

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2016.05.026

不同分子量 PCL 增韧 PLA 的结构与性能^{*}

孟兵,郑金辉,孙建丽

(成都航空职业技术学院,成都 610100)

摘要:采用两种不同分子量的聚(ϵ -己内酯)(PCL)(粘均分子量 60 000 和 3 000)与聚乳酸(PLA)在 175℃下共混 10 min 制备 PLA/PCL 共混物。通过动态流变、扫描电子显微镜(SEM)和力学性能等研究了 PLA/PCL 共混物的结构和性能。动态流变显示,在 PCL 低含量(质量分数小于 15%)时,PCL 与 PLA 是相容的,质量分数为 15% 时 PCL 与 PLA 表现出明显的相分离行为。SEM 显示,随着 PCL 含量的增加,PCL 相的尺寸变大;低分子量 PCL(L-PCL)的相尺寸明显大于高分子量 PCL(H-PCL),而且相形态不是规则的球状。随着 PCL 含量的增加,共混物的拉伸强度下降,而断裂伸长率增加。当 H-PCL 质量分数为 8.3% 时,PLA/H-PCL 共混物的断裂伸长率为 137.32%。当 H-PCL 质量分数为 15% 时,其断裂伸长率高达 232.76%。在添加相同含量 PCL 时,PLA/H-PCL 共混物的拉伸强度高于 PLA/L-PCL;而 PCL 质量分数 <8% 时,共混物的断裂伸长率相差不多,当 PCL 质量分数大于 8% 时,PLA/H-PCL 共混物的断裂伸长率明显比 PLA/L-PCL 共混物的高。

关键词:聚乳酸;聚(ϵ -己内酯);动态流变;共混

中图分类号: TQ320.64 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2016)05-0107-05

Property and Structure of PLA Toughened by Different Molecular Weight PCL

Meng Bing, Zheng Jinhui, Sun Jianli

(Chengdu Aeronautic Polytechnic, Chengdu 610100, China)

Abstract : Ductile PLA / poly(ϵ -caprolactone) (PCL) blends composed of poly(lactic acid) (PLA) and two different molecular weight PCL were prepared by melt blending at 175℃ for 10 min. The dynamic rheological, mechanical properties, DSC and phase morphology of PLA / PCL blends were investigated. Dynamic rheological result shows that PLC and PLA is immiscible at lower PCL content (<15%); and when PCL content is 15% the melt shows obvious phase separation behavior. SEM shows that PCL phase size increases with the increase of PCL content, and the phase of L-PCL is significantly greater than that of H-PCL, and phase morphology of L-PCL are not more regular. With the increase of PCL content, the tensile strength decreases and elongation at break increases. When the mass fraction of H-PCL is 8.3%, elongation at break of PLA / H-PCL blend reaches 137.32%, and that elongation at break is 232.76% with the 15% H-PCL. With same PCL content, the tensile strength of PLA / H-PCL is higher than that of PLA with L-PCL. When the mass fraction of PCL is less than 8%, the elongations at break of the two PLA / PCL blends have no notable difference. When the mass fraction of PCL is more than 8%, the elongation at break of PLA / H-PCL blend is significantly higher than that of PLA / L-PCL blend.

Keywords : poly(lactic acid) ; poly(ϵ -caprolactone) ; dynamic rheological ; blend

聚乳酸(PLA)是一种绿色环保的生物降解聚合物,PLA具有优异的物理、力学性能,其力学性能基本可与一些工程塑料媲美,但其韧性差,限制了商业上的广泛应用^[1]。聚(ϵ -己内酯)(PCL)作为一种可完全生物降解的半结晶型聚酯,其玻璃化转变温度(T_g)约为-60℃,在室温下具有很高的韧性^[2]。把 PLA 与 PCL 共混,可发挥各自的优异性能,提高 PLA 的韧性并保持其生物降解特性^[3-4]。通常情况下,增韧效果受增韧剂分子量、极性和端基以及受混合物凝聚态结构的影响。因此,笔者选择两种分

子量的 PCL (粘均分子量 6 万和 3 000) 与 PLA 共混,研究不同高分子量 PCL (H-PCL) 以及低分子量 PCL (L-PCL) 对 PLA / PCL 共混物性能的流变性能、微观性能和力学性能的影响。

