

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2016.01.008

含磷蓖麻油基聚氨酯增韧改性聚乳酸研究

冯晋荃,张独伊,王标兵

(常州大学材料科学与工程学院,江苏常州 213164)

摘要:以蓖麻油、苯基酰氯、二苯甲烷二异氰酸酯和苯基二氯化磷为原料,合成了含磷蓖麻油基聚氨酯(PUR),将其与聚乳酸(PLA)采用熔融共混的方法在密炼机上制备了 PLA/PUR 共混物。采用万能试验机、动态热力学分析仪和扫描电子显微镜分析了蓖麻油基 PUR 含量不同共混物的拉伸性能、动态热力学性能和冲击断面形态结构。结果表明,当 PUR 含量为 20% 时,共混物的冲击强度达到 5.25 kJ/m^2 ,与纯 PLA 相比提高了 2.3 倍;随着 PUR 含量的增加,PLA 的结晶性能下降。

关键词:聚乳酸;聚氨酯;蓖麻油;增韧;力学性能

中图分类号: TQ326.9 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2016)01-0037-04

Investigation on Toughening Modification of Polylactic Acid by Phosphine-containing Castor Oil Based Polyurethane

Feng Jinquan, Zhang Duiyi, Wang Biaoqing

(School of Materials Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract : The phosphine-containing castor oil based polyurethane was synthesized using castor oil, benzoyl chloride, dichlorophenylphosphine and diphenyl-methane-diisocyanate as starting materials, and polylactic acid / polyurethane blends were prepared by melt-blending on a internal mixer. The mechanical properties, dynamic mechanical properties and microstructure of the blends with different polyurethane contents were investigated via universal test machine, dynamic mechanical analyzer and scanning electron microscope. The results showed that the impact strength of polylactic acid / polyurethane blend with 20% polyurethane was up to 5.25 kJ/m^2 and increased by 2.3 times as compared with the pure polylactic acid, and the crystallizability of polylactic acid was found to decrease with the increasing of polyurethane content.

Keywords : polylactic acid ; polyurethane ; castor oil ; toughening ; mechanical property

近年来,聚乳酸(PLA)、纤维素和植物油等新兴可再生资源不断涌现,并已被广泛地运用于诸多领域^[1-2],如生物基多元醇的制备、可生物降解超支化聚氨酯(PUR)的合成以及生物可降解复合材料性能的研究等。蓖麻油作为一种易于获取且价格低廉的植物油,与其它植物油相比有着较高的平均官能度和活性基团,大量羟基的存在使得蓖麻油可以作为合成 PUR 的原料^[3]。通过对蓖麻油进行封端和改性^[4-8],现已可制备出具有阻燃、耐磨损以及弹性优异等集诸多优点于一体的蓖麻油基 PUR。通过开发和使用蓖麻油等生物可再生资源作为石油产品的替代品,既解决了石油资源日益匮乏的燃眉之急,又迎合了绿色环保的发展需求。

PLA 作为一种绿色天然可生物降解的新型材料^[9-10],其原料为植物淀粉,可经微生物作用降解为乳酸^[11-12],对环境友好,符合绿色环保的要求。现

今以 PLA 为原料,通过添加各种功能助剂,可以制备各种功能性复合材料,例如通过电纺丝技术等方法制备 PLA 复合抗菌材料等^[13-14],除此之外,以 PLA 为基体的复合材料在经过改性之后,在食品包装及生物降解医用材料等领域都有广泛的应用^[15-16]。然而,PLA 虽然有着较高的模量和较好的加工性能,但其合成工艺复杂,材料韧性较差、质地硬且脆,并容易在使用过程中发生弯曲变形等缺点,限制了 PLA 的进一步推广和应用。

如今已有不少文献对改善 PLA 的性能^[17-19]和优化 PLA 的合成工艺进行了报道。笔者以 PLA 的增韧改性作为主要研究目标,采用绿色环保改性蓖麻油作为原料合成含磷 PUR,将弹性体通过密炼机

