

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2020.03.002

聚乳酸 / 聚丁二酸丁二酯扩链改性材料研究

刘洒文,高山俊,沈春晖,齐宏生,陈秀玲

(武汉理工大学材料科学与工程学院,武汉 430070)

摘要:以左旋乳酸(L-LA)为原料合成聚左旋乳酸(PLLA),再与聚丁二酸丁二酯(PBS)共混,通过使用高效的反应型扩链剂 2,2'-(1,3-亚苯基)-二恶唑啉(PBO)和 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)合成新的嵌段聚合物。第一步利用 PBO 易与羧基反应而对脂肪醇呈惰性的特点,生成端基多为羟基的共混体系,并用酸值滴定法验证了 PBO 对羧基的反应选择性;第二步再加入易与羟基反应的 MDI,使得分子链进一步增长,并且提高两相相容性。对产物分别进行了核磁共振谱、傅里叶变换红外光谱、扫描电子显微镜、差示扫描量热、热重分析、熔体流动速率及力学性能测试。结果表明,反应生成了酰胺基团,并验证了 PBO 对羧基的反应选择性,通过增容扩链,改善了 PLLA/PBS 的相容性、加工流动性和热稳定性。随着 PBO 和 MDI 加入量的增加,材料的拉伸强度和断裂伸长率呈先增大后减小的趋势,且冲击强度显著提高,改变了材料的脆性特征。

关键词:聚乳酸;聚丁二酸丁二酯;扩链改性;复合材料

中图分类号:TQ323.4+1 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-3539(2020)03-0007-07

Study on Polylactic Acid / Polybutylene Succinate Extended Chain Modification Materials

Liu Sawen, Gao Shanjun, Shen Chunhui, Qi Hongsheng, Chen Xiuling

(Institute of Material Science and Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Abstract : Poly-L-lactic acid (PLLA) was synthesized using L-lactic acid (L-LA) as raw materials. Then new block polymers were synthesized by adding highly efficient reactive chain extenders 2,2'-(1,3-phenylene)-dioxazoline (PBO) and 4,4'-diphenylmethane diisocyanate (MDI) into PLLA / polybutylene succinate (PBS) blend. In the first step, the blend system in which the terminal group was mostly hydroxyl was produced by using PBO's characteristics that it was easy to react with carboxyl groups and inert to fatty alcohols, and the selectivity of PBO to carboxyl groups was verified by acid titration. The second step was to add MDI that was easy to react with hydroxyl groups, which caused the molecular chain growing further and improving the compatibility of the two phases. The products were subjected to nuclear magnetic resonance spectroscopy, Fourier transform infrared spectroscopy, scanning electron microscopy, differential scanning calorimetry, thermogravimetric analysis, melt index test and mechanical testing. The experimental data showed that the reaction formed an amide group and verified the selectivity of PBO to the carboxyl group. The compatibilization, processing fluidity and thermal stability of PLLA / PBS were improved by compatibilization and chain extension. With the increase of PBO and MDI content, the tensile strength and elongation at break of the material increased first and then decreased, and the impact strength was significantly improved, which changes the brittleness characteristics of the material.

Keywords : polylactic acid ; polybutylene succinate ; chain extension modification ; composite

聚乳酸(PLA)具有高拉伸强度以及良好的生物降解性能,不仅在使用过程中不会对环境造成污染,其单体组成乳酸也属于生物可再生资源,可由玉

米或淀粉发酵得到。此外,由于对人体无害,且具有良好的生物相容性,被广泛应用于生物医疗材料领域。作为高分子材料,较高的分子量是 PLA 获得应

基金项目:教育部新世纪优秀人才支持计划(NCET-12-0912)

通讯作者:刘洒文,硕士,主要研究方向为生物可降解塑料及其改性 E-mail: m18718201001@163.com

收稿日期:2020-01-05

引用格式:刘洒文,高山俊,沈春晖,等.聚乳酸 / 聚丁二酸丁二酯扩链改性材料研究[J].工程塑料应用,2020,48(3):7-13.

Liu Sawen, Gao Shanjun, Shen Chunhui, et al. Study on polylactic acid / polybutylene succinate extended chain modification materials[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(3):7-13.

