

通过辐射交联提高 PLA/纤维复合材料的耐热性能

邓鹏飏, 柳美华, 郑晓伟, 刘南安, 董丽松
(中国科学院长春应用化学研究所, 长春 130022)

摘要 通过热加工的方法制备了一系列含三烯丙基异氰脲酸酯(TAIC)的 PLA/纤维复合材料, 并在氮气保护下用 γ 射线诱导发生辐射交联反应. 通过热变形温度实验表明辐射交联后, 复合材料的热变形温度(HDT)都有提高, 特别是当纤维质量分数超过20%时, 即使在很小的吸收剂量下, 复合材料的 HDT 从 60 °C 左右大幅提高到 120 °C 以上. HDT 的提高只与纤维的含量有关而与纤维种类无关. 凝胶抽提与红外光谱实验结果表明, 复合材料在辐射后所形成的复杂交联结构, 可能是导致其 HDT 大幅提高的重要原因.

关键词 聚乳酸; 纤维复合材料; 辐射交联; 耐热性

中图分类号 O633.14

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2009)12-2530-04

聚乳酸(PLA)是一种通过化学手段合成的半结晶性可完全生物降解塑料. 它具有与传统塑料相仿的力学和加工性能, 被认为是 21 世纪最具发展潜力的高分子材料之一^[1~3]. 但是 PLA 的耐热性较差, 当外界温度高于其玻璃态化转变温度(60 °C)时, PLA 的力学性能会大幅降低, 制品外观尺寸发生变化, 这已经成为一个限制 PLA 更广泛应用的因素.

通过纤维复合的方法提高 PLA 的耐热性是近年来的一个研究热点^[4~7]. 研究表明, 当纤维的体积分数小于 70% 或者复合材料不经过退火处理时, 纤维复合不能有效提高 PLA 的耐热性. 这主要是由于 PLA 基质与纤维之间的相互作用较弱, 且纤维不能有效提高 PLA 的结晶速度造成的. Mitomo^[8] 和 Nagasawa^[9] 等通过强化辐射交联的方法来提高 PLA 的耐热性, 结果显示, 交联后 PLA 的耐热性提高到 70 °C 左右, 这主要是由于交联密度较低造成的. 已有的共混物的强化辐射交联研究表明^[10~13], 在辐照过程中, 通过小分子的强化交联剂与聚合物中间体自由基的化学反应, 在相界面区会原位生成包含两相分子的嵌段或接枝共聚物, 提高材料的界面黏结性, 导致交联材料的性能提高.

本文利用强化辐射交联与纤维复合相结合的方法, 制备了交联的 PLA/纤维复合材料, 构建了复杂的交联网络, 大幅度提高了 PLA 的热变形温度, 这对扩大 PLA 的应用具有重要意义.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

聚乳酸(分子量 2002, Cargill 公司), 无碱短切玻璃纤维(GF, 长 3 cm, 截面积 0.2 mm², 重庆新公和玻璃纤维有限公司), 木纤维(WF, 分析定性滤纸), 甘蔗渣(SBP, 浙江双鱼塑胶有限公司), 三烯丙基异氰脲酸酯(TAIC, 工业级, 山东莱玉化工有限公司), 氯仿和无水乙醇(化学纯, 北京化工有限公司).

密炼机(RHEOMIX-600P, 德国 HAAKE 公司), 25 t 平板硫化机(郑州核工机械制造有限公司).

1.2 样品的制备、加工与辐照

将按比例称量好的固体原料混合均匀后, 加入预热好的密炼机中, 熔融混合 1 min 后, 用注射器加入 TAIC, 混炼温度为 180 °C, 混炼时间为 5 min. 混合后的样品剪成长约 1 cm、厚约 0.2 mm 的样

收稿日期: 2009-02-16.

基金项目: 国家“八六三”计划项目(批准号: 2008AA03Z511)和长春市科技计划基金(批准号: 05GG57)资助.

