

聚乳酸/生物基尼龙复合材料的结晶、流变和力学性能

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2021.01.008

朱子威 刘小超
刘跃军 谭子怡
吴敏杰 唐弼时

湖南工业大学
包装与材料工程学院
湖南 株洲 412007

摘要: 为改善聚乳酸的韧性,在聚乳酸基体材料中加入生物基尼龙 11,以 Joncryl 4468 为相容剂,采用双螺杆熔融共混制备聚乳酸/尼龙 11/4468 复合材料,研究相容剂 Joncryl 4468 含量对复合材料的结晶、流变和力学等性能的影响。研究表明:聚乳酸/尼龙 11/4468 复合材料的拉伸强度和冲击强度显著增强,当聚乳酸的质量分数为 78.4%、尼龙 11 的质量分数为 20.0%、相容剂 Joncryl 4468 的质量分数为 1.6% 时,复合材料的拉伸强度和冲击强度相对于纯聚乳酸分别提升了约 10.4% 和 40.0%,表现出良好的综合力学性能;聚乳酸/尼龙 11/4468 共混体系中聚乳酸的结晶度较纯聚乳酸提高了 3.5%;相容剂 Joncryl 4468 的加入改善了复合材料的加工流动性能。

关键词: 聚乳酸;尼龙 11;相容剂;力学性能

中图分类号: TB332

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2021)01-0059-10

引文格式: 朱子威,刘小超,刘跃军,等.聚乳酸/生物基尼龙复合材料的结晶、流变和力学性能[J].包装学报,2021,13(1):59-68.

1 研究背景

聚合物包装废弃物引起的环境问题越来越受到人们的重视,研究人员正在寻找某些石油基聚合物的替代品^[1-2]。在对生态环境和人类健康无害、能重复使用和再生、符合可持续发展的包装观念^[3]的指导下,可生物降解的聚合物聚乳酸(poly(lactic acid), PLA)逐渐进入大众视野并被大量研究和报导。聚乳酸是以微生物发酵产物 L-乳酸为单体、用化学合成方法聚合而成的一种热塑性脂肪族树脂^[4-5]。聚乳酸具备较高的拉伸强度,但因其韧性差,限制了聚乳酸的广泛应用。为解决聚乳酸韧性差的缺点,研究人员将

弹性体、己二酸丁二醇酯和对苯二甲酸丁二醇酯的共聚物(poly(butyleneadipate-co-terephthalate), PBAT)、聚丁二酸丁二醇酯(poly(butylene succinate), PBS)等与聚乳酸共混^[6-9],这一程度改善了聚乳酸韧性,但是却降低了其综合力学性能^[10-17]。研究人员对聚乳酸生物基复合材料展开了大量研究。Liu J. S. 等^[18]以过氧化苯甲酰为引发剂,将甲基丙烯酸缩水甘油酯(glycidyl methacrylate, GMA)接枝到聚乳酸(PLA-g-GMA)中充当相容剂,制备聚乳酸/淀粉共混物。研究表明:添加 PLA-g-GMA 共聚物的聚乳酸/淀粉共混物的拉伸强度最高为 (29.3 ± 5.8) MPa,断裂伸长率最高为 $(3.4 \pm 0.6)\%$,力学强度较

收稿日期:2020-12-03

作者简介:朱子威(1995-),男,湖南醴陵人,湖南工业大学硕士生,主要研究方向为新型包装与印刷设备,

E-mail: 923738132@qq.com

通信作者:刘跃军(1970-),男,湖南攸县人,湖南工业大学教授,博士,博士生导师,主要从事包装新材料与技术方面的研究, E-mail: yjliu_2005@126.com

不添加相容剂 (PLA-g-GMA) 的聚乳酸/淀粉共混物有提升, 但较纯聚乳酸, 其拉伸强度有下降, 断裂伸长率提升不明显。Zhao H. B. 等^[19]以纳米黏土作为结晶成核剂加入聚乳酸和羟基乙酸-羟基戊酸共聚酯 (poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate), PHBV) 中制备聚乳酸/聚羟基丁酸酯/黏土纳米复合材料, 研究结果表明纳米黏土可以显著提高复合材料中 PHBV 的结晶度, 增加熔体黏度, 有助于改善微孔注塑成型材料的发泡结构, 但材料的力学强度基本不变。N. Burgos 等^[20]以乳酸低聚物为增塑剂、香芹酚为活性剂, 将 PLA 与聚 3-羟基丁酸 (poly(3-hydroxybutyrate), PHB) 共混, 用挤出流延法制备生物基生物可降解活性膜, 研究结果表明 PLA/PHB 薄膜对水蒸气具有良好的阻隔性并对金黄色葡萄球菌有抑制效果, 但未测试薄膜的力学性能。如何既保持生物基材料的含量, 同时增强聚乳酸的韧性又不降低材料的综合力学性能是当前人们关注的热点问题。

尼龙 11 (PA11) 单体衍生自蓖麻油, 也是一种完全生物基的高分子聚合物。尼龙 11 具备尼龙家族共有的优异性能, 如优异的韧性和高热稳定性。尼龙 11 相对其他尼龙品种而言有较低的加工温度 (熔点约 180~190 °C, 远低于尼龙 6 和尼龙 66)^[21-23]。将尼龙 11 引入聚乳酸基体中制备复合材料, 有望提高聚乳酸的力学强度、耐热性等性能。尽管聚乳酸和尼龙 11 都是生物基聚合物, 但两者的相容性差, 简单的二元共混无法增加共混材料的韧性^[24-25]。国内外研究人员对聚乳酸/尼龙 11 共混体系复合材料进行了诸多探索。2010 年, G. Stoclet 等^[26]用熔融共混法制备了聚乳酸/尼龙 11 合金, 并研究不同质量比的聚乳酸/尼龙 11 合金的结晶行为和力学性能, 研究结果表明: 在高聚乳酸含量下, 尼龙 11 对聚乳酸有“异相成核”作用, 从而促进聚乳酸结晶, 合金的断裂伸长率有提升但拉伸强度均低于纯聚乳酸。A. M. Zolali 等^[27]先将热塑性聚酰胺弹性体 (polyether-b-amide, PEBA) 作为相容剂加入到聚乳酸/尼龙 11 共混材料中, 然后加入质量分数为 20% 的聚氧化乙烯 (polyethylene oxidized, PEO), 制备了具有超级韧性的聚乳酸/尼龙 11 复合材料, 其抗冲击强度比聚乳酸/尼龙 11 共混材料提升 40 倍, 但拉伸强度较纯聚乳酸降低 50%。L. Gardella 等^[28]利用相容剂合成了 PDLA-PA11 和 PLLA-PA11 嵌段共聚物, 在对其检测中发现了聚乳酸的立构晶, 并认为这是提高聚

