

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2024.05.006

高韧性 PGA/TPEE 共混物的制备及性能

王梓冲¹, 吴亮¹, 朱丽莎¹, 徐鼎¹, 庞素娟², 潘莉莎³

(1. 海南大学材料科学与工程学院, 海口 570228; 2. 海南大学海南省精细化工工程技术研究中心, 海口 570228;

3. 海南大学化学化工学院, 海口 570228)

摘要: 聚乙醇酸(PGA)具有高强度、高模量、良好的阻隔性能和生物相容性等优点,而针对其韧性差、加工成型稳定性不佳等问题进行改性,能进一步增强PGA材料的应用潜力。为此,将热塑性聚酯弹性体(TPEE)、多元环氧扩链剂(ADR)和PGA进行熔融共混,制备得到PGA/TPEE/ADR共混材料。其中,TPEE作为增韧组分,而ADR则作为反应性相容剂和扩链剂使用。通过转矩流变仪、熔体流动速率(MFR)仪、旋转流变仪、扫描电子显微镜、电子万能试验机、差示扫描量热仪、广角X射线衍射仪研究ADR的加入对PGA/TPEE(75/25)共混物的流变行为、微观结构、力学性能以及结晶性能等方面的影响。研究结果表明,随着ADR的加入,PGA/TPEE/ADR共混物的黏度和熔体强度上升、加工成型稳定性得到较大改善。当ADR添加量增大至0.9份时,PGA/TPEE/ADR(75/25/0.9)共混物的MFR值由PGA/TPEE(75/25)共混物的32.5 g/10 min降低至13.2 g/10 min。此外,ADR作为反应性相容剂,可明显改善PGA/TPEE界面相容性,共混物的韧性得到显著提升。PGA/TPEE/ADR(75/25/0.9)共混物的断裂伸长率和缺口冲击强度可由PGA/TPEE(75/25)共混物的54.6%和4.5 kJ/m²分别增大至329.3%和16.1 kJ/m²。

关键词: 聚乙醇酸;扩链;增容;流变行为;力学性能

中图分类号: TQ321 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2024)05-0035-08

Preparation and properties of PGA/TPEE blends with enhanced toughness

WANG Zichong¹, WU Liang¹, ZHU Lisha¹, XU Nai¹, PANG Sujuan², PAN Lisha³

(1. School of Materials Science and Engineering, Hainan University, Haikou 570228, China;

2. Hainan Provincial Fine Chemical Engineering Research Center, Hainan University, Haikou 570228, China;

3. School of Chemistry and Chemical Engineering, Hainan University, Haikou 570228, China)

Abstract : Polyglycolic acid (PGA) has the advantages of high strength, high modulus, excellent barrier performance and biocompatibility. Moreover, its application potential would be further enhanced by improving the toughness and processability of PGA. PGA/thermoplastic polyester elastomer (TPEE)/multiple epoxy extender (ADR) blends were prepared by melt blending method, where TPEE resin was used as toughening component and ADR was used as reactive compatibilizer and chain extender. Influences of ADR addition on rheological behavior, microstructure, mechanical performance and crystallization properties of PGA/TPEE (75/25) blend were studied in detail by using torque rheometer, melt flow rate (MFR) meter, rotary rheometer, scanning electron microscope, electronic universal testing machine, differential scanning calorimeter and wide angle X-ray diffractometer. The results show that the addition of ADR increase the viscosity and melt strength and processability of the PGA/TPEE/ADR blends. While increasing ADR content to 0.9 phr, MFR of PGA/TPEE/ADR(75/25/0.9) blend decreases from 32.5 g/10 min of PGA/TPEE (75/25) blend to 13.2 g/10 min. Meanwhile, used as a reactive compatibilizer, the introduction of ADR obviously enhances the interfacial compatibility and toughness of PGA/TPEE blends. The elongation at break and notched impact strength of PGA/TPEE/ADR (75/25/0.9) blend increase from 54.6% and 4.5 kJ/m² for the PGA/TPEE (75/25) blend to 329.3% and 16.1 kJ/m², respectively.

Keywords : polyglycolic acid ; chain extension ; compatibilization ; rheological behavior ; mechanical property

基金项目: 海南省财政科技计划资助项目(ZDYF2022GXJS002)

通信作者: 徐鼎, 博士, 教授, 主要研究方向为可生物降解聚合物的改性及加工成型

收稿日期: 2024-03-06

引用格式: 王梓冲, 吴亮, 朱丽莎, 等. 高韧性PGA/TPEE共混物的制备及性能[J]. 工程塑料应用, 2024, 52(5): 35-42.

WANG Zichong, WU Liang, ZHU Lisha, et al. Preparation and properties of PGA/TPEE blends with enhanced toughness[J]. Engineering Plastics Application, 2024, 52(5): 35-42.

