

熔融扩链反应制备 PLA/PBAT 多嵌段共聚物

袁 华 杨军伟 刘万强 任 杰

(同济大学材料科学与工程学院, 上海 200092)

摘要 以六亚甲基二异氰酸酯 (HDI) 为扩链剂, 在催化剂辛酸亚锡作用下, 通过熔融扩链反应制备了聚乳酸 (PLA) / 聚(己二酸丁二酯/对苯二甲酸丁二酯) (PBAT) 多嵌段共聚物。研究了反应时间、温度、扩链剂用量等工艺条件对 PLA/PBAT 共聚物结构、相对分子质量的影响。用红外光谱仪、核磁共振仪、偏光显微镜等分析手段对 PLA、PBAT 和 PLA/PBAT 共聚物进行了分析表征。结果表明, 通过扩链反应, PLA 的分子链中引入了新的嵌段, 其相对分子质量及柔韧性大幅度提高。

关键词 聚乳酸 聚(己二酸丁二酯/对苯二甲酸丁二酯) 熔融扩链 六亚甲基二异氰酸酯

当前, 废弃塑料带来的环境污染问题越来越严重, 可降解塑料引起了人们越来越多的重视。其中, 聚乳酸 (PLA) 具有很好的生物降解性、相容性及可吸收性, 且主要原料来自于玉米、木薯等产量丰富的可再生农作物, 因此成为材料科学研究领域的热点^[1]。目前, PLA 的制备方法主要有乳酸直接缩聚法 (一步法) 和丙交酯开环聚合法 (两步法)^[2]。两步法成本太高, 而一步法获得的产物一般相对分子质量较低, 质硬而韧性较差, 断裂伸长率、冲击强度低, 缺乏柔性和弹性, 极易弯曲变形, 难以满足实际使用要求, 因此必须对 PLA 进行改性。通过扩链的方法引入柔性链段改善 PLA 的性能可以满足大规模工业生产要求, 成为当前 PLA 改性研究领域内活跃的课题。宋谋道等^[3-7]以六亚甲基二异氰酸酯 (HDI)、甲苯二异氰酸酯 (TDI)、三官能团异氰酸酯 (SDI)、二苯基甲烷二异氰酸酯 (MDI) 等为扩链剂对 PLA 进行扩链, 制成了聚氨酯弹性体材料。D. Cohn 等^[8]合成了 PLA/聚己内酯/PLA 三嵌段预聚体, 并通过 HDI 进行扩链提高了相对分子质量。Zhong Wei 等^[9]先通过乳酸熔融缩聚得到了低相对分子质量的 PLA 预聚体, 再用 MDI 对其进行扩链得到高相对分子质量的可生物降解 PLA。

聚(己二酸丁二酯/对苯二甲酸丁二酯) (PBAT) 兼具了长亚甲基链的柔顺性和芳环的耐冲击性^[10-12], 可用于改善 PLA 的脆性和结晶度过高的缺点。笔者在扩链剂 HDI 的作用下, 利用 PBAT 与 PLA 之间的扩链反应, 向 PLA 的分子链中引入长的亚甲基链和苯环单元, 制备了 PLA/PBAT 多嵌段共聚物 (以下简称 PLA/PBAT), 研究了反应时间、温度、扩链剂用量等工艺条件对扩链反应的影响, 用红外光谱 (IR) 仪、核磁共振 (¹HNMR) 仪、偏光显微镜

等分析手段对 PLA、PBAT 和 PLA/PBAT 进行了分析表征。

1 实验部分

1.1 原料、试剂

PBAT: 羟基封端, 自制;

PLA: 羟基封端, 自制;

HDI: 液态, 美国 Aldrich 公司;

辛酸亚锡、氯仿、无水甲醇: 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司。

1.2 仪器与设备

¹HNMR 仪: PMX60si 型, 日本电子公司;

IR 仪: HYPERION2000 型, 德国 Bruker 光谱仪器公司;

