

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2018.12.003

星型聚己内酯对聚乳酸性能的影响

刘焕朝¹,孙奇浩¹,张雪²,夏文龙²,张宝昌¹,宋晓峰²

(1. 长春工业大学化学与生命科学学院, 长春 130012; 2. 长春工业大学化学工程学院, 长春 130012)

摘要:为改进聚乳酸(PLA)的脆性,依据聚合物共混改性原理,合成了一系列星型聚己内酯(PCL)来共混增韧 PLA。通过核磁共振氢谱和凝胶渗透色谱表征了合成 PCL 的结构,采用差示扫描量热分析研究了共混物的热学行为,并通过拉伸试验研究了 PCL 含量、臂数、臂长对 PLA 力学性能的影响。结果表明,使用不同多元醇作引发剂合成了不同臂数的星型 PCL;加入星型 PCL 可以改变 PLA 的结晶性。PLA 的力学性能受 PCL 含量、臂数、臂长影响,当 PCL 质量分数为 10% 时,共混膜断裂伸长率达到最高。臂数的增加使拉伸强度和断裂伸长率随之增加,PLA/六臂 PCL 共混物的断裂伸长率达到 197%,拉伸强度达 35.9 MPa,可以满足多个行业对包装材料的要求。

关键词:星型聚己内酯;聚乳酸;共混;增韧

中图分类号:TQ317.3 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-3539(2018)12-0013-05

Effect of Star-shaped Polycaprolactone on Properties of Polylactic Acid

Liu Huanchao¹, Sun Qihao¹, Zhang Xue², Xia Wenlong², Zhang Baochang¹, Song Xiaofeng²

(1. School of Chemistry and Life Science, Changchun University of Technology, Changchun 130012, China;

2. School of Chemical Engineering, Changchun University of Technology, Changchun 130012, China.)

Abstract: To overcome the brittleness of polylactic acid (PLA), based on the theory of polymer blending modification, a series of star-shaped polycaprolactone (PCL) were synthesized and used to toughen PLA. The structure of PCL was characterized by nuclear magnetic resonance hydrogen spectrum and gel permeation chromatography, the thermal behavior of the blends was studied by differential scanning calorimetry analysis, and the effects of PCL content, arm number, arm length on PLA mechanical properties were studied by tensile test. The results showed that star PCL of different arm number was synthesized by using different polyols as initiator and the addition of star PCL could change the crystallization of PLA. The mechanical properties of PLA were affected by PCL content, arm number and arm length. When the PCL content was 10%, the elongation at break of blend film reached the highest. The tensile strength and elongation at break increased with the increase of arm number. The elongation at break of PLA/six-arm PCL mixture reached 197% and the tensile strength was 35.9 MPa. The blends can meet the packaging material requirements of multiple industries.

Keywords: star-shaped polycaprolactone; polylactic acid; blend; toughening

聚乳酸(PLA)的原料来源于生物可再生资源,是生产和使用最多的生物可降解聚合物,展现出良好的环境友好性和生物相容性^[1-5],目前在医学、生物工程领域有更多的应用^[6-9]。虽然 PLA 有很多优点,但是韧性非常差,这严重限制了 PLA 的发展^[10-11]。因此人们对 PLA 进行了增韧研究以达到理想的应用要求^[12-14]。

聚己内酯(PCL)也是一种可降解的聚合物^[15-16],其玻璃化转变温度(T_g)较低,具有橡胶特性^[17],断裂伸长率可以达到 600%,这使其成为增韧 PLA 的理想选择^[18-19]。虽然添加 PCL 可以明显改善 PLA 的力学性能,但是 PCL 对 PLA 的增韧效果与多种因素有关,例如共混比例、共混物分子量、加工方法、共混顺序等。M. Hiljanen-Vainio 等^[11]直接

基金项目:吉林省科技厅重点项目(20170204037GX),吉林省教育厅“十三五”科学技术项目(JJKH20170553KJ)

通讯作者:张宝昌,博士,主要研究方向为生物可降解高分子 E-mail: baocangz@163.com

收稿日期:2018-10-05

引用格式:刘焕朝,孙奇浩,张雪,等.星型聚己内酯对聚乳酸性能的影响[J].工程塑料应用,2018,46(12):13-17.