用的重要前提。目前研究者已通过多种方法制备了较高分子量 PLA,如熔融/固相缩聚法、溶液缩聚法、扩链法等。现阶段主要合成方法是丙交酯开环聚合法,该法制得的 PLA 分子量高,分子量分布较窄,聚合时间较短,但缺点是制备工艺复杂,聚合条件苛刻,生产成本低。此外,PLA 还具有脆性易断的特点,这都是制约 PLA 应用的问题所在^[1]。

聚丁二酸丁二酯(PBS)也是有生物降解性的脂肪族聚酯,具备良好的热稳定性,力学性能与聚乙烯和聚丙烯类似。单体组成丁二酸来源广泛且价格低廉,可从玉米、乳清等农业产品中获得,最为重要的是 PBS 链段为柔性链,具有一定的韧性,可以改善 PLA 的脆性特点^[2]。

生产制备高分子材料过程中,共混是使材料性能复合化的有效方法之一,但是由于大部分聚合物间的相容性很差,造成共混过程中连续相与分散相间界面粘合力差,最终导致低劣的材料性能。单纯将 PLA 与 PBS 物理共混的增韧效果极差,脆性基本得不到改善,故考虑使用扩链剂原位增容,以期改善性能。

笔者使用扩链剂 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)和 2,2'-(1,3-亚苯基)-二恶唑啉(PBO),通过与左旋 PLA(PLLA)和 PBS 的端羟基及端羧基反应,在熔融条件下制备了 PLLA/PBS 扩链改性材料。其中 PLLA 通过左旋乳酸(L-LA)直接缩合得到,虽然分子量比开环聚合 PLLA 要小,但是共混体系中 PLLA 形成的脆性区域也相应减少,较低的分子量通过两步扩链反而得到弥补甚至大大提高,不仅避开了合成 PLA 传统开环聚合方法的弊端,还提升了材料韧性及其它力学性能,达到实验目的^[3]。

1 实验部分

1.1 主要原料

L-LA: CAS 号 79-33-4,纯度 80%,湖北健文生物医药有限公司;

PBS: 工业级,安庆和兴化工有限公司;

MDI: CAS 号 101-68-1,阿拉丁生化科技股份有限公司;

PBO: 郑州华盛化工有限公司;

辛酸亚锡: CAS 号 301-10-0,纯度 95%,阿拉丁生化科技股份有限公司;

对甲苯磺酸: CAS 号 104-150-4,分析纯,湖北鑫润德化工有限公司;

二氯甲烷: CAS 号 75-09-2,二氯甲烷,99.5%,

阿拉丁生化科技股份有限公司。

1.2 主要设备和仪器

电子天平: TMP-2 型,湘仪天平仪器设备有限公司;

鼓风干燥箱: DHG-9070A 型,上海索域实验设备有限公司;

密炼机: SU-70 型,常州苏研科技有限公司;

热压机: R-3201 型,武汉启恩科技发展有限公司;

注塑机: M1200 型,武汉启恩科技发展有限公司;

万能试验机: CMT4104 型,美特斯工业系统有限公司;

熔融指数仪: ZRZ-400 型,新三思材料检测公司;

傅里叶变换红外光谱仪(FTIR): EQUINOX-55 型,德国布鲁克公司;

核磁共振仪: AVANCE III 500 MHz 型,德国布鲁克公司;

场发射扫描电子显微镜(SEM): Zeiss Ultra Plus 型,德国蔡司光学仪器公司;

综合热分析仪: STA449F3 型,德国耐驰机械仪器有限公司;

冲击性能测试仪: RESIL-6957 型,意大利 Ceast 公司。

1.3 样品制备

(1) PLLA 的合成。

将 150 g 的 L-LA 加入到三口烧瓶中,充氮气且在一定真空度条件下通过油浴锅加热至 50℃,直至不再蒸出液体为止。再以 2℃/min 速率缓慢上升至 100℃,维持 30 min 提纯处理,最终得到无色透明的 L-LA。

将除杂处理后的 100 g L-LA,0.4% 辛酸亚锡(占 L-LA 的质量比,下同)和 0.4% 对甲苯磺酸组成的复合催化剂加入到三口烧瓶中。在磁力搅拌、氮气保护及一定真空度的条件下,通过油浴锅升温至 150℃,此后进一步搅拌脱水 4 h,然后以 2℃/min 的速率升温至 180℃连续反应 8 h,停止反应并取出产物。将反应得到的乳酸低聚物溶于二氯甲烷中,搅拌使其完全溶解,再倒入进行过冷却处理的无水甲醇中,用玻璃棒搅拌析出白色的乳酸低聚物,放入 60℃的真空烘箱中干燥 24 h 备用。

将乳酸低聚物,0.4% 辛酸亚锡与 0.4% 对甲苯

磺酸组成的复合催化剂加入到 250 mL 三口烧瓶中。在机械搅拌、氮气保护及一定真空度的条件下,通过油浴加热至 105℃ 热处理 2 h,再升温至 150℃ 固相反应 20 h 出料,待反应产物冷却至室温后得到褐色产物。将反应产物溶于二氯甲烷中,搅拌使其完全溶解,再倒入进行过冷却处理的无水甲醇中,用玻璃棒搅拌析出 PLLA,放入 60℃ 的真空烘箱中干燥 24 h 备用^[4]。

