

聚己内酯对聚乳酸/PBAT共混物增容作用的研究

王亮 顾书英 詹辉 任杰

(同济大学材料科学与工程学院纳米与生物高分子研究所,上海 200092)

摘要 研究了聚己内酯(PCL)作为增容剂对聚乳酸(PLA)与聚己二酸-对苯二甲酸丁二酯(PBAT)的共混物力学性能、热性能、动态力学性能和相容性的影响。结果表明,加入PCL可以改善PLA与PBAT的相容性,提高共混物的冲击强度、拉伸强度和拉伸弹性模量;在PCL含量为2份时共混物两相之间具有良好的相容性。

关键词 聚己内酯 聚乳酸 PBAT 共混物 增容

聚乳酸(PLA)可经农作物如玉米发酵制得乳酸,再进一步化学合成得到,它具有可生物降解性。PLA的物理力学性能和透明性优异,因此其在以薄膜、薄片、带、纤维、绳、无纺布、容器等各种成型品为目的的研究开发中日益盛行^[1-3]。但PLA质硬而韧性较差,可以通过增塑、共聚、共混、复合^[4-7]等改性方法改进其力学性能、热性能、亲水性等,使其满足各种产品应用的要求。

用聚己二酸-对苯二甲酸丁二酯(PBAT)可以改善PLA的韧性,但力学强度降低较多。增容剂在共混物中的作用主要是减小两相间的界面张力,提高分散相的稳定性和分散程度,使界面粘结力增大,从而使原来不具有力学相容性的体系变成综合性能优良的聚合物合金^[8-10]。由于PLA和PBAT都含极性酯键,且PBAT含柔性的碳链段,因而对增容剂的要求是含有极性键。笔者以聚己内酯(PCL)作为增容剂,研究了引入PCL后PLA/PBAT共混物的力学性能、热性能、维卡软化点及两者的相容性^[11]。

1 实验部分

1.1 原材料

PLA:重均分子量为180000,分子量分布为1.7,同济大学材料学院;

PBAT:Ecoflex,德国BASF公司;

PCL:重均分子量为68000,比利时Solvay Caprolactones公司;

硬脂酸:化学纯,国药集团化学试剂有限公司;

硬脂酸钙:化学纯,中国远航试剂厂;

抗氧剂:PL-34,北京化学工业研究院。

1.2 仪器与设备

半自动压力成型机:YXC-50(D)型,上海西玛伟力橡塑机械公司;

电子拉力试验机:DXLL-5000型,上海登杰机器设备有限公司;

简支梁冲击试验机:X CJ-50型,河北承德试验仪器厂;

动态力学热分析仪:Q800型,美国TA公司;

差示扫描量热(DSC)仪:Q100型,美国TA公司;

维卡热变形温度测试仪:SWB-300C/D型,上海思雨达公司;

扫描电子显微镜(SEM):S-2360N型,日本Hitachi公司。

1.3 试样制备

先将PLA及PBAT颗粒在80℃的电热真空干燥箱中干燥8h,然后将PLA、PBAT、硬脂酸、硬脂酸钙、抗氧剂按85/15/1/1/1的质量比称取,加入不同质量份的PCL混合均匀后,通过双螺杆挤出机进行熔融共混挤出。挤出机的温度由沿着机筒的11个环带独立控制,温度为145~170℃,螺杆转速为150r/min,喂料速度为30r/min。在挤出口模后,将挤出料在水中冷却,然后送入造粒机中造粒。

使用0.5MN半自动压力成型机在172℃下保温10min,加压6min,放气3次制成标准样板。然后用万能制样机制成标准试样。

1.4 性能测试

拉伸性能按GB/T1040-1992测试;冲击性能按GB/T16420-1996测试。

动态热力学(DMA)性能采用多频-应力模式分析。应力控制在1N,初始振幅1.0μm,频率10.0Hz。测试温度30~90℃,升温速率2℃/min。试样尺寸17mm×10mm×4mm。

DSC分析的条件为:升温速率10℃/min,测试区间-80~230℃;维卡软化点按GB1633-1979测试。

试样的冲击断面用 SEM 观察。在进行观察前, 在 13.3 Pa 气压、18 mA 电流下对断面镀膜 5 min, 使其表面镀上一层金粉, 然后在 15 kV 下操作仪器进行表面形貌观察并拍照。