随着生活水平的提高和经济的不断发展,大众对塑料制品的需求日益提高^[1]。然而,伴随着塑料制品的发展,带来的问题也不断显现,其中,环境污染和能源危机是最突出的问题^[2]。塑料及其制品通常以石油资源为原料,而在我国“煤多油少”的背景下,为确保能源及化工产品来源多元化,减少对石油的过度依赖,一系列煤化工产品应运而生,其中就包括煤制乙醇酸甲酯(MG)及其聚合高分子产品——聚乙醇酸(PGA),其可成为替代石油基塑料的一员^[3-4]。

PGA是分子结构最简单的一种脂肪族热塑性聚酯,其单体乙醇酸(GA)主链上的单碳连接着羟基和羧基,而且没有连接其他侧基,这使得其大分子有着高度规整性,具备了高结晶度、高强度、高热变形温度、优异的阻隔性以及良好的生物相容性和可生物降解性能等优点^[5-11]。但PGA的缺点也较明显,如加工热稳定性差、熔体强度低、脆性大等,这使得PGA在薄膜制品、包装材料、餐饮具、注塑件等领域的应用受到较大限制,需要有针对性地对PGA材料展开相应改性研究。

在PGA的改性中,增韧改性是重要的改性方向。PGA的增韧改性可以通过向PGA中加入柔性或弹性材料如聚己二酸/对苯二甲酸丁二酯(PBAT)^[12-13]、聚环氧乙烷^[14]、聚己内酯^[15-16]、聚丁二酸丁二酯(PBS)^[17]、乙烯-乙醇酯共聚物^[18]等改善其脆性。多数情况下,PGA与增韧组分的相容性较差,简单的共混难以得到理想的增韧效果,而引入相容剂则是提高PGA材料增韧效果的有效手段之一。Li等^[19]将磷酸三苯酯(TPP)作为PGA/PBAT共混体系的相容剂,研究表明TPP的加入提高了共混物的熔体强度和热稳定性,且当TPP含量为3%时,PGA/PBAT共混物性能最优,其断裂伸长率由PGA/PBAT二元共混物的16.5%提升至120%,缺口冲击强度由6.25 kJ/m²提升至10.02 kJ/m²。Wang等^[20]通过加入二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)使PGA/PBAT共混体系的相容性提高,研究表明MDI的加入使得体系热稳定性提高,MDI增容效果明显,使得分散相尺寸降低,不同配比下PGA/PBAT/MDI共混物较PGA/PBAT共混物冲击性能及断裂伸长率提高。此外,多元环氧扩链剂苯乙炔-甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物(ADR)能改善PGA的加工热稳性能,提高PGA的熔体强度^[21],且ADR常用做聚酯等聚合物共混的反应

型相容剂,如ADR常用于PLA共混体系的增容改性,也可用于PGA共混体系。如,孙苗苗等^[22]通过加入ADR改善了PGA/PBS共混体系的界面结合力,ADR的加入使体系黏度上升,MFR降低,同时体系相容性改善使得韧性提升,当ADR加入1.0%时,断裂伸长率从PGA/PBS二元共混物的18.5%提升至167%。Yang等^[23]加入ADR增容PGA/聚丁二酸-己二酸丁二酯(PBSA)共混体系,使得PGA/PBSA薄膜的界面附着力增强,加入0.7份ADR的PGA/PBSA薄膜有着良好的力学性能,其强度为47.4 MPa,拉伸断裂伸长率可达604.4%。

热塑性聚酯弹性体(TPEE)是由含聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)为硬段、脂肪族聚酯或聚醚为软段的一类线型嵌段共聚物,兼具橡胶的高弹性以及热塑性塑料的良好加工流动性和强度。因此,TPEE具有增韧改性PGA材料的较好潜质。笔者以TPEE作为增韧组分,熔融共混制备PGA/TPEE(75/25)共混物,并以多元环氧扩链剂ADR作为改性剂,研究ADR添加量对PGA/TPEE/ADR共混物的流变行为、微观结构、拉伸性能、抗冲击性能以及结晶性能等方面的影响,最终制备出相容性、加工流变性能以及韧性同时得到较大提升的PGA/TPEE/ADR共混改性材料。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PGA树脂:内蒙古浦景聚合材料科技有限公司;

TPEE树脂:4056,美国DuPont公司;

多元环氧扩链剂ADR:Joncryl ADR 4370s,德国BASF公司。

1.2 主要仪器和设备

转矩流变仪:XSS-300,上海科创橡塑机械设备有限公司;

微型双锥螺杆挤出机:WLG10AG,上海新硕精密仪器有限公司;

微型注塑机:WZS10D,上海新硕精密仪器有限公司;

旋转流变仪:MARS60,赛默飞世尔科技有限公司;

熔体流动速率(MFR)测定仪:XNR-400B,承德德盛检测设备有限公司;

扫描电子显微镜(SEM):S-3000N,日本Hitachi

公司;

电子万能试验机:WSM-5KN,长春市智能仪器设备有限公司;

指针式悬臂梁冲击试验机:XJU-22,承德衡通试验检测仪器有限公司;

差示扫描量热(DSC)仪:Q100,美国TA公司;

广角X射线衍射(WAXD)仪:D8 ADVANCE,德国Bruker公司。

1.3 试样制备

以PGA和TPEE树脂的总质量为100份,固定PGA/TPEE质量份数之比为75:25,相对100份树脂,ADR的添加量分别为0,0.3,0.6,0.9份,见表1。将一定比例的PGA,TPEE和ADR投入转矩流变仪密炼室中进行熔融共混。共混条件为:共混温度235℃、共混转速50 r/min、共混时间5 min。所得共混物编号参见表1。共混物再经过微型双锥螺杆挤出机塑化后,由微型注塑机注塑成相应的测试样条(哑铃型拉伸样条、缺口冲击样条、旋转流变测试用圆片等),注塑条件为:微型挤出机的上腔板、下腔板以及微型注塑机的料筒温度分别为245,245,235℃,注塑压力为0.35 MPa。