Liu Huanchao, Sun Qihao, Zhang Xue, et al. Effect of star-shaped polycaprolactone on properties of polylactic acid[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(12):13-17.

将 PCL 与 PLA 混合改善了 PLA 的韧性,但断裂伸长率只是略有增加。M. E. Broz 等^[20]研究了 PLA 和 PCL 的二元共混物,发现在 PCL 质量分数小于 60% 之前,断裂伸长率并没有显著增加。这意味着简单的线型 PCL 对 PLA 的增韧改性效果并不理想。星型 PCL 由于其特殊的性质,如流变学、力学和易于控制的表面功能,正引起越来越多的关注^[21-22],但是对于星型 PCL 共混增韧 PLA 的研究目前尚少。

笔者使用不同多元醇作为引发剂合成了不同臂数的星型 PCL,并通过溶液流延的方法制得星型 PCL 和 PLA 共混物的透明流延膜,研究了星型 PCL 对 PLA 热学、力学性能的影响。

1 实验部分

1.1 原材料

ϵ -己内酯 (CL): 分析纯, Aladdin 公司,在使用前进行减压蒸馏;

辛酸亚锡: Sigma-Aldrich 公司,配制成 0.1 g/mL 甲苯溶液备用;

乙二醇、甘油: 市售分析纯,与甲苯共沸除水后使用;

季戊四醇、双季戊四醇: 分析纯, Aladdin 公司,使用前在真空烘箱内 60℃ 干燥 16 h;

甲苯、氯仿、石油醚: 北京化工厂,甲苯用 CaH_2 蒸馏除水后使用,氯仿和石油醚直接使用;

PLA: $M_n=70\,000$,海正生物材料有限公司。

1.2 仪器与设备

核磁共振波谱 (NMR) 仪: Avance III 型, 400 MHz, 瑞士 Bruker 公司;

凝胶渗透色谱 (GPC) 仪: Waters 410 system 型, 美国 Waters 公司;

差示扫描量热 (DSC) 仪: Q100 型, 美国 TA 公司;

万能拉力机: 上海益环仪器科技有限公司。

1.3 样品制备

(1) 星型 PCL 合成。将一定量的多元醇引发剂,如乙二醇、丙三醇、季戊四醇和双季戊四醇加入到干燥的合成瓶中。在 N_2 保护下,依次加入 CL 单体、辛酸亚锡的甲苯溶液、20 mL 甲苯后,把反应瓶放入油浴锅中升温至 120℃ 反应 24 h。降至室温,将反应液倒入 75 mL 石油醚中。然后在 35℃ 真空干燥 24 h 备用。CL 与多元醇的物质的量比为 87.6/1 时, PCL 的理论分子量为 10 000, CL 与多元醇中羟基的比值 (CL/—OH) 为 43.8/1 时,单臂分子量

约为 5 000。以乙二醇、丙三醇、季戊四醇和双季戊四醇为引发剂时分别得到 2,3,4,6 臂 PCL。

(2) 共混膜试样制备。按照不同的共混比例将一定质量的固体溶解于 16 mL 的三氯甲烷,在室温下搅拌 16 h。聚合物溶液缓慢倒在 10 cm × 10 cm 水平放置的洁净玻璃板上,流延成膜,固定干燥 60 d。

1.4 结构表征及性能测试

核磁共振氢谱 ($^1\text{H-NMR}$) 分析: 合成的样品溶解在 0.6 mL 含有 0.03% TMS 的氘代氯仿中进行测试。在解析图谱时将 CDCl_3 峰信号标定在 $\delta=7.26$ 。根据峰面积推测星型结构并估算了分子量。