联系人简介: 邓鹏飏, 男, 博士, 副研究员, 主要从事聚乳酸研究. E-mail: dpyang@ciac.jl.cn

条,再利用平板硫化机模压制备出 1 mm 厚的样片. 模压温度设定在 195 °C, 样品加压前先预热 2 min, 然后经过 3 次排气后, 再保压 2 min, 加压冷却后的热压试样, 裁剪成标准样条.

将制备好的样品放入充满氮气的聚乙烯袋中, 放在剂量率为 3.9 Gy/s 的 ^{60}Co 源辐照, 辐照剂量分别为 10, 50, 100 和 200 kGy.

1.3 测试与性能表征

1.3.1 凝胶含量的测定 称取厚度为 1 mm 的样品约 0.8 g, 用滤纸包覆和镍网双层包覆后, 放入烧瓶中, 以氯仿作为抽提剂, 加热回流抽提 48 h, 其中 24 h 后更换 1 次抽提剂. 抽提结束后取出网包, 用乙醇清洗, 置于鼓风烘箱中烘至恒重. 按下式计算凝胶含量(G):

$$G = \{ [W_0 - (W_1 - W_2)] / W_0 \} \times 100\%$$

式中, W_0 为样品质量; W_1 为样品、滤纸及网包总质量; W_2 为烘干后残留物、滤纸及网包总质量.

1.3.2 红外光谱 辐照后的样品结构变化用 Bruker Vertex 70FTIR 光谱仪测定, 测试条件: 分辨率 2 cm^{-1} . 扫描次数 32 次, 扫描范围: $4000 \sim 400\text{ cm}^{-1}$.

1.3.3 热变形温度(HDT) 在计算机控制的热变形维卡温度测定试验机上测定 HDT. 环境温度与湿度分别为 15 °C 和 45%, 传热介质为硅油, 升温速率 $12\text{ °C}/6\text{ min}$, 样品变形量 1 mm. 样品尺寸为 $12\text{ mm} \times 12\text{ mm} \times 3.4\text{ mm}$. 执行 GB/T 1633 标准.

2 结果与讨论

2.1 热变形温度的变化

图 1 为强化辐射交联 PLA/WF, PLA/SBP 和 PLA/GF 复合体系的热变形温度随纤维含量和吸收剂量的变化. 由图 1 可以看出, 无论是添加何种纤维, 辐射交联的复合材料的 HDT 均得到了提高, 且变化规律基本相同. 当纤维质量分数小于 10% 时, 体系的 HDT 在 10 kGy 下提高到 $70 \sim 80\text{ °C}$, 与未辐照样品相比提高近 20%, 此后随着吸收剂量的增加变化不大; 当纤维质量分数达到 20% 时, 复合体系的 HDT 在 10 kGy 以下大幅提高到 120 °C 以上, 与未辐照样品的相比提高近 1 倍, 而后随吸收剂量的增加, HDT 虽然有所下降, 但是在 100 kGy 的吸收剂量范围内都高于 100 °C , 已经能够满足实际应用中材料热稳定性能的要求. 这说明只要很小的吸收剂量就足以使复合材料辐射交联反应发生, 增强界面之间的作用, 从而大幅提高复合材料的 HDT.

另外, 比较图 1 数据还发现, 纤维的种类对复合材料 HDT 的影响不大, 关键在于纤维的含量. 当纤维含量低于 10% 时, 复合材料的 HDT 最高只能提升到 80 °C 左右, 只有当纤维含量超过 20% 时, 复合材料的 HDT 才能提高到 100 °C 之上.

