

# 正交优化微波合成核桃壳粉/聚乳酸 复合材料的工艺研究

张红娟, 郑红娟\*

(河南工业大学材料科学与工程学院, 河南 郑州 450000)

**摘要:**通过单因素和正交优化相结合的方法对微波辅助原位开环法制备核桃壳粉/聚乳酸(WSP/PLA)复合材料的最佳工艺条件进行了研究,结果表明,催化剂辛酸亚锡用量对实验结果的影响最大,WSP 质量分数的影响次之,微波参数对实验结果影响较小。最佳工艺条件为单体与辛酸亚锡摩尔比为 2 000:1、WSP 质量分数为 1.67%、微波功率为 350 W、辐射时间为 17 min,在该工艺条件下其粘均分子量  $M_w = 74\ 972$ ,冲击强度可达  $1.27\ \text{kJ}/\text{m}^2$ 。偏光显微镜分析结果表明,最佳工艺条件下 WSP/PLA 复合材料有较好的韧性。

**关键词:**正交试验;微波原位开环聚合;核桃壳粉/聚乳酸复合材料

中图分类号:TQ323.4

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2019)11-0113-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2019.11.024

## Orthogonal optimization for synthesis of WSP/PLA composites by microwave

ZHANG Hong-juan, ZHENG Hong-juan\*

(School of Material Science & Engineering, Henan University of Technology, Zhengzhou 450000, China)

**Abstract:**The optimum conditions for preparation of walnut shell powder/poly(lactic acid) (WSP/PLA) composites through microwave-assisted in-situ ring-opening method are studied by single factor and orthogonal test. It is indicated that the adding amount of stannous octoate catalyst has the greatest influence on the experimental results, followed by WSP content and the microwave parameters. Therefore, the optimum process conditions are as follows: the molar ratio of monomer to stannous octanoate is 2 000:1, the adding amount of WSP is 1.67%, the microwave power is 350 W and radiation lasts for 17 min. Under these conditions, the viscosity average molecular weight of the prepared composites is 74 972 and the impact strength can reach  $1.27\ \text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}$ . Analysis results by polarizing microscope show that WSP/PLA composites prepared under the optimum process conditions exhibit good toughness.

**Key words:** orthogonal test; microwave in-situ ring-opening polymerization; walnut shell powder/poly(lactic acid) composite

聚乳酸是由生物质原料经微生物发酵所形成的小分子乳酸聚合而成的一种聚酯。其生产过程对环境无害,且是目前唯一以可再生资源为原料化学合成的可完全生物降解塑料<sup>[1-2]</sup>,但聚乳酸抗冲击性差、结晶速率慢、降解周期不易控制等不足也限制了聚乳酸的大规模应用。核桃壳是林产品废弃物,产量大、比强度高且具有良好的生物降解性<sup>[5-6]</sup>。选用核桃壳粉作为材料增强体,在保持材料可完全生物降解的同时降低了成本且改善了材料的性能。

微波技术具有加热速度快、无滞后效应、无温度阶梯及不需要加热介质等特点,已广泛应用于化学领域<sup>[7]</sup>,与传统加热法相比大大提高了合成效率<sup>[8-9]</sup>。笔者采用微波辅助原位开环制备 WSP/PLA 复合材料,操作过程简捷,节省了大量的时间。

原位聚合使得 PLA 与 WSP 的相容性较一般机械共混更好。但合成过程中存在着引发剂不易控制、变量因素多等问题。因此笔者以微波参数、引发剂含量、催化剂含量以及 WSP 质量分数、粒度、形态为因素确定正交考察范围,最后通过正交试验选出优化工艺条件。

## 1 实验部分

### 1.1 实验设备与原料

#### 1.1.1 实验设备

微波多功能高温试验炉, RWS-3 型,湖南省中晟热能科技有限公司生产;旋片式真空泵, 2XZ-6070AN 型,北京中兴伟业仪器有限公司生产;真空干燥箱, D2F-6070AB 型,北京中兴伟业仪器有限公

收稿日期:2019-01-23;修回日期:2019-09-18

基金项目:国家自然科学基金项目(21404032);郑州市科技局自然科学基金项目(20140771);河南省高等学校青年骨干教师资助项目(2014GGJS-062);河南工业大学校基金项目(2014JCYJ13)