GPC 分析: 使用凝胶渗透色谱法测得 PCL 的分子量和分布,使用 Waters Styragel HT-4 和 HT-3 色谱柱联用和 Waters 2414 折射率检测器。三氯甲烷作流动相,洗脱速率 1.0 mL/min,温度为 35℃。校准标准使用具有较窄分子量分布的聚苯乙烯。

DSC 测试: N_2 氛下采用加热-冷却-加热循环条件,首先加热至 200℃ 以消除热历史,然后将样品以 10℃/min 的速率从 200℃ 冷却至 0℃,再从 0℃ 以 10℃/min 的速率加热至 200℃,获得热力学参数,并根据式 (1) 计算 PLA 的结晶度^[23]。

$$X_c = \frac{\Delta H_m - \Delta H_c}{W_f \Delta H_m^0} \times 100\% \quad (1)$$

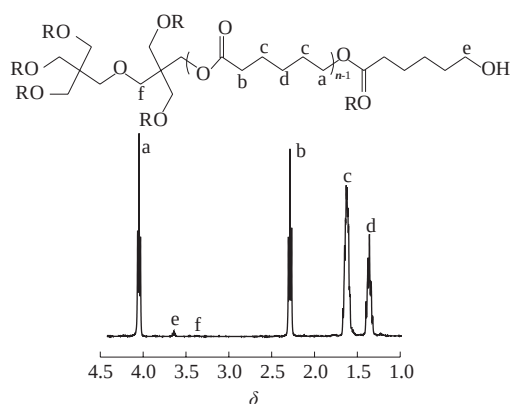
其中 X_c 是结晶度; ΔH_m 和 ΔH_c 分别是测得的熔融和冷结晶的焓; W_f 是试样中相应组分的质量百分比; ΔH_m^0 是 PLA 结晶的理论熔融焓 (93.7 J/g)。

拉伸性能测试: 参照 GB/T 16421-1996 标准,使用拉伸试验机在室温下测量膜的拉伸性能,测试速度 (30 ± 1) mm/min。通过应力-应变曲线得到拉伸强度和断裂伸长率,每组数据至少测量 5 个样本取平均值。

2 结果与讨论

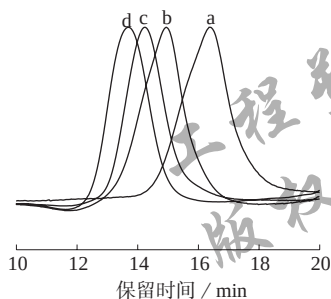
2.1 星型 PCL 合成

图 1 显示了合成目标为分子量 10 000 的六臂星型 PCL 的 $^1\text{H-NMR}$ 光谱。其主要特征峰的面积、裂分和化学位移与 PCL 相吻合^[21],证明成功合成了 PCL。与醚键连接的 $\text{CH}_2(\text{f})$ 的信号出现在 $\delta=3.39$,与末端羟基 (—OH) 连接的 PCL 链的 $\text{CH}_2(\text{e})$ 出现在 $\delta=3.65$ 。“e”的峰面积是“f”的 3 倍,6 个羟基都引发了 CL 的聚合,形成了六臂 PCL。PCL 链节中羰基邻位 CH_2 “b”与“e”的积分面积比为 50 : 2,估算出单臂的聚合度为 25,进而推算出分子量为

图1 六臂 PCL 的 ^1H -NMR 谱图

17 370。

图2为具有不同臂数的PCL的GPC谱图,其中每个臂的分子量设计为5000。可以看到所有聚合物呈现单峰,随着臂数增加,出峰保留时间变短。通过NMR估算的分子量及GPC测试获得的分子量和分散度结果列于表1中。



