

聚乳酸/乙烯-醋酸乙烯酯共聚物共混物的形态与黏弹行为*

张洁^{1,2} 吴德峰^{1,2**} 周卫东³ 张明^{1,2}

(扬州大学¹ 化学化工学院² 江苏省环境工程与环境材料重点实验室³ 测试中心 扬州 225002)

摘要 熔融共混制备了不同组分比的聚乳酸(PLA)/乙烯-醋酸乙烯酯共聚物(EVA)共混物,采用扫描电子显微镜(SEM)、溶剂选择性蚀刻和旋转流变仪研究了共混物不相容的相形态及其黏弹响应.研究表明,PLA/EVA共混物为典型的热力学不相容体系,两基体组分间的界面张力约为2.2 mN/m;因此随组分比的不同,共混物表现出“海-岛”分散和双连续的不相容相形态;体系中EVA的相反转浓度约为50 wt%~60 wt%,这与黏性模型对相反点预测的结果一致;与双连续相形态的体系相比,乳液模型能够更好的描述具有“海-岛”分散形态的体系的线性黏弹响应,共混体系相对较宽的相反转区域主要源于两组分间较大的弹性比以及EVA自身的屈服行为.

关键词 聚乳酸, 乙烯-醋酸乙烯酯共聚物, 共混, 形态, 黏弹行为

近年来,聚乳酸(PLA)由于其生物可降解性、生物相容性和良好的热塑性等特点受到了广泛关注.但是在作为单一组分材料使用时,PLA存在抗冲性能不足等缺陷,采用聚烯烃、弹性体与之共混是改善其抗冲性能行之有效的方法之一^[1,2].比如,将PLA和聚己内酯(PCL)熔融共混,通过控制组分比即可获得一系列具有不同降解速率,强度和韧性兼具的材料^[3].作为一种同样具有生物相容性的高分子,乙烯-醋酸乙烯酯共聚物(EVA)由于在聚乙烯链段上引入了醋酸乙烯段从而使材料具有较好的柔软性、弹性和耐低温性能^[4],因此,将EVA与PLA共混就有可能实现两组分的性能互补从而获得新型的生物相容的高分子合金.已有研究者^[5]发现适当浓度的EVA能够显著改善PLA的冲击强度和断裂伸长率,而共混材料良好的生物相容性也使其能够以微球^[6]或纤维^[7]的形态进一步应用于药物控制释放领域.因此目前围绕该共混材料的研究主要集中于生物医学工程方向.而要进一步拓展PLA/EVA共混物作为结构材料在其它工程领域中的应用,则必须考虑两基体组分之间由于热力学的不相容所导致的共混体系不相容相形态的问题.聚合物共混物不相容的相形态与其黏弹行为紧密关联^[8-11].因此,建立PLA/EVA共混物的黏弹响应与相形态间的关系,是对该类材料进行结构和形

态设计并赋予实际应用的关键,相关研究尚未见报道.因此,本文首先通过熔融共混制备了不同组分比的PLA/EVA不相容共混物,然后研究了体系的相形态及其黏弹行为,并从流变学的角度进一步剖析了影响体系不相容形态的诸多因素.

1 实验部分

1.1 实验原料和仪器

聚乳酸(2002D),美国Nature Works公司,熔融指数8 g/10min(ASTM D1238),密度1.25 g/cm⁻³(ASTM D792);乙烯-醋酸乙烯酯共聚物(EVA265),美国杜邦公司,VA含量28 wt%,熔融指数3 g/10min(ASTM D1238),密度0.95 g/cm⁻³(ASTM D792);环己烷,分析纯,市售.

Polydrive HAAKE R600 转矩流变仪,美国Thermo公司;YJ-450型液压成型机,余姚市华城液压机电有限公司;QLB-平板硫化机,锡山市新华橡塑机械厂;XL-30ESEM型扫描电子显微镜,荷兰Philips公司;RS600型旋转流变仪,美国Thermo公司.

1.2 PLA/EVA共混物的制备

将PLA和EVA于50℃真空干燥24 h,随后按既定质量比(PLA/EVA=0/100、30/70、40/60、50/50、60/40、70/30、80/20、100/0)将物料置于Haake转矩流变仪中于170℃,50 r/min下熔融共

* 2010-01-06 收稿,2010-03-24 修稿;国家自然科学基金(基金号50803052)、江苏省自然科学基金重点项目(项目号BK2010040)和中国博士后基金(20080441078,200902532)资助;** 通讯联系人,E-mail: dfwu@yzu.edu.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2011.09503

混 8 min; 出料采用液压机于 170℃, 15 MPa 压力下模压成型为 1 mm 厚的片材, 以备形态和流变学测试用. 样品记为 P_mE_n , 其中, P 、 m 、 E 、 n 分别表示 PLA 组分, PLA 的质量百分数, EVA 组分和 EVA 的质量百分数.