^{*} 四川省教育厅重点项目《透明全降解合金 PLA/PPC 包装材料研究》(13ZA0052),四川省教育厅四川高校校企联合《航空制造工艺》应用技术创新基地项目前期成果之一

联系人:孟兵,博士,副教授,从事高分子材料改性及成型工艺,模具设计,模具 CAD/CAE 等方向的研究

收稿日期:2016-03-02

1 实验部分

1.1 主要原材料

PLA: PLA-2002D, 密度 1.24 g/cm^3 , 熔体流动速率 (MFR) $5 \sim 7 \text{ g/10 min}$, 美国 Nature Works 化学公司;

PCL: 粘均分子量 60 000 标记为 H-PCL, 粘均分子量 3 000 标记为 L-PCL, 深圳市易生实业有限公司。

1.2 仪器及设备

万能电子材料试验机: 4302 型, 美国 Instron 公司;

扫描电子显微镜 (SEM): JSM-5900LV 型, 日本 JEOL 公司;

流变仪: AR2000EX 型, TA 仪器公司;

差示扫描量热 (DSC) 仪: DSC-204 F1 型, 德国 Netzsch 公司。

1.3 试样制备

将 PLA 在真空度为 0.04 MPa 的 80°C 烘箱干燥 2 h, PCL 在真空度为 0.04 MPa 的 40°C 烘箱干燥 2 h 后, 将 PLA 和 PCL 按一定的配比即质量比分别为 $100/0.98/2.95/5.91/7/8.3$ 和 $85/15$ (分别标记为 PLA, PCL-2, PCL-5, PCL-8.3 和 PCL-15), 在转矩流变仪混炼头内以 175°C 和 50 r/min 的条件熔融混炼 10 min。然后将混炼后的混合物在压机上压成 1 mm 的片材, 再切成哑铃状标准试样。压缩成型工艺条件为 165°C , 预热 3 min, 保压 3 min, 冷却 5 min。

1.4 性能测试与表征

力学性能按照 ISO 527-1:2012 测试, 测试速度 $(20 \pm 1) \text{ mm/min}$ 。

SEM 分析: 试样脆断面的微观形貌由 SEM 观察并拍照, 加速电压为 20 kV , 测试前进行喷金处理。

动态流变测试: 使用流变仪对 PLA 及其共混物的动态流变性能进行评估; 采用平板模式, 直径为 25 mm , 温度 180°C 。在测试过程中使用的应变为 5% , 频率范围为 $80 \sim 0.01 \text{ Hz}$ 。

DSC 分析: 采用 DSC 仪测试纯 PLA 及其共混物的热行为。压重质量约 6 mg , 以氧化铝坩埚作为空白参照, 在氮气气氛下从 20°C 开始以 10°C/min 升温, 升至 220°C 后结束。观测试样熔点 (T_m), 结晶温度 (T_c), T_g , 冷结晶热焓 (ΔH_c), 熔融热焓 (ΔH_m) 等特性参数的变化。结晶度 X_c 的计算公式如下:

$$X_c = \frac{\Delta H_m \times \Delta H_c}{w_f \times \Delta H_m^0} \times 100\%$$

式中: ΔH_m ——加热时热熔融焓, J/g ;

ΔH_c ——冷结晶焓, J/g ;

ΔH_m^0 ——纯 PLA 完全结晶时 ($=100\%$) 的熔融焓, 取 $93.7 \text{ J/g}^{[13]}$;

