

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2014.01.004

甲基丙烯酸缩水甘油酯接枝聚乳酸共聚物的制备与表征^{*}

赵宇超,张举,吴智华

(四川大学高分子科学与工程学院,成都 610065)

摘要:在哈克转矩流变仪中,用甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)熔融接枝聚乳酸(PLA),制备高耐热性、良好拉伸强度和较好接枝率的 GMA 接枝 PLA(PLA-g-GMA) 共聚物。对 PLA-g-GMA 进行了傅里叶变换红外光谱分析、接枝率测试、热失重分析和力学性能测试。结果表明,在恒温 175℃ 的密炼机中,以过氧化苯甲酰(BPO)为引发剂,当 GMA 单体用量为 4 g,反应时间 8 min,能成功地制备出接枝率为 0.950 5% 的 PLA-g-GMA 共聚物。与纯 PLA 相比 PLA-g-GMA 的起始分解温度和完全分解温度均提高 60℃ 以上;在一定实验条件下,PLA-g-GMA 的拉伸强度有所提高。

关键词:聚乳酸;接枝;耐热性;力学性能;制备;表征

中图分类号: TQ322.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2014)01-0018-05

Preparation and Characterization of PLA Copolymer Grafted by Glycidyl Methacrylate

Zhao Yuchao, Zhang Ju, Wu Zhihua

(College of Polymer Science & Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: Poly(lactic acid)(PLA) grafted by glycidyl methacrylate(GMA) with high heat resistance, PLA grafted by GMA(PLA-g-GMA) with good tensile strength and grafting ratio was prepared by melt-compounding in HAAKE torque rheometer. PLA-g-GMA was characterized by FTIR, grafting ratio, mechanical testing and TG. The result show that PLA-g-GMA which the grafting ratio is 0.950 5% can be gotten under the temperature of 175℃, with blending benzoyl peroxide(BPO) as initiator with 4 g of GMA in the internal mixer for 8 min. Compared with pure PLA, both the initial decomposition temperature and the completely decomposition temperature of PLA-g-GMA raise more than 60℃. The tensile strength of PLA-g-GMA are improved under experimental certain conditions.

Keywords: poly(lactic acid); grafting; heat resistance; mechanical properties; preparation; characterization

聚乳酸(PLA)是目前具有较强竞争力的生物降解高分子材料之一,可用来制作饮料瓶、饮料杯、一次性餐具、食品包装盒、各种薄膜、化学纤维、医用材料以及 IT 配件等^[1]。但 PLA 存在一些明显的性能缺陷,例如,韧性、耐热性、耐水解性差等^[2]。

为拓宽 PLA 的应用领域,科研工作者普遍采用化学接枝、共混等多种方法对 PLA 进行改性。吕怀兴等^[3]通过机械共混法使聚丁二酸丁二酯(PBS)和 PLA 熔融共混,研究结果表明,PLA/PBS 共混体系随着 PBS 含量的增加,拉伸强度降低不大,但断裂伸长率却显著提高,而聚碳酸亚丙酯(PPC)的加入能够提高共混体系的相容性并显著提高体系的韧性。苏思玲等^[4]在 PLA 中加入不同比例的乙烯-丙烯酸乙酯-甲基丙烯酸缩水甘油酯三嵌段共聚物(E-MA-GMA)对其进行增韧改性。结果表明,E-MA-GMA 改善了 PLA 的冲击性能,含质量分

数 20% 的 E-MA-GMA 的共混物的冲击强度较纯 PLA 提高了 329.7%。

笔者主要研究了甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)单独熔融接枝 PLA 反应工艺对接枝产物 GMA 接枝 PLA(PLA-g-GMA)接枝效率、耐热性等性能的影响,期望获得能直接应用于纺丝、热成型、发泡制品中的改性 PLA 品种。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PLA: 3052D, 美国 NatureWorks 公司;

甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA): 分析纯, 美国 DOW 化学公司;

过氧化苯甲酰(BPO): 分析纯, 成都贝斯特试

^{*} 广东省 2012 年重大科技项目(2012A0801050021)

联系人: 赵宇超, 硕士, 主要研究方向为材料高性能化及功能化

收稿日期: 2013-10-22

剂有限公司;

无水乙醇、丙酮:分析纯,成都长联化工试剂有限公司;

