

高粘度聚乳酸的研制

张久礼 戚嵘嵘

(上海交通大学化学化工学院, 上海 200240)

摘要 采用热固性反应树脂(PME)和聚乳酸(PLA)反应挤出制备了高粘度 PLA。结果表明, PME 交联网络的形成可以使 PLA 的粘度明显提高, 并使 PLA 的断裂伸长率和冲击强度基本不变, 拉伸强度提高。采用扫描电子显微镜(SEM)研究表明, 复合材料存在相分离, 是不相容的体系。

关键词 聚乳酸 热固性反应树脂 粘度

聚乳酸(PLA)是一种以可再生植物资源为原料经丙交酯开环聚合制备的可生物降解高分子材料^[1], 它具有良好的力学性能、热塑性和生物相容性, 并且能够同普通高分子材料一样进行各种成型加工, 如挤出、吹膜、注塑、吹瓶、纤维成型等。制备的各种 PLA 薄膜、片材、纤维经热成型、纺丝等二次加工后得到的产品可以广泛应用于农业、医疗卫生、日常生活用品等领域。但在加工过程中, PLA 较低的熔融粘度和熔体强度使其在挤出涂敷、吹塑、吹膜、发泡等成型过程中易引起膜泡不稳定而破裂, 热成型温度范围窄和薄膜制品厚度不均匀等缺陷, 使其应用受到较大的限制。提高 PLA 的熔体强度可采用提高 PLA 的平均相对分子质量及在 PLA 中引入长支链或交联结构两种方法。但高相对分子质量 PLA 的生产易出现聚合反应时间延长、生产效率降低、较长热历史使 PLA 容易变色及降解等问题。引入长支链或交联结构有 2 种途径: (1) 通过共聚方法, 如丙交酯和环氧化脂肪或油共聚^[2]。共聚改性存在许多问题, 如由于支化剂和丙交酯的反应活性不一致, 共聚效果不好, 支化 PLA 的熔体强度并没有提高, 反应过程难以控制, 产品质量不稳定。(2) 引入多官能度化合物, 使其自身反应或与 PLA 分子链上的羧基或羟基发生反应, 如芳香族多异氰酸酯与 PLA 的端羧基反应^[3], 引入支化结构, 提高熔体强度, 但过量添加则造成 PLA 凝胶化严重, 使其失去流动性而不能成型。

笔者采用热固性反应树脂(PME)和 PLA 进行反应挤出, 使 PME 原位固化而引入交联结构, 同时保持一定的流动性, 以提高 PLA 的熔融粘度从而提高其熔体强度, 并研究了其相形态及力学性能。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PLA: 3051D, 熔体流动速率(MFR)为 25 g/10

min(210℃, 2.16 kg), 玻璃化转变温度(T_g) 60℃, 熔点(T_m) 155℃, 美国 Nature Works 有限公司;

PME: 自制;

抗氧剂: 1010、168, 上海汽巴高桥化学有限公司。

1.2 主要设备、仪器

双螺杆挤出机: 长径比 41, ZE 25A $\times$ 41D - UTS - UG 型, 德国 Berstorff 公司;

平板硫化机: 最大压力 16 MPa, 湖州顺力橡胶机械有限公司;

万能电子拉力机: Instron 4465 型, 美国 Instron 公司;

摆锤冲击试验仪: Universal 型, 英国 Ray - Run 公司;

平板流变仪: Gemini200 Rheometer 型, 英国 Bohlin 公司;

扫描电子显微镜(SEM): S - 2150 型, 日本 Hitachi 公司。

1.3 试样制备

将 PLA、PME 在鼓风烘箱中于 60℃ 烘 12 h。把 PME 粉碎并研磨成粉末, 再将 PLA、PME 粉末和抗氧剂(抗氧剂 1010 和 168 质量分数都为 0.5%) 按不同质量比混合均匀, 用双螺杆挤出机熔融挤出造粒, 所得粒料于 60℃ 下热风干燥 10 h 后用平板硫化机于 190℃、16 MPa 下模压制样, 然后裁成标准试样。挤出工艺条件为: 8 段挤出温度依次设定为 30、120、140、160、160、165、160、155℃, 螺杆转速为 120 r/min。

1.4 性能测试

拉伸性能按 ASTM D790 - 07 测试;

缺口冲击强度按 ASTM D256 - 06 测试;

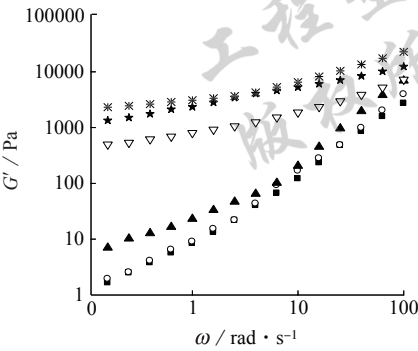
流变性能测定: 对直径 20 mm、厚度 1 mm 的薄片进行动态频率扫描, 频率范围 0.01 ~100 rad/s, 温度为 190℃, 应变为 5%;

