

流场中聚乳酸/聚碳酸酯共混体系的酯交换反应 及其形态结构研究*

刘春艳 周持兴 俞 炜**

(上海交通大学化学化工学院 流变学研究所 上海 200240)

摘 要 选用钛酸四丁酯作为聚乳酸(PLA)/聚碳酸酯(PC)的酯交换反应催化剂,通过透射电子显微镜(TEM)和核磁共振氢谱($^1\text{H-NMR}$)研究了流场中不同组分比的 PLA/PC 共混体系酯交换反应机理及酯交换反应对不同组分比的共混体系相形态的影响.研究发现,无论在 PLA/PC 共混体系中是否含有催化剂,酯交换反应次数、参与酯交换反应的 PC 的含量、生成的共聚物中 PC 链段的含量及生成的共聚物的总质量和总摩尔数均随组分中 PLA 含量的增加而增加,催化剂的加入更拉大了这种差距.主要原因是与 PC 作为连续相相比,当 PLA 作为连续相时 PLA 链段沿界面的取向程度更高,从而导致进行多次酯交换反应的几率增加.添加催化剂后,影响酯交换反应的主导因素发生变化,从而导致 PLA/PC 30/70 体系界面反应的机理发生改变.钛酸四丁酯有效地促进了 PLA/PC 体系的酯交换反应,使分散相的尺寸都得到不同程度降低,尤其当 PLA 为连续相时催化产生的共聚物的总摩尔数更多,从而使 PLA 为连续相时的分散相粒径较 PC 为连续相时降低的更多.

关键词 聚乳酸,聚碳酸酯,钛酸四丁酯,酯交换反应

近年来,随着石油资源的紧缺,生物基高分子材料的研究开发工作越来越受到人们的重视,其中聚乳酸(PLA)以其良好的生物降解性和较高的机械强度得到了科研机构和工业界的广泛关注^[1-5].但是与目前工业上广泛应用的石油基工程塑料相比,PLA 的脆性、较低的结晶能力以及较差的耐热性却大大限制了它的广泛应用.因此,对聚乳酸进行改性以提高聚乳酸的使用性能是非常有必要的,其中共混改性的方法是最容易实现的.近年来人们研究了大量的 PLA 共混物,如 PLA 与聚己内酯(PCL)^[6,7]、聚乙烯(PE)^[8,9]、聚丙烯(PP)^[10,11]、聚(丙烯酸腈-丁二烯-苯乙烯)(ABS)^[12]、聚(乙烯-甲基丙烯酸缩水甘油酯)^[13]、聚碳酸酯(PC)^[14-16]及乙烯-醋酸乙烯酯(EVA)^[17]等.在这些共混物中,由于 PC 有着优良的机械性能和耐热性能,而 PLA 又有着很好的生物相容性,因此 PLA/PC 共混物的研究和开发将会受到人们越来越多的关注.但是 PLA 与 PC 是不相容的,致使纯共混物的机械性能并不理想.改善体系相容性的方法有很多,如在体系中添加增容剂或是以原位反应生成共聚物作为增容剂.

增容剂可以降低分散相的尺寸、减小界面张力、减少液滴团聚以稳定相形态并能够增加界面的粘结力,例如 Lee 等^[15]发现在他们所研究的 3 种相容剂中,马来酸酐接枝苯乙烯-丁二烯共聚物(SAN-g-MAH)对 PLA/PC (30/70)体系的增容效果最好.但是对于不相容共混体系,相容剂的选择与优化依然存在很大的挑战性,而多数相容剂在大规模制备上的困难则限制了这种方法在很多体系中的应用.利用反应加工的方法,在共混过程中通过原位的界面反应生成增容剂被认为是一种更为有效的方法.虽然反应共混方法得到了大量的应用,但对于反应加工过程中的界面反应动力学、分子结构与相形态演变等科学问题依然缺乏足够的认识.目前人们的主要认识是流场会加速界面反应的进程^[18],这被认为是流场可以导致相形态的改变,促进界面更新,从而加速界面反应,而且共混物组成的不同会改变相界面在流场中演变的能力,进而影响界面反应的进程^[19].但是对于加工条件、共混物组成等因素是否对反应产物的分子结构有影响却没有相关的报道,一个原因是通常都假设在界面只发生一次反应.很明显,这样的假

* 高分子加工与流变学专题报道; 2012-05-14 收稿,2012-06-21 修稿; 国家自然科学基金(基金号 21074072)和国家重点基础研究发展计划(973 计划,项目号 2012CB025901)资助项目.

** 通讯联系人, E-mail: wyu@sjtu.edu.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2012.12145

设对于利用酯交换反应来进行反应共混并不合适. 本文将以 PLA/PC 酯交换反应为研究对象, 通过考察酯交换反应催化剂与共混物组成的影响来阐明影响反应共混产物分子结构的决定性因素.

1 实验部分

1.1 原料

聚碳酸酯 (PC) PC-1220, 韩国 HONAM 石化产品, 熔融指数为 22 g/10 min (300℃, 1.2 kg, ASTM D1238), 数均分子量为 1×10^4 , 聚合度约为 39.4, 玻璃化转变温度 (T_g) 约为 155℃; 聚乳酸

(PLA) 2002D, 美国 Nature Works 产品, 数均分子量为 8.6×10^4 , 聚合度约为 1194.4, 熔融指数为 4.8 g/10min (190℃, 2.16 kg), 玻璃化转变温度约为 60℃; 钛酸四丁酯 (TT), 中国国药集团有限公司产品.

1.2 共混物的制备

首先将聚合物放到 80℃ 真空烘箱内烘 24 h, 然后将所有材料均匀混合后放入 Haake 转矩流变仪内 230℃ 下熔融共混. 先在 20 r/min 转速下混合 60 s, 然后将转速调为 120 r/min 继续混合 640 s. 共混物的组成如表 1 所示.