PCL 臂数: a—2; b—3; c—4; d—6

图2 单臂分子量为5000具有不同臂数的星型PCL的GPC谱图

表1 不同星型PCL的分子量测试和计算结果

样品 ¹⁾	预期分子量	$M_{\text{NMR}}^{2)}$	GPC ³⁾	
			M_n	M_w/M_n
A2-10000	10000	9131.2	7886	1.27
A3-15000	15000	11539	17361	1.28
A4-20000	20000	18208	25756	1.23
A6-30000	30000	22942	33945	1.18
A3-10000	10000	10125	11630	1.26
A4-10000	10000	11286	13578	1.21
A6-10000	10000	17370	11570	1.26

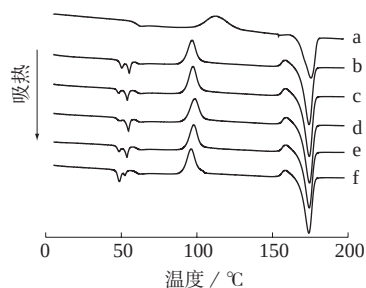
注:1)“A”代表星型结构,第二个数字代表的是具体的臂数,最后的数字表示理论数均分子量;2)基于NMR光谱中峰面积的估计分子量;3)GPC分析测量得到的数均分子量 M_n ,重均分子量 M_w 和分散度 M_w/M_n 。

由表1可以看出,根据 ^1H -NMR估算的星型PCL的分子量随臂数增加误差变大。这是由于根据NMR推算的聚合度是每条单臂的,臂数增多会使这一误差变大。尽管GPC测试结果偏离理论值,

但变化趋势是一致的,并且分散度都接近1.2。在反应时,同一引发剂中每个羟基的反应性是一致的,因此每个臂长度是相近的。也就是说,通过改变引发剂、改变其与CL的比例可以很好地控制臂数和臂长。

2.2 共混膜的热学行为分析

图3为PLA与PLA/PCL共混物的第二次加热DSC曲线,详细数据列于表2和表3,其中 T_c 为结晶温度, ΔH_c 为结晶焓, T_m 为熔融温度, ΔH_m 为熔融焓, X_c 为结晶度。如表2所示,PLA/PCL共混物中PLA组分的 T_g 约为 60°C ,与纯PLA(60.41°C)相比没有太大变化。共混物中PLA相的冷结晶温度低于纯PLA,并且冷结晶峰宽度变窄,冷结晶变得相对容易。相比之下,共混物中PLA基质的熔融焓明显高于纯PLA。根据计算,共混物中PLA的结晶度是纯PLA的2倍。由于PLA和PCL的微相容性造成相界面局部链移动性活跃,所以PLA结晶效应的增强^[24]。然而PLA的结晶度增加,但有序性降低。这可以从PLA的熔融峰的对



a—PLA; b—PLA/A2-10000-PCL; c—PLA/A3-15000-PCL;
d—PLA/A4-20000-PCL; e—PLA/A6-30000-PCL;
f—PLA/A6-10000-PCL

图3 PLA/PCL共混膜的DSC曲线

表2 PLA与共混物中PLA相的热力学数据

PCL 类型	$T_g/^\circ\text{C}$	$T_c/^\circ\text{C}$	$\Delta H_c/(J \cdot g^{-1})$	$T_m/^\circ\text{C}$	$\Delta H_m/(J \cdot g^{-1})$	$X_c/\%$
无	60.41	112.79	23.85	174.88	39.26	16.45
A2-10000	59.92	96.54	16.19	173.80	44.57	33.65
A3-15000	60.58	97.10	18.86	173.86	47.73	34.23
A4-20000	60.32	98.33	18.23	174.02	49.28	36.82
A6-30000	59.80	97.61	18.23	173.81	47.70	34.95
A6-10000	59.59	95.94	20.73	173.53	48.37	32.78

