

## 聚乙烯/聚己内酯-聚乙二醇共聚物共混物组分相容性 及其光水双降解的研究\*

柯毓才\*\* 贝建中 李 泽 王文昌 王身国

(中国科学院化学研究所 北京 100080)

**摘 要** 用动态力学振簧仪、DSC、FT-IR、光辐照、浸水降解法研究了马来酸酐化线型低密度聚乙烯(MPE)/聚己内酯-聚乙二醇共聚物(PCE)共混物的组分相容性、晶区的熔化和结晶行为以及降解特性. 结果表明, 马来酸酐化是发生在 LLDPE 短支链的甲基末端上并通过马来酸酐与 PCE 的羟基形成氢键相互作用, 使两组分存在部分相容性, PCE 的主转变与 MPE 支链的  $\beta$  转变发生内移现象. 在共混物中加入乙烯-丙烯酸共聚物(EAA)可以起增容作用, 同时使 MPE 和 PCE 组分的熔点和熔化热进一步下降. 对不同含量 PCE 的 MPE/PCE/EAA 共混物的降解特性的研究表明, PCE 的加入使体系发生光、水降解, 且随 PCE 含量的增加降解速度加快. 光-水联合作用的降解速度比单一光或水降解更快.

**关键词** 马来酸酐化聚乙烯, 聚己内酯-聚乙二醇共聚物, 相容性, 光-水联合降解

为解决所谓白色污染, 自 70 年代以来, 人们开展了可生物降解塑料的研究. 可生物降解塑料不但可以缓解环境污染问题, 而且在医学领域也有广泛应用. 如用作外科修复和胶囊材料<sup>[1,2]</sup>. 最早, 人们使用可被细菌分解的淀粉等合成降解材料. 但缺点是, 与人及牲畜争夺有限的粮食资源. 过后, Schindler<sup>[3]</sup>合成了降解较单一均聚物快的 DL 丙交酯与  $\epsilon$ -己内酯的无规共聚物. 近年来发现, 聚己内酯(PCL)、聚乙二醇(PEG), 加入聚合物中, 可以制成既可光降解又可生物降解的塑料<sup>[4~9]</sup>. 因为 PEG 的吸水性好, 进入聚合物的水分子可攻击 PCL 的酯基, 使其水解, 而 PCL 的酯基易吸收紫外线, 来攻击 PEG 的醚键, 达到光生双降解的目的<sup>[9]</sup>. 把 PEG 与 PCL 共聚, 形成三嵌段共聚物(简称 PCE), 加入到聚烯烃中, 形成具有光生双降解特点的新型塑料. 但本文所用的聚乙烯是非极性的高聚物, 与极性的 PCE 不相容. 然而只有组分间具有良好的相容性, 材料才可能在分散相很小的情况下性能良好, 并在降解时崩解为细小的碎片. 为使聚乙烯具有一定的极性, 我们将它进行马来酸酐化处理得到马来酸酐-聚乙烯接枝共聚物(MPE). 同时加入乙烯-丙烯酸共聚物(EAA)作为增容改性剂, 以加强它与 PCE 的相容性.

本文采用动态力学振簧仪、傅里叶红外光谱

仪(FTIR)、示差量热扫描仪(DSC)研究 MPE/PCE 以及 MPE/PCE/EAA 共混物的相容性, 以及它们光降解、水降解及光水双降解的性能.

### 1 实验部分

#### 1.1 原材料

马来酸酐化线型低密度聚乙烯(MPE). 接枝率为 0.7%; PCL 与 PEG 嵌段共聚物 PCE 按文献[7]方法自制. 其中 PCL:PEG = 58:42 (mole%)  $[\eta] = 1.4$  (氯仿溶剂, 30℃ 下测定); 增容改性剂 EAA, 丙烯酸含量为 8%~9%.

#### 1.2 样品制备

按比例称取 MPE、PCE 及改性剂 EAA, 在 X(S)K-100 开炼机中以 120℃ 共混 12min, 制成料片. 将料片放入模具中, 在液压机(Y43-10)上, 以 150℃ 的温度加压 20min. 缓慢冷却后取样. 将样品一部分切成动态力学性能样品, 另外一部分用哑铃型刀具切成拉伸样品. 所有的样品放入干燥器中待用.

