

PDLLA-PCL-PDLLA 的添加对 PLA/PCL 共混材料力学性能的影响

曹勇民^a, 于 斌^b, 韩 建^b, 朱斐超^a

(浙江理工大学, a. 材料与纺织学院; b. 浙江省产业用纺织材料制备技术重点实验室, 杭州 310018)

摘 要: 通过开环聚合法自主合成聚乳酸聚己内酯(PDLLA-PCL-PDLLA)嵌段聚合物材料,并将其作为聚乳酸/聚己内酯(PLA/PCL)共混体系中两亲性增容剂。通过利用¹H-NMR、FT-IR、DMA、FE-SEM 和万能力学实验机对共混材料进行了性能测试,探索增容剂添加量对 PLA/PCL 共混材料结构和力学性能方面的影响规律。结果表明:随着增容剂 PDLLA-PCL-PDLLA 添加量的提高,在对 PLA/PCL 共混材料强度影响不大的前提下,断裂伸长率由 6.35% 提高至 15.44%,弹性模量从 1782.63 MPa 降到了 1471.76 MPa;共混形貌显示,PCL 在 PDLLA-PCL-PDLLA 添加量到 7% 时,在基体 PLA 中分布均匀。

关键词: 聚乳酸;聚己内酯;增容;增韧

中图分类号: TQ323.4 **文献标志码:** A **文章编号:** 1673-3851 (2016) 04-0538-05 **引用页码:** 070204

0 引 言

聚乳酸(PLA)和聚己内酯(PCL)都是目前热门的生物可降解材料,是典型的环境友好材料^[1-4]。PLA 的玻璃化转变温度(T_g)高于室温,在此温度以下,PLA 表现为类似玻璃的脆性,质硬而韧性较差,缺乏柔性和弹性,这些都制约了 PLA 高分子材料的应用^[5]。PCL 作为一种与 PLA 一样的可完全生物降解的半结晶型材料,其玻璃化转变温度约为 $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$,室温下呈橡胶态,具有很好的韧性,常用来与 PLA 共混改性^[6-7]。

在增韧改性中共混改性作为一种经济、简易的改性方法^[8-10],可取长补短,获得超越单一材料本身的性能。肖森等^[9]通过熔融共混制备了聚乳酸/聚己内酯/柠檬酸三丁酯(PLA/PCL/TBC)共混材料,在 TBC 的作用下,共混材料两相之间发生了酯交换反应,生成界面相容剂,降低了 PCL 分散相的尺寸,改善了两相之间的相容性,提高了共混材料的韧性。Hiljanen-Vainio 等^[11]发现在 PLA 中添加 20% PCL,材料的断裂伸长率只从 1.6% 提高到了 9.6%。因此,需提高 PLA 和 PCL 的相容性以提高 PLA/PCL 共混物的力学性能。Chen 等^[12]研究了聚环氧乙烷-聚环

氧丙烷(PEO-PPO)共聚物作为左旋聚乳酸/右旋聚乳酸(PLLA/PDLLA)和左旋聚乳酸/聚己内酯(PLLA/PCL)共混物的表面活性剂,用于降低共混物组分间的界面张力。发现 PLLA/PCL 共混物的断裂伸长率有一定程度的提高,但 PLA 和 PCL 两相间界面粘合力不好,易产生宏观相分离,导致材料性能变差影响材料的结构与性能。因此,为了获得优良性能的材料,对 PLA 和 PCL 相容性的改善显得尤为重要。

本文采用添加实验室自主合成的聚乳酸聚己内酯(PDLLA-PCL-PDLLA)嵌段聚合物^[13-14]作为 PLA/PCL 的增容改性剂,改善 PLA/PCL 共混材料中两者的相容性、从而提高 PLA 材料的韧性,同时研究 PDLLA-PCL-PDLLA 的添加量对 PLA/PCL 共混物结构和力学性能的影响。

