

·研究简报·

聚乳酸/聚氧化乙烯共混体系的热行为和力学性能及流变行为^{*}

贾智源 韩常玉 董丽松 杨宇明^{**}

(中国科学院长春应用化学研究所 长春 130022)

摘 要 采用熔融共混方法制备了聚乳酸与聚氧化乙烯的共混物. 细致研究了重均分子量分别为 2 kDa、10 kDa、100 kDa 和 600 kDa 的聚氧化乙烯对聚乳酸的改性效果, 并使用 DSC、DMA 及旋转流变仪等分析了共混物的相容性、热行为、力学性能和流变行为. 结果表明, 在聚氧化乙烯的组分含量不超过 20 wt% 的前提下, 共混体系保持为完全相容体系, 当聚氧化乙烯的分子量超过 10 kDa 时, 其对聚乳酸的增塑效果, 不随分子量增加而降低. 增加聚氧化乙烯的分子量, 可以提高材料的弹性模量和熔体强度.

关键词 聚乳酸, 聚氧化乙烯, 增塑, 流变行为

聚乳酸(PLA)是一种来源于可再生资源, 具有良好生物降解性、生物相容性的环境友好的聚酯型高分子材料^[1-3]. 近年来, 随着人们对环境的日益重视和聚乳酸大规模工业化生产的实现, 有关这一材料应用的研究, 日益增多. 由于具有与聚丙烯、聚苯乙烯等通用塑料相当的力学强度和良好的可塑性, PLA 被认为是传统石油基塑料的替代品^[3,4]. 但 PLA 的力学脆性限制了它的应用范围, 特别是不能满足包装材料的使用要求. 因此, 有必要对 PLA 改性, 克服其脆性, 扩展它的使用范围.

目前, 提高聚乳酸的柔韧性主要通过 3 种方式, 共聚改性^[5,6], 在 PLA 主链上引入其他柔性分子链段; 共混改性^[7-9], 将 PLA 与其他柔韧的高分子混合来提高它的韧性; 增塑改性^[10-14], 将小分子或低分子量的增塑剂与 PLA 混合来提高它的柔韧性. 共聚改性可以调控 PLA 的力学性能在很大的范围内变化, 获得力学性能优良的材料, 但这种改性方法工艺复杂, 生产成本低, 因而难以在包装材料领域推广运用. 与共聚法相比, 共混改性具有显而易见的成本优势. 将 PLA 与多种可生物降解的脂肪族聚酯进行共混, 都可以改善 PLA 的力学性能, 但往往会使 PLA 丧失宝贵的透明性. 利用小分子增塑剂对 PLA 进行增塑改性, 可以提高 PLA 的柔韧性并保持良好的透明性, 但是牺牲了 PLA 的高强度和高模量, 并使材料的熔体强度显著降低, 不利于后序加工. 此外, 小分子量的增塑

剂在储存或使用过程中容易从 PLA 中析出, 会导致材料重新变脆. 已有研究表明采用高分子量的增塑剂可以克服小分子增塑剂的迁移问题^[13].

聚氧化乙烯(PEO)是一种水溶性高聚物, 不仅具有生物相容性而且分子量可在巨大的范围(约 0.4 ~ 5000 kDa)内调控. 采用 PEO 与 PLA 共混改性, 两组分都是环境友好的材料, 这样可以在保持整个体系的生态友好的基础之上, 来改善材料性能. 对于 PLA/PEO 共混体系的研究, 国内外已有大量的相关文献报道, 且其中 PEO 的分子量一般不超过 20 kDa. 低分子量的 PEO 又称聚乙二醇(PEG)是一种公认的聚乳酸用高效增塑剂^[11,15-17]. 采用适量的聚乙二醇加入聚乳酸中可以明显提高 PLA 的柔韧性, 表现为玻璃化温度的降低和断裂伸长率的显著增大. 但是有关分子量超过 20 kDa 的 PEO 与 PLA 共混体系的报道却很少见, 并且至今鲜见对这一共混体系流变性能的报道. 聚氧化乙烯的分子量在宽广的范围内可调, 因此本文选用不同分子量的聚氧化乙烯与聚乳酸进行共混, 分析聚氧化乙烯分子量对 PLA/PEO 共混体系的热行为、力学性能以及流变行为的影响.