w_f ——样品中 PLA 的质量分数, %。

2 结果与讨论

2.1 流变性能

图 1 为 190°C 时 PLA/PCL 共混物的复合黏度 (η^*)-角频率 (ω) 的关系曲线。

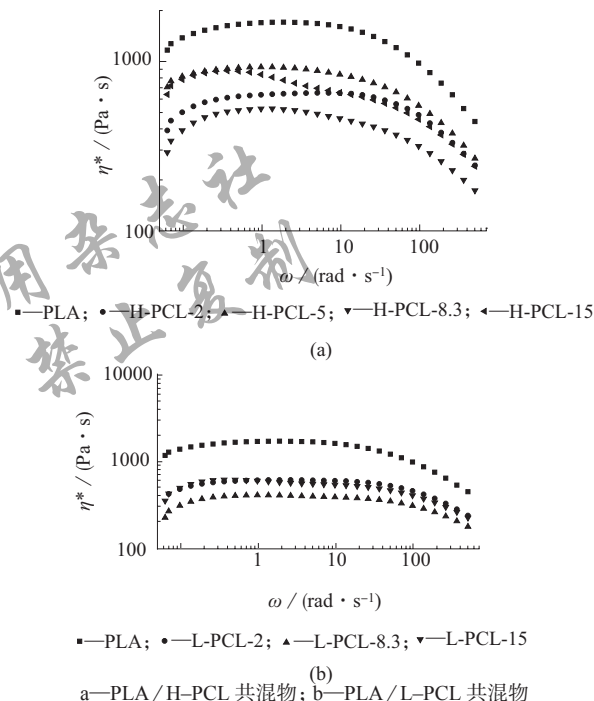
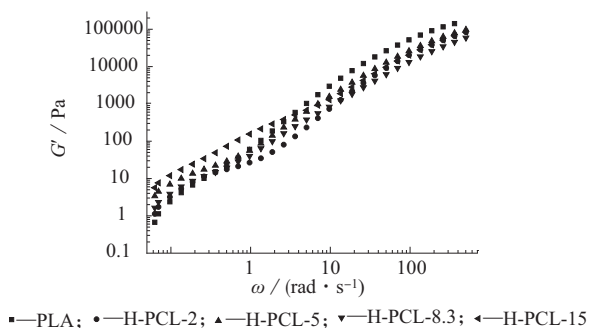


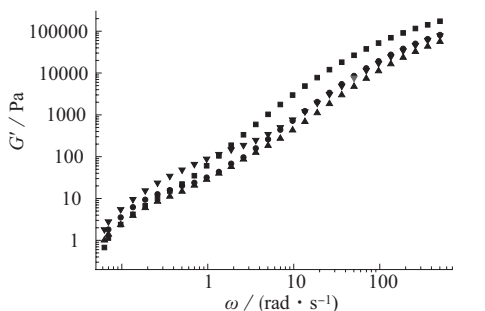
图 1 在 190°C 时 PLA/PCL 共混物的 η^* 与 ω 关系曲线

从图 1 可以看出, 无论纯 PLA 还是其共混物的 η^* 都随 ω 的增加而最终趋于减小。因为 ω 越高, 平行板旋转相对运动速度就越快, 即相当于剪切速率提高, 所以 ω 升高, η^* 值减小, 表现出剪切变稀的流变行为。这说明了 PP/PCL 共混物的熔体是非牛顿型流体。与纯 PLA 相比, 共混物的熔体 η^* 下降, 显示出增塑效应。也就是说 PLA/PCL 共混物中 PCL 能增加 PLA 的自由体积和增强 PLA 链的运动能力, 加入 PCL 能提高 PLA 的加工性能。

图 2、图 3 分别是 PLA/PCL 共混物在 190°C 的储能模量 (G') 和损耗模量 (G'') 与 ω 的关系曲线。从图 2 可以看到, 共混体系的 G' 在低频区出现了一个转折点, 这是体系分散相的形状松弛及其相界面的存在所致。图 3 中, 共混物的 G'' 比纯 PLA 的 G''

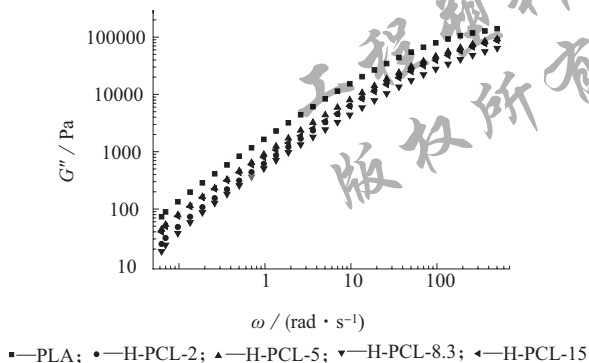


(a)