偏光显微镜: BX51-P 型, 日本 Olympus 公司;

自动粘度测定仪: NCY-1 型, 上海思尔达科学仪器有限公司;

恒温搅拌器: S-212 型, 上海申胜生物技术有限公司;

电子拉力机: DXLL-5000 型, 上海登杰机器设备有限公司。

1.3 试样制备

(1) PLA、PBAT 的处理

将经过羟基封端处理的 PBAT 用氯仿溶解, 再用大量甲醇沉淀, 抽滤后置于 40℃ 真空干燥箱中烘干 24 h, 得到精制产物, 备用。

将直接熔融缩聚获得的 PLA 使用 1,4-丁二醇进行羟基封端处理, 然后用氯仿溶解, 再用大量甲醇沉淀, 抽滤后置于 70℃ 真空干燥箱中烘干 24 h, 得到精制产物, 备用。

(2) PLA/PBAT 及其试样的制备

按配方将 PLA、PBAT 加入到反应器中,用适量氯仿溶解,振荡,混合均匀后使用旋转蒸发仪将氯仿除去。然后将 PLA、PBAT 的混合物放入三口瓶中,机械搅拌,氮气保护下升温至反应温度使 PLA、PBAT 完全熔融,之后加入液态 HDI 及催化剂辛酸亚锡和抗氧剂,反应 30 min。用氯仿将产物溶解,加入大量甲醇,用玻璃棒搅拌,静置,待底部沉积一层白色粉末后,倒去上层清液,在通风橱中将剩余溶剂挥发完,然后置于 40℃ 真空干燥箱中烘干 24 h,得到精制的扩链产物 PLA/PBAT。用注塑机将 PLA/PBAT 注塑成拉伸性能测试试样。

1.4 性能测试

^1H NMR 分析:采用液相核磁技术,氘代氯仿作为溶剂。

IR 分析:光谱范围 370 ~7 500 cm^{-1} ,分辨率小于 0.5 cm^{-1} ,波数精度优于 0.01 cm^{-1} ,信噪比大于 3 600。

偏光显微镜分析:将约 50 mg PLA、PBAT 分别放在载玻片上,在热台升温至 200℃ 熔融,盖上盖玻片,尽量压至最薄。将热台以 20℃/min 降温至所需温度,保温 60 min,200 倍下观察等温结晶情况。