乳酸耐热性的关键。余晓磊等^[24]用聚乳酸与甲基丙烯酸缩水甘油酯的接枝物 PLA-g-GMA 充当聚乳酸和尼龙 11 的相容剂制备聚乳酸/尼龙 11 复合材料, 这提高了复合材料的抗冲击性能和断裂伸长率, 但牺牲了复合材料的拉伸强度。

综上所述, 国内外学者针对聚乳酸/尼龙 11 共混体系展开了许多研究, 大部分研究都是提高了共混体系的抗冲击强度、断裂伸长率以及耐热性的同时降低了共混体系的拉伸强度, 因此如何在不损失聚乳酸拉伸强度的基础上提高聚乳酸/尼龙 11 共混体系的抗冲击强度, 成为了人们关注的问题。相容剂环氧丙烯酸共聚物 Joncryl 4468 是由巴斯夫公司生产的一种新品扩链剂, 其含有甲基丙烯酸缩水甘油酯/环氧官能团, 该官能团可与聚乳酸端链的羟基和羧基以及尼龙 11 端链上的胺基和羧基反应, 有望改善聚乳酸与尼龙 11 的相容性, 提高聚乳酸/尼龙 11 复合材料的各项性能。Joncryl 4468 可用作扩链剂与热塑性塑料的反应基团 (羟基、羧基、氨基、硫醚基) 发生链接反应, 在合成、加工、重复加工和回收过程中重新偶合降解的分子链, 提高重均分子量, 从而提高、恢复或部分恢复材料的性能。目前相容剂 Joncryl 4468 对聚乳酸/尼龙 11 复合体系的增容机理和改性效果, 尚缺乏较系统的研究。因此, 本课题组拟通过熔融共混, 将 Joncryl 4468 引入聚乳酸/尼龙 11 复合材料中, 详细探讨复合材料的结晶、流变、力学性能, 以期为该材料的配方设计、成型加工和生产应用提供一定的理论依据和实验指导。

2 实验

2.1 主要原料

聚乳酸, 4032D, 美国 Nature Works; 尼龙 11, Rilsan[®] BESNO TL, 法国阿科玛; Joncryl 4468, 德国巴斯夫。

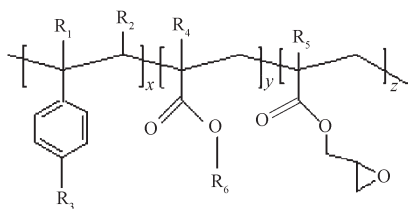
2.2 主要仪器及设备

双螺杆挤出机, TDS-35C, 南京诺达挤出装备有限公司; 真空干燥箱, ZKG-4048, 上海实验仪器厂; 扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, SEM), Nova NanoSEM230, 美国 FEI; 毛细管流变仪, Rosand RH7, 英国马尔文仪器有限公司; 差示扫描量热仪 (differential scanning calorimetry, DSC), Q20, 美国 TA 仪器; 热重分析仪 (thermal

gravimetric analyzer, TGA), Q50, 美国 TA 仪器; 注塑成型机, PL860-260, 无锡海天机械有限公司; 冲击试验机, WANCE 501B4, 深圳万测试验设备有限公司; 万能材料试验机, CMT-4104, 深圳三思纵横科技股份有限公司。

2.3 复合材料的制备

商业化改性的 Joncryl 4468 化学结构如图 1 所示, 其平均环氧官能度为 9。为更好地研究相容剂对聚乳酸/尼龙 11 复合材料体系的影响, 本课题组将不同质量比的聚乳酸、尼龙 11 和相容剂 Joncryl 4468 均匀混合后采用熔融挤出制得不同的聚乳酸/尼龙 11/4468 复合材料, 复合材料的质量配比如表 1 所示。尼龙 11 的质量分数为 20.0% 时, 尼龙 11 相在聚乳酸基质中的分散最均匀, 尼龙 11 分散相粒子尺寸最小^[26,29]。因此本实验中, 尼龙 11 的质量分数固定为 20.0%。



注: $R_1 \sim R_5$ 是 $-H$ 、 $-CH_3$ 、高级烷基或它们的组合; R_6 是一个烷基。x、y 和 z 在 1~20^[30]。

图 1 Joncryl 4468 的化学结构

Fig. 1 Chemical structure of Joncryl 4468

表 1 复合材料的质量配比

Table 1 The mass ratio of composite materials %

编号	PLA	PA11	Joncryl 4468
PLA	100.0	0	0
A	79.2	20	0.8
B	78.8	20	1.2
C	78.4	20	1.6
D	77.6	20	2.4
PA11	0	100	0

实验时, 挤出加工温度为 170~210 ℃, 主机转速为 50 r/min。原料经双螺杆挤出机挤出, 用水槽冷却、吹风机风干后, 切成粒料。将制得的粒料经注塑成型机制得标准测试样条, 注塑温度设置为 205~210 ℃。为减少聚乳酸在加工过程中的降解, 聚乳酸中加入了抗氧剂 168 和抗氧剂 1010, 抗氧剂的质量分数均为 0.1%。为了更好地比较相容剂 Joncryl 4468 对复合材料的影响, 纯聚乳酸、纯尼龙 11 也经历了相同的加

工步骤。在各加工步骤之前, 材料均先在鼓风烘箱中以 80 ℃烘干 10 h, 然后在真空干燥箱中以 120 ℃烘干 4 h 并且每隔 0.5 h 抽一次真空。

2.4 测试与表征

SEM 测试: 将标准样条样品在液氮中低温脆断, 在脆断的表面喷金后采用美国 FEI 的 Nova NanoSEM230 型 SEM 观察样品形貌。

毛细管流变测试: 用高级毛细管流变仪测试纳米复合材料的稳态流变性能, 毛细管直径为 1 mm, 测试温度为 210 ℃, 剪切速率为 100~5000 s⁻¹。

DSC 测试: 称取 5~6 mg 样品, 在 N₂ 氛围下, 从 25 ℃升温至 250 ℃, 停留 2 min 消除热历史后快速降温至 25 ℃, 再升温至 250 ℃, 各阶段升温速率均为 20 ℃/min。DSC 的测试结果由第一次降温和第二次升温得出, 聚乳酸和尼龙 11 的结晶度分别参照公式 (1) 和 (2)。

$$X_{c,PLA} = \frac{\Delta H_{m,PLA} - \Delta H_{cc,PLA}}{\Delta H_{0,PLA}} \times \frac{1}{w_{PLA}} \times 100\%, \quad (1)$$

$$X_{c,PA11} = \frac{\Delta H_{m,PA11}}{\Delta H_{0,PA11}} \times \frac{1}{w_{PA11}} \times 100\%, \quad (2)$$

