

· 快报 ·

PLA/PBS/DCP 反应共混体系的结晶行为研究*

季得运 刘正英 兰小蓉 吴 枫 华 笋 杨鸣波**

(四川大学高分子科学与工程学院 高分子材料工程国家重点实验室 成都 610065)

摘 要 通过熔融共混法制备了一系列聚乳酸(PLA)/聚丁二酸丁二醇酯(PBS)物理共混试样及 PLA/PBS/过氧化二异丙苯(DCP)反应共混试样,采用示差扫描量热分析(DSC)法研究了物理共混试样结晶行为及反应共混试样的特殊结晶行为. 结果发现,PLA 与 PBS 的物理共混并未改善 PLA 的结晶性,而 PLA/PBS/DCP 反应共混时生成的交联/支化结构可起到异相成核作用,从而明显改善了反应共混体系的结晶性能,且随着 DCP 含量的增加,共混体系中两相结晶行为出现交替变化.

关键词 聚乳酸, 反应共混, 结晶行为

聚乳酸(PLA)是最具潜力的可降解高分子材料之一,它源于自然回归于自然^[1~3]. 但 PLA 分子链刚硬,在加工过程中结晶速率慢,影响了其制品的力学性能^[4]和耐热性^[5]. 近年来,研究者们主要通过 PLA 与其他高聚物共混^[6,7]、加入成核剂^[8,9]、PLLA 与 PDLA 形成立构络合结构^[10,11]等方法来改善 PLA 的韧性及结晶性能. 但这些方法都存在一定局限性,如共混物相容性问题;成核剂对结晶 PLA 韧性的影响;PLLA/PDLA 立构络合物的形成条件苛刻问题,都是亟待解决的. Li 等^[12]采用 WAXD 和 POM 在线跟踪的方法研究了 PLLA 在静态以及存在剪切条件下的非等温结晶行为,结果发现,降温速率对 PLLA 的静态结晶有重要影响,适当的减小降温速率有利于 PLLA 在降温过程中的结晶. 在降温过程中,适当的剪切和降温速率会使部分分子链发生取向,从而可以促进 PLLA 的结晶. 最近,反应共混引起了许多研究者的关注,因此,利用反应共混的方法改善 PLA 韧性的同时来改善 PLA 结晶性能的研究具有重要的应用价值.

本文通过转矩流变仪共混制备得到一系列 PLA/PBS 物理共混试样以及 PLA/PBS/DCP 的反应共混试样. 研究了反应共混体系的凝胶含量、熔体流动速率(MFR),并利用 DSC 手段来研究 PLA/PBS 物理共混物和 PLA/PBS/DCP 反应共混物的结晶行为.

1 实验原料及主要设备

聚乳酸(PLA-110), $M_w = 1.0 \times 10^5$,浙江海正集团有限公司;聚丁二酸丁二醇酯(PBS HX-B601), $M_w = 1.2 \times 10^5$,安庆和兴化工有限责任公司;过氧化二异丙苯(DCP),成都市科龙化工试剂厂. 转矩流变仪(XSS-300, TORQUE RHEOMETER),上海科创橡塑机械设备有限公司;示差扫描量热仪(DSC),美国 TA 仪器公司;XNR-400 熔体流动速率仪,承德市金建检测仪器有限公司.

2 试样制备

实验前,先将 PLA 和 PBS 粒料于真空烘箱中 60℃ 下干燥 24 h. 物理混合和反应混合实验在转矩流变仪中进行,温度控制在 180℃,转速为 50 r/min. 将 PLA 和 PBS 粒料混合均匀后加入达到预设温度的转矩流变仪密炼室内,混合 5 min 得到物理共混试样;将 PLA 和 PBS 粒料混合均匀后加入达到预设温度的转矩流变仪密炼室内,1 min 后加入 DCP,再混合 9 min 后得到反应共混试样;纯 PLA 及 PBS 与物理共混试样经历同样热历史作为对比样.

3 PLA/PBS 物理共混的结晶行为

利用 DSC 考察 PLA/PBS 物理共混试样的结晶性能. 升降温速率为 10 K/min,氮气氛围保护.

图 1 是 PLA、PBS 及 PLA/PBS 物理共混试样的 DSC 曲线. 从中可以看出纯 PLA 及 PBS 的结晶行为与文献报道一致,但令人感兴趣的是,易结

* 2012-02-21 收稿,2012-04-16 修稿;国家自然科学基金(基金号 51033003)资助项目.

