

Study of Thermoplastic Composites Consisting of Lignin/PLA/EVA

Ruihan Hou, Tingting Feng, Dexi Tang, Zhifeng Cao, Shouhang Wang, Zhijun Zhang*

Key Laboratory of Bio-Based Material Science and Technology (Ministry of Education), Northeast Forestry University, Harbin Heilongjiang

Email: hrh1369892162@163.com, *zzj_1003@163.com

Received: Jun. 1st, 2020; accepted: Jun. 15th, 2020; published: Jun. 22nd, 2020

Abstract

With the gradual enhancement of people's environmental awareness, the utilization of lignin as a by-product of the papermaking and bioethanol industry is imperative. In this paper, a series of lignin-based thermoplastic composite materials were prepared by using polylactic acid as the matrix, lignin as the reinforcement, and a certain amount of EVA as a plasticizer through melt blending and injection molding methods. A series of methods including infrared spectrum, scanning electron microscope, TG-DSC, mechanical test and rheological test were used to characterize their structures and performances. The results showed that, no obvious chemical reactions occurred among the components of the composites; addition of lignin reduced the thermal stability of the composite material to a certain extent; the bending strengthes of the composites decreased with the increase of the lignin content, due to the rigidity of lignin. While the composite's lexural modulus increased with the lignin content; addition of EVA can improve the dispersion and compatibility of lignin in the composite material, and enhance the adhesion of the two phases. This study provides theoretical and experimental basis for the preparation of high content lignin composite.

Keywords

Lignin, PLA, EVA, Compatibility, Thermoplasticity

木质素/聚乳酸/EVA热塑性复合材料的研究

侯瑞菡, 冯婷婷, 唐德羲, 曹志锋, 王首航, 张志军*

东北林业大学, 生物质材料科学与技术教育部重点实验室, 黑龙江 哈尔滨

Email: hrh1369892162@163.com, *zzj_1003@163.com

收稿日期: 2020年6月1日; 录用日期: 2020年6月15日; 发布日期: 2020年6月22日

*通讯作者。

文章引用: 侯瑞菡, 冯婷婷, 唐德羲, 曹志锋, 王首航, 张志军. 木质素/聚乳酸/EVA 热塑性复合材料的研究[J]. 材料科学, 2020, 10(6): 486-494. DOI: 10.12677/ms.2020.106059

摘要

随着人们环保意识的逐渐增强,作为造纸及生物乙醇工业副产物的木质素的资源化利用势在必行。本文以聚乳酸为基体,木质素为增强体,一定量的EVA作为增塑剂,通过熔融共混,注塑成型,制得了一系列木质素基热塑性复合材料。利用红外测试、扫描电镜测试、TG-DSC测试、力学测试、流变测试一系列方法对其结构及性能进行了表征。结果表明:复合材料组分之间没有明显的化学反应。木质素的加入在一定程度上降低了复合材料的热稳定性;随木质素含量的增加弯曲强度降低,由于木质素属于刚性材料,木质素含量多时弯曲模量有所增加;乙烯-醋酸乙烯共聚物(EVA)的加入可以提高木质素在复合材料中的分散性和相容性,使两相的粘合力增强。这项研究对高含量木质素复合材料的制备提供一定的理论及实验基础。

关键词

木质素, 聚乳酸, EVA, 相容性, 热塑性

Copyright © 2020 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

木质素作为自然界中含量仅次于纤维素的第二大绿色高分子材料,具有良好的阻燃性能以及光、热稳定性[1],但大多数木质素没有被运用在工业生产中。随着环保意识的增强,将天然高分子材料填充到合成高分子材料当中,可以赋予或提高材料的降解性能,也可以很大程度上降低材料的价格[2]。

聚乳酸是绿色无污染的环保型高分子,具有易加工性、高强度、可降解的优点,但也由于价格昂贵、脆性大、热变形温度低等限制了它的广泛应用。将木质素和聚乳酸进行混合有望得到绿色无污染的全降解材料。

木质素有很强的分子内氢键连接而且具有复杂的网状结构,导致木质素和聚乳酸界面相容性差,只能部分相容[3]。乙烯-醋酸乙烯酯共聚物(EVA)有极性的醋酸酯基团,可以与木质素进行相互作用,也可以有效增韧聚乳酸,且乙酸乙烯酯(VA)含量较高的EVA与木质素的相容性更好[4],利用少量高含量VE的EVA探究EVA对于木质素和聚乳酸之间相容性的影响。

