

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2013.12.007

PLA 扩链 / 支化改性研究

晏梦雪¹, 陈开源¹, 周南桥²

(1. 佛山职业技术学院, 广东佛山 528137; 2. 华南理工大学聚合物新型成型装备国家工程研究中心, 广州 510640)

摘要: 为提高聚乳酸 (PLA) 的发泡性能和熔体强度, 加入环氧扩链剂以增加 PLA 的分子链长度及支化度。研究了扩链剂对 PLA 的流变性能、结晶性能等的影响。结果表明, 扩链剂的加入可以提高 PLA 的表观黏度, 从而证明了其能够提高 PLA 的分子量和支化度, 但是扩链剂含量过高时会使 PLA 分子链发生交联, 导致 PLA 的加工性能变差, 扩链剂的质量分数控制在 1% 以内较为合适。

关键词: 聚乳酸; 扩链 / 支化改性; 发泡性能; 熔体强度

中图分类号: TQ320.66 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2013)12-0032-04

Research on PLA Chain Extension / Branching Modification

Yan Mengxue¹, Chen Kaiyuan¹, Zhou Nanqiao²

(1. Foshan Polytechnic, Foshan 528137, China; 2. National Engineering Research Center of Novel Equipment for Polymer Processing, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: In order to improve the foaming properties and melt strength of polylactic acid (PLA), epoxy chain extender with small molecular weight was added to increase the molecular chain length and degree of branching of PLA. The effect of chain extender on rheological properties, crystallization properties of PLA was studied. The results show that adding chain extender can increase the apparent viscosity of PLA. Thus it proves that the molecular weight of PLA is extended and degree of branching is improved, but molecular chains of PLA will be crosslinked with a high content of chain extender, resulting in a poor processability of PLA. The optimum value of chain extender is less than 1%.

Keywords: poly (lactic acid); chain-extending / branching modification; foaming property; melt strength

聚乳酸 (PLA) 是一种可生物降解的热塑性聚酯, 来源于可再生资源如玉米、甘蔗等。在过去的几十年里, 这种材料曾经非常昂贵, 只用于生物医药领域, 但现在这种材料已可大规模生产, 价格也与通用热塑性塑料差不多。PLA 的一个很有前景的应用是做发泡材料, 取代目前广泛应用于包装材料和隔热材料的聚苯乙烯和聚氨酯泡沫塑料^[1]。

早期制备 PLA 泡沫材料主要是采用不同的发泡剂或溶剂进行间歇发泡^[2-4], 这种方法生产效率较低, 并且发泡剂及大部分的有机溶剂容易残留, 从而限制了 PLA 在食品、药品等行业的应用。超临界 CO₂ 是一种制备生物医药材料 100% 绿色的技术, 发泡后 CO₂ 能全部移除^[5]。但是, 采用超临界 CO₂ 连续发泡的主要难点是 PLA 的线性结构导致其熔体强度较低^[6], 在 PLA 分子链中引入长支链结构是提高其熔体强度的主要方式之一^[7]。实验表明, PLA 分子量越高, 其熔体强度越高, 并且还能减少加工过程中由于热量和剪切力造成的降解影

响^[8]。环氧官能团能够与 PLA 中的端羧基和端羟基发生反应, 对 PLA 起到扩链 / 支化的作用, 从而提高 PLA 的分子量及支化度^[9-10], 目前一些公司开发的多官能团环氧基扩链剂具有较高的反应效率。笔者采用苯乙烯-甲基丙烯酸缩水甘油酯低聚物 (ADR4073S 环氧扩链剂) 对 PLA 进行改性, 以达到增加分子链长度和支化度的目的, 从而使 PLA 的熔体强度得到提高, 改善其发泡性能。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PLA: 3051D, 密度 1.25 g/cm³, 熔体流动速率 (MFR) 为 25 g/10 min (210 °C, 2.16 kg), 美国 Natureworks LLC 公司;

环氧扩链剂: ADR-4370S, 德国巴斯夫公司;

