

电气石改性聚乳酸切片的制备及分析

张琦^a, 于斌^a, 韩建^{a,b}, 徐国平^a, 丁新波^a

(浙江理工大学, a. 材料与纺织学院, b. 先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室, 杭州 310018)

摘要:以聚乳酸母粒为原料,通过添加不同含量的电气石制备聚乳酸改性切片,利用 SEM、DSC 和毛细管流变仪分别对其表观形貌、热学性能和熔体的流动性能等进行研究。结果表明:改性切片中电气石颗粒的分散较为均匀;结晶度从 27% 提高到 36%,熔点基本不变;随着温度的升高,熔体的表观粘度降低,非牛顿指数增大,并且在同一温度下,流体的表观粘度随着电气石含量的增加呈现先减小后增大的趋势。

关键词:聚乳酸; 电气石; 熔喷非织造布; 结晶度; 表观粘度

中图分类号: TQ341 **文献标识码:** A

0 引言

电气石是典型的驻极体材料,且具有自发的极性。在非织造过滤材料中添加电气石,可以改善其驻极效果,提高过滤效率^[1-2]。因此,将驻极体应用于熔喷非织造的空气过滤材料的研究在国内外备受关注。康卫民等^[3]对驻极体聚丙烯熔喷非织造布的制备及性能进行了研究,结果表明材料在添加电气石并通过驻极处理后,过滤效率有很大提高。

目前,熔喷非织造布主要以聚丙烯为原料,作为一次性空气过滤材料,存在废弃处理难的问题。因此,绿色、环保的聚乳酸原料受到更多研究者的关注。刘亚^[4]研究了聚乳酸熔喷非织造布的制备工艺及性能,指出其不但具有较好的过滤性能,且易降解。但聚乳酸熔喷非织造布的驻极效果较差,且静电荷衰减较快,从而限制了在高效空气过滤中的应用。目前,对聚乳酸添加电气石以提高其驻极效果、延长其使用寿命的研究在国内外较少。本文对电气石改性聚乳酸切片的制备进行研究,并分析不同含量的电气石对聚乳酸切片表面形貌、热学和流变等性能的影响,从而为驻极体聚乳酸熔喷非织造布的制备及相关研究提供参考。

1 实验部分

1.1 实验原料及仪器

实验原料: 6252D 聚乳酸母粒(美国 Nature-works 公司); 电气石(粒径 2~7 μm , 灵寿县矿产品加工厂); 酚酞酯偶联剂(常州市荣仁化工有限公司); H-108 聚乙烯蜡(分散剂, 上海文华化工有限公司); 丙三醇(稀释剂, 杭州高晶精细化工有限公司)。

实验仪器: SCQ-200 型切粒机(华冠捏合机械制造有限公司); SHR 型高速混合机(苏州生光塑料机械有限公司); DHJ-9146A 型电热鼓风干燥烘箱(上海精宏试验设备有限公司); JA1003N 型电子天平(上海菁海仪器有限公司, 量程 0~100 g, 精度 0.001 g); TSE-30A 型同向双螺杆挤出机(南京橡塑机械厂)。

1.2 电气石粉体处理

将电气石粉于 80℃ 干燥 2 h 后置于高速混合机中,以高速充分搅拌 10 min,将分散剂、稀释剂和偶联剂以表 1 的比例喷淋到电气石中,充分搅拌 10 min。

1.3 电气石改性聚乳酸切片的制备

实验原料及助剂用量如表 1 所示。将聚乳酸母

粒均匀置于电热恒温烘箱中在 90℃ 下干燥 8 h,然后置于高速混合机中,加入处理后的电气石(相对于聚乳酸母粒质量的 1%、2%和 3%)搅拌 20 min,再将母粒经双螺杆挤出机在 160℃ 的温度下熔融挤出,经水浴冷却后切割成粒,制得改性聚乳酸切片。

表 1 实验原料及助剂

试样	PLA 切片/g	电气石粉/g	偶联剂/g	分散剂/g	稀释剂/g
0	3 000				
1	3 000	30	0.9	0.3	2.7
2	3 000	60	1.8	0.6	5.4
3	3 000	90	2.7	0.9	8.1