2 结果与讨论

2.1 力学性能

图 1 示出 PCL 增容 PLA/PBAT 共混物的拉伸强度和拉伸弹性模量。由图 1 可以看出, 当 PCL 含量较少时, 共混物的拉伸强度随 PCL 含量的增加而明显上升。当 PCL 含量为 2 份后, PLA/PBAT 共混物具有最大的拉伸强度及拉伸弹性模量。而当 PCL 含量超过 2 份时, 共混物的拉伸强度和拉伸弹性模量反而有所降低。

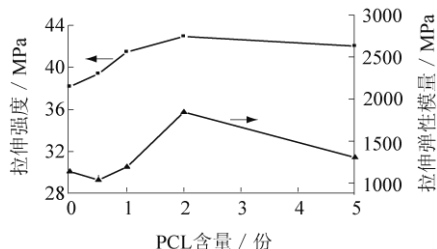


图 1 PCL 增容 PLA/PBAT 共混物的拉伸强度及拉伸弹性模量

图 2 示出 PCL 增容 PLA/PBAT 共混物的断裂伸长率。由图 2 可以看出, 加入 PCL 后 PLA/PBAT 共混物的断裂伸长率都不同程度地降低, 但除加入 2 份 PCL 时降幅较大外, 其余均降幅较小。

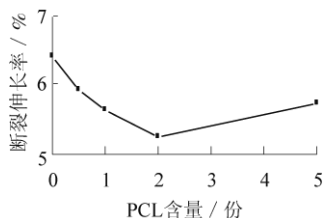


图 2 PCL 增容 PLA/PBAT 共混物的断裂伸长率

图 3 示出 PCL 增容 PLA/PBAT 共混物的缺口冲击强度。由图 3 可以看出, 当 PCL 含量大于 1 份时, 共混物的冲击强度均有所提高。

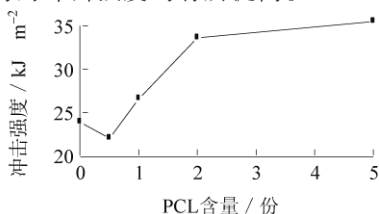


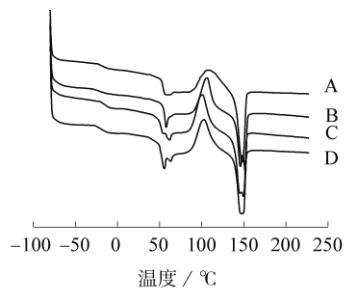
图 3 PCL 增容 PLA/PBAT 共混物的缺口冲击强度

由上述力学性能测试结果可以看出, 适当含量的 PCL (1 ~ 2 份) 可以在一定程度上提高 PLA/PBAT 共混物的力学性能, 虽然其断裂伸长率有所

降低, 但变化不大。因此总的来说, PCL 对 PLA/PBAT 共混物具有一定的增容作用。这是因为 PCL 分子链具有较好的柔顺性, 其端基具有较高的活动能力, 容易与 PBAT 和 PLA 的端基相结合, 从而在一定程度上提高两相界面的粘结力, 改善共混物的相容性。PBAT 大分子链中含柔性的脂肪链和刚性的芳香键, 柔性的 PCL 大分子链均可促使 PBAT 与 PCL 较紧密地排列, 提高共混物的冲击强度、拉伸强度和拉伸弹性模量, 但使其大分子活动空间减小, 断裂伸长率降低。

2.2 热性能

图 4 为 PCL 增容 PLA/PBAT 共混物的 DSC 曲线。由图 4 可看出, 随着 PCL 含量的增加, PLA/PBAT 共混物的熔融峰和结晶峰都向低温移动, 且其结晶峰的形状变得窄而尖锐。随着 PCL 含量的增加, PLA/PBAT 共混物在 60℃ 附近的峰逐渐变得尖锐, 当 PCL 含量较大时, 该峰变得更加明显, 出现双峰, 60℃ 对应于 PLA 的玻璃化转变温度 (T_g), 而 PCL 的熔点约为 60℃, 与 PLA 的 T_g 很接近, 当 PCL 含量较大时, 该熔融峰也表现得较为明显, 出现肩峰。



