

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2016.02.015

PLA/PBS 共混物的动态流变性能

王蕾, 刘文举, 蔡曾平, 王标兵

(常州大学材料科学与工程学院, 江苏常州 213164)

摘要: 研究聚丁二酸丁二酯 (PBS) 对聚乳酸 (PLA) 流变性能的影响。通过熔融挤出的方法在双螺杆挤出机上制备 PLA/PBS 共混物, 采用旋转流变仪研究 PLA/PBS 共混物的动态流变性能。结果表明, 当应变为 6% 时, PLA/PBS 共混物的储能模量和损耗模量随着角频率的增加而增大, 而 PLA/PBS 共混物的损耗因子和复数黏度随着角频率的增加而降低, 共混物熔体表现出剪切变稀现象。用 Han 方法分析表明, 共混物没有发生明显的相分离现象。动态时间扫描表明, 时间对于纯 PLA 的储能模量没有影响, 但是对于 PLA/PBS 共混物的储能模量有较大的影响。

关键词: 聚乳酸; 聚丁二酸丁二酯; 共混物; 动态流变行为

中图分类号: TQ342.11 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2016)02-0078-05

Dynamic Rheological Properties of PLA/PBS Blends

Wang Lei, Liu Wenju, Cai Zengping, Wang Biaoqing

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

Abstract: The effects of poly(butylene succinate) (PBS) on the rheological properties of poly(lactic acid) (PLA) were studied. PLA/PBS blends were prepared by melt extrusion on a twin-extruder, and their dynamic rheological properties were investigated by rotational rheometer. The results show that the strain used in the experiment is 6%, the storage modulus and loss modulus of the blend increases as the angular frequency increases, the complex viscosities and loss factors of the blends decreases as the angular frequency increases, the blend melts exhibit shear thinning phenomenon. Demonstrating by the analysis of Han curve, the phase separation is not occurred for the blends. Dynamic time scan shows that the time has no effect on the storage modulus of pure PLA, but has a greater impact on the storage modulus of PLA/PBS blends.

Keywords: poly(lactic acid); poly(butylene succinate); blend; dynamic rheological behavior

随着高分子材料的广泛应用, 由此产生的废弃材料给环境造成了严重的污染。因此, 生物可降解材料越来越受到人们的关注^[1]。生物可降解材料是由可再生资源制备得到的, 可完全生物降解成二氧化碳和水, 已经在医药、包装和其它领域得到了广泛的应用^[2]。

聚乳酸 (PLA) 是一种生物可降解材料, 其制备原料来源充分且可再生, 是理想的绿色材料。但是, PLA 本身比较脆, 为了克服该缺陷, 需要使用增韧剂对其进行改性^[3-4]。

聚丁二酸丁二酯 (PBS) 是一种重要的脂肪族生物可降解材料, 不仅有较高的熔点和玻璃化转变温度, 而且具有较好的强度和韧性。

目前, 国内外对 PLA/PBS 共混物的研究还不多, 一般研究的内容为两种材料共混的相容性, 共混物的形态、结晶行为、结构及性能, 添加不同增容剂改善共混物的相容性等。Zhou Jintang 等^[5]通过

添加有机蒙脱土制备 PLA/PBS 发泡材料, 结果发现, 有机蒙脱土可以增加 PLA/PBS 发泡材料的发泡效果, 当有机蒙脱土的质量分数达到 3% 时, PLA/PBS 发泡材料的压缩强度、弯曲强度、冲击强度分别提高到 9.2 MPa, 14.0 MPa, 31.2 kJ/m²。W. Jia 等^[6]采用熔融共混制得 PLA/PBS 复合材料, 结果发现, 与纯 PLA 相比, PLA/PBS 复合材料的拉伸强度提高 10%~40%, 同时初始弹性模量是纯 PLA 或纯 PBS 的 2~6 倍。Chen Rongyuan 等^[7]用叶片挤出机对 PLA/PBS/碳酸钙晶须三元共混物进行共混, 结果发现, 当 PBS 的质量分数达到 30% 时, 共混物由脆性断裂转变成韧性断裂。

由于共混物之间的相容性问题, 加入 PBS 会使得 PLA 的流变行为发生改变, 因此, 有必要研究

联系人: 王标兵, 教授, 博导, 主要从事高性能和功能化高分子材料的研究

收稿日期: 2015-11-12

PLA/PBS共混物的流变行为^[8-9]。笔者使用旋转流变仪研究了PLA/PBS共混物的动态流变行为。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PLA: 2003D, 美国 Nature Works 公司;