目前对于木质素填充到复合材料中的研究中木质素的填充量低于20%,无法达到很高的利用价值,本文将低含量到高含量的木质素/聚乳酸/EVA,通过熔融共混,注塑成型得到一系列木质素基热塑性复合材料,利用红外测试、示差扫描量热(DSC)测试、力学测试、电镜测试、流变测试一系列方法研究当木质素含量增加到40%时与低含量木质素对复合材料的性能影响和以及添加EVA后对材料的影响。

2. 实验部分

2.1. 仪器及原料

仪器: Polylab OS 转矩流变仪(赛默飞世尔科技中国有限公司)、HAAKE 微量注射成型仪(美国 Thermo Fisher 公司)、Nicolette 6700 傅立叶红外光谱分析仪(制造厂商 Nicolette)、AR2000ex 旋转流变仪(美国 TA

公司)、AG-A10T 木材万能试验机(日本岛津公司)、QUANTA200 电子扫描显微镜(美国 FEI 公司)、STA 6000-SQ8 同步热分析红外气质仪(美国 PE 公司)。

原料: 乙烯-醋酸乙烯酯共聚物(EVA, VE 的含量为 40%, 溶脂为 160~190, 牌号为日本三井 40W, 上海方得塑料有限公司); 聚乳酸(PLA, 美国 NatureWorks 公司型号 4032D, 东莞市樟木头弘凯塑胶原料经营部); 木质素(为高纯度提取木质素, 120 目木质素, 木素含量为 85%~90%, 灰分<1%, PH 为 7~8, 济南扬海环保材料有限公司)。

2.2. 样品制备

预先将木质素和聚乳酸在 70℃ 的真空烘箱中干燥 12 h, EVA 在 50℃ 的真空干燥箱中干燥 12 h, 按照实验所设比例见表 1 将干燥后的材料在转矩流变仪中在 180℃ 温度下以 50 r/min 的转速混料 8 min, 得到混合均匀的材料后将其加入注塑机中, 注塑成力学测试所需要的样条, 注射压力 550 bar, 模具压力: 10 bar; 料筒温度: 175℃; 模腔温度: 50℃。

Table 1. Formula of lignin/polylactic acid/EVA composite material (unit: g)

表 1. 木质素/聚乳酸/EVA 复合材料的配方(质量: g)

Sample code	Lingin	PLA	EVA
1	8	32	10
2	12	28	10
3	16	24	10
4	20	20	10
2'	12	28	0

2.3. 性能测试与结构表征

2.3.1. Tg-DSC 综合热分析

采用 NETZSCH STA 449F3 示差扫描仪进行 Tg-DSC (热重 - 示差扫描量热)综合热分析, 取样品 4~10 mg, 使用 N₂ 保护, 以 10℃/min 的升温速率, 将样品从室温升温至 700℃。

2.3.2. 弯曲强度分析

实验按 GB/T16419-1996 测试, 加载速度为 5 mm/min。试样每组 5 个。通过测试得到材料的弯曲强度、弯曲弹性模量, 将 5 个有效试验数据的算术平均值表示试验结果。

2.3.3. 扫描电镜(SEM)

将木质素/聚乳酸/EVA 复合材料试样分别放入液氮中进行充分冷却, 然后取出使其快速脆断, 脆断表面经喷金处理完成制样后, 利用扫描电子显微镜在加速电压为 12.5 kV 下观察其表面形态, 并拍摄不同倍数的照片。

2.3.4. 傅里叶红外光谱(FTIR)分析

用傅里叶红外光谱仪对模压成型样品进行分析, 使用红外衰减全反射(ATR)的分析测试方法, 红外光谱的分辨率为 4 cm⁻¹, 扫描范围 4000~400 cm⁻¹。