1 原料

聚乳酸(PLA), 商品牌号为 Naturework 4032D, 美国 Naturework 公司生产. PLA 的重均分子量为 207 kDa, 多分散性指数为 1.73, D 型乳酸异构体含量约为 2%, 熔点 167℃. 不同重均分子量的聚氧化乙烯分别从 Fluka 和百灵威公司获得, 其中

^{*} 2009-03-27 收稿, 2009-05-25 修稿; ^{**} 通讯联系人, E-mail: ymyang@ciac.jl.cn

重均分子量 2 kDa 和 10 kDa 的 PEG 为 Fluka 公司产品,重均分子量 100 kDa 和 600 kDa 的 PEO 为百灵威公司产品.在本文中,根据重均分子量的不同将聚氧化乙烯分别标记为 PEG2、PEG10、PEO100 和 PEO600.

2 样品的制备

在熔融加工之前,所有样品均放置于真空烘箱中于 40℃ 真空干燥 12 h.然后将原料按所需的比例称好,加入到转矩流变仪(Rheomix 600p, Haake, Germany)中进行熔融共混.出于实际应用的考虑,共混物中加入的 PEO 不超过 20 wt%.条件为温度 180℃,转速 60 r/min,时间 5 min.混合后的样品直接在室温空气状态下冷却,并切割成小块.将混合后的块状样品,在平板硫化机上于 180℃,6 MPa 的压力下压成 1 mm 厚的薄片,然后快速转移到两块厚铁板之间,淬火冷却至室温.压制好的薄膜样品装入密封袋,并放入干燥器中保存,以备进一步测试.

3 测试方法

DMA 采用瑞士 Mettler 公司的 DMA/SDTA861^o 型动态力学分析仪测定样品的动态力学性能.实验采用拉伸模式,式样尺寸为 $W \times H \times L = 4\text{ mm} \times 1\text{ mm} \times 9\text{ mm}$,实验的温度范围为 -100℃ 到 150℃,升温速率为 3 K/min,位移振幅为 5 μm ,力振幅为 5 N,频率为 1 Hz,所有样品均在 N₂ 气氛下进行测试.

DSC 采用 PerkinElmer 公司的 Diamond DSC.样品用量为 5 ~ 10 mg,N₂ 气氛下进行测试,以铟标样做校正,控制温度的精度在 $\pm 0.1\text{ }^{\circ}\text{C}$.测试过程为,样品直接由室温以 20 K/min 的升温速率加热至 190℃,恒温 3 min,以消除热历史.然后以 80 K/min 的降温速率,淬火至 -50℃;淬火后的样品以 10 K/min 的升温速率再次加热到 190℃,记录升温曲线.

拉伸实验在 Instron 1211 型电子拉力机上进行,拉伸速率为 10 mm/min,测试温度约为 22℃.拉伸样条的有效部分尺寸为 20 mm 长、4 mm 宽、厚度约 1 mm,每个样品测 5 个样条,最终结果取其平均值.

使用 Physica MCR 300 旋转流变仪表征共混物的熔体流变性能.样品为厚度 1 mm,半径 6 mm 的薄片.测试温度为 170℃,剪切角频率为 0.1 ~ 100 rad/s,应变为 5%.剪切黏度和剪切应力在相应的剪切速率下测得.

