

碳纤维/聚乳酸复合材料的结晶性能和流变特性

雷雁洲*, 王少伟, 吕秦牛, 李振中

(太原工业学院 材料工程系, 太原 030008)

摘 要: 以碳纤维(CF)作填料, 制备了 CF/聚乳酸(CF/PLA)复合材料, CF 的质量比(CF : PLA)为 1%、3%、5%、10%和 15%。研究了 PLA 及 CF/PLA 复合材料的结晶性能和流变特性。结果表明, 质量比 $\leq 3\%$ 时, CF 在基体中起到了异相成核的作用, 提高了 PLA 的结晶性能, XRD 衍射峰强度增强, CF/PLA 复合材料结晶温度和结晶度分别提高到 112.5℃和 30.7%, 流变特性与纯 PLA 相似。CF 的质量比增加到 5%时, 达到“渗流阈值”, 黏度激增, 限制了分子链段的自由运动, 导致 CF/PLA 复合材料结晶性能下降。CF 质量比为 15%时, CF/PLA 复合材料结晶温度降低至 93.1℃, 结晶度只有 2.5%。

关键词: 聚乳酸; 碳纤维; 晶型; 非等温结晶; 流变特性

中图分类号: TB384 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2018)06-1402-05

Crystallization and rheological properties of carbon fiber/poly (lactic acid) composites

LEI Yanzhou*, WANG Shaowei, LV Qinnu, LI Zhenzhong

(Department of Materials Engineering, Taiyuan Institute of Technology, Taiyuan 030008, China)

Abstract: Carbon fiber/poly (lactic acid) (CF/PLA) composites were prepared by using CF as filler. The mass ratio of CF(CF : PLA) were 1%, 3%, 5%, 10% and 15%. Crystallinity and rheological properties of PLA and CF/PLA composites were investigated. The results show that, CF/PLA composites with 1% and 3% CF can improve the overall crystallinity of PLA at cooling process due to the heterogeneous nucleation mechanism. The intensity of XRD diffraction peaks gets stronger. The crystallization temperature and crystallinity respectively of CF/PLA composites increase to 112.5℃ and 30.7%. And the rheological properties are similar to those of pure PLA. When the mass ratio of CF increases to 5%, which is the “percolation threshold”, the viscosity of CF/PLA composites gets a sharp rise. The movements of molecular segments are limited, leading a decrease in crystallinity of PLA. When the mass ratio of CF is 15%, the crystallization temperature of CF/PLA composites reduces to 93.1℃ and the crystallinity is only 2.5%.

Keywords: poly (lactic acid); carbon fiber; crystal form; non-isothermal crystallization; rheological properties

自上世纪 50、60 年代塑料产业实现工业化以来, 废弃的塑料造成的环境污染问题日益严重, 得到了各方面的重视。聚乳酸(PLA)是目前最重要的生物可降解聚合物材料之一, 其生产原料可再生, 是一种新型的包装和医用材料, 具有良好的市场前景^[1-4]。但是, PLA 具有抗冲击性能差、热变形温度低和价格高等缺点, 限制了其在工程应用塑料领域的进一步应用^[5-7]。因此, 对 PLA

的改性是国内外研究的一大热点, 包括共聚改性、增塑改性及共混改性等, 其中填料改性是其中一个重要的方向^[8-13]。碳纤维(CF)是一种新型的纤维填料, 具有比强度高、优异的耐热性能和来源广泛等诸多优点^[14]。本文研究了 PLA 及 CF/PLA 复合材料的结晶性能和流变特性, 对拓宽 PLA 的应用范围、优化加工条件提供了理论基础。

收稿日期: 2017-05-05; 录用日期: 2017-06-16; 网络出版时间: 2017-06-23 08:11

网络出版地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170623.002>

基金项目: 太原工业学院青年科学基金(2016LQ12); 太原工业学院大学生创新创业训练项目(GK20170097)

通讯作者: 雷雁洲, 硕士, 讲师, 研究方向为聚合物共混改性 E-mail: leiyanzhou@126.com

引用格式: 雷雁洲, 王少伟, 吕秦牛, 等. 碳纤维/聚乳酸复合材料的结晶性能和流变特性[J]. 复合材料学报, 2018, 35(6): 1402-1406.

LEI Y Z, WANG S W, LV Q N, et al. Crystallization and rheological properties of carbon fiber/poly (lactic acid) composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2018, 35(6): 1402-1406 (in Chinese).