表1 PGA/TPEE/ADR共混物配比

Tab. 1 Mass ratios of PGA/TPEE/ADR blends

Sample	phr		
	PGA	TPEE	ADR
1 [#]	100	0	0
2 [#]	75	25	0
3 [#]	75	25	0.3
4 [#]	75	25	0.6
5 [#]	75	25	0.9

1.4 性能测试与表征

(1) 扭矩测试。

由转矩流变仪研究ADR添加量对PGA/TPEE共混体系加工流变行为的影响。扭矩测试参数为:共混过程中熔体温度控制在(235±1)℃,转速50 r/min。

(2) MFR测试。

参照GB/T 3682-2018,通过MFR测试仪对共混物进行MFR测试,测试温度235℃,载荷2.16 kg。

(3) 旋转流变测试。

在旋转流变仪上进行共混物的流变性能测试。采用平板模式,共混物注塑圆片试样的直径和厚度分别为20 mm和1 mm,测试温度为235℃,测试角频率范围为(0.1~628) rad/s,应变为1%。

(4) 拉伸性能测试。

参照GB/T 1040.2-2022,使用电子万能试验机测试哑铃型样条的拉伸性能,拉伸速率为10 mm/min。

(5) 缺口冲击性能测试。

参照GB/T 1843-2008,使用悬臂梁冲击试验机对缺口冲击样条进行冲击性能测试,选用2.75 J规格的摆锤。

(6) SEM观察。

共混物试样经液氮冷冻脆断后,断面喷金处理,再使用SEM观察断面微观形貌。

(7) DSC测试。

使用DSC测试共混物的熔融和结晶行为。取5~8 g试样在坩埚中压制,N₂气氛环境下,以10℃/min的升温速率从20℃升温至240℃,等温3 min后,再以10℃/min的降温速率,由240℃降温至20℃。记录样品的升降温DSC曲线及其相应热力学参数。其中,PGA的结晶度计算公式见式(1):

$$X_c = \frac{|\Delta H_m|}{\omega \times |\Delta H_m^0|} \times 100\% \quad (1)$$

式中: ΔH_m 是PGA基体的熔融焓值,J/g; ω 为试样中PGA的质量分数; ΔH_m^0 为PGA结晶度为100%时的理想熔融焓,焓值为-198.15 J/g^[21,24],本研究定义吸热为负值; X_c 为PGA基体的结晶度。

(8) WAXD测试。

通过WAXD测试研究试样的相关结晶结构信息。测试条件:CuK α 辐射($\lambda=0.1542$ nm),扫描范围 $2\theta=5^\circ\sim35^\circ$,扫描速度为5°/min。

2 结果与讨论

2.1 加工扭矩测试

图1为纯PGA,PGA/TPEE以及PGA/TPEE/ADR共混体系的加工扭矩与时间以及加工温度和时间关系曲线。其中温度-时间曲线表明加工共混

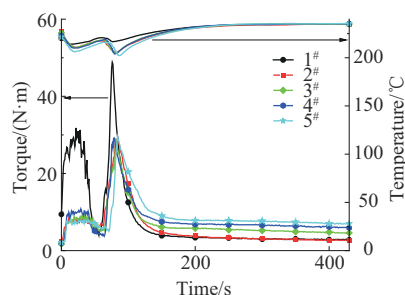


图1 纯PGA,PGA/TPEE及PGA/TPEE/ADR共混体系扭矩曲线

Fig. 1 Torque curves for PGA,PGA/TPEE and PGA/TPEE/ADR blends

时间段内加工温度稳定在 $(235 \pm 1)^\circ\text{C}$ 。而通过扭矩-时间曲线可知,在0 s至大约150 s的时间范围内出现的强扭矩峰为固体树脂的加料峰。当共混时间超过150 s后,固体树脂完全熔融,进入熔体共混阶段。在熔体共混阶段,1[#]和2[#]试样的加工扭矩最小,其熔体黏度低,且随着共混时间延长,扭矩有一定降低趋势。这是由于PGA和TPEE大分子发生一定程度热降解,分子量降低,导致熔体黏度减小^[21,25]。而随着多元环氧扩链剂ADR的加入,PGA/TPEE/ADR共混体系的扭矩明显增大。这是由于ADR对PGA/TPEE共混体系的扩链/支化增黏反应所致。

在PGA, TPEE与ADR之间发生的扩链/支化反

应,可生成TPEE-ADR-TPEE, PGA-ADR-PGA以及PGA-ADR-TPEE扩链/支化大分子(如图2所示),扩链/支化大分子更易发生大分子链及链段间的缠绕,导致熔体黏度显著增大。需要说明的是,ADR对PGA以及对TPEE的扩链增黏效应已经在之前的相关研究中分别报道过^[21,25],图1则提供了不同ADR添加量的PGA/TPEE/ADR共混体系的加工扭矩曲线。显然,ADR对PGA/TPEE共混体系的扩链/支化反应,可以显著提高共混物的熔体黏度,并抑制聚酯大分子的热降解行为,有利于改善PGA共混物在挤出、吹膜等加工过程中的成型性能。