Table 1 Compositions of PLA/PC and PLA/PC/catalyst blends

Sample	B _I	B _{II}	B _{III}	B _{IV}	B _V	B _{VI}	B _{VII}	C _I	C _{II}	C _{III}	C _{IV}	C _V	C _{VI}	C _{VII}
PLA	70	60	50	40	30	20	10	70	60	50	40	30	20	10
PC	30	40	50	60	70	80	90	30	40	50	60	70	80	90
TT	—	—	—	—	—	—	—	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5

1.3 结构表征

1.3.1 核磁共振氢谱 (¹H-NMR)

用 400 MHz 的核磁共振氢谱 (¹H-NMR) (MERCURY plus 400, Varian, Inc., USA) 来表征共聚物的分子结构. 样品制备过程及分析如下: 将熔融共混后的共混物 (A 组分) 溶解到 PLA 的良溶剂 (磷酸三甲酯) 中, 在真空烘箱内溶解 48 h. 将不溶物 **1** 溶解于 CD₂CL₂ (氘代二氯甲烷) 中进行核磁共振谱 (¹H-NMR) 测试. 从不溶物 **1** 的 ¹H-NMR 谱图中可以看出, 不溶物 **1** 是纯的 PC, 不含有 PLA 以及 PLA-co-PC 共聚物. 将溶解物 **1** 放在甲醇中, 待析出沉淀后过滤, 得到沉淀物 **1** (B 组分). 待沉淀物在 80℃ 真空烘箱内烘干后, 将沉淀物 **1** 称重. 之后将 B 组分溶解于 CD₂CL₂ 中进行核磁共振谱 (¹H-NMR) 测试, 得出沉淀物 **1** (B 组分) 中包含 PLA-g-PC 以及未反应的 PLA, 再从沉淀物 **1** 中取出一部分溶解到 PC 的良溶剂 (环己酮) 中, 在室温下溶解 48 h 得到溶解物 **2**. 将溶解物 **2** 放入甲醇中, 待析出沉淀后过滤, 在 80℃ 真空烘箱内烘干, 得到沉淀物 **2** (C 组分), 取出部分进行 ¹H-NMR 测试.

1.3.2 透射电子显微镜 (TEM)

首先使用 UL TRACUT UC6 型超薄切片机 (德国莱卡公司) 在 -100℃ 条件下对共混物样品进行超薄切片, 切片厚度约为 100 nm, 然后用四氧化钨对超薄切片样品进行染色, 最后将染色好的薄片在最大加速电压为 200 kV 的 JEM-2010HT

型透射电子显微镜 (日本电子株式会社) 下观察共混物的相形态.

1.3.3 流变测量

首先将从 Haake 转矩流变仪中取出的共混原料 (共混时间为 400 s 时取出) 在温度为 230℃、压力为 12 MPa 的条件下模压为一块两面光滑的平的薄片, 片的厚度约为 1 mm. 将模压好的薄片置于温度为 60℃ 的真空烘箱中干燥 2 天后进行流变测试. 将烘干的薄片置于旋转流变仪 (英国 Bohlin Instruments 公司, 型号为 Gemini200 HR) 上, 采用直径为 25 mm 的平行板进行小振幅振荡剪切应变扫描和频率扫描. 由应变扫描可知, 在 230℃ 和 1 Hz 条件下所有样品的线性黏弹区的临界应变幅值都在 30% 以上, 所以频率扫描采用的应变幅值为 5%, 频率范围为 0.01 ~ 100 rad/s.

2 结果与讨论

2.1 酯交换反应对不同组分比共混物相形态的影响

图 1(a) ~ 1(h) 为添加及不添加钛酸四丁酯催化剂的不同组分比 PLA/PC 共混体系的透射电子显微镜图像. 从图 1 中可以看出, 对于纯的 PLA/PC 共混体系, 当 PC 质量分数为 50% 和 60% 时, 体系为双连续结构, 而对于加入钛酸四丁酯酯交换催化剂后的 PLA/PC/催化剂体系, 只有 PC 质量分数为 50% 时为双连续结构, 而在 PC 质量分数为 60% 时体系却转变为海岛结构, 即体系

中加入催化剂后双连续组分区间变窄了,可能的原因是催化剂的加入促进了界面反应,产生了更好的增容作用,相容性增加后可能会使共混体系的界面性质和黏弹性发生改变,从而导致体系相形态发生改变,而相容性增加会导致界面张力减小,从而增加体系相形态的稳定性. Tol 等^[20]也发现了类似的结果,当共混体系中添加增容剂后双

连续组分区间变窄,当进一步退火后发现,增容后的双连续组分区间几乎不变,而对于未增容的共混体系,双连续组分区间变化很大,这说明增容剂的加入使体系的形态结构更加稳定. 同时,其它文献中^[21~26]也报道了在某些共混体系中加入增容剂会导致形成双连续的组分区间变窄的研究结果.

