

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2015.04.006

聚丙烯酸甲酯 - 甲基丙烯酸甲酯共聚物改性聚乳酸的研究^{*}

苏桂仙,李光辉,和芹,李德玲

(唐山师范学院化学系,河北唐山 063000)

摘要:为了提高聚乳酸(PLA)的韧性,采用聚丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸甲酯(PMA-MMA)对 PLA 进行共混改性。采用悬浮聚合法,以丙烯酸甲酯(MA)、甲基丙烯酸甲酯(MMA)为共聚单体,制备珠粒状的 PMA-MMA 共聚物。通过熔融共混法,分别以 PMA-MMA 共聚物为增韧剂,聚乙二醇为增塑剂,聚乙烯蜡为润滑剂,对 PLA 进行改性,对改性后的 PLA 复合材料的热性能和力学性能进行研究。结果表明,随着 PMA-MMA 共聚物用量的增加,PLA 复合材料的拉伸强度呈先增大后减小的趋势,而断裂伸长率和冲击强度不断增大。当 PMA-MMA 共聚物用量为 15 份时,PLA 复合材料的拉伸强度达到最大值,为 52.2 MPa;当 PMA-MMA 共聚物用量为 25 份时,PLA 复合材料冲击强度为 53.26 kJ/m²,是纯 PLA 的 4.4 倍,断裂伸长率为 54.9%。PMA-MMA 共聚物与 PLA 的相容性好,有明显的增韧作用。PMA-MMA 共聚物的加入并未降低 PLA 复合材料的热性能。

关键词:聚乳酸;共混改性;共聚;增韧

中图分类号: TQ323.4

文献标识码: A

文章编号: 1001-3539(2015)04-0027-05

Research of Polylactic Acid Modified by Polymethyl Acrylate-Methyl Methacrylate Copolymer

Su Guixian, Li Guanghui, He Qin, Li Deling

(Department of Chemistry, Tangshan Normal University, Tangshan 063000, China)

Abstract : In order to improve the toughness of poly(lactic acid)(PLA), polymethyl acrylate-methyl methacrylate(PMA-MMA) copolymer was used to mix with PLA. Methyl acrylate (MA) and methyl methacrylate(MMA) were used as the monomers for the preparation of PMA-MMA copolymer by means of suspension polymerization. PLA and PMA-MMA copolymer were melt-blended with polyethylene glycol(PEG) as a plasticizer and polyethylene as a lubricant. The modified PLA composites were studied by means of heat resistance and mechanical properties. The results show that with the increase of PMA-MMA copolymer content, the elongation at break and impact strength of the composites are improved, and its tensile strength increases first and then decreases. While the content of PMA-MMA copolymer is 15 phr, the tensile strength of the composite has the best tensile strength of 52.2 MPa. While the content of PMA-MMA copolymer is 25 phr, the impact strength of the composite is 53.26 kJ/m², which is the 4.4 times of the pure PLA, and the elongation at break is 54.9%. The mechanical tests show that the mechanical properties of the composites enhance with the incorporation of PMA-MMA without decreasing heat resistance.

Keywords : polylactic acid ; blending modification ; copolymerization ; toughening

聚乳酸(PLA)是一种无毒、可生物降解的材料,具有良好的生物相容性、透明性、易加工性等,PLA 经生物降解为二氧化碳和水,不会造成环境污染。因此,其应用不仅环保,还能促进资源的可持续发展。然而 PLA 成本较高、熔体强度低、质地较脆,难以满足实际应用,需对其进行复合改性,以提高其使用性能和加工性能^[1-3]。以聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)为改性剂的增韧改性 PLA 的研究已有较多报道^[4-8],纯 PMMA 具有较好的化学耐磨性、透明性及力学性能^[9],但 PMMA 高密度的甲基侧基的存在使得改性后的材料刚性较大而韧性不足,聚丙烯酸甲酯(PMA)具有较好的粘结性及韧性,是具有

一定强度的橡胶态聚合物,但 PMA 改性后的 PLA 拉伸强度较低。采用悬浮聚合法,以丙烯酸甲酯(MA)、甲基丙烯酸甲酯(MMA)为共聚单体,制备珠粒状的聚丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸甲酯(PMA-MMA)共聚物可能兼具两者的优异性能。笔者以 PMA-MMA 共聚物为增韧改性剂,聚乙二醇(PEG)为增塑剂,聚乙烯蜡(PEW)为润滑剂,通过熔融共

