

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2018.03.023

酯交换反应对 PLA/PBS 共混物性能的影响

丁正亚¹, 王蕾², 王标兵²

(1. 上海金发科技发展有限公司, 上海 201714; 2. 常州大学材料科学与工程学院, 江苏常州 213164)

摘要: 为提高聚乳酸 (PLA) 的韧性, 以钛酸四丁酯 (TBT) 为酯交换剂, 采用反应性挤出技术制备了 PLA/聚丁二酸丁二酯 (PBS) 共混物, 并通过万能试验机、扫描电子显微镜、动态热机械分析仪等研究了 TBT 用量对 PLA/PBS 共混物的力学性能、形貌结构及动态力学性能的影响。研究表明, 加入 0.15 份 TBT 可改善 PLA 和 PBS 间的相容性, 使得 PBS 在 PLA 基体中分散均匀且颗粒变小。随着 TBT 用量的增加, PLA/PBS 共混物的拉伸强度变化不大, 而其韧性得到明显提高。当 TBT 用量为 0.15 份时, 与纯 PLA 相比, PLA/PBS 共混物的断裂伸长率和冲击强度分别提高了 25.6 倍和 2.0 倍。随着 TBT 用量的增加, PLA/PBS 共混物的储能模量增大, 而 PLA 和 PBS 的玻璃化转变温度差值的绝对值变小。

关键词: 聚乳酸; 聚丁二酸丁二酯; 酯交换; 相容性

中图分类号: TQ316.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2018)03-0128-04

Influences of Transesterification on Properties of PLA/PBS Blends

Ding Zhengya¹, Wang Lei², Wang Biaobing²

(1. Shanghai Kingfa Science and Technology Development Co., Ltd., Shanghai 201714, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: To improve the toughness of the poly(lactic acid) (PLA), PLA/poly(butylene succinate) (PBS) blends were prepared via reactive extrusion in the presence of tetrabutyl titanate (TBT) as transesterifying agent, and the influences of TBT content on the mechanical properties, morphology and dynamical mechanical properties were investigated through universal testing machine, scanning electronic microscope and dynamic mechanical analyzer, respectively. The results show that the incorporation of TBT results to improve the compatibility between PLA and PBS, and the PBS dispersed uniformly within the PLA matrix and the PBS particles became smaller. As compared with that of the pure PLA, the elongation at break and the impact strength of the blend containing 0.15 phr TBT are increased by 25.6 times and twofold, respectively. With the increasing TBT loading level, the storage modulus of the blends are increased whilst the absolute value of difference between glass transition temperature of the PLA and PBS is decreased.

Keywords: poly(lactic acid); poly(butylene succinate); transesterification; compatibility

聚乳酸 (PLA) 不仅其原材料乳酸来自于绿色可再生植物, 而且作为一种可生物降解塑料, 其最终的降解产物为水和二氧化碳。因此, 随着人们对环保问题的日益重视, PLA 受到越来越多研究人员的关注^[1-2]。尽管其力学性能可媲美于部分石油基通用塑料, 但 PLA 固有的脆性和延展性差等问题限制了其应用范围。在现有文献中, 通常采用共聚、共混、增塑或复合改性技术^[3-6], 以解决 PLA 存在的上述

问题。在共混改性技术中, 所采用的增韧剂一般为可生物降解弹性体, 如聚己内酯 (PCL), 聚己二酸-对苯二甲酸丁二酯 (PBAT), 聚丁二酸丁二酯 (PBS) 等^[7-10], 以保证共混材料可降解。不过, 大多数可生物降解弹性体与 PLA 间的相容性较差, 在共混改性过程中需要加入增容剂, 以提高增韧效果^[11]。也有采用反应性挤出技术, 在熔融共混过程中, 原位形成作为增容剂的聚合物基体-增韧弹性体嵌段共

通讯作者: 王标兵, 教授, 主要研究方向为高性能和功能化高分子材料 E-mail: biaobing@cczu.edu.cn

收稿日期: 2017-02-12

引用格式: 丁正亚, 王蕾, 王标兵. 酯交换反应对 PLA/PBS 共混物性能的影响 [J]. 工程塑料应用, 2018, 46(3):128-131.

Ding Zhengya, Wang Lei, Wang Biaobing. Influences of transesterification on properties of PLA/PBS blends[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(3):128-131.