1.4 测试仪器及方法

1.4.1 切片截面形貌观察

采用英国 FEI 公司的 ULTRA 55 型场发射扫描电子显微镜(电压 2 kV,保护气体 N₂)对试样的表面形貌进行观察。

1.4.2 差示扫描热分析(DSC)

采用 Perkin Elmer 公司的 Pyris Diamond 型 DSC,以 10 ℃/min 的速度从 50℃ 升温至 325℃。

结晶度可以定义为聚合物结晶部分熔融所吸收的热量与 100%结晶的同类聚合物熔融所吸收的热量之比。求出切片的熔融热焓 ΔH_m ,并查得 100% 结晶 PLA 的理论热焓值为 93.6 J/g^[5],则改性切片的结晶度的计算如下:

$$a = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m(\text{st})} \times 100\%$$

式中, a —结晶度, ΔH_m —样品的熔融热焓, $\Delta H_m(\text{st})$ —相同化学结构、100%结晶的同类聚合物的熔融热焓^[6]。

1.4.3 流变性能分析

采用英国 Rosand 公司的 RH 7 型双柱毛细管流变仪进行测试。测试温度分别为 175、180、185℃,毛细管直径 1 mm,长径比 $L/D=32$,使用零口模对剪切应力和剪切速率进行校正。

2 实验结果及分析

2.1 表观结构分析

图 1 为 PLA 母粒及改性 PLA 切片的横截面 SEM 照片。PLA 母粒表现出截面较为光滑、平整,而添加电气石后,由于电气石颗粒及助剂的分散造成母粒的截面凹凸不平。随电气石含量的增加,切片中电气石的含量增加,只出现少量团聚,说明其分散较为均匀,切片结构较为完整。

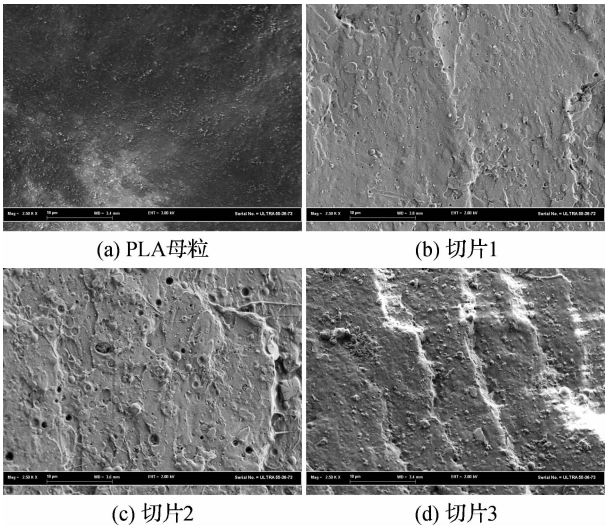


图 1 PLA 及电气石改性 PLA 的 SEM 照片(×2 500)

2.2 DSC 分析

图 2 为 PLA 母粒和改性 PLA 切片的 DSC 曲线,表 3 为其熔点、熔融热焓值及结晶度。改性 PLA 切片的熔点基本不变,其熔融时吸收的热量从 26 J/g 增加到 34 J/g,结晶度从 27%提高到 34.1%~36.8%。这是由于偶联剂使电气石颗粒和 PLA 大分子之间存在较强的界面,在结晶过程中起到了异相成核剂的作用。此外,切片 1 在熔点之前出现一个较小的放热峰,可能是由于切片冷结晶的放热和熔融时吸热共同作用的结果。