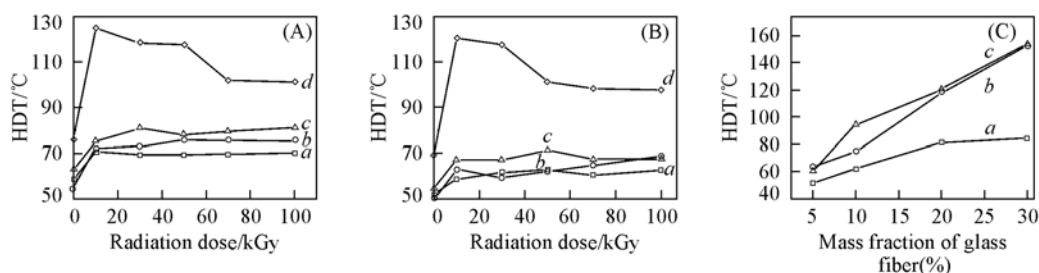


Fig. 1 Plot of HDT of different PLA/WF(A), PLA/SBP(B) and PLA/glass fiber(C) composites with radiation dose at 5% TAIC

(A), (B) Mass fraction of WF or SBP: a. 2%; b. 5%; c. 10%; d. 20%. (C) Radiation dose/kGy: a. 0; b. 10; c. 30.

2.2 PLA/纤维复合材料辐照交联后结构的变化

图 2 为添加 5% TAIC 的 PLA/SBP 复合材料在不同吸收剂量下的凝胶含量的变化. 当吸收剂量较低时(10 kGy), 体系凝胶含量随纤维含量的增多而增高, 当吸收剂量超过 50 kGy 后, 纤维含量的变化对体系凝胶含量的影响不大; 在相同纤维含量时, 当纤维含量超过 20% 时, 复合材料的凝胶含量在 10 kGy 以下即可以提高到 70%, 继续增加吸收剂量, 体系的凝胶含量可以提高到 90% 以上. 图 2 结果表

明, 复合体系是十分易于辐射交联的. 这与 Nagasawa^[9] 和 Jin^[14] 等对 PLA 强化辐射的研究结果是一致的, 只是凝胶值和最佳辐射条件略有不同, 这可能是由于 PLA 的牌号和辐射源种类不尽相同所致.

为进一步考察 PLA 基质和纤维的相互作用, 将其与纯 PLA 辐照后凝胶含量的变化进行了对比研究, 结果见表 1. 在 $m(\text{PLA}):m(\text{SBP}):m(\text{TAIC}) = 80:20:4$ 的体系中, 假设 SBP 纤维不吸收 TAIC, 则分散于 PLA 中的 TAIC 的量与纯体系 [$m(\text{PLA}):m(\text{TAIC}) = 100:5$] 相同. 从表 1 可以看出, 复合材料的凝胶含量不但高于对应的纯体系值, 甚至比含有更多交联剂的纯 PLA 体系的还高. 特别是在某些条件下, 复合体系凝胶含量接近 100%, 这不可能出现在纯体系中. 表明纤维参与了复合体系的交联过程, 并对交联反应有促进作用.

Table 1 Effect of SBP fiber on gel content of PLA composite

Radiation dose/kGy	$m(\text{PLA}):m(\text{SBP}):m(\text{TAIC}) = 80:20:4$	$m(\text{PLA}):m(\text{TAIC}) = 100:5$	$m(\text{PLA}):m(\text{TAIC}) = 100:7$
10	66.3%	56.5%	59.8%
50	89.5%	84.3%	87.3%
100	92.7%	86.2%	86.8%
200	96.7%	82.7%	83.1%

利用红外光谱研究了辐照后纤维表面的结构变化, 结果见图 3.

辐照后纤维的表面出现 2 个新峰, 其中 1656 cm^{-1} 对应的是 TAIC 中的脲酸酯键特征峰, 1766 cm^{-1} 对应的是 PLA 中的羰基峰. 表明辐照后纤维的表面接枝上了 TAIC 基团以及 PLA 分子链段. 在辐照过程中, 纤维的表面形成的具有反应活性的大分子中间体可以同 PLA 的大分子自由基直接反应, 或者同 TAIC 上的乙烯基双键反应后, 再利用 TAIC 分子上未反应的乙烯基, 同 PLA 大分子自由基反应, 生成接枝有 PLA 分子链段的纤维. 即复合体系辐照交联时, 交联结构包含有两部分: PLA 基质相的本体强化交联结构[图 4(A)]和界面辐射接枝结构[(图 4(B))]. 界面接枝结构的产生使得纤维和基体之间的相互作用得到增强, 从而使交联后的复合材料的耐热性能得到提高.