聚物,以提高两者的相容性^[12]。例如,陈鹏等^[13]发现反应型环氧增容剂可以有效提高 PLA 与 PBS 间的相容性,改善共混体系的发泡性能,贾仕奎等^[14]以过氧化二异丙苯为增容剂,使共混体系在熔融挤出过程中实现反应性增容,PLA 的微纤化使 PLA/PBS 合金的冲击强度较纯 PBS 提高了 6.1%。不过关于采用反应性挤出技术制备高韧性 PLA/PBS 共混物的报道甚少。笔者以 PBS 为增韧弹性体,钛酸四丁酯(TBT)为酯交换剂,通过反应性挤出技术制备了 PLA/PBS 共混物,并研究了酯交换剂用量对聚合物间相容性和共混物性能的影响,旨在为 PLA 增韧改性提供新思路。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PLA: 2003D, 美国 Nature Works 公司;

PBS: HX-Z 101, 安庆和兴化工有限公司;

TBT: 分析纯, 永华化学科技(江苏)有限公司。

1.2 主要仪器与设备

同向平行双螺杆挤出机: SNJ-35 型, 南京广达橡塑机械厂;

微机控制电子万能试验机: WDT30 型, 深圳凯强利试验仪器有限公司;

悬臂梁冲击试验机: XBL-22 型, 深圳凯强利试验仪器有限公司;

旋转流变仪: MCR301 型, 德国 Anton Pear 公司;

动态热机械分析仪: DMA8000 型, 美国 PE 公司;

扫描电子显微镜(SEM): JSM-6510, 日本 JEOL 公司。

1.3 共混物的制备

为避免聚合物基体在挤出过程中发生降解, PLA 和 PBS 均于 80℃ 下真空干燥 12 h。按表 1 设计好配方称量一定量的 PLA, PBS 和 TBT, 高速混合 3 min, 加入双螺杆挤出机进行熔融共混挤出, 挤出机转速为 90 r/min, 螺杆 9 段温度分别设定为 155, 160, 165, 170, 170, 175, 175, 175, 170℃。挤出物经冷却切粒, 于 80℃ 下真空干燥 24 h。纯 PLA 空白样采用同样的挤出条件造粒。

表 1 PLA/PBS 共混物配方

试样编号	PLA	PBS	TBT
纯 PLA	100	0	0
LBT-0	70	30	0
LBT-0.075	70	30	0.075
LBT-0.15	70	30	0.15
LBT-0.25	70	30	0.25
LBT-0.5	70	30	0.5

1.4 性能测试与表征

拉伸性能按照 GB/T 1040-2006 测试。选用合适的模具, 制得标距为 20 mm、宽度为 5 mm、厚度为 2 mm 的哑铃状测试试样。在常温下, 采用 10 mm/min 的拉伸速率进行测试。

冲击性能按照 GB/T 843-2008 测试。选用合适的模具, 制得宽度为 9.80 mm、厚为 4.00 mm 的测试试样, 常温下进行测试。

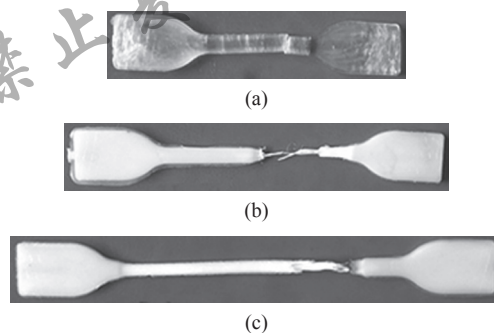
SEM 测试: 将冲击试样断面的表面喷金, 而后使用 SEM 观察断面的表面形貌。

动态热机械性能测试: 采用动态热机械分析仪分析样品 (30 mm × 7 mm × 2 mm), 测试条件为: 氮气保护, 双悬臂梁模式, 频率为 1 Hz, 温度范围为 -50 ~ 120℃, 升温速率为 2℃/min。