抗氧剂: 1010, 深圳多彩化工产品经营部;

联系人: 晏梦雪, 硕士研究生, 主要从事塑料成型及微孔发泡成型研究

收稿日期: 2013-09-16

二氯甲烷:分析纯,市售。

1.2 主要仪器及设备

转矩塑化仪:德国 Brabende 公司;

平板硫化仪:QLB-25D/Q 型,无锡市第一橡塑机械设备厂;

MFR 测定仪:MP993A 型,美国 Tinius Olsen 公司;

高压毛细管流变仪:Rheologic5000 型,意大利 CEAST 公司;

差示扫描量热(DSC)仪:204C 型,德国 Netzsch 公司;

偏光显微镜:OPTI-PHOT X2 型,日本 Nikon 公司。

1.3 试样制备

先将干燥好的 PLA 与一定量的扩链剂、抗氧剂(0.3%)进行简单预混,接着在转矩塑化仪内进行加热熔融,设定转子转速为 40 r/min,直至转矩塑化仪的扭矩基本不再发生变化。得到的物料先在平板硫化机上压成约 1 mm 厚度的薄片,然后粉碎为粒料。

1.4 性能测试

(1) MFR。

MFR 按 ASTM D1238 测定,测量条件为熔融时间 180 s,温度 190℃,载荷 2.16 kg。

(2) 流变性能。

采用高压毛细管流变仪测定不同扩链剂含量改性 PLA 的流变性能,测试温度 190℃,剪切速率范围为 10~1000 s⁻¹,口模长径比 40/1。

(3) 凝胶含量。

称取 2~3 g 改性 PLA 粒料包在 120 目的铜网中,在常温下置于二氯甲烷溶液中,30 min 后取出铜网,然后放置于真空干燥箱中干燥至恒重,称量未溶部分的物料质量,计算得出凝胶含量。

(4) 结晶形态分析。

将样品先加热到 190℃并保持 3 min,然后迅速降温到 120℃,等温结晶 20 min,采用偏光显微镜观察结晶形态。

2 结果与讨论

2.1 密炼温度对扩链反应的影响

固定扩链剂的质量分数为 0.7%,设置不同的密炼温度,记录 PLA/扩链剂体系扭矩随时间的变化,结果如图 1 所示。从图 1 可以看出,密炼温度越低,密炼反应过程中的扭矩越大,但最终扭矩基本趋于

一致。一般情况下,对于同一种物料,温度越高,其熔体黏度越低,密炼反应过程中的扭矩越小。这说明在反应温度较高的条件下,扩链/支化反应进行得较充分,所得反应产物的分子链较长,支化度也较高。这是由于温度较高时,扩链剂的反应活性大,扩链/支化反应进行得更充分和迅速。

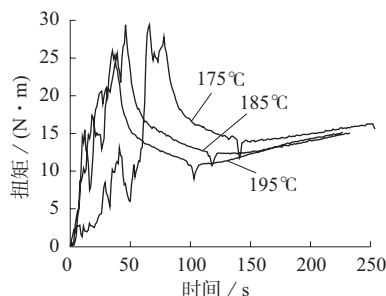


图 1 不同密炼温度时 PLA/扩链剂体系扭矩随时间的变化

在实际生产中,密炼温度的选择还需要综合考虑其它因素,考虑到扩链/支化反应属于放热反应,如果设定的密炼温度较高,加上反应过程中释放的热量,将会使整个反应体系内的温度过高,从而可能导致 PLA 发生降解,对扩链反应起到不良效果。图 2 给出了密炼过程中体系温度的变化。从图 2 可以看出,当密炼温度为 195℃时,反应体系的温度有很大一部分时间在 200℃以上,PLA 在此温度以上已经开始热分解。故在设置密炼温度时,在能够进行反应的温度范围内应选择较低些。

