

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2013.10.001

核壳型聚丙烯酸酯微球增韧聚乳酸研究^{*}

宋晓丽¹, 陈莹¹, 许玉芝¹, 王春鹏^{1,2}

(1. 中国林业科学研究院林产化学工业研究所生物质化学利用国家工程实验室, 国家林业局林产化学工程重点开放性实验室, 江苏省生物质能源与材料重点实验室, 南京 210042; 2. 中国林业科学研究院林业新技术研究所, 北京 100091)

摘要: 采用半连续种子乳液聚合, 以丙烯酸丁酯 (BA) 和甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 为主要单体合成了不同玻璃化转变温度 (T_g) 的核壳型聚丙烯酸酯抗冲击改性剂 (ACR), 将其干燥后增韧聚乳酸 (PLA), 研究了 ACR 的核、壳两层 T_g 对 PLA/ACR 力学性能的影响。结果表明, ACR 壳层 T_g 不变的情况下, 随着核层 T_g 的降低, PLA/ACR 共混物的缺口冲击强度先升高后降低, 当核层 T_g 为 -46°C 时增韧效果最好, PLA/ACR 共混物的冲击强度较纯 PLA 提高了 3 倍, 拉伸性能较纯 PLA 下降幅度不大; ACR 核层 T_g 不变的情况下, 壳层 T_g 的变化对 PLA/ACR 共混物的力学性能影响不大。

关键词: 聚丙烯酸酯; 聚乳酸; 增韧

中图分类号: TQ321.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2013)10-0004-04

Study on Polyacrylic Acid Toughened by Core-Shell Polyacrylate Microsphere

Song Xiaoli¹, Chen Ying¹, Xu Yuzhi¹, Wang Chunpeng^{1,2}

(1. Institute of Chemical Industry of Forestry Products, Chinese Academy of Forestry, National Engineering Lab. for Biomass Chemical Utilization; Key and Lab. on Forest Chemical Engineering, State Forestry Administration; Key Lab of Biomass Energy and Material of Jiangsu Province, Nanjing 210042, China; 2. Chinese Academy of Forestry, New Technology Laboratory of Forestry, Beijing 100091, China)

Abstract: Impact modifier of polyacrylate impact modifier (ACR) with different glass transition temperature (T_g) were prepared by semi-continuous seed emulsion copolymerization using butyl acrylate (BA) and methyl methacrylate (MMA) as main monomers, which were used to toughen polylactic acid (PLA) after drying. The effect of T_g of core and shell layer of ACR on mechanical properties of PLA/ACR were studied. The results show that keeping T_g of ACR shell unchanged, the impact strength of PLA/ACR is first increased and then decreased as decreasing of T_g of core. When T_g of ACR core is -46°C , the impact strength of PLA/ACR is increased about 3 times than that of neat PLA, while tensile properties of PLA is little changed, which is the optimal one for toughening PLA. The change of T_g of shell has no influence on mechanical properties of PLA/ACR when T_g of ACR core unchanged.

Keywords: polyacrylate; PLA; toughening

聚乳酸 (PLA) 因具有较强的力学性能及生物相容性、无毒、无刺激、可完全生物降解等优点, 被认为是最有前途的可再生绿色高分子材料^[1-4]。然而, PLA 性脆、抗冲击性能差等缺点严重限制了其应用范围。为了改善 PLA 的韧性, 可以对其进行增韧改性^[5-7]。

ACR 是以交联的聚丙烯酸丁酯 (PBA) 为内核, 以甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 为壳层, 具有两层或多层核-壳结构的复合聚合物。壳层主要起保护橡胶相内核和提高 ACR 与 PLA 相容性的作用, 真正起增韧作用的是交联 PBA 橡胶相, 橡胶相分散在 PLA 连续相中, 形成典型的橡胶增韧体系, 达到增韧效果。笔者将自制的 ACR 与 PLA 进行熔融共混

来提高 PLA 的抗冲击性, 研究了 ACR 的核、壳两层玻璃化转变温度 (T_g) 的变化对 PLA 力学性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

MMA, 丙烯酸丁酯 (BA), 三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯 (TMPTMA): 工业级, 吉林化学工业股份有限公司;

