

DOI: 10.13475/j.fzxb.20180405305

熔融纺聚乳酸/聚丙烯纤维的制备及其性能

李晓川¹, 瞿芊芊¹, 李旭明^{1,2}

(1. 绍兴文理学院 纺织服装学院, 浙江 绍兴 312000;
2. 绍兴文理学院 浙江省清洁染整技术重点实验室, 浙江 绍兴 312000)

摘要 为提高聚乳酸(PLA)纤维的力学性能,采用聚丙烯(PP)与聚乳酸(PLA)通过熔融纺丝制备PLA/PP纤维,并借助差示扫描热量仪、热重分析仪、万能材料测试仪、纤维双折射仪对其热学性能、热稳定性、拉伸性能和纤维取向度进行表征。结果表明:PP的引入对PLA的玻璃化转变温度和熔融温度没有显著影响,但促进了PLA的结晶,结晶度提高了585.9%;随着PP质量分数的增加,PLA的热稳定性降低(特别是在初始分解阶段),但其残炭率提高,同时PLA/PP共混纤维的取向度提高,力学性能得到改善;当PP质量分数为20%时,PLA/PP共混纤维的取向度、断裂强度和断裂伸长率分别提高了55.6%、98.2%和44.4%。

关键词 聚乳酸; 聚丙烯; 熔融共混; 熔融纺丝; 力学性能

中图分类号: TS 102.5; TQ 35 文献标志码: A

Preparation and properties of polylactic acid/polypropylene blend fiber by melt spinning

LI Xiaochuan¹, QU Qianqian¹, LI Xuming^{1,2}

(1. College of Textiles and Garments, Shaoxing University, Shaoxing, Zhejiang 312000, China;
2. Zhejiang Province Key Laboratory of Clean Dyeing and Finishing Technology, Shaoxing University, Shaoxing, Zhejiang 312000, China)

Abstract In order to enhance the mechanical properties of polylactic acid (PLA) fiber, polypropylene (PP) was melt blended with PLA, then PLA/PP blend fiber was prepared by melt spinning. The thermal property, heat stability, tensile property and orientation degree of the PLA/PP fiber were tested using differential scanning calorimeter, thermal gravimetric analyzer, universal testing machine, fiber birefringence meter, respectively. The results show that the addition of PP has no significant effect on the glass transition temperature and melting temperature of PLA, but the crystallization behavior of PLA is improved, and the degree of crystallinity enhances by 585.9%. With the increasing of PP content, the heat stability of PLA is decreased, especially the initial decomposition temperature is decreased obviously, but the carbon yield is increased. Meanwhile, the degree of orientation and mechanical properties of the PLA/PP fiber are enhanced. When the PP mass fraction is 20%, the orientation degree, breaking strength and elongation at break of the PLA/PP fiber increase 55.6%, 98.2% and 44.4%, respectively.

Keywords polylactic acid; polypropylene; melt blending; melt spinning; mechanical property

合成纤维以其优异的性能在服装面料和产业用纺织品等领域具有广泛的应用;但合成纤维的发展严重依赖于不可再生的石油资源,同时由于其不可

降解性而易造成白色污染^[1-2],因此,生物可降解环境友好型高分子材料越来越受到国内外学者的关注^[3-5]。聚乳酸(PLA)由于其可生物降解和可再生

收稿日期: 2018-04-23 修回日期: 2018-11-29

基金项目: 浙江省科技厅计划项目(2017C31115)

第一作者: 李晓川(1996—),男,主要研究方向为生物质纤维。

通信作者: 李旭明(1977—),男,副教授,博士。主要研究方向为纤维改性。E-mail: lixm@usx.edu.cn。

性,被认为是有希望替代传统合成聚合物的绿色纺织纤维原料^[6]。然而聚乳酸自身存在一些缺陷,如韧性差、易水解、热稳定性差、成本高等,限制了其在许多商品和技术领域的应用^[6-7]。