(2) PLLA/PBS 扩链改性料制备。

将 PLLA 和 PBS 分别放在鼓风干燥箱中 80℃ 干燥 12 h,称取 PLLA 与 PBS 组分质量比为 3/1,混合均匀后加入密炼机搅拌 10 min,温度设定为 185℃,转速为 55 r/min,加入一定量的 PBO 扩链剂熔融反应 15 min,扩链反应式见图 1。降温取出密炼料,用热压机压片后剪条切粒,干燥处理后注塑成型力学性能测试样条。相关参数设置为:注塑温度 170℃,注塑时间 12 s,合模时间 5 s,冷却时间 6 s,注塑压力 6 MPa,模具在使用前放入鼓风干燥箱 50℃ 预热 1 h^[5]。确定 PBO 含量后,称取一定量的 MDI,以相同方法制样,扩链反应式见图 2。不同试样配方见表 1。

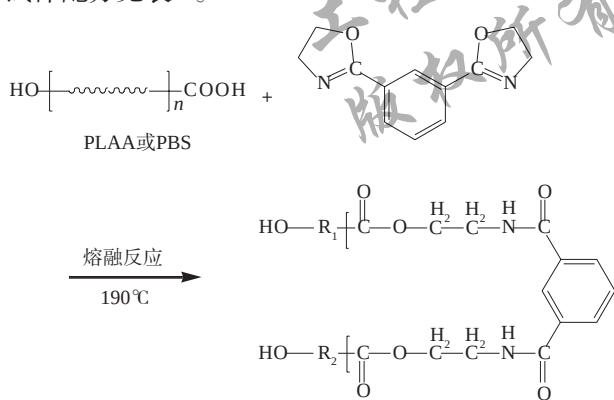


图 1 扩链增容第一步反应式

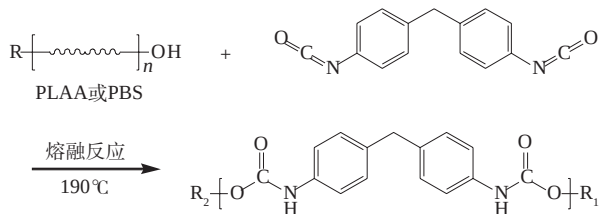


图 2 扩链增容第二步反应式

1.4 性能测试和结构表征

酸值通过滴定法测定,定义为中和 1 g 聚合物所需的 KOH 的量,将样品溶解于氯仿中,并在萘酚酞指示剂存在下,在乙醇溶液中用 0.01 mol/L

表 1 试样配方

试样编号	PLLA	PBS	PBO	MDI	g
1 [#]	60	20	0	0	
2 [#]	60	20	0.5	0	
3 [#]	60	20	1.0	0	
4 [#]	60	20	1.5	0	
5 [#]	60	20	2.0	0	
6 [#]	60	20	2.5	0	
7 [#]	60	20	3.0	0	
8 [#]	60	20	1.5	0.5	
9 [#]	60	20	1.5	1.0	
10 [#]	60	20	1.5	1.5	
11 [#]	60	20	1.5	2.0	
12 [#]	60	20	1.5	2.5	
13 [#]	60	20	2.0	2.0	
14 [#]	60	20	3.0	3.0	
15 [#]	60	20	5.0	5.0	

KOH 滴定,计算端羧基数量;

核磁共振谱 (¹H-NMR) 分析:以氘代氯仿为溶剂,四甲基硅烷 (TMS) 为内标。

FTIR 分析:采用 KBr 压片制样,于 400~4000 cm⁻¹ 范围内制得红外谱图。

差示扫描量热 (DSC) 分析:在氮气气氛下,快速升温至 140℃ 保持 5 min 消除热历史,再以 10℃/min 速率降温到 10℃,保持 3 min,然后以 10℃/min 速率升温至 190℃,在此范围内记录曲线,并计算结晶度。

热重分析 (TGA) 测试:氮气保护,升温速率 10℃/min,温度范围 20~500℃。

断面形貌分析:将测试材料制成 10 mm×50 mm 的长方体样条,液氮冷冻处理后对断面进行喷金处理,接着用 SEM 冷场模式观察断面形貌。

拉伸性能:使用万能试验机按照 GB/T 528-2009 测试,室温,拉伸速率 50 mm/min,哑铃状样条,尺寸 75 mm×5 mm×2 mm,每组测试 5 根样条取平均值。