1 实验材料及方法

1.1 原材料

PLA：4032D，美国 Nature Works 公司；CF：XGCP-300，48 μm ，直径 7 μm ，长径比 7.1：1.0，深圳市纤谷科技有限公司。

1.2 CF/PLA 复合材料的制备

将 PLA 于 60℃ 真空干燥 24 h，按照表 1 配方在转矩流变仪(上海科创橡塑机械设备有限公司生产)上，170℃、扭矩 30 N·m 条件下密炼 6 min，然后在微型柱塞式注塑机(武汉瑞鸣塑料机械有限公司)上注塑成型。

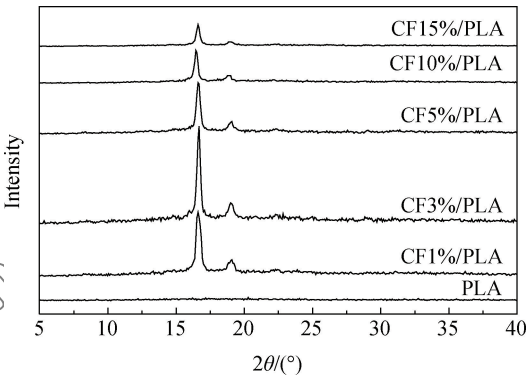


图 1 PLA 及 CF/PLA 复合材料的 XRD 图谱
Fig.1 XRD patterns of PLA and CF/PLA composites

晶型^[15]。CF 对 PLA 基体有异相成核的作用，可促使 PLA 基体形成晶体结构，但是不同 CF 质量比的复合材料衍射峰位置没有发生变化，表明 CF 质量比对 PLA 的晶型没有影响。CF 的质量比由 1% 增加至 3% 时衍射峰的强度逐渐增强，而随着 CF 添加量的继续增加，衍射峰的强度依次下降，CF 的添加虽然有助于 PLA 形成异相晶核，但是过多的添加量会抑制 PLA 结晶度的进一步提高。

1.3 性能测试及表征

X 射线衍射(XRD)：采用丹东通达科技有限公司 X 射线衍射分析仪(TD-3700)，铜靶，射线波长 1.5406 nm，扫描速率 0.16°/s，扫描范围 5°~40°。
差示扫描测量热分析(DSC)：采用美国 TA 公司的 Q-20 差示扫描量热仪，在高纯 N₂ 保护下，从室温以 20℃/min 升温至 200℃，恒温 3 min 消除热历史，再以 10.0℃/min 降至 50℃。

偏光显微镜(POM)观察：采用重庆奥浦光电技术有限公司生产的 UB202i 正置生物显微镜，试样在 180℃ 熔融压片，然后以 10℃/min 降温至 110℃ 并且恒温培养 2 h，观察倍数为 60。

动态流变性能测试：采用英国 Malvern 公司的 Bohlin CVO150 旋转流变仪，平板模式，频率范围为 0.01~100 Hz，温度为 170℃，应变为 1%。

2.2 PLA 及 CF/PLA 的非等温结晶过程

图 2 和表 2 分别为 PLA 及 CF/PLA 复合材料的 DSC 降温曲线及相关参数。可以看出，在降温速率 10℃/min 的条件下，纯 PLA 没有明显的结晶峰，CF 质量比从 1% 增加至 3% 时，CF/PLA 复合材料的结晶温度从 106.8℃ 提高到 112.5℃。聚合物的非等温结晶过程中，晶核的形成需要较低的温度，晶体的生长则需要较高的温度。PLA 的结晶温度有所提高，表明 CF 高温时在体系中充当了晶核，起到了异相成核的作用。由于 CF/PLA 复合

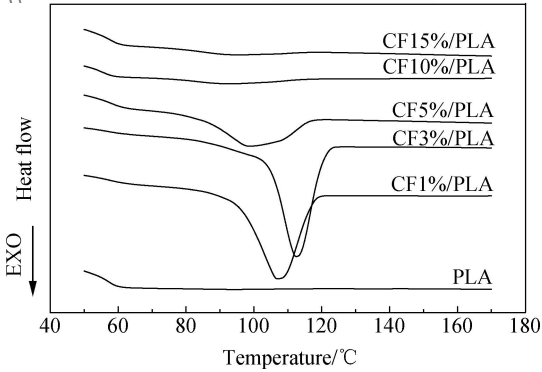


图 2 PLA 及 CF/PLA 复合材料非等温结晶曲线
(降温速率 10℃/min)
Fig.2 Non-isothermal crystallization of PLA and CF/PLA composites at cooling rate of 10℃/min