改善聚乳酸性能的方法有化学共聚法、添加增塑剂法、聚合物共混法等。其中化学共聚法成本高;而添加增塑剂法中,增塑剂会向材料表面迁移,导致材料在存储和使用过程中变脆^[8],因此聚合物共混法被认为是一种有效和方便的途径^[9]。聚乳酸与柔韧性好的聚合物共混不仅能提高力学性能,而且不会改变其生物可降解能力。常用与聚乳酸共混的合成聚合物主要有聚酰胺(PA)^[10]、低密度聚乙烯(LDPE)^[11]、线性低密度聚乙烯(LLDPE)^[12]、聚碳酸酯(PC)^[13]等。

聚丙烯(PP)具有密度小、力学性能优异、化学稳定性好等特点^[14]。目前,聚乳酸与聚丙烯共混的研究较多集中在复合材料领域。本文按照不同比例将聚丙烯与聚乳酸共混进行熔融纺丝,借助热重分析仪(TG)、差示扫描量热仪(DSC)、扫描电子显微镜(SEM)等对PLA/PP共混体系的热学性能和力学性能进行了分析。

1 实验部分

1.1 实验原料

纤维级聚乳酸(PLA)切片,熔点为168℃,含水率为0.4%,深圳光华伟业实业有限公司;聚丙烯(PP)切片,熔点为159℃,绍兴云翔化纤有限公司。

1.2 PLA/PP共混纤维的制备

1.2.1 PLA/PP共混母粒的制备

首先将聚乳酸在80℃真空烘箱内干燥12h。然后利用HAAKE MiniLab II型混合流变仪(美国赛默飞世尔科技有限公司)将聚丙烯分别按照质量分数为0%、5%、10%、15%、20%与聚乳酸进行熔融共混,得到的样品编号为0[#]、1[#]、2[#]、3[#]和4[#]。混合时间为5min,混合温度为175℃,螺杆转速为90r/min。随后通过挤出、切粒制得PLA/PP共混母粒。

1.2.2 PLA/PP熔融纺丝

将制备好的不同比例PLA/PP母粒在80℃条件下真空干燥12h,然后利用HAAKE MiniLab II型混合流变仪分别进行纺丝,纺丝工艺为:纺丝温度185℃,螺杆直径20mm,螺杆转速50r/min,卷绕速度50m/min。

1.2.3 PLA/PP共混纤维牵伸工艺

为研究牵伸工艺对纤维性能影响,将制备的不同比例的PLA/PP初生丝利用XPLORE型牵伸机

(荷兰DSM公司)分别按照1.5、2.0、2.5倍进行牵伸。牵伸工艺为:牵伸温度70℃,卷绕速度20m/min。

1.3 性能测试

1.3.1 热学性能测试

为分析PP的加入对PLA/PP共混物热学性能的影响,利用DSC1型差示扫描热量仪(瑞士梅特勒-托利多公司)对不同比例的PLA/PP共混物进行测试。测试过程处于氮气保护下,温度范围为25~200℃。测试时首先升温至200℃,保温5min消除材料的历史热。然后降温至25℃,再进行第2次升温至200℃。升温速率和降温速率均为20℃/min。利用DSC实验数据计算不同共混物的结晶度,计算公式^[15]为

$$\chi_c = \frac{\Delta H_m - \Delta H_{cc}}{\Delta H_m^\infty} \times 100\%$$

式中: χ_c 为结晶度,%; ΔH_m 为熔融过程中材料的吸热融化焓,J/g; ΔH_{cc} 为材料的冷结晶焓,J/g; ΔH_m^∞ 为聚乳酸100%结晶时的焓值,其值为93J/g^[15]。

1.3.2 热稳定性能测试

为观察PP的加入对PLA/PP共混料热稳定性能的影响,利用TG/DTA6300型热重/差热综合分析仪(日本精工仪器有限公司)在25~500℃范围内,对共混料的质量损失进行测试,升温速率为10℃/min。