2.3.5. 流变性能分析

使用的旋转流变仪测试样品的动态流变性能, 样品直径为(25.00 ± 0.20) mm, 厚度为(1.50 ± 0.20) mm,

测试温度 175℃。根据样品应变扫描结果, 选择处于线性黏弹范围的应变 0.5% 进行频率扫描, 频率范围是 0.6283~682.3 rad/s。

3. 结果与讨论

3.1. 热性能分析

如图 1 为样品的热重(tg)曲线, 表 2 为 T_g 曲线的数据, 纯聚乳酸的起始分解温度(T_{id})是 309℃, 在 390℃ 时聚乳酸已经全部分解, 只残留极少数残渣。木质素在前期质量损失比较快稳定性较差, 木质素的失重主要发生在 150℃ 到 450℃ 之间, 450℃ 之后 T_g 曲线趋于平缓, 在 208℃ 和 343℃ 时有两个比较明显的热解峰, 在 275℃ 时主要是木质素支链上的羟基断裂生成水和小分子挥发性物质, 而在 415℃ 时出现的失重是木质素结构中的醚键发生了断裂[5]。2 和 2' 为一组对比试验, 2 是为了增加木质素和聚乳酸的表面相容性添加了 EVA。复合材料的热分解可以分为三个阶段, 从开始热解到 270℃ 主要是一些挥发物质没有太大的波动, 复合材料的热失重阶段主要是在 270℃ 到 370℃ 之间, 只有一个失重台阶, 说明复合材料的分解是一步完成的, 木质素、聚乳酸、EVA 具有热力学相容性[6]。在加入 EVA 以后, 样品起始失重温度 T_{id} 、样品分解 50% 时的温度(T_{d-50})、最大热失重温度(T_m)都比未加 EVA 样品高, 可能是 EVA 对于两个材料的表面相容性有所改善, 材料的分散性好, 复合材料的样品起始失重温度 T_{id} 、样品分解 50% 时的温度 T_{d-50} 、最大热失重温度 T_m 都低于纯聚乳酸是木质素在分解过程中会产生一些植物酸催化聚乳酸的降解[7]。在 370℃ 之内复合材料的降解总量来看, 未加 EVA 的降解总量为 73.5%, 加入 EVA 以后的降解总量达到了 83.9%, EVA 的加入提高了复合材料的降解性能, 但材料的稳定性有所降低, 一般来说, 复合材料的热稳定性是由其中稳定性比较差的一方来决定, 由于 EVA 的分解温度较低, 导致复合材料的分解温度整体降低, 降解量也随之升高。在第三阶段, 样品的质量基本不发生变化趋于平缓, 在这一阶段复合材料的残碳量大于聚乳酸的残碳量, 稳定性比聚乳酸的高, 是由于木质素在这一阶段稳定性优于聚乳酸。

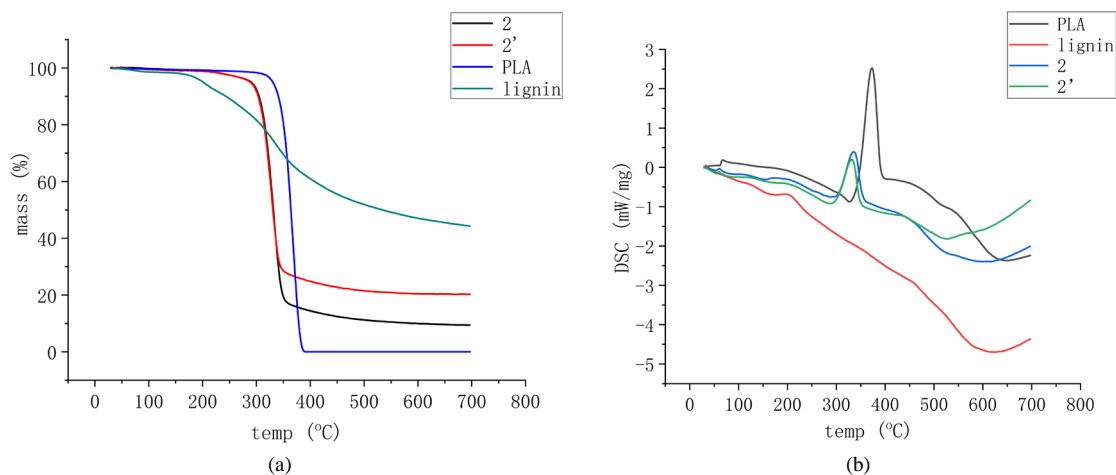


Figure 1. Tg curves and DSC curves of PLA, Lignin and composites. (a) Tg curves; (b) DSC curves

图 1. 木质素、聚乳酸及其复合材料的 Tg 曲线和 DSC 曲线。(a) Tg 曲线; (b) DSC 曲线

DSC 曲线分析表明, 纯聚乳酸、2 号复合材料、2' 号复合材料、木质素的玻璃化转变温度分别在 67℃、61℃、59℃、194 处, 加入木质素以后材料的 Tg 降低, 在复合材料中, 聚乳酸是连续相, 木质素和 EVA 为填充相, 所以复合材料的热性能以聚乳酸为主体, 加入 EVA 的材料玻璃化转变温度比未加 EVA 的高,