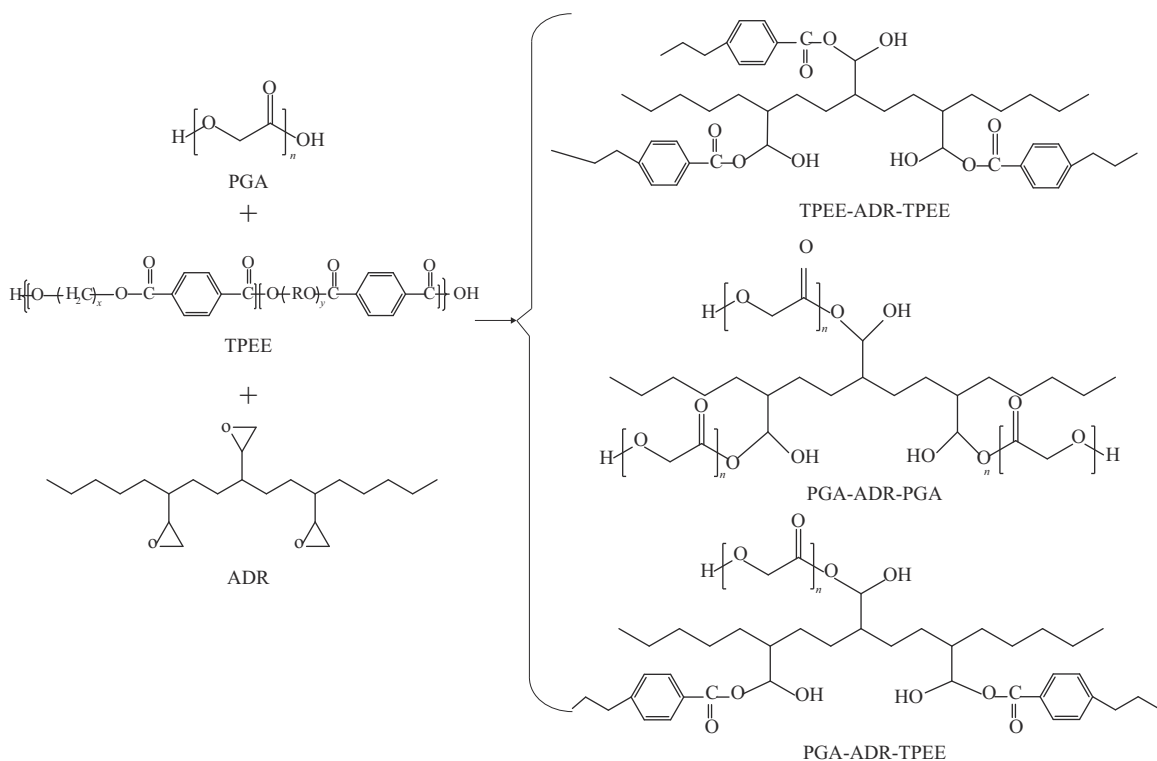


图2 ADR与PGA, TPEE大分子的扩链/支化反应示意图

Fig. 2 Schematic diagram of the chain expansion/branching reaction of ADR with PGA and TPEE macromolecules

2.2 MFR和旋转流变测试

聚合物的MFR值能在一定程度上反映熔体流动性的大小。通常情况下, MFR越大, 其熔体黏度越小, 流动性越大; 反之, 则熔体黏度越大, 流动性越小。表2给出了 235°C , 2.16 kg负载条件下所测得的PGA/TPEE/ADR共混物的MFR数值。由表2可知, 1[#]和2[#]试样的MFR值均较高, 分别达到27.5, 32.5 g/10 min。而随着ADR的加入, PGA/TPEE/ADR共混物的MFR值明显减小。当ADR添加量增大至0.9份时, 5[#]试样的MFR值大幅减小至13.2 g/10 min。显然, 少量ADR的加入即可对PGA/

表2 纯PGA, PGA/TPEE以及PGA/TPEE/ADR共混物的MFR值

Tab. 2 MFR of PGA, PGA/TPEE, and PGA/TPEE/ADR blends

Sample	MFR / [(g · (10 min) ⁻¹)]
1 [#]	27.5
2 [#]	32.5
3 [#]	20.0
4 [#]	15.3
5 [#]	13.2

TPEE共混物产生显著的扩链增黏效果, 这与扭矩测试结果相一致。

进一步通过旋转流变仪研究PGA/TPEE/ADR共混物在不同角频率下的流变行为。图3给出了纯

PGA, PGA/TPEE 二元共混物以及 PGA/TPEE/ADR 共混物的储能模量(G')、损耗模量(G'')和复数黏度(η)随角频率(ω)变化的关系曲线。由图 3a 和图 3b 可知,随着扩链剂 ADR 的加入,PGA 的 G' 和 G'' 都有明显增加。这可归因于扩链剂 ADR 与 PGA 和 TPEE 大分子之间发生扩链/支化反应,生成的扩链/支化大分子可显著增加熔体大分子链及链段间的缠结点数量,使得上述共混物熔体强度显著提高。而熔体强度和熔体弹性之间存在直接关联,所以 G' 和 G'' 都有较为明显的增加。

由图 3c 可知,随着 ADR 添加量增大, η - ω 曲线不断向上抬升,说明 ADR 对 PGA/TPEE 共混物具有明显的扩链增黏作用,这与扭矩和 MFR 的测试结果相一致。值得一提的是,纯 PGA 在整个测试的 ω 范围内, η 变化不大,出现较为稳定的牛顿平台。而随着 TPEE 和 ADR 的加入,在其 η - ω 曲线中,仅在较低角频率范围内表现为牛顿平台;在较高角频率范围内,则表现出较明显的剪切变稀流变行为。