^{*} 河北省教育厅项目(BJ201410),唐山师范学院团队建设重点项目(2014D08)

联系人:苏桂仙,博士,讲师,从事高分子材料改性及成型加工的研究

收稿日期:2015-02-05

混法制备 PLA 复合材料,对其热性能、力学性能等进行了研究,以便为 PLA 的增韧改性提供新的思路。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PLA: 注塑级,深圳市华光伟业有限公司;

MA, MMA: 分析纯,减压蒸馏后使用,天津希恩思生化科技有限公司;

聚乙烯醇 (PVAL): 1788,上海凯杜实业发展有限公司;

PEG: 分析纯,天津市大茂化学试剂厂;

偶氮二异丁腈 (AIBN): 分析纯,国药集团化学试剂有限公司;

碱式碳酸镁: 分析纯,上海恒远生物技术有限公司;

PEW: PEW-6,宁波孚美化工有限公司。

1.2 主要仪器与设备

双辊混炼机: SK-16 型,苏州科晟泰机械设备有限公司;

平板式压片机: QLB350 型,苏州科晟泰机械设备有限公司;

切割制样机: WZY-240 型,苏州科晟泰机械设备有限公司;

电子万能试验机: KT877S 型,苏州科晟泰机械设备有限公司;

冲击试验机: XJU-22 型,苏州科晟泰机械设备有限公司;

差示扫描量热 (DSC) 仪: DSC4000 型,美国 Perkin Elmer 公司;

热失重 (TG) 分析仪, TGA 4000 型,美国 Perkin Elmer 公司。

1.3 PMA-MMA 共聚物的制备

将 2.4 g PVAL 溶解于蒸馏水中,配制成质量分数为 1.2% 的溶液作为分散液,量取 200 mL 分散液加入到 500 mL 三口烧瓶中,然后加入 2 g 碱式碳酸镁,再分别加入减压蒸馏后的 MA 和 MMA 单体各 40 mL。将水浴升温,待水温稳定在 70℃ 后加入 0.8 g 引发剂 AIBN,反应时间为 6 h,得到珠粒状 PMA-MMA 共聚物,过滤洗涤后于 60℃ 下真空干燥 24 h,备用。

1.4 PLA 复合材料的制备

按表 1 配方称取各原材料并混合均匀,设置双辊混炼机的前辊温度为 185℃,后辊温度为 180℃,

当温度达到预设温度后继续保温 30 min; 然后启动双辊混炼机将混合物倒在两辊间进行混炼,直至混炼均匀。将混炼好的 PLA 复合材料裁剪成片状,在平板压片机上压成 4 mm 厚的板材,按照国标尺寸切割待测试。

表 1 PLA 复合材料配方

编号	PLA	PMA-MMA 共聚物	PEG	PEW
1 [#]	100	5	10	1
2 [#]	100	7.5	10	1
3 [#]	100	12.5	10	1
4 [#]	100	15	10	1
5 [#]	100	17.5	10	1
6 [#]	100	20	10	1
7 [#]	100	25	10	1

1.5 性能测试

(1) 力学性能测试。

拉伸性能按 GB/T 1040-2006 测试,拉伸速率为 5 mm/min;

冲击强度按 GB/T 1043-2008 测试。

(2) 热性能测试。

DSC 分析: 氮气气氛,温度范围为 20~250℃,升温速率为 20℃/min;

TG 分析: 温度范围为 50~600℃,升温速率为 20℃/min。

2 结果与讨论

2.1 PMA-MMA 共聚物用量对 PLA 复合材料拉伸性能的影响

PMA-MMA 共聚物用量对 PLA 复合材料拉伸强度和断裂伸长率的影响如图 1、图 2 所示。

由图 1 可知,当 PLA 中加入增韧剂 PMA-MMA 共聚物后,PLA 复合材料的拉伸强度呈现先上升后下降的变化趋势,当 PMA-MMA 共聚物用量为 15 份时,PLA 复合材料的拉伸强度达到最大值,为 52.2 MPa,之后随着 PMA-MMA 共聚物用量的增加,PLA 复合材料的拉伸强度迅速下降。其原因是当 PMA-MMA 共聚物用量较少时,PMA-MMA 共聚物与基体 PLA 间的相容性好。PMA-MMA 共聚物中的甲基和酯基侧基减弱了 PLA 分子链之间的作用力,提高了 PLA 链段的运动能力,使 PLA 复合材料的脆性降低,在拉伸过程中发生韧性断裂。PMA-MMA 共聚物的酯基与 PLA 主链上的酯基形成氢键,使 PLA 复合材料的拉伸强度提高,并且所产生的增强效应大于纯 PMA-MMA 共聚物拉伸强度低的负面效应,使 PLA 复合材料的拉伸强度随着 PMA-MMA 共聚物用量的增加而提高。但由