表明 EVA 使木质素和聚乳酸之间的表面结合力增加。复合材料在 190℃ 有一个小的放热峰，是由于添加木质素的影响，纯聚乳酸在 374℃ 处有一个高窄的放热峰，加入木质素以后复合材料的放热熔融峰向低温方向移动并且峰减小，材料熔融温度降低。

Table 2. Characteristics indexes of TG and DSC curves of PLA, Lignin and composites

表 2. 木质素、聚乳酸及其复合材料的 TG 和 DSC 曲线特征参数

Sample code	T _{id} (°C)	T _{d-50} (°C)	T _m	Residue at 700°C (wt%)
2	272	330	332	9.3
2'	270	228	328	20.2
PLA	309	363	369	0.1
Lingin	—	512	337	44.3

3.2. 力学性能

从图 2 可以看出，当木质素填充量达到 16% 时弯曲强度比纯聚乳酸下降了 74%，表明当木质素填充量比较大时，破坏了聚乳酸的连续相，虽然聚乳酸和木质素有一定的氢键连接，但木质素有很强的内氢键结合导致木质素和聚乳酸的表面相容性不好，材料相互的粘结性能差，应力无法从聚乳酸传递到木质素上，所以复合材料的弯曲强度有很大程度的降低。随着木质素含量的提高复合材料的弯曲强度进一步降低，木质素的添加量从 16% 到 40%，弯曲强度下降了 9.4 MPa，木质素添加量较大时会产生明显的团聚现象，使材料之间的缺陷不断增多材料出现应力集中现象，弯曲强度降低。对于 2 和 2' 比较，EVA 的加入使材料的力学性能有所提高，EVA 上极性的醋酸酯基团可以和木质素、聚乳酸形成一定的氢键连接，提高了材料的表面相容性。

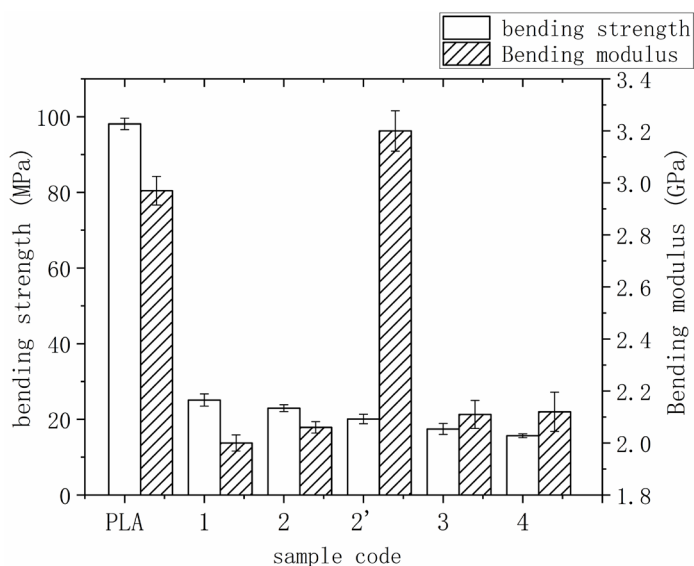


Figure 2. Flexural strengths and flexural modulus of PLA, Lignin and composites

图 2. 木质素、聚乳酸及其复合材料的弯曲强度和弯曲模量

纯聚乳酸的弯曲模量为 2.97 GPa，木质素含量在 16% 时复合材料的弯曲模量为 2 GPa，相比于聚乳酸下降了 32%，随着木质素含量的增加材料的弯曲模量逐渐升高，但增加程度较小，在木质素含量为 40%

时增加为 2.12 GPa，木质素是一种刚性的分子，加入木质素会使材料的刚性增强，弹性模量升高，韧性有所降低。单纯将木质素和聚乳酸混合以后，材料的弯曲模量比聚乳酸的高，木质素的加入提高了材料的刚性，EVA 的加入使材料更加柔顺，韧性提高，力学性能更好。木质素属于强亲水性材料，聚乳酸属于疏水性材料，所以两相的界面相容性不会材料有较多的缺陷所以力学性能差，EVA 与木质素有很好的相容性，加入提高了一定的表面结合力。

