

HGB/PLA 复合材料的制备及性能研究

Investigation on the Fabrication and Properties of HGB/PLA Composites

杨继年^{1,2}, 许爱琴³, 丁国新¹

(1 安徽理工大学 材料科学与工程学院, 安徽 淮南 232001;

2 安徽省现代矿业工程重点实验室, 安徽 淮南 232001;

3 北京美盛沃利工程技术有限公司 南京分公司, 南京 210019)

YANG Ji-nian^{1,2}, XU Ai-qin³, DING Guo-xin¹

(1 School of Materials Science and Engineering, Anhui University of Science and Technology, Huainan 232001, Anhui, China; 2 Key Laboratory of Modern Mining Engineering of Anhui Province, Huainan 232001, Anhui, China; 3 Worley Parsons China Nanjing Office, Nanjing 210019, China)

摘要: 采用熔融共混与模压成型工艺制备了 HGB 填充改性 PLA 复合材料, 考察了 HGB 的含量对复合材料的微观形貌、力学性能和熔体流动速率的影响。结果表明, 经过硅烷偶联剂表面包覆改性的 HGB 在基体中分散均匀, 且与 PLA 间具有较好的界面结合; 随着 HGB 含量的增加, HGB/PLA 复合材料的比抗拉性强度和断裂伸长率先增大而后降低, 而比弹性模量持续上升; HGB 的引入总体上降低了共混体系的比冲击强度, 但却显著提高了其熔体流动速率。

关键词: 聚乳酸; 中空玻璃微珠; 复合材料; 力学性能; 熔体流动速率

中图分类号: TQ323.9 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2012)10-0044-04

Abstract: The composites of poly (lactic acid) (PLA) filled with hollow glass beads (Hollow Glass Beads, HGB) were prepared by using molten blending and compression molding. The effects of HGB contents on the morphologies, mechanical properties and melt flow rate of HGB/PLA composites were investigated. The results show that well dispersed HGB in matrix and improved interfacial adhesion were observed between the PLA and HGB coated by silane coupling agent. With the increment of HGB, the specific tensile strength and elongation at break of HGB/PLA composites were increased first and then decreased; however, the specific elastic modulus exhibited the trend of continuous increase. The existence of HGB led to negative influences on the specific impact toughness, but brought on a remarkable positive impact on the melt flow rate of HGB/PLA composites.

Key words: poly (lactic acid); hollow glass bead; composite; mechanical property; melt flow rate

中空玻璃微珠(Hollow Glass Beads, HGB)具有质轻、化学性能稳定和无应力集中等特性, 是复合材料工业最有用的填料之一, 通过改变 HGB 的粒径可以控制密度, 在大幅提高复合材料的抗压强度和模量的同时仍能保持较低的密度^[1]; 因此, 通过在聚合物中引入 HGB 来制备具有高比强度和比刚度的轻质复合材料一直颇受国内外研究者的关注^[2]。

聚乳酸(PLA)是一种具有植物原料的可再生性、优异的生物相容性和可吸收性及可完全生物降解等特性的生物高分子材料, 可广泛应用于农业、生物医药及包装材料等领域^[3]。目前有关 PLA 的改性研究多集中于采用纤维增强^[4-6]和纳米粒子填充^[7-10]两个方

面, 旨在克服 PLA 自身的耐热性差和韧性低的缺点, 探索替代通用石油基高分子材料的可能和可行性。有关 HGB 填充改性 PLA 的研究中, Hu X. 等发现 HGB (表观密度 1.0g/cm³, 平均粒径 4μm) 的引入虽然使复合体系的抗拉模量和缺口冲击强度有所提升, 但也增大了 HGB/PLA 复合材料的密度^[11], 未达到制备轻质复合材料的目的。除此之外, HGB/PLA 复合材料的相关研究还鲜有报道。鉴于此, 本研究拟选用表观密度 0.2g/cm³ 和粒径 20~30μm 的 HGB 为增强体, 以 PLA 为基体, 通过熔融共混工艺制备具有较高比强度和比刚度的 HGB/PLA 轻质复合材料, 并考察 HGB 的含量对复合材料力学性能和加工性能的影响规律,