1.3.3 共混物断面形貌观察

利用SNE-3000M型扫描电子显微镜(韩国SEC公司)观察不同质量比PLA/PP共混物的拉伸断面形貌以及PP分布情况,测试前对所有样品进行喷金处理。

1.3.4 PLA/PP共混纤维拉伸性能测试

利用Instron 3365型万能材料测试仪(美国Instron公司)对不同共混比例、不同牵伸倍数下的PLA/PP共混纤维进行拉伸性能测试。测试条件为:夹持距离20cm,拉伸速度200mm/min,预加张力0.05cN/dtex。每个样品测试20次,取平均值。

1.3.5 PLA/PP共混丝取向度测试

共混纤维的取向度采用双折射率进行表征,双折射率越大,纤维的取向度越高。利用SSY-C型纤维双折射仪(上海东华凯利新材料科技有限公司)对不同牵伸倍数下的PLA/PP共混纤维进行测试。每个样品测试10次,取平均值。双折射率的计算公式为

$$n = \frac{R}{d}$$

式中: n 为纤维的双折射率; R 为光程差, μm ; d 为纤维的直径, μm 。

2 结果与分析

2.1 PLA/PP 共混物热学性能分析

图 1 和表 1 分别示出不同比例的 PLA/PP 共混物的第 2 次 DSC 升温曲线及热性能数据。从图 1 可以发现, 纯 PLA 在升温过程中未发生冷结晶, 但加入 PP 后, PLA/PP 共混物的升温曲线中均出现了冷结晶峰。随着 PP 质量分数的增加, PLA/PP 共混物的结晶度增加(见表 1), 当 PP 质量分数为 20% 时, 结晶度增加了 585.9%。这主要是因为 PP 的加入对 PLA 大分子的取向(与双折射率结果一致)及结晶行为有一定的诱导作用^[16], 致使 PLA/PP 共混物的结晶度提高。从图 1 和表 1 还可发现, PP 的引入对 PLA 的玻璃化转变温度没有明显影响, 但熔融温度稍有升高。

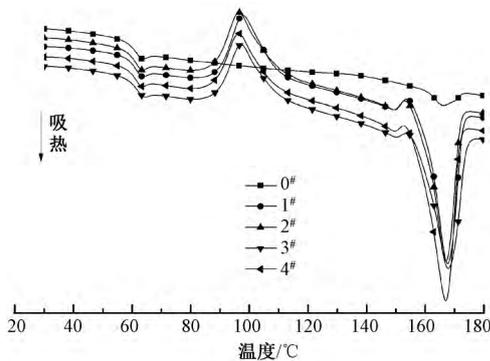


图 1 PLA/PP 共混物的 DSC 升温曲线
Fig.1 DSC heating curve of PLA/PP blends

表 1 PLA/PP 共混物的热学性能

Tab.1 Thermal properties of PLA/PP blends

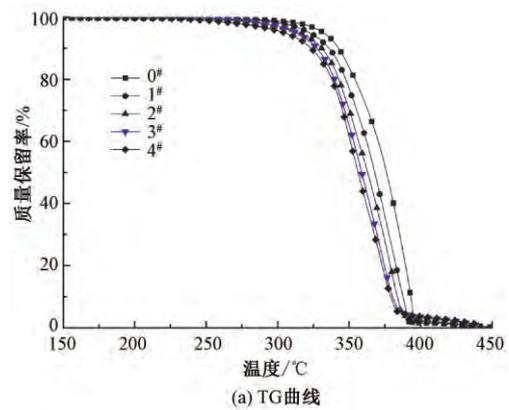
样品编号	$T_g / ^\circ\text{C}$	$T_{cc} / ^\circ\text{C}$	$T_m / ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{cc} / (\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$\Delta H_m / (\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$\chi_c / \%$
0#	63.37	—	165.99	—	-3.62	3.89
1#	63.38	97.75	167.62	15.87	-37.46	23.22
2#	63.06	96.59	167.12	14.40	-33.37	20.40
3#	63.73	97.25	167.82	13.18	-32.74	21.03
4#	63.21	96.37	167.06	13.21	-38.02	26.68