4 结果

图 1 和图 2 分别给出了熔融淬火后的不同组成的 PLA/PEG10 共混物和相同组成的 PLA/PEO 共混物的损耗因子 $\tan\delta$ 随温度 T 变化的曲线.由图 1 可见,在所研究的组成范围内,PLA/PEG10 共混体系只有一个随 PEG10 含量增加而单调下降的 α 转变,这一转变对应于共混体系的玻璃化转变.此种单一玻璃化转变随组成变化的情况易于理解为 PLA/PEG10 形成完全相容的共混体系.纯 PLA 的 T_g 大约在 60℃ 左右,而分子量不同的 PEO 的 T_g 约在 -60℃ 到 -70℃ 之间,二者的玻璃化温度相差超过 100℃,若相分离应当在 DMA 的升温曲线上表现出两个玻璃化转变峰^[18].单一的玻璃化转变显示了 PLA 与 PEG10 之间良好的相容性.对于其他分子量的 PEO 与 PLA 的共混体系,也具有与 PLA/PEG10 共混体系相似的 DMA 温度谱,这里不一一例举.这些数据表明,在所研究的组成和 PEO 分子量范围内,PLA 与 PEO 是相容的.这一结果与文献中关于 PLA 与 PEO 的相容性的报道是相符合的.目前,公认的是当 PEO 的组分含量不超过 30 wt% 时,共混体系保持相容.体系玻璃化温度的降低是 PEO 对 PLA 增塑的重要特征.随 PEG10 含量增加,PLA/PEG10 共混体系的 T_g 显著降低,表明 PEG10 对 PLA 良好的增塑作用.图 2 比较了不同分子量的 PEO 对 PLA 的增塑效果.由图 2 可见,相同组成下,含有 PEG10、PEO100 和 PEO600 的共混物的玻璃化转变温度几乎没有区别,只有含有 PEG2 的共混物的玻璃化转变温度较其他共混体系略低.这一数据表明 PEG2 的增塑效率略高于其他 PEO,但是当 PEO 的分子量超过 10 kDa 后,PEO 对 PLA 增塑效率基本保持不

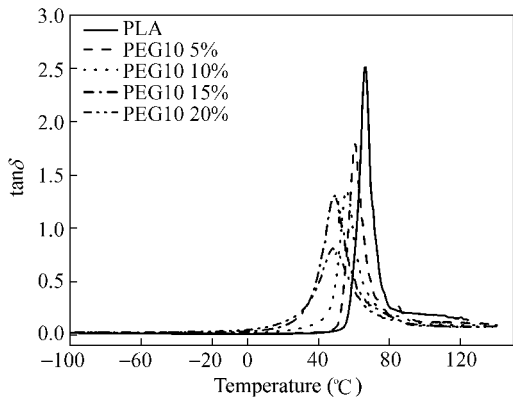


Fig. 1 $\tan\delta$ versus temperature traces of PLA blended with PEG10 at various compositions

变,并没有随分子量的增加而降低.

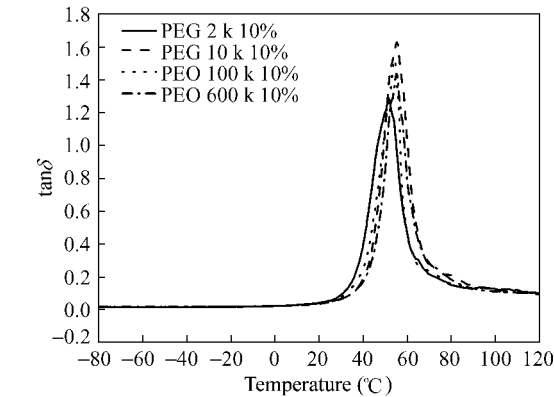


图 2 $\tan\delta$ versus temperature traces of PLA/PEO blends with the same composition

图 3 所示为典型的 PLA/PEG10 共混体系的 DSC 二次升温曲线. 纯 PLA 和共混物在升温过程中表现出相似的热行为,首先是玻璃化转变,随后发生 PLA 冷结晶,最后 PLA 晶体熔融. 随着 PEG10 组分含量的增加,共混体系的玻璃化转变温度和冷结晶温度平行降低,而熔点基本保持不变. 柔性 PEG10 分子的加入提高 PLA 链段的移动能力,因而降低了 PLA 的玻璃化转变和冷结晶所需要的温度,但 PLA 的熔点主要与其晶体的片晶厚度有关,增塑作用并没有对其有大的影响. 需要指出的是,尽管 PLA 和 PEO 都是可结晶高分子,淬火后的共混物却处于无定形状态,体系的冷结晶焓与熔融焓的绝对值基本相等. 这是因为 PLA 的结晶能力较弱,在淬火过程中分子链段来不及重排而不能结晶. 而 PEG10 与 PLA 完全相容,不能独立存在,受 PLA 分子链的限制而无法结晶.

