

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2020.01.002

聚乳酸/聚乙醇酸共混合合金界面改性研究

乔虎,张胜,谷晓昱,苑会林,李洪飞

(北京化工大学材料科学与工程学院,先进功能高分子复合材料北京市重点实验室,北京 100029)

摘要: 用熔融共挤出法制备了不同配比的聚乳酸(PLA)/聚乙醇酸(PGA)共混合合金,并分别加入环氧型扩链剂ADR-4370F进行对比分析,通过拉伸性能测试、弯曲性能测试、缺口冲击强度测试、扫描电子显微镜(SEM)和差示扫描量热(DSC)仪研究了共混合合金力学性能、相容性和结晶性能。结果表明:与纯PLA和纯PGA相比,PLA/PGA共混合合金的相容性差,导致力学性能降低,纯PLA、纯PGA和70%PLA/30%PGA合金的拉伸强度、弯曲强度、断裂伸长率和缺口冲击强度分别为58.6 MPa,123.5 MPa,8.52%,9.0 J/m;91.9 MPa,157.6 MPa,7.9%,5.2 J/m;41.2 MPa,91.2 MPa,3.8%,2.0 J/m。PLA和PGA可以互相加快结晶速度,加入环氧型扩链剂可以改善合金的相容性,上述四个力学性能可相应提高到49.2 MPa,96.0 MPa,4.5%,4.3 J/m,而且降低了PLA和PGA的结晶度。另外,向PLA中加入1%PGA时,PGA可以充当PLA的成核剂,使PLA的冷结晶温度降低10℃左右,结晶度提高1.3%。

关键词: 聚乳酸;聚乙醇酸;扩链剂;相容性

中图分类号: TQ327 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2020)01-0008-05

Study on Interface Modification of Polylactic Acid/Polyglycolic Acid Blend Alloy

Qiao Hu, Zhang Sheng, Gu Xiaoyu, Yuan Huilin, Li Hongfei

(Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology Institute, Beijing Key Laboratory of Advanced Functional Polymer Composites, Beijing 100029, China)

Abstract: Polylactic acid (PLA)/polyglycolic acid (PGA) blends with different contents were prepared by melt blending extrusion method, and epoxy chain extender ADR-4370F was added to the blends for comparative analysis. The mechanical properties, compatibility and crystallization properties of the blends were studied by tensile test, bending test, impact test, scanning electron microscope (SEM) and differential scanning calorimetry (DSC). The results show that comparing with pure PLA and pure PGA, the compatibility of PLA/PGA blends is poor, resulting in the decrease of mechanical properties. Tensile strength, bend strength, elongation at break and notch impact strength of pure PLA, pure PGA and 70% PLA/30% PGA alloys are 58.6 MPa, 123.5 MPa, 8.52% and 9.0 J/m; 91.9 MPa, 157.6 MPa, 7.9% and 5.2 J/m; 41.2 MPa, 91.2 MPa, 3.8% and 2.0 J/m, respectively. PLA and PGA can accelerate the crystallization rate of each other. The compatibility of the alloy can be improved by adding epoxy chain extender. The four mechanical properties mentioned above are increased to 49.2 MPa, 96.0 MPa, 4.5% and 4.3 J/m respectively, and the crystallinity of PLA and PGA is reduced. In addition, when 1% PGA is added to PLA, PGA can act as nucleating agent of PLA, which can reduce the cold crystallization temperature of PLA by about 10 °C and increase its crystallinity by 1.3%.

Keywords: polylactic acid; polyglycolic acid; chain extender; compatibility

聚乳酸(PLA)是应用最广的可降解材料,有较高的力学强度和透明度,被广泛应用于包装和医用材料甚至电子电器等方面^[1-3]。但PLA的缺点是热变形温度较低和脆性大^[4-5],其在体内做医用材料

时降解产生乳酸给患者造成很大的痛苦。在保持PLA优点的同时改善其缺点成为一个日益关注的课题^[6-7]。

共混改性中,一些柔性可降解材料如己二酸丁

通讯作者: 李洪飞,博士,副教授,主要从事以塑料为主的聚合物成型、加工和改性研究 E-mail: hfli@mail.buct.edu.cn

收稿日期: 2019-11-06

引用格式: 乔虎,张胜,谷晓昱,等. 聚乳酸/聚乙醇酸共混合合金界面改性研究[J]. 工程塑料应用,2020,48(1):8-12.

