

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2022.06.024

环氧扩链剂对聚乳酸性能的影响

陈志琪¹, 潘均安¹, 阳范文¹, 卓志宁¹, 丁华畅¹, 郑哲月¹, 周馨怡¹, 田秀梅¹, 邓健能², 何健²

(1. 广州医科大学生物医学工程系, 广州 511436; 2. 广州海珀达环保科技有限公司, 广州 510430)

摘要:以聚乳酸(PLA)为基材,以苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯与甲基丙烯酸缩水甘油酯的共聚物(X-U993)为扩链改性剂,采用熔融共混制备 PLA/X-U993 共混物。研究 X-U993 用量对 PLA 的流变性能、黏均分子量、力学性能、热力学性能和接触角的影响。结果表明,随着 X-U993 用量增加,平衡扭矩逐渐增大,PLA 的熔融温度、结晶热焓、熔融热焓逐步降低,拉伸强度、断裂伸长率、撕裂强度和接触角呈先增加然后降低的变化趋势。当 X-U993 质量分数为 1% 时 PLA 材料的平衡扭矩最大为 14.0 N·m,当 X-U993 质量分数为 0.8% 时,拉伸强度、断裂伸长率、撕裂强度和接触角达到最大值,分别为 62.9 MPa, 5.1%, 256.2 N/mm, 77.58°; 当 X-U993 质量分数 ≥ 0.6% 时出现冷结晶峰,冷结晶温度随 X-U993 用量增加而增大。X-U993 对 PLA 产生了扩链反应,其环氧基与羧基、羟基发生化学反应,羧基、羟基数量减少,进而亲水能力减弱,接触角增加。

关键词:聚乳酸; 扩链剂; 熔融共混; 结晶性能; 接触角

中图分类号: TQ914.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2022)06-0144-05

Effect of Epoxy Chain Extender on Properties of Polylactic Acid

Chen Zhiqi¹, Pan Junan¹, Yang Fanwen¹, Zhuo Zhining¹, Ding Huachang¹, Zheng Xiyue¹, Zhou Xinyi¹,
Tian Xiumei¹, Deng Jianneng², He Jian²

(1. Department of Biomedical Engineering, Guangzhou Medical University, Guangzhou 511436, China;

2. Guangzhou Haierda Environmental Protection Technology Co., Ltd., Guangzhou 510430, China)

Abstract: By using polylactic acid (PLA) as base material and copolymer of styrene, methyl methacrylate and glycidyl methacrylate (X-U993) as the chain extension modifier, PLA/X-U993 blends were prepared. The effects of X-U993 content on the rheological properties, viscosity average molecular weight, mechanical properties, thermodynamic properties and contact angle of PLA were investigated. The results show that with the increase of X-U993 content, the equilibrium torque gradually increase, the melting temperature, crystallization enthalpy, melting enthalpy of PLA gradually decrease. The tensile strength, elongation at break, tear strength and contact angle show a trend of increasing first and then decreasing. When the mass fraction of X-U993 is 1%, the maximum equilibrium torque of PLA is 14.0 N·m. When the mass fraction of X-U993 is 0.8%, the tensile strength, elongation at break, tear strength and contact angle reach the maximum value are 62.9 MPa, 5.1%, 256.2 N/mm and 77.58° respectively. When the content of X-U993 is more than 0.6%, the cold crystallization peak is found, and the cold crystallization temperature increases with the increase of the content of X-U993. There has a chain extension reaction between epoxy groups of X-U993 and carboxyl and hydroxyl groups of PLA, then the number of carboxyl and hydroxyl decrease, hydrophilic ability is lower and contact angle is higher.

Keywords: polylactic acid; chain extender; melt blending; crystallization properties; contact angle

近年来,由于塑料垃圾造成环境污染和石油资源逐渐短缺,生物可降解材料备受人们关注^[1-2]。目前,聚己二酸-对苯二甲酸丁二酯共聚酯(PBAT)^[3],

聚乙交酯(PGA)^[4],聚乳酸(PLA)^[5],聚己内酯(PCL)^[6]等可降解材料应用日益广泛。PLA 具有强度高、生物相容性好、优良的生物可降解性和绿色可再生

基金项目: 2022 广东省攀登计划项目(pdjh2022b0424), 2022-2023 年度广州医科大学大创项目(2021c014)

通信作者: 阳范文, 教授, 主要研究方向为生物医学高分子材料和 3D 打印研究

收稿日期: 2022-04-08

引用格式: 陈志琪, 潘均安, 阳范文, 等. 环氧扩链剂对聚乳酸性能的影响[J]. 工程塑料应用, 2022, 50(6): 144-148.

