

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2014.04.005

低密度聚乙烯/聚乳酸共混物性能的研究

高颖,李成良,薛杰

(武汉工程大学机电工程学院,武汉 430073)

摘要:利用熔融成型法制得不同聚乳酸(PLA)质量分数的低密度聚乙烯/聚乳酸(PE-LD/PLA)共混物,并对PE-LD/PLA共混物的结构和性能进行研究。结果表明,共混物中PLA相与PE-LD相之间没有发生化学反应,它是PLA与PE-LD的一种简单混合物。共混物中的PLA含量对其力学性能和亲水性均有很大影响。随着PLA含量的增加,共混物的断裂伸长率逐渐降低而拉伸强度和拉伸弹性模量逐渐增大,共混物的亲水性增加,且随着降解时间的增加,共混物的断裂伸长率轻微增加而拉伸强度和拉伸弹性模量小幅度降低,这些现象均与PLA是一种强度高但柔韧性较差的亲水性高分子材料有关。

关键词:聚乳酸;聚乙烯;共混物;力学性能;亲水性

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2014)04-0019-04

Study on Properties of PE-LD/PLA Blends

Gao Ying, Li Chengliang, Xue Jie

(School of Mechanical and Electrical Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430073, China)

Abstract: The low-density polyethylene/poly(lactic acid)(PE-LD/PLA) blends with various contents of PLA were prepared by using melt-blending method firstly, then the structure of the blends and the influences of PLA content on the mechanical properties and hydrophilicity of these prepared samples were investigated. The results show that the blends is a simple hybrid of pure PE-LD and PLA. The PLA content influences on the mechanical properties and hydrophilicity of the blends, with the increasing of PLA content, the elongation at break decreases gradually, the tensile strength and the tensile modulus of elasticity increase, and the hydrophilicity increases. With the increasing of degradation time, the elongation at break increases slightly, but the tensile strength and the tensile modulus of elasticity decrease slightly. All these changes are attributed to the high strength, low ductibility and well hydrophilicity of the PLA.

Keywords: poly(lactic acid); polyethylene; blend; mechanical property; hydrophilicity

低密度聚乙烯(PE-LD)是一种典型的柔而韧的聚合物,其物理、化学性能稳定且具有良好的生物相容性,因而在工农业生产及药物缓释载体等方面得到了广泛应用。聚乳酸(PLA)是一种强度高但柔韧性较差的高分子材料,生物相容性优异,可进行生物降解且降解产物能参与人体的新陈代谢,其性能可通过与其它单体共聚来调控,是目前生物降解医用材料领域中非常重要的一种高分子材料,它在药物控制释放体系中的应用也较为普遍。以PE-LD为基体的PE-LD/PLA共混物同样具有广泛的应用前景^[1],人们已经利用PE-LD/PLA150共混物制备农用薄膜来袋栽菇类产品,该薄膜具有较好的力学性能可控性,能满足装袋阶段力学性能较好而不致破裂、出菇阶段力学性能较低而菇类产品能自动顶破的不同需求。另外,在近年来国内研制开发出的Cu/PE-LD节育材料^[2-3]中,若利用PE-LD/

PLA共混物取代PE-LD作为新型的基体材料,则有望通过其中PLA的降解获得多孔PE-LD基体材料,最终使得该节育材料中的铜离子得以更好的控释。虽然PE-LD/PLA共混物具有很大的潜在应用价值,然而人们对这类材料的研究还有待深入和系统^[4],笔者就PLA含量对PE-LD/PLA共混物性能的影响进行了探讨研究,可为采用PE-LD/PLA共混物作为控释载体的研究提供参考。

1 实验部分

1.1 原材料

聚乳酸(PLA): 无定形聚D, L-聚乳酸,深圳光华伟业实业有限公司;

PE-LD: 2102TN26, 颗粒直径约为3 mm, 密度

联系人: 高颖, 硕士, 副教授, 从事聚合物基复合材料的研究

收稿日期: 2014-02-06

为 0.93 g/cm^3 , 熔体流动速率为 2.5 g/10 min , 齐鲁石化公司。

1.2 仪器及设备

注塑机: SA100/600 型, 宁波海天塑机集团有限公司;