1 实验部分

1.1 原料与设备

1.1.1 实验原料

PLA($MFI=36.1\text{ g}/10\text{ min}$,美国 Nature-works 公司);PCL($M_n=50000$,瑞典 CAPA 公司);己内酯($\epsilon\text{-CL}$)(浓度 99%,深圳市光华伟业有限公司);DL-

收稿日期: 2015-08-11

基金项目: 国家自然科学基金项目(51203141);浙江理工大学 521 人才培养项目;浙江省重点创新团队(2011R50003)

作者简介: 曹勇民(1987-),男,江西九江人,硕士研究生,主要从事产业用纺织材料的研究

通信作者: 于 斌, E-mail: Yubin7712@163.com

丙交酯(DL-LA)(浓度99.5%,深圳市光华伟业有限公司);辛酸亚锡 $[\text{Sn}(\text{Oct})_2]$ (浓度95%,Aladdin);对苯二甲醇(BDM)(纯度99%,Aladdin);三氯甲烷、乙醇、甲苯、二氯甲烷:均为分析纯,浙江三鹰化学试剂有限公司提供,甲苯用氯化钙除水48 h备用。

1.1.2 实验设备

电热鼓风式干燥烘箱(DHJ-9146A型,上海精宏试验设备有限公司);核磁共振仪(AVANCE AV 400MHZ,瑞士BRUKER公司);DMA(Q800,TA公司);FE-SEM(Ultra55,德国Carl Zeiss SMT AG公司);电子万能材料实验机(Instron-3369型);FT-IR(美国Nicolet公司)。

1.2 实验方法

1.2.1 PDLLA-PCL-PDLLA的制备

以 ϵ -CL为单体, $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ 为催化剂,BDM为引发剂,140℃下开环聚合,所得产物用三氯甲烷溶解,乙醇沉淀纯化,干燥至恒重得白色固体,记为HO-PCL-OH;以DL-LA为单体, $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ 为催化剂,HO-PCL-OH为大分子引发剂,甲苯为溶剂,在110℃下开环聚合,产物用三氯甲烷溶解,乙醇沉淀纯化,干燥至恒重得白色固体,记为PDLLA-PCL-PDLLA。

1.2.2 PLA/PCL/PDLLA-PCL-PDLLA共混物的制备。

将原料PLA和PCL置于电热鼓风式干燥烘箱中在90℃下干燥12 h,以质量比100:20共混后,分别添加PCL质量比0%、1%、3%、5%、7%的PDLLA-PCL-PDLLA作为增容剂,后放到200ml的烧瓶中,再倒入二氯甲烷溶液,置于600 r/min的磁力搅拌器上25℃下搅拌,3h后分别浇到两个相同大小的聚四氟乙烯培养皿中,25℃下溶剂挥发16 h后揭下薄膜,可制得不同质量比PLA/PCL/PDLLA-PCL-PDLLA共混材料,分别命名为PDLLA-0、PDLLA-1、PDLLA-3、PDLLA-5、PDLLA-7。

1.3 测试方法

1.3.1 ^1H -NMR测试

采用核磁共振仪测试PDLLA-PCL-PDLLA的分子结构,以 CDCl_3 为溶剂,TMS为化学位移内标,共振频率400MHz。

1.3.2 FT-IR测试

采用傅里叶红外光谱仪测试PDLLA-PCL-PDLLA的分子结构,测试范围4000~700 cm^{-1} ,分辨率4 cm^{-1} 。

1.3.3 共混物的动态热机械(DMA)测试

采用热重分析仪,将共混材料制得仪器所需规格后进行测试, N_2 保护下,从室温以20℃/min快速降温到-75℃,停留1min后,以3℃/min升温到125℃,记录升温曲线,频率5Hz。

1.3.4 共混物的热场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)测试

采用热场发射扫描电子显微镜测试,将薄膜材料制得适当大小镀金后观察材料断面形貌。

1.3.5 共混物的拉伸力学测试

采用电子万能材料实验机测试共混材料的力学性能,测试标准GB/T 1040.3-2006,样条规格:100 mm×15 mm×0.28 mm,夹距50 mm,拉伸速度5 mm/min。