SEM 分析: 试样冲击断口经真空喷金后采用 SEM 观察并拍照。

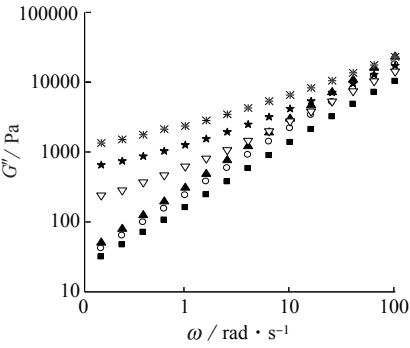
2 结果与讨论

2.1 流变性能

图 1 为 PLA 和 PLA/PME 共混物的储能模量 (G') 和损耗模量(G'') 随剪切频率(ω)的变化曲线。由图 1 可以看出, G' 和 G'' 随着 PME 含量的增加而增大, 且在所有频率范围内, 所有试样的 G' 和 G'' 都随 ω 的增加而增大。当 PME 质量分数低于 10% (抗氧剂含量忽略不计) 时, 共混物的 G' 和 G'' 与纯 PLA 相比提高幅度较低。而随着 PME 含量的增加, 共混物的 G' 和 G'' 在低剪切速率时都有较明显的提高, 充分体现交联体系的存在对复合材料流变性能的影响。 G' 的提高表明随着 PME 交联网络的形成显著提高了 PLA 熔体弹性^[4]; G'' 的提高表明 PLA 分子与 PME 交联网络之间的相互作用使 PLA 在流动过程中消耗更多的能量。



(a)

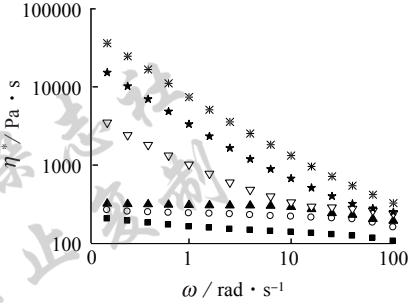


(b)

■—PLA; ○—PLA/PME (98/2);
▲—PLA/PME (94/6); ▼—PLA/PME (90/10);
★—PLA/PME (80/20); ※—PLA/PME (60/40)
a— G' — ω ; b— G'' — ω

图 1 PLA 和 PLA/PME 共混物的 G' — ω 、 G'' — ω 曲线

图 2 为 PLA 和 PLA/PME 共混物的剪切粘度 (η^*) 随 ω 的变化曲线。从图 2 可看出, 两者的 η^* 都随 ω 的增大而减小。当 PME 质量分数低于 10% 时, 共混物的 η^* 与纯 PLA 相比略有增加, 其特点为: 有很宽的牛顿区域, 在较高频率下才有一定的剪切变稀行为。而当 PME 质量分数高于 10% 时, 共混物的牛顿区域变小甚至消失, 在低剪切频率下, η^* 显著增大, 随 ω 的增加, 共混物表现出明显的剪切变稀行为, η^* 随剪切速率的增加降低很快, 共混物对剪切速率非常敏感。总之, PME 交联网络的存在会显著提高共混物的粘度, 从而改善 PLA 因熔体粘度过低而限制其加工范围的缺点。



■—PLA; ○—PLA/PME (98/2);
▲—PLA/PME (94/6); ▼—PLA/PME (90/10);
★—PLA/PME (80/20); ※—PLA/PME (60/40)

图 2 PLA 和 PLA/PME 共混物的 η^* — ω 的变化曲线

2.2 SEM 分析

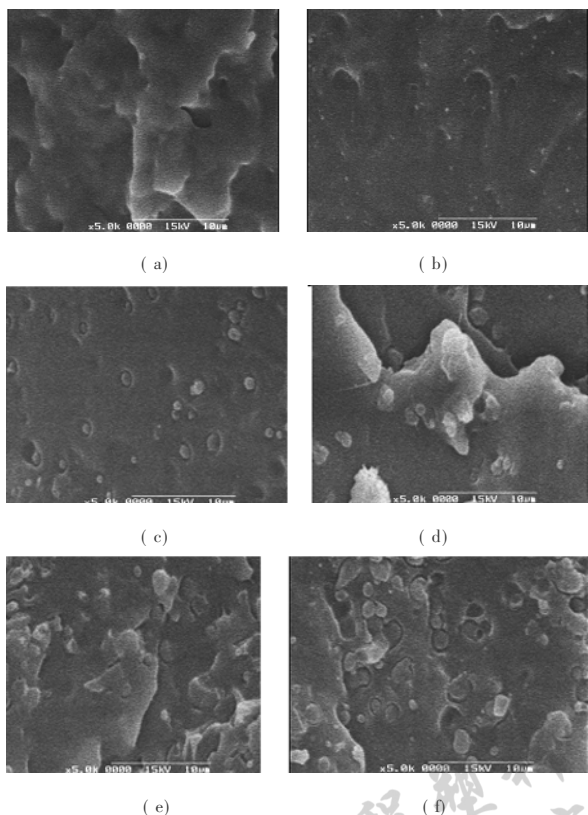
PLA、PLA/PME 共混物缺口冲击断面的 SEM 照片如图 3 所示。从图 3 可看出, PLA 表现出较为明显的脆性断裂, 所有共混物都表现出相分离行为, 表明 PLA 与 PME 交联网络是不相容体系, 分散相都以球形粒子的状态存在, 且基本上均匀分散在 PLA 连续相中, 而且随着 PME 含量的增加分散相尺寸有增大的趋势。从图 3d、e、f 可看出, 一些分散相粒子发生一定的变形, 这可能是由于 PLA 分子的酯键或端基与 PME 的氢键存在一定的相互作用而导致的^[5]。