A—不含 PCL; B—0.5 份 PCL; C—2 份 PCL; D—5 份 PCL

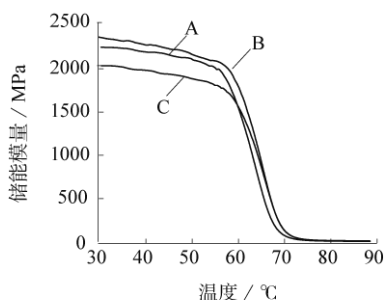
图 4 PCL 增容 PLA/PBAT 共混物的 DSC 曲线

由于 PCL 本身的熔点较低, 使得 PLA/PBAT 共混物的维卡软化温度因 PCL 的加入而降低, 但实验发现 PCL 含量对共混物的维卡软化温度影响不大。退火后共混物的维卡软化温度则有大幅度的提高。

2.3 DMA 分析

共混物的储能模量为表征材料在形变过程中因弹性形变而储存的能量, 是材料刚性的量度。图 5 示出 PCL 增容 PLA/PBAT 共混物的储能模量。由图 5 可知, 在 55℃ 以下共混物的储能模量基本保持在一较高的恒定范围内缓慢下降, 此时高分子链段运动被冻结, 共混物处于玻璃态, 此温度对应于材料的 T_g 。随着温度升高, 当到了 T_g 区域时, 链段可以自由运动, 储能模量突然急剧下降, 在 70℃ 下又趋

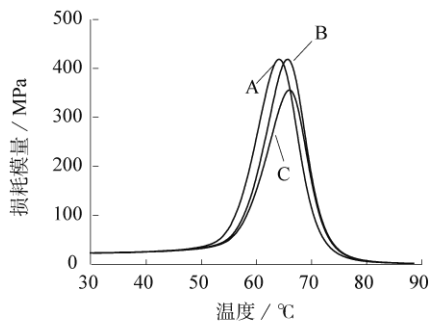
于平衡。由图 5 还可以看出,当 PCL 含量为 2 份时,PLA/PBAT 共混物具有最高的储能模量,体系具有最佳的增强效果,这与力学性能的测试结果也基本吻合。



A—0.5份PCL; B—2份PCL; C—5份PCL

图 5 PCL 增容 PLA/PBAT 共混物的储能模量

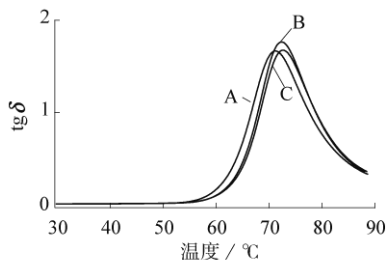
损耗模量为表征材料在动态试验期间因粘性形变而以热的形式损耗的能量,是材料粘性的量度。图 6 示出 PCL 增容 PLA/PBAT 共混物的损耗模量。由图 6 可看出,随着 PCL 含量的增加,损耗模量峰向高温方向移动,峰值减小,即反映了材料的 T_g 升高,当 PCL 含量较少时,增容共混物分子链具有较强的相互作用。



A—0.5份PCL; B—2份PCL; C—5份PCL

图 6 PCL 增容 PLA/PBAT 共混物的损耗模量

损耗因子 ($\tan \delta$) 是损耗模量与储能模量的比值,根据 $\tan \delta$ 可以确定分子的热运动转变。图 7 示出 PCL 增容 PLA/PBAT 共混物的损耗因子。由图 7 可以看出,随着 PCL 含量的增加,损耗因子峰值向