四氢呋喃、三氯甲烷、异丙醇、浓盐酸、氢氧化钠:分析纯,成都科龙化工试剂厂。

1.2 主要仪器与设备

转矩流变仪:XSS-300型:上海轻机模具厂;

电热真空干燥箱:ZK-82A型,上海市实验仪器总厂;

平板硫化机:YJ-66型,成都航发液压仪器有限公司;

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪:Nicolet560型,美国Nicolet公司;

万能电子材料试验机:Instron-4302型,美国英斯特朗公司;

热重(TG)分析仪:TA-Q600型,美国TA仪器公司。

1.3 PLA-g-GMA 配方

PLA-g-GMA 的配方见表1。

表1 PLA-g-GMA 配方 g

试样编号	PLA	GMA	BPO
1 [#]	100	1	0.15
2 [#]	100	2	0.15
3 [#]	100	4	0.15
4 [#]	100	6	0.15

1.4 PLA-g-GMA 制备工艺路线

PLA-g-GMA 的制备工艺路线如图1所示,PLA 的密度为 1.210~1.430 g/cm³,树脂干燥条件:温度 40℃,真空度 0.04 MPa,时间 24 h。

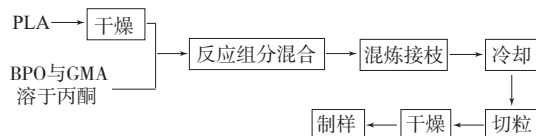


图1 PLA-g-GMA 制备工艺路线

(1) PLA-g-GMA 的制备。

按表1配方,称量 GMA 和 BPO,共同溶于丙酮中,然后将丙酮溶液与 PLA 混合、干燥,最后经转矩流变仪密炼头熔融混炼均匀,冷却、切粒,得到 PLA-g-GMA 粒料,备用。混炼条件:混炼头温度 175℃,转速 45 r/min,时间 8 min。

(2) 试样制备。

称取一定量的 PLA-g-GMA 粒料,放入平板硫化机中预热、压板,然后冷却定型,制成 100 mm×100 mm×1 mm 的平板。然后,在冲切样机上切成哑铃状测试试样,用于力学性能测试。

1.5 性能测试

(1) 接枝率测定。

由于经过上述工艺制备的接枝物 PLA-g-GMA 属于粗接枝共聚物,测量接枝率需要对该接枝物进行提纯。取 2 g PLA-g-GMA 粒料置于 Soxhelt 抽提器内,以三氯甲烷为溶剂,抽提 16 h,每小时回流 5~6 次,以除去均聚物,将抽提后的剩余物在 50℃ 恒温烘箱内烘干至恒重,得到抽提接枝共聚物 PLA-g-GMA。

再将得到的抽提接枝共聚物 PLA-g-GMA 加入到 100 mL 三氯甲烷溶液中,回流溶解 1 h,温度为 60℃ 左右。紧接着将含有 PLA-g-GMA 的三氯甲烷溶液倒入装有 100 mL 乙醇溶液的烧杯中,沉淀、洗涤、抽滤后得到纯化的 PLA-g-GMA 粉末。反复洗涤 3 次,再将提纯物于 50℃ 真空干燥 24 h,得到提纯接枝共聚物 PLA-g-GMA。

准确称取 0.2 g 提纯后的 PLA-g-GMA,在 50 mL 四氢呋喃溶液中回流溶解,稍微冷却后,准确移入 10 mL 浓度为 0.05 mol/L 的 HCl 的异丙醇溶液中,再加热回流 0.5 h。加入酚酞作为指示剂,用浓度为 0.05 mol/L 的 NaOH 的乙醇标准溶液滴定至溶液刚由无色变为微红色,并且在 1 min 内不褪色,即为终点。接枝率(G)按式(1)计算:

$$G = \frac{N \times (V_0 - V) \times 142.15}{1000W} \quad (1)$$

式中:N——NaOH 的乙醇标准溶液的浓度, mol/L;

V_0 ——纯 PLA 空白滴定消耗的标准溶液的体积, mL;

V ——样品滴定消耗的标准溶液的体积, mL;

W ——称取提纯后的 PLA-g-GMA 的质量, g;