2 结果与讨论

2.1 TBT 用量对 PLA/PBS 共混物力学性能的影响

图 1 为纯 PLA 及其共混物拉伸断裂样品的光学照片。



a—纯 PLA; b—LBT-0; c—LBT-0.15

图 1 PLA 及其共混物断裂样品的光学照片

由图 1 可以看出, 与纯 PLA 发生脆性断裂不同, PLA/PBS 共混物出现了应力发白和细颈化现象。

表 2 给出了不同 TBT 用量下纯 PLA 及 PLA/PBS 共混物的力学性能测试结果。

表 2 不同 TBT 用量下纯 PLA 及 PLA/PBS 共混物的力学性能测试结果

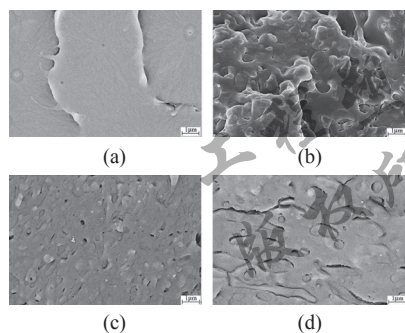
试样编号	拉伸强度 / MPa	断裂伸长率 / %	冲击强度 / (kJ · m ⁻²)
纯 PLA	64.5 ± 0.8	6.5 ± 0.2	1.60 ± 0.18
LBT-0	49.7 ± 0.3	89.7 ± 2.8	3.35 ± 0.20
LBT-0.075	47.1 ± 0.20	108.6 ± 4.0	4.54 ± 0.21
LBT-0.15	46.1 ± 1.00	173.1 ± 4.1	4.80 ± 0.42
LBT-0.25	45.3 ± 1.20	98.0 ± 4.1	3.99 ± 0.24
LBT-0.5	46.6 ± 0.40	90.5 ± 2.6	3.90 ± 0.25

由表 2 可知, 纯 PLA 具有较高的拉伸强度 (64.5 MPa) 和较低的韧性 (断裂伸长率为 6.5%, 冲击强度为 1.60 kJ/m²)。由于 PBS 具有较低的拉伸强度 (24 MPa) 和高的断裂伸长率 (296%)。加入

PBS 使得未增容 PLA/PBS 共混物 (LBT-0) 的拉伸强度降低了 22.9%,但断裂伸长率和冲击强度分别增加了 12.8 倍和 1.1 倍。随着 TBT 的加入及其用量的增加,增容 PLA/PBS 共混物的拉伸强度变化不大,而断裂伸长率和冲击强度均呈现出先增加后减小的趋势,当 TBT 用量为 0.15 份时,增容 PLA/PBS 共混物 (LBT-0.15) 的断裂伸长率和冲击强度均达到最大值,分别为 171.3% 和 4.80 kJ/m²,与纯 PLA 和未增容 PLA/PBS 共混物 (LBT-0) 相比,断裂伸长率分别增加了 25.6 倍和 93.0%,冲击强度分别增加了 2.0 倍和 43.3%。随着 TBT 用量的继续增加,共混材料的韧性(断裂伸长率和冲击强度)下降,很可能是由于 TBT 用量较高时,其对聚酯分子链中酯键的断裂起到了促进作用,使聚合物基体由于分子量的降低而导致其韧性下降。

2.2 形貌结构分析

纯 PLA 及 PLA/PBS 共混物的冲击断面的 SEM 照片如图 2 所示。



a—纯 PLA; b—LBT-0; c—LBT-0.15; d—LBT-0.25

图2 纯 PLA 及 PLA/PBS 共混物的冲击断面的 SEM 照片

由图 2 可以看出,与纯 PLA 的脆性断裂相比,PLA/PBS 共混物的表面比较粗糙。由图 2b 可以看出,在未增容 PLA/PBS 共混物 (LBT-0) 中,PBS 以大小不均的近球形颗粒分散于 PLA 基体中,并且两相界面较为清晰。说明 PBS 和 PLA 的相容性较差,在 PBS 用量较高时容易发生团聚。M. B. Coltelli 等^[15]研究证实,在反应性熔融挤出时 TBT 可以促进 PLA 和 PBAT 之间发生酯交换反应,提高聚合物基体间的相容性。由图 2c 可以看出,当 TBT 用量达到 0.15 份时,PBS 在 PLA 基体中分散比较均匀,且分散相粒径变小,两相界面变得非常模糊。这是由于在熔融挤出过程中 PLA 与 PBS 之间发生了酯基交换反应,形成了较多的 PLA-g-PBS 共聚物,该共聚物作为 PLA 和 PBS 的增容剂提高了两者的相容性。说明 TBT 的加入可以提高 PLA 和

PBS 的相容性。然而随着 TBT 用量的继续增加,PBS 分散相又变得形状各异,出现了很多片层结构,两相界面异常清晰(见图 2d)。这可能是由于 TBT 用量过高时,PBS 发生酯断裂导致其黏度远低于 PLA,PBS 分散相熔体在注射成型过程中受到横向拉伸的影响发生变形,从而形成了片层结构。