注: T_g 为玻璃化转变温度; T_{cc} 为冷结晶温度; T_m 为熔点。

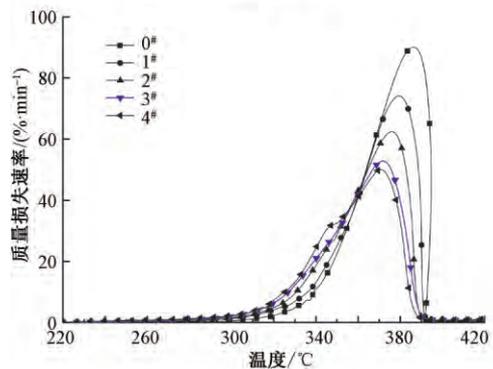
2.2 PLA/PP 共混物热稳定性性能分析

图 2 示出 PP 质量分数对 PLA/PP 共混物热稳定性的影响。可以看出, PLA/PP 共混物的质量损失(TG)曲线和质量损失速率(DTG)曲线随着 PP 质量分数的增加均向低温区移动。由此可见, PP 的加入不能提升 PLA/PP 的热稳定性。当 PP 质量分数从 5% 增加到 20% 时, 纯 PLA 和 PLA/PP 共混

物降解 5% 时的温度分别降低了 2.9% 和 8.3%, 降解 50% 时的温度分别降低了 1.8% 和 5.1%, 降解 90% 时的温度分别降低了 1.3% 和 3.6%。说明随着 PP 质量分数增加, PLA/PP 共混物的初始分解温度下降较快, 这主要是因为 PP 的初始热分解温度(286 $^\circ\text{C}$) 较低。但随着材料进一步降解, 降解温度下降程度减缓。这主要是因为: 随着 PP 质量分数的增加, PLA/PP 共混物残炭率增加; 在 400 $^\circ\text{C}$ 时, 纯 PLA 的残炭率仅有 1.6%; 随着 PP 质量分数增加到 20% 时, 残炭率达到 3.7%, 增加了 131.25%。残炭可起到阻隔热传递的作用, 减缓材料的热降解^[17]。



(a) TG 曲线



(b) DTG 曲线

图 2 PLA/PP 共混物的热稳定性曲线

Fig.2 TG(a) and DTG(b) curves of PLA/PP blends

2.3 PLA/PP 共混物断面形貌分析

图 3 示出纯 PLA 以及不同比例 PLA/PP 共混物的拉伸断面形貌。可以看出, PLA 断面比较粗糙, 而加入 PP 后, 材料的断面变得平整, 这主要是因为 PLA 与 PP 的相容性差而造成的, 其断面中存在空洞。从图 3 还可看出, PP 在 PLA 中的分布和颗粒大小比较均匀。当 PP 质量分数较低时, PP 颗粒尺寸小而均匀(见图 3(b))。随着 PP 质量分数的增加, PP 颗粒的尺寸增大。当 PP 质量分数超过 15% 后, 共混物断面上出现了 PP 的条状物, 这是由