为该类材料的应用提供必要的数据。

1 实验

1.1 主要原料与试剂

聚乳酸(PLA), REVODE101, 浙江海正生物材料有限公司提供, 密度 $1.25\text{g}/\text{cm}^3$; 中空玻璃微珠(HGB), OLH-A, 河北廊坊澳澜公司产品, 密度 $0.2\text{g}/\text{cm}^3$, 粒径 $20\sim 30\mu\text{m}$; 硅烷偶联剂, KH-550, 南京曙光化工集团提供; 无水乙醇, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司产品; 液体石蜡, 分析纯, 蚌埠化学试剂厂产品; 二甲基硅油, 分析纯, 天津博迪化工提供。

1.2 试样制备

将 HGB 在 100°C 下干燥 40min, 于室温下在 1% (体积分数, 下同) 的 KH-550 的乙醇溶液中浸润 20min, 然后在 110°C 空气中处理 10min。按配方称取一定比例的 PLA 和 HGB, 先置于真空烘箱中于 80°C 干燥 30min 后, 加入适量液体石蜡并进行预混合, 再置于双辊开炼机(型号 XK-160)中进行熔融共混($130\sim 145^\circ\text{C}$, 30min), 随后将共混料置于经过预热(145°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 145°C 、压力为 15MPa 下进行热压成型 10min(排气 2 次), 最后经水冷得到 HGB/PLA 复合材料。实验中 PLA 与 HGB 的体积比分别为 100/0, 95/5, 90/10, 85/15 和 80/20。

1.3 测试与表征

HGB/PLA 复合材料的微观形貌用 S-3000N 扫

描电镜(SEM)观察, 试样断面进行喷金处理。熔体流动速率(MFR)按照 GB/T 3682—83 用 RZY-400 熔体流动速率仪测试(2.16kg , 190°C)。拉伸性能测试按照 GB/T 1040.1—2006 在 WDW-50 型万能电子试验机上进行(速率 $2\text{mm}/\text{min}$), 冲击实验按照 GB/T 1043.1—2008 用 TCJ-25J 型冲击试验机测试(简支梁, 无缺口, 跨距 60mm); 按照 GB/T 103—86, 用排水法测定各组试样的密度; 用力学性能除以复合材料的密度得到比抗拉强度 σ_p 、比弹性模量 E_p 和比冲击强度 α_p , 结果取 5 组试样的平均值。

2 结果与讨论

2.1 HGB/PLA 复合材料的微观形貌

图 1 中 SEM 照片显示了室温下 HGB 在复合材料冲击断面中的分布状况及与基体间的界面结合。从基体中的残留 HGB 及其脱落后留下的凹坑可以看出, 控制 HGB 的体积分数在 20% 及以下时, HGB 都能在 PLA 基体中呈均匀分散, 未见明显的聚集现象; 高倍 SEM 照片(图 1(c))显示 HGB 与基体之间的结合处变得模糊, 在 HGB 的表面黏附着一层厚薄不均的树脂膜, 表明经过 KH550 表面包覆处理的 HGB 与 PLA 之间具有较好的界面结合。这可能是由于 PLA 中的羰基基团能够与 HGB 表面的硅烷偶联剂所带氨基发生界面化学反应^[12], 从而在 HGB 与 PLA 之间形成牢固化学键结合的缘故。

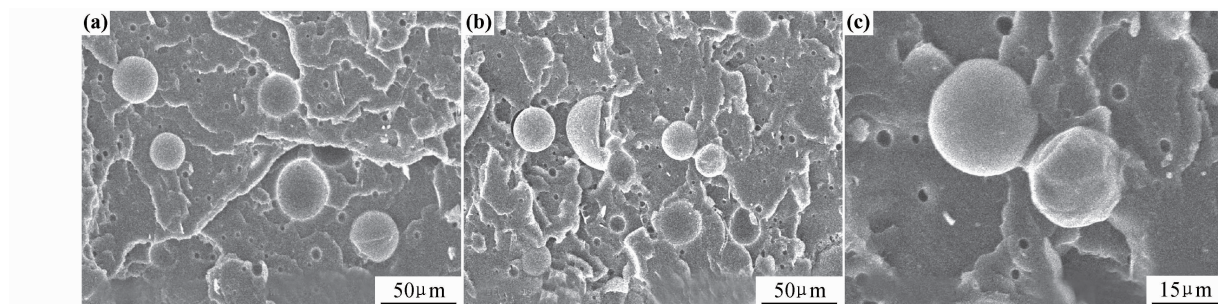


图 1 HGB/PLA 复合材料冲击断面的微观形貌 (a)10% HGB; (b)20% HGB; (c)20% HGB(高倍)