2 结果与讨论

2.1 PDLLA-PCL-PDLLA的结构

通过图1 PDLLA-PCL-PDLLA的 ^1H -NMR谱图可知,化学位移 $\delta=1.18\sim 1.52\text{ppm}$ 的峰是LA单元中甲基上的质子峰(a);化学位移 $\delta=5.09\text{ppm}$ 的峰是LA单元中次甲基上的H质子峰(b);化学位移 $\delta=3.98\sim 4.01\text{ppm}$ 的峰是CL单元中 ϵ 亚甲基上的质子峰(c);化学位移 $\delta=1.58\sim 1.62\text{ppm}$ 的峰是CL单元中 β 和 δ 亚甲基上的质子峰(d和f);化学位移 $\delta=1.30\sim 1.33\text{ppm}$ 的峰是CL单元中 γ 亚甲基上的质子峰(e);化学位移 $\delta=2.22\sim 2.66\text{ppm}$ 的峰是CL单元中 α 亚甲基上的质子峰(g)。可见所得三嵌段聚合物结构明确,聚合物成功合成。

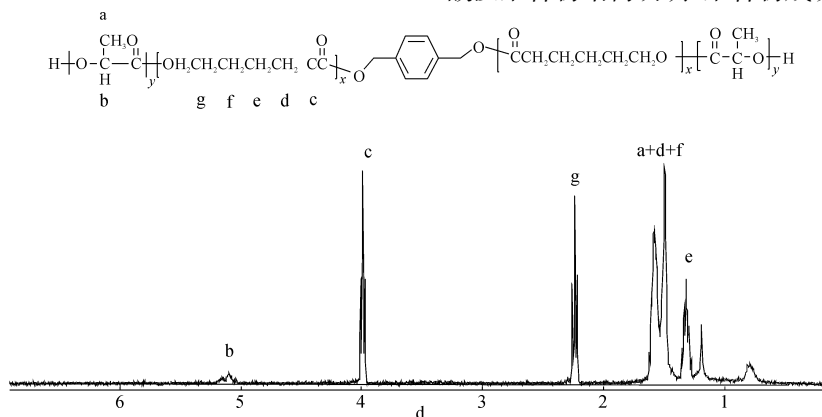


图1 PDLLA-PCL-PDLLA的 ^1H -NMR谱图

图2显示的是 PLA-PCL-PLA 的 IR 谱图,由图可知,2941 cm^{-1} 处出现的宽峰归属于 C—H 的伸缩振动峰,1364 cm^{-1} 处出现的宽峰是—CH₃ 的弯曲振动峰;1725 cm^{-1} 处有较强的 C=O 键的伸缩振动峰,

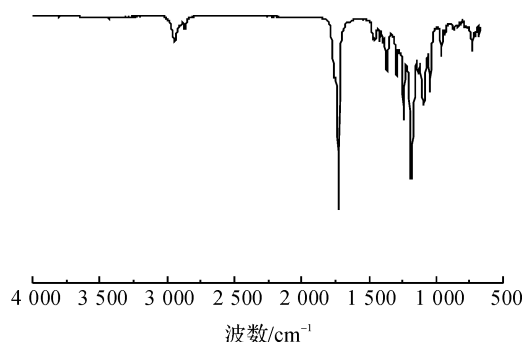
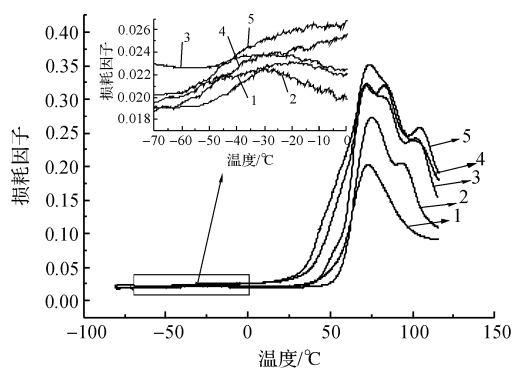


