

POE 增韧聚乳酸复合材料的研究

方 玲 李 君 戚嵘嵘

(上海交通大学化学工程学院,上海 200240)

摘要 采用热塑性弹性体(乙烯/辛烯)共聚物(POE)作为聚乳酸(PLA)的增韧改性剂,利用双螺杆挤出机经熔融共混制备 PLA/POE 复合材料。详细研究了 POE 含量对 PLA 性能的影响。借助扫描电子显微镜分析了不同增容剂增容 PLA/POE 复合材料的微观形貌,并对其物理、力学性能进行了研究。结果表明,当加入反应性增容剂 POE 缩水甘油基异丁酸酯类接枝物(牌号 NAX00),且 PLA、POE、NAX00 的质量比为 85:10:5 时,复合材料的性能达到最佳,其缺口冲击强度是纯 PLA 的 4.6 倍左右。

关键词 聚乳酸 (乙烯/辛烯)共聚物 增韧 共混

聚乳酸(PLA)是以乳酸为主要原料聚合得到的聚合物,其生产过程无污染,而且可以生物降解,因此是理想的绿色高分子材料^[1]。近年来,PLA 在生物医学领域的应用得到了长足的发展,主要用于医用缝合线^[2]、骨固定修复材料^[3-4]、人造皮肤、整形外科、药物控制缓释材料等。PLA 因其无毒、良好的生物相容性、可生物降解性且最终降解产物为 CO₂ 和 H₂O、能参与人体的新陈代谢^[5],以及其性能可在很大范围内通过共聚、共混、分子修饰、复合、增塑等方法得到调节,已经成为当前最受重视的材料之一。

PLA 的强度和刚性好,但柔软性和冲击性能差,常温下是一种硬而脆的材料。如果应用于韧性要求高的场合,必须对 PLA 进行增韧改性。目前采用的改性方法主要有共聚改性、共混改性及通过成型加工改性等 3 种方法^[6]。作为聚合物改性的重要途径之一,共混改性不仅简单易行、成本低廉,而且共混体系能综合均衡各组分的性能,取长补短,消除各单一组分性能上的弱点,获得综合性能较为理想的聚合物材料^[7]。(乙烯/辛烯)共聚物(POE)是一种用茂金属催化剂合成的新型聚合物,与一般聚合物相比,POE 具有较优异的物理、力学性能(高弹性、高强度、高伸长率)、良好的低温性能、优异的耐热老化性能和抗紫外线性能。而与其它弹性体如乙丙橡胶、(苯乙烯/丁二烯/苯乙烯)共聚物、(乙烯/丙烯/二烯)共聚物相比,POE 更具有分散性、耐候性好,透明性高,韧性、塑性好,密度小,价格低等优点,常作为聚丙烯(PP)的增韧剂,但有关 POE 共混增韧 PLA 的研究报道较少。笔者将 PLA 与 POE 共混,以期达到增韧 PLA 的目的,同时研究不同增容剂对 PLA 与 POE 共混体系性能及形态的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PLA:3051D,美国 Natureworks 公司;

POE:8210,美国埃克森美孚化学公司;

马来酸酐接枝 POE(POE-g-MAH):1801,美国埃克森美孚化学公司;

POE 缩水甘油基异丁酸酯类接枝共聚物: NAX00、NAX50,熔体流动速率(MFR)分别为 8 g/10 min、50 g/10 min,自制。

1.2 仪器、设备

真空烘箱: DZF-6050 型,上海林频仪器设备有限公司;

双螺杆挤出机: TSE-35 型,南京瑞亚聚合物装备有限公司;

电子拉伸机: Instron4465 型,美国 Instron 公司;

差示扫描量热(DSC)仪: DSC-7 型,美国 Perkin Elmer 公司;

刻槽机、冲击实验仪: 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、POE、增容剂放入 60℃真空烘箱中干燥 24 h,然后按照设计好的配比混合均匀,放入双螺杆挤出机中在 180℃、螺杆转速为 150 r/min 的工艺条件下挤出,造粒;之后将所得粒料在 50℃下干燥 8 h,再在平板流变仪上按照计算好的物料质量加料至