1.3 测试与表征

1.3.1 扫描电子显微镜 (SEM) 测试 将样片在液氮中脆断, 断面喷金后进行 SEM 测试, 扫描电压 20 kV.

1.3.2 蚀刻及连贯度测试 取一定质量的试样浸于环己烷中, 50℃ 水浴下恒温直至 EVA 相被蚀刻完全, 取出样品烘干至恒重, 根据下式计算 EVA 相的连贯度:

$$C_{EVA} = (m_{ini} - m_{ext}) / (m_{ini} \times W_{EVA}) \quad (1)$$

式中, C_{EVA} 、 m_{ini} 、 m_{ext} 、 W_{EVA} 分别表示 EVA 相的连贯度、试样蚀刻前的质量、蚀刻后的质量和试样蚀刻前 EVA 的质量分数, 每一组成的连贯度为 5 次测试的平均值.

1.3.3 流变性能测试 将样片置于 20 mm 平行板夹具中, 升温至 170℃ 熔融, 停留 3 min 以消除热历史, 然后分别进行稳态和动态扫描. 稳态扫描的剪切速率从 0.01 s⁻¹ 至 100 s⁻¹; 动态应变 (力) 扫描的频率 1 Hz, 扫描范围为应变 0.001 ~ 1, 应力 0.01 ~ 100 Pa; 动态频率扫描的扫描范围

0.01 ~ 100 Hz, 固定应变 10% 进行小振幅振荡剪切 (SAOS) 测试.

2 结果与讨论

2.1 PLA/EVA 共混物的相形态

图 1 给出了不同组分比的 PLA/EVA 共混物脆断面的 SEM 照片. 由图可见, 所有试样都为典型的两相不相容体系, 相界面清晰可见, 界面粘结松散. 对聚合物共混物而言, 两基体组分在共混时受到剪切作用会发生变形, 低浓度组分会进一步破碎成小液滴; 这些小液滴在流动和变形时又会发生聚集, 体系最终的相形态是液滴破碎-凝聚的过程达到平衡的结果, 且强烈依赖于应力史和黏度比以及浓度. 从图中可以看出, 当浓度较低时, PLA 主要以球形液滴的形式分散在 EVA 连续相中, 体系呈现典型的“海-岛”分散形态 (图 1a); 而随 PLA 浓度增至逾渗值时, PLA 液滴相互间可以充分接触从而凝聚并搭接形成连续相, 贯穿于 EVA 连续相中, 体系发生相反转, 形成了 PLA 和 EVA 两相都连续的双连续结构 (图 1b ~ d). 当 PLA 浓度增至 70 wt% 以上, EVA 则从连续相反转成分散相, 以球形液滴的形式分散于 PLA 连续相中再次形成“海-岛”形态 (图 1e, f).

