

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2013.05.005

聚乳酸/聚己内酯共混材料的性能研究

杨静泽, 胡珊, 高虎亮

(中国地质大学材料与化学学院, 武汉 430074)

摘要:采用熔融共混的方法制备了聚乳酸(PLA)/聚己内酯(PCL)共混材料,研究了PLA/PCL共混材料的动态力学性能、力学性能、热性能和微观形貌。结果表明,制备的PLA/PCL共混材料为部分相容体系;材料拉伸强度随PCL含量的增加先增加后降低,当PCL质量分数为30%时,材料的拉伸强度为55.9 MPa,比纯PLA提高了8%;冲击强度随PCL含量的增加而增大,当PCL质量分数为50%时,材料的冲击强度为14.7 kJ/m²,比纯PLA提高了2.5倍。

关键词:聚乳酸;聚己内酯;共混材料;性能

中图分类号: TQ323.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2013)05-0026-03

Properties of Polylactic Acid/Polycaprolactone Blends

Yang Jingze, Hu Shan, Gao Huliang

(Faculty of Materials and Chemical, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China)

Abstract: Poly(lactic acid) (PLA) / polycaprolactone (PCL) blends were prepared by melt mixing. The dynamic mechanical properties, mechanical properties, thermal properties and microstructure of PLA / PCL blends were investigated. The results showed that the PLA / PCL blends are partly compatible systems. With the increasing of PCL content, the tensile strength of the blends firstly increase, and then decrease. When the content of PCL is 30%, the tensile strength is 55.9 MPa and 8% higher than that of pure PLA. The impact strength also increase with the increasing of PCL content, which is 14.7 kJ / m² and 2.5 times more than that of pure PLA when the content of PCL is 50%.

Keywords: polylactic acid; polycaprolactone; blends; property

塑料由于具有优异的性能而广泛应用于医药、包装、电子电器等领域,但很多塑料产品不可降解、回收处理困难,对生态环境造成了严重的污染与危害。因此,研究开发生物可降解塑料成了人们所关注的热点^[1]。聚乳酸(PLA)是可生物降解的高分子材料,它是以玉米、小麦、红薯等植物提取淀粉,经酶分解得到葡萄糖,再由乳酸菌发酵得到乳酸,最后经过化学合成而得到的^[2]。PLA具有良好的性能,且经生物降解,最终形成二氧化碳和水,不污染环境,但存在难加工、脆性大等缺点^[3-5]。聚己内酯(PCL)是生物全降解高分子材料,具有良好的韧性和加工性,与其它高分子共混可以制备出性能优良的材料,因此,PCL及其共混材料的研究近年来受到研究者的重视^[6-8]。

为克服PLA质硬而韧性差的缺点,笔者采用熔融共混的方法制备了PLA/PCL共混材料,并对PLA/PCL共混材料的动态力学性能、力学性能、微观形貌和热性能进行了研究。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PLA, PCL: 工业级, 深圳易生新材料有限公司。

1.2 主要仪器与设备

双螺杆挤出机: SHJ-20型, 南京杰恩特机电有限公司;

全自动注塑机: TY-200型, 杭州大禹机械公司;

高速混合机: SHR-10A型, 张家港市轻工机械厂;

厂;

微机控制电子万能试验机: WDW-20型, 美特斯工业系统(中国)有限公司;

冲击试验机: XJU-22型, 承德试验机厂;

综合热分析仪: STA-449C型, 德国Netzsch公司;

扫面电子显微镜(SEM): JSM-6390LV型, 日

联系人: 胡珊, 副教授, 主要研究方向为高分子材料

收稿日期: 2013-02-21

本 Jeol 公司;

动态热机械分析 (DMA) 仪: SDTA 861e 型, 瑞士 Mettler Toledo 公司。

1.3 PLA/PCL 共混材料的制备

将 PLA, PCL 与少量增容剂按预定配比称量, 在高速混合机上混合均匀, 混合料经双螺杆挤出机挤出、造粒, 在注塑机上注塑成标准试样。

1.4 性能测试

拉伸强度按 GB/T 1040.2-2006 测试;