2.3 力学性能

表 1 列出了 PLA 和 PLA/PME 共混物的力学性能。从表 1 可看出, 随着 PME 含量的增加, 形成 PME 原位网络结构, 使共混物的拉伸强度有所提

表 1 PLA 和 PLA/PME 共混物的力学性能

项 目	PLA/PME(质量比)					
	100/0	98/2	94/6	90/10	80/20	60/40
拉伸强度/MPa	50.13	52.84	58.48	59.90	61.58	63.25
断裂伸长率/%	2.81	3.79	4.52	2.84	2.76	2.69
缺口冲击强度/kJ·m ⁻²	2.725	2.914	3.121	2.810	2.716	2.632



(e)

(f)

a—PLA; b—PLA/PME (98/2);

c—PLA/PME (94/6); d—PLA/PME (90/10);

e—PLA/PME (80/20); f—PLA/PME (60/40)

图3 PLA/PLA/PME 复合材料的 SEM 照片

高, 这表明 PME 不仅有增粘的功能而且具有增强的作用; 但是断裂伸长率和缺口冲击强度随着 PME 的

加入变化不明显, 说明 PME 网络结构的形成不能提高 PLA 的韧性。

3 结论

(1) 通过反应挤出制备了具有高粘度的 PLA, 由于熔体强度与熔体粘度密切相关, 故 PLA 的熔体强度也有所提高, 为 PLA 进行挤出涂敷、吹塑、吹膜、发泡等成型奠定了基础。

(2) PLA 与 PME 存在明显的相分离, 是不相容的体系。由于 PME 氢键的存在, 亦存在一定的相互作用。

(3) PME 对 PLA 起增强作用, PLA/PME 共混物的拉伸强度得到提高而其断裂伸长率和冲击强度没有明显提高。

参考文献

- [1] Martin O, Avérous L. Poly(lactic acid): plasticization and properties of biodegradable multiphase system[J]. Polymer, 2001, 42: 6209-6219.
- [2] Gruber Patrick R. Poly(lactide) copolymer and process for manufacture thereof: US, 5359026[P]. 1994-10-25.
- [3] Yoshida Ikumori, Obuchi Seiji. Poly(lactic acid) based resin composition and its preparation: JP, 2000212260[P]. 2000-08-02.
- [4] Long Jiang, Michael P W, Zhang Jinwen. Study of biodegradable polylactide/poly(butylene adipate-co-terephthalate) blends[J]. Biomacromolecules, 2006, 7(1): 199-207.
- [5] Sim es C L, Viana J C, Cunha A M. Mechanical properties of poly(ε-caprolactone) and poly(lactic acid) blends[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2009, 112: 345-352.

PREPARATION OF HIGH-VISCOSITY POLY(LACTIC ACID)

Zhang Jiuli, Qi Rongrong

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240, China)

ABSTRACT High-viscosity poly(lactic acid) (PLA) was prepared using thermosetting reactive resin (PME) by in situ reactive extrusion. The results showed that the form of crosslinked network by PME could obviously improve the viscosity and tensile strength of PLA, and keep the elongation at break and impact strength invariable. The morphology of PLA/PME was studied by SEM, and the results revealed that PLA and PME were immiscible.

KEYWORDS poly(lactic acid), thermosetting reactive resin, viscosity

朗盛最新聚苯乙烯树脂产品问世

朗盛公司生产的杂分散产品 Lewatit S 6328 A 和单分散产品 Lewatit S 6368 是两种专为糖溶液脱色工艺定制的离子交换树脂。这两种产品基于交联聚苯乙烯树脂。这两种树脂由于内部是大孔结构, 在加工过程中具有优异的稳定性和极佳的有色杂质吸附能力。与此同时, 它们均符合德国、欧洲乃至全球的严格的食品接触类产品的法规。配合专门开发的专利工艺, Lewatit 树脂可帮助生产厂商视杂质程度通过一步或几步工艺得到高质量的无色糖溶液。

单分散离子交换树脂特别适于浓缩型高粘度糖溶液的脱色。

朗盛 Lewatit 离子交换树脂是饮料行业不可或缺的重要产品。不仅应用于柠檬汽水和其它软饮料, 还被用于乳浆、葡萄汁、果汁的脱盐, 以及除去橙汁中过多的酸性物质和苦味。使用镀有贵金属的离子交换树脂除去溶于啤酒中的氧气, 还可以提高啤酒的保质期。水这种最简单的饮料, 同样可以借助离子交换树脂进行脱钙和部分脱盐, 改善口感, 用于烹制茶和咖啡。

(PUWORLD)