图2 PDLLA-PCL-PDLLA 的 FT-IR 谱图



(a) 损耗因子随温度变化曲线

注:内插图温度为-70~0℃时的放大图。

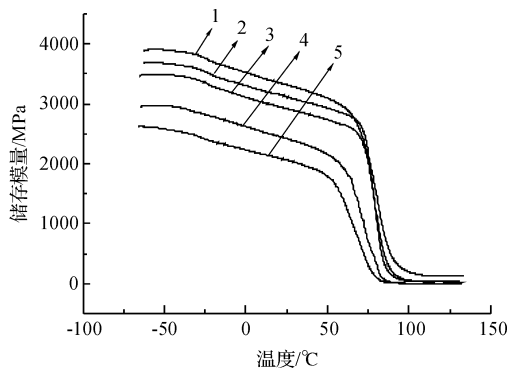
(1)PDLLA-0; (2)PDLLA-1; (3)PDLLA-3; (4) PDLLA-5; (5) PDLLA-7

图3 不同配比 PDLLA-PCL-PDLLA 增容 PLA/PCL 共混物 DMA 曲线

1044 cm^{-1} 和 1091 cm^{-1} 处有 C—O—C 键的伸缩振动峰,证明了酯基的存在。从而进一步证明了 L-丙交酯和 ϵ -己内酯发生共聚反应合成了嵌段聚合物。

2.2 共混物的动态热机械性能

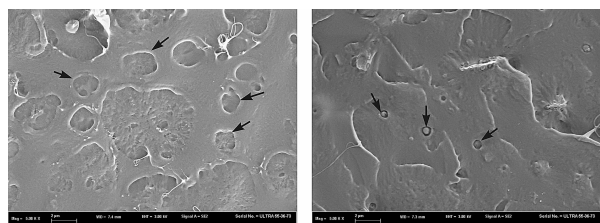
从图 3(a)可以看到不同配比共混物都出现了两个损耗峰,而且这两个损耗峰分别对应着 PLA 和 PCL 组分的 T_g ;随着 PDLLA-PCL-PDLLA 含量的增加,PLA 和 PCL 的 T_g 都发生了不同程度的偏移,总的来说是相互靠近。图 3(b)显示的是共混物的储存模量随温度变化曲线,与纯 PLLA 相比,添加了 PDLLA-PCL-PDLLA 后,共混物的 DMA 图中出现了明显的储存模量随温度变化现象,并且随着 PDLLA-PCL-PDLLA 的增加而增大,说明 PDLLA-PCL-PDLLA 的加入改善了 PLA 和 PCL 之间的相容性。



(b) 储存模量随温度变化曲线

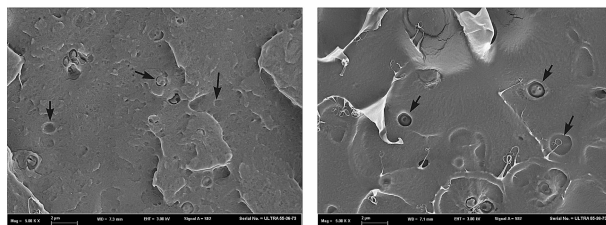
2.3 共混物的形貌

由图 4 可以看出开始试样表现出了相分离,大域比例较大。不相容的聚合物彼此的溶解度参数不同导致其共混物产生两组份之间宏观的相分离现象。应力集中通常发生在分离相的附近,因为在分离相和周围基质之间存在弹性模量的差异,从而导致在此区域中发生局部微损现象。而随着增容剂 PDLLA-PCL-PDLLA 加入后可以使颗粒大小更加均匀,大域比例减小,即 PLA/PCL 共混材料的相容性越来越好。在该系统中,增容剂限制了域的大小和分布,在相界起界面活性剂的作用。