精密增力电动搅拌器: JJ-1 型, 常州国华电器有限公司;

电子万能试验机: CMT4104 型, 深圳市新三思计量技术有限公司;

扫描电子显微镜 (SEM): Quanta200 型, 荷兰 FEI 公司;

傅立叶变换显微红外/拉曼光谱仪: VERTEX70 型, 德国 Bruker 公司;

接触角分析仪: SL200B 型, 美国科诺工业有限公司;

电子天平: AL204 型, 梅特勒-托利多常州公司。

1.3 PE-LD/PLA 共混物的制备

首先将 PE-LD 加工成粒径约 $250 \mu\text{m}$ 的粉体, 然后将其与 PLA 分别按照 95:5, 90:10, 85:15, 80:20 的质量比用电子天平称取 4 个系列, 然后将每个系列的 PLA 与 PE-LD 分别加入到精密增力电动搅拌器中搅拌 20 min, 得到注塑所需的均匀混合物; 再将以上每个系列的均匀混合物分别用注塑机加工成标准试样。

注射成型时, 将注塑机从料斗到注塑机头的 4 段温度分别设定为 140, 185, 185, 165°C , 待加热到设定温度 30 min 后, 将 4 个系列的均匀混合物分别倒入注塑机的料斗内开始注塑, 得到 PLA 质量分数分别为 5%, 10%, 15% 与 20% 的 PE-LD/PLA 共混物。

1.4 性能测试与结构表征

首先利用傅里叶变换显微红外/拉曼光谱仪对 PE-LD, PLA、原始 PE-LD/PLA 共混物, 以及在 37°C 蒸馏水中降解 50 d 的 PE-LD/PLA 的官能团进行分析。

利用 SEM 对原始 PE-LD/PLA (PLA 质量分数 20%) 共混物及在 37°C 蒸馏水中降解 50 d 的 PE-LD/PLA 共混物的断面形貌进行观察。SEM 观察前, 先将待测试样用丙酮去油, 并依次用无水乙醇和蒸馏水清洗干净, 置于恒温真空干燥箱中 60°C 烘干, 再对液氮脆断面喷金处理 120 s, 最后观察断面形貌并拍照。

拉伸性能按 GB/T 1040.2-2006 测试, 试样标距为 20 mm, 拉伸速度为 50 mm/min 。

亲水性测试: 采用悬滴法对每组试样与水的静态接触角进行测量, 先将待测试样置于水平测试台上, 从微量进样器中旋出 $2 \mu\text{L}$ 液体沿垂直方向向下转移到待测试样表面, 待气-液-固三相达到平衡之后, 采用 $\theta/2$ 法自动测出此时的接触角。本次测试使用基于时间变化的接触角分析技术, 连续记录液滴落到试样表面后 10 min 内接触角的变化, 每隔 30 s 记录一个接触角数值。

2 结果与讨论

2.1 PE-LD/PLA 共混物的结构

图 1 示出了 PE-LD 与 PLA 的红外光谱图。

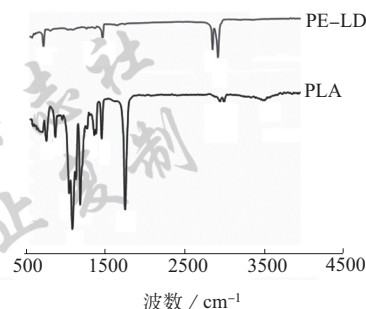
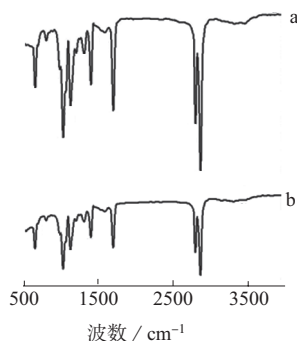