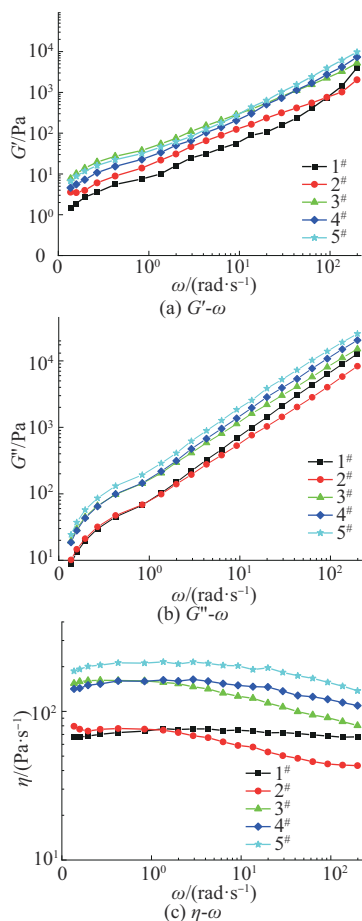


图3 纯PGA,PGA/TPEE以及PGA/TPEE/ADR共混物的流变行为

Fig. 3 Rheological behaviors of PGA,PGA/TPEE and PGA/TPEE/ADR blends

综合分析可知,ADR的加入使得PGA/TPEE共混物的熔体黏度、熔体模量(G' 和 G'')及强度增大,这将非常有助于后续共混物挤出或吹膜成型时挤出物成型稳定性的增强。

2.3 形貌观察

图4为PGA/TPEE二元共混物以及PGA/TPEEA/ADR共混物脆断面的SEM照片。由图4a可知,在2#试样中,TPEE分散相颗粒以(1~4) μm 的较大粒径分散在PGA基体中,且TPEE颗粒脱黏现象明显,界面黏附力弱,PGA基体和TPEE组分间的相容性不佳。而随着ADR的加入,TPEE颗粒尺寸显著缩小,且相界面变得非常模糊,出现包埋现象。这是由于ADR对PGA和TPEE大分子的扩链/支化反应,不但会生成PGA-ADR-PGA以及TPEE-ADR-TPEE扩链/支化大分子,还会在PGA/TPEE相界面处原位生成PGA-ADR-TPEE扩链/支化大分子,该扩链/支化大分子既含有PGA大分子结构,也含有TPEE大分子结构,可以作为界面相容剂以提高PGA/TPEE相界面相容性,使得两相界面黏附力增强,表面张力缩小,TPEE分散相颗粒显著细化。

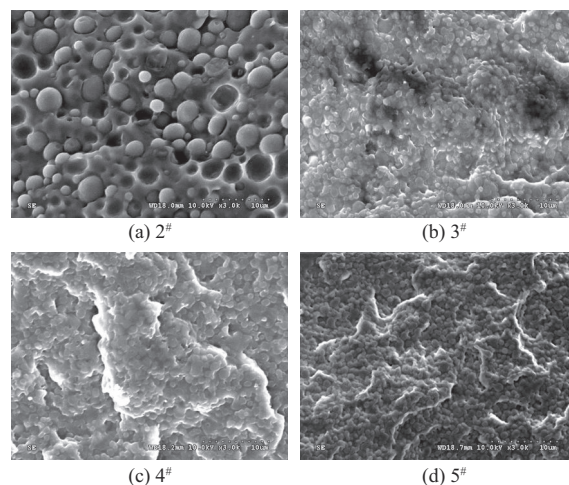


图4 PGA/TPEE,PGA/TPEEA/ADR共混物脆断面SEM照片

Fig. 4 SEM photographs of cryo-fractured surfaces of PGA/TPEE and PGA/TPEEA/ADR blends

2.4 力学性能

表3列出了纯PGA,PGA/TPEE以及PGA/TPEEA/ADR共混物的缺口冲击强度和拉伸性能数据,图5给出了各配比试样的典型应力-应变曲线。由表3和图5可知,1#试样的拉伸屈服强度高达111.1 MPa,而断裂伸长率和缺口冲击强度仅分别为15.3%和5.4 kJ/m^2 ,属于脆性材料。加入TPEE弹性体后,2#试样的断裂伸长率增大至54.6%,但其缺口

表3 纯PGA,PGA/TPEE以及PGA/TPEE/ADR共混物的力学性能

Tab. 3 Mechanical properties of PGA, PGA/TPEE and PGA/TPEE/ADR blends			
Sample	Notched impact strength /($\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$)	Tensile yield strength/MPa	Elongation at break/%
1 [#]	5.4 ± 0.4	111.1 ± 2.8	15.3 ± 1.3
2 [#]	4.5 ± 0.4	60.3 ± 2.7	54.6 ± 5.0
3 [#]	13.4 ± 0.8	57.8 ± 0.7	229.5 ± 60.6
4 [#]	13.8 ± 1.7	55.8 ± 0.6	294.3 ± 31.6
5 [#]	16.1 ± 1.7	54.7 ± 1.5	329.3 ± 22.0