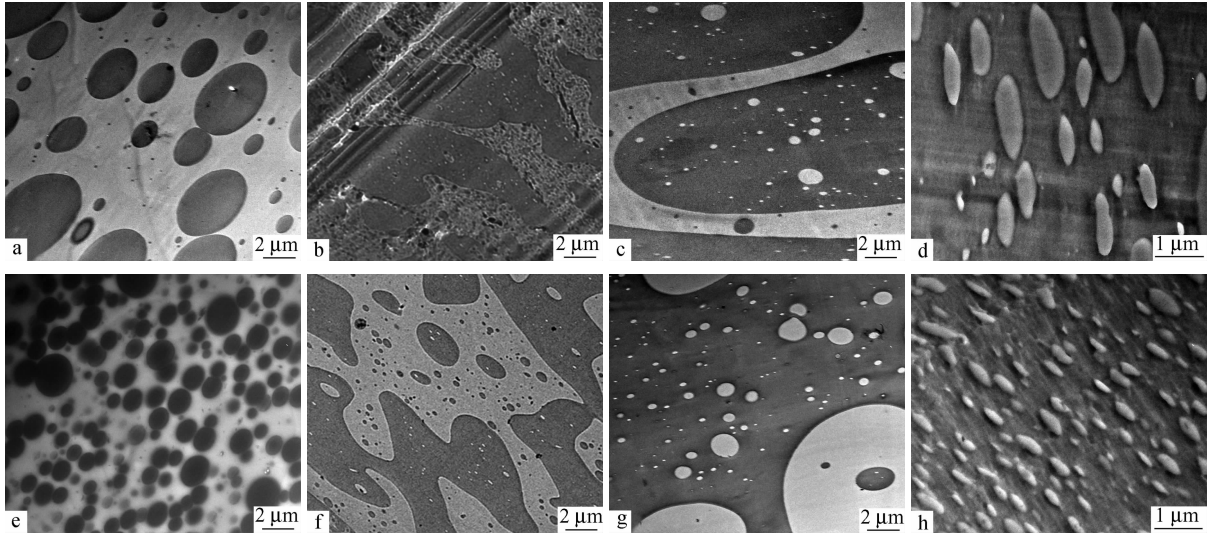


Fig. 1 Transmission electron micrographs for PLA/PC systems (a) PLA 70 wt% , (b) PLA 50 wt% , (c) PLA 40 wt% , (d) PLA 30 wt% and for PLA/PC/TT systems (e) PLA 70 wt% , (f) PLA 50 wt% , (g) PLA 40 wt% , (h) PLA 30 wt%

通过拍摄的透射电镜图像来计算不同共混体系中的分散相液滴的粒径(通常选取 200 ~ 300 个分散相液滴来计算平均粒径). 数均粒径计算公式为^[27] $D_n = \sum n_i D_i / \sum n_i$, 体积平均粒径计算公式为 $D_v = \sum n_i D_i^3 / \sum n_i$, 其中 n_i 表示液滴数目, D_i 表示共混物中液滴的直径. D_v/D_n 能很好的表示分散相液滴的尺寸多分散性. 添加及不添加钛酸四丁酯催化剂的不同组分比的 PLA/PC 共混体系的分散相液滴的平均粒径以及多分散性已在表 2 中列出. 从图 1 和表 2 中可以看出,对于添加及不添加钛酸四丁酯的 PLA/PC 共混体系,当 PLA 作为连续相时分散相液滴的尺寸比 PC 作为连续相时分散相液滴的尺寸大. 对于海岛结构的共混物,分散相液滴能否发生破裂主要取决于由基体的黏性力 $\eta_m \dot{\gamma}$ 和界面张力力 Γ/R 之比决定的毛细管数 Ca , 当 Ca 大于临界值 Ca_{crit} 时,液滴发生破裂. 对于单个液滴,临界值 Ca_{crit} 主要依赖于分散相与基体相的黏度比 η_d/η_m ^[28], 而对于共混体系, Jansen 等^[29] 提出在液滴破裂过程中起主

导作用的应该是平均乳液黏度 η_b (即共混物的黏度)而不是连续相的黏度,应将临界 Ca_{crit} 与有效黏度比 η_d/η_b 进行关联. 周骥等^[30] 采用流体力学软件 Fluent 对不同转速下 Haake 混合器型腔内的剪切速率分布进行了模拟计算,得出了不同转速下混合器体积平均剪切速率,根据他们的计算结果可推测出当混合器转速为 120 r/min 时的体积平均剪切速率约为 31 s^{-1} , 又根据 Cox-Merz 定律,当稳态剪切速率和动态振荡频率相等时,稳态剪切黏度等于动态复数黏度. 因此,当混合器转速为 120 r/min 时,我们可以根据动态流变学数据计算出在共混温度 230℃ 下,剪切速率为 31 rad/s 时共混体系的黏度比. 对于 PLA/PC (70/30) 共混体系,分散相 PC 和共混物的黏度比 $\eta_{PC}/\eta_b \approx 3$, 而对于 PLA/PC (30/70) 共混体系,分散相 PLA 和共混物的黏度比 $\eta_{PLA}/\eta_b \approx 0.05$. 根据共混体系的临界 Ca_{crit} 与黏度比的关系^[27], 当有效黏度比接近 1 时,分散相破裂的临界 Ca_{crit} 最低,而当有效黏度比小于 1 时, Ca_{crit} 稳步增加,当有效黏度比大于 1 时, Ca_{crit} 急剧增加,即有效黏度比为 3 的 Ca_{crit} 远

远高于有效黏度比为 0.05 时 Ca_{crit} . 因此在流场作用下,PLA/PC(30/70) 共混体系中分散相液滴比 PLA/PC(70/30) 共混体系中分散相液滴更容易破裂,促使当 PC 作为连续相时分散相液滴的尺寸比 PLA 作为连续相时分散相液滴的尺寸小.

从图 1 和表 2 中可以看出,对于不同共混组分比的 PLA/PC 共混体系,与没有添加催化剂相比,添加钛酸四丁酯作为酯交换催化剂后分散相液滴的尺寸都不同程度降低. 在聚合物共混体系中,通常认为通过添加增容剂或者是在原位生成增容剂能有效的降低临界毛细管数并能够阻止分散相液滴的合并,从而有效的减小了分散相粒径的尺寸,因此,在 PLA/PC 共混体系中加入催化剂

后分散相液滴尺寸的降低暗示了在不同共混组成的 PLA/PC 共混体系中,钛酸四丁酯均有效地催化了酯交换反应并产生了大量的共聚物起到了原位增容的作用. 从表 2 中还可以发现,对于添加催化剂的共混体系,当 PLA 质量分数为 40% 时 (C_{IV}) 分散相液滴粒径的分布很宽, D_v/D_n 为 8.68. 这主要是由于纯 PLA/PC(40/60) 体系为双连续结构,而催化剂加入后促使更多的酯交换反应发生,生成的共聚物改善了体系的相容性,从而使双连续结构不再稳定,转变为海岛结构,然而可能是生成的共聚物的量还不足够多,改善的界面张力还不足以小到使分散相液滴尺寸及尺寸分布更小,进而导致体系分散相液滴尺寸分布很宽.