图 1 PE-LD 与 PLA 的红外光谱图

由图 1 可看出, 在 PE-LD 的红外光谱图中, $2800 \sim 3200 \text{ cm}^{-1}$ 区域出现很强的透射峰, 对应于 $-\text{CH}_3$ 与 $-\text{CH}_2$ 的伸缩振动峰; 1466 cm^{-1} 处出现的透射峰对应于 $-\text{CH}_2$ 的变形振动峰; 720 cm^{-1} 处出现的峰对应于 $-\text{C}-\text{C}-$ 长链的透射峰。这是 PE-LD 的标准红外光谱图^[5]。在 PLA 的红外光谱图中, 1748 cm^{-1} 附近的透射峰是 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动峰, 1082 cm^{-1} 处为 $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ 的伸缩振动吸收峰, $1181 \sim 1042 \text{ cm}^{-1}$ 附近的透射峰为 $\text{C}-\text{C}$ 伸缩振动峰, 1266 cm^{-1} 附近的透射峰为 $\text{C}-\text{O}$ 伸缩振动峰, 2996 cm^{-1} 处的透射峰为 $-\text{CH}_2$ 的伸缩振动峰, 在 3000 cm^{-1} 附近只有很小的吸收峰, 这说明 PLA 基本不含羟基和羧基。这也与文献报道的 PLA 红外光谱图一致^[6]。

图 2 给出了原始 PE-LD/PLA (PLA 质量分数 20%) 共混物与在 37°C 蒸馏水中降解 50 d 后的 PE-LD/PLA 共混物的红外光谱图。

从图 2 可以看出, PE-LD/PLA 共混物在降解前后, 主要透射峰的位置几乎没有变化, 但峰强明显降低, 这是由于共混物中 PLA 在降解过程中酯键发生断裂, 酯键数量减少而导致红外光谱图中相应峰

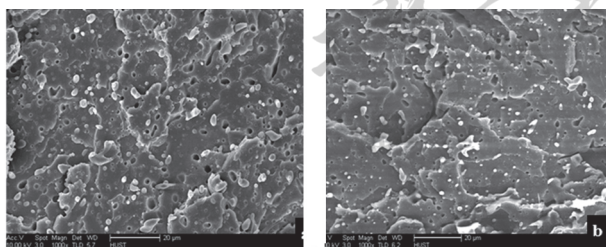


a—降解前; b—降解 50 d 后

图2 降解前后 PE-LD/PLA 共混物的红外光谱图

的强度降低。将 PE-LD/PLA 共混物的红外光谱图(图2)与 PLA 和 PE-LD 的红外光谱图(图1)进行比较,发现它们的主要透射峰的位置基本相同,即官能团未发生变化,说明 PE-LD/PLA 共混物中 PLA 与 PE-LD 两者之间并未发生化学反应,但在 1365 cm^{-1} 处共混物中出现了甲基的变形振动透射峰,说明 PLA 与 PE-LD 之间存在相互作用。

原始 PE-LD/PLA(PLA 质量分数为 20%) 共混物与在 37°C 蒸馏水中降解 50 d 后的 PE-LD/PLA 共混物的断面形貌 SEM 照片如图 3 所示。



(a) (b)

a—降解前; b—降解 50 d 后

图3 PE-LD/PLA 共混物降解前后的 SEM 照片

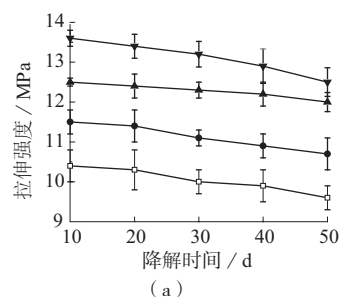
从图3可以看出,两种共混物中都存在部分气孔,说明在共混物的制备过程中除气不充分。仔细观察后也可发现,降解 50 d 后的共混物中存在 PLA 部分降解后留下的更小的空洞,这种现象说明 PLA 在 PE-LD/PLA 共混物中的降解比较缓慢,如要完全降解则需要更长的时间。