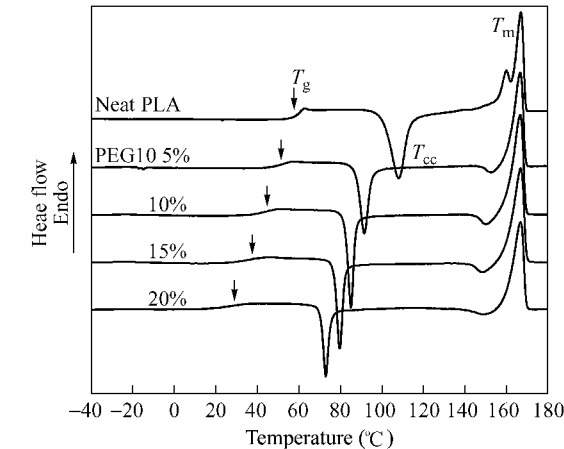


Fig. 3 Typical DSC traces of PLA blended with PEG10 at various compositions

含有其他分子量 PEO 的共混物具有与 PLA/PEG10 共混体系相似的 DSC 升温曲线,表 1 给出了由 DSC 获得的同一组成的 PLA/PEO 共混物的热行为参数. 从表中的数据可知,在所研究的分子量范围内,当 PEO 分子量超过 10 kDa 后,体系的热行为与分子量的变化无关. 相同组成共混物的玻璃化温度、冷结晶温度、熔点基本一致. 这表明当 PEO 的分子量超过 10 kDa 后,提高其分子量并不对共混物的热行为造成影响.

Table 1 Thermal properties of quenched PLA/PEO blends at a heating rate 10 K/min

PEO type	T_g' ($^{\circ}\text{C}$)	T_c ($^{\circ}\text{C}$)	ΔH_c (J g^{-1})	T_m ($^{\circ}\text{C}$)	ΔH_m (J g^{-1})
PEG2	39.7	84.8	-39.1	165.4	39.7
PEG10	40.9	85.1	-39.8	166.6	40.2
PEO100	41.2	85.1	-36.0	166.4	37.3
PEO600	41.1	81.2	-36.5	166.5	36.7

The content of PEO in the blends is 10 wt%.

图 4 给出了 PLA/PEO 共混体系典型的应力应变曲线(以 PLA/PEG10 共混体系为例). 选择 PEO 同 PLA 共混的主要目的就是要改善 PLA 的柔韧性,提高其断裂伸长率. 从图中可以看出,随着共混物中 PEO 含量的增加,共混物的拉伸行为发生了巨大的变化. 纯 PLA 的应力应变曲线表现出明显的脆性聚合物特征,在发生应力屈服之前试样就已断裂,断裂伸长率非常低,仅有 4% 左右. 当 PEO 的组分含量达到 10 wt%,共混物在拉伸过程中表现出明显的屈服过程,断裂伸长率由 4% 增加到 190%. 随 PEO 含量的进一步增加,PLA/PEO 共混物的强度和弹性模量进一步降低,而断裂伸长率继续变大. 在应力应变曲线中可以明显看到屈服拐点和塑性形变应力平台;共混试样在拉伸过程中有明显的应力发白和细颈现象发生,试样的断裂面粗糙而不规则. 这些特征表明,当 PEO 的含量超过 10 wt% 时,共混物已由典型的脆性材料转变为韧性材料.

图 5(a)和 5(b)分别给出了 PLA/PEO 共混体系的弹性模量和断裂伸长率受 PEO 分子量变化的影响. 由图 5(a)可见,所有共混物的弹性模量随自身 PEO 含量的增加而迅速降低,显示出 PEO 对 PLA 良好的增塑性. 同一组成的共混物的弹性模量则随 PEO 分子量的增加而增大,如 PEO 含量为 20 wt% 的共混物的模量平均值,随 PEO 分子量的增加由 250 MPa 增加到 550 MPa,模量增加了约