Table 2 Average particle diameters and polydispersities for PLA/PC and PLA/PC/catalyst blends											
Sample	B _I	B _{II}	B _V	B _{VI}	B _{VII}	C _I	C _{II}	C _{IV}	C _V	C _{VI}	C _{VII}
D_n (μm)	6.41	3.9	1.00	0.40	0.20	1.27	1.02	1.10	0.44	0.27	0.12
D_v (μm)	9.76	5.88	1.76	0.80	0.28	1.79	1.62	9.54	0.56	0.34	0.19
D_v/D_n	1.52	1.50	1.76	2.00	1.40	1.41	1.59	8.68	1.27	1.30	1.68

2.2 不同组分比的 PLA/PC 共混体系酯交换反应机理

图 2 是纯 PC、纯 PLA、B 组分以及 C 组分的 ¹H-NMR 谱图. 在图 2 中, $\delta = 5.1 \sim 5.2$ 处的峰对应的是 PLA 重复单元中的次甲基的质子峰, $\delta = 7.1 \sim 7.3$ 处的峰对应的是 PC 重复单元苯环的质子峰. 从图 2(b) 可以看出, B 组分不仅包含 PLA 单元也包含 PC 单元. 因为磷酸三甲酯是 PLA 的良溶剂,但不溶解 PC,所以可以确定 B 组分中的 PC 单元全部来自 PLA-co-PC 共聚物. B 组分中 PC 重复单元上苯环的质子峰 ($\delta = 7.1 \sim 7.3$) 的峰面积与 PLA 重复单元中次甲基的质子峰 ($\delta = 5.1 \sim 5.2$) 的峰面积之比,被记为 N ,如表 3 中所示. 对于纯共混体系,当 PLA 质量分数为 70%、50% 及 30% 时峰面积比 N 分别为 3.98、3.32 及 1.56,而对于加入催化剂的共混体系,当 PLA 质量分数为 70%、50% 及 30% 时峰面积比 N 分别为 15.2、13.0 及 6.59. 2 种重复单元的质子峰的峰面积比正比于二者的摩尔比,因此对于添加/不添加催化剂时 B 组分中 PC 重复单元和 PLA 重复单元的摩尔比均随着共混体系中 PLA 质量分数的增加而增加,这意味着当 PLA 质量分数越大时,参与反应的 PC 的量也更多,生成的共聚物也越多.

为了进一步证实以上的推测,精确计算出参加反应的 PC 的质量分数是非常必要的. 本文采

用称重的方法来计算共混过程中反应掉的 PC 的总量. 取一定量的未经过任何处理的 PLA/PC 共混物(A 组分)称重,记为 M_1 ,其中,共混物中 PC 的总质量(M_t)为 M_1X , X 是共混物中 PC 的质量分数. 因为参加反应的全部的 PC (PLA-co-PC 共聚物)都溶于 PLA 的良溶剂磷酸三甲酯中,所以反应掉的 PC (M_r) 的总量被记为 $M_t - M_2$, M_2 是烘干后的不溶物 1 的重量. 因此,反应掉的 PC 的质量百分数(P)可以定义为:

$$P = \frac{M_r}{M_t} = \frac{M_1X - M_2}{M_1X} \tag{1}$$

从表 3 中可以很明显看出,对于添加及不添加催化剂时发生反应的 PC 的百分含量均随着 PLA 含量的增加而增加,这表明当共混组分中 PLA 含量越多时,参与酯交换反应的 PC 分子的数量更多,即酯交换反应程度越大. 同时还发现对于

Table 3 The proton peak area ratio of the benzene ring structure of PC units and methyne of PLA units and weight fraction of reacted PC in deposit 1 (B component)

Sample	N (%)	M_1 (g)	M_2 (g)	X	P (%)
B _I	3.98	2.0032	0.576	0.3	4.15
B _{III}	3.32	2.0025	0.987	0.5	1.43
B _V	1.56	2.0031	1.398	0.7	0.3
C _I	15.2	2.0032	0.507	0.3	15.6
C _{III}	13.0	2.0026	0.944	0.5	5.72
C _V	6.59	2.0028	1.385	0.7	1.25