模具中, 经过排气、闭模、开模、冷压、脱模等过程, 模压成型制得标准试样。

1.4 性能测试

拉伸强度按 GB/T 1040-1992 测试;

缺口冲击强度按 GB/T 1843-1980 测试;

用液氮将试样冷冻脆断, 再经过真空镀金之后用 SEM 进行观察并拍照。

2 结果与讨论

2.1 POE 含量对复合材料性能的影响

图 1 示出 POE 含量对 PLA/POE 简单共混复合材料力学性能的影响。

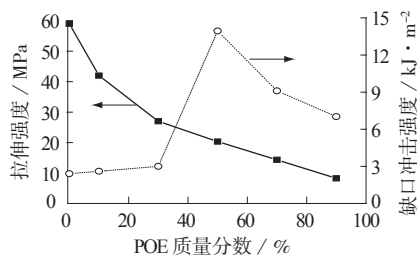


图 1 POE 含量对 PLA/POE 简单共混复合材料力学性能的影响

从图 1 可以看出, 不同配比的 PLA/POE 简单共混复合材料的缺口冲击强度均比纯 PLA 有所增加, 当 POE 质量分数为 50% 时, 材料的缺口冲击强度达到最大值。而材料的拉伸强度随 POE 含量的增加而下降。这是由于 POE 具有很好的韧性, 因而可以使 PLA 的缺口冲击强度提高, 但由于 POE 自身刚性较低, 从而使 PLA 的拉伸强度降低。尽管 POE 质量分数为 50% 时, 材料的缺口冲击强度达到了最大值, 但由于材料中 PLA 的含量过少, 从而失去了其生物可降解的特性以及改性 PLA 的初衷, 因此笔者主要研究 POE 质量分数在 0~30% 区间复合材料的性能, 图 2 为对此区间进一步细化实验的数据。

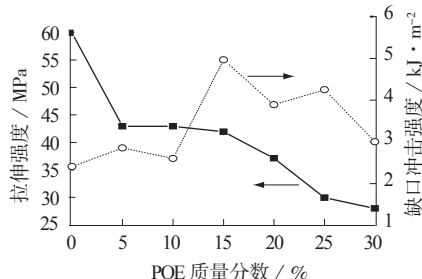


图 2 POE 的质量分数为 0~30% 时复合材料的力学性能

从图 2 可以看出, 在 POE 质量分数为 0~30% 的区间内, 当 POE 质量分数为 15% 时, 缺口冲击强度出现极大值, 即增韧效果最好。由图 2 也可以看出, 当 POE 质量分数为 5%~15% 时, 复合材料的拉伸强度最好。

2.2 增容剂对复合材料性能的影响

尽管 PLA 和 POE 的简单共混可以提高 PLA 的缺口冲击强度, 但是由于二者之间的相互作用差, 使最终产物的性能不够理想。为此, 笔者选用一些极性增容剂来提高 PLA 和 POE 之间的界面相互作用, 以期制备出性能更好的 PLA/POE 复合材料。为了寻找合适的增容剂, 笔者分别选用 POE-g-MAH、NAX00、NAX50 作为 PLA/POE 体系的增容剂。选择 POE-g-MAH, 是因为 POE-g-MAH 中的极性 MAH 可以增加极性 PLA、非极性 POE 之间的相容性^[8]。NAX00、NAX50 均为 POE 的缩水甘油基异丁酸酯类接枝共聚物, 其分子链本身比较柔软, 韧性较好^[9], 同时, NAX00、NAX50 的粘度与基体 PLA、POE 接近, 适合于熔融共混增韧, 而且 NAX00、NAX50 的熔体粘度小, 渗透力强, 因此预计该类增容剂的引入可使复合材料的缺口冲击强度增大。

(1) 增容剂类型对复合材料力学性能的影响

固定 PLA 质量分数为 85%, POE 及增容剂总质量分数为 15% (POE 和增容剂质量比为 1:1), 考察不同增容剂对材料缺口冲击强度和拉伸强度的影响, 结果如表 1 所示。