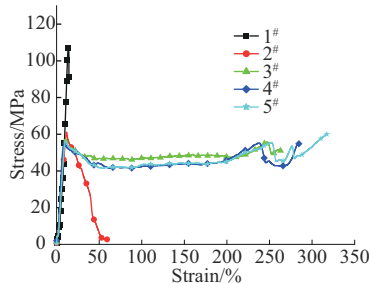


图5 纯PGA,PGA/TPEE以及PGA/TPEE/ADR共混物的应力-应变曲线

Fig. 5 Stress-strain curves of PGA, PGA/TPEE and PGA/TPEE/ADR blends

冲击强度仅为 4.5 kJ/m^2 。单纯加入 TPEE 后,对 PGA 材料增韧效果有限的原因可以从共混物的 SEM 照片中找到解释。由 2[#] 试样的 SEM 照片(图 4 a)可以发现,由于 PGA/TPEE 界面相容性不佳,导致 TPEE 分散相颗粒以较大粒径分散在 PGA 基体中,且相界面黏附力弱,界面脱黏严重。当二元共混物受到外力作用时,PGA/TPEE 相界面脱黏处容易产生缺陷点,微裂纹会迅速发展为大尺寸裂纹,材料提早发生断裂,使得 TPEE 对 PGA 材料的增韧效果无法得到发挥。随着 0.3 份 ADR 的加入,3[#] 试样的缺口冲击强度和断裂伸长率分别增大至 13.4 kJ/m^2 和 229.5%。随着 ADR 添加量增大至 0.9 份,5[#] 试样的缺口冲击强度和断裂伸长率则进一步增大至 16.1 kJ/m^2 和 329.3%,增韧效果显著。由 PGA/TPEE/ADR 共混物的 SEM 照片(图 4b~图 4d)可知,由于 ADR 的原位反应增容作用,PGA/TPEE 相界面黏附力大幅增强,界面脱黏现象被有效抑制,且 TPEE 颗粒显著细化。由银纹-剪切带理论可知,在共混物受到外力作用后,细化的 TPEE 分散相一方面有利于诱导 PGA 基体在应力作用下发生屈服;同时,TPEE 颗粒细化后,其颗粒数目大大增加,加之良好的界面黏附性能,使得材料内部产生的银纹更容易被 TPEE 颗粒以及周围基体的剪切带所终止。而共混物在受到外力作用时,所产生的剪切带和大

量可有效终止发展的银纹能够吸收大量外加能量,使得 PGA/TPEE/ADR 共混物的拉伸韧性和冲击韧性得到较好提升。此外,值得一提的是,PGA/TPEE/ADR 共混物的拉伸屈服强度会由纯 PGA 的 111.1 MPa 降低至 55 MPa 附近,虽然强度下降幅度较大,但该 PGA 共混物的拉伸屈服强度仍可与具有类似大分子结构和物理性能的纯聚乳酸(PLA)的拉伸屈服强度(约在 55 ~ 60 MPa)相媲美。

2.5 DSC 和 WAXD 测试

通过 DSC 仪研究 PGA,PGA/TPEE 以及 PGA/TPEE/ADR 共混物的结晶行为和熔融行为,并通过 WAXD 谱图确定上述材料的晶型结构。图 6 和图 7 分别给出了上述材料的升温 DSC 曲线和降温 DSC 曲线,相关的 PGA 基体的热力学参数列于表 4,其中, T_p 为结晶峰温度, T_m 为熔融峰温度, ΔH_m 为熔融焓, X_c 为结晶度。

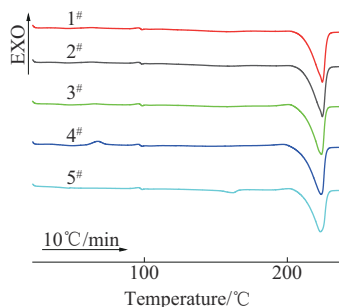


图6 纯PGA,PGA/TPEE及PGA/TPEE/ADR共混物的升温DSC曲线

Fig. 6 Heating DSC thermograms of PGA, PGA/TPEE and PGA/TPEE/ADR blends

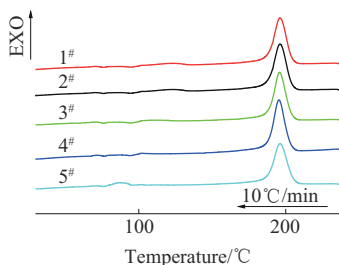


图7 纯PGA,PGA/TPEE及PGA/TPEE/ADR共混物的降温DSC曲线

Fig. 7 Cooling DSC thermograms of PGA, PGA/TPEE and PGA/TPEE/ADR blends

由图 6 的升温 DSC 曲线可知,1[#] 试样在 223.0 °C 处出现一个强的吸热峰,对应为 PGA 基体的熔融峰。而在随后的降温 DSC 曲线上(图 7),1[#] 试样在 195.1 °C 处出现一个强的放热峰,对应为 PGA 熔体的结晶峰。相对于 1[#],2[#] 试样,3[#],4[#],5[#] 试样的熔融峰温度和结晶峰温度未发生明显位移,说明 TPEE 和 ADR 的加入不会对 PGA 基体的熔融峰温度和结晶

表4 纯PGA,PGA/TPEE以及PGA/TPEE/ADR共混物中PGA基体的热力学参数

Tab. 4 Thermodynamic parameters of PGA matrix of PGA,PGA/TPEE and PGA/TPEE/ADR blends

Sample	$T_g/^{\circ}\text{C}$	$T_m/^{\circ}\text{C}$	$\Delta H_m/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$X_c/\%$
1 [#]	195.1	223.0	-58.7	29.6
2 [#]	196.2	224.5	-49.4	33.2
3 [#]	195.8	223.7	-48.4	32.7
4 [#]	195.4	223.6	-47.5	32.2
5 [#]	196.2	223.2	-47.2	31.1