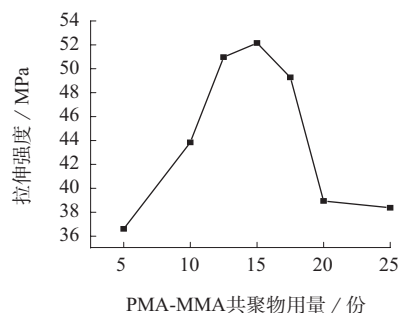


图1 PMA-PMMA 共聚物用量对 PLA 复合材料拉伸强度的影响

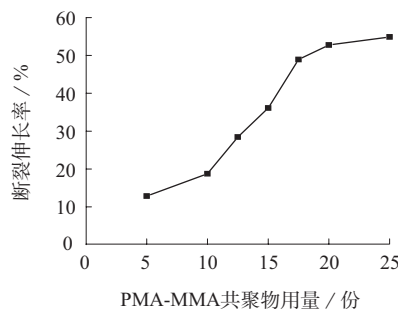


图2 PMA-PMMA 共聚物用量对 PLA 复合材料断裂伸长率的影响

于 PMA-MMA 共聚物是弹性体,其弹性模量相对较低,随着 PMA-MMA 共聚物用量的进一步增加, PMA-MMA 共聚物在 PLA 基体中的分布比较密集,容易使银纹转化为裂纹,使 PLA 复合材料的拉伸强度下降。

由图2可以看出,随着 PMA-MMA 共聚物用量的增加, PLA 复合材料的断裂伸长率不断增大。当 PMA-MMA 共聚物用量少于 17.5 份时, PLA 复合材料的断裂伸长率急剧上升;当 PMA-MMA 用量超过 17.5 份时, PLA 复合材料的断裂伸长率增加趋势渐缓;当 PMA-MMA 共聚物用量为 25 份时, PLA 复合材料的断裂伸长率为 54.9%,是其用量为 5 份时的 4.3 倍。其原因是 PMA-MMA 共聚物有良好的柔顺性,能有效地改善 PLA 的韧性,使复合材料的断裂伸长率得以提高。

2.2 PMA-MMA 共聚物用量对 PLA 复合材料冲击强度的影响

PMA-MMA 共聚物用量对 PLA 复合材料冲击强度的影响如图3所示。

由图3可以看出,随着增韧剂 PMA-MMA 共聚物用量的增加, PLA 复合材料的冲击强度逐渐增大。纯 PLA 的冲击强度是 12.02 kJ/m^2 。当 PMA-MMA 共聚物用量为 5 份时, PLA 复合材料的冲击强度为 24.35 kJ/m^2 ,约为纯 PLA 的 2 倍;当 PMA-MMA 共聚物用量为 15 份时, PLA 复合材

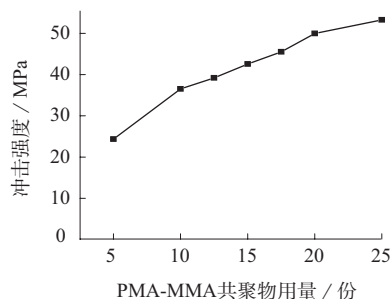


图3 PMA-PMMA 共聚物用量对 PLA 复合材料冲击强度的影响

料的冲击强度为 42.56 kJ/m^2 ;当 PMA-MMA 共聚物用量为 25 份时, PLA 复合材料的冲击强度为 53.26 kJ/m^2 ,约为纯 PLA 的 4.4 倍, PMA-MMA 共聚物的加入使得 PLA 复合材料的冲击强度明显增大。当 PLA 复合材料受到冲击作用时,作为分散相的 PMA-MMA 共聚物的弹性模量小,易发生形变,成为材料的应力集中点,使 PMA-MMA 共聚物与 PLA 粒子间的应力释放。PLA 复合材料受到冲击时会产生大量的空穴,促进了 PLA 分子链的迁移能力,同时也改善了 PLA 的柔性,此外,材料受到冲击时会产生银纹,在银纹的尖端易产生剪切带,消耗大量能量,且及时将银纹终止,防止其发展为裂纹,从而起到增韧改性的作用。