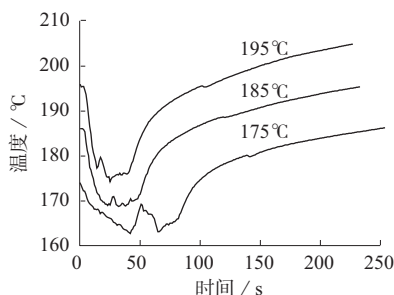


图 2 不同密炼温度时反应体系温度随时间的变化

2.2 扩链剂含量对密炼过程扭矩的影响

图 3 给出了密炼温度设置为 185℃时,不同扩链剂含量下密炼过程中扭矩的变化。从图 3 可以看出,随着扩链剂含量的增加,密炼过程中的扭矩有所增加,这说明扩链剂加入量越大,扩链/支化反应进行越充分。为了更好地说明这个问题,将密炼过程中系统记录的最后 5 个扭矩值取平均作为扩链反应的最终平衡扭矩,图 4 示出扩链剂含量对反应最终平衡扭矩的影响。从图 4 可以看出,扩链剂质量分数为 1.6% 时的扭矩比扩链剂质量分数为 1.3% 时

小,这可能是由于反应体系内的羧基含量随着扩链/支化反应程度的增加而上升,从而导致降解反应加剧,相对分子量有所减小。

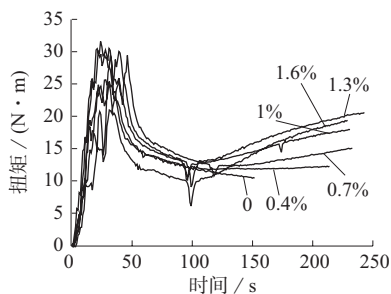


图3 不同扩链剂含量时密炼过程中扭矩随时间的变化

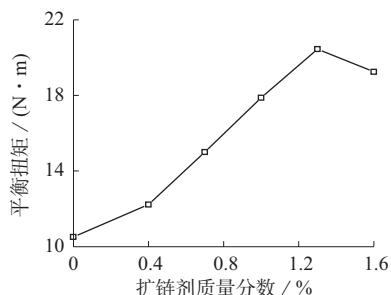


图4 扩链剂含量对平衡扭矩的影响

2.3 扩链剂含量对 PLA MFR 的影响

表1示出密炼温度为185℃时,不同扩链剂含量改性PLA的MFR。从表1可以看出,随着扩链剂含量的增加,PLA的MFR不断下降,流动性能急剧下降,当扩链剂质量分数超过0.7%后,MFR的下降有所变缓;当扩链剂的质量分数为1.6%时,已经无法测量物料的MFR。这是因为随着扩链剂含量的增加,扩链/支化反应更加充分,反应产物的分子链长度、支化度增加,分子链之间的缠结程度增大,分子链的移动变得困难,从而表现为熔体流动性变差,MFR急剧减小。而当扩链剂含量持续增加时,体系内的羧基含量随着扩链/支化反应的不断进行而上升,导致体系内降解反应加剧,相对分子量有所减小,流动性能降低放慢;直到扩链剂质量分数为1.3%时,物料的流动性能已变得非常不好。考虑实际的加工环境,扩链剂的质量分数为0.4%或0.7%比较合适。

表1 不同扩链剂含量 PLA 的 MFR

项目	扩链剂质量分数/%					
	0	0.4	0.7	1.0	1.3	1.6
MFR/[g·(10 min) ⁻¹]	12.8907	4.9809	1.8818	1.46393	0.5327	

2.4 扩链剂含量对 PLA 流变性能的影响

使用高压流变仪对改性PLA进行流变性能

分析,表观黏度和剪切速率之间的关系如图5所示。从图5可以看出,随着扩链剂含量的增加,改性PLA在相同剪切速率下的表观黏度不断增加,这是因为PLA的分子量及支化度有所增加。扩链剂的质量分数为1.3%时,PLA熔体的表观黏度达到最大,而后扩链剂加入量虽然增加了,但是PLA的表观黏度反而有所下降,这是由于当扩链剂含量持续增加时,由于扩链/支化反应的不断进行造成反应体系内的羧基含量增加,导致降解反应加剧,造成相对分子量减小,从而表现为物料的表观黏度下降。