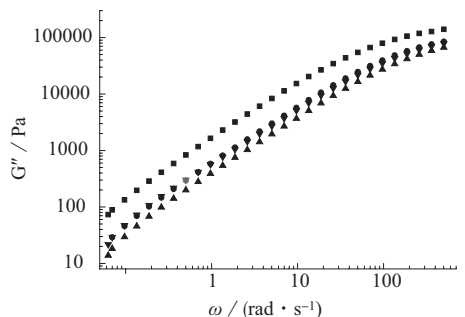


(b)

a—PLA/H-PCL 共混物; b—PLA/L-PCL 共混物

图2 PLA/PCL 共混物的 $G'-\omega$ 的关系曲线

(a)



(b)

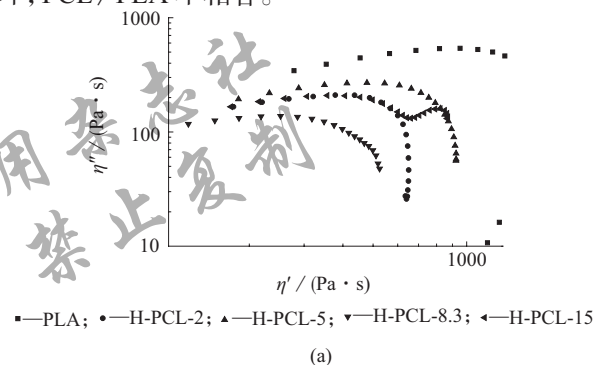
a—PLA/H-PCL 共混物; b—PLA/L-PCL 共混物

图3 PLA/PCL 共混物的 $G''-\omega$ 的关系曲线

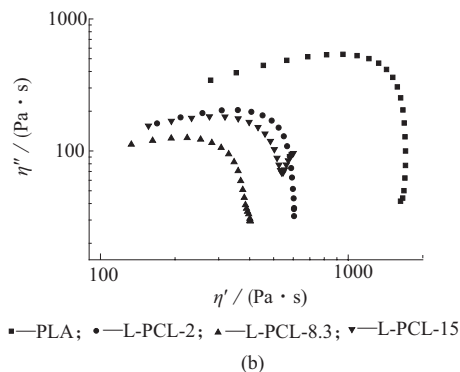
都小,这是因为 PCL 的增塑效应,提高了 PLA 的流动性,因此黏性流动消耗的能量减少。但不同比例

的 PLA/PCL 的 4 个体系相比差别不大,说明此比例范围并不能有效地改变共混物的损耗模量。

图 4 为 PLA/PCL 共混物在 190℃ 时的动态黏度 (η')—虚数黏度 (η'') 关系曲线,即 Cole-Cole 曲线。Cole-Cole 曲线出现双峰就意味着聚合物共混体系发生了相分离^[5-6]。从图中,除 H-PCL-15(PCL 质量分数=15%) 外,纯 PLA 和其余共混体系都只有一个松弛环。在 PLA/H-PCL-15 共混体系,在松弛环的右侧出现了另一个松弛环,这预示着体系内出现了与基体组分松弛时间差异较大的另一个松弛过程,这表明此时共混体系两组分是不相容的^[7]。Wu Defeng 等^[8] 的研究也表明当 PCL 质量分数超过 20% 时, PLA/PCL 的 Cole-Cole 会出现两个松弛环, PCL/PLA 不相容。



(a)