2.3 PMA-MMA 共聚物用量对 PLA 复合材料热性能的影响

相容性好的共混物的 DSC 曲线上通常只有一个玻璃化转变温度 (T_g), PMA-MMA 共聚物的侧基为酯基, PLA 主链上有酯基,使得 PLA 与 PMA-MMA 共聚物之间能够形成氢键,理论上两种材料有良好的相容性。从外观上看,所制备的 PLA 复合材料有良好的透明性。PLA 复合材料的 DSC 曲线如图4所示。

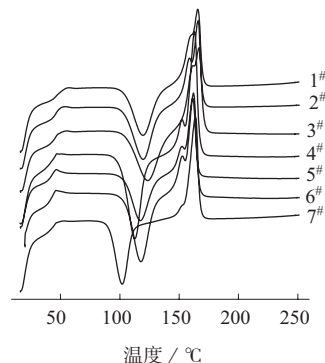


图4 PLA 复合材料的 DSC 曲线

从图4可以看出, PLA 复合材料为非均相结晶聚合物共混体系,不同增韧剂用量的 PLA 复合材料

均只有一个 T_g , 验证了 PMA-MMA 共聚物与 PLA 是相容的。PLA 复合材料的熔点均在 160°C 左右, 随着 PMA-MMA 共聚物用量的增加, PLA 复合材料的熔点呈现略有下降的趋势, 但相差在 3°C 以内。PMA-MMA 共聚物对 PLA 复合材料的热性能影响较小, 不会降低材料的使用温度。

PLA 复合材料的 TG 曲线如图 5 所示。

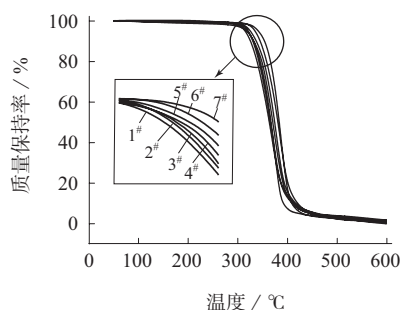


图 5 PLA 复合材料的 TG 曲线

由图 5 可以看出, 随着 PMA-MMA 共聚物用量的增加, PLA 复合材料的失重温度略有提高。在 250°C 以下, PLA 复合材料均未出现明显的热分解, 加入的 PMA-MMA 共聚物越多, PLA 复合材料相对应的热失重温度越高。在 $450\sim 600^\circ\text{C}$ 时, 所有 PLA 复合材料的热分解曲线相差很小, 趋于一致, 600°C 时的质量保持率均小于 2%, 表明在高温下, PLA 复合材料已基本完全热分解。随着 PMA-MMA 共聚物用量的增加, PLA 复合材料的热稳定性有所提高, 但基本上变化不大。这是因为 PLA 和 PMA-MMA 共聚物均由 C, H, O 组成, 且均含有酯基结构, 二者的相容性好, 且热分解温度及速率相近, 加入 PMA-MMA 共聚物对 PLA 复合材料的热性能影响不大。

PLA 复合材料的热性能数据如表 2 所示。

表 2 PLA 复合材料的热性能数据

项目	PMA-MMA 共聚物用量 / 份						
	5	10	12.5	15	17.5	20	25
$T_g / ^\circ\text{C}$	53.4	50.2	47.2	44.8	44.4	43.2	42.7
$T_{5\%} / ^\circ\text{C}$	314.7	318.0	319.3	320.7	325.1	334.5	341.3
$T_{50\%} / ^\circ\text{C}$	363.1	365.8	366.5	370.2	373.5	380.4	383.6
$T_{\max} / ^\circ\text{C}$	369.5	373.2	373.9	374.9	379.3	383.1	386.5
$Y_d / \%$	0.016	0.56	0.44	0.68	0.96	1.74	1.79

注: $T_{5\%}$, $T_{50\%}$ 分别为失重 5%, 50% 时的温度, $T_{\max}$ 为最大失重速率时的温度, Y_d 为 600°C 时的质量保持率。

纯 PMA-MMA 共聚物的 T_g 是 37.2°C , 纯 PLA 的 T_g 约为 57.1°C , PLA 复合材料的 T_g 介于两者之间。随着 PMA-MMA 共聚物用量的增加, PLA 复合材料的 T_g 向低温区域移动。根据 Fox 公式^[10], 相容共混物的 T_g 与各组分的质量分数有关。PMA-