式 (1)~(2) 中: ΔH_m 为样品熔融总热焓值, J/g; ΔH_{cc} 为样品冷结晶焓值, J/g; ΔH_0 为 100% 结晶样品熔融热焓值, 其中聚乳酸为 93 J/g^[31], 尼龙 11 为 189 J/g^[32]; w_{PLA} 、 w_{PA11} 分别为聚乳酸和尼龙 11 的质量分数。

TGA 测试: 称取 5~10 mg 样品, 在 N₂ 氛围下以 10 ℃/min 的升温速率将样品从 35 ℃加热至 600 ℃。

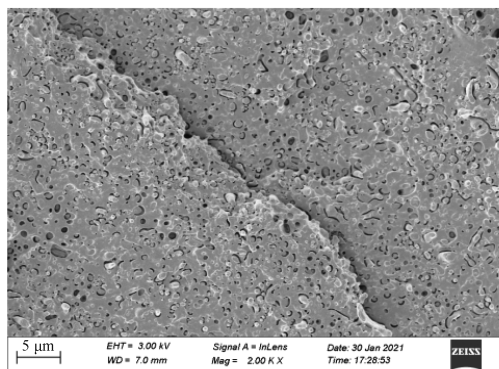
力学性能测试: 将复合材料注塑成型制备拉伸和冲击测试样条, 将制备完成的样条放置于温度为 23 ℃、湿度为 50% RH 的环境下 48 h。拉伸性能测试按照 GB/T 1040—1992《塑料拉伸性能试验方法》, 拉伸速率为 20 mm/min, 取 5 根样条测试结果的平均值; 冲击性能测试按照 GB/T 1043—2008《塑料简支梁冲击性能的测定 第 1 部分: 非仪器化冲击试验》, 取 9 根样条测试结果的平均值。

3 结果与讨论

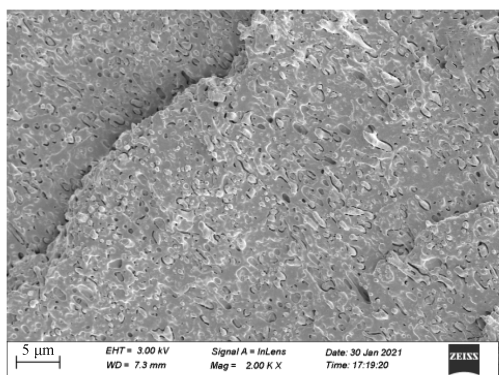
3.1 相容剂 Joncryl 4468 对共混物微观形貌的影响

图 2 为不同相容剂 Joncryl 4468 含量的聚乳酸/尼龙 11 共混物的 SEM 图。由图可知, 以聚乳酸为基质、尼龙 11 为分散相的所有混合物均呈现海岛形

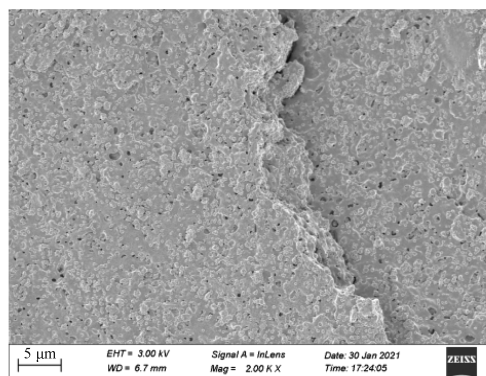
态,可观察到具有结节结构的两相形态。随相容剂 Joncryl 4468 含量增加,聚乳酸/尼龙 11 共混物中尼龙 11 的相尺寸减小、相分布均匀,并出现共连续结构。图 2a 中,孔洞数量最多,说明脆断时聚乳酸和尼龙 11 两相界面的相互作用较弱,使尼龙 11 与聚乳酸的界面脱黏,从而形成较多孔洞,表明在此相容剂含量下复合材料的相容性比其它组分差,在共混物中存在较高的界面张力;图 2b 和 2c 中尼龙 11 的相尺寸明显减小、孔洞数量略有减少,说明在此相容剂含量下聚乳酸与尼龙 11 两相界面的相互作用强,聚乳酸与尼龙 11 的相容性好;在图 2c 和 2d 中,尼龙 11 的相尺寸和孔洞数量并无明显变化,说明聚乳酸和尼龙 11 两相的界面相互作用不能随相容剂含量增加而无限增加,相容剂含量对聚乳酸和尼龙 11 体系相容性的提升存在阈值。相容剂 Joncryl 4468 能够提高聚乳酸和尼龙 11 相容性的原因在于 Joncryl 4468 中的环氧化物与聚乳酸的酸链末端和尼龙 11 的胺链末端发生化学反应^[29]。可见,添加相容剂 Joncryl 4468 的质量分数为 1.6% 时,聚乳酸和尼龙 11 两相界面处发生的反应饱和。