Qiao Hu, Zhang Sheng, Gu Xiaoyu, et al. Study on interface modification of polylactic acid/polyglycolic acid blend alloy[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(1):8-12.

二酯/苯二甲酸丁二酯(PBAT)^[8]、聚丁二酸丁二酯(PBS)^[9]和聚己内酯(PCL)^[10]等可以改善其脆性,但也降低了其力学强度和热变形温度,一些刚度较大的聚合物,如聚碳酸酯(PC)^[11]和尼龙6(PA6)^[12]等也用于PLA共混改性,缺点是引入了不可降解的聚合物,二者的相容性也较差。综合上述结论,应寻找一种高强度的可降解材料,既保持其力学强度和降解能力的同时,又可以提高合金的热变形温度,以达到多功能改性的目的。

聚乙醇酸(PGA)是性能优异的可降解材料,优良的力学性能和降解能力使其广泛应用于生物医用行业^[13-14]。聚丙交酯-乙交酯(PLGA)是通过PLA的单体丙交酯和PGA的单体乙醇酸共聚而成的,通过改变两种单体的比例,可以调节力学性能和降解速度,在医用行业里PLGA应用最为广泛。

笔者通过熔融共混的方法,制备PLA/PGA合金,考察了不同PLA和PGA比例的力学性能和相容性,然后通过加入环氧类扩链剂ADR-4370F对二者进行熔融扩链研究其对力学性能和相容性的影响,并探究了共混体系中结晶行为的变化。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PLA: 4032D, 美国 Nature works 公司;

聚乙醇酸(PGA): n0001, 江苏金聚合金材料有限公司;

扩链剂: ADR-4370F, 德国巴斯夫公司。

1.2 主要设备及仪器

锥型双螺杆挤出机: KS-20 型, 武汉市瑞鸣塑料机械制造公司;

注塑机: XDL-108 型, 常州豪屹塑化有限公司;

热重(TG)分析仪: TA Q50 型, 美国 TA 仪器公司;

真空烘箱: DGX-9073 B-2 型, 上海福玛实验设备有限公司;

微型注塑机: XDL-108 型, 常州豪屹塑化有限公司;

差示扫描量热(DSC)仪: TA Q20 型, 美国 TA 仪器公司;

扫描电子显微镜(SEM): S4700 型, 日立高新

技术公司;

万能拉力机: WDW-50E 型, 济南试金集团有限公司。

1.3 复合材料制备

实验前先把PLA和PGA放入80℃烘箱中干燥4 h。然后将不同比例的PLA, PGA和ADR-4370F通过双螺杆挤出机进行熔融共混, 三区温度分别为215, 220, 215℃, 样品配方见表1中所列。挤出物切粒后80℃干燥4 h。

表1 PLA/PGA共混合金和共混物的配方 份

试样编号	PLA	PGA	ADR-4370F
0	100	0	0
1	90	10	0
1'	90	10	0.2
2	80	20	0
2'	80	20	0.4
3	70	30	0
3'	70	30	0.6
4	60	40	0
4'	60	40	0.8
5	50	50	0
5'	50	50	1.0
6	40	60	0
6'	40	60	0.8
7	30	70	0
7'	30	70	0.6
8	20	80	0
8'	20	80	0.4
9	10	90	0
9'	10	90	0.2
10	0	100	0
11	99	1	0

1.4 性能测试

拉伸测试: 采用哑铃型标准试样, 样品尺寸为50 mm×5 mm×2 mm, 试验温度为室温, 每组5条, 标距为25 mm, 拉伸速率10 mm/min, 采用ISO 527-2012进行测试。