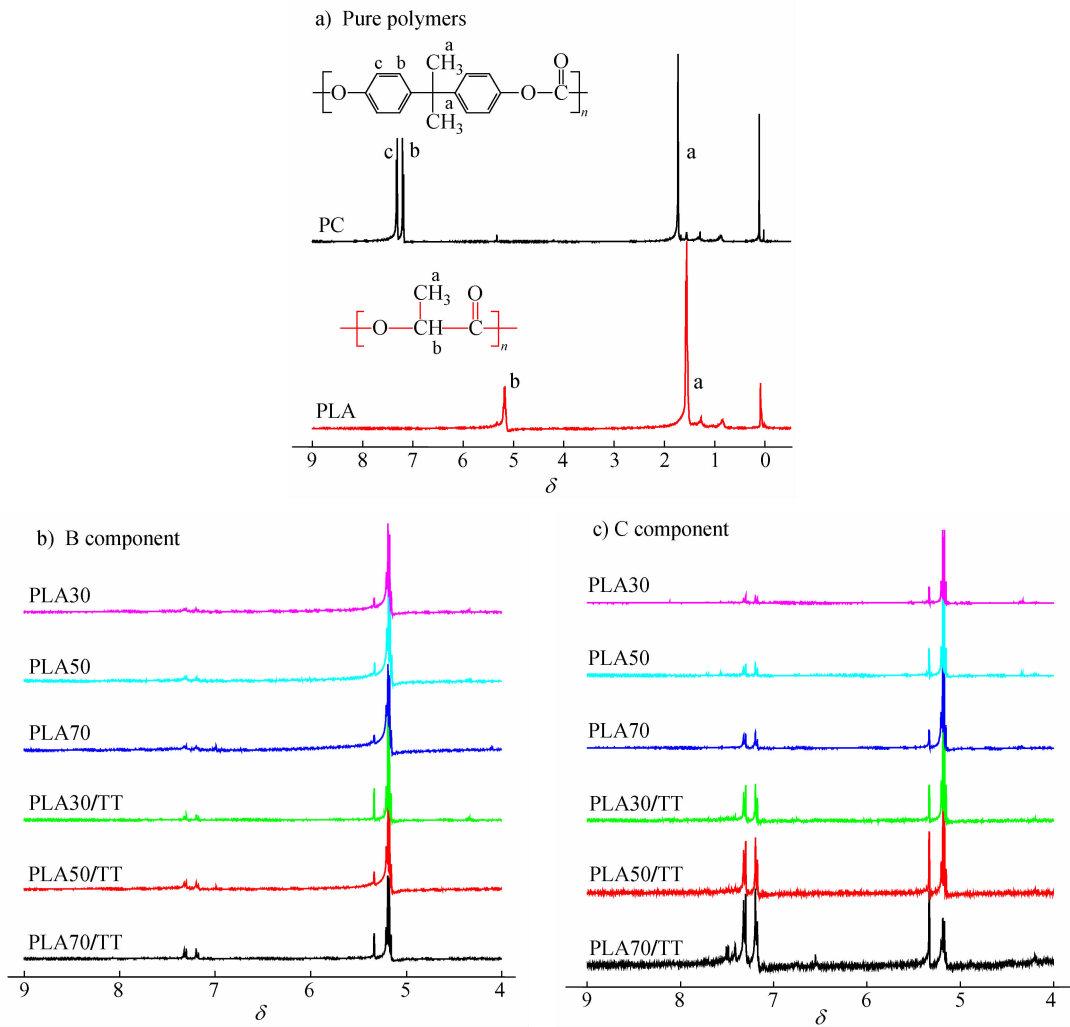


Fig. 2 ¹H-NMR spectra for neat polymers (a) , B components of polymer blends (b) and C components of polymer blends (c)

各个共混组分比, 催化剂加入后参与反应的 PC 分子链均增多, 这也进一步证明了钛酸四丁酯对于各个组分比的 PLA/PC 共混体系的酯交换反应都有效地起到了促进作用。

从图 2(c) 中可以看到 C 组分中即含有 PC 单元又含有 PLA 单元, 由于 PLA 不溶于环己酮, 所以分析认为 C 组分为反应生成的 PLA-co-PC 共聚物。共聚物 (C 组分) 中 PC 重复单元和 PLA 重复单元的摩尔比 n_{PC}/n_{PLA} 可以通过计算核磁图谱中 PC 单元中苯环的质子峰 ($\delta = 7.2 \sim 7.3$) 的峰面积与 PLA 单元 ($\delta = 5.1 \sim 5.2$) 中次甲基的质子峰的峰面积比来得到, 对于不同共混体系的计算结果如表 4 中所示。对于纯共混体系, 当 PLA 质量分数为 70%, 50% 及 30% 时 n_{PC}/n_{PLA} 分别为 0.040, 0.033 及 0.015, 而对于加入催化剂的共混体系, 当 PLA 质量分数为 70%, 50% 及 30% 时 n_{PC}/n_{PLA} 分别为 0.323、0.165 及 0.070。从中可以

看出, 对于各个组分比的共混物, 催化剂的加入都影响了共聚物的结构, 而且无论体系中含有或是不含有催化剂, 不同组分比的 PLA/PC 共混体系中形成的共聚物的结构也并不相同, 这表明组分比不同时酯交换反应的机理也不同。

酯交换反应是在界面处进行的, 反应位置有限, 但在界面处酯基的浓度却很高, 这就促使了界面区域处的两种聚合物主链间发生多次酯交换反应的机会大大增加。因此, 在界面处聚合物链的构象就成为反应的主导因素。当 PLA 为连续相时, 由流变数据可以计算出分散相 PC 和连续相 PLA 的黏度比为 20, 我们用扩散界面方法^[31,32]模拟简单剪切流场中形变液滴内外的剪切速率分布, 发现液滴外部基质中的剪切速率高于液滴内部的剪切速率, 最大剪切速率比约为 $\dot{\gamma}_{PLA}/\dot{\gamma}_{PC} \approx 16$ 。此外, 通过流变数据可以计算出 PLA 和 PC 的末端松弛时间比约为 $\lambda_{PLA}/\lambda_{PC} \approx 0.16$ 。链段是否

Table 4 Proton peak areas ratio N , mole ratio $n_{\text{PC}}/n_{\text{PLA}}$ of the benzene ring structure of PC repeating unit and methyne of PLA repeating unit of PLA-co-PC copolymer from deposit 2 (C component), weight and mole number of PC-co-PLA copolymer

sample	N (%)	$n_{\text{PC}}/n_{\text{PLA}}$ ^a	$W_{\text{PC-co-PLA}}$ ^b (g)	$N_{\text{PC-co-PLA}}$ ^c × 10 ⁶ (mol)
B _I	32	0.040	0.100	2.25
B _{III}	26	0.033	0.068	1.42
B _V	12	0.015	0.041	0.86
C _I	258	0.323	0.088	5.09
C _{III}	132	0.165	0.077	3.36
C _V	56	0.070	0.044	1.26

^a $n_{\text{PC}}/n_{\text{PLA}}$ is the mole ratio of PC repeating unit and PLA repeating unit in copolyester; ^b $W_{\text{PC-co-PLA}}$ is the weight of PC-co-PLA copolymer in per gram PLA/PC blend; ^c $N_{\text{PC-co-PLA}}$ is the mole number of PC-co-PLA copolymer in per gram PLA/PC blend.