峰温度产生明显影响。值得注意的是,1[#]试样的结晶度为29.6%,而2[#]试样中PGA基体的结晶度增大至33.2%。这可能是由于TPEE柔性大分子的加入,有利于提高PGA大分子链及链段的运动和规则排列能力,从而提高了PGA基体的结晶度。随着ADR添加量由0增大至0.9份时,PGA基体的结晶度由二元共混物的33.2%降低至31.1%。这可归结为ADR对PGA大分子的扩链和支化作用,使得PGA分子链的规整性被破坏所致。

图8为纯PGA,PGA/TPEE及PGA/TPEE/ADR共混物的WAXD谱图。由图8可知,PGA,PGA/TPEE,PGA/TPEE/ADR共混物在 $2\theta=22.4^{\circ}$ 和 28.8° 均出现衍射峰,其分别代表PGA的(110)和(020)晶面^[26-27]。而PGA/TPEE和PGA/TPEE/ADR共混物的WAXD谱图中未现TPEE组分的相关衍射峰,这可能是由于共混物中TPEE的结晶组分少,其衍射峰强度太低,导致WAXD难以检测出TPEE的相关衍射峰所致。

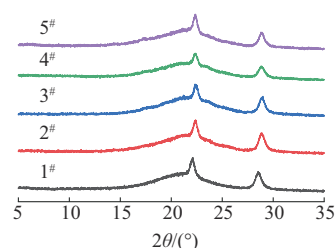


图8 纯PGA,PGA/TPEE及PGA/TPEE/ADR共混物的WAXD谱图

Fig. 8 WAXD spectras of PGA,PGA/TPEE and PGA/TPEE/ADR blends

3 结论

(1) 扩链剂ADR的加入对PGA/TPEE共混体系有较为显著的扩链增黏作用,使得共混物的MFR降低,共混加工时的扭矩提高。旋转流变测试结果显示,ADR的加入使PGA/TPEE共混物的熔体黏度、熔体模量及强度增大,这将有助于后续共混物挤出或吹膜成型时挤出物成型稳定性的增强。

(2) 扩链剂ADR的加入显著改善了PGA/TPEE界面相容性和黏附力,TPEE分散相粒径显著降低。相界面相容性的改善以及TPEE分散相的细化,有助于共混物韧性的提高。当ADR添加量增大至0.9份时,5[#]试样的断裂伸长率和缺口冲击强度可由2[#]试样的54.6%和4.5 kJ/m²分别增大至329.3%和16.1 kJ/m²。

(3) ADR的扩链/支化反应一定程度上破坏了PGA大分子的规整性,使PGA基体的结晶度有轻微下降的趋势。

上述研究结果表明,通过熔融共混法,在少量多元环氧扩链剂的存在下,可制备出综合性能较优的高韧性PGA/TPEE共混材料。

参考文献

- [1] BORRELLE S B, RINGMA J, LAW K L, et al. Predicted growth in plastic waste exceeds efforts to mitigate plastic pollution[J]. Science, 2020, 369(6510):1 515-1 518.
- [2] LAU W W Y, SHIRAN Y, BAILEY B R M, et al. Evaluating scenarios toward zero plastic pollution[J]. Science, 2020, 369(6510):1 455-1 461.
- [3] 陈群,许平,崔爱军.煤基聚乙醇酸技术进展[J].化工进展,2011,30(1):172-180.
CHEN Qun, XU Ping, CUI Aijun. Technology progress of polyglycolic acid on coal based[J]. Chemical Industry and Engineering progress, 2011, 30(1):172-180.
- [4] 惠樱花,许珂,王佳.煤基乙二醇联产聚乙醇酸工艺技术及经济效益分析[J].化工设计,2016,26(6):10-12.
HUI Yinghua, XU Ke, WANG Jia. Technology and economic benefit analysis of coproduction of polyglycolic acid from coal based ethylene glycol[J]. Chemical Engineering Design, 2016, 26(6):10-12.
- [5] SAMANTARAY P K, LITTLE A, HADDLETON D M, et al. Poly(glycolic acid)(PGA): A versatile building block expanding high performance and sustainable bioplastic applications[J]. Green Chemistry, 2020, 22(13):4 055-4 081.
- [6] ONO A, AZUKIZAWA H, ITO S, et al. Development of novel double-decker microneedle patches for transcutaneous vaccine delivery[J]. International Journal of Pharmaceutics, 2017, 532(1): 374-383.
- [7] 杨帆,汪朝阳,潘育方,等.聚乳酸-乙醇酸的合成及在药物缓释微球中的应用[J].高分子材料科学与工程,2005,21(3):77-80.
YANG Fan, WANG Zhaoyang, PAN Yufang, et al. Synthesis of polylactic acid (PLA) glycolic acid and its application in drug sustained-release microspheres[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2005, 21(3):77-80.
- [8] 方良华,姚星.聚乙醇酸可吸收缝线在口腔颌面手术患者中的应用效果[J].医疗装备,2023,36(13):78-80.