弯曲性能测试: 试验温度为室温, 每组5条, 样品尺寸为80 mm×10 mm×4 mm, 采用GB/T 9341-2008进行测试。

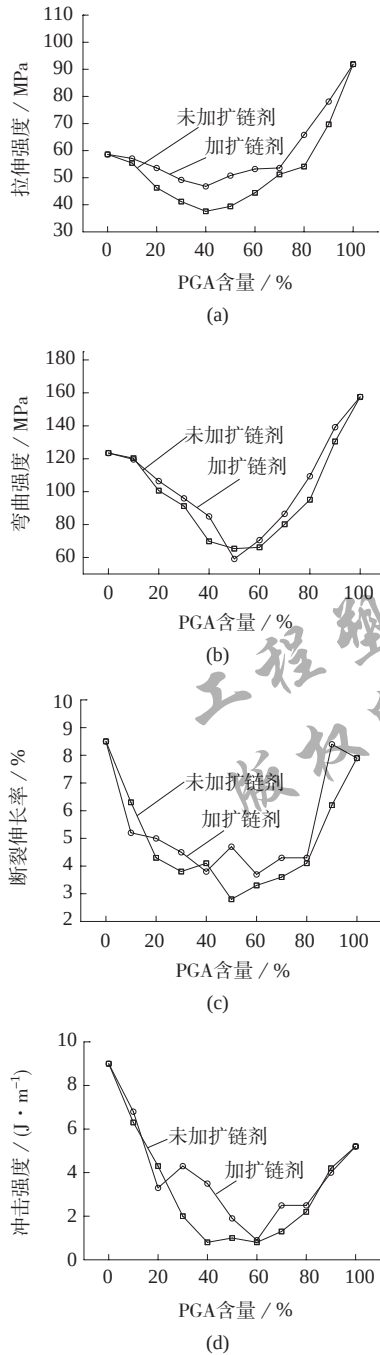
缺口冲击性能的测试: 试验温度为室温, 每组5条, 样品尺寸为80 mm×10 mm×4 mm, 缺口深度2 mm, 采用GB/T1843-2008进行测试。

DSC测试: 测定温度为40~230℃, 氮气流速为40 mL/min, 升温 and 降温速率为10℃/min, 样品质量为5~6 mg。

2 结果与讨论

2.1 力学性能

测试了不同 PLA 和 PGA 比例合金材料的力学性能,以及加入扩链剂 ADR-4370F 作为对比,结果如图 1 所示。



a—拉伸强度; b—弯曲强度; c—断裂伸长率; d—缺口冲击强度

图 1 PLA/PGA 合金加入扩链剂前后的力学性能

拉伸强度结果显示,纯 PLA 的拉伸强度为 58 MPa 左右,纯 PGA 拉伸强度在 90 MPa 左右,PLA/PGA 合金的拉伸强度要比纯 PLA 和纯 PGA

都要低,说明 PLA 和 PGA 产生相分离,而加入相应比例的扩链剂 ADR-4370F 时使每个比例的共混材料的拉伸强度都上升,说明扩链剂 ADR-4370F 能对聚酯类高分子进行熔融扩链,促进 PLA 和 PGA 基体的链段相互连接,从而使两相界面相容,起到增容的作用,但 ADR-4370F 不能让相分离现象消失。同样其它力学数据如弯曲强度、冲击强度和断裂伸长率也可以说明:PLA 和 PGA 共混体系为热力学不相容体系,产生相分离,加入相应比例扩链剂 ADR-4370F 虽然不能使共混物相分离现象完全消失,但能增加共混物力学性能,使二者相容性变好。