3.3. 红外分析

利用红外光谱图 3 表征复合材料、木质素、聚乳酸的结构，复合材料以聚乳酸为主体，将复合材料和聚乳酸的结构进行对比，聚乳酸的特征吸收峰-C=O 伸缩振动、-C-O-H 中的 C-O 伸缩振动、C-C 骨架伸缩振动在复合材料中都能找到[7]，但有一些新的峰出现以及峰强弱的变化：复合材料新添了 2923 cm^{-1} 、2851 cm^{-1} 处甲基与亚甲基峰以及 1597 cm^{-1} 、1511 cm^{-1} 的碳碳双键，对比木质素和 EVA 的吸收峰可以发现新峰来源于 EVA，随着木质素含量的增加，复合材料含有木质素的特征峰越明显。在 3298 cm^{-1} 处复合材料的-OH 峰增强，聚乳酸中-OH 的含量少，木质素中含有大量的-OH 使复合材料带有大量的-OH，在 1746 cm^{-1} 处的 C=O 伸缩振动随木质素含量的增加波峰减弱，木质素和聚乳酸中都带有 C=O，但木质素中的 C=O 主要是共轭羰基振动较弱，木质素增加时复合材料的 C=O 波峰减弱。对比 2 和 2'，加入 EVA 以后材料结构基本一致，加入 EVA 以后-CH 伸缩振动增多，C=C 和 C=O 波峰有所增强，都是 EVA 的特征峰对复合材料的影响。整体来看，复合材料的结构没有因为木质素和 EVA 的加入发生变化，没有产生新的化学键。

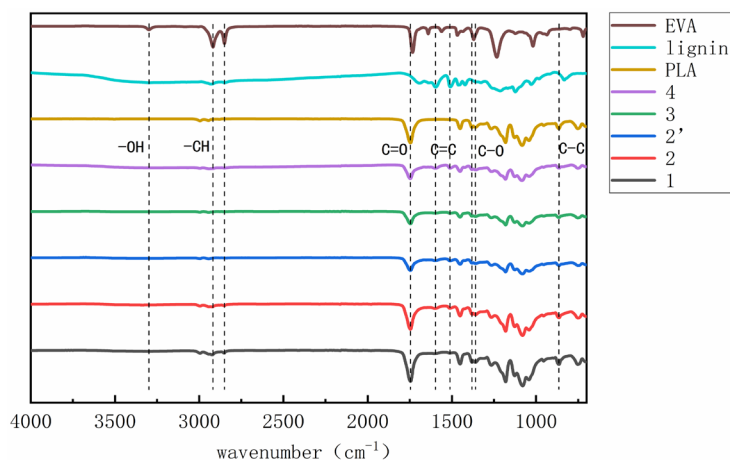


Figure 3. FTIR spectra of of PLA, Lignin, EVA, and their composites
图 3. 聚乳酸、木质素，EVA 及其复合材料的红外光谱图

3.4. 流变分析

由图 4 可知，对于复合材料的动态储能模量(G')和动态损耗模量(G'')，均随角频率(ω)增加而增加。在相同的频率下，随着 1~4 号配方中木质素含量从 16%~40% 递增，复合材料的动态储能模量和损耗模量均呈增加趋势，表明材料的弹性和黏性都有了增强。这是由于木质素的加入使复合材料中的不均匀分散和聚合物链的有限移动引起的，导致 2~4 号即使有着更高比例的木质素在高温下也具有比 1 号复合材料更高的硬度，这与上述力学性能的结果是一致的。

而 2' 号材料的动态储能模量和动态损耗模量皆高于 2 号，其流动性和延展性更好，同时表明增加 EVA 作为相容剂可以提高其在复合材料中的分散性和相容性，使复合材料内部木质素之间的反应和聚

集减少, 因此复合材料的流动性得到改善。由复数黏度曲线可以明显得出, 在测试范围内, 复合材料都显示出剪切稀化流动行为, 呈非牛顿现象。剪切稀化的主要原因与聚乳酸本身的黏弹性行为及木质素/聚乳酸/EVA 复合材料中颗粒之间的连接有关, 在高频率下, 聚合物链没有足够的时间来恢复原始填料的颗粒分布。