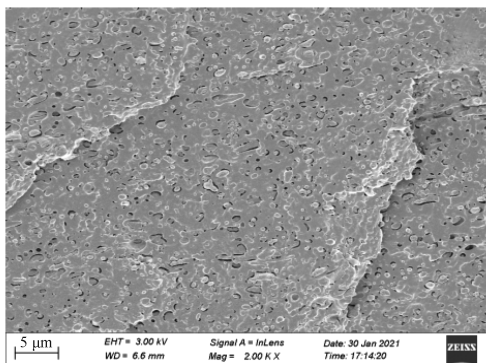
a) 相容剂质量分数为 0.8%



b) 相容剂质量分数为 1.2%



c) 相容剂质量分数为 1.6%



d) 相容剂质量分数为 2.4%

图 2 聚乳酸/尼龙 11 复合材料的 SEM 图

Fig. 2 Scanning electron microscope image of PLA/nylon 11 composites

3.2 聚乳酸/尼龙 11 复合材料的流变性能

聚乳酸、尼龙 11 和聚乳酸/尼龙 11 复合材料的剪切速率与表观黏度^[33]的关系如图 3 所示。

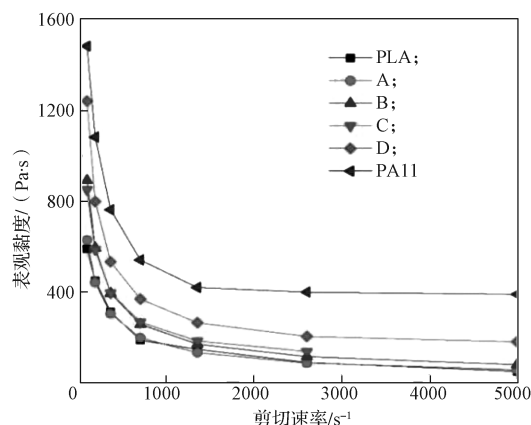


图 3 聚乳酸、尼龙 11 和复合材料的剪切速率与表观黏度的关系曲线

Fig. 3 The relationship between the shear rate and apparent viscosity of PLA, nylon 11 and composite materials

由图 3 可知, 聚乳酸、尼龙 11、聚乳酸 / 尼龙 11 复合材料均呈现了明显的剪切变稀行为, 表现出典型的非牛顿型假塑性流体流动特征^[34]。在各组分中, 同剪切速率下纯聚乳酸的表观黏度最小, 随着相容剂 Joncryl 4468 含量的增加, 复合材料的表观黏度增大。这是因为相容剂 Joncryl 4468 中的环氧基可使聚乳酸的酸链末端和尼龙 11 的胺链末端发生化学反应, 使得分子链变长, 聚乳酸本身也可以和 Joncryl 4468 中的环氧基发生化学反应, 增加空间位阻。随着剪切速率增大, 聚乳酸 / 尼龙 11 复合材料表观黏度下降, 这是因为复合材料在外力作用下, 材料本身原有的分子链缠结点浓度下降或是分子链缠结点被打开, 原有的分子链构象发生变化, 从而使分子链沿流动方向取向, 使材料表观黏度下降^[35]。在低剪切速率时, 表观黏度随剪切速率的增大出现大幅度变化; 当剪切速率大于 2600 s^{-1} 时, 表观黏度随剪切速率的增大基本不变, 整个体系表现出类牛顿流体行为。综合得出, 相容剂 Joncryl 4468 可改善体系流动性, 随着相容剂含量的增加, 体系的加工流动性越好, 这对复合材料的成型加工具有指导意义。

3.3 聚乳酸 / 尼龙 11 复合材料的结晶性能

图 4 为聚乳酸 / 尼龙 11 复合材料的二次升温 and 降温 DSC 曲线。表 2 为聚乳酸、尼龙 11、聚乳酸 / 尼龙 11 复合材料的 DSC 测试结果。冷结晶是聚乳酸在升温过程中的典型现象, 这是由于聚乳酸分子链的运动能力随着温度上升而提高, 促使分子链规整排列

导致了结晶重排^[36]。

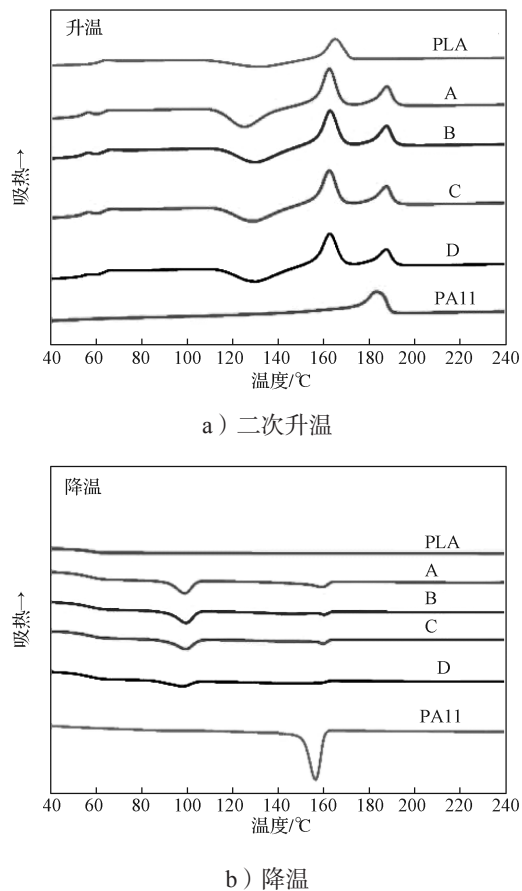


图 4 聚乳酸、尼龙 11 和复合材料的 DSC 曲线

Fig. 4 DSC curves of PLA, nylon 11 and composite materials

表 2 聚乳酸、尼龙 11 和复合材料的 DSC 参数

Table 2 DSC parameters of PLA, nylon 11 and composite materials

编号	$T_g/^\circ\text{C}$	$T_{cc}/^\circ\text{C}$	$T_{m1}/^\circ\text{C}$		$H_{cc}/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$\Delta H_m/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$		结晶度 / %	
			PLA	PA11		PLA	PA11	PLA	PA11
PLA	56.68	133.3	165.1		24.0	24.60		0.6	
A	57.08	125.4	162.5	188.1	20.9	22.40	7.5	2.0	19.8
B	57.01	130.7	163.0	187.8	18.2	20.51	7.2	3.1	19.1
C	57.22	129.5	162.6	187.7	17.9	20.35	7.0	3.5	18.5
D	57.29	130.6	162.8	187.7	16.7	20.00	6.8	4.0	18.0
PA11				183.4			45.8		24.2

由图 4a 可知, 增容共混体系的冷结晶温度 (T_{cc}) 相比较纯聚乳酸而言有所降低, 其原因为分散的尼龙 11 相可以充当成核中心, 从而促进共混物中聚乳酸结晶。这与已报道的文献结论保持一致^[37]。由于聚乳酸冷结晶温度的降低, 结晶尺寸减小、结晶完善性降低, 增容共混体系中的聚乳酸熔融峰 (T_{m1}) 向低

温处偏移^[36]。在二次升温过程中尼龙 11 未出现明显的玻璃化转变温度 (T_g) 和 T_{cc} , 这可能是由于尼龙 11 中 N—H 键快速形成氢键导致结晶速度快, 结晶相对充分^[38]。共混物在 50~60 °C 出现聚乳酸 T_g 。在尼龙 11 的质量分数为 20% 的条件下, 相容剂 Joncryl 4468 添加量的变化对共混物中聚乳酸 T_g 的影响不大,