** 通讯联系人, E-mail: yangmb@scu.edu.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2012.12045

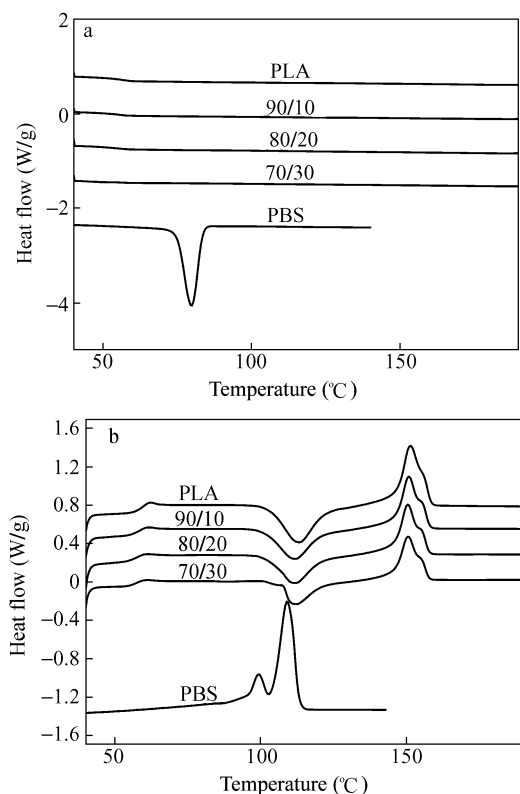


Fig. 1 DSC thermograms for PLA, PBS and PLA/PBS blends cooled at 10 K/min (a) and subsequently heated at 10 K/min (b)

晶的柔性链 PBS 的加入,并未促进 PLA 在降温过程中出现结晶,甚至共混物中的 PBS 相也不再结晶(图 1(a)),且 PBS 的加入对 PLA 的玻璃化转变温度以及熔点无明显影响,而对 PLA 的冷结晶温度略有降低,但不随着 PBS 的含量增加继续逐渐降低(图 1(b)).这与 Park^[13]及 Yokohara^[14]等的研究结果不一致,分析认为与本研究使用的 PBS 的相对分子量较高有关, Park 和 Yokohara 的研究中, PLA 的相对分子量要远远大于 PBS 的相对分子量,低相对分子量 PBS 起到增塑的作用并促进了 PLA 的结晶.本实验中的 PBS 相对分子量高于 PLA,虽然 PBS 分子链较柔顺,但当它与低于本身相对分子量的 PLA 共混时,并不会促进 PLA 在降温过程中结晶,反而使得体系中 PLA 和 PBS 的分子链运动互相受阻,因而两相均不结晶.

4 PLA/PBS/DCP 反应共混物的凝胶含量

室温下将各反应共混试样真空干燥称重后在溶剂氯仿中溶解 48 h 后抽提得到不溶的凝胶烘干后称重,凝胶的重量与原试样的重量之比即为凝胶含量^[15].

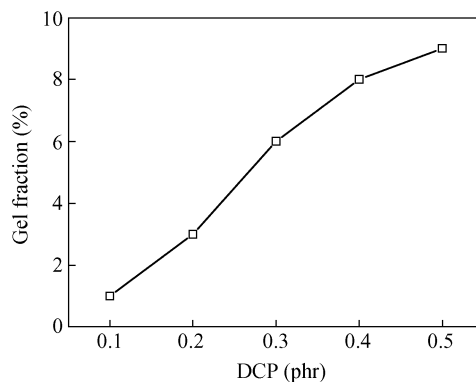


Fig. 2 The gel fraction of the PLA/PBS/DCP blends

图 2 给出的是 PLA/PBS/DCP 反应共混物的凝胶含量随 DCP 含量的变化.这表明 DCP 高温下分解,使 PLA 和 PBS 主链上产生了自由基活性点,从而使 PLA 或 PBS 自身或互相发生交联/支化反应.随着 DCP 含量增加凝胶的含量逐渐增加,当 DCP 的含量大于 0.3 phr 时反应体系内凝胶的含量增加缓慢,可认为是由于较多的 DCP 加入后,DCP 分解产生的自由基有一部分自身发生终止反应,而使 DCP 对大分子的交联/支化反应的效率不随 DCP 含量增加而正比增大.

5 熔体流动速率(MFR)测定

取适量经过真空干燥后的各试样,在 190℃ 下的熔体流动速率仪中进行测定,测定载荷为 2.16 kg.