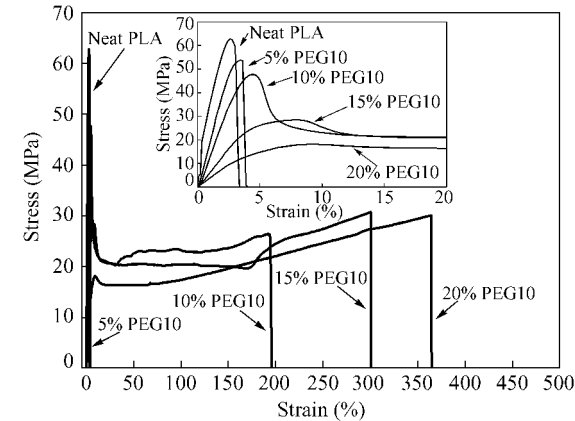


图 4 Tensile stress-strain curves of PLA/PEG10 blends with various compositions

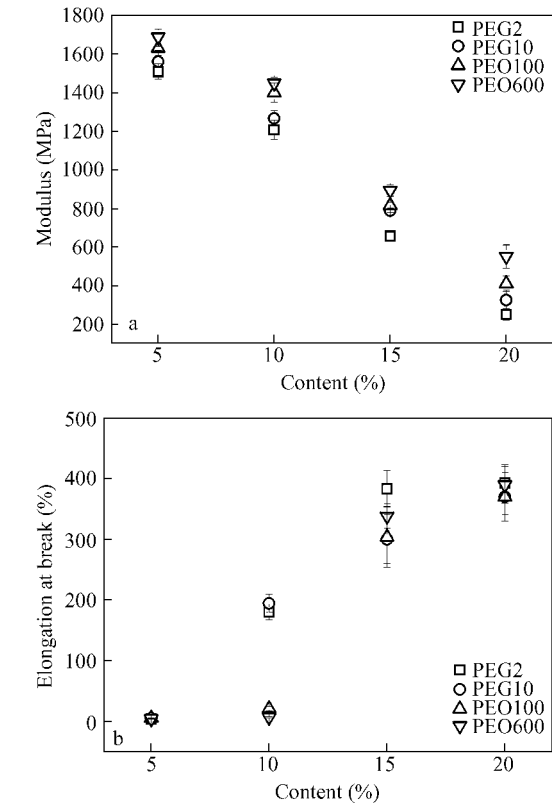


图 5 Tensile properties of PLA/PEO blends
a) tensile modulus ; b) elongation at break

120% .这是因为在相容共混物中,其中一个组分分子量的增加,相当于整个共混物分子量的提高,从而使共混物中形成更多的缠结点,提高材料的模量.同时可以预见,随着 PEO 组分含量的减少, PEO 分子量的变化对材料模量的影响将越小.如 PEO 含量为 5 wt% 的共混物,模量的平均值由 1508 MPa 提高到 1688 MPa,仅仅提高了约 12% .材料的断裂伸长率是材料柔韧性的一种表现,由

图 5(b) 可以看到,在 PEO 组分含量超过 10 wt% 以后,所有共混物都表现出较高的断裂伸长率,其值超过 200% .此时,含有不同分子量 PEO 共混物的柔韧性没有实质性的区别.特别是当 PEO 的组分含量为 20 wt% 时,所有共混物的断裂伸长率几乎一致.仅仅当 PEO 的组分含量为 10% 时,含有分子量为 2 kDa 和 10 kDa 的 PEO 共混物具有明显高于其它共混物的断裂伸长率.这些数据表明, PLA/PEO 共混物的脆韧转变点,随 PEO 的分子量的增加略有升高,但差别不大,并且一旦实现脆韧转变, PEO 分子量的提高并不会减弱对聚乳酸的增塑效果.通过提高 PEO 的分子量可以提高共混物的弹性模量,有助于获得综合力学性能良好的材料.

图 6(a)、(b) 和 (c) 分别给出了不同组成的 PLA/PEG10 共混物的弹性模量 G' 、损耗模量 G'' 、及动态黏度 η^* . 由图可见,共混物的 G' 、 G'' 及 η^* 随着 PEG10 含量的增大而大幅度降低.在所研究的组成范围内,共混物的 G' 、 G'' 及 η^* 降低了约一个数量级.在同样的频率下,如 $\omega = 10.5 \text{ rad/s}$ 时, PEG10 的含量从 5 wt% 增大到 20 wt%, 共混物的 G' 、 G'' 及 η^* 分别从 4.29×10^3 、 1.39×10^4 及 1.39×10^3 降低到 3.22×10^2 、 2.82×10^3 及 2.74×10^2 . 另外,从图中可以看出,纯聚乳酸的 G' 、 G'' 及 η^* 明显高于所有的共混物,在 $\omega = 10.5 \text{ rad/s}$ 时,其 G' 、 G'' 及 η^* 分别为 5.59×10^3 、 1.82×10^4 及 1.81×10^3 . PLA/PEG10 熔体黏度的显著降低与 PEG10 的增塑效果有关. PEG10 的加入,使 PLA 分子链之间的距离增大,体系的自由体积增加,显著地增加了聚乳酸分子链的活动能力,共混物的玻璃化转变温度和黏度下降,塑性变大.熔体黏度的显著降低,对保证熔体良好的流动能力,减弱 PLA 的高温降解有利,但会延长材料冷却成型所需要的时间,另外,就是不利于材料的吹塑成型.