但比纯聚乳酸 T_g 有少量降低, 这可能是由尼龙 11 对聚乳酸产生的异相成核作用导致。聚乳酸的结晶度约为 0.6%, 聚乳酸/尼龙 11 共混体系中聚乳酸的结晶度较纯聚乳酸提高了约 1.6%~3.5%, 说明尼龙 11 和相容剂 Joncryl 4468 的加入促进了聚乳酸结晶, 使聚乳酸利于结晶生长成为尺寸更大的球晶。在聚乳酸/尼龙 11 共混体系中, 当尼龙 11 的质量分数为 20.0% 时, 尼龙 11 的熔融焓随着相容剂 Joncryl 4468 含量的增加而减少, 尼龙 11 的结晶度也从 19.8% 降低到了 18.0%, 均低于纯尼龙 11 的结晶度 24.2%, 说明相容剂 Joncryl 4468 含量的增加会对尼龙 11 结晶有抑制作用, 其原因是相容剂 Joncryl 4468 可以使聚乳酸分子链与尼龙 11 的分子链发生反应, 从而抑制尼龙 11 分子间氢键作用和尼龙 11 分子链的运动。

由图 4b 可知, 聚乳酸未呈现明显的结晶峰, 这是因为聚乳酸的结晶速度慢。在聚乳酸/尼龙 11 降温曲线中, 尼龙 11 分别在低温处 (约 100 °C) 和高温处 (约 160 °C) 出现了结晶峰, 由于聚乳酸的结晶过程缓慢, 所以此处没有聚乳酸的结晶峰^[39]。高温处的尼龙 11 结晶峰对应于相对大体积的、结晶充分的尼龙 11 晶体^[40], 低温处的尼龙 11 结晶峰对应结晶尺寸相对较小、未结晶完全的尼龙 11 分散相过冷晶体^[41]。随相容剂 Joncryl 4468 含量的增加, 尼龙 11 的结晶峰减小, 分步结晶过程受到抑制。

3.4 聚乳酸/尼龙 11 复合材料的热性能

可生物降解的聚合物通常表现出较差的热稳定性, 这将影响产品的加工和性能。图 5 为聚乳酸、尼龙 11、相容剂 Joncryl 4468、聚乳酸/尼龙 11 复合材料的热失重曲线, 相应的热参数见表 3。聚乳酸的 $T_{0.05w}$ (质量分数损失超过 5% 时的温度) 约为 341.0 °C, 尼龙 11 的 $T_{0.05w}$ 为 399.0 °C, 尼龙 11 比聚乳酸表现出更高的热稳定性。聚乳酸和尼龙 11 的热降解通过不同的机理发生, 聚乳酸的热降解可以用非自由基和自由基理论^[42~43]解释, 尼龙 11 的热降解机理与尼龙 6、尼龙 66 和尼龙 12 相似, 这是由于内酰胺和脱水过程之间的交联所致^[44~46]。相容剂 Joncryl 4468 可以对聚乳酸和尼龙 11 产生良好的增容效果, 使得尼龙 11 在聚乳酸基体中分散效果好, 致使尼龙 11 分散相与聚乳酸基体实现良好的热传递, 进而导致共混体系中的初始分解温度相比单一聚乳酸组分提高。聚乳酸/尼龙 11 复合材料的 $T_{0.05w}$ 与纯聚乳酸相比提高了约 10 °C, 相容剂 Joncryl 4468 添加量的变化对聚乳酸/尼

龙 11 复合材料的 $T_{0.5w}$ (质量分数损失超过 50% 时的温度) 影响不大, 这是由于聚乳酸的端羟基、端羧基以及在热分解过程中产生的自由基可以与尼龙 11 的酰胺基和端氨基产生氢键作用或高温下的缩聚反应, 从而抑制了聚乳酸的分解^[35]。随着温度的进一步升高 (高于 380 °C), 聚乳酸和尼龙 11 之间的反应被破坏, 聚乳酸的热裂解作用加剧, 与此同时尼龙 11 相自身热降解, 导致复合材料的 $T_{0.95w}$ (质量分数损失超过 95% 时的温度) 和尼龙 11 的 $T_{0.95w}$ 接近。

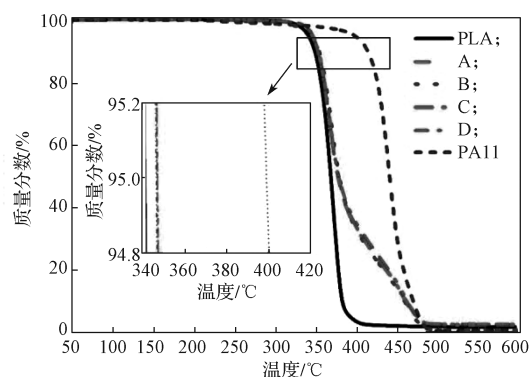


图 5 聚乳酸、尼龙 11 和复合材料的 TGA 曲线

Fig. 5 TGA curves of PLA, nylon 11 and composite materials

表 3 聚乳酸、尼龙 11 和复合材料的 TGA 参数

Table 3 TGA parameters of PLA, nylon 11 and composite materials

编号	$T_{0.05w}$	$T_{0.5w}$	$T_{0.95w}$
PLA	341.0	368.0	391.1
A	346.7	376.7	472.3
B	346.5	377.4	471.7
C	346.7	377.2	472.8
D	346.2	377.8	473.7
PA11	399.0	440.3	476.1

3.5 聚乳酸/尼龙 11 复合材料的力学性能

图 6 为聚乳酸/尼龙 11 复合材料的力学性能柱状图。

由图 6a 可知, 纯聚乳酸的拉伸强度高 (约 61.8 MPa), 但其断裂伸长率低 (约 8%); 尼龙 11 有较高断裂伸长率 (约 48%), 但其拉伸强度 (约 38.3 MPa) 不如聚乳酸。聚乳酸/尼龙 11 复合材料随相容剂 Joncryl 4468 添加量的不同, 其拉伸强度较纯聚乳酸提高 5.0%~10.4%。当添加质量分数为 1.6% 的相容剂 Joncryl 4468、质量分数为 20.0% 的尼龙 11 时, 复合材料的拉伸强度达到最大, 为 68.2 MPa, 这是由于