悬臂梁冲击强度:按 GB/T 1843-1996 测试,样条宽 6 mm、厚 4 mm,每组测试 5 根样条取平均值。

MFR 测试:温度 155℃,预热 3 min,负重 2 160 g,切割间隔 10 s,每次试样切割 10 次,排除极大极小值后取平均值^[6-7]。

2 结果与讨论

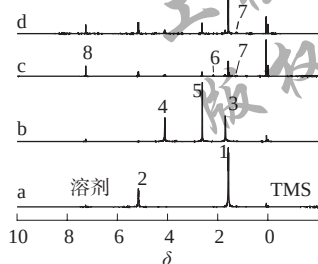
2.1 酸值滴定法分析

PBO 与羧基的反应活性很高,而对脂肪醇呈惰性,因此可以选择性地改性聚酯的羧基端基,没有明显的副反应。MDI 也可以与羧基端基反应生成

酰胺、羧酸酐或脲,但反应速度不够快,为了避免该反应,选择先加入 PBO 与 PLLA/PBS 反应,以减少共混体系的酸值,保留较多的羟基来完成第二步与 MDI 进行反应。封端反应和偶联反应都降低了第一步扩链反应产物的羧基含量,这对 MDI 链接反应是十分有利的,在第一步 15 min 的熔融共混反应过程中,产物的酸值从 11 mg KOH/g 降至 3 mg KOH/g,这个数值属于典型的羟基封端的聚合物水平^[18]。若第一步选择 MDI 与 PLLA/PBS 反应,在 15 min 的反应后,样品的酸值从 11 mg KOH/g 降至 9 mg KOH/g,反应时间增至 1 h 后,酸值也仅降至 7 mg KOH/g^[3]。

2.2 结构表征测试

图 3 为各阶段产物的 ¹H-NMR 谱图。其中氘代氯仿的溶剂峰的化学位移 δ 为 7.26, TMS 内标峰 δ 为 0, PLA 结构中甲基基团和次甲基基团的氢峰 δ 值分别是 1.56(1), 5.24(2), 两峰的积分值比约为 3 : 1,符合 PLLA 的谱图特征^[1]。在 PBS 的谱图中,重复单元中不同亚甲基的氢峰 δ 值为 1.69(3), 2.61(5) 和 4.10(4),从峰面积计算各氢原子个数比例为 1 : 1 : 1,总体符合 PBS 的谱图特征^[1]。



a—PLLA ; b—PBS ; c—PLLA-PBO-PBS ; d—PLLA-PBO-MDI-PBS

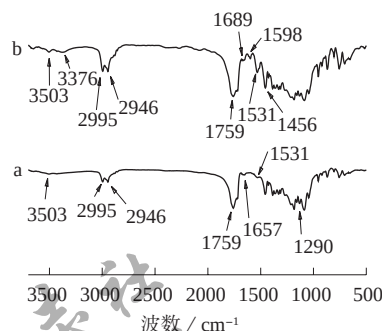
图 3 各阶段产物的 ¹H-NMR 谱图

PLLA-PBO-PBS 的谱图中, PLLA 与 PBS 基团的氢峰在图中(1~5 位置)能明显观测到,且从峰面积计算的各氢原子个数比例符合 PLLA/PBS 配比 3 / 1 的比例,羟基基团的氢峰 δ 为 2.17(6),酰胺基团的氢峰的 δ 值则出现在 1.25(7),共聚物苯环基团的峰 δ 值在 7.48(8),各峰值所代表的结构与预测的目标产物结构一致。

PLLA-PBO-MDI-PBS 的谱图中,苯环上的氢峰 δ 值为 7.48(4),次氨基的氢峰的 δ 值为 1.25(7),而原本的羟基峰(6)与 MDI 反应,生成酰胺键而消失,各峰值所代表结构与预测目标产物一致。

图 4 为产物的 FTIR 谱图。PLLA-PBO-PBS 的谱图中,3503 cm⁻¹ 左右处为酯羟基—OH 的对称伸

缩振动峰,2995 cm⁻¹ 和 2946 cm⁻¹ 处为甲基以及亚甲基的伸缩振动峰;1759 cm⁻¹ 处为酯羰基的对称伸缩振动峰,酰胺基的特征振动峰在 1689 cm⁻¹(酰胺 I 带)、1531 cm⁻¹(酰胺 II 带)、1290 cm⁻¹(酰胺 III 带)处出现且会在 3540 cm⁻¹ 附近出现两个尖的吸收带,此外 1657 cm⁻¹ 处还出现苯环骨架特殊吸收峰^[8],以上特征吸收峰都说明得到了目标产物 PLLA-PBO-PBS。