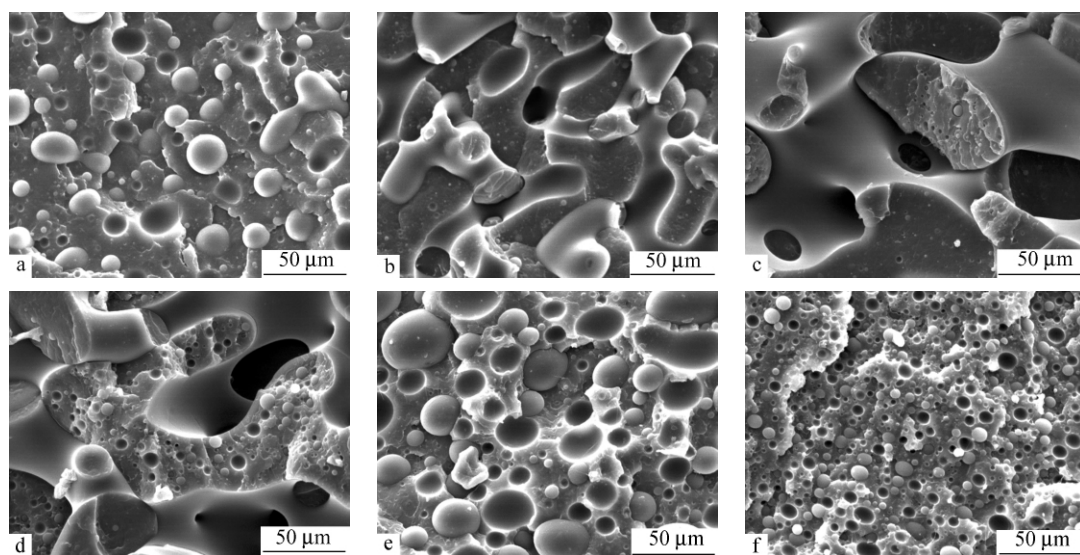


Fig. 1 SEM photographs of PLA/EVA blends with various mass ratios

a) P30E70; b) P40E60; c) P50E50; d) P60E40; e) P70E30; f) P80E20

相的连贯度曲线通常能定量反映不相容聚合物共混物相形态的变化. 图 2 给出了共混物中 EVA 相的连贯度曲线. 结合图 1 可以看出, 在

P70E30 的共混体系中, EVA 基本为彼此孤立的球形粒子, 溶剂只能蚀刻掉断面裸露的粒子, 所以 EVA 的连贯度较小; 而随着 EVA 含量的增加,

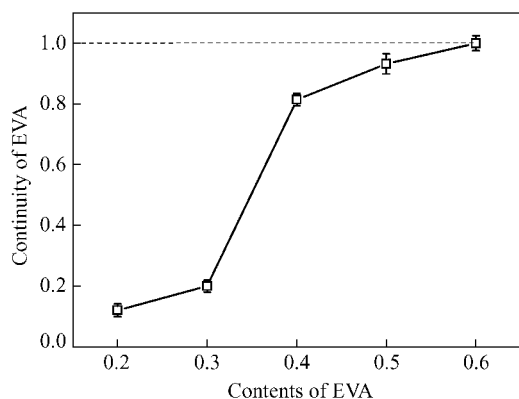


Fig. 2 Continuity of EVA component in the PLA/EVA blends with various mass ratios

PLA 和 EVA 两相逐渐形成了相互贯穿的双连续形态,当 EVA 含量达到 50 wt% 时,连贯度已接近于 1,此时可以认为两相形成了较为完整的双连续形态(如图 1c);而当 EVA 含量达到 60 wt% 时,连贯度数值为 100%;共混物的相形态随后反转,对于 P30E70 体系,PLA 则成为分散相分散于 EVA 相中.从图 2 中可以看出,体系 EVA 的相反转浓度大约在 50 wt% ~ 60 wt% 之间.

图 3 给出了采用环己烷将共混体系 EVA 组分抽提后的 SEM 照片.显然,P50E50 体系蚀刻后的结构为贯穿的网络结构,进一步说明了该体系为双连续结构;而 P70E30 体系表现为分散-连续形态,这与上面的分析结果是一致的.结合图 2 的结果可知,该共混体系具有相对较宽的相反转区域,这可能是由三方面的原因所致,一是由于

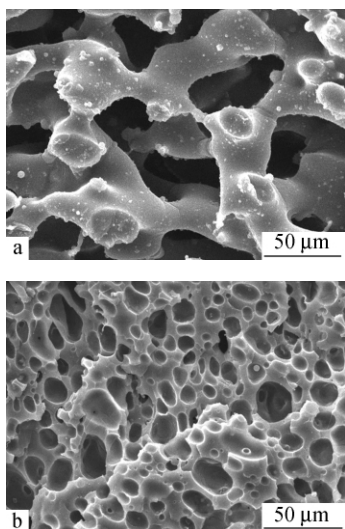


Fig. 3 SEM photographs of etched PLA/EVA blends with various mass ratios
a) P50E50; b) P70E30

EVA 与 PLA 间流变性质差异过大(较高的黏度比或较大的弹性比),两组分流变性质的不对称减缓了破坏双连续结构的纤维断裂或回缩等弛豫过程;二是由于 EVA 为微观两相共聚物,结晶的乙烯段对橡胶态的醋酸乙烯酯相起着物理交联作用,因此具有热塑性弹性体的特征,在承载时能够表现出一定的屈服行为^[12];而屈服应力对处于拉伸变形形态的纤维具有稳定作用,这同样能够在一定程度上减缓纤维断裂和回缩的弛豫过程^[13];三则可能因为两基体组分之间界面张力较小,因此双连续的纤维形态得以在较宽的组成范围中维系^[14].