相容剂 Joncryl 4468 中环氧官能团能与聚乳酸分子链和尼龙 11 分子链发生反应, 增强高分子链中的相互作用, 导致拉伸强度提高。复合材料的断裂伸长率较纯聚乳酸没有明显变化, 说明相容剂 Joncryl 4468 一定程度上可以提高复合材料强度但对韧性提升有限, 聚乳酸与尼龙 11 间还是存在较强的界面张力。

由图 6b 可知, 尼龙 11 具有非常高的冲击强度(实验仪器未将尼龙 11 注塑样条冲断, 故未画尼龙 11 的冲击强度柱状图), 而纯聚乳酸的缺口冲击强度为 $3.5 \text{ kJ}\cdot\text{m}^{-2}$ 。增容后共混物的缺口冲击强度较纯聚乳酸提高了约 14.0%~40.0%, 并且随相容剂 Joncryl 4468 含量的增加而增加, 增容后共混物的最高缺口冲击强度为 $4.9 \text{ kJ}\cdot\text{m}^{-2}$ 。复合材料的力学性能与纯聚乳酸相比有提高的原因是相容剂 Joncryl 4468 的加入能改善聚乳酸与尼龙 11 之间的相容性, 提高两相之间的黏附作用, 当复合材料受到外力时, 聚乳酸相与尼龙相之间能传递并承受外应力, 使界面在断裂的过程中能够消散掉更多的能量, 从而提升共混物的冲击性能。

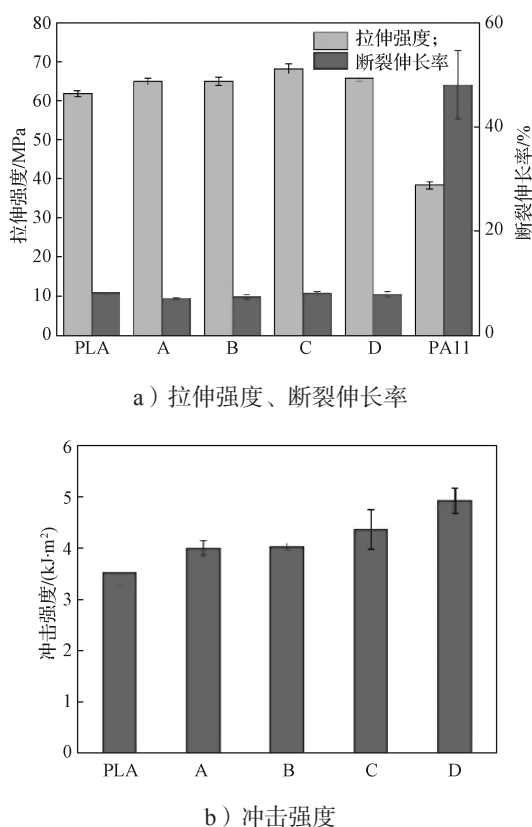


图 6 聚乳酸、尼龙 11 和复合材料的拉伸强度、断裂伸长率和冲击强度

Fig. 6 Tensile strength, elongation at break and impact strength of PLA, nylon 11 and composite materials

4 结论

1) 尼龙 11 的加入改善了聚乳酸的韧性和拉伸强度。当添加质量分数为 20.0% 的尼龙 11、质量分数为 1.6% 的相容剂 Joncryl 4468 时, 复合材料的冲击强度和拉伸强度较纯聚乳酸分别提升了约 40.0% 和 10.4%; 尼龙 11 的加入提高了聚乳酸的结晶度, 使复合材料的 $T_{0.05w}$ 、 $T_{0.5w}$ 提升。

2) 相容剂 Joncryl 4468 的加入增强了聚乳酸和尼龙 11 复合体系的相容性, 使尼龙 11 在聚乳酸基体中实现良好的分散, 同时改善了复合材料的流动性。随着相容剂 Joncryl 4468 含量的增加, 聚乳酸和尼龙 11 复合体系的加工流动性越好。

参考文献:

- [1] ZHU Y, ROMAIN C, WILLIAMS C K. Sustainable Polymers from Renewable Resources[J]. Nature, 2016, 540(7633): 354-362.
- [2] MOHANTY A K, MISRA M, DRZAL L T. Sustainable Bio-Composites from Renewable Resources: Opportunities and Challenges in the Green Materials World[J]. Journal of Polymers and the Environment, 2002, 10(1/2): 19-26.
- [3] 戴宏民, 戴佩燕. 绿色包装发展的新趋势[J]. 包装学报, 2016, 8(1): 82-89.
DAI Hongmin, DAI Peiyan. New Trends in the Development of Green Packaging[J]. Packaging Journal, 2016, 8(1): 82-89.
- [4] DRUMRIGHT R E, GRUBER P R, HENTON D E. Polylactic Acid Technology[J]. Advanced Materials, 2000, 12(23): 1841-1846.
- [5] RASAL R M, JANORKAR A V, HIRT D E. Poly(Lactic Acid) Modifications[J]. Progress in Polymer Science, 2010, 35(3): 338-356.
- [6] KUMAR M, MOHANTY S, NAYAK S K, et al. Effect of Glycidyl Methacrylate (GMA) on the Thermal, Mechanical and Morphological Property of Biodegradable PLA/PBAT Blend and Its Nanocomposites[J]. Bioresource Technology, 2010, 101(21): 8406-8415.
- [7] AL-ITRY R, LAMNAWAR K, MAAZOUZ A. Improvement of Thermal Stability, Rheological and Mechanical Properties of PLA, PBAT and Their Blends by Reactive Extrusion with Functionalized Epoxy[J]. Polymer Degradation and Stability, 2012, 97(10): 1898-1914.