a—PLLA-PBO-PBS ; b—PLLA-PBO-MDI-PBS

图 4 各阶段产物的 FTIR 谱图

在 PLLA-PBO-MDI-PBS 的 FTIR 谱图中, 1532 cm⁻¹, 3376 cm⁻¹ 峰出现, 和 PLLA/PBO/PBS 的谱图对比, 吸收峰面积明显增大, 这是聚氨酯 N—H 键的特征吸收峰; 1689 cm⁻¹(酰胺 I 带)、1531 cm⁻¹(酰胺 II 带) 以及 3540 cm⁻¹ 附近常出现两个尖的吸收带的峰面积也都增大; 1598 cm⁻¹, 1456 cm⁻¹ 属于苯环骨架的特征吸收峰, 也出现明显扩大, 这都表明了初产物与 MDI 进一步发生扩链反应^[9]。

2.3 热力学性能测试

图 5 为扩链产物的 DSC 曲线, 相应数据见表 2, 其中 T_g 为玻璃化转变温度, T_c 为冷结晶温度, T_{m1} 为 PBS 的熔点, T_{m2} 为 PLA 的熔点, X_c 为结晶度。可以看出 PBO 和 MDI 扩链增容剂都有提高产物热稳定性的效果, 经扩链共混后, 产物的 T_g 与 T_c 出现上升的趋势, 这是因为通过扩链改性, 使产物的分子量迅速提高, 同时两步增容反应都引入了苯环, 使得分子链的刚性增强, 分子链想达到运动的程度需要更多的能量, 所以增加了热稳定性。而两相的熔点变化不大, 只是熔融峰面积出现明显的减小趋势, 这是因为苯环的加入、分子量的增加以及酰胺基的生成都会使分子链难以规整排列, 极大地增加了结晶的难度, X_c 急剧减小, 这意味着改性后的产物具有更好的韧性和延展性, 符合改善 PLLA 脆性的实验

目的^[10]。另外,共混物的 T_g 也更加靠近文献记载的纯 PLLA 和纯 PBS 的 T_g 的中间值,意味着实现了产物相容性提高的目的,这主要就是因为扩链剂 PBO 与 MDI 和 PLLA/PBS 端基的化学链接作用,属于原位反应增容^[11]。

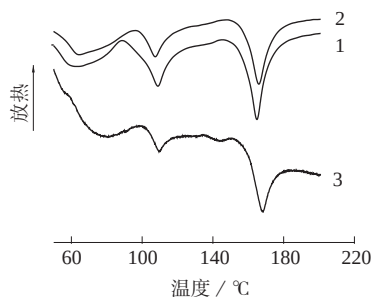
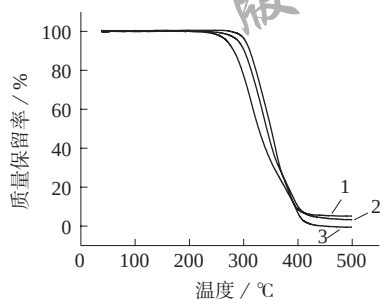
1—5[#]; 2—13[#]; 3—14[#]

图5 扩链产物 DSC 曲线

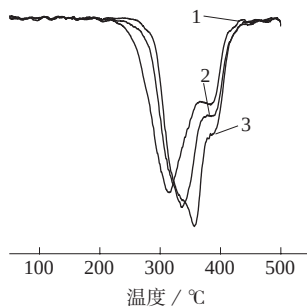
表2 扩链产物 DSC 曲线数据

试样编号	$T_g / ^\circ\text{C}$	$T_c / ^\circ\text{C}$	$T_{m1} / ^\circ\text{C}$	$T_{m2} / ^\circ\text{C}$	$X_c / \%$
5 [#]	62.93	88.65	108.88	164.85	34.73
13 [#]	64.56	96.72	107.44	165.93	19.55
14 [#]	80.46	102.14	109.53	168.08	11.76

图6为扩链产物的TG和DTG曲线,相关参数见表3,其中 $T_{5\%}$ 为分解时的温度, $T_{\max}$ 为最大分解速率温度, $D_{\max}$ 为最大分解速率。通过对比可以发现,经过 PBO 和 MDI 扩链的产物的 $T_{5\%}$, $T_{\max}$ 都出



(a)



(b)

1—5[#]; 2—13[#]; 3—14[#]

a—TG 曲线; b—DTG 曲线

图6 扩链产物 TG 和 DTG 曲线

表3 扩链产物热力学参数

试样编号	$T_{5\%} / ^\circ\text{C}$	$T_{\max} / ^\circ\text{C}$	$D_{\max} / (\% \cdot \text{min}^{-1})$
5 [#]	265.72	313.91	-10.36
13 [#]	290.13	335.18	-11.24
14 [#]	303.02	356.54	-12.37