2 结果与讨论

2.1 PLA 及 CF/PLA 复合材料的晶型

图 1 为 PLA 及 CF/PLA 复合材料的 XRD 图谱。可以看出，未经过退火处理的纯 PLA 没有明显的衍射峰，而 CF/PLA 复合材料均在 $2\theta=16.6^\circ$ 和 19.0° 左右分别出现一较强的衍射峰和一较弱的衍射峰，分别对应(200/110)和(203)晶面，属于 α

表 2 PLA 及 CF/PLA 复合材料降温速率为 10℃/min 时的非等温结晶相关参数

Table 2 Summary of characteristic parameters of PLA and CF/PLA composites during non-isothermal crystallization at cooling rate of 10℃/min

Sample	$T_c/^\circ\text{C}$	$\Delta H_m/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$X_c/\%$
CF1%/PLA	106.8	26.7	28.7
CF3%/PLA	112.5	28.6	30.7
CF5%/PLA	98.5	13.4	14.4
CF10%/PLA	92.2	3.0	3.2
CF15%/PLA	93.1	2.3	2.5

Notes: T_c —Crystallization temperature; ΔH_m —Enthalpy of melt; X_c —Degree of crystallinity.

材料在较高的温度范围内晶核数量有所增加，此时晶体的生长速率也较快，导致 PLA 结晶度的提高，结晶度根据下式计算：

$$X_c = \frac{\Delta H}{\Delta H_{100}} \times 100\% \tag{1}$$

其中： ΔH 为测试得到的结晶焓； ΔH_{100} 为聚合物形成完全结晶晶体时的标准焓，本文取 93.0 J/g。根据式(1)计算得到，CF 质量比为 1% 和 3% 的复合材料结晶度分别为 28.7% 和 30.7%。

但是，CF 的添加量继续增加到 5% 以上时，CF/PLA 复合材料的结晶温度和结晶度反而降低。CF 质量比为 5%、10% 和 15% 时，CF/PLA 复合材料的结晶温度分别降低至 98.5℃、92.2℃ 和 93.1℃，结晶度分别为 14.4%、3.2% 和 2.5%。这

表明虽然过多的 CF 在结晶过程中可以形成更多的晶核，但是却抑制了晶体的生长，导致材料结晶性能的骤降，这与 XRD 测试结果一致。

2.3 CF/PLA 复合材料的结晶形貌

图 3 为 CF/PLA 复合材料的 POM 照片。可以看出，CF 质量比为 1% 和 3% 时，PLA 均可形成较为完善的球晶结构，但是后者的球晶尺寸更小、数量更多，表明此时 CF 在体系中起到了异相成核的作用，对 PLA 结晶结构的完善有所助益。继续增大 CF 的质量比，图 3 显示有未进入球晶结构的 CF 游离在体系中，球晶结构也随 CF 添加量的增大而依次减弱，与 XRD 和 DSC 实验结果一致。

2.4 PLA 及 CF/PLA 复合材料的流变特性

图 4 为 PLA 及 CF/PLA 复合材料的复数黏度 (η^*) 曲线。在低频区，纯 PLA 表现出明显的牛顿平台， η^* 对频率没有明显的依赖性。CF 质量比为 1% 和 3% 的 CF/PLA 复合材料 η^* 有所增加，但表现出与纯 PLA 类似的频率依赖性。而当 CF 质量比 $\geq 5\%$ 时，达到了“渗流阈值”， η^* 的牛顿平台消失，低频区的 η^* 值较纯 PLA 有 2~3 个数量级的增加，且对频率的依赖性提高，随着频率的提高大幅下降，“剪切变稀”现象加重。聚合物熔体的流动性取决于分子链段的运动能力，CF 的加入不会改变 PLA 的分子结构，故 η^* 的提高是由于 CF 在体系中增加了分子间的摩擦力，阻碍了分子链段的自由运动，表现为聚合物熔体流动性的降低。CF 添