2.2 PE-LD/PLA 共混物的性能

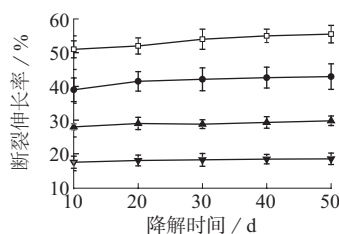
(1) 力学性能。

图4给出了随着 PLA 含量及降解时间变化 PE-LD/PLA 共混物的断裂伸长率、拉伸强度及拉伸弹性模量的变化曲线。

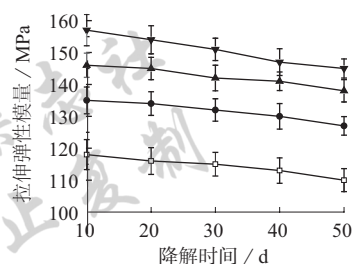
从图4可以看出,随着共混物中 PLA 含量增加,共混物的断裂伸长率逐渐降低,而拉伸强度和拉伸



(a)



(b)



(c)

PLA 质量分数: □—5%; ●—10%; ▲—15%; ▼—20%

图4 PE-LD/PLA 共混物的力学性能随 PLA 含量和降解时间的变化曲线

弹性模量均增大。这是因为相对于 PE-LD, PLA 是一种强度高但柔韧性较差的高分子材料,当 PLA 分散在 PE-LD 基体中,会减少单位面积内 PE-LD 承受塑性变形的量,进而导致 PE-LD/PLA 共混物的断裂伸长率随着 PLA 含量的增加而降低,而拉伸强度和拉伸弹性模量均随着共混物中 PLA 含量的增加而增大。

从图4还可看到,随降解时间增加,PE-LD/PLA 共混物的断裂伸长率有轻微增加的趋势,这可能与共混物中部分 PLA 已经发生降解,而导致更多的 PE-LD 参与塑性变形有关。随着降解时间的增加,拉伸强度和拉伸弹性模量均较小幅度的降低,这也是因为共混物中部分 PLA 已经发生降解,由于 PLA 的强度和弹性模量均比 PE-LD 高,可以认为 PLA 是一个增强相,同时它又是一个可降解相,因此,随着降解时间的增加,共混物中将有更多的 PLA 发生降解,进而导致共混物的拉伸强度和拉伸弹性模量均随着降解时间的增加而略有降低。

(2) 亲水性。

图5给出了随着PLA含量及测试时间变化PE-LD/PLA共混物的亲水性的变化趋势。

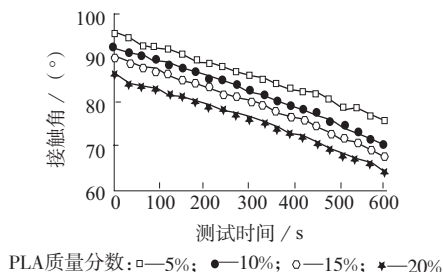


图5 PE-LD/PLA共混物对蒸馏水的接触角随PLA含量和测试时间的变化曲线

由图5可以看出,在相同的时间间隔下,共混物中PLA含量越高,水接触角越小,并且4组试样的接触角均随测试时间的延长而变小,当测试时间为600 s时接触角降为64°。这说明添加PLA明显地提高了共混物的亲水性,并且亲水性随着PLA含量的增加而逐渐增强,这与PLA是一种亲水性的高表面能物质而PE-LD是一种疏水的低表面能物质有关。

3 结论

(1) PE-HD/PLA共混物中PLA相与PE-LD相之间没有发生化学反应,它只是PLA与PE-LD的一种简单混合物。

(2) PE-HD/PLA共混物中的PLA含量对其力学性能及亲水性均具有很大影响:随着PLA含量增加,共混物的断裂伸长率逐渐降低而拉伸强度和拉

伸弹性模量逐渐增大,共混物的亲水性增加,且随着降解时间的增加,共混物的断裂伸长率略微增加而拉伸强度和拉伸弹性模量小幅度降低,这些现象均与PLA是一种强度高但柔韧性较差的亲水性高分子材料有关。