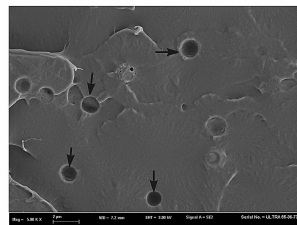
(a) PDLLA-0

(b) PDLLA-1



(c)PDLLA-3

(d) PDLLA-5

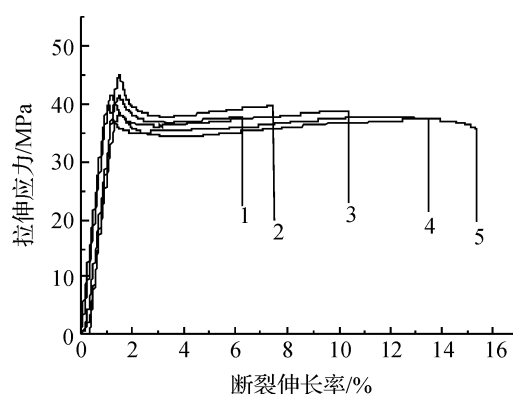


(e) PDLLA-7

图4 不同配比 PDLLA-PCL-PDLLA 增容 PLA/PCL 共混物 SEM 照片

2.4 共混物的拉伸力学性能

根据实验结果,可以看出,随着增容剂 PDLLA-PCL-PDLLA 含量的不断增加,PLA/PCL 共混材料的拉伸强度并没有很明显的变化,而是在未加增容剂的拉伸强度值上下波动,这说明增容剂的加入并未对 PLA/PCL 共混材料的拉伸强度产生影响。而 PLA/PCL 共混材料的断裂伸长却随着增容剂 PDLLA-PCL-PDLLA 的含量增加而不断增大,未加增容剂的 PLA/PCL 共混材料的断裂伸长最小。这是因为 PLA 与 PCL 分子链间的缠结点被解缠结,从而分子间次价力被减小,从表 1 可以看出 PLA/PCL 的断裂伸长从 6.35% 提高到了 15.44%,弹性模量从 1782.63 MPa 降到了 1471.76 MPa。共混材料的拉伸应力不变,而断裂伸长增大,模量降低,表明该共混材料的柔性增加。



(1)PDLLA-0;(2)PPLLA-1;(3)PDLLA-3;
(4)PPLLA-5;(5)PPLLA-7

图5 不同配比 PDLLA-PCL-PDLLA
增容 PLA/PCL 共混物拉伸曲线

表1 不同配比 PDLLA-PCL-PDLLA 增容 PLA/PCL 共混物的拉伸性能

试样编号	样品	机械强度/MPa	断裂伸长率/%	弹性模量/MPa
1	PLA/PCL/PDLLA-0	41.32±2.46	6.35±0.76	1782.63±224
2	PLA/PCL/PDLLA-1	44.98±2.34	7.43±0.58	1734.47±188
3	PLA/PCL/PDLLA-3	41.30±2.59	10.47±0.94	1668.24±215
4	PLA/PCL/PDLLA-5	38.34±2.27	13.51±1.23	1593.15±246
5	PLA/PCL/PDLLA-7	39.85±2.29	15.44±1.35	1471.76±175

3 结 论

a)通过 FT-IR 和¹H-NMR 的测试结果证明了该共聚物是有两种高分子链段组成,且结构明确,成功合成了嵌段共聚物。

b)PDLLA-PCL-PDLLA 嵌段共聚物使 PLA/PCL/PDLLA-PCL-PDLLA 共混体系中 PLA 与 PCL 两相界面变得不再那么清晰,各自相域被打散,变得小而多且 PCL 更均匀地分散在聚乳酸切片中。

c)随着增容剂 PDLLA-PCL-PDLLA 嵌段共聚物含量的不断增加,PLA/PCL 共混材料 T_g 均有所降低且相互靠近;共混材料的拉伸强度不变,而断裂伸长增大,表明该共混材料的柔性增加,相容性不断增大。

参考文献:

- [1] GARLOTTA D. A literature review of poly (lactic acid) [J]. Journal of Polymers and the Environment,2001,9 (2):63-84.
- [2] 田小艳,张敏,张恺,等. 化学合成生物可降解高分子材料的研究现状[J]. 化工新型材料,2010,38(2):1-3.
- [3] WANG L, MA W, GROSS R A, et al. Reactive

compatibilization of biodegradable blends of poly (lactic acid) and poly (ϵ -caprolactone) [J]. Polymer Degradation and Stability,1998,59:161-168.