2.2 PLA/EVA 共混物相反转点的预测

因此要明确 PLA/EVA 共混体系的相反转行为,首先必须探讨相反转点的影响因素.已有的研究表明^[8],聚合物共混物的相形态除了与组分的流变性质,加工历史等条件有关外,很大程度上取决于聚合物两组分的黏度比:

$$\eta_1/\eta_2 = \varphi_1/\varphi_2 \quad (2)$$

上式所示的 Paul 方程中 φ_x 为相反转时 x 相的体积分数; η_x 为 x 相的零剪切黏度.

图 4 给出了纯 PLA 和 EVA 在 170℃ 下的稳态剪切黏度响应.从图中得出两组分的黏度比为 0.62.若近似认为 PLA 和 EVA 两相的熔体密度比与固体密度比接近,则根据式 1 可以计算得到体系的相反转点约为 EVA 浓度 55 wt%,而 SEM 和蚀刻实验的结果表明 EVA 在浓度达到 50 wt% ~ 60 wt% 后相反转基本完成.因此,基于黏性的 Paul 方程适用于该共混体系.然而在实际的熔融加工过程中,黏度比并不是决定相反转的唯一因素,界面张力、剪切流场以及加工条件等因素同样

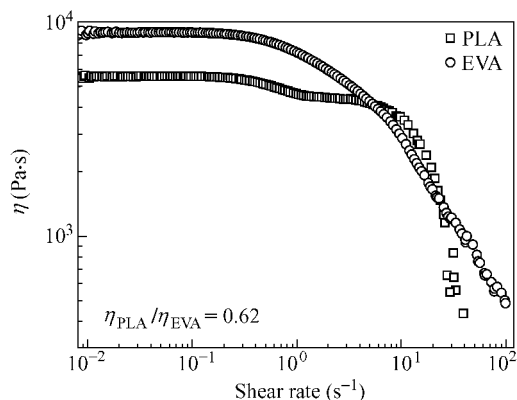


Fig. 4 Dependence of viscosity on shear rate for neat PLA and EVA at 170℃

会影响共混物的相反转行为,因而体系的相反转并非一个组成点,而表现出一个组成区域.

2.3 PLA/EVA 共混物的动态流变行为

通常,非均相的聚合物共混体系由于相界面的存在,不同的相形态之间的流变响应往往不同,因此,针对共混物黏弹响应与其内部结构之间关系的动态流变学研究,能从一定程度上反映出更多的相形态及其反转的信息.图5给出了共混物的储能模量 G' 对频率的依赖性.由图可见,低频区 EVA 的模量较 PLA 高出了约两个数量级,显然在剪切流动过程中柔性的 EVA 比刚性的 PLA 更容易储存弹性能.因此随 EVA 浓度的增加,共混体系的低频区模量增大.值得注意的是,具有“海-岛”分散形态的 P30E70 体系低频区的模量甚至略高于纯 EVA 基体,这是因为不相容相界面在低频区下对模量有额外的贡献所致;不过双连续相形态的 P50E50、P60E40 体系的模量却低于纯 EVA.有研究者认为双连续相结构中两组分相对共混物的性能具有相同的贡献,因而界面弹性

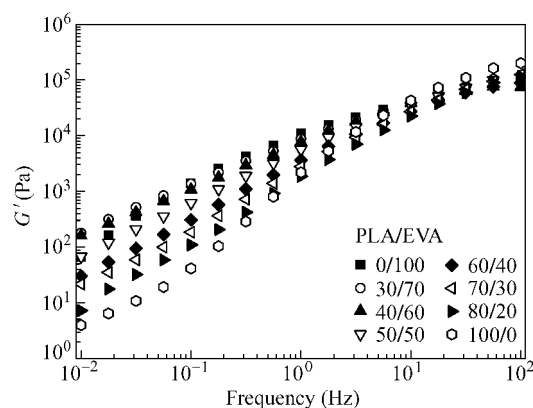


Fig. 5 Dependence of storage modulus (G') on frequency for the PLA/EVA blends with various mass ratios

没有“海-岛”分散形态时界面弹性的贡献那么显著^[5].