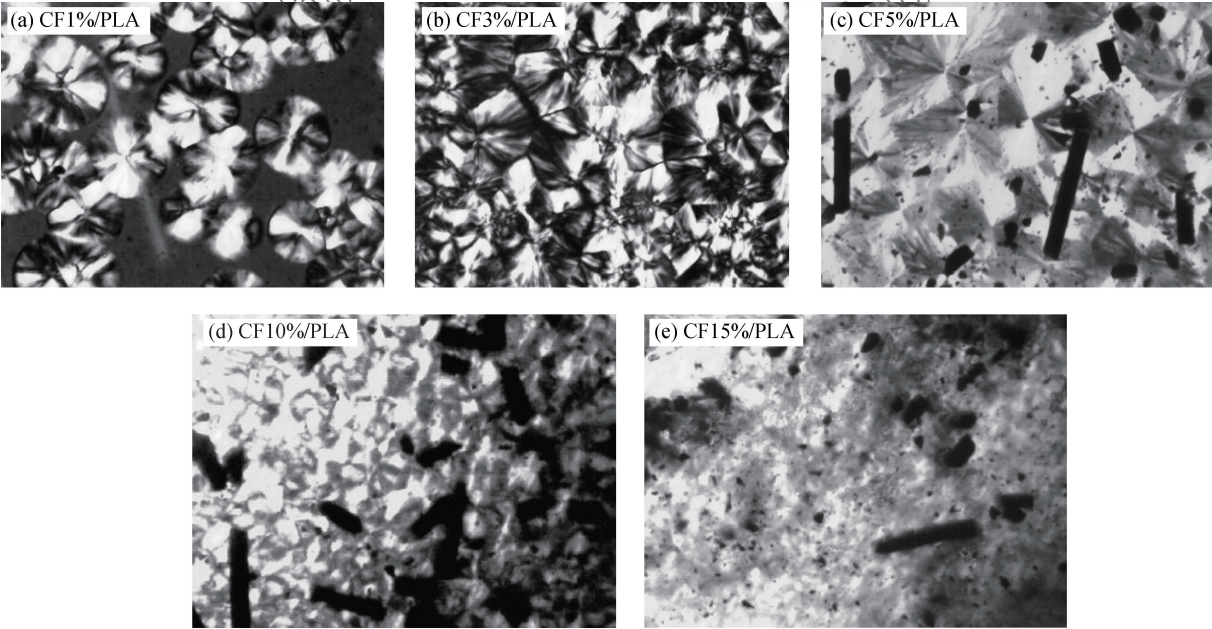


图 3 CF/PLA 复合材料的 POM 照片
Fig. 3 POM photos of CF/PLA composites

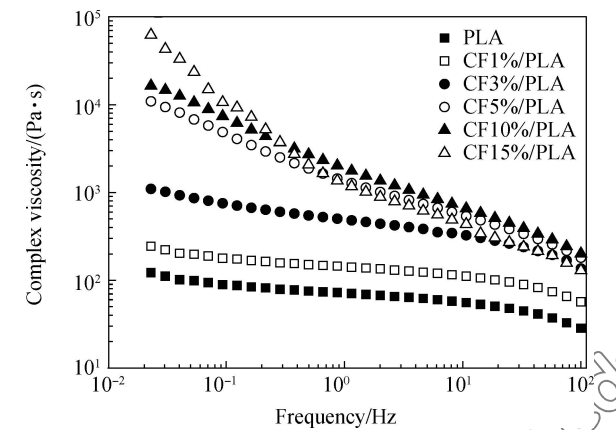


图4 PLA及CF/PLA复合材料的复数黏度(170℃)
Fig. 4 Complex viscosity curves of PLA and CF/PLA composites at 170℃

加量较低时，对链段运动的阻力较为有限， η^* 提升较小，而当添加量 $\geq 5\%$ 时，达到了“渗流阈值”，大量的CF在体系中严重地阻碍了链段运动，导致了 η^* 曲线牛顿平台的消失及其对频率依赖性的改变。

CF/PLA复合材料的结晶性能也是在CF质量比5%处发生突变，表明在PLA的非等温结晶过程中(降温速率 $10^\circ\text{C}/\text{min}$)，大量的CF严重限制了分子链段的自由运动，使链段通过热运动排列进入晶格的难度大大增加，导致了结晶度的下降。

图5为PLA及CF/PLA复合材料的储能模量(G')和损耗模量(G'')。可以看出，当CF质量比达到5%以上时，CF/PLA复合材料的 G' 与 G'' 均随之巨幅增大。这是由于超过了渗流阈值后，CF在PLA基体中相互搭接，形成了网络结构，进一步限制了分子链段的自由运动，表现为 G' 和 G'' 的明显增大。