PBS: HX-Z101, 安庆和兴化工有限公司;

钛酸四丁酯(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

旋转流变仪: MCR301 型, 德国 Anton Paar 公司;

高速混合机: CRH-10L 型, 辽宁阜新轻工机电设备厂;

双螺杆挤出机: SNJ-35 型, 南京广达橡塑机械厂。

1.3 PLA/PBS共混物的制备

为了避免在熔融共混过程中 PLA 与 PBS 发生降解, 在实验之前将 PLA 与 PBS 在真空烘箱中于 80℃ 下干燥 12 h。按表 1 的 PLA/PBS 共混物的配方, 使用双螺杆挤出机进行熔融共混挤出, 挤出机转速为 90 r/min, 机筒至口模的温度依次为 165, 165, 170, 170, 175, 175, 170, 170, 165, 165℃。挤出产物经冷却水槽冷却, 牵引造粒, 然后在真空烘箱中于 80℃ 下干燥 24 h。同时在上述条件下制备纯 PLA 粒料作为对比样。

表 1 PLA/PBS 共混物配方

编号	PLA	PBS	TBT
1 [#]	1000	0	0
2 [#]	700	300	0
3 [#]	700	300	1.5
4 [#]	700	300	2.5

1.4 流变性能测试

用旋转流变仪测试纯 PLA 及 PLA/PBS 共混物的流变性能。旋转流变仪的平行圆板直径为 25 mm, 间距为 1 mm, 在 180℃ 下测试。

(1) 动态应变扫描: 角频率(ω)为 10 rad/s, 应变(γ)为 1%~1000%, 测试纯 PLA 及 PLA/PBS 共混物的储能模量(G')与 γ 的关系, 表征其线性黏弹性区域。

(2) 动态频率扫描: ω 为 0.01~100 rad/s, γ 为 6%, 以保证测试在线性黏弹性区进行。测试纯 PLA 及 PLA/PBS 共混物的 G' 、损耗模量(G'')、复数黏度(η^*)以及损耗因子($\tan\delta$)与 ω 的关系, 并测试其 Han 曲线。

(3) 动态时间扫描: ω 为 10 rad/s, γ 为 100%, 测试时间(t)为 20 min。测试纯 PLA 及 PLA/PBS 共混物的 G' 与 t 的关系。

2 结果与讨论

2.1 动态应变扫描

聚合物熔体的黏弹行为与聚合物的结构及测试条件有关, 对于一般的黏弹性材料来说, 其流变性能在 γ 小于某个临界值时与应力无关, 表现出线性黏弹性行为; 当 γ 超过某个临界值时, 材料就会表现出非线性黏弹性行为, 并且 G' 也随之下降。为了确保实验在线性黏弹区域内进行, 对纯 PLA 及 PLA/PBS 共混物进行动态应变扫描测试。

图 1 为纯 PLA 及 PLA/PBS 共混物的 G' 与 γ 的关系曲线。

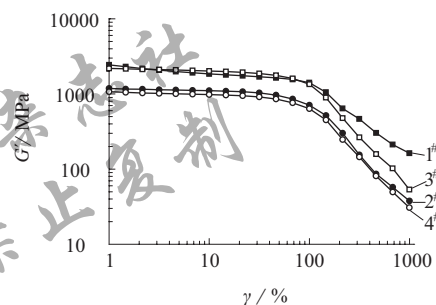


图 1 纯 PLA 及 PLA/PBS 共混物的 G' 与 γ 的关系曲线

从图 1 可看出, 当 γ 低于 100% 时, PLA/PBS 共混物的 G' 几乎保持不变, 说明 PLA/PBS 共混物处于线性黏弹性区域。PBS 和 TBT 的含量对 PLA 的线性黏弹性区域影响很小, PLA/PBS 共混物的 G' 与纯 PLA 的相比没有太大变化。这是因为 PLA/PBS 共混物和纯 PLA 都处于线性黏弹性区域。为确保测试在黏弹性区域进行, 将 γ 设为 6% 进行动态流变实验。