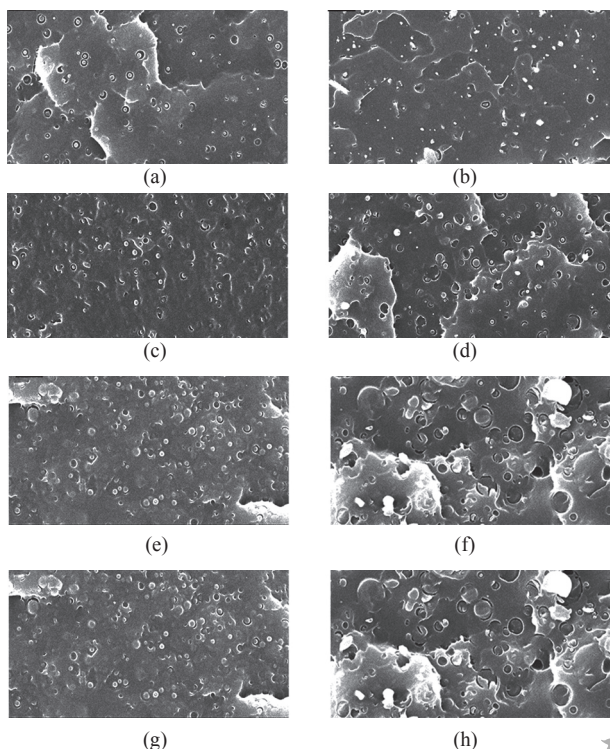
(b)

a—PLA/H-PCL 共混物; b—PLA/L-PCL 共混物

图4 PLA/PCL 共混物的 Cole-Cole 曲线

2.2 共混物的微观形貌

图 5 是不同质量比的 PLA/PCL 共混物脆断面的 SEM 照片。显然,所有组成的 PLA/PCL 共混物都为典型的海岛结构。随着 PCL 含量的增加, PCL 相的尺寸变大。图 5a 为在 PLA 中添加质量分数为 2% 的 PCL 的 SEM 照片,可以看到 PCL 粒子均匀分布在 PLA 基体中并且粒子相非常细小(平均粒子直径 $<0.5 \mu\text{m}$),但表现出明显的不相容,在粒子周围有明显的相分离。随着 PCL 含量的增



PLA/H-PCL 共混物的 H-PCL 质量分数: a—2%; c—5%;
e—8.3%; g—15%
PLA/L-PCL 共混物的 L-PCL 质量分数: b—2%; d—5%;
f—8.3%; h—15%

图5 PLA/PCL 共混物的 SEM 照片

加,分散相的大小增加,这与 R. Dell' erba 等^[9]报道的结论一致。当 PCL 质量分数达到 15% 时,分散相的平均粒子直径达到 1.2 μm ,最大粒子直径达到 2.5 μm ,但是当 PCL 的含量较高时,可以看到 PCL 与 PLA 的界面性能有明显的改善,在大多数粒子周围没有明显的空隙;但当 PCL 含量达到 15% 时,周围有空隙的粒子数明显增多,这说明,随着 PCL 添加量的增加, PCL 与 PLA 基体的相容性变差,这与动态流变的结果一致。低分子量的 PCL 增韧的 PLA 的相尺寸明显大于高分子量 PCL 增韧的 PLA,且相形态不是规则的球状。

2.3 PLA/PCL 共混物的 DSC 分析

表 1 是 PLA 及 PLA/PCL 共混物的 DSC 测试结果。从表 1 可看出, H-PCL 对 PLA/H-PCL 的 T_g 没有明显的影响,但是 L-PCL 对 PLA/L-PCL 的 T_g 有显著的影响。加入质量分数为 8.3% 的 PCL, PLA/PCL 的 T_g 从 PLA 的 60.5 $^{\circ}\text{C}$ 降到 55.4 $^{\circ}\text{C}$ 。这与 PCL 的分子量有重要的关系,较低分子量的 L-PCL 起增塑剂的作用,而较高分子量的 H-PCL 则增塑作用不强^[10]。PCL 的加入明显提高了 PLA

/PCL 的结晶度,加入 5% 的 H-PCL 结晶度达 7.23%,是纯 PLA 的 3 倍多。含有半晶聚合物的混合物, X_c 的变化通常与组分之间的相互作用有关。由于分散相界面可提供有利的结晶成核点,因此可以促进共混物中 PLA 的结晶速率提高。故 PLA 结晶速率提高的原因是成核速率的提高。