2.3 动态热机械性能分析

纯 PLA 及 PLA/PBS 共混物的储能模量与温度的关系曲线如图 3 所示。

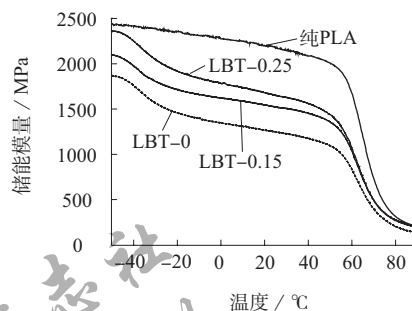


图3 纯 PLA 及 PLA/PBS 共混物储存模量与温度的关系曲线

由图 3 可以看出,在玻璃化转变温度 (T_g) 以下,纯 PLA 及 PLA/PBS 共混物的储能模量基本保持不变,当温度达到 T_g 时,储能模量突然降低。由于低储能模量 PBS 的加入,所有 PLA/PBS 共混物的储能模量均小于纯 PLA,且随着 TBT 的加入及其用量的增加,PLA/PBS 共混物的储能模量增大,如在 20℃ 时,纯 PLA 的储能模量为 2230 MPa,而 LBT-0, LBT-0.15 和 LBT-0.25 的储能模量分别为 1262, 1613 MPa 和 1735 MPa。这是由于 TBT 的加入提高了 PLA 和 PBS 间的相容性,从而提高了聚合物基体间的相互作用力。

纯 PLA 及 PLA/PBS 共混物的损耗因子与温度的关系曲线如图 4 所示。

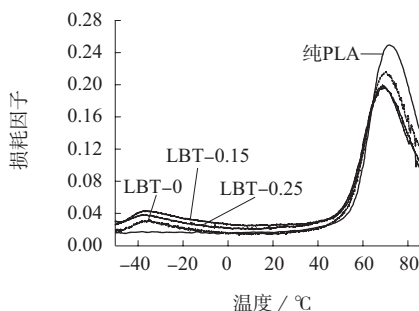


图4 纯 PLA 及 PLA/PBS 共混物的损耗因子与温度的关系曲线

由图 4 可以看出,在纯 PLA 的曲线上于 70℃ 左右出现一个峰,归属于纯 PLA 的 T_g 。而所有 PLA/PBS 共混物的曲线上均在 -35℃ 和 70℃ 左右出现

两个峰,分别归属于 PBS 和 PLA 的 T_g 。说明 PLA 与 PBS 为部分相容体系。对于聚合物/聚合物共混体系而言,两者的 T_g 差值的绝对值可定性说明两聚合物的相容性, T_g 差值的绝对值越小,表明两聚合物的相容性越好^[16]。表 3 给出了 PLA/PBS 共混物中 PLA 和 PBS 的 T_g 差值的绝对值。从表 3 可知,加入 TBT 后, PLA 和 PBS 的 T_g 差值的绝对值变小,说明 TBT 的加入提高了聚合物基体间的相容性。PLA/PBS 共混物中 PLA 和 PBS 的 T_g 差值的绝对值从大到小的顺序依次为: 106.2 °C (LBT-0), 105.3 °C (LBT-0.25) 和 104.4 °C (LBT-0.15), 表明 LBT-0.15 共混物的相容性最好,这与 SEM 的分析结果一致。

表 3 纯 PLA 和共混物的 T_g 及其差值的绝对值

试样编号	$T_g / ^\circ\text{C}$		PLA 和 PBS 的 T_g 差值的绝对值 / °C
	PLA	PBS	
LBT-0	70.3	-35.9	106.2
LBT-0.15	68.7	-35.7	104.4
LBT-0.25	68.8	-36.5	105.3

3 结论

(1) TBT 的加入明显提高了 PLA/PBS 共混物的韧性,在其用量为 0.15 份时,共混物的断裂伸长率和冲击强度均达到最大值,分别为纯 PLA 的 25.6 倍和 2.0 倍。

(2) 加入 0.15 份 TBT 时, PBS 在 PLA 基体中分散比较均匀,明显降低了 PBS 分散相颗粒尺寸,并且 PLA 与 PBS 两相界面变得模糊。

(3) 所有 PLA/PBS 共混物的储能模量均小于纯 PLA,随着 TBT 的加入及其用量的增加, PLA/PBS 共混物的储能模量增大。在 PLA/PBS 共混物的损耗因子与温度曲线中,分别明显出现归属于 PLA 和 PBS 的 T_g 。随着 TBT 的加入, PLA 和 PBS 的 T_g 差值的绝对值变小,说明 TBT 的加入提高了聚合物基体间的相容性,以加入 0.15 份 TBT 时 PLA/PBS 共混物的相容性最好。