十二烷基硫酸钠 (SLS): 工业级, 上海牙膏厂;

^{*} 国家国际合作项目 (2011DFA32440), 国家自然科学基金项目 (31200448)

联系人: 宋晓丽, 硕士, 主要从事高分子材料改性研究工作

收稿日期: 2013-08-08

烷基酚与环氧乙烷的缩合物:OP-10,工业级,吉化集团公司;

过硫酸钾(KPS):分析纯,常州天运化工有限公司;

PLA:3051D,注塑级,苏州优利材料科技有限公司。

1.2 主要仪器与设备

冷冻干燥器:FD-1D-80型,南京科尔仪器设备有限公司;

万能粉碎机:JP-150A-8型,浙江永康久品工贸有限公司;

转矩流变仪:PolyLab型,德国HAAKE公司;

微量注射成型机:MiniJet II型,德国HAAKE公司;

摆锤式冲击仪:Impactor II型,德国HAAKE公司;

万能试验机:英国Instron公司;

透射电子显微镜(TEM):JEM-1400型,日本HITACHI公司;

动态机械热分析(DMA)仪:Q800型,美国TA公司;

扫描电镜(SEM):S-4800型,日本HITACHI公司。

1.3 ACR乳液制备

采用预乳化-半连续种子乳液聚合法,将水及少量乳化剂倒入装有搅拌器、冷凝管、温度计和恒流泵的1000 mL四口烧瓶中,稍微搅拌,加入种子乳液(不含交联剂),升温到70℃,加入少量引发剂KPS溶液再逐渐升温至82℃,待四口烧瓶中无回流时,按一定速率开始滴加剩余核层预乳液(含交联剂),滴加完毕后,保温一段时间,制得核乳液。将壳层预乳液按一定的滴加速度滴加到核乳液中,滴加完毕后,保温1 h,冷却至室温,过滤,制得核壳型ACR乳液。

1.4 PLA/ACR试样制备

将用万能粉碎机粉碎后的PLA与冷冻干燥好的ACR按一定的比例混合,在转矩流变仪中进行熔融共混(170℃,10 min),共混后冷却至室温,再粉碎,然后用微量注射成型机注射成标准样条,对其进行力学性能研究。

1.5 性能测试

(1)微球及其共混物断面的形貌表征:用SEM对乳胶粒子及PLA/ACR共混物冲击断面的形貌进

行表征,采用喷金处理;用TEM观察乳胶粒子的形貌,未染色。

(2)DMA测试:按照仪器制样要求,将样品制备成长方体状,用DMA仪进行测试,升温速率2℃/min,升温范围为-150~-100℃,测损耗因子(tanδ)随温度(T)的变化。

(3)力学性能测试:拉伸性能参照ISO527-1995进行测试,样品注塑成62 mm×3 mm×3 mm的哑铃状样条,测试速率为10 mm/min;冲击性能参照ISO179-1993进行测试,样品注塑成80 mm×10 mm×4 mm,缺口为2 mm。

2 结果与讨论

2.1 核壳型ACR乳液的表征

将ACR乳液微球(核层理论 T_g 为-46℃,壳层理论 T_g 为100℃)用TEM进行观察,如图1所示,微球呈圆球状,大小比较均一,粒径在500 nm左右,内核颜色较深,外壳为浅色薄层,核壳结构较为明显。

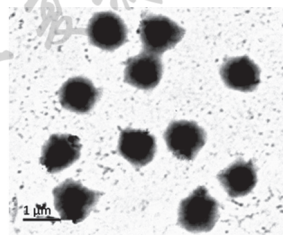


图1 核壳型ACR乳胶粒子的TEM照片

图2为核壳型ACR乳液DMA的测试结果,根据文献[8],tanδ达到峰值时的温度即为聚合物的 T_g ,比实际的 T_g 要高20~30℃。由图2可以看出,乳胶膜存在两个明显的 T_g ,分别对应为核壳两层的 T_g ,并且与理论值基本吻合,这也从侧面证明了乳胶粒子核壳结构的存在。