142.15——GMA 的相对分子质量。

(2) 拉伸性能测试。

拉伸性能按 GB/T 1042-2006 测试,拉伸速率为 (20±2) mm/min。

(3) FTIR 分析。

将提纯后的 PLA-g-GMA 用 KBr 粉末研磨、压片,进行 FTIR 分析。

(4) TG 分析。

取 4~5 mg PLA-g-GMA,在氮气气氛下(气体流量为 100 mL/min)从室温开始升温到 500℃,升温速率为 5℃/min。观测不同配方接枝的 PLA-g-GMA 的热分解起始温度、终止温度以及分解最大

速率温度等特征参数值的变化。

2 结果与讨论

2.1 FTIR 分析

图2为PLA-g-GMA及PLA的FTIR谱图,对比PLA和GMA-g-PLA的FTIR谱图可以看到,两个谱图的各吸收峰大致走向相同。在PLA-g-GMA谱图中,在 $900 \sim 985 \text{ cm}^{-1}$ 处出现了烯烃单取代特征吸收峰,在 1030 cm^{-1} , 1100 cm^{-1} 处左右出现了脂环醚特征吸收峰,在 1627 cm^{-1} 处出现 $\text{C}=\text{C}$ 的伸缩振动峰,在 1730 cm^{-1} 左右出现了酸酐基团的特征吸收峰,这些特征峰的出现,说明GMA成功接枝到了PLA分子链上。

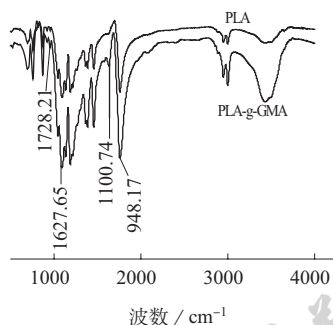


图2 GMA-g-PLA及PLA的FTIR谱图

2.2 单体GMA用量对接枝率的影响

当引发剂BPO用量为 0.15 g 、反应温度为 175°C 、反应时间为 8 min 时,改变单体GMA的用量,单体GMA用量对PLA-g-GMA接枝率的影响如图3所示。

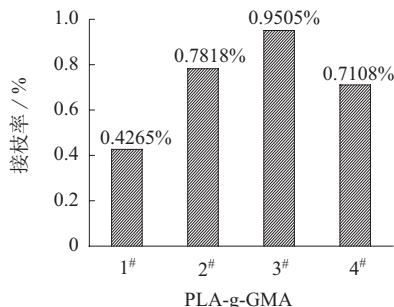


图3 单体GMA用量对GMA-g-PLA的接枝率的影响

由图3可知,随着接枝单体GMA用量的增加,接枝率逐渐提高,当GMA用量为 4 g 时,接枝率达到最大,为 0.9505% ,而后,接枝率随GMA用量的增加开始下降。这是由于接枝温度、时间、引发剂BPO用量一定时,引发剂分解产生的自由基一定,因此大分子链所产生的接枝点数相对固定,随着接枝单体GMA用量的增加,它与大分子自由基碰撞的几率增加,从而导致接枝率上升。当接枝单体

GMA用量达到一定值时,接枝单体与大分子自由基反应达到一定的平衡。当接枝单体GMA用量过多时,体系中的活性自由基的数量并不会增加,单体GMA自聚的几率增加,且与初级自由基碰撞的频率增加会产生笼蔽效应及其它副反应,故反而引起接枝率下降。

2.3 GMA用量对PLA-g-GMA拉伸性能的影响

图4为GMA用量对PLA-g-GMA拉伸性能的影响。

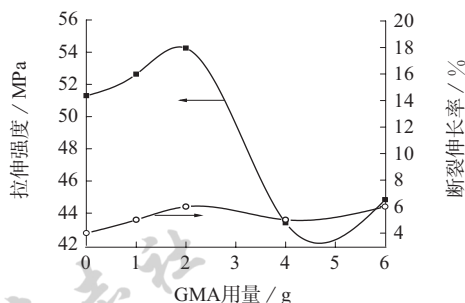


图4 GMA用量对PLA-g-GMA拉伸性能的影响

由图4可以看出,纯PLA的拉伸强度为 51.36 MPa ,断裂伸长率为 4% 。随着GMA用量的增加,PLA-g-GMA的拉伸强度呈现先增后减的趋势。当GMA用量为 2 g 时,PLA-g-GMA的拉伸强度达到最大值,为 54.31 MPa 。而GMA用量对PLA-g-GMA断裂伸长率影响的变化在 2% 左右,属于误差范围之内,影响并不大。