表 1 PLA 及 PLA/PCL 共混物的 DSC 结果

试样	$T_g / ^{\circ}\text{C}$	$T_c / ^{\circ}\text{C}$	$T_m / ^{\circ}\text{C}$	$\Delta H_c / (\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$	$\Delta H_m / (\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$	$X_c / \%$
PLA	60.5	-	151.1	-1.711	4.64	2.17
H-PCL-2	59.9	123.6	149.5	7.91	15.21	7.79
H-PCL-5	60.0	125.0	150.7	3.6	10.3	7.23
H-PCL-8.3	59.5	126.3	150.9	4.31	9.58	5.62
H-PCL-15	59.4	130.2	151.5	0.58	1.68	1.17
L-PCL-2	60.5	129.4	151.5	0.48	1.21	0.78
L-PCL-8.3	55.4	125.0	149.2	1.90	8.92	7.49
L-PCL-15	56.4	127.7	150.2	0.60	3.72	3.33

2.4 力学性能

图 6 为不同 PCL 含量的 PLA/PCL 共混物的力学性能。

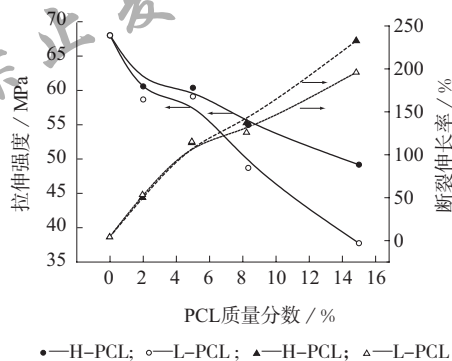


图 6 PLA/PCL 共混物的力学性能

由图 6 可以看出,随着 PCL 含量的增加, PLA/PCL 共混物的拉伸强度减小,而断裂伸长率却大大提高。其中 PLA/H-PCL 共混物的拉伸强度高于 PLA/L-PCL 共混物的。当 H-PCL 质量分数为 2% 时 PLA/H-PCL 的断裂伸长率提高至 50.17%; PLA/L-PCL 共混物也有相同的增韧效果,当 L-PCL 质量分数为 2% 时 PLA/L-PCL 共混物的断裂伸长率为 53.48%。在低含量(质量分数 <8%)时, PLA/H-PCL 共混物以及 PLA/L-PCL 共混物的断裂伸长率相差不大,当质量分数大于 8% 时,前者的断裂伸长率明显比后者高。当 H-PCL 质量分数为 8.3% 时 PLA/H-PCL 的断裂伸长率为 137.32%。当 H-PCL 质量分数为 15% 时, PLA/H-PCL 断裂伸长率高达 232.76%,而添加相同含量的 L-PCL 的 PLA/L-PCL 共混物的断裂伸长率达到 195%。

3 结论

(1) 动态流变结果显示, PCL 低含量(质量分数 <15%) 时, PCL 与 PLA 是相容的, 达到 15% 时 PCL 与 PLA 表现出明显的相分离行为。

(2) 随着 PCL 含量的增加, PCL 相的尺寸变大; PLA/L-PCL 共混物的相尺寸明显大于 PLA/H-PCL 共混物, 而且相形态不是规则的球状。

(3) 随着 PCL 含量的增加, 共混物的拉伸强度下降, 而断裂伸长率增加。在相同 PCL 含量下, 相对高分子质量与相对低分子质量 PCL 增韧体系相比, 其拉伸强度更高; 低含量(质量分数 <8%) 时, PLA/H-PCL 共混物与 PLA/L-PCL 共混物的断裂伸长率值相近; 当 PCL 的质量分数为 15% 时, PLA/H-PCL 的断裂伸长率高达 232.76%, PLA/L-PCL 共混物的断裂伸长率也达到 195%。