- [4] 吴涛,赵西坡,林真,等. 完全降解聚乳酸共混复合材料的研究进展[J]. 高分子通报,2013(2):84-88.
- [5] PIERRE S, GANG L, WILLIAM J O, et al. Binary and ternary blends of polylactide, polycaprolactone and thermoplastic starch[J]. Polymer, 2008,49:599-609.
- [6] SUN H, YU B, HAN J, et al. Microstructure, thermal properties and rheological behavior of PLA/PCL blends for melt-blown nonwovens[J]. Polymer (Korea),2014, 38(4):477-483.
- [7] YU B, SUN H, CAO Y M, et al. Effects of poly(ϵ -caprolactone) on structure and properties of poly(lactic acid)/Poly (ϵ -caprolactone) meltblown nonwoven [J]. Polymer-Plastics Technology and Engineering,2014,53: 1788-1793.
- [8] VILAY V, MARIATTI M, AHMAD Z, et al. Improvement of microstructures and properties of biodegradable PLLA and PCL blends compatibilized with a triblock copolymer [J]. Materials Science and Engineering A,2010,527:6930-6937.
- [9] 肖森,杨其,蔡盛梅,等. PCL 增韧 PLA 共混材料的制备与性能研究[J]. 塑料工业,2010,38(6):15-17.

- [10] 孟兵,贺湘伟,孙建丽. 国外聚乳酸共混增韧改性研究进展[J]. 塑料工业, 2013, 41(9): 9-11.
- [11] HILJANEN-VAINIO M, VARPOMAA P, SEPPALA J, et al. Modification of poly(L-lactides) by blending: Mechanical and hydrolytic behavior [J]. Macromolecular Chemistry and Physics 1996, 197(4): 1503-1523.
- [12] CHEN C C, CHUEH J Y, TSENG H, et al. Preparation and characterization of biodegradable PLA polymeric blends[J]. Biomaterials, 2003, 24(7), 1167-1173.
- [13] 殷宏军,邹本书,向双飞,等. PLA-PCL-PLA 三嵌段共聚物的合成与性能[J]. 塑料, 2013, 42(3): 9-11.
- [14] HUANG M H, LI S, VERT M. Synthesis and degradation of PLA-PCL-PLA triblock copolymer prepared by successive polymerization of ϵ -caprolactone and DL-lactide[J]. Polymer, 2004, 45: 8675-8681.

Effect of PDLLA-PCL-PDLLA on Mechanical Property of PLA/PCL Blending Matrtial

CAO Yongmin^a, YU Bin^b, HAN Jian^b, ZHU Feichao^a

(a. College of Materials and Textiles; b. Zhejiang Provincial Key Laboratory of Industrial Textile Materials, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: Poly(DL-lactide)(PDLLA)-poly(ϵ -caprolactone)(PCL) block copolymers were successfully synthesized by ring-opening polymerization and used as an amphiphilic compatibilizer in polylactic acid/polycaprolactone (PLA/PCL) blending system. Property test was done for the blending material through ¹H-NMR, FT-IR, DMA, FE-SEM and universal tester, respectively. The influence law of the dosage of bulking agent on the structure and mechanical property of blending material was explored. The results show that elongation at break of PLA/PCL blending material increases from 6.35% to 15.44% with the rise in dosage of PDLLA-PCL-PDLLA, but the elasticity modulus of blending material declines to 1471.76 MPa from 1782.63 MPa. blending morphology shows that PCL is distributed evenly in the matrix PLA when the dosage of PCL in PDLLA-PCL-PDLLA reaches 7%.

Key words: PLA; PCL; bulking agent; toughening

(责任编辑: 张祖尧)