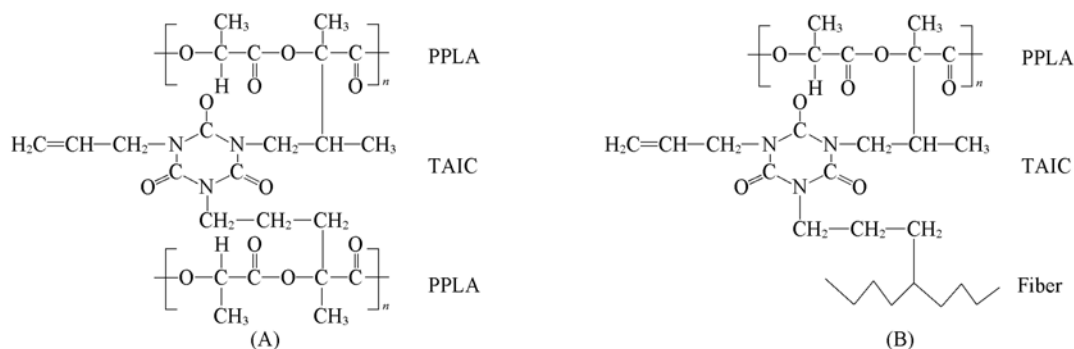


Fig. 4 Possible cross-linking structure of PLA/fiber composite

(A) Matrix crosslinking structure; (B) new grafting structure on interface.

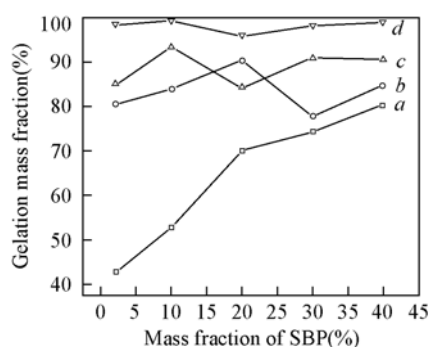


Fig. 2 Plot of gelation content of different PLA/SBP composite with fiber content at 5% TAIC

Radiation dose/kGy: a. 10; b. 50; c. 100; d. 200.

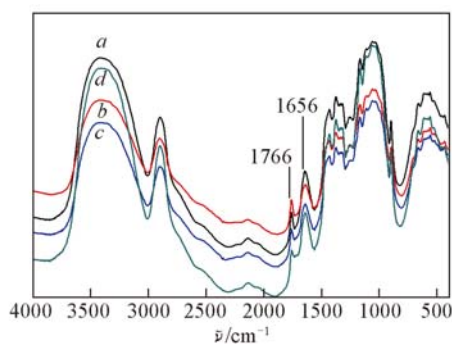


Fig. 3 FTIR spectra of wood fiber after irradiation with TAIC 5%

Radiation dose/kGy: a. 10; b. 50; c. 100; d. 200.

界面接枝结构的产生使得纤维和基体之间的相互作用得到增强, 从而使交联后的复合材料的耐热性能得到提高.

3 结 论

PLA/纤维复合材料在多官能团单体 TAIC 存在的情况下, 经过辐照, 在基质-纤维界面处, 形成了复杂的接枝或交联结构, 使得两相的界面粘结力得到明显改善, PLA 的耐热性能也得到大幅度提高. 纤维质量分数超过 20% 的复合体系在 10 kGy 下辐照时, HDT 即可提升到 120 °C 以上, 而纤维的种类对复合材料 HDT 影响不大.