冲击强度按 GB/T 1843-2008 测试;

试样的冲击断面用 SEM 观察;

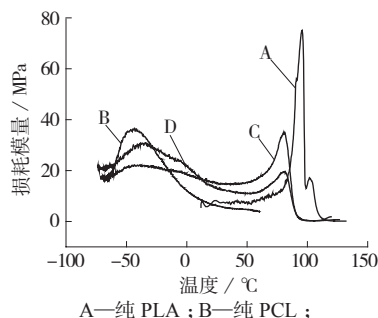
热分析在常温至 750℃ 的范围之内测试, 氮气气氛, 升温速率为 10℃/min;

DMA: 测试温度为 -100 ~ 125℃, 升温速率为 3℃/min。

2 结果与讨论

2.1 DMA

图 1 为纯 PLA, PCL 及 PLA/PCL 共混材料的损耗模量曲线。由图 1 可以看出, 曲线 A 在温度 95℃ 处出现了明显的损耗峰, 对应于 PLA 的 α 转变; 曲线 B 在温度 -43℃ 处出现了明显的损耗峰, 对应于 PCL 的 α 转变; 曲线 C 中, 在温度 -41℃ 和 81℃ 处出现了两个损耗峰, 分别对应于共混材料中 PCL 的 α 转变和 PLA 的 α 转变; 曲线 D 中, 在温度 -36℃ 和 80℃ 处出现了两个损耗峰, 分别对应于共混材料中 PCL 的 α 转变和 PLA 的 α 转变。比较 4 条曲线可以看出, 共混材料的 2 个 α 转变峰向彼此的方向靠拢, 即共混材料的 α 转变峰内移, 表明所制备的 PLA/PCL 共混材料为部分相容体系^[9-10]。



A—纯 PLA; B—纯 PCL;

C—PLA/PCL(70/30); D—PLA/PCL(50/50)

图 1 纯 PLA, PCL 及 PLA/PCL 共混材料的损耗模量

由图 1 还可以看出, 纯 PLA 的损耗模量峰值为 75 MPa, 纯 PCL 的损耗模量峰值为 36 MPa, 这是由于 PCL 的分子柔顺性好, 当材料由玻璃态向高弹态转变时, 链段运动的内摩擦力比 PLA 的小, 因

而损耗模量峰值比 PLA 小。比较曲线 A 和曲线 C, D 可知, 共混材料中 PLA 的损耗模量峰值比纯 PLA 的峰值明显降低, 这是由于 PCL 的加入降低了共混材料中 PLA 链段运动的内摩擦力。

2.2 力学性能

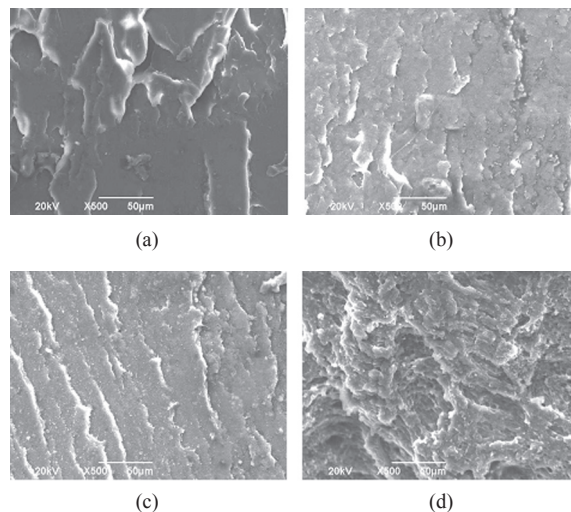
表 1 为 PLA/PCL 共混材料的力学性能。由表 1 可以看出, PLA/PCL 共混材料的拉伸强度随 PCL 含量的增加先增加后降低, 当 PCL 质量分数为 30% 时, 材料的拉伸强度为 55.9 MPa, 比纯 PLA 提高了 8%。共混材料的断裂伸长率和冲击强度随着 PCL 含量的增加而增大, 且在大于 30% 时明显增加。当 PCL 质量分数为 50% 时, 材料的断裂伸长率为 384.8%, 比纯 PLA 提高了 38 倍; 冲击强度为 14.7 kJ/m², 比纯 PLA 提高了 2.5 倍。这是由于 PCL 分子的柔顺性优于 PLA 分子, 能改善共混材料的韧性, 当 PCL 质量分数大于 30% 时, 材料中可能出现了 PCL 连续相, 使得共混材料的冲击强度和断裂伸长率明显提高。