#### 1.3 性能测试

用振簧式动态力学测定仪(自制), 测定样品的动态力学性能. 温度范围 -120~80℃. 升温速率为 2℃/min; 用 Perkin-Elmer DSC-7 型热分析仪进行样品的 DSC 测量. 扫描温度为 20℃/min; 用 Perkin-Elmer 2000 红外光谱仪对样品进行红

\* 1999-12-11 收稿, 2000-02-22 修稿; 国家自然科学基金项目(基金号 59773022); \*\* 通讯联系人

外分析;水降解是将样品浸泡在  $\text{pH}=9.0$  的缓冲液中,并将其置于 LRH-250-G 培养箱内,维持温度为  $43 \pm 1^\circ\text{C}$  随时间测量样品的力学性能;光降解是将样品置于汞灯功率 2000W 的 CS801 型日光气候实验机中进行光照,温度为  $30 \pm 2^\circ\text{C}$ ,在一定的时间间隔取出样品测定力学性能;光-水双降解是将样品光照一定时间后,浸泡在水中一定时间,取出一组样品测其力学性能.而后将另一组样品再光照一段时间,再浸泡在水中一定时间,取出测其力学性能,以此往复.如图 1 所示.

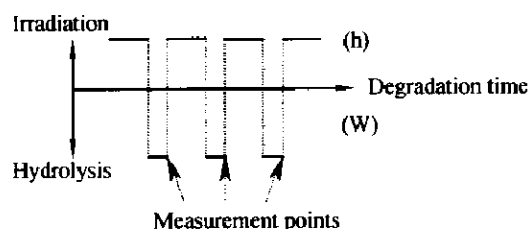


Fig. 1 Schematic diagram for a combination of photo-hydrolytic degradation

用 TOM-500J 型(日)拉力试验机.测定样品的力学性能.拉伸速度为  $100\text{mm}/\text{min}$ .

## 2 结果与讨论

### 2.1 MPE 与 PCE 的相容性

图 2 是 LLDPE、PCE 和 MPE 的动态力学内耗温度谱.由图看出 PCE 有一个明显的玻璃化转变峰( $-38^\circ\text{C}$ ),在更低温度还出现宽而弱的次级转变峰( $-85^\circ\text{C}$ ),它可能是己内酯 5 个亚甲基引起的曲柄运动,在  $50^\circ\text{C}$  以上 PCE 开始熔化内耗上升无法再测定.而 LLDPE 有三个明显的损耗峰:即反映晶区缺陷和非晶区链段运动的  $\gamma$  峰( $-86^\circ\text{C}$ ),非晶区短支链  $\alpha$ -烯烃(丁烯等)链段运动的  $\beta$  转变峰( $0^\circ\text{C}$ )和聚乙烯晶区熔化再结晶的