容易取向与 Deborah 数 (De 定义为聚合物的剪切速率和末端松弛时间的乘积) 有关, De 越大, 链段就越容易发生取向. 计算可得在 PLA 为连续相的体系中, PLA 和 PC 的 Deborah 数之比至少约为 $De_{\text{PLA}}/De_{\text{PC}} \approx 2.5$, 因此在界面附近的 Deborah 数较大的 PLA 链段更容易沿着界面取向, 因而 PLA 链段有更多的机会与界面附近未反应的 PC 分子链发生第二次酯交换反应, 最终导致参与反应的 PC 分子的量增加, 共聚物上的 PC 链段增多. 当 PC 作为连续相时, 通过模拟计算得出液滴内部和液滴外部的最大剪切速率比约为 $\dot{\gamma}_{\text{PLA}}/\dot{\gamma}_{\text{PC}} \approx 8$, PLA 和 PC 的 Deborah 数之比约为 $De_{\text{PLA}}/De_{\text{PC}} \approx 1.3$, 说明是共聚物中的 PLA 链段与 PC 链段的沿界面取向的能力接近, PLA 链段和 PC 链段都可能与界面附近未反应的 PC 分子或 PLA 分子发生进一步的酯交换反应. 这说明在 PLA 为连续相和 PC 为连续相的体系中, 由于 PLA 链段沿界面取向程度的不同, 共聚物发生二次酯交换反应的几率不同, 造成在共混物组成不同的情况下形成了不同结构的酯交换产物. 当共混物呈双连续相形态时, 参与反应的 PC 含量及共聚物中 PC 链段的含量介于上述两者之间.

PC 和 PLA 的聚合度分别为 39.4 和 1194.4, 如果假设酯交换反应发生在聚合物链的中间位置, 那么 PC 分子和 PLA 分子发生一次酯交换反应所形成的共聚物中 PC 链段与 PLA 链段的摩尔比 $n_{\text{PC}}/n_{\text{PLA}}$ 约为 0.03, 共聚物分子可以表示为 $\text{PC}_3\text{PLA}_{100}$. 纯 PLA/PC (50/50) 共混体系中共聚物的摩尔比 $n_{\text{PC}}/n_{\text{PLA}}$ 与这个值相当接近, 这说明在共混过程中 PLA 分子链与 PC 分子链之间只发生了一次酯交换反应. 在纯 PLA/PC (70/30) 共混体系中, 共聚物的 $n_{\text{PC}}/n_{\text{PLA}}$ 约为 0.040, 这说明共聚物中 PC 的含量要比只发生一次酯交换反应所产生的共聚物中的 PC 含量多. 由上面分析可知, 当

PLA 为连续相时, PLA 分子链要比 PC 分子链更容易在界面处取向, 使形成的共聚物 ($\text{PC}_3\text{PLA}_{100}$) 中的 PLA 链段与界面处的 PC 分子链发生进一步的酯交换反应. 如果仍然假设酯交换反应只发生在 PLA 链段和 PC 分子链的中间位置, 那么生成的 2 种共聚物的分子结构分别为 $\text{PC}_3\text{PLA}_{50}\text{PC}_3$ 和 $\text{PC}_3\text{PLA}_{50}$, 如果所有的共聚物在完成第一次酯交换反应后又与 PC 分子链发生了第二次酯交换反应, 那么产物中 PC 重复单元和 PLA 重复单元的平均摩尔比 $n_{\text{PC}}/n_{\text{PLA}}$ 为 0.09. 因此, 对于纯 PLA/PC (70/30) 共混体系, 可以认为有一部分酯交换产物与 PC 分子链进行了第二次酯交换反应. 对于纯 PLA/PC (30/70) 共混体系, 共聚物的 $n_{\text{PC}}/n_{\text{PLA}}$ 约为 0.015, 低于 PC 与 PLA 发生一次酯交换反应产物的平均摩尔比 (0.03), 可能是部分生成的共聚物与 PLA 链发生了第二次酯交换反应. 同理, 根据上面假设, 可以计算出共聚物中的 PLA 链段与 PC 分子发生三次和四次酯交换反应所形成的共聚物中 PC 重复单元与 PLA 重复单元的平均摩尔比 $n_{\text{PC}}/n_{\text{PLA}}$ 分别约为 0.21 和 0.45.

对于加入钛酸四丁酯作为催化剂的共混体系, 当 PLA 质量分数为 70% 时, 共混体系中共聚物的摩尔比 $n_{\text{PC}}/n_{\text{PLA}}$ 为 0.323, 远远大于纯共混体系中共聚物的组成比, 可以认为共聚产物是通过 3 到 4 次与 PC 分子链的酯交换反应得到的. 当 PLA 质量分数为 30% 时, 共混体系中共聚物的摩尔比 $n_{\text{PC}}/n_{\text{PLA}}$ 为 0.07, 高于 PC 与 PLA 发生一次酯交换反应产物的平均摩尔比 (0.03), 说明部分共聚物与 PC 分子链发生了二次酯交换反应. 可以看出, 加入催化剂后, PLA/PC 30/70 体系界面反应的机理发生了改变, 生成的 PLA-co-PC 共聚物都发生了第二次酯交换反应, 不添加催化剂时共聚物与界面附近的 PLA 发生二次酯交换, 导致共聚物中 PC 链段的含量降低, 而添加催化剂后

共聚物与界面附近的 PC 发生二次酯交换,导致共聚物中 PC 链段的含量增加. 如上分析,在 PLA/PC 30/70 体系中,PLA 链段和 PC 链段在沿界面取向的能力接近,说明二者都能进一步发生酯交换反应,而实际发生反应的几率与 PLA 链段(PC 链段)与 PC 分子(PLA 分子)接触的几率(与链段长度相关)和反应几率相关,而反应几率由酯交换反应速率和反应基团的运动性决定,这里基团的运动可以用链段平衡时间(链段的平衡时间 t_e 指管子理论^[33]中链段径向运动到管子直径的时间)表示. 不添加催化剂时,酯交换反应速率较慢,发生二次酯交换反应主要由链段运动的动力学决定,PC 链段的平衡时间要远大于 PLA 链段的平衡时间,对于 PC 链段而言,其局部 Damkohler 数 Da_{local} (等于反应速率 k_t 乘以链段平衡时间)较大,使 PC 链段更容易和 PLA 分子发生二次酯交换反应. 添加催化剂后,反应速率大大增加,使得 PLA 链段的局部 Damkohler 数增加,加上 PLA 链段较长,有更大的与 PC 分子的接触几率,因此二次酯交换反应变成以 PLA 链段与 PC 分子之间的反应为主,如图 3 所示.