参考文献

- [1] Singhvi M, Gokhale D. Biomass to biodegradable polymer (PLA)[J]. RSC Adv, 2013(33):doi:10.1039/C3RA41592A.
- [2] 强涛,于德梅. 聚乳酸增韧研究进展 [J]. 高分子材料科学与工程, 2010, 26(9):167-170.
Qiang Tao, Yu Demei. Progress in Toughening of PLA[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2010, 26(9):167-170.
- [3] Fan Xiaoshan, Tan B H, Li Zibiao, et al. Control of PLA stereoisomers-based polyurethane elastomers as highly efficient shape memory[J]. ACS Sustain Chem Eng, 2017, 5:1 217-1 227.
- [4] Yu Ruilei, Zhang Lisheng, Feng Yuhong, et al. Improvement in toughness of polylactide by melt blending with bio-based poly(ester)urethane[J]. Chinese J Polym Sci, 2014, 32:1 099-1 110.
- [5] Darie-Nita R N, Vasile C, Irimia A, et al. Evaluation of some eco-friendly plasticizers for PLA films processing[J]. J Appl Polym Sci, 2016, 133:doi:10.1002/app.43223.
- [6] Najafi N, Heuzey M C, Carreau P J. Polylactide (PLA)-clay nanocomposites prepared by melt compounding in the presence of a chain extender[J]. Comp Sci Techn, 2012, 72:608-615.
- [7] Ostafinska A, Fortelny I, Nevoralova M, et al. Synergistic effects in mechanical properties of PLA / PCL blends with optimized composition, processing, and morphology[J]. RSC Adv, 2015(120):doi:10.1039/C5RA21178F.
- [8] 王思思,庞素娟,徐鼎,等. 聚乳酸/聚己二酸-对苯二甲酸丁二醇酯共混物等温结晶行为及等温热处理对力学性能的影响 [J]. 高分子材料科学与工程, 2016, 32(8):38-44.
Wang Sisi, Pang Sujuan, Xu Ding, et al. Isothermal crystallization behavior of PLA / PBAT blend and effects of isothermal heating treatment on mechanical performance of PLA / PBAT blend [J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2016, 32(8):38-44.
- [9] Deng Y, Thomas N L. Blending poly(butylene succinate) with poly(lactic acid):Ductility and phase inversion effects[J]. Euro Polym J, 2015, 71:534-546.
- [10] Xie Lan, Xu Huan, Niu Ben, et al. Unprecedented access to strong and ductile poly(lactic acid) by introducing in situ nanofibrillar poly(butylene succinate)for green packaging[J]. Biomacromolecules, 2014, 15(11):4 054-4 064.
- [11] Supthanyakul R, Kaabuthong N, Chirachanchai S. Random poly(butylene succinate-co-lactic acid) as a multi-functional additive for miscibility, toughness, and clarity of PLA / PBS blends[J]. Polymer, 2016, 105:1-9.
- [12] Lin Shan, Guo Weinan, Chen Chunyin, et al. Mechanical properties and morphology of biodegradable poly(lactic acid) / poly(butylene adipate-co-terephthalate) blends compatibilized by transesterification[J]. Materials & Design, 2012, 36:604-608.
- [13] 陈鹏,王文博,王亚桥,等. 聚乳酸与聚丁二酸丁二醇酯共混体系发泡行为的研究 [J]. 中国塑料, 2017, 31(3):70-74.
Chen Peng, Wang Wenbo, Wang Yaqiao, et al. Study on foaming behavior of poly(lactic acid) and poly(butylene succinate) blends[J]. China Plastics, 2017, 31(3):70-74.
- [14] 贾仕奎,王忠,朱艳,等. 原位增强 PLA/PBS 合金的微观形态及力学性能研究 [J]. 塑料工业, 2016, 44(9):32-34.
Jia Shikui, Wang Zhong, Zhu Yan, et al. Morphology and mechanical properties of PLA / PBS alloy via in-situ reinforcement[J]. China Plastics Industry, 2016, 44(9):32-34.
- [15] Coltelli M B, Toncelli C, Ciardelli F, et al. Compatible blends of biorelated polyesters through catalytic transesterification in the melt[J]. Polym Deg Stab, 2011, 96:982-990.
- [16] 王国全. 聚合物共混改性原理与应用 [M]. 北京:中国轻工业出版社, 2007.
Wang Guoquan. The principle and application of polymer blending modification[M]. Beijing:China Light Industry Press, 2007.