2.4 反应时间对PLA-g-GMA接枝率和拉伸性能的影响

当反应温度为 175°C ,GMA用量为 2 g 时,反应时间对PLA-g-GMA接枝率和拉伸性能的影响如图5、图6所示。

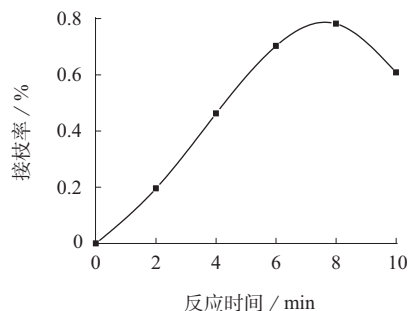


图5 接枝时间对PLA-g-GMA接枝率的影响

由图5可知,PLA-g-GMA的接枝率随着反应时间的增加先增加后减少,反应时间 $6 \sim 8 \text{ min}$ 为最佳接枝时间,可获得相对较高的接枝率。这是由于当反应时间较短时,BPO未完全分解,产生的自由基数目有限,同时树脂黏度高,与GMA混合不充

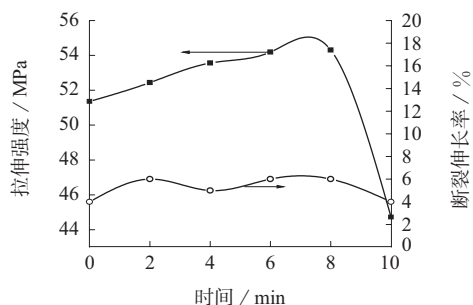


图6 接枝时间对 PLA-g-GMA 拉伸学性能的影响

分,自由基碰撞频率小,因此接枝不充分,接枝率较低。但随着反应时间的增加,当反应时间达到8 min左右时,接枝反应较为充分;随着反应的继续进行,接枝物在转矩中受到强烈的剪切和热作用,分子链发生降解,降解产生的小分子阻碍了自由基的碰撞频率,因此当超过8 min后接枝率下降明显。

由图6可知,反应时间对 PLA-g-GMA 的断裂伸长率影响的变化在2%左右,在测量上属于误差范围内的变化,故反应时间对断裂伸长率的影响并不明显;随着反应时间的增加,PLA-g-GMA 的拉伸强度增大;但当反应时间过长(超过8 min)时,降解对拉伸强度的影响非常明显,当反应时间为10 min时,PLA-g-GMA 的拉伸强度较反应时间为8 min时下降约10 MPa。

2.5 TG 分析

实验表明,表1配方中所列4种试样的TG,DTG曲线近乎重叠,无明显变化,因此在这里只取其中2种试样作为代表与纯PLA进行对比说明。图7、图8分别为PLA-g-GMA在氮气保护下的TG,DTG曲线。

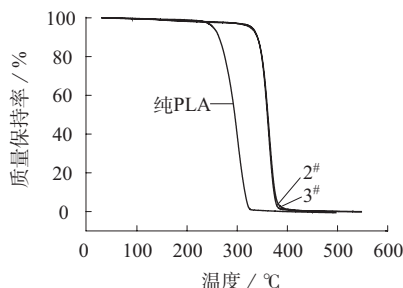


图7 PLA-g-GMA 的 TG 曲线

由图7可知,纯PLA和2[#],3[#]PLA-g-GMA 都为—阶失重曲线,并且在240℃以下,其热稳定性好,不发生分解,2[#],3[#]PLA-g-GMA 的TG曲线几乎重合;当温度达到250℃时,纯PLA开始分解,在320℃附近完全分解;而PLA-g-GMA 的热稳定性明显提高,起始分解温度和完全分解温度分别提高到

