分子学报), 2011, (2): 139 ~ 144

MICROSCOPIC STRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF POLYLACTIDE/ATTAPULGITE NANOCOMPOSITES

ZHANG Yue, XU Jun, GUO Baohua

(*Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084*)

Abstract The polylactide/attapulgite nanocomposites (PLA-Att composites) were prepared by melt mixing. The elongation at break and the tensile strength of PLA-Att composites increased first with increasing Att content and then decreased when Att content exceeded 10 wt%. The SEM results showed that the Att nanorods were well dispersed in PLA matrix. The DSC curves during the cooling and the second heating run showed that Att can enhance the crystallization rate of PLA. Furthermore, the rheological behaviors were investigated. When the content of Att was larger than 8 wt%, the storage modulus curve of PLA nanocomposites demonstrated a plateau region at the low frequency range, indicating the formation of a network structure in the composite, where the Att nanorods acted as the physical entanglement points to increase the relaxation time of the PLA-Att composites. FTIR spectrum of the extracted Att fillers from the nanocomposites showed that Att had strong interaction with PLA. PLA chains could be adsorbed at the surface of Att nanorods, reducing the thickness of the matrix layer. We suggest that the addition of Att nanorods changes the strained condition of the samples from the 3-dimensional stress to the 2-dimensional plane strain state and the maximum shear stress could reach the yield strength of PLA matrix so as to induce brittle-ductile transition of the sample.

Keywords PLA, Attapulgite, Nanocomposites, Rheological property, Relaxation time, Mechanical property, Elongation at break