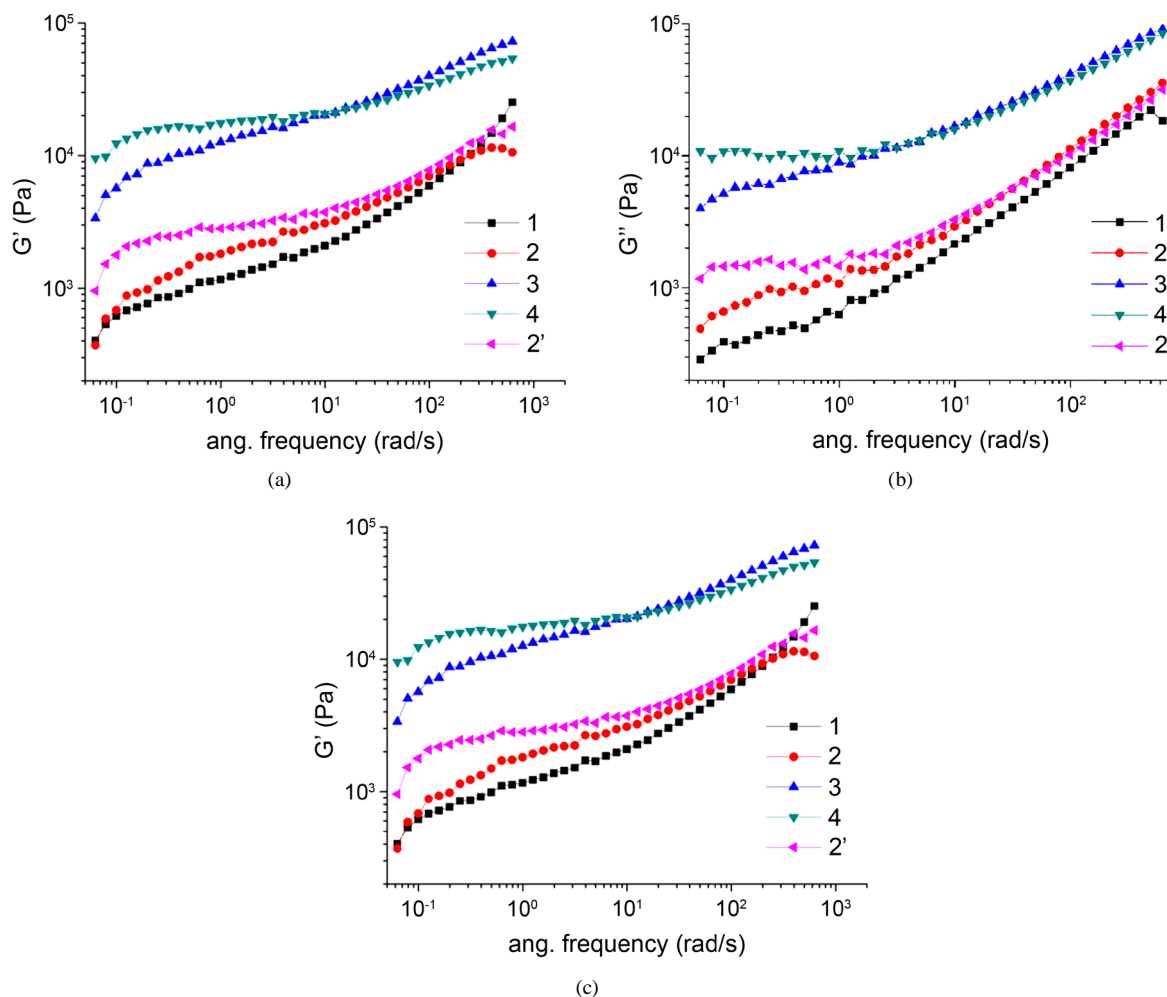


Figure 4. (a) Dynamic storage modulus diagram; (b) Dynamic loss modulus diagram; (c) Loss modulus complex viscosity diagram

图 4. (a) 复合材料动态图; (b) 储能模量动态图; (c) 损耗模量复数粘度图

3.5. 微观形貌

对于复合材料共混体系来说, 形态结构和界面性能是影响其性能的重要因素。由图 5 可知, 随着木质素含量的增加, 断面呈现出凹凸不平的团聚, 主要原因是极性木质素与聚乳酸之间相容性差, 而木质素的羟基相互间很容易形成氢键, 导致木质素的聚集。因而其力学强度、热性能及流变性能都逐渐减弱。

由图 6 可知, 木质素聚乳酸共混体系中加入 EVA 以后, 共混物分散相的粒径变小, 两相之间界面变模糊, 粘结程度明显增强[8]。这说明 EVA 改善了聚乳酸/木质素共混体系的相容性, EVA 的加入使两相的黏合作用增强。