Fig. 1 Morphologies of impact fracture surface of HGB/PLA composites

(a)10% HGB; (b)20% HGB; (c)20% HGB(high magnification)

2.2 HGB 的含量对比抗拉性能的影响

HGB/PLA 复合材料的比抗拉强度和比弹性模量随 HGB 含量的变化如图 2(a)所示。提高 HGB 的添加量, 复合材料的比抗拉强度 σ_p 先上升而后降低, 当 HGB 的体积分数从 0 增加到 20%, σ_p 从纯 PLA 的 $37.71\text{MPa}/(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$ 显著提高到 $50.57\text{MPa}/(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$, 增幅接近

35%, 而后随着 HGB 含量的进一步提高又下降为 $46.03\text{MPa}/(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$; 而比弹性模量 E_p 则呈现近似线性上升的变化趋势。这可能是由于一方面小尺寸且具有更高的强度和刚度的 HGB 加入在拉伸过程中能够限制 PLA 的高分子链之间的相对运动, 阻止裂纹在基体中的扩展, 且通过界面的传递效应承担了比基体

更大外加应力,从而有利于提高复合体系的强度和刚度;另一方面虽然 HGB 具有中空结构使得复合材料的有效承载面积减少而降低了抗拉性能,但由于 HGB 的本体密度远小于 PLA 而明显降低了复合体系的密度;这两方面的综合作用使得 HGB/PLA 复合材料的比抗拉强度和比弹性模量得到了显著的提升。

此外,图 2(b)还显示了 HGB/PLA 复合材料的断裂伸长率随 HGB 的体积分数增加,呈现先增大再减

小的变化趋势,并在 HGB 的添加量为 10% 时达到最大值。当脆性的 HGB 以较少含量且在 PLA 中均匀分散时,不会显著增加复合体系的脆性,且在受到准静态拉伸应力的作用时,通过 HGB 与基体的两相界面解离形成的界面空洞化,能够吸收大量的能量,从而提高了复合材料的断裂伸长率;但当 HGB 的含量过高,则会大幅增加 HGB/PLA 复合材料的脆性而导致断裂伸长率的急剧下降。