表 1 增容剂对缺口冲击强度和拉伸强度的影响

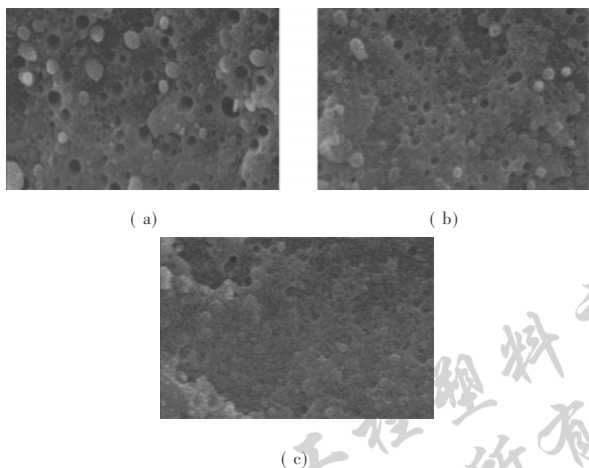
增容剂类型	缺口冲击强度 / $\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$	拉伸强度 / MPa
纯 PLA	2.41	59.01
PLA/POE	4.96	36.23
PLA/POE/POE-g-MAH	5.38	36.37
PLA/POE/NAX50	6.46	39.98
PLA/POE/NAX00	10.88	39.37

由表 1 可以看出, 增容剂的加入均能有效地改善复合材料的冲击性能, 其中以 NAX00 为增容剂时, 材料的缺口冲击强度为 10.88 kJ/m^2 , 是纯 PLA 的 4.5 倍左右, 与未加增容剂的 PLA/POE 复合材料相比, 拉伸强度也有明显提高。另外由表 1 还可以看出, NAX00 的改性效果最佳, NAX50 次之, POE-g-MAH 最差。这可能与增容剂的功能基团及本身性能有关, NAX00、NAX50 中含有的缩水甘油基异丁酸酯能够与 PLA 上的羧基发生化学反应, 因而 NAX00、NAX50 具有更好的增容效果, 并大大改善了材料的力学性能, 尤其是增加了材料的韧性。另一方面, 由于增容剂、POE 都是柔韧性好而刚性较低的材料, 故拉伸强度与纯 PLA 相比均有所降低。

(2) 增容剂类型对复合材料形态结构的影响

图 3 给出了含不同增容剂的复合材料的 SEM 照片。由图 3a 可以看出, 未加增容剂时, POE 在

PLA 基体中呈颗粒状分散,尺寸大小不均匀,断面的球状孔洞和突起物说明两相之间界面结合情况很差。加入增容剂 POE-g-MAH 之后(图 3b),分散相的尺寸有所减小,并且大小和分布都比较均匀,说明 POE-g-MAH 能够改善 PLA 和 POE 共混体系的界面作用,使界面粘结增强。加入增容剂 NAX00 后(图 3c),分散相颗粒明显均匀、细小,相界面变得模糊,说明界面结合作用增强,这也说明以 NAX00 为增容剂的共混体系的力学性能明显优于以 POE-g-MAH 为增容剂的体系。



a—未加增容剂; b—POE-g-MAH; c—NAX00

图3 含不同增容剂复合材料的 SEM 照片($\times 1000$)

(3) 增容剂含量对复合材料力学性能的影响

固定 PLA 质量分数为 85%, POE 与增容剂的总质量分数为 15%, 考察增容剂 NAX50 含量对复合材料力学性能的影响, 结果见图 4。

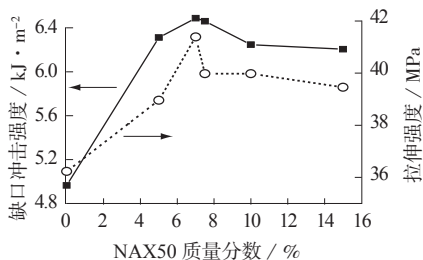


图4 NAX50 含量对 PLA/POE 复合材料力学性能的影响

从图 4 可以看出,随着 NAX50 含量的增加,材料的拉伸强度和缺口冲击强度也随之提高,当 NAX50 质量分数为 7% 时,两者均达到最大值,之后随着 NAX50 含量进一步增加而有所下降。