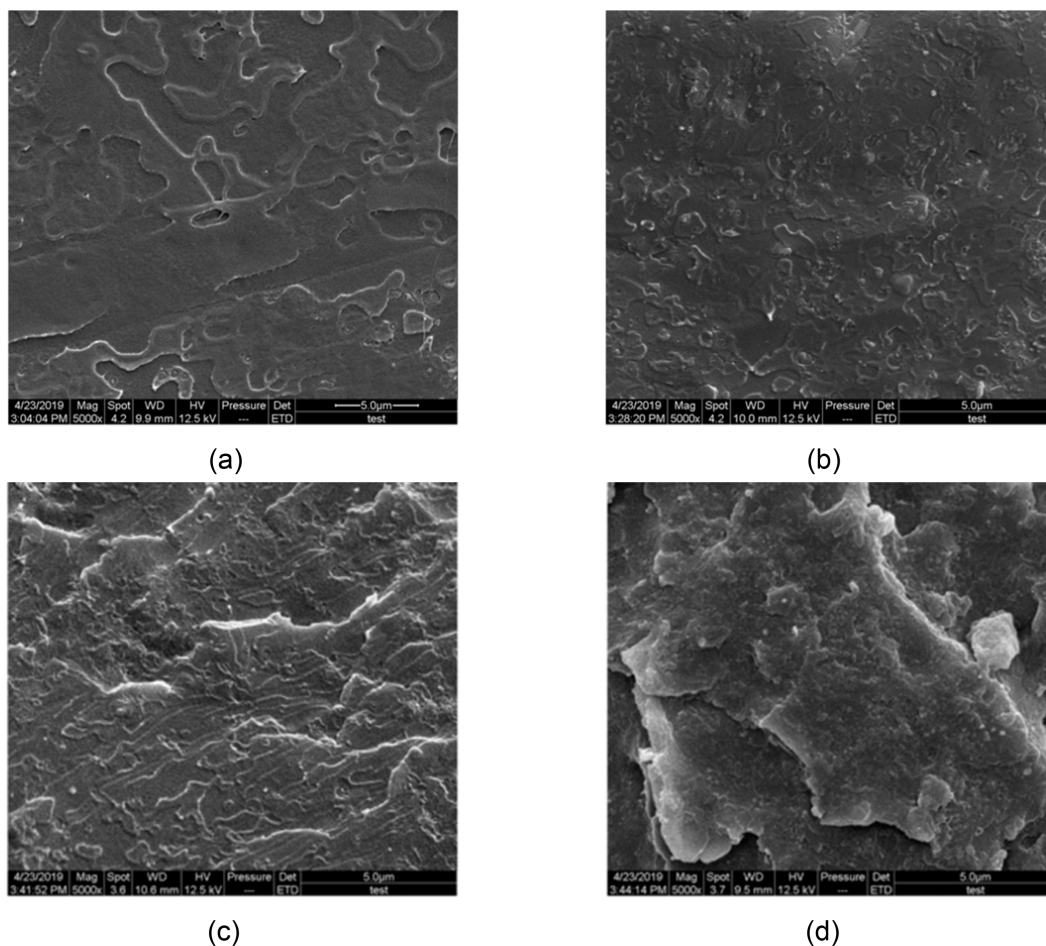


Figure 5. SEM micrographs of different lignin/PLA/EVA composites (5000 \times). (a) Lignin content is 16%; (b) Lignin content is 24%; (c) Lignin content is 32%; (d) Lignin content is 40%

图 5. 不同 lignin/PLA/EVA 复合材料的 SEM 图(5000 \times)。 (a) 木质素含量为 16%； (b) 木质素含量为 24%； (c) 木质素含量为 32%； (d) 木质素含量为 40%