图 7(a)、(b) 和 (c) 分别给出了同一组成的 PLA/PEO 的共混物的弹性模量 G' 、损耗模量 G'' 、及动态黏度 η^* . 由图可见,相同组成共混物的 G' 、 G'' 及 η^* 随着 PEO 分子量的增大而大幅度提高.在所研究的分子量范围内,随着 PEO 分子量的提高,相同组成的共混物的 G' 、 G'' 及 η^* 提高了约 2 到 3 倍.在同样的频率下,如 $\omega = 10.5 \text{ rad/s}$ 时, PEO 的分子量从 2 kDa 增大到 600 kDa, 其 G' 、 G'' 及 η^* 分别从 8.8×10^2 、 5.04×10^3 及 4.88×10^2 增大到 2.74×10^3 、 1.05×10^4 及 1.04×10^3 . 这是

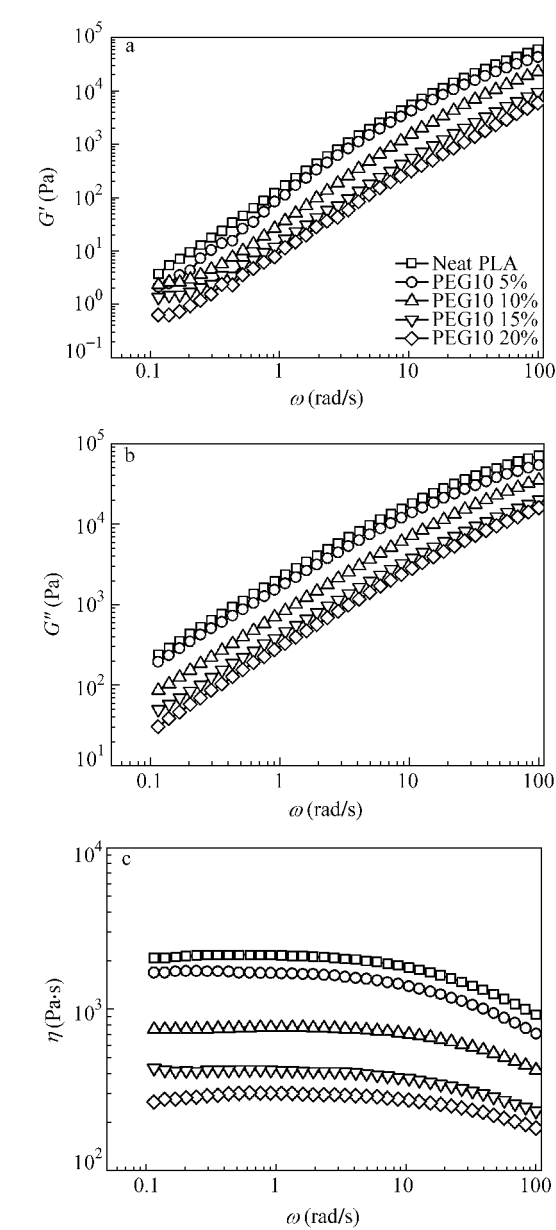


图 6 熔体淬火的 PLA/PEG10 共混体系流变性能
a) 储能模量 ; b) 损耗模量 ; c) 动态黏度

因为聚合物熔体流动时,由于大分子之间的相互缠结,单个大分子链不能作整体流动,流动是由链段的运动造成的,它们由于热运动和受应力场的作用跃入空洞中.流动的速度决定于两个因素,一是链段跃迁的快慢;二是使聚合物分子平移所需的跃迁的次数.很显然,前者与分子间的摩擦力有关,后者与聚合物的分子结构有关.当分子量增大时,分子之间的缠结程度增大,引起分子之间相互运动时的摩擦力增大,分子平移所需的跃迁次数增加,从而熔体的黏度增大.对于这一共混体系而言,由于分子量变化的 PEO 组分含量较低(10

wt%),尽管 PEO 的分子量提高了 300 倍,但整个共混体系的平均分子量并没有巨大的提高,因而熔体黏度增加的幅度较小.