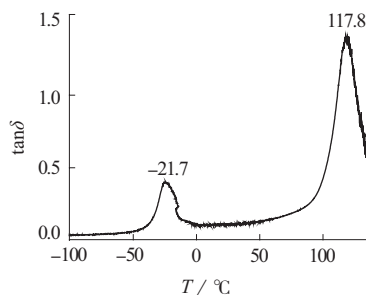


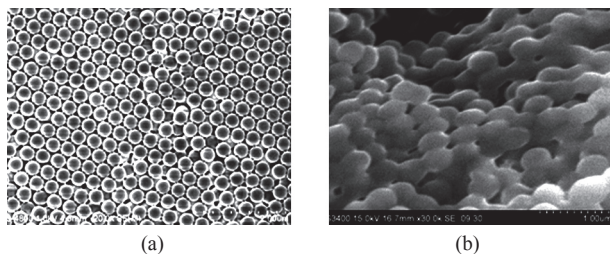
图2 核壳型ACR乳胶膜tanδ与T的关系

2.2 冷冻干燥前后ACR乳液形貌

图3为冷冻干燥前后ACR乳液的SEM照片,放大倍数分别为20 000倍和30 000倍。

由图3可以看出,冷冻干燥后的ACR乳液微

球比干燥之前排列更加紧密,粒子本身没有受到破坏,保持了原有形貌。



a—干燥前, $\times 20\,000$; b—干燥后, $\times 30\,000$

图3 冷冻干燥前后 ACR 乳液的 SEM 照片

2.3 不同核层 T_g 的 ACR 对 PLA/ACR 共混物力学性能的影响

T_g 依据 Fox 公式: $1/T_g = W_1/T_{g,1} + W_2/T_{g,2} + W_3/T_{g,3} + \dots + W_n/T_{g,n}$ 计算得到, 其中的 W_n 为组分 n 在所有单体中所占质量比, $T_{g,n}$ 为组分 n 的理论 T_g ; T_g 的变化通过调节软硬单体 BA / MMA 的质量比来实现, 核层软单体 BA 含量高则核层 T_g 减小。表 1 为 ACR 的壳层 T_g 均为 100°C 时, 不同核层 T_g 的 ACR 对 PLA 缺口冲击强度的影响。

表 1 不同核层 T_g 的 ACR 对 PLA/ACR 缺口冲击强度的影响

核层 $T_g/^\circ\text{C}$	-24	-35	-46	-54
缺口冲击强度/($\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}$)	2.81	3.6	4.47	2.85

由表 1 可以看出, 不同核层 T_g 的 ACR(添加量为 10%) 对 PLA 抗冲击改性的效果差别较为明显。随着核层 T_g 的减小(核层软单体 BA 含量增加), PLA/ACR 共混物的缺口冲击强度先升高后降低; 加入 ACR 后的 PLA 较纯 PLA(缺口冲击强度为 $1.48\text{ kJ}/\text{m}^2$) 的缺口冲击强度均有所提高, 其中核层 T_g 为 -46°C 时, 抗冲击改性效果最好, 抗冲击性能较纯 PLA 提高了 3 倍左右。这是因为所合成的 ACR 的 T_g 均为负值, 即核层软单体 BA 的量均多于 MMA 的含量, 核层为交联的橡胶相, 当材料受到冲击时会产生许多银纹和剪切带, 消耗大量能量, 同时又能及时将银纹终止, 防止其发展为裂纹, 达到显著增韧效果, 因此 ACR 的加入会使 PLA 抗冲击性明显提高, 且在一定范围内随着核层 T_g 的降低, 缺口冲击强度升高。当核层全部为 PBA 时(核层 T_g 为 -54°C), 缺口冲击强度反而不是最高, 这可能是因为 BA 的 T_g 太低, 加入的交联剂的量不足以使其具有足够抗冲击性, 又没添加硬单体, 因此其抗冲击改性效果不是最好的。

图 4 显示了不同核层 T_g 的 ACR 对 PLA 拉伸性能的影响。由图 4 可知, 随着核层 T_g 的减小,

PLA/ACR 共混物的断裂伸长率逐渐增大, 其中当 ACR 的核层全部为 PBA 时, 共混物的断裂伸长率最大; 添加 ACR 后的 PLA 较纯 PLA 的拉伸性能虽然都有所降低, 但是降低幅度都不大。综上所述, 添加了 ACR 后, 在保证 PLA 拉伸性能下降幅度不大的情况下, PLA/ACR 共混物的冲击强度较纯 PLA 明显提高。