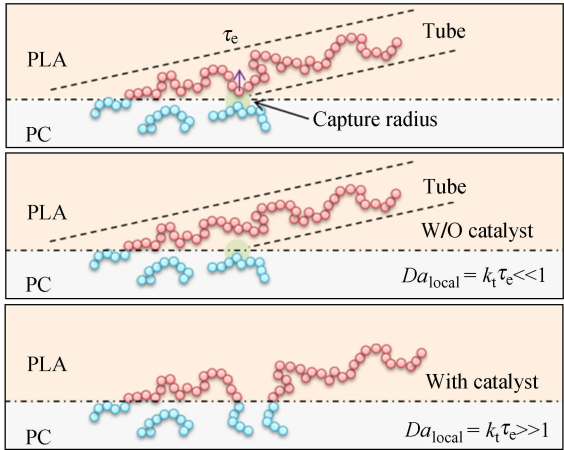


Fig. 3 Schematics of interfacial reaction with the orientation of chain segment

此外,根据表 3 中发生反应的 PC 分子的量(P)和表 4 中共聚物中 PC 重复单元和 PLA 重复单元的摩尔比(n_{PC}/n_{PLA})可以很容易地计算出共混过程中生成共聚物的总质量 WPC-co-PLA,根据共聚物的总质量 WPC-co-PLA 和共聚物的分子结构可以计算出共混过程中生成的共聚物的总摩尔数 $N_{PC-co-PLA}$,如表 4 中所示. 可以看出,无论对于纯共混体系还是加入酯交换催化剂的共混体系,随着 PLA 的质量分数的增加,酯交换反应次数增

加,生成的共聚物的总质量和总摩尔数均增加,尤其是催化剂的加入更拉大了这种差距. 而且从表 2 中可以看出,与纯共混体系相比,当加入催化剂后,PLA 为连续相时的分散相粒径较 PC 为连续相时降低的更多,这正是因为 PLA 为连续相时共混过程中虽然产生的共聚物的总质量不一定增加,但由于反应速度的加快导致多次酯交换反应的发生,使得生成的共聚物分子量降低,从而使产生的共聚物的总摩尔数较 PC 为连续相时的更多,从而有更多的共聚物在界面处起到了乳化的作用,更大程度地降低了界面张力,从而提高了两相的相容性,减小了分散相的尺寸.

需要指出的是,共混物组成对于反应共混中界面反应的影响还取决于反应机理. 周伟等^[19]通过对聚烯烃弹性体/聚苯乙烯 (POE/PS) 的烷基化反应的研究发现,相形态对聚合物原位增容共混反应有显著的影响,界面反应的进程与界面形态的变化能力直接相关,对于双连续结构的共混物,由于其形态稳定性最差,因而最有利于界面反应的发生,而在海岛结构的共混体系中,界面反应的进程则取决于界面变形的难易程度,黏度比小的体系更容易发生界面反应. 而在本文的 PLA/PC 共混体系中,黏度比为 20 的海岛结构的 PLA/PC (70/30) 共混体系却具有最高的酯交换反应的能力. 这是因为对于一般的界面反应,通常都是假设界面处只发生一次化学反应,并且只有通过剪切使界面更新才能促进界面反应的发生^[18],而对于可能发生多次反应的酯交换反应共混体系,由于在界面处的酯基基团的密度非常高,基团之间很容易发生碰撞而进行多次酯交换反应,所以酯交换反应的发生不仅仅依赖于界面的更新能力,还受到分子链在界面处的取向排列和催化剂的影响. 在 PLA 为连续相的 PLA/PC 共混体系中,与双连续结构和 PC 为连续相的海岛结构相比,PLA 分子链沿界面的取向程度更高,从而促使了更多的酯交换反应的发生.

3 结论

本文研究了酯交换催化剂存在下 PLA 与 PC 的反应共混过程,考察了流场中不同组分比的 PLA/PC 共混体系酯交换反应机理和酯交换反应对相形态的影响. 研究发现,对于各个共混组分比,催化剂加入后参与反应的 PC 分子的量增加,生成的共聚物结构不同,共聚物的总摩尔数增加,

分散相尺寸得到不同程度地降低,尤其是 PLA 作为连续相时分散相尺寸降低更多,双连续组区间变窄,这表明钛酸四丁酯有效地促进了 PLA/PC 酯交换反应,并且影响了酯交换反应的机理.对于酯交换界面反应而言,大分子在界面附近的

构象、化学反应速度以及链段的平衡时间直接决定了反应的机理和进程,这些结构因素又受到大分子的松弛时间、剪切速率、组分的黏度比等因素的影响.