作者简介:张红娟(1993-),女,硕士研究生,研究方向为微波合成聚乳酸及其复合材料, hongjuan\_amy@163.com;郑红娟(1979-),女,博士,副教授,研究方向为微波合成聚乳酸及其复合材料,通讯联系人, zhj6287@163.com。

司生产;乌氏黏度计,2-0.3-0.4-38型,上海宝山启航玻璃仪器厂生产;冷热台,11002-1408 THMS600型,Linkam生产;偏光显微镜,455043-0000型,德国蔡司生产;单臂摆锤冲击试验机,TY-4021A型,江苏天源实验设备有限公司生产。

### 1.1.2 实验原料

丙交酯,质量分数为98%,光学纯,上海麦克林生化科技有限公司生产;辛酸亚锡,分析纯,上海麦克林生化科技有限公司生产;1,4-丁二醇,分析纯,天津光复精细化工研究所生产;核桃壳粉,120~150目,韵沟新星滤料厂生产;三氯甲烷,分析纯,天津市福晨化学试剂厂生产。

## 1.2 实验步骤

### 1.2.1 原料预处理

取一定量的丙交酯和已经筛分好的WSP置于真空干燥箱中干燥备用。

### 1.2.2 WSP/PLA复合材料的制备

由于催化剂和引发剂都是微量加入,因此采取如图1的方式分组加入减小误差。首先将所有丙交酯装入单口瓶中并加入定量的引发剂1,4-丁二醇,熔融状态下机械搅拌10 min,冷却分装为4组装入单口瓶。再向分装好的丙交酯中分别加入不同量的催化剂辛酸亚锡,熔融状态下搅拌10 min,冷却分装至茄形反应瓶中,共计16组。分别向16组丙交酯中加入计量的核桃壳粉,再次熔融搅拌10 min后,冷却。真空干燥1 h后,将同一功率-时间的4组放入微波试验炉中进行辐射聚合,冷却,即得成品。

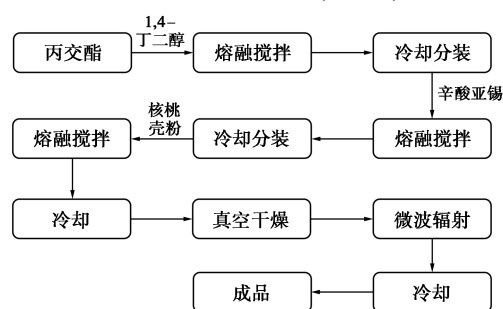


图1 WSP/PLA复合材料的制备流程图

## 1.3 WSP/PLA复合材料的表征

### 1.3.1 黏均分子量的测定

WSP/PLA复合材料分子量的测定采用黏度法。准确称量一定量产物,用三氯甲烷溶解于100 mL容量瓶中,振荡。将乌氏黏度计放在30℃恒温水浴中,测定其流出时间 $t$ ,纯溶剂的流出时间为 $t_0$ ,且采用一点法求出PLA的特性黏度:

$$[\eta] = \sqrt{2(\eta_{sp} - \ln \eta_r)} / c$$

其中: $c$ 为溶液质量浓度,g/dL; $\eta_r$ 为相对黏度,稀溶液中 $\eta_r = t/t_0$ ; $\eta_{sp}$ 为增比黏度, $\eta_{sp} = \eta_r - 1$ 。

根据Mark-Houwink公式 $[\eta] = KM\alpha$ ,用公式 $[\eta] = 1.04 \times 10^{-4} M_w^{0.75}$ 计算黏均分子量 $M_w$ <sup>[12]</sup>。

### 1.3.2 冲击强度测试

按照《GB/T 1843—2008 塑料 悬臂梁冲击强度的测定》中所述方法,采用无缺口试样,设置冲击速度为3.5 m/s,摆锤势能为5.5 J,悬臂梁测试,将样条置于TY-4021A型单臂摆锤冲击试验机中进行测试。

### 1.3.3 热台-偏光显微镜观察

取少量样品置于载玻片上,热台升温至180℃使样品软化,将盖玻片压在样品上尽量压薄,冷却备用。取出样品薄膜置于THMS600热台,按表1中所示参数进行升降温操作,通过偏光显微镜观察动态结晶过程。