联系人:王标兵,教授,博导,主要从事高性能和功能化高分子材料的研究

收稿日期:2015-10-16

与 PLA 共混,得到含磷蓖麻油基 PUR 改性 PLA,其韧性有了较大提高。

1 实验部分

1.1 原材料

蓖麻油:分析纯,酸值 ≤ 4 mg KOH/g,羟值 171 mg KOH/g,中国永丰化学试剂厂;

苯甲酰氯、吡啶、辛酸亚烯、1,4-丁二醇:分析纯,国药集团化学试剂有限公司;

苯基二氯化磷(DCPP):分析纯,梯希爱(上海)化成工业发展有限公司;

二苯甲烷二异氰酸酯(MDI)、钛酸四丁酯:工业级,万华化学集团股份有限公司;

PLA:工业级,美国 Cargill Dow 公司。

1.2 仪器与设备

微量注射成型仪:德国 Haake 公司;

密炼机:PPT-3/ZZL-40 型,广州市普同实验分析仪器有限公司;

电子万能试验机:WDT II-10 型,深圳市凯强利实验仪器有限公司;

冲击试验机:XJU-22 型,承德试验机有限责任公司;

扫描电子显微镜(SEM):JSM-6360LA 型,日本电子株式会社;

动态热力学分析仪:DMA8000 型,美国 Perkin Elmer 公司。

1.3 试样制备

(1) 含磷蓖麻油基 PUR 的制备。

为了制备线性大分子 PUR 弹性体,需先对蓖麻油进行封端处理,以降低其官能度。将蓖麻油与一定比例的苯甲酰氯依次加入三口圆底烧瓶中,于 0℃冰水浴反应 12 h,之后通过滴定法测定产品的羟值,经计算得到封端蓖麻油的官能度,将制备得到的封端蓖麻油装入瓶中备用。对蓖麻油进行封端处理后,倒入装有机搅拌装置的三口烧瓶中于 120℃下抽真空脱水 7 h,然后加入占蓖麻油物质的量 1/2 的 DCP,并加入吡啶作为缚酸剂,于常温下反应 12 h。之后,按质量比蓖麻油:MDI:1,4-丁二醇:辛酸亚烯=100:50:0.1:0.05,将 MDI,1,4-丁二醇和辛酸亚烯依次加入瓶中,其中 1,4-丁二醇和辛酸亚烯分别为扩链剂和催化剂。加入后升温至 60℃抽真空脱气 30 min,继续升温至 80℃反应 20 min。反应结束后,趁热将其倒入聚四氟乙烯模具中,于鼓风烘箱中 120℃下高温固化 24 h,制备

得到含磷蓖麻油基 PUR。

(2) PLA 的增韧改性。

将 PLA 放入烘箱中,于 80℃下抽真空脱水 12 h。将按不同配比,将一定量的 PLA 与含磷蓖麻油基 PUR 和其他助剂简单混合后,在密炼机中进行密炼,熔体温度为 190℃,螺杆转速为 30 r/min,将密炼后得到的改性 PLA 于真空烘箱中 80℃干燥 6 h。将干燥后的改性 PLA 于微量注射成型仪(模具温度 55℃)中制备测试样条。

1.4 性能测试

拉伸性能按 GB/T 1040-2006 测试,试样为哑铃状,拉伸速率为 10 mm/min;

缺口冲击性能按 GB/T 1843-2008 测试,缺口深度为 2 mm;

微观形貌表征:使用 SEM 对冲击样条断面进行扫描,观察断面的形貌,检测 PLA 和 PUR 的相容性;