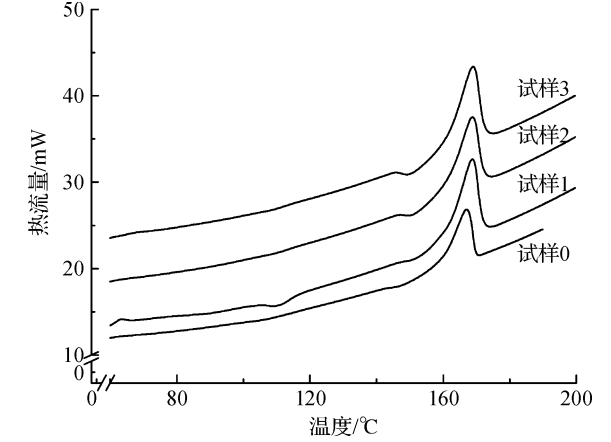


图 2 PLA 及改性 PLA 切片的 DSC 曲线

表 3 PLA 及改性 PLA 母粒的熔点、熔融热焓及结晶度

试样	PLA 母粒	切片 1	切片 2	切片 3
熔点/℃	166.85	168.71	168.61	168.85
吸热热焓/(J/g)	26.069	31.926	34.455	33.753
放热热焓/(J/g)		2.993		
结晶度/%	27.85	34.11	36.81	36.06

2.3 流变性能分析

2.3.1 电气石含量对 PLA 熔体流变性能的影响

图 3 为 PLA 母粒和改性 PLA 切片在 180℃时经毛细管流变仪测得的剪切速率和表观粘度的关系曲线。在剪切速率低于 500 s⁻¹时,熔体的表观粘度下降明显,且随着电气石含量的增加而呈现先减小后增大的趋势,说明其对剪切速率和电气石含量较为敏感;在 500~2 000 s⁻¹的范围内,熔体的表观粘度变化较为缓和,并在 2 000 s⁻¹后逐渐趋于平缓。这主要是因为:微米级的电气石在 PLA 熔体中同时具有摩擦和润滑作用。当其含量较低时,由于其具有较大的比表面积,与 PLA 大分子具有较好的物理、化学结合,大分子间的作用力减弱,自由体积增加,使 PLA 大分子链的缠结密度减小,电气石的润滑作用较明显,熔体的表观粘度下降^[7-8];当其含量增至 3%时,部分电气石开始集聚,空间位阻效应明显,对 PLA 大分子产生较大的摩擦作用,从而导致熔体的表观粘度出现增大的现象。

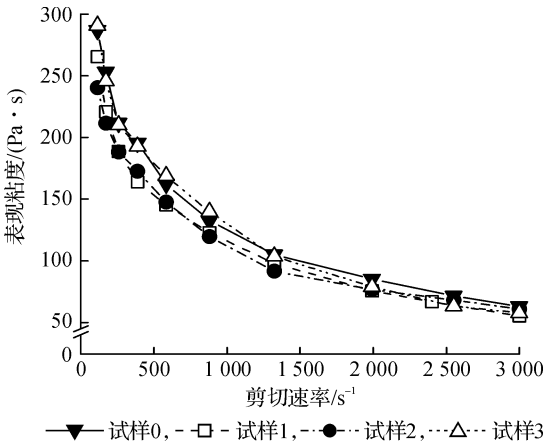


图 3 180℃时剪切速率对表观粘度的影响

2.3.2 温度对 PLA 熔体流变性能的影响

图 4 是电气石含量为 2%的 PLA 熔体在不同温度下的剪切速率和表观粘度的关系曲线。在此剪切速率范围内,改性切片熔体的表观粘度明显下降,且在相同剪切速率时,随温度的升高而减小。在剪切速率低于 500 s⁻¹时,熔体在 175℃时的表观粘度变化较为明显,180℃和 185℃的较为相近,而不同温度下熔体在 500~2 000 s⁻¹的范围内变化较为缓和,说明低剪切速率时,温度对其表观粘度的影响较大。图 5 为同一条件下剪切速率与非牛顿指数的关系曲线。熔体在各温度下的非牛顿指数随温度的升高而增大,且 n 均小于 1,说明熔体的弹性变小,流动性能变好。

