

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2014.09.013

PLA/ 环氧化蓖麻油基聚氨酯共混物的动态流变性能

李雅琼¹, 赵鑫², 王标兵¹

(1. 中北大学材料科学与工程学院, 太原 030051; 2. 中国环境科学研究院, 北京 100012)

摘要: 通过熔融共混法在密炼机上制备了聚乳酸(PLA)/ 环氧化蓖麻油基聚氨酯(E-PUR) 二元共混物, 采用旋转流变仪研究了共混物的动态流变行为。研究表明, 共混物为假塑性流体, 表现出剪切变稀行为。随 E-PUR 组分的递增, 共混物的储能模量、损耗模量、复数黏度均呈增大趋势, 且共混物逐渐由黏性响应占主导地位转变为弹性响应占主导地位。

关键词: 聚乳酸; 聚氨酯; 共混物; 动态流变行为

中图分类号: TQ342.11 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2014)09-0052-03

Dynamic Rheological Properties of PLA/Epoxidized Castor Oil-Based Polyurethane Blends

Li Yaqiong¹, Zhao Xin², Wang Biaobing¹

(1. School of Materials Science and Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China; 2. Chinese Research Academy of Environmental Science, Beijing 100012, China)

Abstract: Poly(lactic acid)/epoxidized castor oil-based polyurethane(PLA/E-PUR) binary blends were prepared on internal mixer by melt compounding, and their dynamic rheological behaviors were investigated by rotational rheometer. The results show that the blends melt are pseudo plastic fluid and exhibited shear thinning behavior. The storage modulus, loss modulus and complex viscosity of the blends increase with the increasing E-PUR content. The Han curves indicates that the elastic response gradually dominates over the viscous response with the increasing E-PUR content.

Keywords: polylactic acid; polyurethane; blend; dynamic rheological behavior

聚乳酸(PLA)作为一种环境友好型脂肪族聚酯类高分子材料,因其具有生物相容性,可生物降解性和来源于可再生资源等优异性能,使得它在生物医学、农业和包装业等领域应用广泛^[1]。而 PLA 质硬、韧性差、流动性较差等严重限制其应用范围^[2-3]。蓖麻油型聚氨酯以天然可再生且来源丰富的蓖麻油代替部分石油基多元醇,可缓解石油资源急剧消耗的现状。将高韧性环氧化蓖麻油基聚氨酯(E-PUR)与 PLA 共混可有效提高 PLA 的冲击强度。动态流变行为的测试不仅反映聚合物材料的加工性能,且对聚合物材料在熔融状态下的相形态变化甚至使用性能都具有指导意义。因此,笔者利用旋转流变仪对 PLA/E-PUR 共混物的动态流变行为进行研究。

1 实验部分

1.1 原材料

PLA: 2003D, 美国 Nature Works 公司;

环氧化蓖麻油(E-CO): 自制;

E-PUR: 自制;

辛酸亚锡、过氧化氢(H₂O₂): 国药集团化学试

剂公司;

二异氰酸酯(MDI): PM50, 烟台万华聚氨酯股份有限公司;

1,4- 丁二醇(BDO)、磷酸: 上海凌峰化学试剂有限公司;

冰乙酸: 上海申博化工有限公司。

1.2 仪器及设备

密炼机: PPT-3 / ZZL-40 型, 广州市普同实验分析仪器有限公司;

平板硫化机: XLB-D350X350X2 型, 常州市第一橡塑设备厂;

旋转流变仪: MCR301 型, 德国 Anton Paar 公司。

1.3 共混材料的制备

(1) E-CO 的合成。

在三口瓶中按原料配比加入精制蓖麻油、冰乙

联系人: 王标兵, 教授, 博导, 主要从事高性能和功能性高分子材料的研究

收稿日期: 2014-07-07

酸、催化剂磷酸,控制搅拌转速 210 r/min,水浴加热至 55℃后,用恒压滴液漏斗缓慢滴加过氧化氢,滴加完毕后,恒温反应 8 h 合成了 E-CO。

(2) E-PUR 的合成。

将 E-CO, MDI, 催化剂辛酸亚锡置于烧瓶中,机械搅拌下真空脱气 30 min 后,加入扩链剂 BDO,待产物黏度明显增加后,结束反应合成了 E-PUR。

(3) 共混物试样的制备。

将 PLA 和 E-PUR 按不同质量比 (90 / 10, 85 / 15, 80 / 20) 混合,在密炼机上熔融共混 15 min,制得 PLA/E-PUR 共混物。将上述共混物在平板硫化机上压制 (190℃, 15 MPa) 成直径为 25 mm、厚度为 2 mm 的圆片,用于动态流变性能测试。

1.4 动态流变性能测试

动态流变性能测试采用平行板方式进行。测试过程中采用控制应变模式,频率为 0.01 ~ 100 Hz。测试温度为 180℃。为了保证试样的流变性能在线性黏弹性区域内,应变选为 5%。