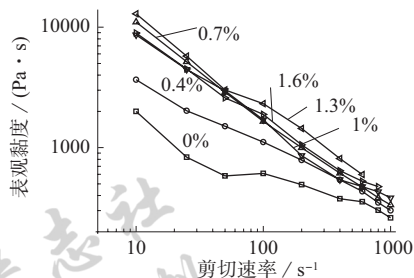


图5 不同扩链剂含量对 PLA 流变性能的影响

表2给出了改性PLA的稠度(K)和非牛顿指数(n)。从表2可看出,反应产物的n都小于1,表明扩链/支化改性后的PLA均为假塑性流体。同时,n越小,非牛顿性增强,熔体对剪切作用越敏感。加入扩链剂后,PLA熔体的n值均明显降低,这说明PLA在扩链剂的作用下,其分子链有所增长,支化度有所增加。另外,从表2可以看出,扩链剂质量分数为0.7%时,其反应产物的n最低,说明在这个配方下,扩链反应进行最充分;而后随着扩链剂含量的持续增加,PLA的降解反应增加,抵消了部分扩链反应的效果。

表2 不同扩链剂含量 PLA 的 n 和 K

项目	扩链剂质量分数/%					
	0	0.4	0.7	1.0	1.3	1.6
n	0.635	0.469	0.246	0.285	0.277	0.322
K	3299	12470	57744	44657	61619	40152

2.5 扩链剂含量对 PLA 凝胶含量的影响

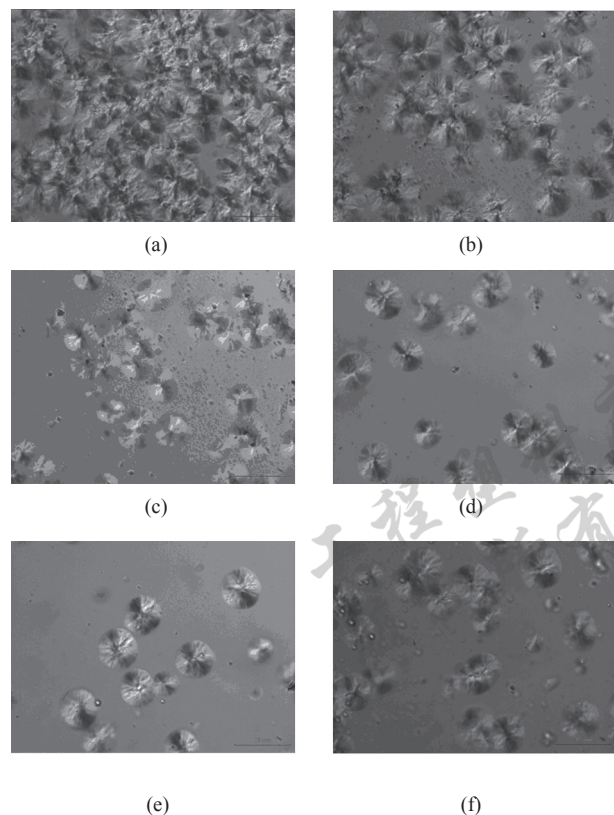
表3给出了不同扩链剂含量改性产物的凝胶含量。从表3可以看出,随着扩链剂含量的增加,改性产物中的凝胶含量有所增加,在扩链剂质量分数为1.3%时达到最大,说明扩链剂含量越大,扩链反应进行得越充分,形成的交联结构支链长,其凝胶体积大,凝胶含量较高;而后扩链剂加入量虽然持续增加,但是PLA的热降解反应加大,抵消了部分扩链反应的效果。

表3 不同扩链剂含量改性产物的凝胶含量

项目	扩链剂质量分数/%					
	0	0.4	0.7	1.0	1.3	1.6
原质量/g	2.625	2.745	2.856	2.842	2.767	2.322
抽提后质量/g	0	0	0.037	0.069	0.104	0.072
凝胶含量/%	0	0	1.31	2.43	3.76	3.13