REFERENCES

- 1 Drumright R E, Gruber P R, Henton D E. *Adv Mater*, 2000, 12: 1841 ~ 1846
- 2 Tsuji H, Miyauchi S. *Polymer*, 2001, 42: 4463 ~ 4467
- 3 Grijpma D W, Pennings A J. *Macromol Chem Phys*, 1994, 195: 1633 ~ 1647
- 4 Doi Y, Fukuda K. *Biodegradable Plastics and Polymers*, 1994, 30: 150 ~ 174
- 5 Ray S S, Yamada K, Okamoto M, Ueda K. *Polymer*, 2003, 44: 857 ~ 866
- 6 Semba T, Kitagawa K, Ishiaku U S, Hamada H. *J Appl Polym Sci*, 2006, 101: 1816 ~ 1825
- 7 Yeh J T, Wu C J, Tsou C H, Chai W L, Chow J D, Huang C Y, Chen K N, Wu C S. *Polym Plast Technol Eng*, 2009, 48: 571 ~ 578
- 8 Anderson K S, Hillmyer M A. *Polymer*, 2004, 45: 8809 ~ 8823
- 9 Wang Y, Hillmyer M A. *J Polym Sci: Part A, Polym Chem*, 2001, 39: 2755 ~ 2766
- 10 Reddy N, Nama D, Yang Y. *Polym Degrad Stab*, 2008, 93: 233 ~ 241
- 11 Yoo T W, Yoon H G, Choi S J, Kim M S, Kim Y H, Kim W N. *Macromol Res*, 2010, 18: 583 ~ 588
- 12 Su Z Z, Li Q Y, Liu Y J, Hu G H, Wu C F. *Eur Polym J*, 2009, 45: 2428 ~ 2433
- 13 Oyama H T. *Polymer*, 2009, 50: 747 ~ 751
- 14 Lee J B, Lee Y K, Choi G D. *Polym Degrad Stab*, 2011, 96: 553 ~ 560
- 15 Hashima K, Nishitsuji S, Inoue T. *Polymer*, 2010, 51: 3934 ~ 3939
- 16 Wang Yanyan(王燕燕), Wang Yuzhong(王玉忠). *Polymer Materials Science and Engineerin(高分子材料科学与工程)*, 2009, 25: 45 ~ 48
- 17 Zhang Jie(张洁), Wu Defeng(吴德峰), Zhou Weidong(周卫东), Zhang Ming(张明). *Acta Polymeric Sinica(高分子学报)*, 2011, (2): 139 ~ 143
- 18 Feng L F, Hu G H. *AIChE Journal*, 2004, 50: 2604 ~ 2612
- 19 Zhou Wei(周伟), Zhou Chixing(周持兴), Yu Wei(俞炜). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2010, (6): 747 ~ 752
- 20 Tol R T, Groeninckx G, Vinckier I, Moldenaers P, Mewis J. *Polymer*, 2004, 45: 2587 ~ 2601
- 21 Verhoogt H, van Dam J, Posthuma de Boer A. *Adv Chem Ser*, 1994, 239: 333 ~ 342
- 22 Dedecker K, Groeninckx G. *Polymer*, 1998, 39: 4993 ~ 5001
- 23 Kitayama N, Keskkula H, Paul D R. *Polymer*, 2000, 41: 8041 ~ 8048
- 24 Chuai C Z, Almdal K, Lyngaae-Jorgensen J. *Polymer*, 2003, 44: 481 ~ 489
- 25 Bourry D, Favis B D. *J Polym Sci, Part B: Polym Phys*, 1998, 36: 1889 ~ 1909
- 26 Willis J M, Caldas V, Favis B D. *J Mater Sci*, 1991, 26: 4742 ~ 4751
- 27 Yu W, Zhou C X. Inoue T. *J Polym Sci: Part B, Polym Phys*, 2000, 38: 2390 ~ 2396
- 28 De Bruijn R A. *Deformation and Breakup of Drops in Simple Shear Flows*. Doctoral Dissertation of Eindhoven Univ Technol, The Netherlands, 1989
- 29 Jansen K M B, Agterof W G M, Mellema J. *J Rheol*, 2001, 45: 227 ~ 236
- 30 Zhou J, Yu W, Zhou C X. *Polymer*, 2009, 50: 4397 ~ 4405
- 31 Yu W, Zhou C X. *J Polym Sci: Part B, Polym Phys*, 2008, 46: 1505 ~ 1514
- 32 Yu W, Zhou C X. *J Polym Sci: Part B, Polym Phys*, 2007, 45: 1856 ~ 1869
- 33 Doi M, Edwards S F. *The Theory of Polymer Dynamics*. Oxford: Oxford University Press, 1986. 1 ~ 391

TRANSESTERIFICATION BETWEEN POLY(LACTIC ACID) AND POLYCARBONATE UNDER FLOW FIELD AND ITS INFLUENCE ON MORPHOLOGY OF THE BLENDS

Chun-yan Liu, Chi-xing Zhou, Wei Yu

(Advanced Rheology Institute, School of Chemistry and Chemical Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240)

Abstract Tetraethyl titanate has been selected as transesterification catalyst of poly(lactic acid) (PLA) and polycarbonate (PC) to investigate transesterification mechanism between poly(lactic acid) (PLA) and polycarbonate (PC) and the influence of transesterification reaction on the morphology of blends with different compositions. It is found that the transesterification reaction time, the fraction of reacted PC, the composition of polycarbonate in copolymer, the weight and mole number of PC-co-PLA copolymer increase substantially with the increasing of the composition of poly(lactic acid) in the blends no matter the catalyst is added or not. The difference in the amount of the reacted PC between 70/30 and 30/70 blends increases further with the addition of catalyst due to the easier alignment of PLA segments in copolymers along the interface when poly(lactic acid) is the continuous phase as compared with polycarbonate to be the continuous phase. Moreover, the interfacial reaction mechanism in PLA/PC 30/70 blend is found to be changed with the addition of catalyst since the dominated factor that influences the ester exchange reaction has changed. Furthermore, the domain size of dispersed phase decreases due to the promotion of transesterification by tetraethyl titanate. Especially, larger mole number of copolymer in blends with PLA as continuous phase is produced when catalyst is added, which causes a more evident decrease in domain size in blends with PLA as continuous phase as compared to that in blends with PC as continuous phase.

Keywords Transesterification, Morphology, Flow field, PLA/PC