Chen Zhiqi, Pan Junan, Yang Fanwen, et al. Effect of epoxy chain extender on properties of polylactic acid[J]. Engineering Plastics Application, 2022, 50(6): 144-148.

来源等优点倍受人们青睐^[7-8],现已在医疗、包装、航空、航天、农业和服装等众多领域得以应用^[9-12]。

PLA 质硬而脆、抗冲击性差和加工过程中降解引起分子量降低等缺点在一定程度上影响其进一步发展。加入能和 PLA 的端羟基、端羧基反应的增韧剂进行改性,是改善其脆性的一种方式^[13]。其中,含有环氧基团的化合物容易与 PLA 中的端羧基与端羟基发生反应而实现对 PLA 的扩链改性,在提高其分子量的同时改善其性能^[14-17]。李珊珊等^[18]通过扩链剂对 PLA 进行扩链改性,结果表明:加入扩链剂可提高熔体强度,有利于 PLA 发泡,但是当添加量超过 1 份时,不利于加工。付倩等^[19]研究了扩链剂 ADR 对 PLA/PBAT/ 酞肼类成核剂(TMC-306)共混体系的影响,当环氧扩链剂 ADR 添加量为 0.8 份时,共混体系的力学性能最佳,同时热力学性能提高。众多的研究表明,PLA 在熔融加工过程中,在温度和微量水分的作用下发生降解反应,分子量降低,体系中羟基、羧基数量增加。而扩链反应机理是扩链剂含有 2 个以上的环氧基,当其与 PLA 分子中的羟基或者羧基反应从而提高分子量,理论推测酯基的数量增加,羟基和羧基的数量减少。羟基和羧基都是亲水基团,然而,扩链反应前后上述基团的变化难以直接测试和表征。

笔者采用 X-U993 环氧扩链剂对 PLA 进行改性,在系统研究其用量对流变性能、力学性能、热力学性能的基础上,首次研究扩链剂用量对接触角的影响,从一个新的角度测试评价扩链反应,为 PLA 的加工改性提供理论依据和实验指导。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PLA: 4032D,工业级,美国 Nature Works 公司;
环氧扩链剂: X-U993,工业级,铨盛国际供应链管理(广东)有限公司东莞铨盛公司。

1.2 主要设备与仪器

转矩流变仪: RT01-55/20 型,广州市普同实验分析仪器有限公司;

热压成型机: BL-6170-A 型,东莞宝轮精密检测仪器有限公司;

冲片机: CP-25 型,上海化工机械四厂;

电子拉力试验机: CMT40204(20KN) 型,深圳新三思材料检测有限公司;

接触角测量仪: JC2000D1 型,上海中晨数字技术设备有限公司;

差示扫描量热(DSC)仪: DSC214 型,耐驰科学

仪器商贸(上海)有限公司。

1.3 PLA 改性材料制备

先将 PLA 于 80℃ 干燥 48 h,再按照表 1 配方准确称取材料。采用转矩流变仪熔融共混制备改性材料,温度设定为 170℃、转速 50 r/min、混炼时间 8 min。然后用热压成型机将上述改性材料在 190℃ 压制成薄片,热压工艺为预热时间 6 min、热压时间 1 min、冷却时间 5 min。

表 1 PLA 材料配方设计

材料	1	2	3	4	5	6
PLA	100	99.8	99.6	99.4	99.2	99
X-U993	0	0.2	0.4	0.6	0.8	1

1.4 性能测试与表征

转矩流变性能测试: 设定温度为 170℃、转速 50 r/min、混炼时间 8 min,将材料加入转矩流变仪后测试扭矩随温度的变化曲线。

黏均分子量测定: 以氯仿为溶剂,在 $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$ 下,用乌氏黏度计测试特性黏数 $[\eta]$ 。产物的黏均分子量 M_η 以 $[\eta]=KM_\eta^\alpha$ 计算,式中: $[\eta]$ 为特性黏数, $K=5.5 \times 10^{-2}$, $\alpha=0.639$ 。