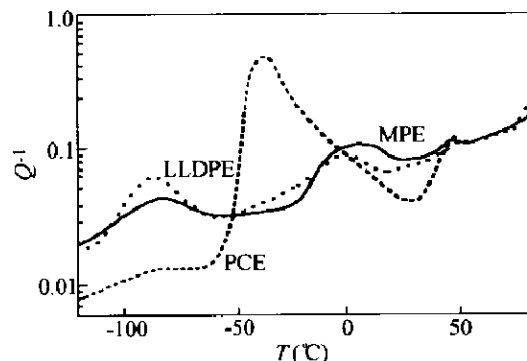


Fig. 2 Internal friction as a function of temperature for LLDPE, MPE and PCE

$\alpha$  峰( $50^\circ\text{C}$ )<sup>[10,11]</sup>.本文主要集中讨论  $\gamma$  和  $\beta$  峰.经马来酸酐处理的 MPE 也有三个明显的峰: $\gamma$  峰在  $-38^\circ\text{C}$ ,比 LLDPE 的  $\gamma$  峰的温度略高, $\beta$  峰也向高温方向移动,在  $5^\circ\text{C}$  附近出现且明显加宽.这是因为马来酸酐带有极性集团,它们的相互作用形成类似于物理交联点,限制了链段的运动.由于  $\beta$  峰反映短支链非晶区的链段运动<sup>[11]</sup>,可以推想,马来酸酐化是发生在支链末端的甲基上.傅里叶红外光谱也证实了这一点(图 3).从图可以看到,LLDPE 在波数为  $1377\text{cm}^{-1}$  和  $1370\text{cm}^{-1}$  处出现双峰, $1377\text{cm}^{-1}$  是支链上甲基的对称弯曲振动谱带,而  $1370\text{cm}^{-1}$  是亚甲基的对称弯曲振动谱带<sup>[12,13]</sup>.经马来酸酐处理后,MPE 的  $1377\text{cm}^{-1}$  谱带消失,仅保留有  $1370\text{cm}^{-1}$ ,证实了马来酸酐是接枝在短支链末端的甲基上. MPE 的  $1740\text{cm}^{-1}$  是马来酸酐的羰基引起的伸缩振动的谱带<sup>[13]</sup>.

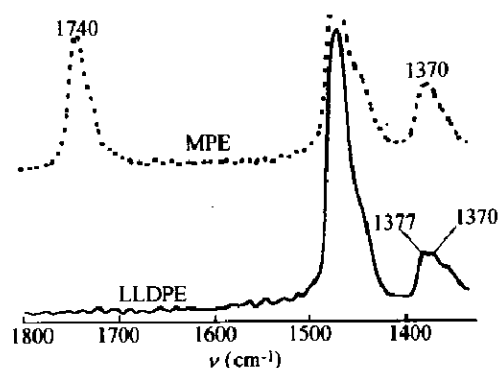


Fig. 3 FTIR spectra of LLDPE and MPE

图 4 是加入 20% 和 40% (重量比)PCE 共混物样品的内耗温度谱.由图看出 20% 样品 PCE 的转变峰出现在  $-20^\circ\text{C}$ ,支链的峰在  $-12^\circ\text{C}$  出现,即存在内移现象,两个峰间距变窄,表明 PCE 通过

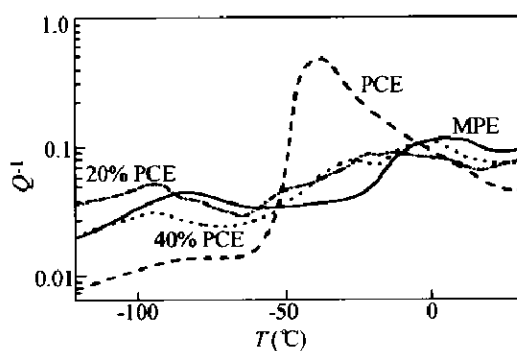


Fig. 4 Internal friction as a function of temperature for various PCE content in MPE/PCE blends

和 MPE 支链基团的相互作用,使两种组分部分相容.PCE 含量为 40% 的样品 PCE 的转变峰出现在  $-28^{\circ}\text{C}$ ,支链的峰在  $0^{\circ}\text{C}$  出现,间距比前者宽多了,表明 PCE 含量高了以后,有部分 PCE 分离出来形成富集相.由于 PCE 的分子结构中含有末端羟基,同时还有羰基和醚键,自身可以形成氢键产生分子间的相互作用,而 MPE 中带有羰基,它也可以与 PCE 的羟基发生作用形成氢键,它们之间相互争夺 PCE 的羟基以形成氢键.我们推测 PCE 与 MPE 是通过后者,使两组分间存在部分相容性.一旦,MPE 与 PCE 通过氢键相互作用,自然会减弱 PCE 和 MPE 自身分子间的作用,于是出现内移现象,同时使 MPE 的  $\gamma$  峰恢复到原 LLDPE 的  $\gamma$  峰的位置上.

图 5 是加入 EAA 后不同含量 PCE 共混样品的力学内耗的温度谱.由图可见加入 EAA 后,也存在内移现象,尤其是 MPE 的支链链段运动引起的  $\beta$  峰比未加入 EAA 向低温移动更大,即 EAA 对 PCE 和 MPE 有增容作用.同样,这种相互作用也减弱了 MPE 本身分子间的相互作用,使 MPE 的  $\gamma$  峰回到原 LLDPE 的  $\gamma$  峰的位置上.但随 PCE 含量增多,过量的 PCE 将部分分离成富集相.因此,含量超过 40% 后就难于压制成光滑的样品.