于 PP 具有良好的柔韧性能,在共混物拉伸测试过程中 PP 被拉伸所造成的。

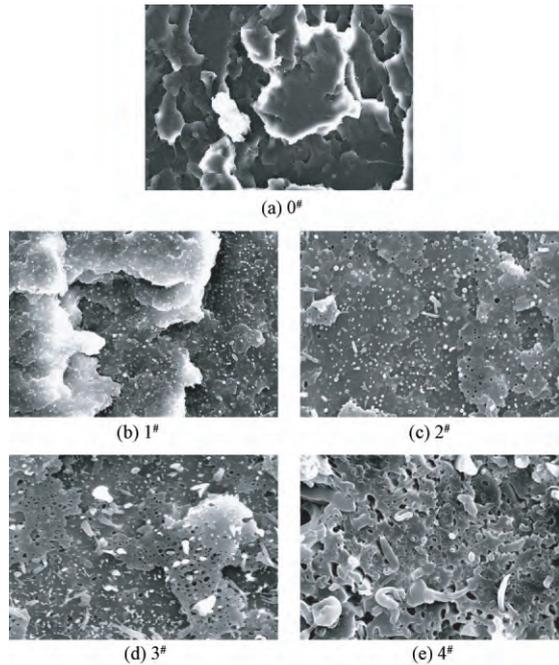


图 3 PLA 和 PLA/PP 共混物的断面扫描电镜照片 (×1 000)
Fig.3 SEM images of sections of PLA and PLA/PP blends (×1 000)

2.4 PLA/PP 共混纤维取向度分析

表 2 示出不同比例 PLA/PP 共混纤维在不同牵伸倍数下的双折射率。可以看出,随着牵伸倍数的增加,所有样品的双折射率增大,说明牵伸倍数的增加有利于材料中大分子的取向。此外,PP 的加入也会显著提高共混纤维的双折射率。当牵伸倍数为 2.5 时,纯 PLA 纤维的双折射率为 19.8;当 PP 质量分数为 20%时,共混纤维的双折射率为 30.8,增加了 55.6%。这主要是因为 PP 的加入削弱了 PLA 大分子间的作用力,同时减少了 PLA 大分子链的缠结点的数量,导致 PLA 大分子在牵伸力的作用下更容易移动、取向^[18]。同时,在牵伸过程中,PP 大分子的取向运动对 PLA 大分子的取向有一定的诱导作用,所以 PLA/PP 共混纤维的取向度高于纯 PLA 纤维。

表 2 牵伸倍数与 PLA/PP 共混纤维双折射率间的关系

Tab.2 Relationship between draft ration and refractive index of PLA/PA fiber

样品编号	双折射率		
	1.5 倍牵伸	2.0 倍牵伸	2.5 倍牵伸
0#	10.6	15.2	19.8
1#	22.5	23.5	26.5
2#	23.1	24.2	30.3
3#	23.8	24.7	30.4
4#	25.2	24.8	30.8

2.5 PLA/PP 共混纤维拉伸性能分析

图 4 示出在牵伸倍数为 2.5 时,PP 质量分数对 PLA/PP 共混纤维断裂强度及断裂伸长率的影响。可以看出,PP 的加入可明显提高 PLA/PP 共混纤维的拉伸性能。纯 PLA 初生丝经过 2.0 倍牵伸后的断裂强度和断裂伸长率仅为 1.68 cN/dtex 和 20%。但随着 PP 质量分数增加到 5%和 20%时,与原样相比,PLA/PP 共混纤维的断裂强度分别提高了 69.2%和 98.2%,断裂伸长率分别提高了 23.6%和 44.4%。分析原因是随着 PP 质量分数的增加,PLA 与 PP 二相间相互穿插,界面间存在的空穴、沟壑等缺陷有利于二相间形成机械互锁^[19]。此外,PP 具有良好的断裂强度和韧性,因此,导致 PLA/PP 共混纤维的拉伸性能提高。

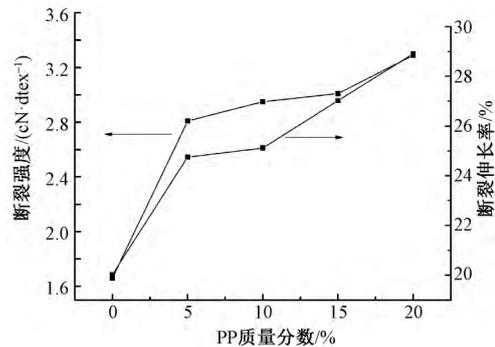


图 4 PP 质量分数对 PLA/PP 纤维拉伸性能的影响
Fig.4 Influence of mass fraction of PP on tensile property of PLA/PP fiber