现显著提高,并且 $D_{\max}$ 也有所下降,可以很明显看到在进一步使用 MDI 后或增加扩链增容剂用量后,材料的热稳定性显著提高。这是因为通过增容扩链,材料的分子量有了跨越式增长,而且 PBO 与 MDI 小分子中都含有苯环基团,和通过扩链反应后形成的酰胺基一样,都是热稳定性更高的基团。这些因素的共同作用才使得材料的热稳定性显著提高^[12]。

2.4 SEM 分析

图7为不同阶段产物的 SEM 照片。从图7可以看出, PLLA/PBS 共混体系相容性不好,两相的区分明显;加入 PBO 后相界面虽然还存在缺陷和空隙,但是相容性已经大大提升;而在加入 MDI 熔融共混后,断面更加均匀致密,扩链剂加入量相对更多时,基本已经是各向同性的物质了,不能充分发挥共混物两相的优点,所以在力学测试中,反而具有更高的脆性特征^[13]。

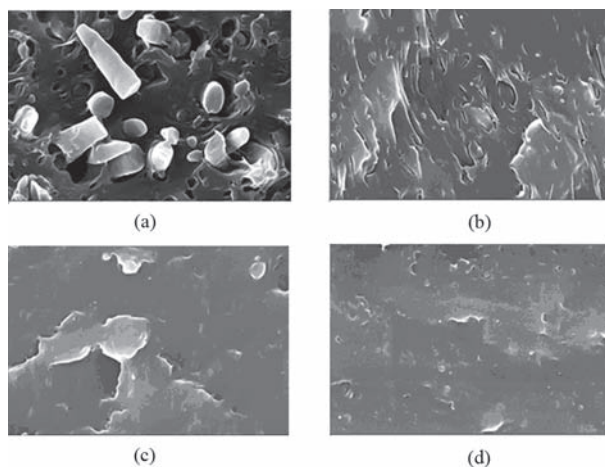
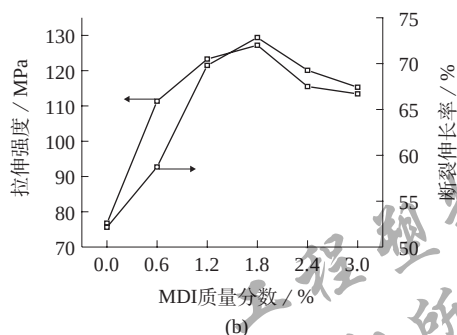
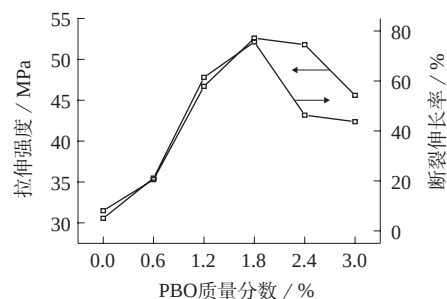
a—1[#]; b—5[#]; c—10[#]; d—14[#]

图7 扩链产物 SEM 照片

2.5 力学性能分析

PLLA/PBS 基复合材料的拉伸性能见图8。纯 PBS 的拉伸强度为 34.4 MPa,而纯 PLLA 的拉伸强度可以达到 69.1 MPa。可以观察到,不加入扩链剂的 PLLA/PBS 共混物的强度约为 30 MPa,当加入 1.8% (1.5 g) 的 PBO 后,扩链剂与羧基的反应使两相的相容性得到提升, PLLA 和 PBS 各自的优点得以体现在共混体系中,材料的拉伸强度得到了较大提升,增加到 52.6 MPa,而当进一步提高 PBO

的加入量后,拉伸强度略有下降,原因推测为两相体系经过扩链反应相连后,共混物相容性突破临界度,整个体系的性质趋向完全相容,不能结合体现 PLLA 的拉伸强度优点和 PBS 的韧性,且未反应的 PBO 也将影响微观结构的结晶过程,使分子链排列杂乱, X_c 和拉伸强度出现下降。