特性粘度测定:取 0.125 g 样品于 25 mL 容量瓶中配制溶液,采用苯酚/四氯乙烷(质量比 3:2)混合溶剂,用自动粘度测定仪测特性粘度。

拉伸性能按 GB/T 1040-1992 测试。

2 结果与讨论

2.1 PLA/PBAT 的结构表征

(1) IR 分析

图 1 为 PLA、PBAT 及 PLA/PBAT 的 IR 谱图。

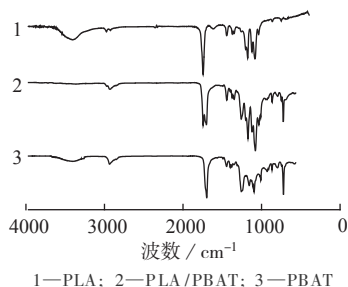


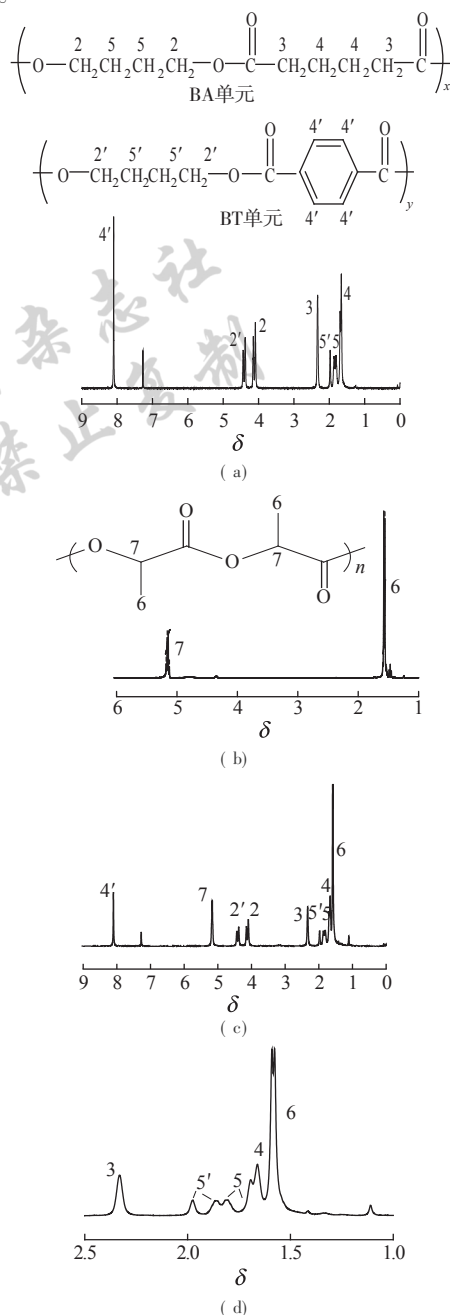
图 1 PLA、PBAT 及 PLA/PBAT 的 IR 谱图

由图 1 可知,PLA/PBAT 的 IR 谱图基本上与 PBAT 和 PLA 的叠加谱图相吻合,745 cm^{-1} 处是 $(\text{CH}_2)_2$ 的面内摇摆振动峰,说明直链亚甲基的存在;由于扩链时封端羟基发生了反应,从而使 PLA/PBAT 在 3 200 ~3 600 cm^{-1} 处的封端羟基引起的吸

收峰大为减弱而几乎不见。扩链时—NCO 变为 —NHCOO— 结构形式,使得 3 300 ~3 700 cm^{-1} 以上的谱图成为更宽的泛频峰,且在 1 715、1 757 cm^{-1} 处酯键中羰基的特征峰变为双峰且更强,从而证明了扩链反应的存在。

(2) ^1H NMR 分析

图 2 示出 PLA、PBAT 及 PLA/PBAT 的 ^1H NMR 谱图。



a—PBAT; b—PLA; c—PLA/PBAT;
d—PLA/PBAT 的局部放大 ^1H NMR 谱图

图 2 PLA、PBAT 及 PLA/PBAT 的 ^1H NMR 谱图

由图 2 可知, PLA/PBAT 的谱图基本上是 PLA 和 PBAT 的 ^1H NMR 谱图的叠加。对照 PLA 的 ^1H NMR, δ 为 5.143 ~ 5.185 的四重峰对应于 PLA 单元中 H_7 , 峰形表现为四重峰; δ 为 1.575、1.589 处的二重峰对应于 PLA 单元中的 H_6 。两处谱带的积分比为 1.00 3.25 $\approx$ 1/3, 与对应的氢原子个数比 2/6 = 1/3 基本吻合, 则可确定 PLA 单元的存在。对照 PBAT 谱图, δ 为 4.147、4.090、2.327 处的共振峰分别由 BA 单元的 H_2 、 H_3 产生; δ 为 8.096、4.434、4.377 处的共振峰对应于 BT 单元中 H_4 和 H_2 ; δ 为 1.659 ~ 1.974 处的多重共振峰是由处于长亚甲基链中间的 H_5 、 H_5 、 H_4 共同作用的结果, 则可确定为 PBAT 单元。