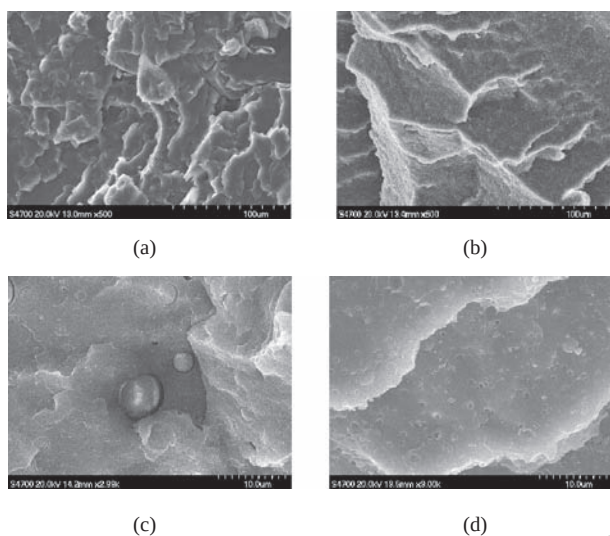
表 2 PLA/PGA 共混合金的配方

试样编号	拉伸强度 / MPa	弯曲强度 / MPa	断裂伸长率 / %	缺口冲击强度 / (J·m ⁻¹)
0	58.6	123.5	8.5	9.0
1	55.4	120.3	6.3	6.3
1'	57.1	119.6	5.2	6.8
2	46.3	100.6	4.3	4.3
2'	53.6	106.5	5.0	3.3
3	41.2	91.2	3.8	2.0
3'	49.2	96.0	4.5	4.3
4	37.6	69.8	4.1	0.8
4'	46.8	85.0	3.8	3.5
5	39.4	65.4	2.8	1.0
5'	50.8	59.2	4.7	1.9
6	44.4	66.2	3.3	0.8
6'	53.2	70.6	3.7	0.9
7	51.2	80.2	3.6	1.3
7'	53.6	86.6	4.3	2.5
8	54.1	95.1	4.1	2.2
8'	65.8	109.4	4.3	2.5
9	69.7	130.5	6.2	4.2
9'	78.1	139.2	8.4	4.0
10	91.9	157.6	7.9	5.2

2.2 SEM 分析

图 2 是 PLA/PGA 合金及其扩链改性合金的断面形貌图,图 2a 是 PLA 和 PGA 以 7 比 3 的比例简单共混时放大 500 倍的形貌图,可以看出整体形貌沟壑很深,没有一个整体的相形态,两相相互交叉,说明 PLA 和 PGA 简单共混后相分离严重,图 2c 是图 2a 在更高倍率下的形貌图,可以看出会有 PGA 相自成一相,相态成球状,与周围的 PLA 相之间有空洞产生,更证明了上述的结论。图 2b 是相应的加入扩链剂共混物的形貌图,可以看出当加入相应比例的扩链剂 ADR-4370F 时,形貌的沟壑变浅,相分离现象有所弱化但依然存在,图 2d 是图 2c 在高倍率的形貌图,可以看出 PGA 相成球状,但与周围的相之间的空洞已经消失,还会有很多两相之间

纤维拔出现象,界面变得模糊,是典型的两相共混的“海”、“岛”结构,说明扩链剂的加入使两相链段产生链接,增加相容性,但由于二者分子结构、结晶速度等性质不同,是热力学不相容体系,加入扩链剂不能改变二者的相分离现象。



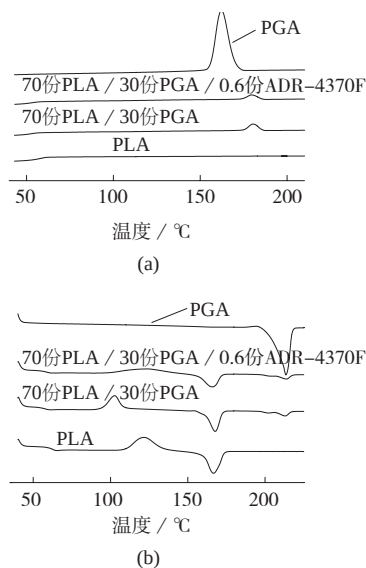
a, c—配方 3 样品 ($\times 500$, $\times 3000$);

b, d—配方 3' 样品 ($\times 500$, $\times 3000$)

图 2 PLA/PGA 合金材料断面形貌 SEM 照片

2.3 结晶性能分析

图 3 为 PLA, PGA 及其共混材料的降温 and 升温 DSC 曲线。表 3 和表 4 为共混材料中 PLA 和 PGA 的 DSC 数据。通过图 3、表 3 和表 4 可知, PLA 在 DSC 降温速度为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 时并没有结晶峰,而在升温到 122°C 时出现冷结晶峰 (T_{cc}),说明 PLA 是结晶速度慢的半结晶型聚合物,而 PGA 则不同,PGA 在



a—降温曲线; b—升温曲线

图 3 PLA, PGA, PLA/PGA 共混合金的 DSC 曲线

DSC 降温速度为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 时,在 162.2°C 出现结晶峰 (T_{cp}),而没有出现冷结晶峰,由于 PGA 的结晶度较高,应没有出现玻璃化温度的台阶,即出现玻璃化转变温度 (T_g),说明 PGA 是结晶速度快的结晶型高分子。对于 70% PLA 和 30% PGA 的共混合金,从结晶行为上看,二者的结晶速度和结构决定了 PLA 和 PGA 是不相容体系。