2.2 动态频率扫描

图 2 为纯 PLA 及 PLA/PBS 共混物的 G' , G'' , $\tan\delta$ 与 ω 的关系曲线。

从图 2a、图 2b 可以看出, 纯 PLA 及 PLA/PBS 共混物的 G' 和 G'' 均随着 ω 的增加而逐渐增大。这是因为当 ω 较低时, PLA 分子链运动与外力的变化同步, 分子链柔顺性和弹性较好, 故 G' 较小; 分子链运动可以跟上外力的变化, 致使分子链之间的摩擦力较小, 因此 G'' 较低。随着 ω 的增加, 外力的作用时间越来越短, 分子链的运动跟不上外力的变化, 所以 G' 增大, 分子链之间的摩擦消耗增大, 导致 G'' 增大^[10]。当 ω 低于 25.1 rad/s 时, PLA/PBS

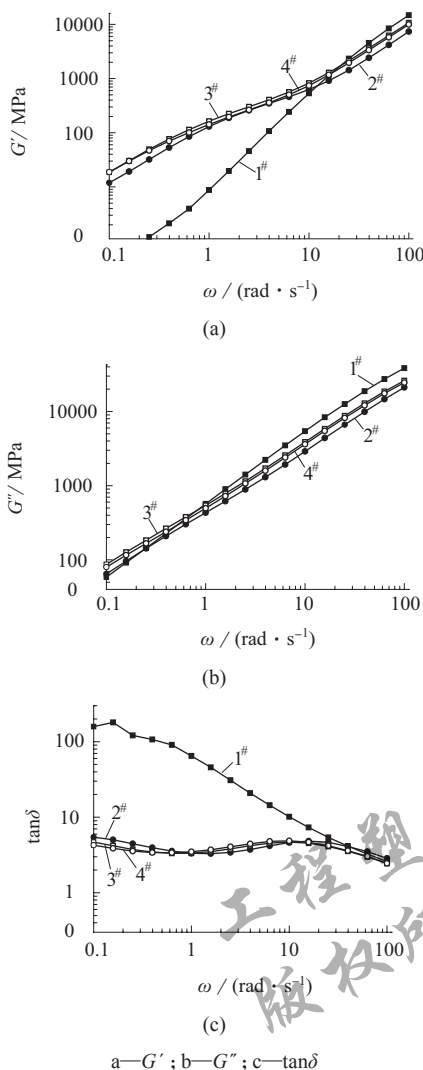


图2 纯PLA及PLA/PBS共混物的 G' 、 G'' 、 $\tan\delta$ 与 ω 的关系曲线
共混物的 G' 高于纯PLA的 G' 。这是因为当 ω 较低时,加入PBS和TBT使得PLA/PBS共混物的分子链之间的缠结作用增大,分子链运动能力减弱,因此 G' 增大;当 ω 高于25.1 rad/s时,PLA/PBS共混物的 G' 低于纯PLA的 G' 。这是因为PBS是柔性链,当 ω 过大时,可以降低PLA/PBS共混物分子链段之间的缠结,从而使分子链的运动能力增加, G' 降低。当 ω 低于1 rad/s时,PLA/PBS共混物的 G'' 高于纯PLA的 G'' 。这是由于共混物分子链缠结作用的增加导致流动消耗的能量增大,致使 G'' 增大。而 ω 高于1 rad/s时,PLA/PBS共混物链段之间的缠结减少,损耗降低,所以PLA/PBS共混物的 G'' 低于纯PLA的 G'' 。

$\tan\delta$ 越小,材料的弹性越大^[11]。从图2c可以看出,随着 ω 的增加,纯PLA的 $\tan\delta$ 逐渐减小,这是因为随着 ω 的增加,纯PLA的 G' 的增加幅度

大于 G'' 的增加幅度,从而导致 $\tan\delta$ 减小。在加入PBS和TBT后,PLA/PBS共混物的 $\tan\delta$ 小于纯PLA的 $\tan\delta$ 。这是因为PBS和TBT的加入使得PLA/PBS共混物分子链的柔性增加,导致其弹性变好。