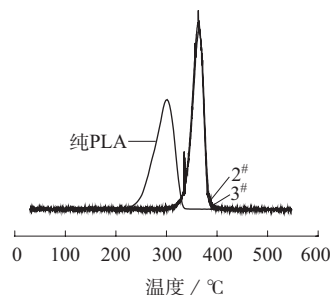


图8 PLA-g-GMA 的 DTG 曲线

330℃和380℃,即较纯PLA的起始分解温度和完全分解温度分别提高了80℃和60℃。由图8可以看出,PLA-g-GMA 的热分解温度区间变窄,一旦开始分解,分解速率明显高于PLA。

纯PLA和2[#],3[#]PLA-g-GMA 的TG特征参数见表2。

表2 纯PLA, PLA-g-GMA 的TG特征参数

试样	$T_{0.1}$	$T_{0.5}$	T_{max}
纯PLA	264	294	300
2 [#]	340	359	364
3 [#]	340	361	364

注: $T_{0.1}$ 为试样质量损失10%时的温度, $T_{0.5}$ 为试样质量损失50%时的温度, T_{max} 为试样失重速率最大时的温度。

由表2可知,PLA-g-GMA 的 $T_{0.1}$, $T_{0.5}$ 和 T_{max} 明显比纯PLA高。与纯PLA相比,2[#],3[#]的 $T_{0.5}$ 值分别提高了65,67℃,而 T_{max} 值也提高了64℃。由此可以看出,接枝结构的引入可以有效地改善PLA的热稳定性能。这可能是因为GMA接枝支链的引入,加强了分子链间的相互作用,因此在一定程度上延缓了PLA的热分解。

3 结论

(1) FTIR分析表明,在熔融反应接枝PLA过程中,采用GMA接枝PLA,能有效地在PLA分子链中引入GMA官能团,获得接枝产物PLA-g-GMA。

(2) GMA熔融接枝PLA时,接枝率随接枝单体GMA用量、反应温度和反应时间的增加先增加后降低,当GMA用量为4 g、反应温度为175℃、反应时间为8 min时,接枝率最高,为0.9505%。

(3) TG分析表明,与纯PLA相比,GMA单独接枝PLA后,材料的起始分解温度提高了80℃;材料完全分解温度提高了60℃。表明少量的GMA接枝能加强PLA分子链间的相互作用,从而使PLA的热稳定性能明显提高。

(4) 与纯PLA相比,当GMA单体用量为2 g、反应温度为175℃、反应时间为8 min时,PLA-g-GMA 的拉伸强度可达到54.31 MPa。

参考文献

- [1] 张世杰. 聚乳酸接枝共聚改性的研究进展 [J]. 广州化工, 2010, 38(2):35-37.
Zhang Shijie. Research progress on modification of polylactic acid by graft copolymerization[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2012, 38(2):35-37.
- [2] 王静霞, 倪茂君, 刘思阳, 等. 电子束辐照接枝改性聚乳酸及其降解性能 [J]. 精细化工, 2011, 28(11):1071-1074.
Wang Jingxia, Ni Maojun, Liu Siyang, et al. Electron beam induced graft polymerization of NVP on PLA and its degradation performance[J]. Fine Chemical, 2011, 28(11):1 071-1 074.
- [3] 吕怀兴, 杨彪, 许国志, 等. 聚丁二酸丁二醇酯与聚乳酸共混型全生物降解材料的结构和性能研究 [J]. 塑料制造, 2008(12):72-76.
Lyu Huaixing, Yang Biao, Xu Guozhi, et al. Structure and property of fully biodegradable poly(butylenes succinate)/poly(lactic acid) (PBS/PLA) blends[J]. Plastics Manufacture, 2008(12):72-76.
- [4] 苏思玲, 金乐群, 顾永安, 等. E-MA-GMA 三嵌段共聚物对聚乳酸的增韧改性 [J]. 高分子材料科学与工程, 2008, 24(4):53-57.
Su Siling, Jin Lequn, Gu Yongan, et al. Toughening PLA with E-MA-GMA[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2008, 24(4):53-57.