表1 热台升降温参数

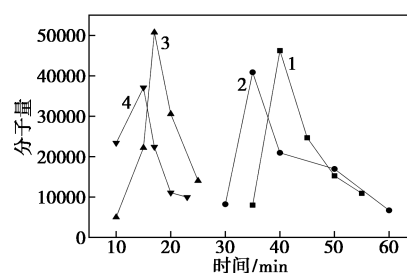
阶段	1	2	3	4
升降温速率/( $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ )	20	10	10	15
目标温度/ $^{\circ}\text{C}$	160	180	120	30
保温时间/min	1	10	30	2

## 2 结果与讨论

### 2.1 单因素对WSP/PLA复合材料的影响

#### 2.1.1 微波参数对WSP/PLA复合材料的影响

不同微波参数下WSP/PLA复合材料的分子量如图2所示。



1—250 W;2—300 W;3—350 W;4—400 W

图2 不同微波参数下WSP/PLA复合材料的分子量

从图2中可以看出,在微波参数为250 W-40 min、300 W-35 min、350 W-17 min以及400 W-15 min时所得分子量较大。功率越小,聚合所需要的时间越长。且同一功率下,辐射时间太短,则无法聚合;辐射时间太长则容易碳化。这是因为辐射时间太短,无法达到丙交酯开环所需条件或不足以形成长链聚合物;但当时间太长时,所达温度太高,聚

乳酸容易发生降解导致碳化。

### 2.1.2 WSP 质量分数对 WSP/PLA 复合材料的影响

WSP 质量分数对 WSP/PLA 复合材料的影响如图 3 所示。

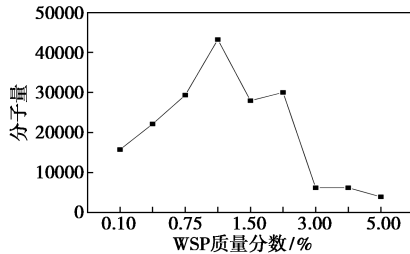


图 3 不同 WSP 质量分数下 WSP/PLA 复合材料的分子量

从图 3 中可以看出,当 WSP 质量分数为 1% 时分子量达到 43750,当质量分数超过 2% 时,WSP/PLA 复合材料的分子量急速下降。这是因为 WSP 质量分数较低时能够均匀地分散在 PLA 中,起到承担部分应力的作用;当 WSP 质量分数超过 2% 后,WSP 发生团聚的概率增加,分散不均匀,使得 WSP/PLA 复合材料容易应力集中,宏观上会造成应力开裂,导致分子量下降;也是因为 WSP 颗粒本身在聚乳酸体系中充当杂质的作用,杂质使聚乳酸合成过程发生部分降解,影响链长,导致分子量降低。

### 2.2 正交优化工艺

经单因素分析可知,影响实验结果的主要因素为:WSP 质量分数(A)、微波参数(B)、单体与辛酸亚锡摩尔比(C) 3 个因素,每个因素确定了 4 个水平,选用  $L_{16}(4^5)$  因素水平表确定正交试验,结果如表 2、表 3 所示。

表 2 因素水平表

水平	WSP 质量分数/%	功率-时间	催化剂与单体摩尔比
1	1.67	250 W-40 min	1600.0
2	1.33	300 W-35 min	1800.0
3	2.00	350 W-17 min	2000.0
4	1.00	400 W-15 min	2200.0

表 3 正交试验结果

试验号	A	B	空列	C	空列	粘均分子量
1	1	1	1	1	1	9212
2	1	2	2	2	2	18095
3	1	3	3	3	3	74972
4	1	4	4	4	4	33657
5	2	1	2	3	4	22862
6	2	2	1	4	3	17748

7	2	3	4	1	2	9028
8	2	4	3	2	1	14456
9	3	1	3	4	2	15240
10	3	2	4	3	1	20120
11	3	3	1	2	4	14112
12	3	4	2	1	3	8672
13	4	1	4	2	3	14505
14	4	2	3	1	4	4672
15	4	3	2	4	1	10933
16	4	4	1	3	2	19120
K1	135936	61819	60192	31584	54721	
K2	64094	60635	60562	61168	61483	
K3	58144	109045	109340	137074	115897	
K4	49230	75905	77310	77578	75303	
k1	33984.0	15454.75	15048.0	7896.0	13680.25	
k2	16023.5	15158.75	15140.5	15292.0	15370.75	
k3	14536.0	27261.25	27335.0	34268.5	28974.25	
k4	12307.5	18976.25	19327.5	19394.5	18825.75	
R	21676.5	12102.50	12287.0	26372.5	15294.00	