MMA 共聚物的 T_g 较低, 因此随着其用量的增加, PLA 复合材料的 T_g 逐渐下降。

3 结论

(1) 用 PMA-MMA 共聚物与 PLA 熔融共混, 对 PLA 进行增韧改性, 制备 PLA 复合材料, 复合材料的力学性能明显提高, 当 PMA-MMA 共聚物用量为 15 份时, PLA 复合材料的拉伸强度达到最大值, 为 52.2 MPa ; 当 PMA-MMA 共聚物用量为 25 份时, PLA 复合材料冲击强度为 53.26 kJ/m^2 , 是纯 PLA 的 4.4 倍, 断裂伸长率为 54.9%。

(2) PMA-MMA 共聚物与 PLA 的相容性好, PMA-MMA 共聚物的加入并未降低 PLA 复合材料的热性能。

参考文献

- [1] 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 Binghua, Yan Ye. The research progress of biodegradable plastics poly(lactic acid) [J]. Engineering Plastics Application, 2010, 38(4): 89-92.
- [2] Nampoothiri K M, Nair N R, John R P. An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research [J]. Bioresource Technology, 2010, 101(22): 8493-8501.
- [3] Hughes J, Thomas R, Byun Y, et al. Improved flexibility of thermally stable poly(lactic acid) (PLA) [J]. Carbohydrate Polymers, 2012, 88(1): 165-172.
- [4] Lei Lin, Qiu Jianhui, Sakai E. Preparing conductive poly(lactic acid) (PLA) with poly(methyl methacrylate) (PMMA) functionalized graphene (PFG) by admicellar polymerization [J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 209: 20-27.
- [5] Velasco D, Benito L, Fernández-Gutiérrez M, et al. Preparation in supercritical CO_2 of porous poly(methyl methacrylate)-poly(l-lactic acid) (PMMA-PLA) scaffolds incorporating ibuprofen [J]. Journal of Supercritical Fluids, 2010, 54(3): 335-341.
- [6] 李思晴, 刘华, 周超. 聚乳酸与聚甲基丙烯酸甲酯相容性的研究 [J]. 塑料工业, 2011, 39(4): 65-69.
Li Siqing, Liu Hua, Zhou Chao. Study on compatibility of PLA and PMMA [J]. China Plastics Industry, 2011, 39(4): 65-69.
- [7] Samuel C, Raquez J M, Dubois P. PLLA/PMMA blends: A shear-induced miscibility with tunable morphologies and properties [J]. Polymer, 2013, 54 (15): 3931-3939.
- [8] Canetti M, Cacciamani A, Bertini F. Miscible blends of polylactide and poly(methyl methacrylate): Morphology, structure, and thermal behavior [J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2014, 52(17): 1168-1177.
- [9] 范寅清, 蔡艳华, 余诸毅, 等. 透明耐热聚乳酸共混材料的制备与

性能研究[J]. 功能材料, 2011, 42(5):842-845, 849.

Fan Yinqing, Cai Yanhua, Yu Zhuoyi, et al. Preparation and research of PLLA blend with high transparence and heat resistance[J]. Journal of Functional Materials, 2011, 42(5):842-845, 849.

[10] 华幼卿, 金日光. 高分子物理[M]. 第4版. 北京: 化学工业出版社, 2013.

Hua Youqing, Jin Riguang. Polymer physics[M]. 4th ed. Beijing: Chemical industry Press, 2013.

CHINAPLAS 2015 大浪淘金

第29届CHINAPLAS 2015国际橡塑展将于2015年5月20~23日在广州市琶洲的中国进出口商品交易会展馆拉开帷幄。

在过去的岁月,国际橡塑展与中国橡塑行业共同发展与成长,现已发展成为亚洲规模很大的橡塑业展会。本届展会的参展商数量已上升至超过3100家,展览场面积超过23万m²,规模再攀高峰。

当今世界科学技术日新月异,而CHINAPLAS国际橡塑展的展品能反映出橡塑行业的最新发展趋势,这正是专业观众到场观展的看点。近年来,机械自动化、材料多样化及功能化已成为各大制造行业的主旋律,本届CHINAPLAS国际橡塑展与各大参展商顺应行业发展,携手奏响科技发展的精彩乐章。