Palierne 乳液模型常被用来描述聚合物不相容共混体系的线性黏弹行为.该模型认为乳液体系的动态模量是组成各相的黏性比,分散相的形态和界面张力的函数^[6]:

$$G_b^*(\omega) = G_m^*(\omega) \frac{1 + 3\phi H(\omega)}{1 - 2\phi H(\omega)} \quad (3)$$

$$H(\omega) = \frac{4(\alpha/R) [\bar{G}_m^*(\omega) + 5G_d^*(\omega)] + [G_d^*(\omega) - G_m^*(\omega)] [16G_m^*(\omega) + 19G_d^*(\omega)]}{40(\alpha/R) [G_m^*(\omega) + G_d^*(\omega)] + [\bar{G}_d^*(\omega) + 3G_m^*(\omega)] [16G_m^*(\omega) + 19G_d^*(\omega)]} \quad (4)$$

式中, ϕ 为分散相体积分数, R 为分散相粒子半径, $G_m^*(\omega)$ 、 $G_d^*(\omega)$ 、 $G_b^*(\omega)$ 分别为连续相、分散相和共混体系的复数模量, α 为共混体系的界面张力, ω 为频率.图6比较了不同形态的共混体系动态模量的实验值与乳液模型拟合的结果.不难看出,与双连续相形态的 P50E50 体系(图6b)相比,乳液模型对于“海-岛”分散形态的 P30E70 体

系拟合较好(图6a).这一方面源于后者高弹性组分 EVA 的浓度较低,另一方面也证实了双连续相结构的 PLA/EVA 共混体系中,界面弹性没有“海-岛”分散形态的界面弹性显著.此外,由图6(a)乳液模型拟合的结果可以得到共混体系的有效界面张力 α/R 大约为 500 Pa,可知 PLA 与 EVA 两组分间的界面张力 α 约为 2.2 mN/m,这在不

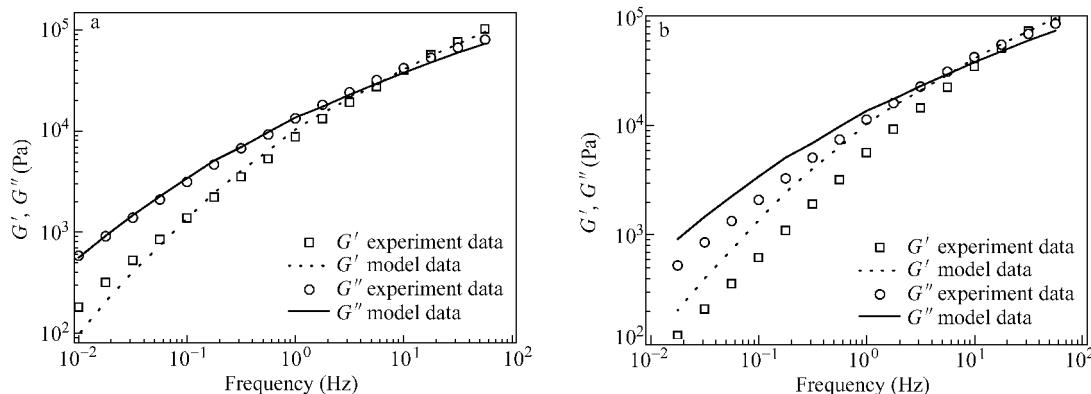


Fig. 6 Fitting results using emulsion model on the PLA/EVA blends
a) P30E70; b) P50E50

相容聚合物对界面张力的数值中属于中等范畴^[7]。因此,PLA/EVA 共混体系相对较宽的相反转区域并非是因为界面张力小从而在热力学上维系了双连续的形态,而是因为 EVA 与 PLA 间较大的弹性比以及 EVA 相自身的屈服特性阻碍了相反转时拉伸纤维形态的弛豫从而动力学上稳定了双连续的相形态;而弹性比和屈服行为谁为主控因素则是一个值得进一步研究的问题。

3 结论

(1) 采用熔融共混法制备的 PLA/EVA 为典

型的热力学不相容共混体系,随组分比的不同呈现出“海-岛”分散和双连续的相形态;(2) Palierne 乳液模型能够描述具有“海-岛”分散形态的体系的线性黏弹行为,但对于双连续相形态的共混体系却不适用;(3) 黏性模型能够预测共混体系的相反转行为,EVA 相反转的浓度在 50 wt% ~ 60 wt% 之间;EVA 的屈服行为及其与 PLA 间较大的弹性比导致了体系呈现相对较宽的相反转区域。