动态热力学性能:采用单悬臂模式测试,从 -50℃开始将试样以 3℃/min 的速率升温至 150℃,频率 1 Hz。

2 结果与讨论

2.1 力学性能

图 1 为 PUR 含量对 PLA/PUR 共混物拉伸性能的影响。从图 1 可以发现,共混物的拉伸强度随着 PUR 含量的增加呈下降趋势。当 PUR 质量分数为 10%,20% 和 30% 时,共混物的拉伸强度分别为 47.58,45.39,34.80 MPa,与纯 PLA 的拉伸强度(50.90 MPa)相比分别降低了 6.52%,10.82% 和 31.63%。这是因为含磷 PUR 中,来自于蓖麻油中的脂肪族长碳链具有非常高的柔性,尽管在改性时引入了苯环结构,增强了 PUR 的刚性,但分子链段柔性占主导地位,含磷 PUR 仍呈现出弹性体特性,因此含磷 PUR 的加入必然使改性 PLA 的拉伸强度有所降低。由图 1 还可以看出,PLA/PUR 共混物的

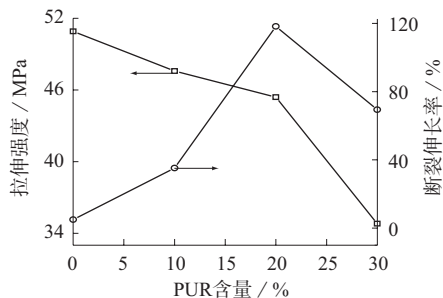


图 1 PUR 含量对 PLA/PUR 共混物拉伸性能的影响

断裂伸长率随着 PUR 含量的增加而呈上升趋势,当 PUR 质量分数为 20% 时,PLA/PUR 共混物的断裂伸长率达到最大值,此时 PUR 于 PLA 中分散均匀,对 PLA 的断裂伸长率有较大的改善。

图 2 为 PUR 含量对 PLA/PUR 共混物冲击性能的影响。由图 2 可以看出,共混物的冲击强度随着 PUR 含量的增加呈现先提高后降低的趋势。当含磷 PUR 含量为 20% 时,改性 PLA 的冲击强度最高,达到 5.25 kJ/m^2 ,与纯 PLA (1.58 kJ/m^2) 的冲击强度相比,提高了 2.3 倍。其后随着 PUR 含量的增加,共混物的冲击强度下降。这可能是由于含磷 PUR 与 PLA 只能部分相容,在含磷 PUR 含量适度时,其在 PLA 基体中分散良好,作为一种弹性体能在受到外力冲击时吸收大量的能量,提高 PLA 基体的韧性。但在含磷 PUR 含量较高时, PUR 分散相容易聚集,此时 PUR 颗粒充当了应力集中点,导致其增韧效果变差。

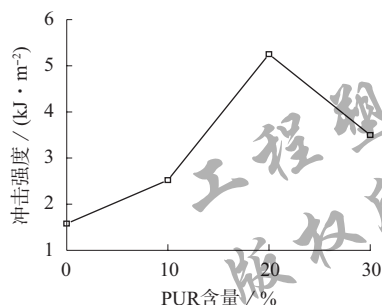
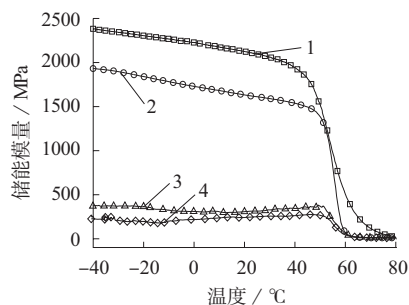


图 2 PUR 含量对 PLA/PUR 共混物冲击性能的影响

2.2 动态热力学性能

图 3 示出 PLA/PUR 共混物的储能模量与温度的关系曲线。从图 3 可以看出,在测试温度低于玻璃化转变温度 (T_g) 时,所有样品的储能模量基本上保持不变,而当温度高于 T_g 时,样品的储能模量急剧下降。另一方面,随着 PUR 含量的增大,改性 PLA 的储能模量大幅降低,这可能是因为, PUR