2.2 熔融扩链反应条件对 PLA/PBAT 相对分子质量的影响

聚合物溶液的粘度与其相对分子质量有关, 同时也取决于聚合物分子的结构、形态及其在溶剂中的扩张程度。因此, 粘度法可以表征聚合物的相对分子质量。笔者用特性粘度表征 PLA/PBAT 的相对分子质量; 以 $n(\text{NCO}) : n(\text{OH})$ 的物质的量之比 [$n(\text{NCO}) : n(\text{OH})$] 表示扩链剂用量; PLA 与 PBAT 的物质的量之比 [$n(\text{PLA}) : n(\text{PBAT})$]、 $n(\text{NCO}) : n(\text{OH})$ 均用数均相对分子质量计算 (PLA、PBAT 的数均相对分子质量分别为 5889 和 5514); t 表示反应时间, T 表示反应温度。

(1) 反应时间

图 3 示出在 $n(\text{PLA}) : n(\text{PBAT}) = 1 : 1$ 、 $n(\text{NCO}) : n(\text{OH}) = 2 : 1$ 、 $T = 170^\circ\text{C}$ 的条件下, 反应时间对 PLA/PBAT 特性粘度的影响。

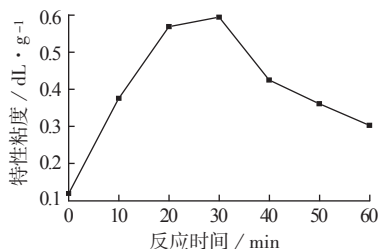


图 3 反应时间对 PLA/PBAT 特性粘度的影响

由图 3 可知, 反应初期整个反应体系的特性粘度增长很快, 20 min 后特性粘度缓慢增长然后趋于平稳, 30 min 时达到最大值, 之后随时间的延长而降低。这说明在反应初期体系发生的主要反应是扩链反应, 相对分子质量增长迅速; 随着反应物的消耗, PLA 在高温下的降解反应占主导地位, 导致 PLA/PBAT 的相对分子质量减小。因此, 反应时间以 30

min 左右为宜。

(2) 反应温度

图 4 示出在 $n(\text{PLA}) : n(\text{PBAT}) = 2 : 1$ 、 $n(\text{NCO}) : n(\text{OH}) = 2 : 1$ 、 $t = 30 \text{ min}$ 的条件下, 反应温度对 PLA/PBAT 特性粘度的影响。由图 4 可知, 随着温度逐渐升高, 体系的特性粘度增大; 当反应温度为 180°C 时体系粘度最大, 再继续升高温度, 特性粘度逐渐减小。这是因为温度过低, 达不到反应动力学中所需要的反应能, 导致反应速率较慢, 以致反应未完全; 而反应温度过高, 会使 PLA 发生降解, 从而使特性粘度降低。因此最佳的反应温度为 180°C 。

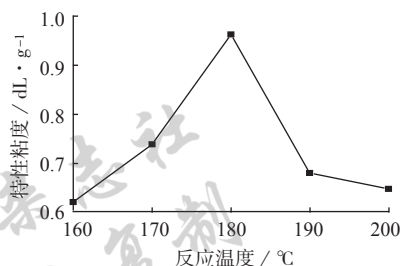


图 4 反应温度对 PLA/PBAT 特性粘度的影响

(3) 扩链剂用量

图 5 示出在 $n(\text{PLA}) : n(\text{PBAT}) = 2 : 1$ 、 $t = 30 \text{ min}$ 、 $T = 180^\circ\text{C}$ 的条件下, 扩链剂用量对 PLA/PBAT 特性粘度的影响。由图 5 可知, 当扩链剂用量较少时, 扩链反应不彻底, 体系的特性粘度较小。随着扩链剂用量的增多, PLA/PBAT 的相对分子质量在一定范围内也随之增大, 当 NCO 与 OH 的物质的量之比为 2.5 时, PLA/PBAT 的特性粘度达到 1.098 04 dL/g。但当扩链剂用量达到一定程度时, 产生不凝胶的比例迅速增大。当 NCO 与 OH 的物质的量之比达到 3.5 或 3.5 以上时, 反应发生交联的几率增大, 凝胶含量也相应增加, 体系的特性粘度降低。因此, NCO 与 OH 的物质的量之比以 2.5 ~ 3.0 为宜。