力学性能测试: 利用冲片机将薄片制备成标准的拉伸样条和撕裂样条,采用电子拉力试验机按 GB/T 1040.1-2018 测试拉伸强度和断裂伸长率,试验速度为 50 mm/min;按照 GB/T 529-2008 测试材料的撕裂强度。

接触角测试: 将薄片裁剪为 30 mm×5 mm 的长条状试样,利用接触角测量仪测量样品的接触角,每个试样测 7 次取平均值。

DSC 测试: 取样品 5~6 mg 放入铝坩埚中,在氮气氛围下以 10℃/min 的速率从 -15℃ 升至 190℃,恒温 5 min 后降至 -15℃ 再以相同方法进行一次循环,记录样品的温度热流曲线。

2 结果与讨论

2.1 扩链剂对转矩流变性能的影响

扩链剂用量(X-U993 用量为 0.8 份,对应质量分数为 0.8%)对 PLA 材料的转矩流变性能影响见图 1 和表 2。从图 1 可知,随着熔融共混时间延长,PLA 材料的扭矩呈现先增加、然后达到最大值,随后逐渐降低并基本稳定的变化趋势,呈现典型的热塑性塑料熔融塑化过程。从表 2 可知,随着扩链剂 X-U993 用量增加,PLA 材料平衡扭矩逐渐增大,原因是由于扩链剂中含 3 个以上的环氧基团,熔融共混过程中引发 PLA 分子之间产生扩链反应,PLA 分子量增加,熔体黏度增大,故平衡扭矩随之增加。

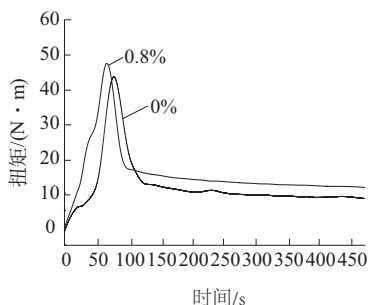


图1 PLA扩链前后(X-U993质量分数:0.8%)的转矩流变曲线

表2 扩链剂对PLA材料平衡扭矩的影响

项目	扩链剂 X-U993 用量 / 份					
	0	0.2	0.4	0.6	0.8	1
平衡扭矩 / (N·m)	9	9	11	11	12	14

2.2 扩链剂对分子量的影响

扩链剂用量对分子量的影响如图2所示。从图2可知,随着扩链剂用量增加,PLA的黏均分子量 M_n 呈逐步增大的变化趋势;当其质量分数 $\leq 0.6\%$ 时,分子量增加幅度比较小,与平衡扭矩缓慢增加的变化趋势一致;当其质量分数 $\geq 0.8\%$ 时,分子量增加幅度较大,与平衡扭矩快速增加的变化趋势相一致。产生上述现象的原因在于PLA熔融加工过程中,在温度和微量水等作用下发生降解导致的分子量降低与扩链反应引起分子量的增加相互作用:当扩链剂用量较低时,扩链反应因降解而抵消部分效应,故分子量和扭矩增加缓慢;当其用量较高时,扩链反应产生的效应远远超过降解效应,故分子量和扭矩明显增加。

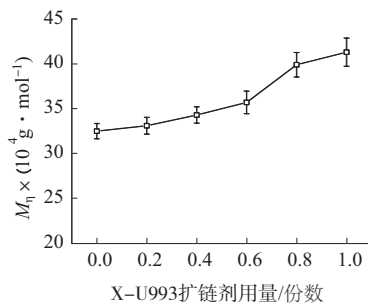
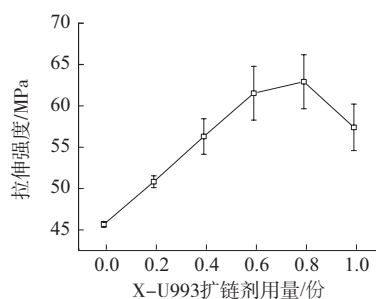