实验以粘均分子量为考察指标,从表 3 中可以看出,极差顺序为  $C>A>B$ ,极差越大,影响越大。因此微波辅助原位开环合成 WSP/PLA 的优化顺序为  $C>A>B$ ,即单体与辛酸亚锡摩尔比对实验结果的影响最大,微波参数对实验结果影响较小。因此确定最佳的工艺条件为  $C_3A_1B_3$ ,即在 1,4 丁二醇加入量不变的条件下,单体与辛酸亚锡摩尔比为 2 000:1、WSP 质量分数为 1.67% 及微波参数为 350 W 辐射 17 min 时,黏均分子量  $M_{\eta} = 74 972$ 。

### 2.3 冲击强度测试

WSP/PLA 复合材料的冲击强度如表 4 所示。

表 4 WSP/PLA 复合材料的冲击强度

试验号	冲击强度/( $\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}$ )	试验号	冲击强度/( $\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}$ )
1	0.65	9	1.19
2	0.75	10	1.08
3	1.27	11	0.73
4	0.91	12	1.18
5	1.12	13	1.18
6	0.99	14	1.13
7	0.68	15	1.22
8	0.71	16	1.17

由表 4 可以看出,在最优方案下的冲击强度最高,为  $1.27 \text{ kJ/m}^2$ 。这与复合材料的结晶尺寸和结晶度有关,最优方案 3 号样品的结晶尺寸较小且结晶度相对较小,使其材料的韧性较好,因此冲击强度较高。

### 2.4 工艺验证实验

为了进一步验证优化工艺条件,取 3 组丙交酯,按上述最佳方案进行实验,结果如表 5 所示。

表 5 试验结果的验证

试验组号	分子量	冲击强度/(kJ·m <sup>-2</sup> )
1	71972	1.3012
2	77232	1.0316
3	75210	0.9571
平均值	74805	1.0966

从表 5 中可以看出,分子量的平均值和冲击强度的平均值均较高,且与正交试验所得结果相近。

## 2.5 WSP/PLA 复合材料的结晶形貌

WP/PLA 复合材料的偏光显微镜图如图 4 所示。

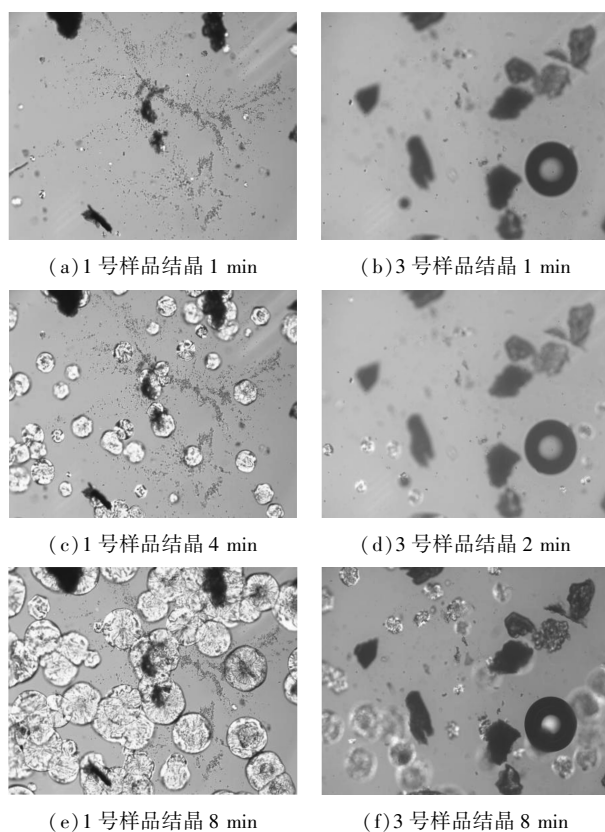


图 4 WP/PLA 复合材料的偏光显微镜图片(×100)