a—不同 PBO 含量时的拉伸性能; b—不同 MDI 含量时的拉伸性能

图 8 复合材料的拉伸性能

确定 PBO 最佳配比后再加入 MDI 使体系内羟基反应扩链,增加分子量。可以观察到,当加入 1.8% (1.5 g) 的 MDI 后,复合材料的拉伸强度进一步提高,增加至 72 MPa。而当加大投入量后也出现拉伸强度下降的趋势,原因推测为更大的分子量使得分子链运动困难,有效反应减少。而加入另一种扩链剂 MDI 能进一步提高材料拉伸强度的原因是扩链反应的连接点不同,化学反应不同,适当配比的 MDI 加入使已经过 PBO 扩链反应的产物分子量大幅上升,且新的酰胺键生成更进一步增大了材料的拉伸强度。PLLA/PBS 共混物断裂伸长率仅有 5% 左右,且材料脆性明显,当加入约 1.8% 的 PBO 后,材料的断裂伸长率增加到 75.6%,原因是扩链剂 PBO 有效增加了 PLLA 和 PBO 相容性,而当取最佳配比的 PLLA-PBO-PBS 的产物再与 1.8% 的 MDI 熔融共混后,网状的链纠缠结构以及高分子量使材料的断裂伸长率达到 129.4%。

图 9 示出了材料的冲击强度变化。可以看出当

只添加了 PBO 增容时,强度只是略有提升,显著变化发生在第二步反应,推测是新的扩链反应链接点使微观结构连接更紧密,通过分子链纠缠,更有助于对抗外加冲击。

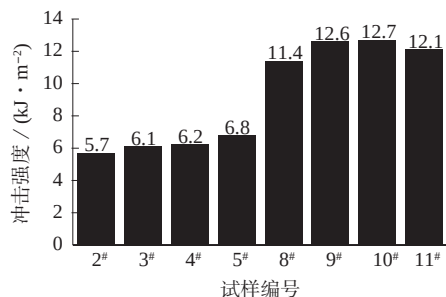


图 9 复合材料的冲击强度

2.6 MFR 测试

对于 PBS 而言, MFR 过高、流动性太好而难以工业加工是其缺点之一,而 PLLA 的 MFR 则处于合适的加工范围。实验研究发现, PLLA/PBS 共混体系的 MFR 会随 PBS 加入量的变化而发生较大变化^[14],最佳配比 3 : 1 时, MFR 为 25.64 g/10 min,而配比为 1 : 1 时, MFR 达到了 69 g/10 min。实验在改善 PLLA/PBS 共混物脆性特征的同时,也希望使材料具有更合适的流动性以便于加工。图 10 为材料不同配比时的 MFR。随着扩链增容剂的添加,产物的 MFR 呈下降趋势,总体符合添加量越多, MFR 越低的反比关系,但存在临界值。出现这个结果的原因除了扩链剂让共混体系分子量大幅上升外,也有扩链剂中苯环等大基团的阻隔作用,使原本的脂肪族高分子单链结构拓展为互相交联的网状结构,极大增加了分子运动的困难度。而当体系中端羟基、端羧基扩链反应点反应完全后,未反应的扩链添加剂作为小分子存在体系中,增大了分子链间隙,反而使 MFR 有了少许提升^[15-16]。

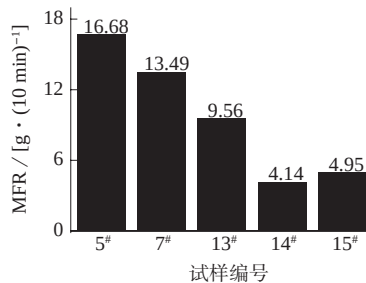


图 10 不同配比材料的 MFR

3 结论

使用 L-LA 合成 PLLA,先用 PBO 扩链剂与 PLLA/PBS 发生反应,再加入 MDI 进一步反应,通

过熔融反应制得产物。在扩链反应时, PBO 加入量为 1.8% 且 MDI 加入量为 1.8% 时, 扩链反应效果最好, 材料能获得最佳的韧性和拉伸强度。韧性的提高一是通过苯环的加入, 从而降低材料的结晶度, 二是羧基及羟基与扩链剂的反应, 生成不同种类的化学链接和网状结构, 并同时提高了拉伸强度。同时, 两种不同类型且相互促进的扩链剂使 PLLA 直接缩合成为可能, 避开合成 PLA 传统的开环聚合方法制备工艺复杂、聚合条件苛刻、生产成本较高的缺点。最终实验产品不仅提高了热稳定性, 改善了加工性, 还使拉伸强度提高了 140%, 材料发生明显的脆性-韧性转变, 基本实现了最初实验目的。