表 3 示出 PP 含量为 15%时,PLA/PP 共混纤维在不同牵伸倍数下的力学性能。可以看出:PLA/PP 共混纤维的断裂强度随着牵伸倍数的增加而提高;当牵伸倍数达到 2.5 时,PLA/PP 共混纤维的断裂强度达到最大,为 3.29 cN/dtex,与牵伸倍数为 1.5 倍时相比提高了 108.2%。这主要是因为随着牵伸倍数的增加,纤维的双折射率提高,由 1.5 倍时的 23.8 提高到 2.5 倍时的 30.4,提高了 27.7%。双折射率的提高,说明 PLA/PP 中大分子的轴向取向度增加,进而导致 PLA/PP 共混纤维的断裂强度提高。

表 3 牵伸倍数与 PLA/PP 共混纤维力学性能间的关系

Tab.3 Relationship between draft ration and mechanical property of PLA/PP fiber

牵伸倍数	断裂强度 / (cN·dtex ⁻¹)	断裂伸长率 / %	双折射率
1.5	1.58	30.48	23.8
2.0	1.77	26.97	24.7
2.5	3.29	24.62	30.4

3 结 论

采用熔融纺丝法制备了 PLA/PP 共混纤维,并对共混材料的热学、力学等性能进行测试分析,结果表明:PP 的加入对 PLA 的玻璃化转变温度和熔融温度不会产生明显影响,但可提高 PLA 的结晶性能;当 PP 质量分数达到 20% 时,结晶度提高了 585.9%;同时,PP 的加入使得 PLA 的热稳定性能有小幅下降,但残炭率提高了 131.25%。此外,在 PLA/PP 共混纤维在牵伸过程中,PP 的加入可有效地诱导 PLA 大分子的轴向取向,取向度提高了 55.6%。PLA/PP 共混纤维的断裂强度和断裂伸长率分别提高了 98.2% 和 44.4%,表明 PP 的加入在一定程度上起到了增强增韧 PLA 纤维的效果。

FZXB

参考文献:

- [1] LI Longzhen , HUANG Wei , WANG Bingjie , et al. Properties and structure of polylactide/poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxy-valerate) (PLA/PHBV) blend fibers [J]. *Polymer* , 2015 , 68: 183-194.
- [2] WANG Ya'nan , WENG Yunxuan , WANG Lei. Characterization of interfacial compatibility of polylactic acid and bamboo flour (PLA/BF) in biocomposites [J]. *Polymer Testing* , 2014 , 36: 119-125.
- [3] 朱斐超 , 韩建 , 于斌 , 等. 熔喷非织造用聚(3-羟基丁酸-co-3-羟基戊酸共聚酯) / 聚乳酸双组分生物降解材料的可纺性能 [J]. *纺织学报* , 2016 , 37(2) : 21-27. ZHU Feichao , HAN Jian , YU Bin , et al. Study on spinnability of biodegradable poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyl valerate) / poly (lactic acid) blends for melt-blown nonwovens [J]. *Journal of Textile Research* , 2016 , 37(2) : 21-27.
- [4] 刘淑强 , 张蕊萍 , 贾虎生 , 等. 可生物降解聚乳酸长丝的熔融纺丝工艺 [J]. *纺织学报* , 2012 , 33(11) : 11-15. LIU Shuqiang , ZHANG Ruiping , JIA Husheng , et al. Melt spinning process of biodegradable PLA filament [J]. *Journal of Textile Research* , 2012 , 33(11) : 11-15.
- [5] IDRIS Zembouai , MUSTAPHA Kaci , AIDA Benhamida , et al. Poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) / polylactide blends: thermal stability , flammability and thermo-mechanical behavior [J]. *Journal of Polymers and the Environment* , 2014 , 22: 131-139.
- [6] LIANG Guolei , LI Zhihong , WU Jimin. Reparation and properties of poly (lactic acid) fiber reinforced PHBV composite [J]. *Applied Mechanics and Materials* , 2013 , 420: 107-113.
- [7] BOUZIDIA Farida , GUESSOUM Melia , MAGALI Fois. Viscoelastic , thermo-mechanical and environmental properties of composites based on polypropylene/poly(lactic acid) blend and copper modified nano-clay [J]. *Journal of Adhesion Science and Technology* , 2018 , 32: 496-515.
- [8] WANG Ming , WU Ying , LI Yidong , et al. Progress in toughening poly (lactic acid) with renewable polymers [J]. *Polymer Reviews* 2017 , 57: 557-593.
- [9] ABDELWAHAB M A , FLYNN A , CHIOU B S , et al. Thermal , mechanical and morphological characterization of plasticized PLA-PHB blends [J]. *Polym Degrad Stab* , 2012 , 97: 1822-1828.
- [10] 李旭明 , 孙西超 , 师利芬. 增强增韧聚乳酸纤维的制备及其性能 [J]. *纺织学报* , 2017 , 38(4) : 12-16. LI Xuming , SUN Xichao , SHI Lifen. Preparation and properties research of reinforcing and toughening PLA fiber [J]. *Journal of Textile Research* , 2017 , 38(4) : 12-16.
- [11] DIELLALI S , SADOON T , HADDAOUI N , et al. Viscosity and viscoelasticity measurements of low density polyethylene/poly(lactic acid) blends [J]. *Polym Bull* , 2015 , 72: 1177-1195.
- [12] SINGH G , KAUR N , BHUNIA H , et al. Degradation behaviors of linear low-density polyethylene and poly(L-lactic acid) blends [J]. *J Appl Polym Sci* , 2012 , 124: 1993-1998.
- [13] HASHIMA K , NISHITSUJI S , INOUE T. Structure - properties of super-tough PLA alloy with excellent heat resistance [J]. *Polymer* , 2010 , 51: 3934-3939.
- [14] ROHLMANN C O , FAILLA M D , QUINZANI L M. Linear viscoelasticity and structure of polypropylene - montmorillonite nanocomposites [J]. *Polymer* , 2006 , 47: 7795-7804.
- [15] KOUTSOMITOPOULOU A F , BERGERET A. Preparation and characterization of olive pit powder as a filler to PLA - matrix bio-composites [J]. *Powder Technology* , 2014 , 255: 10-16.
- [16] 黄锦 , 吴文倩 , 项爱民. 聚乳酸与高分子弹性体共混体系的研究 [J]. *中国塑料* , 2010 , 24(11) : 54-57. HUANG Jin , WU Wenqian , XIANG Aimin. Study on blends of PLA/elastomers [J]. *China Plastics* , 2010 , 24(11) : 54-57.
- [17] SHIH Yengfong , HUANG Chienchung. Polylactic acid(PLA) / banana fiber (BF) biodegradable green composites [J]. *J Polym Res* , 2011 , 18: 2335-2340.
- [18] 于翔 , 王延伟 , 杨秀琴 , 等. PHBV 增韧 PLA 的结晶及力学性能研究 [J]. *塑料科技* , 2015 , 43: 73-76. YU Xiang , WANG Yanwei , YANG Xiuqin , et al. Study on crystallization and mechanical properties of PHBV toughened PLA [J]. *Plastics Science and Technology* , 2015 , 43: 73-76.
- [19] 徐文华 , 杨智韬 , 殷小春. 拉伸形变作用下 PLA/PBS 增韧共混物力学性能研究 [J]. *中国塑料* , 2016 , 30: 34-38. XU Wenhua , YANG Zhitao , YIN Xiaochun , et al. Study on mechanical properties of PLA/PBS toughening blends under tensile deformation [J]. *China Plastics* , 2016 , 30: 34-38.