从图 4 中可以看出,3 号样品结晶 1 min 时还未出现球晶,且球晶较稀少;1 号样品结晶 1 min 时已经开始出现少量球晶,且球晶尺寸较大且密集。2 组结晶时间为 8 min 时,结晶都已基本完成。结晶速率相差不大,但是密集程度区别较大,1 号样品结晶密集是由于结晶使分子链排列紧密,材料受冲击时分子链没有活动的余地,致使冲击强度较低;反之,最佳方案组 3 号的冲击强度较高,与前文中冲击强度实验结果一致。

## 3 结论

(1) 正交优化微波辅助原位开环制备 WSP/PLA

的实验结果表明,辛酸亚锡用量对实验结果的影响最大,WSP 质量分数次之,微波参数对实验结果影响较小。因此在单体与辛酸亚锡摩尔比为 2 000:1、WSP 质量分数为 1.67%及微波功率为 350 W 辐射 17 min 时为最佳工艺,且分子量  $M_n = 74\ 972$ 。

(2) 若将考察指标换成冲击强度,同样能证明上述方案为最佳工艺条件,此时冲击强度可达 1.27 J/m<sup>2</sup>。且通过偏光显微镜可以明显得出最佳工艺条件下 WSP/PLA 复合材料的结晶度低一些,但有较好的透明性和韧性。

## 参考文献

- [1] 丁正,林强,彭少贤,等.完全降解聚乳酸共混增韧的研究进展[J].塑料,2016,45(2):95-97.
- [2] 盛敏刚,严永新,张金花,等.环境友好型生物降解材料聚乳酸的性能研究[J].中国农学通报,2007,23(9):499-503.
- [3] 潘文静,白桢慧,苏婷婷,等.生物降解塑料聚乳酸(PLA)的改性研究进展[J].应用化工,2017,46(5):977-981.
- [4] 刘继云.NS/PLA 复合材料的制备与性能研究[D].哈尔滨:东北林业大学,2014.
- [5] Ayilimis N, Kaymakeci A, Ozdemir F. Physical, mechanical, and thermal properties of polypropylene composites filled with walnut shell flour [J]. Journal of Industrial & Engineering Chemistry, 2013, 19(3):908-914.
- [6] 高留意,闫丰.废白土/核桃壳粉/低密度聚乙烯复合材料的制备[J].塑料,2012,41(6):26-28.
- [7] 张科,王鹏,李文科,等.聚乳酸的微波辐射合成方法研究[J].高分子材料科学与工程,2004,20(3):46-48.
- [8] Singla P, Kaur P, Mehtaa R, et al. Ring-opening polymerization of lactide using microwave and conventional heating [J]. Procedia Chemistry, 2012, 4:179-185.
- [9] Zhao S S, Yuan L I, Cao H L, et al. Preparation and characterization of PLA/MMT nanocomposites with microwave irradiation [J]. Journal of Materials Engineering, 2012, (2):5-8, 71.
- [10] Singla P, Mehta R, Upadhyay S N. Microwave assisted in situ ring-opening polymerization of polylactide/clay nanocomposites; Effect of clay loading [J]. Applied Clay Science, 2014, 95(3):67-73.
- [11] 曹海雷.微波辅助聚乳酸/蒙脱土纳米复合材料的制备及性能研究[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2010.
- [12] Kreiger M, Pearce J M. Environmental life cycle analysis of distributed three-dimensional printing and conventional manufacturing of polymer products [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2013, 1(12):1511-1519.
- [13] 毕永豹,杨兆哲,许民.聚乳酸/麦秸粉复合材料的制备及性能研究[J].化工新型材料,2018,(8):269-271.
- [14] 曹海雷,蔡奉颖,王鹏.PLA/H-MMT 纳米复合材料的微波辅助制备及反应动力学[J].合成树脂及塑料,2017,34(6):20-24.
- [15] Ding D, Yu T, Li Yan. Biodegradation of jute/poly(lactic acid) composites by fungi [J/OL]. Science China Technological Sciences: 1-8 [2018-09-10]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.5845.TH.20180831.1431.004.html>.
- [16] Lin Jia, Wen-Chao Zhang, Bin, et al. Crystallization, mechanical and flame-retardant properties of poly(lactic acid) composites with DOPO and DOPO-POSS [J]. Chinese Journal of Polymer Science, 2018, 36(7):871-879.
- [17] 邹国享,屈鑫,赵彩霞,等.聚乳酸/右旋聚乳酸混合物的耐热性能及结晶性能[J].高分子材料科学与工程,2018,34(4):69-74. ■