图 5 示出增容剂 NAX00 含量对复合材料力学性能的影响。由图 5 可以看出,复合材料的力学性能随 NAX00 含量的变化情况比较复杂。随着 NAX00 含量的增加,拉伸强度提高,并在 NAX00 的

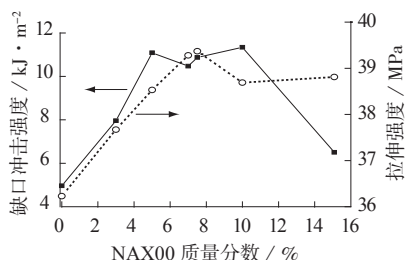


图5 NAX00 含量对 PLA/POE 复合材料力学性能的影响

质量分数为 7.5% 时达到最大值 39.37 MPa。缺口冲击强度在 NAX00 质量分数为 5% ~10% 时能够达到 10.47 ~11.34 kJ/m^2 的最佳范围,之后随着 NAX00 含量的增加而降低。总体上,加入 NAX00 后,材料的性能均比未加增容剂时要好,这说明 NAX00 的加入能够有效提高 PLA 和 POE 的界面相互作用。这是因为 NAX00 的主链是 POE,而侧链含有可与 PLA 反应的环氧基团,从而增加了 PLA 和 POE 之间的相互作用,使力学性能有所改善。但是由于 NAX00 和 POE 的强度较低,故含量过大会造成刚性下降,并使成本增加,综合考虑冲击强度和拉伸强度两方面的因素, NAX00 的质量分数以 5% 为宜。

从图 4、图 5 还可以看出,尽管随着增容剂含量的改变,复合材料的缺口冲击强度和拉伸强度呈现了一定的变化,但均高于未加增容剂时的 PLA/POE 简单共混体系,这充分说明了增容剂的加入确实能够改善 PLA 和 POE 的界面相容性,增强了界面的结合作用。随着增容剂 NAX50、NAX00 含量的增加,缺口冲击强度和拉伸强度均呈现先增加后下降的趋势,这说明增容剂的含量有一个最佳值,在超过最佳值后,增容剂在体系中会作为相对独立的第三相存在,从而影响到材料的最终力学性能。比较 NAX50、NAX00,不难发现 NAX00 有更好的增容作用,当 PLA、POE、NAX00 质量比为 85:10:5 时,材料的缺口冲击强度达到 11.09 kJ/m^2 ,为纯 PLA 的 4.6 倍,拉伸强度为 38.53 MPa。NAX00 的增容效果优于 NAX50 的原因在于其相对分子质量较高, MFR 也与共混体系相近,因而可改善共混效果,有利于复合材料性能的提高。

3 结论

(1) POE 对 PLA 有一定的增韧作用,当 POE 质量分数为 15% 时, PLA/POE 简单共混复合材料的缺口冲击强度为纯 PLA 的 2 倍,但由于 POE 本身的刚性较低,会影响复合材料的拉伸强度。