REFERENCES

- 1 Yu Z Y, Yin J B, Yan S F, Xie Y T, Ma J. *Polymer*, 2007, 48 (21): 6439 ~ 6447
- 2 Jia Zhiyuan (贾智源), Han Changyu (韩常玉), Dong Lisong (董丽松), Yang Yuming (杨宇明). *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 2009, (9): 967 ~ 972
- 3 Wu D F, Zhang Y S, Zhang M, Yu W. *Biomacromolecules*, 2009, 10 (2): 417 ~ 424
- 4 Wang Xiaodong (汪晓东), Jin Dongji (金东吉), Jin Riguang (金日光). *Chinese Journal of Materials Research (材料研究学报)*, 1996, 10 (1): 85 ~ 89
- 5 Fu Xuejun (付学俊), Wang Guocheng (王国成), Jiang Tao (蒋涛). *China Plastics (中国塑料)*, 2007, 21 (9): 45 ~ 48
- 6 Burt H M, Jackson J K, Bains S K, Liggins R T, Oktaba A M C. *Cancer Letters*, 1995, 88: 73 ~ 79
- 7 Kenawy E R, Bowlin G L, Mansfield K, Layman J, Simpson D G, Sanders E H, Wnek G E. *J Control Release*, 2002, 81: 57 ~ 64
- 8 Paul D R, Bucknall C B. *Polymer Blends: Formation and Performance*. New York: Wiley, 2000. 361 ~ 372
- 9 Wu Peixi (吴培熙), Zhang Liucheng (张留成). *Polymer Blend Modification (聚合物共混改性)*. Beijing (北京): China Light Industry Press (中国轻工业出版社), 1998. 7 ~ 8
- 10 Wu D F, Zhang Y S, Zhang M, Zhou W D. *Eur Polym J*, 2008, 44: 2171 ~ 2183
- 11 Wu Defeng (吴德峰), Cao Jian (曹健), Wu Lanfeng (吴兰峰), Zhang Ming (张明). *Journal of Chemical Industry and Engineering (化工学报)*, 2007, 58 (5): 1320 ~ 1324
- 12 Sung, Y T, Kum C K, Lee H S, Kim J S, Yoon H G, Kim W N. *Polymer*, 2005, 46: 11844 ~ 11848
- 13 Veenstra H, van Dam J, de Bore A P. *Polymer*, 2000, 41: 3037 ~ 3045
- 14 Petra P, Paul D R. *Polym Rev*, 2003, 43 (1): 87 ~ 141
- 15 Weis C, Leukel J, Borkenstein K, Maier D, Gronski W, Friedrich C, Honerkamp J. *Polym Bull*, 1998, 40: 235 ~ 241
- 16 Palierne J F. *Rheol Acta*, 1990, 29 (20): 421 ~ 424
- 17 Mei Lehe (梅乐和), Yu Zhonghua (余忠华), Zhu Ziqiang (朱自强), Wu Youting (吴有庭), Yao Shanjin (姚善泾). *Instrument and Meter (仪器仪表学报)*, 2000, 21 (1): 12 ~ 14

MORPHOLOGY AND VISCOELASTIC BEHAVIOR OF POLYLACTIDE/ETHYLENE-VINYL ACETATE COPOLYMER BLENDS

ZHANG Jie^{1,2}, WU Defeng^{1,2}, ZHOU Weidong³, ZHANG Ming^{1,2}

(¹ School of Chemistry & Chemical Engineering, ² Provincial Key Laboratory of Environmental Material & Engineering,

³ Testing Center, Yangzhou University, Yangzhou 225002)

Abstract Polylactide/ethylene vinyl acetate copolymer blends (PLA/EVA) with various blend ratios were prepared by melt mixing. The phase morphology and viscoelastic properties of the blends were then studied using scanning electron microscope (SEM), selective etching and rheometer, respectively. The results show that the PLA/EVA blends are typical thermodynamically immiscible blends with interfacial tension values of about 2.2 mN/m between the two polymers. Hence the blend systems present “sea-island” and co-continuous morphology at various blend ratios. The phase inversion content of EVA component is about 50 wt% ~ 60 wt%, which is in agreement with the results predicted by the viscous model. In contrast to that of the blend with co-continuous morphology, the linear viscoelastic response of the blend with “sea-island” morphology can be better described by the emulsion model. The relatively wide region of phase inversion of the PLA/EVA blend systems is mainly attributed to the rather high elasticity ratio between the two polymers and also to the yielding behavior of EVA.

Keywords Polylactide, Ethylene vinyl acetate copolymer, Blend, Morphology, Viscoelastic behavior