表 1 PLA/PCL 共混材料的力学性能

项目	PCL 质量分数/%					
	0	10	20	30	40	50
拉伸强度/MPa	51.7	70.4	63.5	55.9	41.3	38.5
断裂伸长率/%	9.8	14.0	11.8	10.9	264.0	384.8
冲击强度/(kJ·m ⁻²)	4.2	5.9	6.4	7.2	12.4	14.7

2.3 SEM 分析

图 2 为纯 PLA 和 PLA/PCL 共混材料冲击断面的 SEM 照片。从图 2 可以看出, 纯 PLA 的冲击断面比较光滑, 表明纯 PLA 韧性较差; 当 PCL 质量分数为 10%, 30% 时, 共混材料的冲击断面变得粗糙; 当 PCL 质量分数为 50% 时, 冲击断面变得更加



a—纯 PLA; b—10% PCL; c—30% PCL; d—50% PCL

图 2 纯 PLA 和 PLA/PCL 共混材料冲击断面的 SEM 照片

粗糙,表明共混材料的韧性明显增强。这与表1数据相符合。

2.4 热分析

图3、图4分别为纯PLA和PLA/PCL共混材料的TG、DTG曲线。表2为纯PLA和PLA/PCL共混材料的TG和DTG数据。可以看出,共混材料分解5%时的温度 $T_{5\%}$ 为333℃,比PLA的 $T_{5\%}$ 下降了8℃。当共混材料分解50%时,其分解温度 $T_{50\%}$ 为381℃,比PLA的 $T_{50\%}$ 升高了11℃。纯PLA和共混材料在550℃左右的失重率超过99%,且共混材料在550℃的质量保持率 $R_{550\text{℃}}$ 为0.89%,比PLA提升了0.70%。PLA在377℃时出现了一个热重损失最大速率温度,而共混材料出现了两个热重损失最大速率温度,且共混材料的第一个最大速率温度为358℃,比PLA降低了19℃。与纯PLA相比,共混材料的分解速率明显降低,分解温度范围变宽。

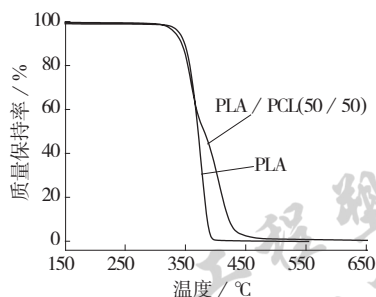


图3 纯PLA和PLA/PCL共混材料的TG曲线

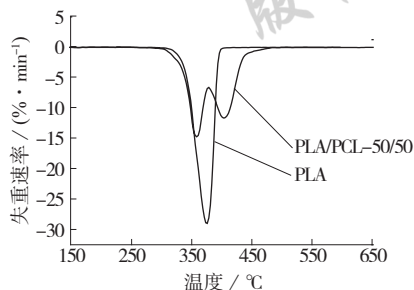


图4 纯PLA和PLA/PCL共混材料的DTG曲线

表2 纯PLA和PLA/PCL共混材料的TG和DTG数据

材料	$T_{5\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{50\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{max}}/^{\circ}\text{C}$	$R_{550\text{℃}}/\%$
PLA	341	370	377	0.19
PLA/PCL(50/50)	333	381	358	0.89