2.6 扩链剂含量对 PLA 结晶形态的影响

为了研究 PLA 及扩链/支化产物的结晶行为,使用偏光显微镜对 PLA 及扩链/支化产物的结晶形态进行了研究,结果见图6。



a—0; b—0.4%; c—0.7%; d—1%; e—1.3%; f—1.6%

图6 不同扩链剂含量改性 PLA 的偏光显微镜照片

从图6可看出,在相同结晶条件下,PLA及改性PLA均能观察到具有Maltese十字消光特征的球晶形态,但纯PLA的球晶几乎填满整个观察区域,并能观察到其晶体有撞在一起合并的趋势,表明纯PLA的结晶性能较好,在结晶时能形成更多的晶核并增长。随着扩链剂含量的增加,晶核数目减少,从而观察到球晶密度下降,当扩链剂质量分数为1.3%时观察到的球晶最少,这是因为PLA在扩链剂的作用下,其分子链有所增长,支化度不断增加,分子链结构变得复杂,分子链的活动性降低,难于进行规整

排列,不利于球晶的生长。

3 结论

(1) 提高密炼温度能够促进扩链/支化反应的发生,但是,密炼温度过高导致体系温度过高,使PLA易发生降解。

(2) 随着扩链剂的加入,PLA的表观黏度增加,MFR降低,从而证明了其熔体强度有所增加,发泡性能得到提高;同时其结晶性能降低,说明PLA的分子链长度增加,支链增多。

(3) 扩链剂添加量较大时,PLA的熔体流动性能变差,凝胶率增加,使其加工性能变差,扩链剂的质量分数控制在1%以内较为合理。

参考文献

- [1] Lee S T, Park C B, Ramesh N S. Polymeric foams—Science and technology[M]. Boca Raton: CRC Press, 2007.
- [2] Di Y, Iannace S, Maio E D, et al. Poly (lactic acid) / organoclay nanocomposites: Thermal, rheological properties and foam processing[J]. Polym Sci, Part B: Polym Phys, 2005, 43(6): 689–698.
- [3] Maquet V, Blacher S, Pirard R, et al. Characterization of porous polylactide foams by image analysis and impedance spectroscopy[J]. Langmuir, 2000, 16(26): 10 463–10 470.
- [4] Ema Y, Ikeya M, Okamoto M. Foam processing and cellular structure of polylactide-based nanocomposites[J]. Polymer, 2006, 47(15): 5 350–5 359.
- [5] Mooney D J, Baldwin D F, Suh N P, et al. Novel approach to fabricate porous sponges of poly(D, L-lactic-co-glycolic acid) without the use of organic solvents[J]. Biomaterials, 1996, 17(14): 1 417–1 422.
- [6] Bao L, Dorgan J R, Knauss D, et al. Gas permeation properties of poly(lactic acid) revisited[J]. Membrane Science, 2006, 285(1–2): 166–172.
- [7] 陈更新. 绿色环保型全降解聚乳酸改性的研制[J]. 塑料包装, 2008, 18(2): 34–36.
Chen Gengxin. Development of green and environment-friendly full-degradable PLA[J]. Plastics Packaging, 2008, 18(2): 34–36.
- [8] Di Yingwei, Iannace S, Maio E D, et al. Reactively modified poly (lactic acid): Properties and foam processing[J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2005, 290(11): 1 083–1 090.
- [9] Pilla S, Kim S G, Auer G K, et al. Microcellular extrusion-foaming of polylactide with chain-extender[J]. Polymer Engineering and Science, 2009, 49(8): 1 653–1 660.
- [10] Wang Jing, Zhu Wenli, Park C B, et al. Impact of molecular branching on microcellular foaming of polylactic acid in extrusion[C]. ANTIC, 2009: 36–40.

欢迎投稿、欢迎订阅、欢迎刊登广告