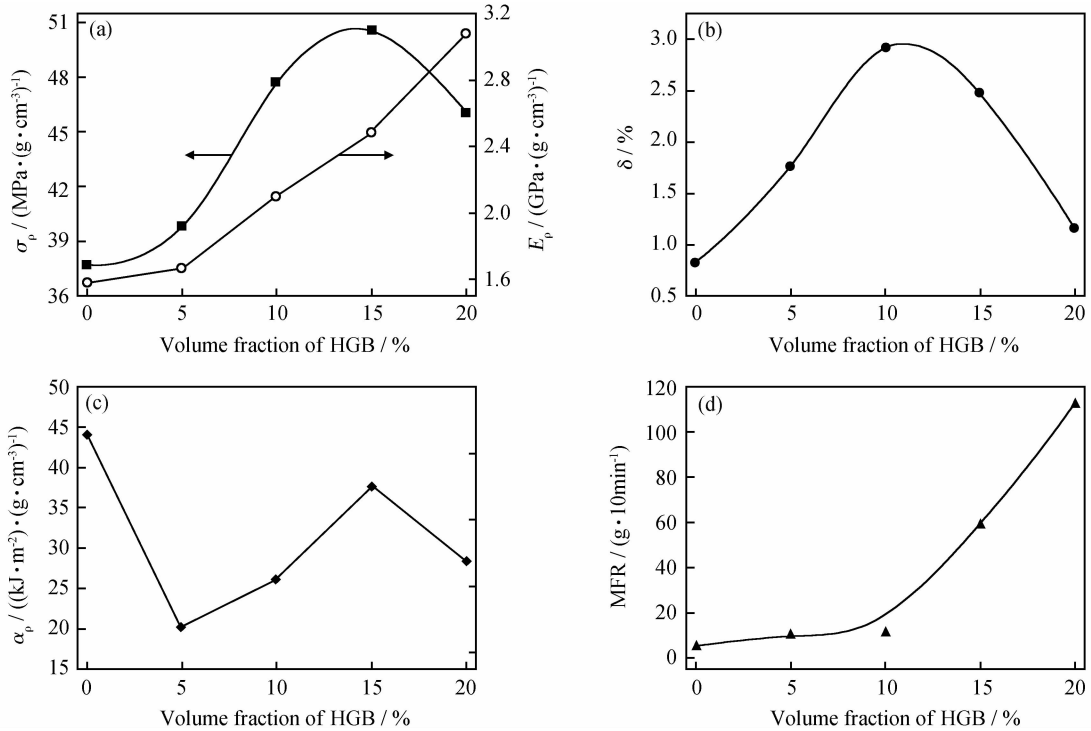


图 2 HGB 的体积分数对 HGB/PLA 复合材料性能的影响

(a) 比抗拉强度和弹性模量; (b) 断裂伸长率; (c) 比冲击强度; (d) 熔体流动速率

Fig. 2 Effect of volume fraction of HGB on the properties of HGB/PLA composites

(a) specific tensile strength and elastic modulus; (b) elongation at break; (c) specific impact toughness; (d) melt flow rate

2.3 HGB 的含量对比冲击强度的影响

图 2(c)显示了 HGB/PLA 复合材料的比冲击强度 α_p 随 HGB 含量的变化趋势。可以发现,与纯 PLA 相比,HGB 的存在显著降低了复合体系的 α_p ,这主要归结于 HGB 的引入大幅度减小了应力的有效承载面积所致。随着 HGB 体积分数的增加,HGB/PLA 复合材料的比冲击强度先上升再降低,最大值为 $37.62(\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2})/(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$,达到了纯 PLA 比冲击强度 $44.05(\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2})/(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$ 的 85%。这可能是由于当细小的 HGB 在基体中均匀分布且与基体间结合良好时,在外加冲击载荷的作用下,一方面 HGB 在基体中充当了大量的应力集中点而引发大量的银纹和剪切带,且通过 HGB 自身的破碎来吸收大量的能量,从而抵消了有效承载面积的减少带来的

负面效应,使复合体系的比冲击强度得到提高;但当 HGB 添加过多时,其对比冲击强度的负面效应也大为增加而导致 HGB/PLA 复合材料的冲击性能降低。

2.4 HGB 的含量对熔体流动速率的影响

图 2(d)显示了 HGB/PLA 复合材料的熔体流动速率(MFR)与 HGB 添加量的关系。随 HGB 体积分数的增加,复合体系的 MFR 从 $5.34\text{g}/10\text{min}$ 先缓慢提高到 $11.26\text{g}/10\text{min}$,而后又急剧增大到 $112.31\text{g}/10\text{min}$,增幅超过 20 倍。从 SEM 照片可知,在所研究的体积分数范围内,HGB 都能在基体中呈均匀分散状况,当复合体系的熔体流动时,具有球形外表的 HGB 就能够发挥出滚珠轴承效应而提高复合体系的 MFR,且这种效应随 HGB 添加量的增多愈加显著,从而能够显著提高共混体系的 MFR,使 HGB/PLA 复合材

料的加工流动性得到明显改善。

3 结论

(1)经过硅烷偶联剂表面包覆处理的 HGB 能够在 PLA 基体中分散均匀,且与基体间具有较好的界面结合。

(2)随着 HGB 体积分数的增加,HGB/PLA 复合材料的比抗拉强度和断裂伸长率先上升再降低,分别在 15%和 10%时达到最大值,而比弹性模量则呈现一直增加的趋势。

(3)HGB 的引入降低了 PLA 基体的比冲击强度,但在 HGB 含量为 15%时,HGB/PLA 复合材料的比冲击强度最高,达到了纯 PLA 比冲击强度的 85%。