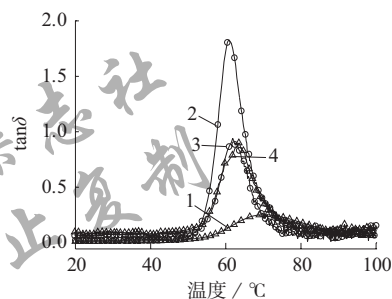


PUR 含量: 1—0; 2—10%; 3—20%; 4—30%

图 3 PUR 含量对 PLA/PUR 共混物储能模量的影响

作为一种弹性体,其本身刚性较差,在低添加量下, PUR 会使改性 PLA 的储能模量有一定的下降但是并不显著;同时由于 PUR 的加入使得 PLA 的结晶受到阻碍,随着 PUR 添加量的增大, PLA 的结晶愈发受到限制,最终导致改性 PLA 的储能模量随着 PUR 含量的增加而显著下降。

图 4 给出了 PLA/PUR 共混物的损耗因子 ($\tan \delta$) 随温度的变化趋势。所有试样均出现了一个转变峰,所对应的温度为共混物中 PLA 基体的 T_g 。随着 PUR 含量的增加, PLA/PUR 共混物的 T_g 逐渐向低温移动,这是由于 PUR 的加入阻碍了 PLA 的结晶,分子的运动能力得到了增强,且随着 PLA 加入量的增大,这一现象越发明显。

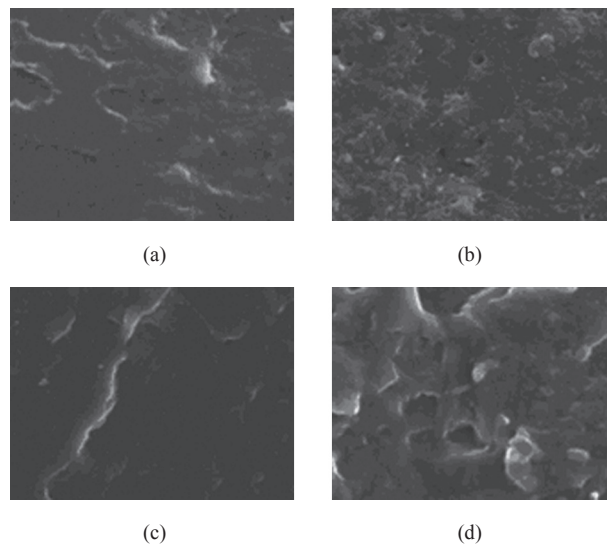


PUR 含量: 1—0; 2—10%; 3—20%; 4—30%

图 4 PUR 含量对 PLA/PUR 共混物 $\tan \delta$ 的影响

2.3 增韧改性 PLA 的微观形态

图 5 是经悬臂梁冲击试验后改性 PLA 样条的冲击断面 SEM 照片。从图 5 可以看出,未添加 PUR 的纯 PLA 断面平整,较为光滑,说明在冲击过程中发生的是脆性断裂。随着 PUR 含量的增加,断



PUR 含量: a—0; b—10%; c—20%; d—30%

图 5 PLA/PUR 共混物冲击断面的 SEM 照片

面由平整逐渐变得粗糙,断裂层面深且有较多韧窝,断裂过程出现韧性断裂。当PUR含量达到30%时,断面则出现了较为明显的裂纹和凹坑,这表明随着PUR含量的增多,PUR和PLA之间的结合程度降低。