表 3 PLA 及其共混材料的 DSC 数据

试样编号	$T_g/^\circ\text{C}$	$T_{cc}/^\circ\text{C}$	$\Delta H_{cc}/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$T_m/^\circ\text{C}$	$\Delta H_m/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$
0	62.4	122.0	34.2	166.7	36.5
3	57.7	102.7	34.4	167.7	38.8
3'	58.9	123.7	26.7	166.1	32.4

表 4 PGA 及其共混材料的 DSC 数据

试样编号	$T_{cp}/^\circ\text{C}$	$\Delta H_{cp}/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$T_m/^\circ\text{C}$	$\Delta H_m/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$
10	162.2	69.8	213.5	73.9
3	180.3	19.5	213.1	24.7
3'	179.3	14.9	213.9	21.4

从结晶过程看,与纯 PLA 相比,70% PLA / 30% PGA 共混合金中 PLA 的 T_{cc} 由 122°C 降低到 102.7°C , PGA 的 T_{cp} 由 162.2°C 升高到 180.3°C ,二者都能够在更提前的温度下结晶,说明二者在的结晶速度都加快了,它们在合金中虽相容性不好,但能相互起到异相成核的作用;但对于结晶焓值而言, PLA 的冷结晶焓 (ΔH_{cc}) 由 34.2 J/g 上升到 34.4 J/g ,相应的熔融焓也上升,说明共混合金中 PLA 的结晶度升高;PGA 的结晶焓 (ΔH_{cp}) 由 69.8 J/g 下降到 19.5 J/g ,相应的熔融焓也下降,这是由于 PGA 是结晶性聚合物,PLA 的引入使 PGA 规整度降低,导致结晶度下降。

表 5 为纯 PLA 和 PLA / 1% PGA 合金的 DSC 参数。由表 5 可知,加入扩链剂之后,共混物中 PLA 的 T_{cc} 又升高 123.7°C , ΔH_{cc} 和熔融焓 (ΔH_m) 降低到 26.7 J/g 和 32.4 J/g ,这是由于扩链剂对 PLA 自身有扩链作用,分子量变大,链段运动变得困难,导致 PLA 难以结晶,结晶速度和结晶度降低。

表 5 纯 PLA 和 PLA / 1%PGA 合金的 DSC 参数

试样	$T_g/^\circ\text{C}$	$T_{cc}/^\circ\text{C}$	$\Delta H_{cc}/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$T_m/^\circ\text{C}$	$\Delta H_m/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$X_c/\%$
纯 PLA	62.8	122.0	34.1	166.7	35.7	38.1
PLA / 1%PGA	62.0	112.3	35.8	169.3	36.9	39.4

图 4 为纯 PLA 和 PLA / 1%PGA 合金的 DSC 曲线。由图 4 可以看出,纯 PLA 和 PLA / 1% PGA 合金在 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的降温速度下没有结晶峰出现,在第二次升温过程中,纯 PLA 的 T_{cc} 和 ΔH_{cc} 为 122.0°C 和 34.1 J/g ,而 PLA / 1% PGA 合金的 T_{cc}

和 ΔH_{cc} 为 112.3℃ 和 35.8 J/g,所以在冷结晶中,当添加 1% PGA 时,PLA 的冷结晶峰温度降低 10℃ 左右,冷结晶焓提高 1.7 J/g,相应纯 PLA 和 PLA/1% PGA 合金的熔融峰温度 (T_m)、 ΔH_m 和结晶度 (X_c) 分别为 166.7℃,35.7 J/g,38.1% 和 169.3℃,36.9 J/g,39.4%, T_m , ΔH_m 和 X_c 分别提高了 8 J/g 和 8.5%,结晶速度和结晶度都变高;而纯 PLA 的 T_g 为 62.8℃,PLA/1%PGA 中 PLA 的 T_g 为 62.0℃, T_g 降低了 0.8℃,因为与纯 PLA 相比,其加入了成核剂。纯 PLA 的 T_{cc} 和 ΔH_{cc} 为 122.0℃ 和 34.1 J/g。说明 PGA 在 PLA 基体中充当了成核剂的作用,使 PLA 的结晶速度和结晶度都增加。