图 6 是 MPE、PCE 和加与不加 EAA MPE/PCE (20%) 共混物的傅里叶红外谱图.可以看出

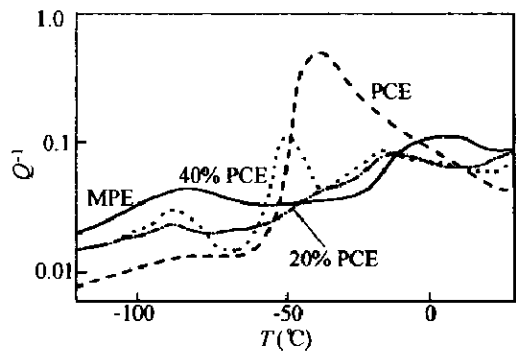


Fig. 5 Internal friction as a function of temperature for various PCE content in MPE/PCE/EAA blends

PCE 在  $3438\text{cm}^{-1}$  和  $3530\text{cm}^{-1}$  出现羟基的伸缩振动谱带  $\gamma(\text{OH})$ ,MPE 无此谱带.这是 PCE 分子之间存在氢键相互作用而形成多聚体和几聚集体,但在更高频率不存在自由羟基的谱带,说明 PCE 分子之间的氢键相互作用是很强的<sup>[13]</sup>.但在 PCE/MPE 的共混物中无论加或不加 EAA 都可以发现  $3530\text{cm}^{-1}$  的谱带消失或减弱, $3438\text{cm}^{-1}$  的谱带略向高频移动,且在  $3604\text{cm}^{-1}$  附近出现自由羟基的谱带,尤其是加入 EAA 的体系,而含 80% MPE  $1740\text{cm}^{-1}$  的羰基谱带向低频移动,PCE 羰基谱带向高频移动,这表明 MPE 的羰基与 PCE 的羟基相互作用形成氢键,使 PCE 分子之间的相互作用减弱并出现自由羟基的伸缩振动.

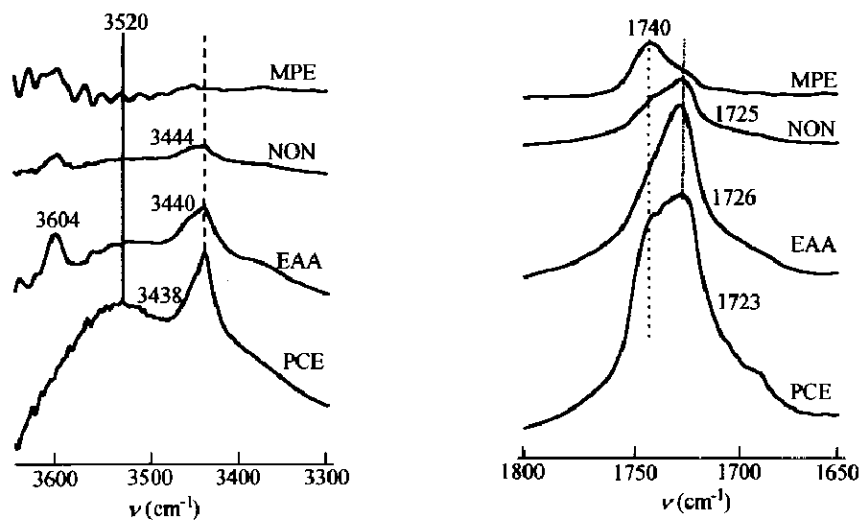


Fig. 6 Absorption bands of hydroxyl and carbonyl group of FTIR spectra for MPE、PCE and the blends in MPE/20% PCE:(NON)without EAA;(EAA)with EAA