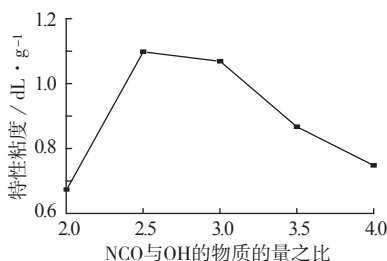


图 5 扩链剂用量对 PLA/PBAT 特性粘度的影响

(4) 催化剂用量

图 6 示出在 $n(\text{PLA}) : n(\text{PBAT}) = 2 : 1$ 、 $n(\text{NCO}) : n(\text{OH}) = 2.5 : 1$ 、 $t = 30 \text{ min}$ 、 $T = 180^\circ\text{C}$ 的条

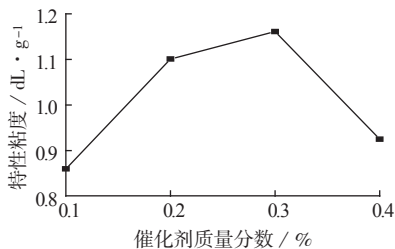


图 6 催化剂用量对 PLA/PBAT 特性粘度的影响

件下, 催化剂用量对 PLA/PBAT 特性粘度的影响。辛酸亚锡属高效低毒有机锡催化剂, 其用量对 PLA/PBAT 的相对分子质量影响显著。从图 6 可知, 当催化剂用量过少时, PLA/PBAT 的相对分子质量较低; 而催化剂过多时, 反而会使 PLA/PBAT 的相对分子质量下降。催化剂的最佳质量分数为 0.3%。

2.3 PLA/PBAT 的结晶性能

图 7、图 8 分别为 135、125℃下 PLA 及 PLA/PBAT 的晶体图。由图 7、图 8 可知, PLA 在 135℃时等温结晶 20 min 后, 球晶大而完整, 而 PLA/PBAT 在 135℃时几乎不能结晶, 降温到 125℃时等温结晶 20 min 后才出现与 PLA 在 135℃时结晶相似的球晶。这是因为温度较高时, PLA/PBAT 中 PBAT 的链段形成的无定形区影响了 PLA 的结晶性能, 直到降温到一定程度, PBAT 链段的运动较困难时, PLA 链段区域才可以顺利结晶, 但球晶缺陷较多。PLA/PBAT 的结晶区域与 PLA 相比不均匀, 可能是 PBAT 链段与 PLA 的相容性不是很好, 形成了非晶区。

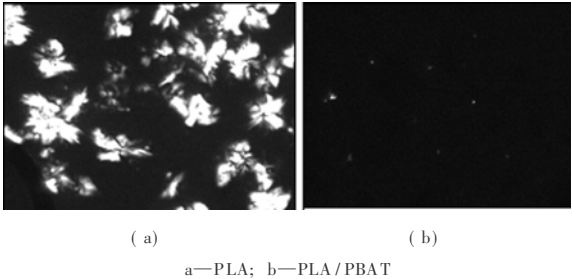


图 7 降温至 135℃时 PLA 及 PLA/PBAT 的晶体图

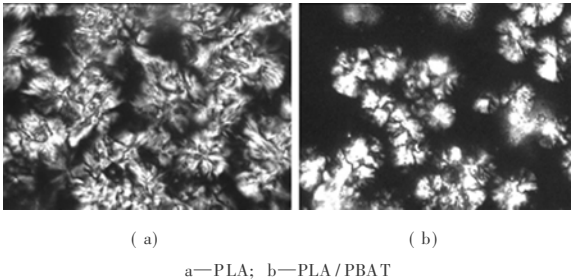


图 8 降温至 125℃时 PLA 及 PLA/PBAT 的晶体图

2.4 PLA/PBAT 的力学性能

表 1 列出 PLA 及 PLA/PBAT 的拉伸性能。由

表 1 PLA/PBAT 的拉伸性能

材料	M_w	特性粘度 / $dL \cdot g^{-1}$	拉伸强度 / MPa	断裂伸长率 / %
PLA / PBAT		1.457 60	15.67	364.35
PLA	11 000		59.98	4.10