2.3 η^*

图3是纯PLA及PLA/PBS共混物的 η^* 与 ω 的关系曲线。

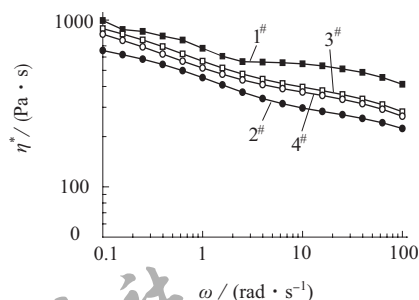


图3 纯PLA及PLA/PBS共混物的 η^* 与 ω 的关系曲线

由图3可以看出,纯PLA及PLA/PBS共混物的 η^* 随着 ω 增加呈下降趋势,体现出剪切变稀现象,是假塑性流体的运动特征^[12]。这是因为随着 ω 的增加,对纯PLA及PLA/PBS共混物施加的剪切作用力增大,分子链缠结现象减弱,从而导致PLA及PLA/PBS共混物熔体的流动性变好,材料的 η^* 下降。从图3还可以看出,与加入TBT前相比,加入TBT后PLA/PBS共混物的 η^* 增大。这是因为加入TBT后,PLA/PBS共混物的分子链缠结现象加重,致使共混物的 η^* 增加。但当TBT含量达到0.25 g时,过量的TBT充当小分子润滑剂,使链段缠结现象减弱, η^* 下降。

2.4 Han 曲线

在多相聚合物体系中,非均相会使体系的流变行为在不同 ω 下有不同的黏弹性响应,因此相比于均相聚合物体系,非均相聚合物体系在 ω 较低区域的黏弹性和松弛时间增加等现象与经典的线性黏弹性理论不符^[13]。因此采用Han曲线^[14-15]进一步考察PLA/PBS共混物的黏弹性特征。

PLA/PBS共混物的Han曲线为PLA/PBS共混物的 G' 的对数与 G'' 的对数的关系曲线,若PLA/PBS共混物的Han曲线的一致性良好,说明共混物的组分是相容的。图4为纯PLA及PLA/PBS共混物的Han曲线。

由图4可以看出,PLA及PLA/PBS共混物的Han曲线在测试频率范围内呈现良好的线性关系,

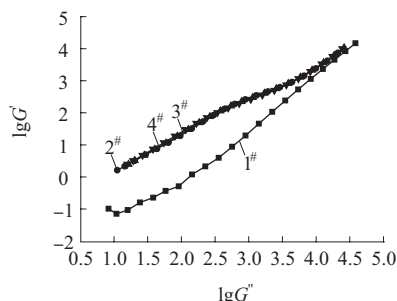
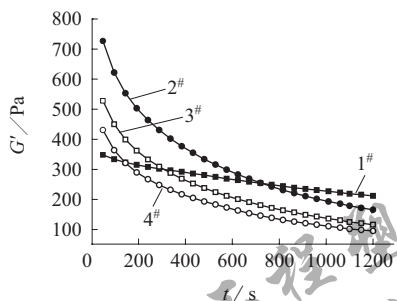


图4 纯PLA及PLA/PBS共混物的Han曲线

其自身曲线的一致性较好,说明PLA/PBS共混物各组分没有出现明显的相分离现象,由此可知,PLA与PBS之间的相容性较好。

2.5 动态时间扫描

图5为纯PLA及PLA/PBS共混物的 G' 与 t 的关系曲线。

图5 纯PLA及PLA/PBS共混物的 G' 与 t 的关系曲线

从图5可以看出,纯PLA的 G' 变化很小,曲线的斜率较小。说明 t 变化对纯PLA的 G' 几乎没有影响。这是因为PLA是一种线型高分子材料,主链为刚性链,分子链段之间的缠结比较少。当加入PBS和TBT后,PLA/PBS共混物的 G' 随 t 变化下降得比较明显,说明PLA/PBS共混物的 G' 随着 t 的变化而发生变化。这是因为PBS为柔性分子链,PBS的加入增加了PLA/PBS共混物分子链的柔性,使PLA大分子链段之间的缠结较多,完成分子链的取向所需要的 t 增加。因此随着 t 的增加,PLA/PBS共混物分子链取向完成,分子链段之间的缠结减少,导致共混物的 G' 降低。

3 结论

(1) 动态应变扫描确定了纯PLA及PLA/PBS共混物的线性黏弹性区域,笔者选取 γ 为6%。

(2) 由动态频率扫描可以看出,随着 ω 的增加,纯PLA及PLA/PBS共混物的 G' 和 G'' 逐渐增大,而PLA/PBS共混物的 $\tan\delta$ 和 η^* 逐渐下降,共混物呈现出剪切变稀现象,是典型的假塑性流体运动特征。Han曲线表明,PLA与PBS的相容性很好。

(3) 动态时间扫描表明,纯PLA的 G' 几乎不随 t 的变化而变化,说明在熔融状态下, t 对纯PLA的 G' 几乎没有影响;PLA/PBS共混物的 G' 随着 t 的增加而降低,说明 t 对共混物的 G' 有较大影响。