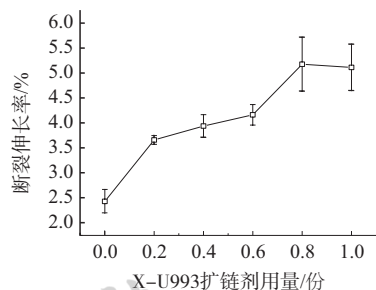
图2 扩链剂用量对PLA黏均分子量的影响

2.3 扩链剂对力学性能的影响

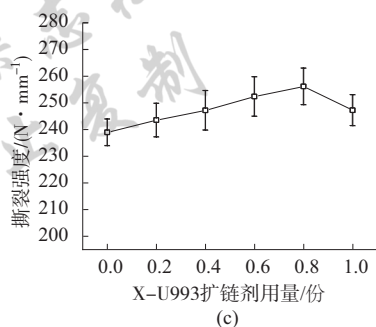
扩链剂用量对PLA力学性能影响如图3所示。从图3可知,随着扩链剂用量的增加,材料的拉伸强度、断裂伸长率和撕裂强度均呈现先增加然后降低的变化趋势。当扩链剂的质量分数为0.8%时,PLA材料的拉伸强度、断裂伸长率和撕裂强度均达到最大值,分别为62.92 MPa, 5.1%, 256.2 N/mm, 比纯PLA分别提高了37.8%, 112.5%, 7.2%。产生



(a)



(b)



(c)

a—拉伸强度;b—断裂伸长率;c—撕裂强度

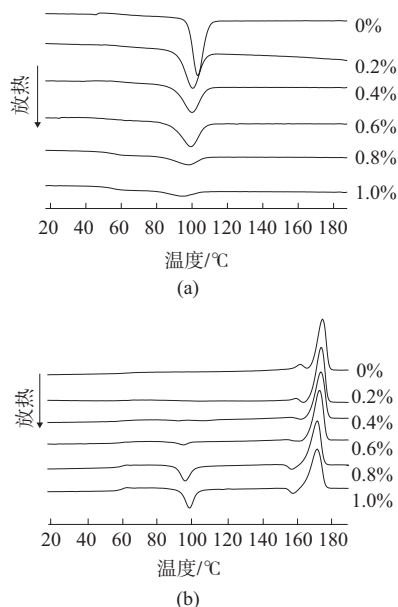
图3 不同扩链剂用量时PLA复合材料的力学性能

上述现象的原因在于扩链反应提高了PLA分子量、降低了结晶度。一般情况下,高分子材料的拉伸强度随着分子量的增加而增大,故拉伸强度增加。结晶度降低意味着分子链段排列不规整,分子之间的作用力减小,链段活动能力增加,故断裂伸长率提高。然而,当扩链剂用量过大时,部分PLA分子在扩链剂作用下形成三维网络结构,链段活动能力反而降低,故力学性能反而略有下降。

相比较而言,扩链反应对PLA的拉伸强度和断裂伸长率改善效果较好,对撕裂强度的改善不明显。由于PLA 4032D为左旋结构,分子链呈刚性,撕裂强度本身较低,虽然扩链之后结晶度有所下降,但因其产生的效应有限,故撕裂强度改善不明显。

2.4 PLA及其改性材料的DSC分析

PLA及其改性材料的DSC曲线如图4所示,对应的热力学参数见表3。由图4a和表3可知,随着扩链剂用量的增大,PLA的结晶温度不断降低,



a—降温曲线; b—二次升温曲线

图4 PLA及其改性材料的DSC曲线

表3 PLA及其改性材料的热力学参数

X-U993 用量/份	$T_m/$ °C	$\Delta H_m/$ ($\mu V \cdot mg^{-1}$)	$T_c/$ °C	$\Delta H_c/$ ($\mu V \cdot mg^{-1}$)	$T_{cc}/$ °C	$\Delta H_{cc}/$ ($\mu V \cdot mg^{-1}$)
0	175.9	142.1	105.8	137.2	/	/
0.2	175.2	157.3	103.0	128.1	/	/
0.4	175.0	143.8	102.6	93.1	/	/
0.6	174.2	169.9	102.1	84.2	96.7	12.59
0.8	172.9	154.7	100.3	25.6	97.7	53.61
1.0	172.8	122.7	97.1	9.0	100.1	67.32

注: T_c : 结晶温度; T_m : 熔融温度; T_{cc} : 冷结晶温度; ΔH_c : 结晶焓; ΔH_m : 熔融焓; ΔH_{cc} : 冷结晶焓。