- [8] HABLOT E, DHARMALINGAM S, HAYES D G, et al. Effect of Simulated Weathering on Physicochemical Properties and Inherent Biodegradation of PLA/PHA Nonwoven Mulches[J]. *Journal of Polymers and the Environment*, 2014, 22(4): 417–429.
- [9] YOKOHARA T, YAMAGUCHI M. Structure and Properties for Biomass-Based Polyester Blends of PLA and PBS[J]. *European Polymer Journal*, 2008, 44(3): 677–685.
- [10] KANZAWA T, TOKUMITSU K. Mechanical Properties and Morphological Changes of Poly(Lactic Acid)/Polycarbonate/Poly(Butylene Adipate-co-Terephthalate) Blend Through Reactive Processing[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2011, 121(5): 2908–2918.
- [11] JIANG L, LIU B, ZHANG J W. Properties of Poly(Lactic Acid)/Poly(Butylene Adipate-co-Terephthalate)/Nanoparticle Ternary Composites[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2009, 48(16): 7594–7602.
- [12] HO C H, WANG C H, LIN C N, et al. Synthesis and Characterization of TPO-PLA Copolymer and Its Behavior as Compatibilizer for PLA/TPO Blends[J]. *Polymer*, 2008, 49(18): 3902–3910.
- [13] OYAMA H T. Super-Tough Poly(Lactic Acid) Materials: Reactive Blending with Ethylene Copolymer[J]. *Polymer*, 2009, 50(3): 747–751.
- [14] NUÑEZ K, ROSALES C, PERERA R, et al. Nanocomposites of PLA/PP Blends Based on Sepiolite[J]. *Polymer Bulletin*, 2011, 67(9): 1991–2016.
- [15] WANG Y B, HILLMYER M A. Polyethylene-Poly(L-Lactide) Diblock Copolymers: Synthesis and Compatibilization of Poly(L-Lactide)/Polyethylene Blends[J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2001, 39(16): 2755–2766.
- [16] FENG F, YE L. Morphologies and Mechanical Properties of Polylactide/Thermoplastic Polyurethane Elastomer Blends[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2011, 119(5): 2778–2783.
- [17] HASHIMA K, NISHITSUJI S, INOUE T. Structure-Properties of Super-Tough PLA Alloy with Excellent Heat Resistance[J]. *Polymer*, 2010, 51(17): 3934–3939.
- [18] LIU J S, JIANG H H, CHEN L B. Grafting of Glycidyl Methacrylate onto Poly(lactide) and Properties of PLA/Starch Blends Compatibilized by the Grafted Copolymer[J]. *Journal of Polymers and the Environment*, 2012, 20(3): 810–816.
- [19] ZHAO H B, CUI Z X, SUN X F, et al. Morphology and Properties of Injection Molded Solid and Microcellular Polylactic Acid/Polyhydroxybutyrate-Valerate (PLA/PHBV) Blends[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2013, 52(7): 2569–2581.
- [20] BURGOS N, ARMENTANO I, FORTUNATI E, et al. Functional Properties of Plasticized Bio-Based Poly(Lactic Acid)_Poly(Hydroxybutyrate) (PLA_PHB) Films for Active Food Packaging[J]. *Food and Bioprocess Technology*, 2017, 10(4): 770–780.
- [21] MOLLOVA A, ANDROSCH R, MILEVA D, et al. Effect of Supercooling on Crystallization of Polyamide 11[J]. *Macromolecules*, 2013, 46(3): 828–835.
- [22] MERDAS I, THOMINETTE F, VERDU J. Hydrolytic Ageing of Polyamide 11: Effect of Carbon Dioxide on Polyamide 11 Hydrolysis[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2003, 79(3): 419–425.
- [23] DONG W Y, CAO X J, LI Y J. High-Performance Biosourced Poly(Lactic Acid)/Polyamide 11 Blends with Controlled Salami Structure[J]. *Polymer International*, 2014, 63(6): 1094–1100.
- [24] 余晓磊, 王鑫, 徐菁菁, 等. PA11 共混改性 PLA 可生物降解材料强韧化进展 [J]. *塑料*, 2019, 48(3): 26–30, 56.
- [25] YU Xiaolei, WANG Xin, XU Jingjing, et al. Progress in Strengthening and Toughening of Biodegradable Poly(Lactic Acid) by Blending with PA11[J]. *Plastics*, 2019, 48(3): 26–30, 56.
- [26] HESHMATI V, FAVIS B D. High Performance Poly(Lactic Acid)/Bio-Polyamide11 Through Controlled Chain Mobility[J]. *Polymer*, 2017, 123: 184–193.
- [27] STOCLET G, SEGUELA R, LEFEBVRE J M. Morphology, Thermal Behavior and Mechanical Properties of Binary Blends of Compatible Biosourced Polymers: Polylactide/Polyamide11[J]. *Polymer*, 2011, 52(6): 1417–1425.
- [28] ZOLALI A M, HESHMATI V, FAVIS B D. Ultratough Co-Continuous PLA/PA11 by Interfacially Percolated Poly(Ether-b-Amide)[J]. *Macromolecules*, 2017, 50(1): 264–274.
- [29] GARDELLA L, MINCHEVA R, DE WINTER J, et al. Synthesis, Characterization and Stereocomplexation of Polyamide 11/Polylactide Diblock Copolymers[J]. *European Polymer Journal*, 2018, 98: 83–93.
- [30] WALHA F, LAMNAWAR K, MAAZOUZ A, et al. Rheological, Morphological and Mechanical Studies of Sustainably Sourced Polymer Blends Based on Poly(Lactic Acid) and Polyamide 11[J]. *Polymers*, 2016, 8(3): 61.