表 1 可知, PLA/PBAT 的断裂伸长率远远高于 PLA, 拉伸强度达 15.67 MPa。这是因为 PBAT 的 BA 链段有较长的一 $(CH_2)_n$ —链节, 柔顺性较好, 可以改善 PLA 的脆性; 其次, 不同性质链段的引入破坏了 PLA 分子链的有序性, 降低了其结晶性能, 也能降低 PLA 材料的脆性。

3 结论

(1) PLA/PBAT 熔融扩链反应的最佳工艺条件为: 在 180℃下反应, $n(PLA) : n(PBAT) = 2 : 1$, 以 HDI 为扩链剂, $n(NCO) : n(OH) = (2.5 \sim 3) : 1$, 反应时间控制在 30 min 左右, 催化剂的质量分数为 0.3% 时, PLA/PBAT 的特性粘度可达 $1.4 dL \cdot g^{-1}$ 以上。

(2) PBAT 链段的引入影响 PLA/PBAT 的结晶性能, 使结晶温度降低, 结晶不完善。

(3) PLA/PBAT 的断裂伸长率比 PLA 提高了近百倍, 表明扩链反应有效地引入了柔性链段, 提高了 PLA 的韧性。

参考文献

[1] 黄格省. 降解塑料发展现状述评[J]. 石化技术与应用, 2001, 19(4): 276-281.

[2] 宋谋道, 余艺华, 张邦华, 等. 乳酸、羟基乙酸均聚物及共聚物的合成与结构表征[J]. 离子交换与吸附, 1995, 11(3): 245-252.

[3] 宋谋道, 朱吉亮, 张邦华, 等. 可生物降解的 PLA 弹性体的性能研究[J]. 高分子学报, 1998(4): 393-398.

[4] 封瑞江, 时维振, 李晓欧, 等. 由乳酸直接缩聚合成聚氨酯交联网络材料[J]. 抚顺石油学院学报, 2000, 20(4): 44-46.

[5] Hiltunen K, Sepp J J V, Hrk nen M. Lactic acid based poly(ester-urethanes): Use of hydroxyl terminated prepolymers in urethane synthesis[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1997, 63(8): 1091-1100.

[6] Kylm J, Hrk nen M, Sepp l J V. Modification of lactic acid based poly(ester-urethane) by copolymerization[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1997, 63(13): 1865-1872.

[7] 方少明, 周立明, 高丽君, 等. PLA 嵌段的聚氨酯丙烯酸酯大单体的合成及聚合物的制备[J]. 高分子材料科学与工程, 2005, 21(2): 85-88.

[8] Cohn D, Salomon A H. Designing biodegradable multiblock PCL/PLA thermoplastic elastomers[J]. Biomaterials, 2005, 26(15): 2297-2305.

[9] Zhong Wei, Ge Jinjie, Gu Zhenyu, et al. Study on biodegradable

polymer materials based on poly(lactic acid) : I. Chain extending of low molecular weight poly(lactic acid) with methylenediphenyl diisocyanate [J] . Journal of Applied Polymer Science, 1999, 74 (10) : 2546 - 2551 .

- [10] Kang H J, Park S S. Characterization and biodegradability of poly (butylene adipate-co-succinate) poly(butylene terephthalate) copolyester[J] . Journal of Applied Polymer Science, 1999, 72

(4) : 593 - 608 .

- [11] Ki H C, Park O O. Synthesis, characterization and biodegradability of the biodegradable aliphatic-aromatic random copolyesters[J] . Polymer, 2001(42) : 1849 - 1861 .
- [12] Cranston E, Kawada J, Raymond S, et al. Cocrystallization model for synthetic biodegradable poly(butylene adipate-co-butylene terephthalate) [J] . Biomacromolecules, 2003(4) : 995 - 999 .