- FANG Lianghua, YAO Xing. To explore the application effect of polyglycolic acid absorbable suture in patients undergoing oral and maxillofacial surgery[J]. Medical Equipment, 2023, 36(13):78–80.
- [9] BUDAK K, SOGUT O, AYDEMIR SEZER U. A review on synthesis and biomedical applications of polyglycolic acid[J]. Journal of Polymer Research, 2020, 27. DOI: 10.1007/s10965-020-02187-1.
- [10] YAMANE K, SATO H, ICHIKAWA Y, et al. Development of an industrial production technology for high-molecular-weight polyglycolic acid[J]. Polymer Journal, 2014, 46(11):769–775.
- [11] GADDA T M, PIRTIMAA M M, KOIVISTOINEN O, et al. The industrial potential of bio-based glycolic acid and polyglycolic acid[J]. Appita: Technology, Innovation, Manufacturing, Environment, 2014, 67(1). DOI: 10.1007/s10570-013-0129-7.
- [12] 冯申, 温亮, 孙朝阳, 等. PGA/PBAT 复合材料的性能及应用研究[J]. 中国塑料, 2020, 34(11):36–40.
- FENG Shen, WEN Liang, SUN Zhaoyang, et al. Properties and applications of PGA/PBAT composites[J]. China Plastics, 2020, 34(11):36–40.
- [13] SAMANTARAY P K, ELLINGFORD C, FARRIS S, et al. Electron beam-mediated cross-linking of blown film-extruded biodegradable PGA/PBAT blends toward high toughness and low oxygen permeation[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2022, 10(3):1 267–1 276.
- [14] CHANG L, ZHOU Y, NING Y, et al. Toughening effect of physically blended polyethylene oxide on polyglycolic acid[J]. Journal of Polymers and the Environment, 2020, 28:2 125–2 136.
- [15] WU H, WANG C, NING Z, et al. Ultra-toughened poly(glycolic acid)-based blends with controllable hydrolysis behavior fabricated via reactive compatibilization[J]. European Polymer Journal, 2022, 181. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2022.111661.
- [16] HYUKJUN K, JOSEPH J, WONGUN K, et al. Ductile effect of PGA/PCL blending plastics using a novel ionic chain extender with non-covalent bonds[J]. Polymers, 2023, 15. DOI: 10.3390/polym15143025.
- [17] 孙苗苗, 孙小杰, 王荣, 等. PBS 增韧改性 PGA 共混物的制备及性能[J]. 塑料科技, 2022, 50(3):5–8.
- SUN Miaomiao, SUN Xiaojie, WANG Rong, et al. Preparation and properties of PBS toughened modified PGA blends[J]. Plastics Science and Technology, 2022, 50(3):5–8.
- [18] 王子君, 周炳, 陈明明, 等. 高氧阻隔性聚乙醇酸/乙烯-乙醇共聚物共混物的制备及性能[J]. 石油化工, 2023, 52(5):686–692.
- WANG Zijun, ZHOU Bing, CHEN Mingming, et al. Preparation and properties of high oxygen barrier polyglycolic acid/ethylene-vinyl alcohol copolymer blends[J]. Petrochemical Technology, 2023, 52(5):686–692.
- [19] LI C, LIU K, LI C, et al. Superior ductile poly(glycolic acid)/poly(butylene adipate-co-terephthalate) blends compatibilized by triphenyl phosphite[J]. Materials Today Communications, 2023, 36. DOI: 10.1016/j.mtcomm.2023.106727.
- [20] WANG R, SUN X J, CHEN L L, et al. Morphological and mechanical properties of biodegradable poly(glycolic acid)/poly(butylene adipate-co-terephthalate) blends with in situ compatibilization[J]. Rsc Advances, 2021, 11(3):1 241–1 249.
- [21] GAO Jianfeng, WANG Kai, XU Nai, et al. Influence of a multiple epoxy chain extender on the rheological behavior, crystallization, and mechanical properties of polyglycolic acid[J]. Polymers, 2023, 15. DOI: 10.3390/polym15132764.
- [22] 孙苗苗, 孙小杰, 王荣, 等. 扩链剂对 PGA/PBS 共混体系结构及性能的影响[J]. 塑料科技, 2022, 50(4):5–9.
- SUN Miaomiao, SUN Xiaojie, WANG Rong, et al. Effect of chain extender on structure and performance of PGA/PBS blends[J]. Plastics Science and Technology, 2022, 50(4):5–9.
- [23] YANG F, ZHANG C, HAN Y, et al. Generation of tough poly(glycolic acid)(PGA)/poly(butylene succinate-co-butylene adipate) (PBSA) films with high gas barrier performance through in situ nanofibrillation of PBSA under an elongational flow field[J]. Chinese Journal of Polymer Science, 2023, 41(11):1 805–1 817.
- [24] LEBEDEV B V, YEVSSTROPOV A A, KIPARISOVA Y G, et al. The thermodynamics of glycollide, polyglycollide and of polymerization of glycollide in the temperature range of 0–550 K[J]. Polymer Science USSR, 1978, 20(1):32–42.
- [25] WANG S S, PANG S J, XU N, et al. In situ compatibilization of polylactide/thermoplastic polyester elastomer blends using a multifunctional epoxide compound as a processing agent[J]. J Appl Polym Sci, 2016, 133(20). DOI: 10.1002/APP. 43424.
- [26] XU P, TAN S, NIU D, et al. Highly toughened sustainable green polyglycolic acid/polycaprolactone blends with balanced strength: morphology evolution, interfacial compatibilization, and mechanism[J]. ACS Applied Polymer Materials, 2022, 4(8):5 772–5 780.
- [27] YU C, BAO J, XIE Q, et al. Crystallization behavior and crystalline structural changes of poly(glycolic acid) investigated via temperature-variable WAXD and FTIR analysis[J]. Cryst Eng Comm, 2016, 18(40):7 894–7 902.