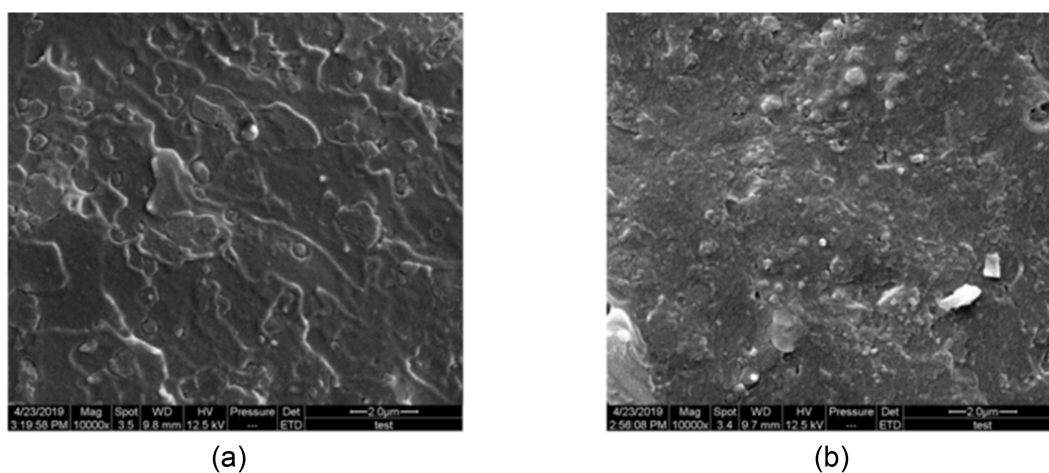


Figure 6. SEM micrographs of sample (a) and (b) (10,000 \times). (a) Lignin content is 24% and have EVA; (b) Lignin filling amount is 24% without EVA

图 6. 试样(a), (b)的 SEM 扫描图(10,000 \times)。 (a) 木质素填充量为 24%条件下有 EVA； (b) 木质素填充量为 24%条件下未加 EVA

4. 结论

1) 复合材料的热分解可以分为三个阶段,从开始热解到 270℃主要是一些挥发物质没有太大的波动,复合材料的热失重阶段主要是在 270℃到 370℃之间,只有一个失重台阶,说明木质素/聚乳酸/EVA 具有热力学相容性,加入木质素以后复合材料的稳定性有所降低,材料的残碳量增多。

2) 随着木质素含量的提高复合材料的弯曲强度降低,木质素的添加量从 16%到 40%,弯曲强度下降了 9.4 MPa,木质素添加量较大时会产生明显的团聚现象,使材料之间的缺陷不断增多材料出现应力集中现象;纯聚乳酸的弯曲模量为 2.97 GPa,木质素含量在 16%时复合材料的弯曲模量为 2 GPa,相比于聚乳酸下降了 32%,随着木质素含量的增加材料的弯曲模量逐渐升高,但增加程度较小弯曲模量提高,是由于木质素的刚性所致。加入 EVA 以后的材料力学性能有所改善。

3) 随着木质素含量的增加,复合材料含有木质素的特征峰越明显,整体来看,复合材料的结构没有因为木质素和 EVA 的加入发生变化,没有产生新的化学键。

4) 随着木质素含量递增,复合材料的动态储能模量和损耗模量均呈增加趋势,表明材料的弹性和黏性都有了增强。EVA 的加入使材料的流动性和延展性更好,改善了材料相容性。

基金项目

东北林业大学大学生国家级创新训练计划项目资助(201810225006)。

参考文献

- [1] 夏克强, 欧阳琴, 陈友汜, 王雪飞, 钱鑫, 王丽. 木质素磺酸盐-丙烯酸共聚物及其碳纳米纤维的制备[J]. 材料科学与工程学报, 2016, 34(6): 923-927.
- [2] 穆春玉. 木质素/聚乳酸复合材料的制备与性能研究[D]: [硕士学位论文]. 成都: 西南交通大学, 2014.
- [3] Wang, H., Ni, Y., Jahan, M.S., Liu, Z. and Schafer, T. (2010) Stability of Cross-Linked Acetic Acid Lignin-Containing Polyurethane. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **103**, 293-302. <https://doi.org/10.1007/s10973-010-1052-x>
- [4] 汪巧蕾, 丁纪恒, 余海斌, 苏胜培. Lignin/EVA 复合材料的相容改性研究[J]. 精细化工中间体, 2018, 48(4): 51-56.
- [5] 邱泽晶, 阴秀丽, 马隆龙, 张斌, 吴创之, 武书彬. 玉米芯水解残渣木质素的热解特性实验[J]. 农业机械学报, 2010, 41(12): 111-115.
- [6] 李莹莹, 邓谦谦, 刘浩, 刘其春, 顾正桂, 王昉. 新型丝素复合膜的微结构表征及热稳定性[J]. 化工学报, 2020, 71(1): 388-396.
- [7] 刘志华, 聂率, 龚明山, 秦天, 朱昱清, 万露, 张彦华. 木质素/木粉/聚乳酸复合材料的制备及其性能[J]. 塑料, 2019, 48(2): 8-13.
- [8] 高歌, 王静媛, 马荣堂, 叶福明. PP/PA1010 共混物的形态结构及力学性能的研究[J]. 高分子材料科学与工程, 1999(1): 115-118.