2 结果与讨论

2.1 储能模量与应变的关系

为确保该动态流变测试在共混物的线性黏弹区域内进行,分别对 PLA 及 E-PUR 质量分数为 20% 的 PLA/E-PUR 共混物进行了应变扫描测试,得到储能模量 (G') 与应变 (γ) 的关系曲线如图 1 所示。

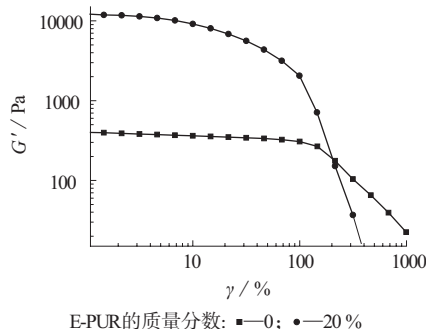


图1 PLA及PLA/E-PUR共混物的 G' 与 γ 的关系曲线

从图1可以看出,共混物的线性黏弹区域相对比较宽,且 E-PUR 的加入对共混物的线性黏弹区域影响不大。综合考虑,应变选为 5%。

2.2 动态频率扫描

图2给出了 PLA 及 PLA/E-PUR 共混物在 180℃ 下 G' 和损耗模量 (G'') 与频率 (ω) 的关系曲线。从图2a可以看出,随着 E-PUR 组分的增加,共混物的 G' 值增大,这是由于 E-PUR 中环氧基团与 PLA 中的羟基发生反应,增强了分子间的相互作用力^[4]。

在图2b中, G'' 变化趋势与图2a的 G' 变化趋势一致,随着 E-PUR 组分的增加,多臂结构的 E-PUR 分子链易与 PLA 分子链发生缠结作用,流动阻力增大,因此 G'' 相应递增。

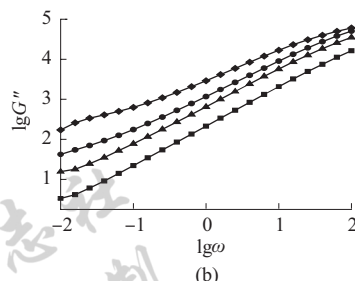
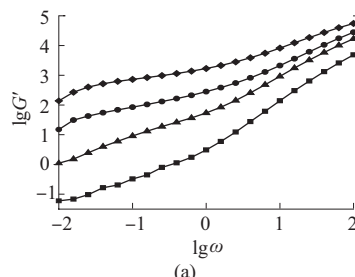


图2 PLA 及 PLA/E-PUR 共混物在 180℃ 下 G' 和 G'' 与 ω 的关系曲线

图3为 PLA 及 PLA/E-PUR 共混物在 180℃ 下损耗因子 ($\tan\delta$) 与 ω 的关系曲线。从图3可看出,随着 ω 增加,共混物的 $\tan\delta$ 值先增加后减小。这是因为在中频区 (1 ~ 10 rad/s), 链段运动单元对外力的变化产生滞后响应, G' 变化很大, 分子运动将外力做功部分转变为热能, 内耗出现最大值。从图3还可以看出,随着 E-PUR 含量的递增, $\tan\delta$ 呈减小趋势。表明共混物的弹性逐渐提高。

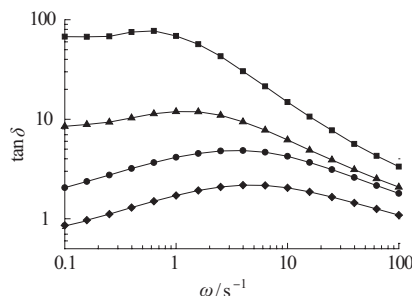


图3 PLA 及 PLA/E-PUR 共混物在 180℃ 下 $\tan\delta$ 与 ω 的关系曲线

2.3 复数黏度

图4给出了 PLA 及 PLA/E-PUR 共混物在 180℃ 的复数黏度 (η^*) 与 ω 的关系曲线。PLA 熔体在低频区为牛顿流体,而在高频区内则为非牛顿流体,呈现出剪切变稀的行为。与纯 PLA 相比,共

混物具有更高的 η^* , 这可能是由于 E-PUR 与 PLA 分子链间的强烈相互缠结作用; 另一方面, 共混体系表现出更明显的剪切变稀特性, 呈现假塑性流体的流动特征, 特别是当 E-PUR 质量分数为 20% 时 PLA/E-PUR 共混物在测试频率范围内均呈现明显的切敏性。在高剪切作用下, E-PUR 和 PLA 分子链间易发生解缠结。