表3 共混物中PCL和PLA的物理老化熔融温度和焓

PCL 类型	$T_{m,PCL}/^\circ\text{C}$	$\Delta H_{m,PCL}/(J \cdot g^{-1})$	$T_{m,PLA}/^\circ\text{C}$	$\Delta H_{m,PLA}/(J \cdot g^{-1})$
A2-10000	48.11	1.40	53.65	1.94
A3-15000	46.13	0.80	52.18	2.09
A4-20000	45.93	0.53	52.59	2.73
A6-30000	46.28	1.10	51.85	2.22
A6-10000	46.32	3.00	51.30	0.59

称性得知,在 PLA 的主要熔融峰之前出现小的放热峰正是由在加热过程中从无序的 α' -型晶体到有序的 α -型晶体的相变引起的。

从图 3 还可以看出,在约 50℃时发现了两个吸热峰。较低温度下的吸热峰对应于 PCL 的熔融吸热,后者是 PLA/PCL 共混物中 PLA 的物理老化吸热现象^[25]。表 3 中每种样品的焓值代数和约为 3.0 J/g,但是纯 PLA 的 DSC 曲线没有发现这一现象。这表明 PLA 的物理老化与 PCL 相关,由此笔者认为共混物中 PLA 的老化现象主要发生在了 PCL 与 PLA 的相界面层。

2.3 拉伸试验

图 4 给出了分子量为 10 000 的六臂 PCL 与 PLA 共混比改变对共混物膜力学性能的影响。当 PCL 的比例增加时,拉伸强度逐渐降低。PCL 含量在 0~10% 时断裂伸长率显著增加,10% 时达到最大值,然后逐渐开始下降。PCL 的链结构柔性较 PLA 高,而聚合物共混必然会综合两种聚合物的特性,因此拉伸强度会随着 PCL 含量升高而逐渐降低。这也使得 PCL 含量较少时断裂伸长率逐渐升高。继续增加 PCL 含量时断裂伸长率反而会下降,这是因为 PLA/PCL 相界面的粘结效果不佳引起的, PCL 的掺入量越多这一效果表现得越明显。因此共混膜的拉伸性能受 PCL 共混比的影响很大, PCL 含量为 10% 时得到令人满意的结果。

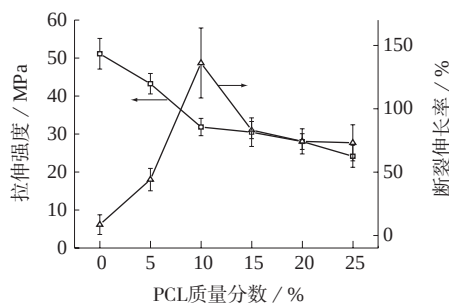


图4 拉伸强度和断裂伸长率与混合物中 PCL 含量的关系曲线

图 5 显示了在共混比 (PLA/PCL=9/1) 和臂长 (5 000) 相同的情况下, PCL 臂数变化对共混膜拉伸性能的影响。可以看出,拉伸强度和断裂伸长率随臂数增加近似呈线性增加, PCL 臂数为 6 时共混物的拉伸性能最佳,拉伸强度和断裂伸长率分别为 35 MPa 和 197%。根据 T_g 变化可以看出 PCL 臂数增多与 PLA 基质的相容性略有增加,表明 PCL 与 PLA 产生更多的物理纠缠,从而影响了共混物的力学性能。

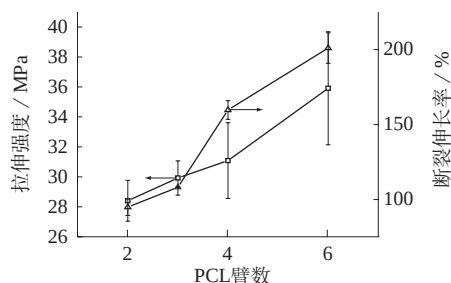


图5 共混物薄膜的拉伸性能随 PCL 臂数的变化趋势

图 6 显示了在共混比 (PLA/PCL=9/1) 和臂数为 6 不变的情况下,臂长变化对共混物力学性能的影响。对于分子量不同的六臂 PCL 加入 PLA 时,断裂伸长率大幅度提升,拉伸强度不同程度下降,但是分子量为 30 000 的 PCL 加入时拉伸强度较高。