参考文献

- [1] Rasal R M, Janorkar A V, Hirt D E. Poly(lactic acid) modifications[J]. Progress in Polymer Science, 2010, 35(3):338–356.
- [2] 张昌辉, 刘冬梅, 王佳. 脂肪族聚酯降解材料的研究进展[J]. 塑料工业, 2010(11):1–3.
Zhang Changhui, Liu Dongmei, Wang Jia. The Study progress of aliphatic degradation Materials[J]. China Plastic Industry, 2010(11):1–3.
- [3] Zhao H, Zhao G. Mechanical and thermal properties of conventional and microcellular injection molded poly (lactic acid)/poly (ϵ -caprolactone) blends[J]. Journal of the mechanical behavior of biomedical materials, 2016, 53:59–67.
- [4] Douglas P, Albadarin A B, Ala' a H, et al. Thermo-mechanical properties of poly ϵ -caprolactone/poly l-lactic acid blends: addition of nalidixic acid and polyethylene glycol additives[J]. Journal of the mechanical behavior of biomedical materials, 2015, 45:154–165.
- [5] Ko S W, Gupta R K, Bhattacharya S N, et al. Rheology and physical characteristics of synthetic biodegradable aliphatic polymer blends dispersed with MWNTs[J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2010, 295(4):320–328.
- [6] Ahmed J, Varshney S K, Auras R. Rheological and thermal properties of polylactide/silicate nanocomposites films[J]. Journal of Food Science, 2010, 75(2):17–24.
- [7] Palierne J F. Linear rheology of viscoelastic emulsions with interfacial tension[J]. Rheologica Acta, 1990, 29(3):204–214.
- [8] Wu Defeng, Zhang Yisheng, Zhang Ming. Phase behavior and its viscoelastic response of polylactide / poly (ϵ -caprolactone) blend[J]. European Polymer Journal, 2008, 44(7):2171–2183.
- [9] Dell' erba R. Immiscible polymer blends of semicrystalline biocompatible components: Thermal properties and phase morphology analysis of PLLA / PCL blends[J]. Polymer, 2001, 42(18):7831–7840.
- [10] Zhao H, Zhao G. Mechanical and thermal properties of conventional and microcellular injection molded poly (lactic acid)/poly (ϵ -caprolactone) blends[J]. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, 2016, 53:59–67.

(上接第 81 页)

- Yang Likun, Luo Faliang, Huang He, et al. Comparative analysis on chain structure and properties of coal-based homo-polypropylene 1100n and the corresponding commercial petroleum-based products[J]. China Plastics Industry, 2014, 42(10):85–89.
- [3] 方芳, 常振军, 张清华, 等. 碳纳米管 / 聚苯乙烯复合材料的制备及流变行为[J]. 高分子材料科学与工程, 2008, 24(1):10–12.
Fang Fang, Chang Zhenjun, Zhang Qinghua, et al. The preparation and rheological behavior of carbon nanotubes / polystyrene nanocomposites[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2008, 24(1):10–12.
 - [4] 宋剑斌, 杨文斌, 陈丽红, 等. ABS/PETG 双连续相形态及流变性能研究[J]. 塑料工业, 2013, 41(5):101–104.
Song Jianbin, Yang Wenbin, Chen Lihong, et al. Study of co-continuous phase and rheological behavior of ABS / PETG composites[J]. China Plastics Industry, 2013, 41(5):101–104.
 - [5] 胡琳, 郑鹏程, 张彩霞, 等. 煤基均聚聚丙烯 1100N 性能研究[J]. 石化技术, 2014, 21(2):13–15.
Hu Lin, Zheng Pengcheng, Zhang Caixia, et al. Study on properties of the coal-based homo-polypropylene 1100N[J]. Petrochemical Industry Technology, 2014, 21(2):13–15.
 - [6] Graessly W W. Viscosity of entangling polydisperse polymers[J]. Journal of Chemical Physics, 1967, 47(6):1942–1954.
 - [7] Graessly W W. Linear Viscoelasticity in entangling polymer systems[J]. Journal of Chemical Physics, 1971, 54(12):5143–5157.
 - [8] Uhland E D. anormale fließverhalten von polyae theylen hoher dichte[J]. Rheol Acta, 1979, 18(1):1–24.
 - [9] 吴其晔, 温学明, 王新, 等. 聚乙烯及其共聚物熔体有规挤出畸变的定量描述[J]. 青岛科技大学学报: 自然科学版, 2004, 24(4):318–322.
Wu Qiye, Wen Xueming, Wang Xin, et al. Quantitative description of the regular extrusion distortion of PE and its copolymer melts[J]. Journal of Qingdao University of Science and Technology: Natural Science Edition, 2004, 24(4):318–322.
 - [10] Wang Shiqing. Molecular transitions and dynamics at polymer wall interfaces: origins of flow instabilities and wall slip[J]. Advances in Polymer Science, 1999, 138:227–275.