2.5 PLA及CF/PLA复合材料的力学性能

表3为PLA及CF/PLA复合材料的力学性能

Table 3 Tensile strength and impact strength of PLA and CF/PLA composites		
Sample	Tensile strength/ MPa	Impact strength/ ($\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}$)
PLA	79.2	8.12
CF1%/PLA	76.8	8.08
CF3%/PLA	103.7	8.90
CF5%/PLA	96.1	8.64
CF10%/PLA	76.1	7.92
CF15%/PLA	74.0	7.70

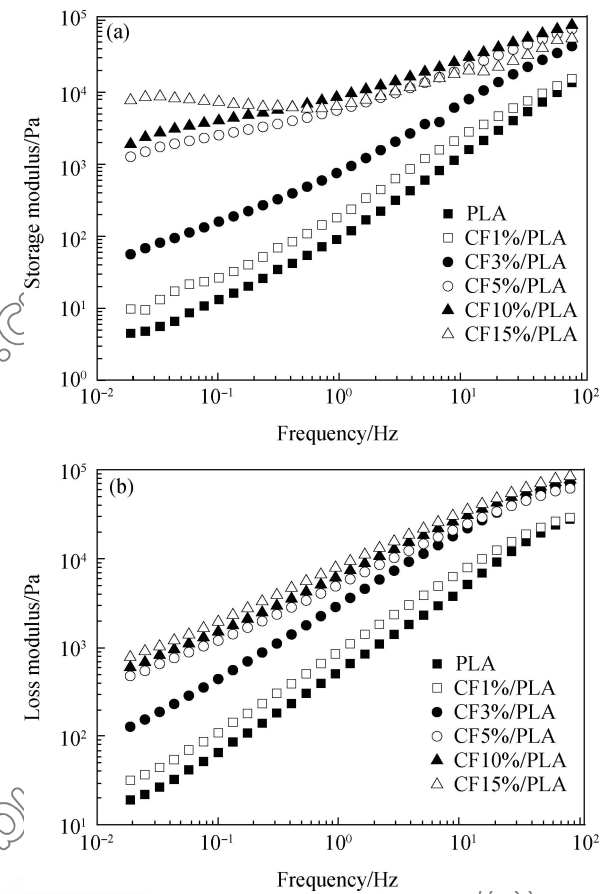


图5 PLA及CF/PLA复合材料的储能模量和损耗模量曲线(170℃)
Fig. 5 Storage modulus and loss modulus curves of PLA and CF/PLA composites at 170℃

能。可见，CF/PLA复合材料的拉伸强度随CF质量比提高而先增加后减小，在3%时达到最大值，是由于此时晶体结构最完善，球晶尺寸小而数量多。另外，因为界面相比较少，所以CF和PLA界面结合为较强。随着CF质量比的继续增大，拉伸强度有所损失，一是由于晶体结构逐渐减弱；二是可能与界面相比比例增大有关。冲击强度随CF质量比增加变化不大。

3 结 论

(1) 碳纤维(CF)与聚乳酸(PLA)质量比小于5%时，CF有异相成核的作用，使PLA的结晶性能大幅度提高，CF质量比为3%时，CF/PLA复合材料的结晶温度和结晶度分别达到 112.5°C 和30.7%。

(2) CF与PLA质量比增加到5%时，达到渗流阈值，CF/PLA复合材料的流变特性发生突变，牛顿平台消失，复数黏度、储能模量和损耗模量都

大幅度提高,过多的CF在结晶过程中严重地阻碍了分子链段的自由运动,导致CF/PLA复合材料结晶性能的损失,CF与PLA质量比为15%时,结晶温度和结晶度分别降至93.1℃和2.5%。

(3) 由于CF与PLA质量比为3%时,PLA球晶结构最完善,且由于界面相比比例较少,增强相与基体相结合力较强,CF/PLA复合材料的力学性能达到最优,拉伸强度和冲击强度分别为103.7 MPa和8.90 kJ/m²。

(4) XRD结果显示,CF对PLA的晶型没有影响,所有CF/PLA复合材料均为 α 晶型。

参考文献:

- [1] YIN X, WANG L, LI S, et al. Preparation and characterization of carbon fiber/poly(lactic acid)/thermoplastic polyurethane (CF/PLA-PLA) composites prepared by a vane mixer[J]. *Journal of Polymer Engineering*, 2017, 37(4): 355-364.
- [2] 胡建鹏, 郭明辉. 木质素磺酸铵对聚乳酸/木纤维可生物降解复合材料力学与热性能的影响[J]. *复合材料学报*, 2015, 32(3): 657-664.
HU J P, GUO M H. Influence of ammonium lignosulphonate on mechanical and thermal properties of polylactic acid/wood fiber biodegradable composites[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2015, 32(3): 657-664 (in Chinese).
- [3] 郑霞, 李新功, 吴义强, 等. 竹纤维/聚乳酸可生物降解复合材料自然降解性能[J]. *复合材料学报*, 2014, 31(2): 362-367.
ZHENG X, LI X G, WU Y Q, et al. Natural degradation properties of bamboo fibers/poly(lactic acid) biodegradable composites[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2014, 31(2): 362-367 (in Chinese).
- [4] 沈烈, 乔飞, 张宇强, 等. 碳纤维增强羟基磷灰石/聚乳酸复合生物材料的力学性能和体外降解性能[J]. *复合材料学报*, 2007, 24(5): 61-65.
SHEN L, QIAO F, ZHANG Y Q, et al. Mechanical properties and degradation properties in vitro of carbon fiber reinforced hydroxyapatite/poly(lactide) composite[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2007, 24(5): 61-65 (in Chinese).
- [5] LIU B, DU Z, WANG X, et al. Crystallization kinetics of chain extended poly(lactic acid)/clay nanocomposites[J]. *Polymer Composites*, 2014, 36(11): 2123-2134.
- [6] ZHANG Q, SHI L, NIE J, et al. Study on poly(lactic acid)/natural fibers composites[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, 125(S2): E526-E533.
- [7] 顾书英, 任杰, 袁华. 聚乳酸及其共聚物、共混物的流变特性[J]. *高分子材料科学与工程*, 2005, 21(4): 224-227.
GU S Y, REN J, YUAN H. Studies on the rheological behaviors of poly(lactic acid) and its copolymers and blends[J]. *Polymeric Materials Science and Engineering*, 2005, 21(4): 224-227 (in Chinese).
- [8] BISHAI M, DE S, ADHIKARI B, et al. Copolymerization of lactic acid for cost-effective PLA synthesis and studies on its improved characteristics[J]. *Food Science and Biotechnology*, 2013, 22(1): 73-77.
- [9] MURARIU M, FERRERIA A D S, ALEXANDRE M, et al. Polylactide (PLA) designed with desired end-use properties 1: PLA compositions with low molecular weight ester-like plasticizers and related performances[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2008, 19(6): 636-646.
- [10] LIU Q, ZHANG H, ZHU M, et al. Blends of polylactide/thermoplastic elastomer: Miscibility, physical aging and crystallization behaviors[J]. *Fibers and Polymers*, 2013, 14(10): 1688-1698.
- [11] SPINELLA S, RE G L, LIU B, et al. Polylactide/cellulose nanocrystal nanocomposites: Efficient routes for nanofiber modification and effects of nanofiber chemistry on PLA reinforcement[J]. *Polymer*, 2015, 65: 9-17.
- [12] ARIAS A, HEUZEY M C, HUNEATULT M A, et al. Enhanced dispersion of cellulose nanocrystals in melt-processed polylactide-based nanocomposites[J]. *Cellulose*, 2015, 22(1): 483-498.
- [13] CHEN C K, LIN W J, HSIA Y, et al. Synthesis of polylactide-based core-shell interface cross-linked micelles for anti-cancer drug delivery[J]. *Macromolecular Bioscience*, 2016.
- [14] 闫丽丽, 乔妙杰, 雷忆三, 等. 化学镀镍碳纤维/环氧树脂复合材料电磁屏蔽性能[J]. *复合材料学报*, 2013, 30(2): 44-49.
YAN L L, QIAO M J, LEI Y S, et al. EMI shielding effectiveness of electroless nickel-plated carbon fibers/epoxy resin composites[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2013, 30(2): 44-49 (in Chinese).
- [15] 徐阳, 孙志丹, 陈晓浪, 等. 结晶温度对左旋聚乳酸的晶体改性和晶体形貌的影响[J]. *功能材料*, 2012, 43(16): 2138-2141.
XU Y, SUN Z D, CHEN X L, et al. Effect of crystallization temperature on crystal modifications and crystallization morphology of poly(L-lactic acid)[J]. *Journal of Functional Materials*, 2012, 43(16): 2138-2141 (in Chinese).