参考文献

- [1] 孙鹏,郑立行,揣成智.可降解材料对聚乙烯薄膜性能的影响[J].塑料工业,2009,37(10):22-24.
Sun Peng, Zheng Lixing, Chuai Chengzhi. Effect of degradable material on the property of polyethylene film[J]. China Plastics Industry, 2009, 37(10):22-24.
- [2] Peng Zhongrui, Cai Shuizhou, Xia Xianping, et al. Nonisothermal crystallization behavior of Cu/LDPE nanocomposites prepared by solution blending method[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2012, 124(3):3 348-3 356.
- [3] Zhang Weiwei, Xia Xianping, Qi Cheng, et al. A porous Cu/LDPE composite for copper-containing intrauterine contraceptive devices[J]. Acta Biomaterialia, 2012, 8(2):897-903.
- [4] Jamshidian M, Tehrani E A, Imran M, et al. Structural, mechanical and barrier properties of active PLA-antioxidant films[J]. Journal of Food Engineering, 2012, 110(3):380-389.
- [5] 王霞,陈少卿,成霞,等.纳米ZnO对聚乙烯抗紫外光老化的影响[J].电工技术学报,2008,23(10):6-10.
Wang Xia, Chen Shaoqing, Cheng Xia, et al. The UV aging of nano-ZnO/polyethylene composite[J]. Transactions of China Electrotechnical Society, 2008, 23(10):6-10.
- [6] Kister G, Cassanas G, Vert M. Effect of morphology, conformation and configuration on the IR and Raman spectra of various poly(lactic acid)s[J]. Polymer, 1998, 39(2):267-273.

红宝丽难燃聚氨酯保温板通过住建部评估

由南京红宝丽新材料有限公司研发生产的难燃聚氨酯保温板日前通过住建部组织的科技成果评估。评估委员会确定该技术成果达到国内领先水平,其中杂环多元醇工业化合成技术和保温板固化成型工艺技术填补了国内空白。

南京红宝丽新材料有限公司自主研发的杂环多元醇合成技术,选择与高支化度的多元醇配伍,引入耐温、难燃、低烟、低毒的环状结构化合物和含磷、氮的链结构,改进了聚氨酯材料的配方,并在生产中采用连续精确计量、快速固化和动态平衡布料工艺等技术,制成了建筑外墙外保温用难燃型硬泡聚氨酯复合板,从而达到了GB 8624-2012《建筑材料及制品燃烧性能分级》标准中的B1级,而B1级为难燃聚氨酯保温板等级最高的层级。(慧聪网)

帝人推出新型模内装饰PC树脂

聚碳酸酯(PC)是一种性能优良的热塑性工程塑料,具有突出的抗冲击能力,近日,日本帝人公司已成功研发出新型模内装饰用PC树脂,具更高流动性。目前PC广泛应用于汽车、电子电气、建筑、办公设备、包装、运动器材、医疗保

健等领域,随着改性研究的不断深入,正迅速拓展到航空航天、计算机、光盘等高科技领域。

这一新材料的成功问世标志着人们在塑料部件注塑模方面又取得了重大突破,这一新型PC材料将在移动设备外壳如智能机、平板电脑、笔记本电脑以及医疗器械、汽车零部件等领域拥有广泛的应用前景。

为方便使用,近年来移动设备外壳对轻量化设计提出了更高的要求。当前市场上能够满足外壳薄壁注塑且具备高性能耐冲击性的材料当属碳纤维增强塑料及镁合金。然而,这两种材料在注塑之后往往不能一步到位,还需一系列繁琐的后续加工。这就进一步增加了制造成本。

与传统注塑材料不同,新型模内装饰用树脂在PC的基础上新添加了特殊玻璃纤维以及添加剂。因此,该新型PC树脂刚性极强,薄壁注塑尺寸稳定性优越,在注塑过程中能够提供最佳的表面光滑度。此外,帝人公司指出,这一新材料较普通增强型PC具有更高的流动性。而公司阻燃专利技术的应用则有效地提升了这一新材料的阻燃性能。(中聚网)