PREPARATION OF PLA/PBAT MULTI-BLOCK COPOLYMER BY MELTING CHAIN EXTENSION REACTIONS

Yuan Hua, Yang Junwei, Liu Wanyang, Ren Jie

(School of Material Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

ABSTRACT poly(lactic acid) (PLA) was modified by poly(butylene adipate-co-butylene terephthalate) (PBAT) to form multi-block structures through melting chain extension reactions in the presence of catalyst and chain extender. The influences of reaction time, reaction temperature, and content of chain extender on the structure and molecular weight of PLA/PBAT were studied. Both prepolymer and block copolymers were characterized by infrared spectroscopy (IR), nuclear magnetic resonance (^1H NMR) and micropolariscope. The results showed that new chain segments were introduced into PLA chain skeleton, so molecular weight and flexibility were remarkably increased.

KEYWORDS poly(lactic acid), poly(butylene adipate-co-butylene terephthalate), melt chain extension, hexamethylene-1,6-diisocyanate

美国用牛奶成功研制出新型防水薄膜

美国农业科研局的专家们日前发明了用牛奶加工塑料薄膜的新方法。这种薄膜不仅可以降解,而且能作为可食性包装使用。研究人员发现将牛奶与生物燃料制造过程中产生的水和甘油混合,可以制得一种防水的可食用薄膜。在制造过程中,二氧化碳被融入牛奶,降低了牛奶的 pH,使酪蛋白形成一种二氧化碳-酪蛋白的颗粒物质。这种二氧化碳-酪蛋白的颗粒物体积越小,薄膜阻碍水分侵蚀的效果越好,而且薄膜更具光泽。研究人员同时还发现,在低密度聚

乙烯薄膜上加上一层二氧化碳-酪蛋白,可以增强薄膜抗氧气渗透的能力。

(工程塑料网)

Milliken 新型聚烯烃成核剂

Milliken 化学公司开发的先进成核技术,使聚烯烃的性能水平得到提高。Hyperform HPN-20E 成核剂是改进聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP) 性能的有效方法。该成核剂获准可用于与食品直接接触的用途。该成核剂除影响 PE 和 PP 的结晶性能外,还可提高阻隔性能、改进外观品质、节省材料、缩短加工周期、降低翘曲、使收缩率最小化等。

(中聚网)

北京星贝达化工材料有限公司

(重庆、上海、广州也设仓库,供现货)

阻燃剂: 十溴二苯乙烷、聚溴化苯乙烯(适于尼龙、聚酯,热稳定性好,不析出)、聚碳酸酯阻燃剂 BC-58/52(适于 PC、PBT、PC/ABS 合金,热稳定性好)、十溴二苯醚、四溴双酚 A、溴化环氧、DP-45、磷酸三苯酯、三氧化二锑、锑酸钠

PVC 热稳定剂: 环保 Ca-Zn 稳定剂、Ba-Zn 稳定剂、Pb-Ba 稳定剂

润滑剂: 阿克苏诺贝尔油酸酰胺、芥酸酰胺、EBS 等

抗氧化剂: 抗氧化剂 1010、1076、1098、168、DSTDP、DLTP、TBM-6 (300)、330、TNPP

增韧剂和相容剂: MBS E-920、聚酯增韧剂 ST-2000、尼龙增韧剂 ST-4100A(超低温下增韧)、G-PP、G-PE、G-POE、聚烯烃弹性体 POE、SEBS、SIS 等

铝合金门窗尼龙隔热条、PA66 回料、玻璃纤维等

北京: 上地信息路 1 号国际科技创业园 1 号楼 802 室 电话: 010-82895069 82895072

重庆: 西部塑料原料市场 A 区 8 号 电话: 023-65250828 65258828 传真: 023-65258828

上海湖盟公司: 021-62164991 51272622 广州: 020-82309869 82308865