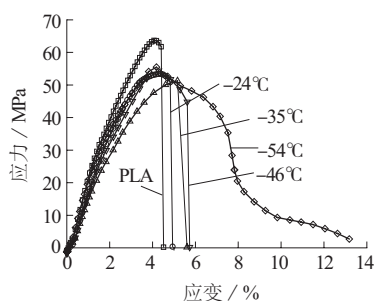


图 4 不同核层 T_g 的 ACR 对 PLA 拉伸性能的影响

2.4 不同壳层 T_g 的 ACR 对 PLA/ACR 共混物力学性能的影响

表 2 为 ACR 的核层 T_g 均为 -54°C 时, 不同壳层 T_g 的 ACR 对 PLA 缺口冲击强度的影响。

表 2 不同壳层 T_g 的 ACR 对 PLA/ACR 缺口冲击强度的影响

壳层 $T_g/^\circ\text{C}$	57	79	100
缺口冲击强度/($\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}$)	2.84	2.98	2.85

由表 2 可看出, ACR 的壳层 T_g 对 PLA/ACR 共混物的缺口冲击强度影响不大, 加入不同壳层 T_g 的 ACR(添加量为 10%) 后的 PLA 的缺口冲击强度均比纯 PLA 提高了 2 倍左右。这是因为壳层的 T_g 较高, 即壳层以 MMA 为主要单体, 主要起到保护核层、增加 ACR 与 PLA 相容性的作用, 起不到增韧作用。

图 5 示出了不同壳层 T_g 的 ACR 对 PLA 拉伸性能的影响。由图 5 可看出, 壳层 T_g 对 PLA/ACR 共混物的拉伸性能影响也不大, 加入不同壳层 T_g 的 ACR 后 PLA 的断裂伸长率均比纯 PLA 的断裂伸长率有所提高, 而拉伸性能稍有降低。

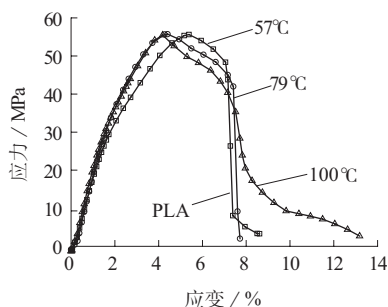
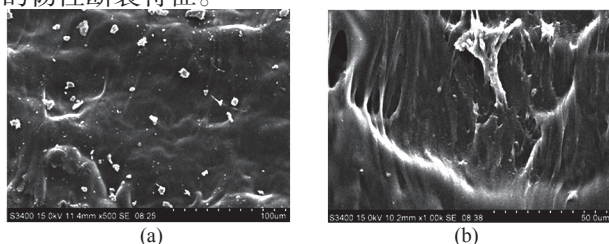


图 5 不同壳层 T_g 的 ACR 对 PLA 拉伸性能的影响

2.5 PLA / ACR 共混物冲击断面 SEM 形貌

图 6 为加 ACR(添加量 10%)前后 PLA 样品的冲击断面 SEM 照片,壳层 ACR 的 T_g 为 100°C ,核层 PLA 的 T_g 为 -46°C 。

由图 6 可以看出,没有加 ACR 的 PLA 断面比较光滑平整,为典型的脆性断裂。当加入 ACR 后,断面变得粗糙不平,有明显的拉丝现象,显示出典型的韧性断裂特征。



a—纯 PLA ; b—PLA / ACR 共混物

图 6 加入 ACR 前后 PLA 断面形貌 SEM 照片

3 结论

(1) 以 TMPTMA 为交联剂, MMA 和 BA 为主要单体合成的软核硬壳型聚丙烯酸酯抗冲击改性剂 ACR 呈圆球状,大小比较均一,核壳结构较为明显。

(2) ACR 壳层 T_g 不变的情况下,随着核层 T_g 的降低, PLA / ACR 共混物的缺口冲击强度先升高后降低,拉伸性能较纯 PLA 下降幅度不大;当核层 T_g 为 -46°C 时增韧效果最好, PLA / ACR 共混物的缺口冲击强度较纯 PLA 提高了 3 倍。