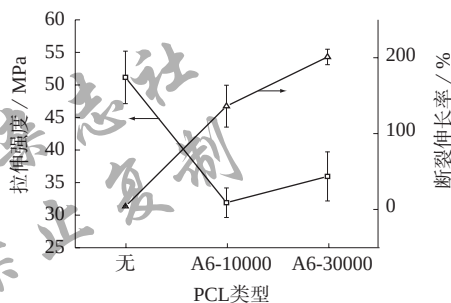
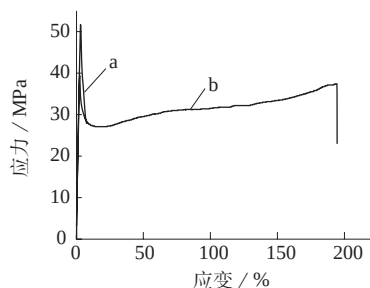


图6 不同六臂对 PLA 增韧效果

图 7 为 PLA 和 PLA/A6-30000-PCL 流延薄膜的拉伸测试的应力-应变曲线。可以看出 PLA 是脆性的,力学性能与之前报道的一致^[26]。共混物显示出明显的屈服点、颈缩和更大的韧性。这表明 PCL 的加入使 PLA 由脆性转变为了韧性。



a—PLA 流延膜; b—PLA/A6-30000-PCL 流延膜

图7 PLA 和 PLA/六臂 PCL 共混膜的应力-应变曲线

3 结论

加入星型 PCL 不但可以改变 PLA 的结晶性,而且对 PLA 的韧性产生重要影响。共混比、星型 PCL 的臂数和臂长是三个重要的参数。其中共混比对 PLA 的韧性的影响最大, PLA 质量分数为在 10% 时断裂伸长率达到最大值。臂数也对 PLA 韧

性造成影响,臂数越多韧性越强,在共混比相同的情况下,共混六臂 PCL 的 PLA 展现出最佳韧性。在臂长为 5 000 时,10% PCL 与 PLA 共混可达到最大断裂伸长率为 197%,拉伸强度为 35.9 MPa。这样的力学性能可以达到多个行业对包装材料的要求,可以替代现有的不可降解的塑料包装,减少白色污染。