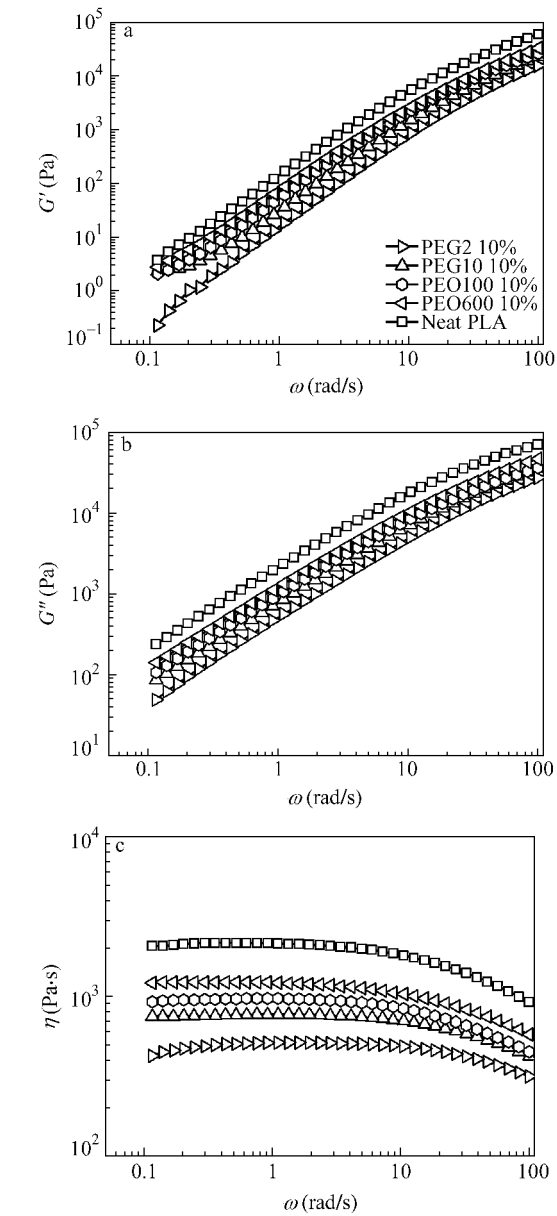


图 7 熔体淬火的 PLA/PEO 共混体系流变性能
a) 储能模量 ; b) 损耗模量 ; c) 动态黏度

Busse 的研究表明,聚合物的熔体强度与其熔体弹性有依存关系,一定的温度下,熔体弹性越高则其熔体强度越大^[19].由上面的数据可知,PEO 分子量的增加,可以提高组成相同的 PLA/PEO 共混物的熔体弹性,相应的共混体系的熔体强度得到提高.提高 PEO 的分子量将有利于这一材料的后续加工.

5 结 论

(1) 在所研究的 PEO 的分子量范围内,当 PEO 的组分含量不超过 20 wt% 时,共混体系为完全相容体系;PEO 分子量小于 10 kDa,随其分子量降低,增塑效率提高,而当 PEO 分子量超过 10 kDa,随其分子量升高,增塑效率保持不变;(2) 共混体系的拉伸行为,在 PEO 的组分含量超过 10 wt% 时,发生巨变,体系的断裂伸长率显著增大;

增加 PEO 的分子量,可以在保持共混物韧性的前提下,提高材料的弹性模量;(3) PEO 的加入使 PLA 熔体的 G' 、 G'' 及 η^* 都显著降低,增加 PEO 的分子量增加了 PLA 与 PEO 之间的缠结和相互作用,使熔体流动的阻力增大,增大了 G' 、 G'' 及 η^* , 相应的提高了熔体强度.采用高分子量的 PEO 与 PLA 共混可以获得综合力学性能更好的环境友好的材料.