(3) ACR 核层 T_g 不变的情况下,壳层 T_g 的变化对 PLA / ACR 共混物的力学性能影响不大。

Croda 国际将收购四川西普化工以拓展亚洲市场

据悉, Croda 国际公司将收购四川一家化学品公司以增加其在新兴市场的市场份额,并增强公司在聚合物添加剂方面的业务。

Croda 国际公司不久前宣布,它已经已获得中国监管机构的批准,将收购四川西普化工有限公司 65% 的股权。四川西普化工有限公司是一家非上市的特殊化学品制造企业,位于四川绵阳市。基于惯常的成交条件,完成收购预计在未来数周时间内。

四川西普化工有限公司成立于 1993 年,现有员工约 300 人,是一家专用化学品及其衍生物的专业生产厂家,产品包括聚氨酯、脂肪酸酯等。

Croda 最初的重点在于聚合物添加剂和润滑油行业。Croda 首席执行官 Steve Foots 表示:“这是 Croda 向前迈进的重要一步,我们将增加在新兴市场的份额,四川西普化工拥有强大的制造能力,已与我们的专业管理和营销力量很好地结合,我们将利用这一平台,结合可再生能源技术,推动我

参考文献

- [1] Liu Hongzhi, Zhang Jinwen. Research progress in toughening modification of poly (lactic acid)[J]. Polymer Science, 2011, 49:1 051-1 083.
- [2] 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.
- [3] Niu Jinfen, Yao Binghua, Yan Ye. The research progress of biodegradable plastics polyactic acid [J]. Engineering Plastics Application, 2010, 38(4):89-92.
- [4] Nalr L S, Laurencin C T. Biodegradable polymers as biomaterials[J]. Prog Polym Sci, 2007, 32:762-798.
- [5] Kelly S A, Kathleen M S, Marc A H. Toughening polylactide[J]. Polymer Reviews, 2008, 48:85-108.
- [6] Ishida S, Nagasaki R, Chino K, et al. Toughening of poly(L-lactide) by melt blending with rubbers[J]. Appl Polym Sci, 2009, 113(1):558-566.
- [7] 梅芳芳,彭娅,孙飞,等. 聚乳酸改性的研究进展 [J]. 工程塑料应用, 2011, 39(9):89-91.
- [8] Mei Fangfang, Peng Ya, Sun Fei, et al. Progress of the modification study of polylactic acid[J]. Engineering Plastics Application, 2011, 39(9):89-91.
- [9] Gey N D, Morent R, Desmet T, et al. Plasma modification of polylactic acid in a medium pressure DBD[J]. Surface and Coatings Technology, 2010, 204:3 272-3 279.
- [10] 王雁冰,黄志雄,张联盟. DMA 在材料研究中的应用 [J]. 国外建材科技, 2004, 25(2):25-27.
- [11] Wang Yanbin, Huang Zhixiong, Zhang Lianmeng. Application of DMA in polymer materials[J]. Science and Technology of Overseas Building Materials, 2004, 25(2):25-27.

们在亚洲的销售增长。” (工程塑料网)

美国 JM 集团两条大口径 PVC 管道生产线投产

近日,在河北廊坊新兴产业示范区高科技环保管材项目生产基地,美国 JM 集团廊坊新兴产业园一期高科技环保管材项目,直径分别为 1.4, 0.35 m 的两条生产线正式达产。

据悉,美国 JM 集团廊坊新兴产业园项目,总规划面积 3 km²,将建设生产、办公、生活及商业设施等资源要素功能齐备的、具有国际标准的现代化新兴产业聚集区。其中,一期投资 4.4 亿美元,建设大口径绿色环保 PVC, PE 等管材生产线。

一期项目全部达产后,预计年产 25 万 t 大口径环保 PVC, PE 等管材,是传统水泥管、铸铁管等其它材质管材的最佳替代产品,广泛应用于市政改造工程、建筑、工农业排水、污水处理工程等领域。

美国 JM 集团是 1982 年由台塑集团创始人王永庆创办的,是世界最大的塑料管材生产商, PVC 管道制造企业之一。

(工程塑料网)