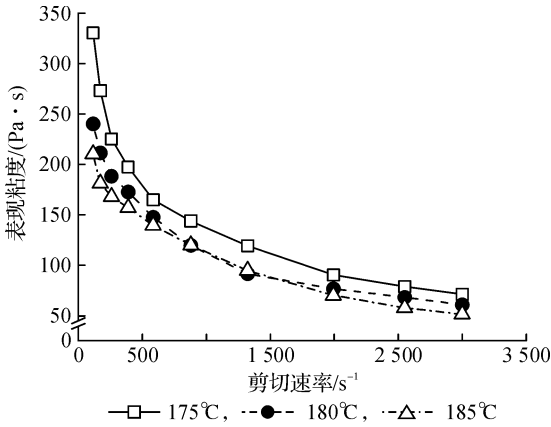


图 4 不同温度下剪切速率与表观粘度的关系

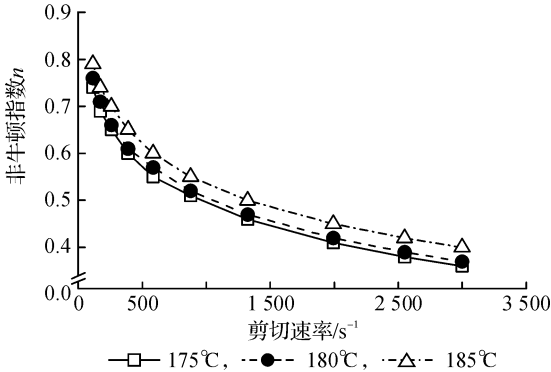


图 5 不同温度下剪切速率与非牛顿指数的关系

3 结 论

- a)电气石含量为 3%时,改性切片中的电气石密度较大,但其分散较为均匀,较少出现团聚现象;改性切片熔点基本不变,结晶度有较大提高,说明其结构较规整。
- b)添加电气石对 PLA 熔体的流动性能具有阻碍作用,但并不改变其流体性质,仍属剪切变稀型流体。在低剪切速率下,随着电气石含量的增加,熔体的表观粘度呈现先减小后增大的趋势。
- c)改性 PLA 切片的熔体对温度较为敏感,在相同剪切速率时,表观粘度随着温度的升高而减小,在低剪切速率范围内,较低温度时熔体的表观粘度下降较为明显。

参考文献:

[1] 李芳芳. 电气石的性质及应用展望[J]. 矿业快报, 2007, 455(3): 10-12.
[2] 刘 亚,程博闻,周 哲,等. 聚乳酸熔喷非织造布的研制[J]. 纺织学报, 2007, 28(10): 49-53.
[3] 康卫民,程博闻,焦晓宁,等. 纳米电气石/聚丙烯驻极熔喷非织造布的研制[J]. 合成纤维 2006(3): 20-23.
[4] Liu Ya, Cheng Bowen. Development and filtration per-

formance of polylactic acid [J]. Textile Research Journal, 2010, 80(9): 771-779.

[5] 田怡, 钱欣. 聚乳酸的结构、性能与展望[J]. 石化技术与应用, 2006, 24(3): 233-237.

[6] 沈兆宏, 王锐兰, 吴东亮, 等. 单轴取向聚乳酸制品的结晶行为研究[J]. 中国塑料, 2008, 22(8): 13-16.

[7] 张梅飞, 韩建, 张顺花, 等. 消光锦纶 6 熔体流变性能的研究[J]. 浙江理工大学学报, 2009, 26(1): 30-33.

[8] 戴钧明. 含 TiO₂ 的 PET 的流变研究[J]. 合成纤维工业, 2010, 33(3): 42-44.

Preparation and Analysis of Polylactic Acid Resin Containing Tourmaline

ZHANG Qi^a, YU Bin^a, HAN Jian^{a, b}, XU Guo-ping^a, DING Xin-bo^a

(Zhejiang Sci-Tech University, a. School of Materials and Textiles; b. The Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology, Ministry of Education, Hangzhou 310018, China)

Abstract: A modified polylactic acid resin is made by adding different percentage tourmaline prepared, and the surface morphology, thermal properties, rheological behavior are tested by SEM, DSC, and Capillary Rheometer, respectively. The results show that the tourmaline exhibite an even distribution in the modified resin. The crystallinity of modified resin raises from 27% to 36%, and the melting point remain unchanged. With the rising of temperature, the apparent viscosity decreases and the non-Newtonian index increases. Besides, at the same temperature, the percentage of tourmaline increases, the apparent viscosity of the fluid decreases firstly and then increases with the increases of the tourmaline content.

Key words: polylactic acid; tourmaline; meltblowns; crystallinity; apparent viscosity
(责任编辑: 张祖尧)