结晶峰面积逐渐减小; 当其用量为1份时达到最小值, ΔH_c 为 $9.0 \mu V/mg$, T_c 为 $97.1^\circ C$, 与纯 PLA 的 ΔH_c $137.2 \mu V/mg$, T_c $105.8^\circ C$ 相比, 分别降低 93.4%, 8.2%。这是由于扩链剂的加入引起 PLA 发生扩链反应, 分子量增大, 链段活动能力减弱, 而结晶过程是分子链段的重排, 分子量的增加导致链段重排受阻, 故结晶温度降低, 结晶度减小。

从图 4b 可知, 随着扩链剂用量增加, PLA 材料的熔融温度降低; 当其用量 ≥ 0.6 份以上时, 出现冷结晶峰, 冷结晶温度 T_{cc} 随着扩链剂用量的增加而升高, 冷结晶热焓 ΔH_{cc} 也逐渐增大。其原因在于 X-U993 用量达到 0.8 份和 1.0 份时产生了良好的扩链效果, PLA 的分子量大幅增加、链段活动能力显著下降, 从而引起冷却过程中结晶不完善所致。结晶不完善可从表 3 的热力学数据得以证实, 当 X-U993 用量分别 0.8 份和 1.0 份时, ΔH_c 从纯 PLA 的 $137.2 \mu V/mg$ 降低到 $25.6 \mu V/mg$ 和 9.0

$\mu V/mg$, 下降幅度分别达到 81.3% 和 93.4%。

2.5 接触角分析

环氧扩链反应机理是扩链剂中的环氧基与 PLA 分子中的羟基或者羧基反应, 从而提高分子量, 理论上分析羟基、羧基的数量减少。由于羰基和羧基都是亲水基团, 当其数量发生变化时可能对材料的接触角产生影响。因此, 研究扩链剂用量不同时的 PLA 接触角变化, 结果如图 5 所示。

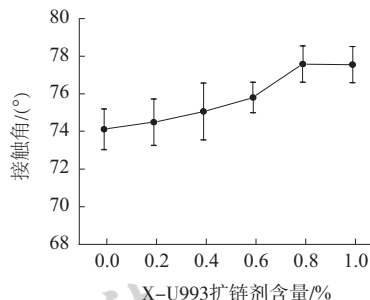


图5 不同扩链剂用量时 PLA 材料接触角

由图 5 可知, 随着扩链剂用量增加, PLA 材料接触角呈现先增大后稳定的变化趋势; 当其添加量为 0.8% 时, 接触角度达到最大值为 77.58° , 比纯 PLA 的 74.11° 提高了 4.68%。其原因在于扩链剂的环氧基团与 PLA 分子中的羧基、羟基发生反应, 随其用量增加, 可与更多的羧基、羟基发生反应, PLA 分子中的羧基、羰基数量减少, 故接触角增大。当其用量 ≥ 0.8 份时, 羧基和羟基反应比较完全, 扩链反应也达到良好的效果, 与其它研究者的结论相一致。此时, 接触角有较明显增加, 进一步增加扩链剂用量, 接触角基本保持稳定。因此, 接触角的变化规律也从另外一个角度证实了扩链反应就是环氧基与羧基、羟基之间发生的化学反应, 通过接触角的变化也可以判断扩链反应的程度。

3 结论

(1) 随着扩链剂用量增加, 平衡扭矩增加, 黏均分子量增大, 说明扩链剂对 PLA 产生了良好的扩链效果。

(2) 随着扩链剂用量增加, 材料的拉伸强度、断裂伸长率和撕裂强度呈现先增大、后减小的变化趋势; 当扩链剂用量为 0.8% 时性能最佳, 拉伸强度为 $62.9 MPa$, 断裂伸长率 5.1%, 撕裂强度 $256.2 N/mm$, 比纯 PLA 分别提高 37.8%, 112.5%, 7.2%。

(3) 随着扩链剂用量增加, PLA 的结晶度和结晶热焓降低, 当扩链剂 $\geq 0.6\%$ 时, 出现冷结晶峰, T_{cc} 和 ΔH_{cc} 随扩链剂用量的增加而增大, 原因在