表 1 给出的是 PLA 和 PLA/PBS/DCP 反应共混试样的熔体流动速率值.可以看出,在没有加入 DCP 时,即 80/20/0 试样的熔体流动速率要低于纯 PLA.这是由于 PBS 熔点较 PLA 低,当它与 PLA 共混时体系的流动性增加.加入 DCP 后,可以很明显的看出,反应共混物的熔体流动速率随着 DCP 含量的增加逐渐降低,这表明加入 DCP 后体系中发生了交联/支化反应.另外,当 DCP 含

Table 1 The MFR values for PLA and PLA/PBS blends with different contents of DCP

Sample	MFR (g/10min)
PLA	8.4
80/20/0	12.0
80/20/0.1	5.4
80/20/0.2	4.9
80/20/0.3	3.7
80/20/0.4	3.2
80/20/0.5	3.0

量大于 0.3 phr 时反应共混物的熔体流动速率值降低程度变小,这一结果分析与图 2 中反应共混体系中凝胶含量的结果分析一致.

6 PLA/PBS/DCP 反应共混的特殊结晶行为

反应共混试样的 DSC 测定方法与物理共混试样的相同,此处不再累述.

图 3 为 PLA/PBS/DCP 反应共混体系的结晶行为.可以看出,DCP 的加入有效改善了共混体系降温过程中的结晶性.可以认为加入 DCP 后体系中生成的交联/支化结构充当了成核点的作用^[16].且需要注意的是,随 DCP 含量的增加,共混物中两相的结晶行为出现交替变化.当 DCP 的含量小于 0.3 phr 时,在 80℃ 附近出现 PBS 相结

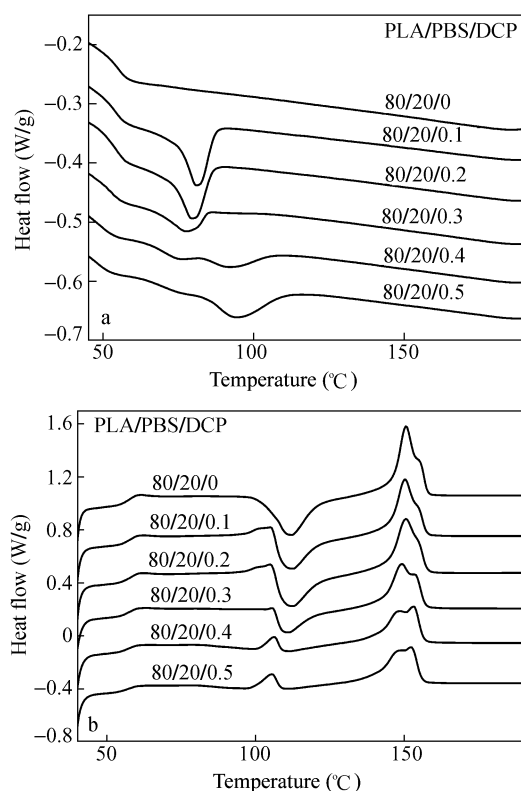


Fig. 3 DSC thermograms for PLA/PBS/DCP blends cooled at 10 K/min (a) and subsequently heated at 10 K/min (b)

晶.相对于 PLA, PBS 主链上有更多的活泼氢, DCP 分解时可以更多的在 PBS 主链上形成活性点,因而当 DCP 含量较低时大部分的交联/支化结构是由 PBS 生成.当 DCP 的含量继续增加到 0.4 phr 时,除 PBS 结晶外,95℃ 处也出现了 PLA 相的结晶.而当 DCP 含量增加到 0.5 phr 时, PLA 相结晶更加明显,而 80℃ 处 PBS 相结晶峰则减弱,这可认为是当 DCP 含量较高时,体系中有更多的交联/支化结构生成,即产生了更多的成核点,因而较 PBS 链短的 PLA 链开始结晶, PLA 的结晶阻碍 PBS 相的结晶导致 PBS 相结晶峰变弱.由图 3(b) 中可知, DCP 的加入改善了反应共混体系降温过程中的结晶能力,导致体系中 PLA 的冷结晶峰逐渐减弱,此峰与 105℃ 左右处 PBS 的熔融峰存在部分重叠^[17],随 DCP 含量增加,反应共混体系中 PLA 的冷结晶变弱,使得 PBS 的熔融峰更明显.到 155℃ 左右是 PLA 的熔融双峰,其中,第一个熔融峰为冷结晶的熔融,随着反应共混体系中 DCP 含量增加,冷结晶逐渐减弱,因而第一个熔融峰逐渐变小.第二个熔融峰为降温过程中的结晶及升温过程中进一步完善结晶的熔融,随着反应共混体系中 DCP 含量增加,降温过程 PLA 结晶能力增强,第二个熔融峰逐渐变得明显.