参考文献

- [1] 曾建兵, 李以东, 李闻达, 等. HDI 作为扩链剂合成含 PLLA 和 PBS 链段的聚酯氨酯 [J]. 高分子学报, 2009(10):1 018-1 024.
Zeng Jianbing, Li Yidong, Li Wenda, et al. Synthesis of polyester urethane containing PLLA and PBS segments as a chain extender[J]. Acta Polymerica Sinica, 2009(10):1 018-1 024.
- [2] 孙静, 韦良强, 徐国敏, 等. 聚乳酸/聚丁二酸丁二醇酯原位复合材料的研究 [J]. 塑料工业, 2014, 42(8):37-40.
Sun Jing, Wei Liangqiang, Xu Guomin, et al. Study on polylactic acid / polybutylene succinate in situ composites[J]. Plastics Industry, 2014, 42(8):37-40.
- [3] Seppala J, Helminen A, Tuominen J, et al. Chain extending of lactic acid oligomers.Effect of 2,2'-bis(2-oxazoline) on 1, 6 hexamethylene diisocyanate linking reaction[J]. Polymer, 2001, 42(8):3 333-3 343.
- [4] 江佳晶. 聚乳酸的合成研究 [D]. 镇江: 江苏科技大学, 2012.
Jiang Jiajing. Study on synthesis of poly(lactic acid)[D]. Zhenjiang: Jiangsu University of Science and Technology, 2012.
- [5] 尹凤银. 聚丁二酸丁二醇酯 (PBS) 的改性研究 [D]. 武汉: 武汉理工大学, 2012.
Yin Fengyin. Modification of polybutylene succinate (PBS)[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2012.
- [6] Yokohara T, Yamaguchi M. Structure and properties for biomass-based polyester blends of PLA and PBS[J]. European Polymer Journal, 2008, 44(3):677-685.
- [7] Piekarska K, Sowinski P, Piorkowska E, et al. Structure and properties of hybrid PLA nanocomposites with inorganic nanofillers and cellulose fibers[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2016, 82:34-41.
- [8] Supthanyakul R, Kaabuaathong N, Chirachanchai S. Random poly (butylene succinate-co-lactic acid) as a multi-functional additive for miscibility, toughness, and clarity of PLA / PBS blends[J]. Polymer, 2016, 105:1-9.
- [9] 酒巧娜, 卢玉献. PBS 对两种新型聚乳酸复合材料性能的影响 [J]. 山东化工, 2018, 47(18):22-23, 26.
Jiu Qiaona, Lu Yuxian. Effect of PBS on the properties of two new polylactic acid composites[J]. Shandong Chemical Industry, 2018, 47(18):22-23, 26.
- [10] Bhatia A, Gupta R, Bhattacharya S, et al. Compatibility of biodegradable poly (lactic acid)(PLA) and poly (butylene succinate)(PBS) blends for packaging application[J]. Korea-Australia Rheology Journal, 2007, 19(3):125-131.
- [11] Harada M, Ohya T, Iida K, et al. Increased impact strength of biodegradable poly (lactic acid) / poly (butylene succinate) blend composites by using isocyanate as a reactive processing agent[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2007, 106(3):1 813-1 820.
- [12] 侯树家. 聚乳酸/聚丁二酸丁二醇酯共混体系的改性研究 [D]. 郑州: 郑州大学, 2010.
Hou Shujia. Modification of polylactic acid / polybutylene succinate blend system [D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2010.
- [13] 朱大勇, 辜婷, 郑强, 等. 亚磷酸三苯酯对聚乳酸/聚丁二酸丁二醇酯共混体系性能的影响 [J]. 高分子材料科学与工程, 2018, 34(4):43-48.
Zhu Dayong, Gu Ting, Zheng Qiang, et al. Effect of triphenyl phosphite on properties of polylactic acid / polybutylsuccinate blend system[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2018, 34(4):43-48.
- [14] 夏明凤, 杨月, 付国良, 等. 高性能超韧聚乳酸共混物的研究进展 [J]. 高分子材料科学与工程, 2018, 34(10):178-183, 190.
Xia Mingfeng, Yang Yue, Fu Guoliang, et al. Research progress of high performance super-tough polylactic acid blends[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2018, 34 (10):178-183, 190.
- [15] 尹凯凯. 生物可降解聚酯聚丁二酸丁二醇酯 (PBS) 的加工改性研究 [D]. 武汉: 武汉理工大学, 2011.
Yin Kaikai. Study on processing modification of biodegradable polyester polybutylene succinate (PBS)[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2011.
- [16] 陈鹏, 王文博, 王亚桥, 等. 聚乳酸与聚丁二酸丁二醇酯共混体系发泡行为的研究 [J]. 中国塑料, 2017, 31(3):69-75.
Chen Peng, Wang Wenbo, Wang Yaqiao, et al. Study on foaming behavior of polylactic acid and polybutylene succinate blend system[J]. China Plastics, 2017, 31(3):69-75.