(2) 增容剂提高了 PLA 和 POE 之间的界面相互作用, 可以部分提高复合材料的拉伸强度, 其中 NAX00 的增容效果最好。

(3) 当 PLA、POE、NAX00 的质量比为 85 : 10 : 5 时, 复合材料的缺口冲击强度为纯 PLA 的 4.6 倍, 材料的综合性能最佳。

参考文献

- [1] 梁博. 聚乳酸合成方法研究进展[J]. 石油化工应用, 2007, 26 (2): 2-3.
- [2] 杨革生, 沈新元, 杨庆. 聚乳酸及其共聚物纤维的制备及应用[J]. 合成技术及应用, 1999, 14(2): 23-26.
- [3] 陈连喜, 李世普, 阎玉华, 等. 乳酸及其衍生物的合成和应用[J]. 湖北化工, 2001, 18(3): 4-5.
- [4] 吴之中, 张政朴, 鲁格, 等. 聚乳酸的合成降解及在骨折内固定材料中的应用[J]. 高分子通报, 2000(1): 73-79.
- [5] Bendix D. Chemical synthesis of polylactide and its copolymers for medical applications[J]. Polymer Degradation and Stability, 1998, 59(2): 129-135.
- [6] 杨斌. 绿色塑料聚乳酸[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007.
- [7] 张旺玺. 可降解聚乳酸的合成及改性研究进展[J]. 塑料工业, 2006, 34(14): 1-2.
- [8] Cohn D, Hotoovel Y, Salomon A. Designing biodegradable multiblock PCL/PLA thermoplastic elastomers[J]. Biomaterials, 2005, 26 (15): 2297-2299.
- [9] Narenda R, Digvijay N. Polylactic acid/polypropylene polyblend fibers for better resistance to degradation[J]. Polymer Degradation and Stability, 2008, 93(3): 233-241.

TOUGHENING OF POLYLACTIDE BY MELT BLENDING WITH POLYETHYLENE-OCTENE COPOLYMER

Fang Ling, Li Jun, Qi Rongrong

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

ABSTRACT POE was used as modifier of PLA, the PLA/POE composite was prepared by means of twin-screw extruder in melt blending. The influence of PLA's performance on the properties of POE was studied in detail. Micromorphology of the PLA/POE composite containing different compatibilizer agent was analyzed by means of SEM, and its physical, mechanical properties was studied also. The results indicated when NAX00, a reactive compatibilizer, was added, and the mass ratio of PLA, POE and NAX00 was 85 : 10 : 5, the property of composite reached maximum, and whose notched impact strength was 4.6 times of pure PLA.

KEYWORDS PLA, POE, toughness, blending

优惠销售 2000 ~2009 年中国工程塑料加工应用技术研讨会《论文集》及论文集光盘

中国工程塑料工业协会加工应用专委会为了配合 2000 ~2009 年先后召开的中国工程塑料加工应用技术研讨会共编辑、出版了 10 本《论文集》。其内容涉及工程塑料及通用塑料的合成与改性、加工、应用、测试、模具、设备新技术, 以及文献综述、评论等, 尤其突出了我国工程塑料行业发展规划、热点分析, 应对 REACH、RoHS 的对策等行业规则、政策。现尚有部分《论文集》, 以及应广大读者要求加工制作的论文集光盘, 以优惠价格(含邮费)销售, 欢迎订阅。

1. 《论文集》, 优惠价为 260 元/套, 单册价格如下:

《2009 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 50 元/册;

《2008 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 351 页, 45 元/册;

《2007 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 343 页, 40 元/册;

《2006 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 346 页, 含中国工程塑料工业“十一五”发展规划, 35 元/册;

《2005 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 338 页, 30 元/册;

《2004 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 337 页, 25 元/册;

《2003 年塑料助剂和塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文 105 篇, 正文 373 页, 20 元/册;

《2002 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 351 页, 20 元/册;

《2001 年中国工程塑料加工及模具技术研讨会论文集》, 论文 80 篇, 正文 270 页, 20 元/册;

《2000 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 339 页, 20 元/册。

2. 论文集光盘, 优惠价为 170 元/盘。

本光盘除收录上述 10 本《论文集》的全部内容外, 还包括约 2000 人次的会议代表通讯录。

凡需购买《论文集》或论文集光盘的读者, 请尽快办理邮购手续。汇款时请注明“论文集”或“论文集光盘”。

邮局汇款

收款单位: 山东济南市 108 信箱杂志社 邮编: 250031

电话: (0531) 85878057 85878223 85878278

传真: (0531) 85947355 85878057

银行汇款

户名: 中国兵器工业集团第五三研究所

开户银行: 济南市工商银行经十一路支行

帐号: 1602001229014425546

网上订购 <http://www.epa1973.com>