(4)在所研究的体积分数范围内,HGB 的引入大幅改善了 HGB/PLA 复合材料的流动加工性能,其熔体流动速率的最高增幅超过 20 倍。

参考文献

- [1] CHALIVENDAR 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.
- [2] 周祖福. 复合材料学[M]. 武汉: 武汉理工大学出版社, 1995. 182—183.
- [3] NAMPOOTHIRI K M, NAIR N R, JOHN R P. An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research [J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101(22): 8493—8501.
- [4] 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.
- [5] HUDA M S, DRZAL L T, MOHANTY A K, et al. Effect of fi-

- (上接第 21 页)
- [4] 赵国仙,吕祥鸿. 温度油套管用钢腐蚀速率的影响[J]. *西安石油大学学报*, 2008, 23(4): 74—78.
- [5] FELTON P, SCHOFIELD M J. Understanding the high temperature corrosion behavior of modified 13Cr martensitic OCTG[A]. 53th NACE Annual Conference, San Diego, California, March 25—27, 1998[C]. Houston: Omnipress, 1998.
- [6] IBRAHIM M Z, HUDSON N, SELAMAT K. Corrosion behavior of super 13Cr martensitic stainless steels in completion fluids[A]. 58st NACE Annual Conference, Houston, Texas, April 3—7, 2005 [C]. Houston: Omnipress, 2003.
- [7] 李平全. 俄罗斯油气输送钢管选用指南: 钢管技术条件汇编[M]. 西安: 中国石油天然气集团公司管材研究所, 1999.
- [8] TIZIANA C, EUGENIO L P, LUCREZIA S. Corrosion behavior of corrosion resistant alloys in stimulation acids[A]. *Long Term Prediction & Modeling of Corrosion*[C]. France: Eurocorr, 2004.

ber 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.

- [6] 于涛, 李岩, 任杰. 阻燃级黄麻短纤维/聚乳酸复合材料的制备及性能研究[J]. *材料工程*, 2009, (S2): 194—297.
- [7] OROZCO V H, KOZLOVSKAYA V, KHARLAMPIEVA E, et al. Biodegradable self-reporting nanocomposite films of poly(lactic acid) nanoparticles engineered by layer-by-layer assembly [J]. *Polymer*, 2010, 51(18): 4127—4139.
- [8] FUKUSHIMA K, ABBATE C, TABUANI D, et al. Biodegradation of poly(lactic acid) and its nano-composites [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2009, 94(10): 1646—1655.
- [9] ZHAO Y Q, LAU K T, KIM J, 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] 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.
- [12] KHAN M A, HASSAN M M. Effect of γ -aminopropyl trimethoxy silane on the performance of jute-polycarbonate composites [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2006, 100(5): 4142—4154.

基金项目: 安徽理工大学青年教师科学研究基金资助(QN201116); 安徽理工大学博士启动基金(2010-11060)

收稿日期: 2011-12-07; 修订日期: 2012-03-28

作者简介: 杨继年(1981—), 男, 博士, 讲师, 研究方向是聚合物基复合材料, 联系地址: 安徽淮南市安徽理工大学材料科学与工程学院(232001), E-mail: yangjinian@163.com

- [9] YANG B Y, KOH S U, KIM J S. Effect of alloying elements on the susceptibility to sulfide stress cracking of line pipe steels[J]. *Corrosion*, 2004, 60(3): 262—274.
- [10] HASHIZUME S J. Performance of high strength low C-13Cr martensitic stainless steel [A]. 62nd NACE Annual Conference [C]. Houston: Omnipress, 2007.
- [11] 周波, 崔润炯, 刘建中. 增强型 13Cr 钢抗 CO₂ 腐蚀套管的研制[J]. *钢管*, 2006, 36(6): 22—26.

收稿日期: 2011-05-13; 修订日期: 2011-12-01

作者简介: 刘亚娟(1986—), 女, 硕士, 研究方向: 金属腐蚀与防护, 联系地址: 北京市昌平区府学路 18 号(102249), E-mail: liuyajuan_xin@163.com

通讯作者: 吕祥鸿(1971—), 男, 博士, 副教授, 研究方向: 油气田腐蚀与防护, 联系地址: 西安石油大学材料科学与工程学院(710065), E-mail: lxhong71@sina.com.cn