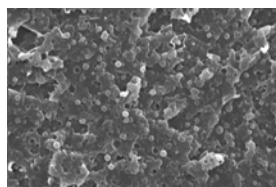
A—0.5份PCL; B—2份PCL; C—5份PCL

图 7 PCL 增容 PLA/PBAT 共混物的损耗因子

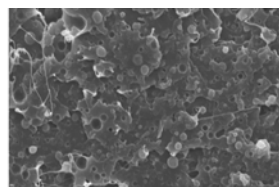
高温方向移动。

2.4 断面 SEM 分析

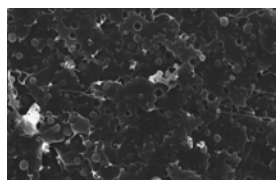
图 8 为 PCL 增容 PLA/PBAT 共混物试样冲击断面的 SEM 照片。由图 8 可观察到,不含增容剂的试样断面有一些孔洞与颗粒,断裂面粗糙且高低起伏不平。PCL 含量为 0.5 份时,共混物的断面孔洞数量反而增多,且大小明显增大,表明共混物此时的相容性仍较差。而当 PCL 含量达到 2 份及 5 份时,共混物两相界面变得不清晰,孔洞与颗粒的数量明显降低,表明材料的相容性得到了提高;同时可以观察到含 5 份 PCL 的试样断面呈纤维状结构。以上分析均与力学测试的结果相吻合。



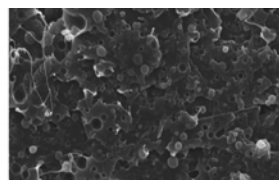
(a)



(b)



(c)



(d)

a—不含 PCL; b—0.5 份 PCL; c—2 份 PCL; d—5 份 PCL

图 8 PCL 增容 PLA/PBAT 共混物试样冲击断面的 SEM 照片

3 结论

(1) PLA/PBAT 共混物的拉伸强度、拉伸弹性模量及冲击强度随着 PCL 含量的增加而呈上升趋势,断裂伸长率随着 PBAT 含量的增加而降低,但降幅较小。加入 2 份 PCL 可获得相容性良好的共混物。

(2) 通过 SEM 断面分析,发现当 PCL 含量达到 2 份及 5 份时,共混物两相界面变得不清晰,孔洞与颗粒的数量明显降低,验证了材料的相容性得到提高。

(3) PCL 的加入对 PLA/PBAT 共混物的维卡软化温度影响不大。共混物退火后维卡软化温度显著提高。

参考文献

- [1] 汪朝阳,赵耀明.聚乳酸类复合材料研究进展[J].材料导报,2003,17(6):53-56.
- [2] 顾书英,任杰.可生物降解纤维-聚乳酸(PLA)纤维[J].合成纤维,2003(3):14-16.
- [3] 林莉.可生物降解的聚乳酸无纺布[J].化工新型材料,1999,27(8):24-26.

- [4] 松本太成,新沼馆浩,熊泽贞纪,等.聚乳酸类聚合物组合物、其成型品及薄膜:日本,03814366.6[P].2005-08-31.
- [5] Ma X F, Yu J G, Wang N. Compatibility characterization of poly(lactic acid)/poly(propylene carbonate) blends[J]. J Polym Sci, Part B: Polym Phys, 2006, 44(1): 94-101.
- [6] 康宏亮,陈成,董丽松.聚乳酸共混体系的研究进展[J]. 分子通报, 2004(5): 10-19.
- [7] Chena C C, Chueh Y J, Tseng H, et al. Preparation and characterization of biodegradable PLA polymeric blends[J]. Biomaterials, 2003(24): 1167-1173.
- [8] Wang L, Ma W, Gross R A, et al. Reactive compatibilization of biodegradable blends of poly(lactic acid) and poly(ϵ -caprolactone)[J]. Polym Degrad Stab, 1998, 59: 161-167.
- [9] Bikiaris D, Prinós J, Koutsopoulos K. LDPE/plasticized starch blends containing PE-g-MA copolymer as compatibilizer[J]. Polym Degrad Stab, 1998, 59(5): 287-291.
- [10] Tseng F P, Lin J J, Tseng C R. Poly(oxypolypropylene)-amide grafted polypropylene as novel compatibilizer for PP and PA6 blends[J]. Polymer, 2001, 42(2): 713-725.
- [11] Biresaw G, Carriere C J. Compatibility and mechanical properties of blends of polystyrene with biodegradable polyesters[J]. Comp Part A, Appl Sci Manufact, 2004, 35: 313-320.