目前,我国的自动化机械技术水平仍不高,故高精尖的自动化技术已成为塑料机械行业关注的方向。新一届的国际橡塑展新增了工业自动化专区,云集东西方自动化行业巨头,包括日本的三菱电机(Mitsubishi Electric)、美国的罗克韦尔(Rockwell)和霍尼韦尔(Honeywell)、德国的西门子(Siemens)和ABB、中国台湾的信易(SHINI)、奥地利的恩格尔(Engel)和威猛巴顿菲尔(Wittmann)。

目前,热流道模具在各工业发达国家和地区得到极为广泛的应用,与冷浇道模具相比,热流道模具可缩短制件成型周期,节省塑料原料,消除后续工序,符合高效低能耗的发展理念,广受汽车行业和电子电器行业等高端制造业的欢迎。本届国际橡塑展将云集全球领先的热流道产品供应商,例如来自欧美的马斯特、哈斯高、圣万提,以及柳道、先锐、麦士德福。

随着包装行业的迅速发展,薄膜技术也成为业内的关注焦点之一。一次成型的多层薄膜成膜技术是包装行业的一大发展趋势。汉王顺应市场需求,推出了采用多层共挤技术的三层共挤包装机械。此外,奥地利SML兰精机械的最小拉伸薄膜生产线MiniCast也值得一看。

虽然,国内中高端塑料原料市场长期被跨国公司垄断,但近年来,本土生产企业不甘落后,不断加大研发力度,积极推广中高端塑料原料。其中,广东聚石化学将在本届国际橡塑展展出其环保阻燃PP原料,重庆国际复合材料将携高光泽增强热塑性玻璃纤维亮相,广东美联新材料将携同其最新的高端黑色母粒亮相,该产品成功打破了高端黑色母粒由外资企业垄断的局面。

除此以外,绿色塑料也是近年来塑料行业的发展大趋势之一。金晖兆隆将携其PBAT生物降解可堆肥材料亮相本

届展会,浙江海正生物材料将展示其以再生植物为基础的聚乳酸(PLA)。

今年的国际橡塑展特别开辟了复合材料及特种材料专区。在这个专区中,韩国晓星公司研发的新型聚酮、庞贝捷(PPG)公司及泰山玻璃纤维公司的高性能玻璃纤维粗纱,以及日本钟化(Kaneka)公司的人造纤维及导热复合材料等都值得关注。

以上仅是部分热门前沿技术及新产品,希望对专业观众有所帮助。

展会今年新增设专人导赏团服务,为汽车、建筑、电子、包装和医疗行业的买家提供量身定制的参观路线,可以帮助观众在最短的时间内,以最高的效率观摩到本届展会的亮点技术。更多的信息请关注官网及微信。

欲享免费入场,请于2015年3月11日前登入www.ChinaplasOnline.com/prereg预先登记成为观众,成功登记者可于开展前收到观众入场证。

此外,观众亦可通过手机版的展会网页下载应用程序进行预先登记,方便快捷。15人以上可组成参观团,享受VIP贵宾优惠。

有关详情,欢迎浏览展会网页:www.ChinaplasOnline.com或www.中国橡塑展.com。(代芳)

巴斯夫推出可再生原料聚酰胺

3月4日,巴斯夫推出了基于可再生原料的Ultramid高性能聚酰胺。

得益于出众的化学性质,Ultramid在纤维和面料中都具有加工简单、色彩鲜艳持久和强度较高等优点,可确保快速加工、高产量和均匀染色。在Ultramid聚酰胺的生产过程中,巴斯夫利用物料平衡法,以通过认证的可再生原料取代了全部的化石原料,并保持了产品的卓越性质,有助于节约化石资源,减少温室气体排放。

通过物料平衡法,可再生原料可在巴斯夫现有的一体化装置创新地代替化石原料。生物原料将分配给Ultramid等指定产品。由于配方保持不变,其质量与采用化石原料的产品完全相同。TVSD的独立认证确定,相关产品在制造过程中使用了规定数量的可再生原料。台湾羽台实业股份有限公司董事长黄明详先生表示,TVSD的认证保证了他们从巴斯夫生产基地所购买的每吨物料平衡产品都采用了适当比例的生物原料。同时,也确保了他们能够为客户生产品质优异、节约化石原料的产品。

巴斯夫在德国路德维希港、比利时安特卫普、美国自由港和巴西圣保建有Ultramid聚合装置,位于上海的全新装置也将于今年投产。(工程塑料网)