3 结论

(1) 制备的PLA/PCL共混材料为部分相容体系,且共混材料的损耗模量峰值降低。

(2) PCL提高了PLA/PCL共混材料的韧性,拉伸强度随PCL含量的增加先增加后降低,当PCL质量分数为30%时,材料的拉伸强度为55.9 MPa,比纯PLA提高了8%;冲击强度随着PCL含量的

增加而增大,当PCL质量分数为50%时,材料的冲击强度为14.7 kJ/m²,比纯PLA提高了2.5倍。

(3) PLA/PCL共混材料比纯PLA的热重损失速率明显降低,且分解温度范围变宽。

参考文献

- [1] 韩立钊,王同林,姚燕. “白色污染”的污染现状及防治对策研究[J]. 中国人口·资源与环境, 2010 (S1):402-404.
Han Lizhao, Wang Tonglin, Yao Yan. “White pollution” and pollution treatment[J]. China Population, Resources and Environment, 2010 (S1):402-404.
- [2] 曹燕琳,尹静波,颜世峰. 生物可降解聚乳酸的改性及其应用研究进展[J]. 高分子通报, 2006 (10):90-97.
Cao Yanlin, Yin Jingbo, Yan Shifeng. Recent research advance in biodegradable poly(lactic acid)(PLA):Modification and application[J]. Polymer Bulletin, 2006 (10):90-97.
- [3] 谢台,喻芬,陈海. 聚乳酸的研究进展及其应用[J]. 塑料助剂, 2011 (4):19-23.
Xie Tai, Yu Fen, Chen Hai. Progress in research on polylactic acid and its application[J]. Plastic Additives, 2011 (4):19-23.
- [4] 张乃文. 新时代的生物降解材料——聚乳酸(PLA)[J]. 世界科学, 2012 (9):49-50.
Zhang Naiwen. The biomass degradation material of new age: Polylactic acid[J]. World Science, 2012 (9):49-50.
- [5] Chien Chungchen, Ju Yuchueh, How Tseng, et al. Preparation and characterization of biodegradable PLA polymeric blends[J]. Biomaterials, 2003, 24(7):1167-1173.
- [6] 於秋霞,朱光明,梁国正,等. 聚ε-己内酯的合成、性能及应用进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2004 (5):37-40.
Yu Qiuxia, Zhu Guangming, Liang Guozheng, et al. Synthesis, properties and applications of poly(ε-caprolactone)[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2004 (5):37-40.
- [7] 杨延慧,严涵,康晓梅,等. 聚己内酯的应用研究进展[J]. 化工新型材料, 2011, 39(12):13-15.
Yang Yanhui, Yan Han, Kang Xiaomei, et al. Advances in application research of polycaprolactone[J]. New Chemical Materials, 2011, 39(12):13-15.
- [8] Aihemat, Wang Zhenbin, Zhu Liang. Application of biodegradable polycaprolactone in medicine[J]. Biomedical Engineering Foreign Medical Science, 2005, 28(1):19-23.
- [9] 康宏亮,陈成,董丽松. 聚乳酸共混体系的研究进展[J]. 高分子通报, 2004 (5):10-19.
Kang Hongliang, Chen Cheng, Dong Lisong. Review of poly(lactid acid) based blends[J]. Polymer Bulletin, 2004(5):10-19.
- [10] 张向南,孙珍珍,杨义许,等. 聚乳酸合金制备及研究进展[J]. 塑料科技, 2012, 40(4):119-122.
Zhang Xiangnan, Sun Zhenzhen, Yang Yihu, et al. Preparation and research progress of PLA alloy[J]. Plastics Science and Technology, 2012, 40(4):119-122.