参 考 文 献

- [1] Drumright R. E. , Gruber P. R. , Henton D. E. . *Advanced Materials*[J] , 2000 , (12) : 1841—1846
- [2] YANG Jun-Liang(阳军亮) , ZHAO Ting(赵婷) , CUI Ji-Jun(崔继军) , *et al.* . *Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)* [J] , 2006 , **27** (6) : 1162—1166
- [3] WU Tong(吴桐) , HE Yong(何勇) , WEI Jia(韦嘉) , *et al.* . *Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)* [J] , 2006 , **27** (11) : 2193—2197
- [4] Huda M. S. , Drzal L. T. , Misra M. , *et al.* . *J. Appl. Polym. Sci.* [J] , 2006 , **102** : 4856—4869
- [5] Oksman K. , Skrifvars M. , Selin J. F. . *Comp. Sci. Tech.* [J] , 2003 , **63** : 1317—1324
- [6] Funabashi M. , Kunioka M. . *Macromol. Symp.* [J] , 2005 , **224** : 309—321
- [7] Nishino T. , Hirao K. , Kotera M. , *et al.* . *Comp. Sci. Tech.* [J] , 2003 , **63** : 1281—1286
- [8] Mitomo H. , Kaneda A. , Quynh T. , *et al.* . *Polymer*[J] , 2005 , **46** (13) : 4695—4703
- [9] Nagasawa N. , Kaneda A. , Kanazawa S. , *et al.* . *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. , Sect. B*[J] , 2005 , **236** : 611—616
- [10] YANG Hui-Li(杨慧丽) , YAO Zhan-Hai(姚占海) , LIU Chang-Hai(刘长海) , *et al.* . *Polym. Mater. Sci. Eng. (高分子材料科学与工程)* [J] , 1999 , **15** (2) : 76—78
- [11] YANG Hui-Li(杨慧丽) , LIU Chang-Hai(刘长海) , XU Jun(徐俊) . *J. Radiat. Res. Radiat. Process(辐射研究与辐射工艺学报)* [J] , 1998 , **16** (2) : 84—88
- [12] YANG Hui-Li(杨慧丽) , XU Jun(徐俊) , NA Tian-Hai(那天海) , *et al.* . *Journal of Functional Polymers(功能高分子学报)* [J] , 1998 , **11** (3) : 392—396
- [13] LI Hai-Dong(李海东) , CHENG Feng-Mei(程凤梅) , WANG Shu-Zhi(王淑芝) . *Journal of Jilin Institute of Technology(吉林工学院学报)* [J] , 1998 , **19** (4) : 62—65
- [14] Jin F. Z. , Hyon S. H. , Iwata H. , *et al.* . *Macromol. Rapid Commun.* [J] , 2002 , **23** (15) : 909—912

Improvement of Heat Stability of PLA/Fiber Composite by Radiation Induced Cross-linking

DENG Peng-Yang* , LIU Mei-Hua , ZHENG Xiao-Wei , LIU Nan-An , DONG Li-Song
(Changchun Institute of Applied Chemistry , Chinese Academy of Sciences , Changchun 130022 , China)

Abstract A series of PLA/fiber composites containing triallyl isocyanurate(TAIC) were prepared with melt blending. In order to induce radiation crosslinking, composites were irradiated by γ -rays under N_2 . Experimental results of heat distortion temperature(HDT) demonstrated that the HDT of composites were enhanced after crosslinking. Especially when the mass fraction of fiber exceeded 20% , the HDT of composites increased from 60 °C to 120 °C even at very low absorbed dose. The improvement of HDT was related with the fiber content instead of the fiber type. The gelation experiment and FTIR results indicated that the complicated crosslinking structure was formed after radiation. And such structure caused the significant improvement of HDT.

Keywords Poly(lactic acid) ; Fiber composite ; Radiation cross-linking ; Heat stability

(Ed. : D , Z)