橡塑行业新技术 2014 年上海亮相, 为企业升级转型提速注入动力

在全球经济逐渐回暖的环境下,塑料及其下游行业将再一次焕发生机。一向以展示高新橡塑技术为主的“CHINAPLAS 2014 国际橡塑展”(第二十八届中国国际塑料橡胶工业展览会)将于 2014 年 4 月 23 至 26 日亮相上海上海新国际博览中心,为来自不同行业的化工原材料及橡塑设备买家和企业决策者提供世界级平台,探索行业的发展新思维,采购新材料及技术,为企业升级转型寻求突破。

中国“十二五”规划为塑料行业定下了明确的发展方向,朝着低污染、低能耗、高增值、高科技发展,这正与很多下游行业的发展大方向不谋而合,不少行业已把绿色、安全及创新设计视为产品的基本要求。目前,企业一方面要面对市场变化及客户对高质量产品的需求,另一方面要应对人手短缺、工资提高等问题。为确保企业及自身行业可持续发展,企业需要踏出升级转型的重要一步,引进先进科技,为产品增值,提升生产技术和效率。

“CHINAPLAS 国际橡塑展”主办单位雅式展览服务有限公司重视与行业及买家的交流,2013 年 11 月 26 日与上海塑料行业协会举办了“行业新技术率先曝光”简介会,旨在发布明年展会的最新技术及展品。简介会反应热烈,除上海 40 多个行业协会及来自华东省市的塑料行业协会代表出席外,更有来自电子、家电、包装、日化及食品饮料的企业代表,包括诺基亚西门子通信、上海三星电子、上海夏普电器、上海申美饮料食品、上海紫江、上海冠生园调味品等。

这次简介会邀请了 4 位演讲嘉宾讲解橡塑行业的最新发展,包括注塑机龙头企业恩格斯的区域销售经理邱健先生,讲述了有关注塑的未来及恩格尔注塑机技术的最新发展;包装类机械有江苏新美星包装机械的副总经理董海龙先生,介绍了 PET 瓶在食品安全上的吹灌旋技术及发展趋势;另亦邀请了美国塑料工程师协会首席执行官 Mr. Willem De Vos 介绍了用于电子设备和易碎品的创新及可持续保护型包装;还有由香港模具协会委员兼鸿利达模具董事总经理蔡俊杰先生演绎了题为“香港模具 - 设计 - 创新 - 增值”的精彩演讲。

雅式公司董事长朱裕伦先生在会上表示,经济逐渐回暖,企业要把握这个机会,从“微笑曲线”的底端走出来,并向“微笑曲线”的两端发展,加强技术研发和自主品牌的重要性,以创新技术改善产品品质,从而提升竞争力。为配合市场所需,“CHINAPLAS 2014 国际橡塑展”将展出大量中外自动化设备、高效节能的橡塑机械设备、多元化的绿色化工原材料等,为来自不同行业的买家提供合适的方案。

“CHINAPLAS 国际橡塑展”深耕细作 30 年,是中外业界公认的一个世界级橡塑科技平台,也是行业发展的风向标。这届展会,规模将达 22 万 m²,云集来自 39 个国家及地区 2 900 多家展商和 14 个国家及地区展团,预计将吸引来自 130 个国家及地区逾 12 万名观众到场参观。

展会的观众入场收费为人民币 30 元(一天)及人民币 50 元(四天)。欲享免费入场,请于 2014 年 2 月 17 日前登录 www.ChinaplasOnline.com 预先登记成为观众,成功登记者可于开展前收到观众入场券,进场参观方便快捷。此外,预先登记观众可在展会的网站及应用程式享用“我的参展商”的功能。它能帮助观众从参展商名单中选择并整理个人参展商列表,以及记下笔记。参展商名单及应用程式将于 2014 年初公布。

(卢迎婕)

塑料破碎机——节能改造乃行业发展关键

自我国进入“十二五”以来,绿色、环保成为各个行业发展的重心,而塑料破碎机行业也面临着节能改造的技术问题,在这次改革中,如果不能提供高能效、高环保的塑料破碎机,很多企业将失去市场竞争力。

随着我国工程建筑的持续加强,破碎机械行业呈现良好的发展势头,迎来大的发展机遇。根据有关资料显示,我国破碎机械未来增长的主要方向为:产品升级带来的市场份额,以及新产品创新研发形成的新增长点。

由于塑料破碎机更新换代比较快,特别是小型破碎机的寿命仅为三五年,每年国内更换的破碎机约为破碎机需求总量的 20%,为破碎机械的快速发展提供了强劲动力,同时在低碳经济的发展环境下,破碎机械行业也面临着节能、环保型破碎机的重要技术改革问题,节能改革乃行业发展关键。

(工程塑料网)