7 结论

(1) PLA 的结晶能力较 PBS 差,当相对分子量较高的 PBS 与 PLA 共混时, PBS 的加入并未促进 PLA 在降温过程中发生结晶,且物理共混物中的 PBS 相也不结晶.

(2) PLA/PBS/DCP 反应共混时, DCP 充当引发剂促使该体系发生了交联/支化反应,体系中的凝胶含量随着 DCP 含量的增加而增加,且反应共混体系的熔体流动速率值随着 DCP 含量增加而减小.

(3) 对于 PLA/PBS/DCP 反应共混而言,由于体系中有可以起到异相成核作用的交联/支化结构生成,因此较好的改善了 PLA 的结晶能力.

REFERENCES

- 1 Jiao M L, Zhao B Q, Wan T Y. *Polymer*, 2007, 48: 4196 ~ 4204
- 2 Maharana T, Mohanty B, Negi Y S. *Prog Polym Sci*, 2009, 34: 99 ~ 124
- 3 Saara I, Minna H, Ann A, Anders S. *Biomacromolecules*, 2011, 12: 523 ~ 532
- 4 Angela M H, Ellen C L. *J Appl Polym Sci*, 2008, 107: 2246 ~ 2255
- 5 Hideto T, Ippei F. *Polymer*, 2003, 44: 2891 ~ 2896
- 6 Hantao Z, Changhai Y, Luoxin W. *Polym Bull*, 2010, 64: 471 ~ 481

- 7 Hanwen X, Wei L, Jentaut Y. J Appl Polym Sci, 2009, 112: 3754 ~ 3763
- 8 Hongbo L, Michel A H. Polymer, 2007, 48: 6855 ~ 6866
- 9 Naoshi K, Atsushi S, Takahiro H. J Appl Polym Sci, 2007, 103: 244 ~ 250
- 10 Hideto T, Takeshi W, Yuzuru S, Yu S. Polymer, 2010, 51: 4937 ~ 4947
- 11 Yong H, Ying X, Jia W, Zhong Y F. Polymer, 2008, 49: 5670 ~ 5675
- 12 Li X J, Zhong G J, Li Z M. Chinese J Polym Sci, 2010, 28(3): 357 ~ 366
- 13 Park J W, Im S S. J Appl Polym Sci, 2002, 86: 647 ~ 655
- 14 Yokohara T, Yamaguchi M. Eur Polym J, 2008, 44: 677 ~ 685
- 15 Zhiyuan J, Kunyu Z, Juanjuan T, Changyu H, Lisong D, Yuming Y. J Appl Polym Sci, 2009, 111: 1530 ~ 1539
- 16 Kim D J, Kim W S, Lee D H, Min K E, Park L S, Kang I K, Jeon I R, Seo K H. J Appl Polym Sci, 2001, 81: 1115 ~ 1124
- 17 Lee S, Lee J W. Korea-Aust Rheol J, 2005, 17: 71 ~ 77

STUDY ON THE CRYSTALLIZATION BEHAVIOR OF PLA/PBS/DCP REACTIVE BLENDS

De-yun Ji, Zheng-ying Liu, Xiao-rong Lan, Feng Wu, Sun Hua, Ming-bo Yang

(State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering, College of Polymer Science and Engineering,
Sichuan University, Chengdu 610065)

Abstract The poly(lactic acid)/poly(butylene succinate) (PLA/PBS) blends with and without dicumyl peroxide (DCP) were prepared by melt mixing and the crystallization behaviors of the blends were investigated using a differential scanning calorimeter (DSC). The results showed that the crystallization ability of PLA was not improved when it was blended with PBS because of the higher molecular weight of PBS than that of PLA in this research, which was not in accord with results of some other researchers. However, the crystallization ability of PLA in the reactive blends (PLA/PBS/DCP) was promoted after the addition of different amount of DCP, because some crosslinked (or grafted) structures were generated in this matrix, and the crosslinked (or grafted) structures acted as nucleating points. It is found that when the content of DCP was from 0.1 phr to 0.3 phr, the crystallization was mostly caused by PBS, and this crystallization reduced with increasing the DCP content. When the content of DCP was above 0.3 phr, that is to say, PLA began to crystallize when the DCP content was 0.4 phr. The crystallization of PLA was enhanced with further increasing the content of DCP, while the crystallization of PBS was weakened in the same situation. In other words, the crystallization behavior of PLA and PBS in the PLA/PBS/DCP reactive blends was mostly depended on the DCP content.

Keywords PLA, Reactive blend, Crystallization behavior