3 结论

(1) 当PUR质量分数为20%,改性PLA的韧性最好,冲击强度达到了 5.25 kJ/m^2 ,与纯PLA相比提高了2.3倍。

(2) 随着PUR含量的增加,改性PLA的结晶性能下降,改性PLA的 T_g 向低温方向移动,储能模量也随之降低。

(3) 随着PUR含量的增加,冲击样条断面的SEM照片上可以发现断面由平滑变为粗糙,断裂层面较深出现韧窝,材料由脆性断裂转变为韧性断裂。

参考文献

- [1] Azcan N, Demirel E, Erciyes A, et al. Microwave heating application to produce dehydrated castor oil[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2011, 50(1):398–403.
- [2] Bibekananda D, Kuldeep G, Manabendra M, et al. Biodegradable hyperbranched epoxy from castor oil-based hyperbranched polyester polyol[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2014, 5(2):445–453.
- [3] Palanisamy A, Rao B S, Mehazabeen S. Diethanolamides of castor oil as polyols for the development of water-blown polyurethane foam[J]. Journal of Polymers and the Environment, 2011, 19(3):698–705.
- [4] Yao Chen, Li Xinsong, Neoh K G, et al. Antibacterial poly(D, L-lactide)(PDLA) fibrous membranes modified with quaternary ammonium moieties[J]. Chinese Journal of Polymer Science, 2010, 28(4):581–588.
- [5] Jing Z, Yong S C, Chang G Y, et al. Cellulose–hemicellulose and cellulose–lignin interactions during fast pyrolysis[J]. ACS Sustainable Chem Eng, 2015, 3(2):293–301.
- [6] Snyder S S, Anastasiou T J, Uhrich K E. In vitro degradation of an aromatic polyanhydride with enhanced thermal properties[J]. Polym Degrad Stab, 2015, 115:70–76.
- [7] Elayaraja K, Kishor S, Sai R, et al. Copolyesters from soybean oil for use as resorbable biomaterials[J]. ACS Sustainable Chem Eng, 2015, 3(5):880–891.
- [8] Salmiah I, Azizan A, Nor S M. Characterization of novel castor oil-based polyurethane polymer electrolytes[J]. Polymers, 2015, 7(4):747–759.
- [9] Fan Yinqing, Yu Zhuoyi, Cai Yanhua, et al. Crystallization behavior and crystallite morphology controlling of poly(L-lactic acid) by adding *N, N'*-bis(benzoyl) sebacic acid dihydrazide[J]. Polymer International, 2013, 62(4):647–657.
- [10] Cai Yanhua. Crystallization and melting behavior of biodegradable poly(L-lactic acid) / talc composites[J]. E-Journal of Chemistry, 2012, 9(3):1 569–1 574.
- [11] 梅芳芳, 彭娅, 孙飞, 等. 聚乳酸改性的研究进展 [J]. 工程塑料应用, 2011, 39(9):89–91.
Mei Fangfang, Peng Ya, Sun Fei, et al. Progress of the modification study of polylactic acid[J]. Engineering Plastics Application, 2011, 39(9):89–91.
- [12] 钮金芬, 姚秉华, 闫焯. 生物降解塑料聚乳酸研究进展 [J]. 工程塑料应用, 2010, 38(4):89–92.
Niu Jinfen, Yao Binhua, Yan Ye. The research progress of biodegradable plastics polylactic acid[J]. Engineering Plastics Application, 2010, 38(4):89–92.
- [13] Xu Xiaoyi, Yang Qingbiao, Wang Yongzhi, et al. Biodegradable electrospun poly(L-lactide) fibers containing antibacterial silver nanoparticles[J]. European Polymer Journal, 2006, 42(5):2 081–2 087.
- [14] Kurtycz P, Karwowska E, Ciach T, et al. Biodegradable polylactide(PLA) fiber mats containing Al_2O_3 -Ag nanopowder prepared by electrospinning technique-antibacterial properties[J]. Fibers and Polymers, 2013, 14 (8):1 248–1 253.
- [15] Longano D, Ditaranto N, Cioffi N, et al. Analytical characterization of laser-generated copper nanoparticles for antibacterial composite food packaging[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2012, 403:1 179–1 186.
- [16] Nguyen T T T, Chung O H, Park J S. Coaxial electrospun poly(lactic acid) / chitosan (core / shell) composite nanofibers and their antibacterial activity[J]. Carbohydrate Polymers, 2011, 86:1 799–1 806.
- [17] Vijayendran B. Bio products from bio refineries-trend, challenges and opportunities[J]. Journal of Business Chemistry, 2010, 7(3):109–115.
- [18] William C, Leon M, Theresa M, et al. Sustainable polyesters derived from glucose and castor oil: Building block structure impacts properties[J]. ACS Macro Letters, 2015, 4(3):284–288.
- [19] Megan L, Jessica M, Marc A. Tough blends of polylactide and castor oil[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2011, 2(3):3 402–3 410.