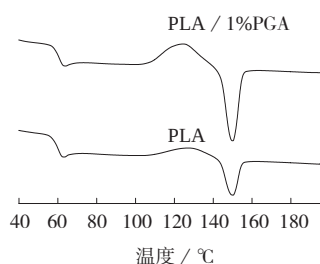


图4 纯 PLA 和 PLA/1%PGA 合金的 DSC 曲线

3 结论

用 PLA 和 PGA 不同比例熔融共混,共混合金的力学性能较差,PLA 和 PGA 为热力学不相容体系,产生相分离;加入扩链剂 ADR-4370F 对合金进行扩链改性,不能使共混物相分离现象完全消失,可以增加共混物的力学性能,使二者的相容性变好。

与纯 PLA 和 PGA 相比,PLA/PGA 合金中 PLA 的结晶速度加快,结晶度提高,PGA 能作为 PLA 的成核剂,而 PGA 结晶速度加快,结晶度降低;扩链改性之后由于分子链运动困难,PLA 和 PGA 结晶速度变慢,结晶度降低。另外当在 PLA 中添加 1% PGA 时,也证明 PGA 是 PLA 的结晶成核剂。

参考文献

- [1] Lim L T, Auras R, Rubino M. Processing technologies for poly(lactic acid)[J]. Progress in Polymer Science, 2008, 33(8):820-852.
- [2] Blanco I, Siracusa V. Kinetic study of the thermal and thermo-oxidative degradations of polylactide-modified films for food packaging[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2013, 112(3):1171-1177.
- [3] Pan Pengju, Liang Zichao, Cao Amin, et al. Layered metal phosphonate reinforced poly(l-lactide)composites with a highly enhanced crystallization rate[J]. Acs Applied Materials & Interfaces, 2009, 1(2):402.
- [4] Carrasco F, Pagès P, Gámez-Pérez J, et al. Processing of poly(lactic acid): Characterization of chemical structure, thermal stability and mechanical properties[J]. Polymer Degradation & Stability, 2010, 95(2):116-125.
- [5] Kawai T, Rahman N, Matsuba G, et al. Crystallization and melting behavior of poly (L-lactic acid)[J]. Macromol, 2007, 40(26):9463-9469.
- [6] 钱欣,周密,徐栋,等.聚乳酸结晶成核剂的研究进展[J].塑料助剂, 2012(2):7-10.
Qian Xin, Zhou Mi, Xu Dong, et al. Research progress of polylactic acid nucleating agents[J]. Plastic Additives, 2012(2):7-10.
- [7] 张国栋,杨纪元,冯新德,等.聚乳酸的研究进展[J].化学进展, 2000, 12(1):89.
Zhang Guodong, Yang Jiyan, Feng Xinde, et al. Research progress of polylactic acid [J]. Chemical Progress, 2000, 12 (1):89.
- [8] 顾书英,詹辉,任杰.聚乳酸/PBAT 共混物的制备及其性能研究[J].中国塑料, 2006(10):39-42.
Gu Shuying, Zhan Hui, Ren Jie. Preparation and properties of polylactic acid / PBAT blends [J]. China Plastics, 2006 (10):39-42.
- [9] 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.
- [10] Ostafinska A, Fortelny I, Nevalova M, et al. Synergistic effects in mechanical properties of PLA / PCL blends with optimized composition, processing, and morphology[J]. Rsc Advances, 2015, 5(120):98971-98982.
- [11] Lin Ling, Deng Cong, Wang Yuzhong. Improving the impact property and heat - resistance of PLA / PC blends through coupling molecular chains at the interface[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2015, 26(10):1247-1258.
- [12] 王玉领,李海,代坤,等.尼龙 6 / 聚乳酸共混物的结构及性能[J].高分子材料科学与工程, 2010, 26(3):61-64.
Wang Yuling, Li Hai, Dai Kun, et al. Structure and properties of nylon 6 / polylactic acid blends [J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2010, 26(3):61-64.
- [13] Shawe S, Buchanan F, Harkin-Jones E, et al. A study on the rate of degradation of the bioabsorbable polymer polyglycolic acid (PGA)[J]. Journal of Materials Science, 2006, 41(15):4832-4838.
- [14] 沈凯.乙醇酸的聚合及降解性能研究[D].上海:东华大学, 2014.
Shen Kai. Polymerization and degradation of glycolic acid [D]. Shanghai: Donghua University, 2014.