- [30] RASSELET D, CARO-BRETELLE A S, TAGUET A, et al. Reactive Compatibilization of PLA/PA11 Blends and Their Application in Additive Manufacturing[J]. Materials, 2019, 12(3): 485.
- [31] TING G, ZHU D Y, LU Y, et al. Effect of PLA-g-GMA on the Thermal, Rheological and Physical Behavior of PLA/PBAT Blends[J]. Polymer Science: Series A, 2019, 61(3): 317-324.
- [32] RHOADES A M, WONDERLING N, SCHICK C, et al. Supercooling-Controlled Heterogeneous and Homogenous Crystal Nucleation of Polyamide 11 and Its Effect Onto the Crystal/Mesophase Polymorphism[J]. Polymer, 2016, 106: 29-34.
- [33] 李迎春, 胡国胜, 王志强, 等. 尼龙 11/蒙脱土纳米复合材料的流变性能 [J]. 高分子材料科学与工程, 2004, 20(3): 152-154.
- LI Yingchun, HU Guosheng, WANG Zhiqiang, et al. The Rheological Behaviours of PA11 and PA11/Montmorillonite Nanocomposites[J]. Polymeric Materials Science & Engineering, 2004, 20(3): 152-154.
- [34] 周 鹏, 张兴振, 吴智华. 无机填料对聚乳酸成型加工性能的影响 [J]. 塑料工业, 2007, 35(10): 60-63.
- ZHOU Peng, ZHANG Xingzhen, WU Zhihua. Effect of Inorganic Filler on Processability of Poly(Lactic Acid)[J]. China Plastics Industry, 2007, 35(10): 60-63.
- [35] 李世杰, 王文志, 刘跃军, 等. MMT/超支化 PA6 纳米复合材料的制备及性能 [J]. 塑料工业, 2019, 47(1): 84-88, 125.
- LI Shijie, WANG Wenzhi, LIU Yuejun, et al. Preparation and Properties of MMT/Hyperbranched PA6 Nanocomposites[J]. China Plastics Industry, 2019, 47(1): 84-88, 125.
- [36] 朱斐超. 尼龙 11/埃洛石纳米管复合聚乳酸材料及其增强增韧熔喷非织造材料的研究 [D]. 杭州: 浙江理工大学, 2019.
- ZHU Feichao. Study on Polyamide 11/ Halloysite Nanotubes Hybrid Poly(Lactic Acid) Composites and Reinforced and Toughened Melt-Blown Nonwovens [D]. Hangzhou: Zhejiang Sci-Tech University, 2019.
- [37] ZHANG K Y, MOHANTY A K, MISRA M. Fully Biodegradable and Biorenewable Ternary Blends from Polylactide, Poly(3-Hydroxybutyrate-co-Hydroxyvalerate) and Poly(Butylene Succinate) with Balanced Properties[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2012, 4(6): 3091-3101.
- [38] LORD F W. Transition and Relaxation Processes in Ω -Amino Acid Polyamides[J]. Polymer, 1974, 15(1): 42-48.
- [39] PRASHANTHA K, RASHMI B J, LACRAMPE M F, et al. Toughening of Poly(Lactic Acid) Without Sacrificing Stiffness and Strength by Melt-Blending with Polyamide 11 and Selective Localization of Halloysite Nanotubes[J]. eXPRESS Polymer Letters, 2015, 9(8): 721.
- [40] NUZZO A, COIAI S, CARROCCIO S C, et al. Heat-Resistant Fully Bio-Based Nanocomposite Blends Based on Poly(Lactic Acid)[J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2014, 299(1): 31-40.
- [41] PRASHANTHA K, LACRAMPE M F, KRAWCZAK P. Highly Dispersed Polyamide-11/Halloysite Nanocomposites: Thermal, Rheological, Optical, Dielectric, and Mechanical Properties[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2013, 130(1): 313-321.
- [42] NAJAFI N, HEUZEY M C, CARREAU P J, et al. Control of Thermal Degradation of Polylactide (PLA)-Clay Nanocomposites Using Chain Extenders[J]. Polymer Degradation and Stability, 2012, 97(4): 554-565.
- [43] KOPINKE F D, REMMLER M, MACKENZIE K, et al. Thermal Decomposition of Biodegradable Polyesters: II. Poly(Lactic Acid)[J]. Polymer Degradation and Stability, 1996, 53(3): 329-342.
- [44] 贺全国, 刘晓鹏, 邓培红, 等. 2PVP-GR/GCE 电化学检测塑料制品中双酚 A 的研究 [J]. 包装学报, 2018, 10(3): 8-15.
- HE Quanguo, LIU Xiaopeng, DENG Peihong, et al. Polyvinylpyrrolidone-Graphene Composite Modified Glassy Carbon Electrode for Electrochemical Determination of Bisphenol A in Plastic Products[J]. Packaging Journal, 2018, 10(3): 8-15.
- [45] 姜 涛, 裴 雷, 刘民英, 等. PA1111 的热降解过程和机理研究 [J]. 合成树脂及塑料, 2007, 24(6): 29-32.
- JIANG Tao, NIE Lei, LIU Mingying, et al. Study on Thermal Degradation Process and Mechanism of PA 1111[J]. China Synthetic Resin and Plastics, 2007, 24(6): 29-32.
- [46] 张成贵, 刘民英, 赵清香, 等. 尼龙 1212 的热降解过程和机理研究 [J]. 塑料工业, 2002, 30(6): 38-40, 53.
- ZHANG Chenggui, LIU Mingying, ZHAO Qingxiang, et al. Thermogravimetric Study of Decomposition Process of Nylon 1212[J]. China Plastics Industry, 2002, 30(6): 38-40, 53.

(责任编辑: 邓 彬)

The Crystallization, Rheology and Mechanical Properties of PLA/Bio-Based Nylon Composites

ZHU Ziwei, LIU Xiaochao, LIU Yuejun, TAN Ziyi, WU Minjie, TANG Bishi

(College of Packaging and Materials Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China)

Abstract: In order to improve the toughness of PLA, bio-based nylon 11 was added to the PLA matrix material, and Joncryl 4468 was used as the compatibilizer, the PLA/nylon 11/4468 composites were prepared by twin screw melt blending. The influence of the content of the compatibilizer Joncryl 4468 on the crystallization, rheology and mechanical properties of the composite material was studied. The research results showed that the tensile strength and impact strength of the PLA/nylon 11/4468 composite material were significantly enhanced. When the mass fraction of PLA was 78.4%, the mass fraction of nylon 11 was 20.0%, and the mass fraction of compatibilizer Joncryl 4468 was 1.6%, compared with pure PLA, the tensile strength and impact strength of composite material were increased by about 10.4% and 40%, respectively, showing good comprehensive mechanical properties. The crystallinity of PLA in the PLA/nylon 11/4468 blend system was 3.5% higher than pure PLA. The addition of the compatibilizer Joncryl 4468 improved the processing properties of the composites.

Keywords: PLA; PA11; compatibilizer; mechanical property

.....

(上接第 21 页)

The Synthesis, Water Absorbance and Thermal Degradation of Ternary Copolymer Resin for Packaging

TAN Dexin, YUAN Minhui, LIAO Xiangqing, GUO Huiqiong, LIANG Yuerong, LI Yuning

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Lingnan Normal University, Zhanjiang Guangdong 524048, China)

Abstract: Using 2-acrylamide-2-methylpropionic sulfonic acid (AMPS), acrylic acid (AA) and guar gum (GG) as raw materials, N, N-methyl bisacrylamide (NMBA) as crosslinking agent, a copolymer resin of AMPS/AA/GG was prepared by ultrasonic irradiation polymerization and the corresponding thermal degradation behavior was also studied by TG. The results showed that under the optimized condition, the water absorbency of the resin was the largest and the resin had an excellent thermal stability and good retention ability. The activation energy, $\lg A$ and reaction order n were 164.29 kJ/mol, 13.84 and 1/6 respectively by kinetics methods and the thermal degradation process followed the random nucleation and subsequent growth mechanism.

Keywords: resin; water absorbency; thermal decomposition; activation energy