STUDY ON COMPATIBILITY OF POLYLACTIDE ON POLY(LACTIC ACID) / PBAT BLENDS

Wang Liang, Gu Shuying, Zhan Hui, Ren Jie

(Institute of Nano-and Bio-Polymeric Materials, School of Materials Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

ABSTRACT Polylactide(PCL) was introduced into the blends of poly(lactic acid)(PLA) and poly(butylene adipate-co-terephthalate)(PBAT). The mechanical properties, thermal performance and compatibility of the blends were investigated. The results showed that tensile strength, Young's modulus and notched impact strength of PLA/PBAT composites increased with the introduction of PCL. SEM indicated that the compatibility between PLA and PBAT was improved.

KEYWORDS polylactide, poly(lactic acid), PBAT, compatibility

南京建大型可降解塑料项目

江苏省南京市南京工业园区将建大型的可降解塑料项目,总投资将达147亿元。该项目计划7年内全部建成投产,届时每年可生产可降解生活用品240亿件,可降解工业产品和农用地膜各120万t,产值336亿元,实现利税120亿元。项目第一阶段投资26.4亿元,3年内形成生产可降解生活用品40亿件、可降解工业产品和农用地膜各20万t的生产能力。

据该项目投资者介绍,该项目建成后所生产的产品是消除“白色污染”的可降解环保系列产品,是传统不环保、不可降解的一次性塑料制品的替代品,包括生活用品、工业用品、农用地膜等。该项目拥有完全自主知识产权及领先的生产工艺,生产过程能耗低、无污染。其生产的产品已通过美国FDA、日本厚生省、香港SGS的卫生检验,市场前景看好。

(郑)

青岛两项氟材料科技成果通过鉴定

由青岛宏丰氟硅科技有限公司承担完成的“氟碳乳液的合成及应用研究”、“聚三氟氯乙烯(PCTFE)合成新工艺”项目最近通过了中国石油和化学工业学会组织的科技成果鉴定。

PCTFE是一种优良的特种热塑性树脂,被广泛应用于电子、电气、医疗、化工等领域。该公司研发的PCTFE合成新工艺使产品成品率达到92%,比传统工艺提高了12%;反应时间降低为5.5h,比传统工艺缩短了10h以上,并且加工过程中不需要二次加料和加热升温,减少了能耗,降低了成本。

氟碳乳液作为一种功能型乳液不仅可以广泛应用于建

筑内外墙涂料的生产,还可以应用于工业防腐、织物整理、皮革处理等领域。

(科时)

今后我国将重点发展四大类塑料制品

根据国家重点发展规划,今后我国将重点发展农用塑料、包装塑料、建筑塑料和工业及工程塑料四大类制品。

(1) 农用塑料制品 国家重点发展蔬菜、花卉、经济作物栽培等所需要的各种功能性棚膜、地膜和饲草用膜等。水利方面主要发展节水灌溉器材、渠道防渗管材和防渗膜、不同类型的微灌(滴灌、微喷、渗管等)器材及各种土工材料,满足节水农业发展的需要。

(2) 包装塑料制品 重点发展各种食品、饮料、药品等塑料包装物,包括高阻隔包装材料、热灌装包装材料、保鲜材料、粮食储存的防霉防虫材料。

(3) 建筑塑料制品 重点发展适应不同地区、不同建筑类型的系列化、标准化的各类配套管材、管件和型材(门窗),如大口径上下水管、新型室内上水管、热水管、燃气管、复合管、复合型材、各类保温材料、防水材料、墙体装饰材料等。

(4) 工业及工程塑料制品 重点发展电子电气、汽车、交通、邮电通讯、办公设备、文体健身器材及国防工业应用的各种通用塑料及工程塑料配件。

其中管材、型材、压延制品、薄膜等的生产将逐渐向经济规模方向发展。由于国内市场在这几类塑料制品(尤其是民用系列产品)的生产上尚未形成较大规模,随着我国工业的发展及市场信息应用的认可,这几类塑料制品市场将获得大的发展。伴随着这几种塑料制品的大发展,生产此类产品的塑料机械也将随着这股潮流而畅销。

(中化网)