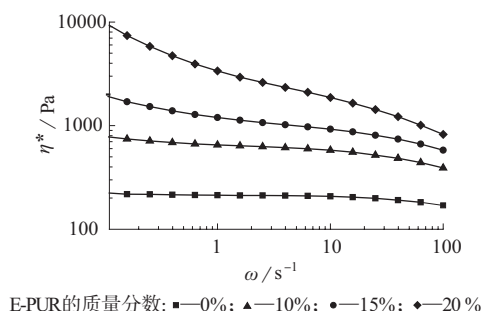


图4 PLA及PLA/E-PUR共混物在180℃的 η^* 与 ω 的关系曲线

2.4 Han 曲线

在多相聚合物体系中, 由于非均相的存在, 其流变行为在不同的频率下, 呈现出不同的黏弹响应, 与均相聚合物体系相比, 多相聚合物体系在低频区域, 表现出弹性显著增加、松弛时间增长以及时温等效原则失效等现象, 偏离经典的线性黏弹性理论。当共混物的 Han 曲线斜率小于 1 时, 黏性响应占主导地位, 反之则弹性响应占主导地位^[5]。采用 Han 曲线^[6-7]进一步考察共混物的黏弹特性。

图5为 PLA 及 PLA/E-PUR 共混物在 180℃ 时的 Han 曲线。

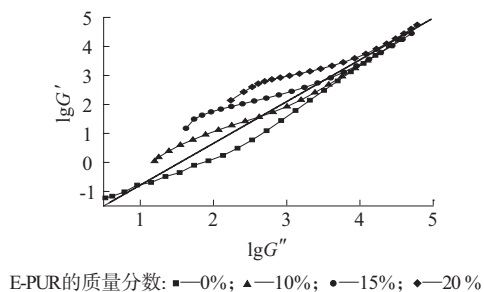


图5 PLA及PLA/E-PUR共混物在180℃的Han曲线

从图5可以看出, 加入 E-PUR 后, 复合材料逐渐由黏性为主, 弹性为辅过渡到弹性为主, 黏性为辅。PLA 的 Han 曲线在测试频率范围内呈现良好的线性关系。而其复合体系在高频区基本符合线性

关系, 而在低频区, Han 曲线产生明显偏离, 并出现末端区效应^[8], 且 E-PUR 含量越高使末端区效应更加明显, 进而说明共混体系发生了轻微的相分离。

3 结论

(1) 动态应变扫描确定了纯 PLA 及其共混物的线性黏弹区间, 选取应变为 5%。

(2) 随着 E-PUR 含量的递增, PLA/E-PUR 共混物的 G' , G'' 和 η^* 均呈现增大的趋势。且在 E-PUR 质量分数为 20% 时, PLA/E-PUR 共混物表现出更明显的切敏性。

(3) PLA/E-PUR 共混物的 Han 曲线反映出共混物随 E-PUR 含量的增加逐渐由黏性响应占主导地位转变为弹性响应占主导地位。

参考文献

- [1] Yang F, Murugan R, Ramakrishna S, et al. Fabrication of nano-structured porous PLLA Scaffold intended for nerve tissue engineering[J]. *Biomaterials*, 2004, 25(10):1891-1900.
 - [2] Sato T, Chen G P, Ushida T, et al. Evaluation of PLLA-collagen hybrid sponge as a scaffold for cartilage tissue engineering[J]. *Mater Sci Eng C-Biomimetic Suprmol Sys*, 2004, 24(3):365-372.
 - [3] Furuhashi Y, Kimura Y, Yoshie N, et al. Higher-order structures and mechanical properties of stereocomplex-type poly(lactic acid) melt spun fibers[J]. *Polymer*, 2006, 47(16):5965-5972.
 - [4] Li Yongjin, Shimizu H. Toughening of polylactide by melt blending with a biodegradable poly(ether)urethane elastomer[J]. *Macromolecular Bioscience*, 2007, 7(7):921-928.
 - [5] Lee J K, Han C D. Evolution of polymer blend morphology during compounding in an internal mixer[J]. *Polymer*, 1999, 40(23):6277-6296.
 - [6] Han C D, Lem K W. Temperature-independent correlation of elastic responses of viscoelastic liquids[J]. *Polym Eng Rev*, 1983(2):135-165.
 - [7] Han C D, Kim J K. On the use of time-temperature superposition in multi-component / multiphase polymer systems[J]. *Polymer*, 1993, 34:2533-2539.
 - [8] 詹小丽, 王端宜. 基于动力学分析的改性沥青黏弹性研究[J]. *华南理工大学学报(自然科学版)*, 2010, 38(3):37-52.
- Zhan Xiaoli, Wang Duanyi. Analysis of viscoelastic properties of modified Asphalt via dynamic mechanical method[J]. *Journal of South China University of Technology (Natural Science Edition)*, 2010, 38(3):37-52.

浙江台州出口全球直径最大滚塑机

近日, 全球直径最大的滚塑机被分装成 6 个集装箱, 从研发制造该机器的温岭市旭日滚塑科技有限公司 (下称“旭日滚塑”) 运抵加拿大的工厂并安装试机成功。这台滚塑机

直径 6.5 m, 长 27 m, 宽 17 m, 高 8 m。这台机器为他们敲开了北美市场的大门。作为滚塑产品制造企业之一, 旭日滚塑的企业规模虽不大, 但截至目前已拥有 30 多项专利, 其中多数与滚塑设备相关。

(中国台州网)