参考文献

- [1] Arruda L C, Magaton M, Bretas R E S, et al. Influence of chain extender on mechanical, thermal and morphological properties of blown films of PLA / PBAT blends [J]. Polymer Testing, 2015, 43:27-37.
- [2] 陈娜,顾书英,任杰. 聚乳酸/天然纤维复合材料成型加工研究进展 [J]. 工程塑料应用, 2014, 42(9):102-105.
Chen Xie, Gu Shuying, Ren Jie. Research progress on processing of PLA / natural fiber composites [J]. Engineering Plastics Application, 2014, 42(9):102-105.
- [3] Al-Itty R, Lamnawar K, Maazouz A. Improvement of thermal stability, rheological and mechanical properties of PLA, PBAT and their blends by reactive extrusion with functionalized epoxy [J]. Polymer Degradation and Stability, 2012, 97(10):1 898-1 914.
- [4] 范龙,胡珊,张俊. 聚乳酸/热塑性淀粉共混材料的性能研究 [J]. 工程塑料应用, 2014, 42(6):35-39.
Fan Long, Hu Shan, Zhang Jun. Study on properties polylactic acid / thermoplastic starch blends [J]. Engineering Plastics Application, 2014, 42(6):35-39.
- [5] Zhou Jintang, Yao Zhengjun, Zhou Chang, et al. Mechanical properties of PLA / PBS foamed composites reinforced by organophilic montmorillonite [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2014, 131(18):doi:10.1002 / app.40773.
- [6] Jia W, Gong R H, Soutis C, et al. Biodegradable fibre reinforced composites composed of polylactic acid and polybutylene succinate [J]. Plastics Rubber and Composites, 2014, 43:82-88.
- [7] Chen Rongyuan, Zou Wei, Wu Chengran, et al. Poly(lactic acid) / poly(butylene succinate) calcium sulfate whiskers biodegradable blends prepared by vane extruder: Analysis of mechanical properties morphology and crystallization behavior [J]. Polymer Testing, 2014, 34:1-9.
- [8] 李雅琼,赵鑫,王标兵. PLA / 环氧化蓖麻油基聚氨酯共混物的动态流变性能 [J]. 工程塑料应用, 2014, 42(9):52-54.
Li Yaqiong, Zhao Xin, Wang Biaobing. Dynamic rheological properties of PLA / epoxidized castor oil-based polyurethane blends [J]. Engineering Plastics Application, 2014, 42(9):52-54.
- [9] 兰小蓉,刘正英,华笋,等. 聚乳酸-聚丁二酸丁二酯嵌段共聚体系对聚乳酸熔体流变性能的影响 [J]. 高分子材料科学与工程, 2012, 28(4):43-46.
Lan Xiaorong, Liu Zhengying, Hua Sun, et al. Effect of block copolymers systems containing poly(lactic acid)-block-poly(butylene succinate) on the rheological properties of poly(lactic

- acid[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2012, 28 (4):43-46.
- [10] 马云霞,王标兵,张淑娴,等. 聚乳酸/纳米银负载二氧化硅共混物的动态流变性能[J]. 塑料, 2012, 41(6):72-74.
- Ma Yunxia, Wang Biaobing, Zhang Shuxian, et al. Rheological properties of PLA / Ag-loaded-SiO₂ Blends[J]. Plastics, 2012, 41(6):72-74.
- [11] 赵娟娟,陈斌,王标兵. 聚酰胺 11 / 含磷氮膨胀型阻燃剂共混材料的动态流变行为和动力学性能研究[J]. 中国塑料, 2014, 28(9):52-56.
- Zhao Juanjuan, Chen Bin, Wang Biaobing. Investigation on dynamic rheological behavior and dynamic mechanical properties of polyamide11 / phosphorus-nitrogen IFR blends[J]. China Plastics, 2014, 28(9):52-56.
- [12] 刘艳军,王玉龙. PP / EPDM 共混物结晶及动态流变行为研究[J]. 山西化工, 2015(1):30-35.
- Liu Yanjun, Wang Yulong. The research on crystal and dynamic rheology behavior of PP / EPDM[J]. Shanxi Chemical Industry, 2015(1):30-35.
- [13] Lee J K, Han C D. Evolution of polymer blend morphology during compounding in an internal mixer[J]. Polymer, 1999, 40(23):6277-6296.
- [14] Han C D, Lem K W. Temperature-independent correlation of elastic responses of viscoelastic liquids[J]. Polymer Eng Rev, 1983(2):135-165.
- [15] Han C D, Kim J K. On the use of time-temperature superposition in multi-component / multiphase polymer systems[J]. Polymer, 1993, 34 :2533-2539.