REFERENCES

1 Auras R, Harte B, Selke S. *Macromol Biosci*, 2004, 4 : 835 ~ 864
2 Sodergard A, Stolt M. *Prog Polym Sci*, 2002, 27 : 1123 ~ 1163
3 Drumright R E, Gruber P R, Henton D E. *Adv Mater*, 2000, 12 : 1841 ~ 1846
4 Weir N A, Buchanan F J, Orr J F, Farrar D F, Boyd A. *Biomaterials*, 2004, 25 : 3939 ~ 3949
5 Song Moudao(宋谋道), Zhu Jiliang(朱吉亮), Zhang Banghua(张邦华). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 1998, (4) : 11-16
6 Cohn D, Hotovely-Salomon A. *Polymer*, 2005, 46 : 2068 ~ 2075
7 Na YH, He Y, Shuai X, Kikkawa Y, Doi Y, Inoue Y. *Biomacromolecules*, 2002, 3 : 1179 ~ 1186
8 Shibata M, Inoue Y, Miyoshi M. *Polymer*, 2006, 47 : 3557 ~ 3564
9 Jiang L, Wolcott M P, Zhang J W. *Biomacromolecules*, 2006, 7 : 199 ~ 207
10 Labrecque L V, Kumar R A, Dave V, Gross R A, McCarthy S P. *J Appl Polym Sci*, 1997, 66 : 1507 ~ 1513
11 Martin O, Averous L. *Polymer*, 2001, 42 : 6209 ~ 6219
12 Ljungberg N, Wesslen B. *J Appl Polym Sci*, 2002, 86 : 1227 ~ 1234
13 Ljungberg N, Wesslen B. *Biomacromolecules*, 2005, 6 : 1789 ~ 1796
14 Kulinski Z, Piorkowska E, Gadzinowska K, Stasiak M. *Biomacromolecules*, 2006, 7 : 2128 ~ 2135
15 Sheth M, Kumar R A, Dave V, Gross R A, McCarthy S P. *J Appl Polym Sci*, 1997, 66 : 1495 ~ 1505
16 Baiardo M, Frisoni G, Scandola M, Rimelen M, Lips D, Ruffieux K, Wintermantel E. *J Appl Polym Sci*, 2003, 90 : 1731 ~ 1738
17 Hu Y, Hu Y S, Topolkaraev V, Hiltner A, Baer E. *Polymer*, 2003, 44 : 5681 ~ 5689
18 Guo Meili(过梅丽). *Dynamic Mechanical Analysis of Polymer and Composite(高聚物与复合材料的动态力学热分析)*. Beijing(北京): Chemical Industry Press and Material Science and Engineering Press Center(化学工业出版社与材料科学与工程出版中心), 2002. 46 ~ 48
19 Busse WF. *J Polym Sci Polym Phys*, 1967, 5(6) : 1249 ~ 1259

THERMAL-MECHANICAL PROPERTIES AND RHEOLOGICAL BEHAVIORS OF POLYLACTIDE/POLY(ETHYLENE OXIDE) BLENDS

JIA Zhiyuan, HAN Changyu, DONG Lisong, YANG Yuming

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022)

Abstract Polylactide (PLA)/poly(ethylene oxide) (PEO) blends were prepared by melt-mixing, and the influence of molecular weight of PEO on the thermal-mechanical properties and rheological behaviors of the blends was investigated. Four kinds of PEO with molecular weight of 2 kDa (PEG2), 10 kDa (PEG10), 100 kDa (PEO100) and 600 kDa (PEO600) were used in this study. It was found that all PEOs were miscible with PLA to an extent of ca. 20 wt% and their quenched blends were completely amorphous. The decrease of T_g showed the plasticization effect of PEO on PLA. When the molecular weight of PEO was over 10 kDa, the plasticization effect was not dependence on the molecular weight of PEO, which did not decrease with the increase of molecular weight of PEO. Increasing the molecular weight of PEO can increase the tensile modulus and melt intensity of PLA/PEO blends, while the ductility of the blends was not decreased. All blends with 20 wt% PEO had a similar elongation at break of about 330%, but tensile moldulus of the blends changed from 250 MPa for the PLA/PEG2 blend to 550 MPa for the PLA/PEO600 blend. The rheology experiments indicated the G' increased significantly with the increase of molecular weight of PEO for the blends with same composition.

Keywords Polylactide, Poly(ethylene oxide), Plasticization, Rheological behavior