参考文献

- [1] Gandini A, Lacerda T M. From monomers to polymers from renewable resources:Recent advances[J]. *Progress in Polymer Science*,2015,48:1–39.
- [2] Drumright R E, Gruber P R, Henton D E. Polylactic acid technology[J]. *Advanced Materials*,2000,12(23):1 841–1 846.
- [3] Datta R, Henry M. Lactic acid:Recent advances in products, processes and technologies-a review[J]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*,2006,81(7):1 119–1 129.
- [4] Tokiwa Y, Calabia B P. Biodegradability and biodegradation of poly(lactide)[J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*,2006,72(2):244–251.
- [5] Dorgan J R, Lehermeier H J, Palade L I, et al. Polylactides: Properties and prospects of an environmentally benign plastic from renewable resources[J]. *Macromolecular Symposia*,2001,175(1):55–66.
- [6] Bonilla J, Fortunati E, Vargas M, et al. Effects of chitosan on the physicochemical and antimicrobial properties of PLA films[J]. *Journal of Food Engineering*,2013,119(2):236–243.
- [7] Tian H, Tang Z, Zhuang X, et al. Biodegradable synthetic polymers:Preparation, functionalization and biomedical application[J]. *Progress in Polymer Science*,2012,37(2):237–280.
- [8] Oyama H T T, Cortella L R X, Rosa I N S, et al. Assessment of the biocompatibility of the PLA–PLCL scaffold obtained by electrospinning[J]. *Procedia Engineering*,2015,110:135–142.
- [9] Li H, Song P, Qiao T, et al. A quaternary composite fiber membrane for guided tissue regeneration[J]. *Polymers for Advanced Technologies*,2016,27(2):178–184.
- [10] Rasal R M, Janorkar A V, Hirt D E. Poly(lactic acid) modifications[J]. *Progress in Polymer Science*,2010,35(3):338–356.
- [11] Hiljanen-Vainio M, Varpomaa P, Seppälä J, et al. Modification of poly(L-lactides) by blending:Mechanical and hydrolytic behavior[J]. *Macromolecular Chemistry & Physics*,1996,197:1 503–1 523.
- [12] Wang M, Wu Y, Li Y D, et al. Progress in toughening poly(lactic acid) with renewable polymers[J]. *Polymer Reviews*,2017,57(4):1–37.
- [13] Krishnan S, Pandey P, Mohanty S, et al. Toughening of polylactic acid: An overview of research progress[J]. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*,2015,55(15):1 623–1 652.
- [14] Anderson K S, Schreck K M, Hillmyer M A. Toughening polylactide[J]. *Polymer Reviews*,2008,48(1):85–108.
- [15] Woodruff M A, Hutmacher D W. The return of a forgotten polymer-polycaprolactone in the 21 st century[J]. *Progress in Polymer Science*,2010,35(10):1 217–1 256.
- [16] Vert M, Li S M, Spenlehauer G, et al. Bioresorbability and biocompatibility of aliphatic polyesters[J]. *Journal of Materials Science Materials in Medicine*,1992,3(6):432–446.
- [17] Tsuji H, Ikada Y. Blends of aliphatic polyesters.I.Physical properties and morphologies of solution-cast blends from poly(DL-lactide) and poly(ϵ -caprolactone)[J]. *Journal of Applied Polymer Science*,1996,60(13):2 367–2 375.
- [18] Wang L, Ma W, Gross R A, et al. Reactive compatibilization of biodegradable blends of poly(lactic acid) and poly(ϵ -caprolactone)[J]. *Polymer Degradation & Stability*,1998,59(1):161–168.
- [19] Matta A K, Umamaheswara R R, Suman K N S, et al. Preparation and characterization of biodegradable PLA / PCL polymeric blends [J]. *Procedia Materials Science*,2014,6:1 266–1 270.
- [20] Broz M E, VanderHart D L, Washburn N R. Structure and mechanical properties of poly(d, l-lactic acid) / poly(ϵ -caprolactone) blends[J]. *Biomaterials*,2003,24:4 181–4 190.
- [21] Xie W, Jiang N, Gan Z. Effects of multi-arm structure on crystallization and biodegradation of star-shaped poly(epsilon-caprolactone)[J]. *Macromolecular Bioscience*,2008,8(8):775–784.
- [22] Ji J, Liao X, Bai J, et al. Ring-banded spherulites of six-arm star-shaped poly(ϵ -caprolactone)with different arm length via CO₂[J]. *Colloid & Polymer Science*,2015,293:2 311–2 319.
- [23] Bai H, Hao X, Gao J, et al. Tailoring impact toughness of poly(l-lactide) / poly(ϵ -caprolactone)(PLA / PCL) blends by controlling crystallization of PLA matrix[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*,2012,4:897–905.
- [24] Sakai F, Nishikawa K, Inoue Y, et al. Nucleation enhancement effect in poly(L-lactide)(PLA) / poly(ϵ -caprolactone)(PCL) blend induced by locally activated chain mobility resulting from limited miscibility[J]. *Macromolecules*,2009,42(21):8 335–8 342.
- [25] Pan P, Liang Z, Zhu B, et al. Roles of physical aging on crystallization Kinetics and induction period of poly(L-lactide)[J]. *Macromolecules*,2008,41:8 011–8 019.
- [26] Javadi E, Babaei A, Nouri M. Correlation of the morphological and mechanical properties of a biodegradable blend based on polylactic acid[J]. *Journal of Macromolecular Science, Part B:Physcis*,2017,56(3):194–201.