家电巨头加快研发应用新型家电塑料

随着家电市场竞争进入白热化阶段,家电巨头纷纷出招应对激烈的竞争环境,而新型塑料则成为了巨头们的目标。

据第一届家电塑料创新设计与加工研讨会指出,免喷涂材料、抗菌及防伪材料、阻燃材料等已成为家电行业热门材料。未来几年,家用电器将围绕舒适性、绿色环保、美学外观、人机交互、人工智能等发展,因此家电塑料也将围绕免喷涂、安全环保、抗菌、轻量化、新工艺等发展。

随着家电行业竞争日益激烈,不少家电巨头纷纷加快研发应用新型家电塑料。美的每年的塑料总用量约为 35 万 t,其中通用塑料占 85%~90%,工程塑料约占 10%。五大工程塑料都有涉及,此外如聚苯硫醚(PPS)、丙烯腈-苯乙烯共聚物及工程合金材料等也有使用。另外,美的选择塑料供应商趋向多元化,主要从技术、成本、服务、质量和交期这 5 个方面考虑,材料的特殊认证、技术及服务是重要考虑方面。

海尔则成立材料研发机构——海尔新材料研发有限公司进行自主研发家电塑料新材料。这两年研发推出全球性的低 VOC 产品、免喷涂以及可代替电镀的系列材料,减少了对环境的污染,符合当前环保的主流思想,引起业内外广泛关注。海尔重视用户使用的安全性,阻燃系列材料根据用户的需求不断进行更新迭代,如阻燃聚苯醚(PPE)系列和阻燃聚碳酸酯(PC)/丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料(ABS)系列产品的推出,提高了家电的安全阻燃等级,满足了用户对家电使用安全的需要。

另外,随着家电抗菌国家标准的颁布,抗菌塑料近年来得到了规范化发展。日本等发达国家的抗菌家电产品普及率非常高,日本早在 20 世纪 90 年代初就推出抗菌冰箱、抗菌洗衣机等家用电器,目前抗菌家电占家电市场份额超过 50%。日本的塑料抗菌剂涵盖所有塑料品种,每年用量超过 150 万 t,是人均抗菌剂使用量最大的市场,并将目光投向欧美和我国的抗菌产品市场。因此家电抗菌塑料的市场潜力不容小觑。

新型家电塑料具有安全环保、抗菌、免喷涂等优势,将有力提升家电产品的市场竞争力,同时也促进家电塑料在家电行业的渗透应用。(工程塑料网)

我国科学家发明新型形状记忆塑料

一张塑料薄片放置到 60℃ 的热水里,短短几秒钟,塑料薄片收缩变形成一只“千纸鹤”。

这是浙江大学化学工程与生物工程学院谢涛教授课题组最新研发的一种新型形状记忆塑料,它能多次“植入”复杂形状记忆,遇热即展现多样形变。相关论文发表在《科学》杂志子刊《科学进展》上。

形状记忆塑料是一类能够暂时固定在临时形状、受到外界刺激后回复到初始形状的智能材料,在柔性电子、生物医学和航空航天等领域展示了越来越广的应用前景。

谢涛介绍,研究团队在设计新型形状记忆材料的过程中,加入了一种可交换共价键,重组分子间的连接关系。“这相当于很多分子手拉手跳一支‘集体舞’,当处于较高的温度时,分子之间相互‘换手’,找到了新伙伴、新‘队形’,产生永久记忆。当处于较低温度环境下,材料即使被折叠成其它形状,产生弹性形变,分子之间也不会‘放手’,遇热还是能恢复原有形状。”

论文第一作者、浙江大学化学工程与生物工程学院副教授赵骞说,正是这种“换手”的特性,让新型形状记忆塑料有不断被植入复杂形状记忆的性能,新形状还能不断叠加其中。利用这种效应,可以制备现有加工方法难以实现的复杂形状。

研究人员认为,这一新型材料具有广阔实用价值和应用前景,研究人员期待它能早日用于诸如生物医疗或柔性电子等高附加值应用领域。谢涛说,比如心脏支架,我们希望它在到达植入‘目的地’后,可以舒展成为一个复杂三维形状。

《科学进展》杂志评审专家认为,该项研究是形状记忆聚合物领域的重要突破,为形状记忆材料的设计与加工提供了全新指导。(中国色母粒网)