2.2 共混物晶区的熔点及结晶行为

图 7 表示加或不加 EAA 共混体系中 MPE 和 PCE 各组分结晶熔化温度与 PCE 含量的关系图。可以看出随 PCE(或 MPE)含量的增加,MPE(或 PCE)的熔点下降,且在 PCE 含量低于 40%(或 MPE 高于 60%),MPE(或 PCE)熔化温度下降程度相对较大。加入 EAA 更有利于 MPE 和 PCE 的熔点下降。图 8 是共混体系中 MPE 和 PCE 各组分结晶熔化热与 PCE 含量的关系图。图中的虚线表示扣出另一组分含量稀释的贡献后计算的熔化热值。可以看出各组分的熔化热值或结晶度均比纯高聚物低。但未加入 EAA 体系只能降低 MPE 的结晶度对降低 PCE 的结晶度效果较差。而加入 EAA 的体系能降低两组分的结晶度。上述熔点和溶化热下降的现象是符合 Flory<sup>[14]</sup>有关共聚和共混作用能降低熔点和结晶度的理论。

由于结晶度的下降,易于水分子的侵入,对降解有利,尤其对加入 EAA 的共混体系。作者曾研究 MPE/PCE 体系的降解行为<sup>[15]</sup>,下面我们研究 MPE/PCE/EAA 体系的降解行为。

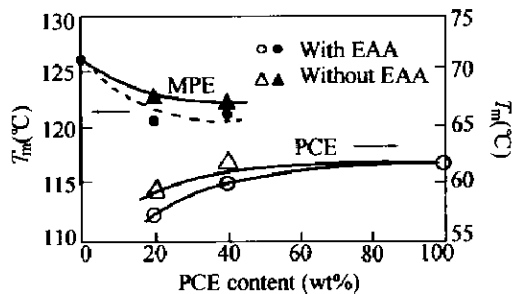


Fig. 7 Variation of  $T_m$  for MPE and PCE components with PCE content in MPE/PCE and MPE/PCE/EAA blends

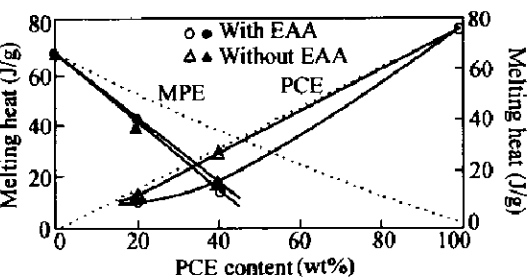


Fig. 8 Variation of melting heat for MPE and PCE components with PCE content in MPE/PCE and MPE/PCE/EAA blends  
Curves deducted the dilution contribution

2.3 MPE/PCE/EAA 共混体系降解行为的研究

图 9 表示 MPE 和 PCE 含量为 10%、20% 的 MPE/PCE/EAA 共混样品抗张强度和断裂伸长保留率随光照时间的变化图。可以看出,单纯的 MPE 在光照 100h 后,抗张强度和断裂伸长保留率几乎未变化,说明在本实验时间内 MPE 不能被光降解。而共混物在光照相同时间后则明显下降,同时性能大幅度下降的起始时间较早,尤其 PCE 含量增加光解速度明显加快,说明光降解发生在 PCE 组分上。

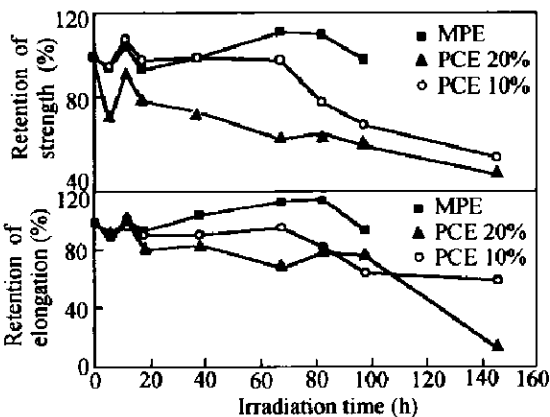


Fig. 9 The changes in tensile strength and elongation at break of MPE and MPE/PCE/EAA blends with irradiation time

图 10 表示 PCE 含量为 20% MPE/PCE/EAA 共混样品抗张性能随水解时间的变化曲线。由图看出,被水浸泡 4 周后样品的抗张强度与断裂伸长的保留率明显下降,表明样品吸水后发生水解,但不如光解的速度来得快。我们曾测定 MPE 在水中浸泡很长时间其特性粘度没有变化,表明 MPE 不能被水解,因此水解是发生在 PCE 组分上。

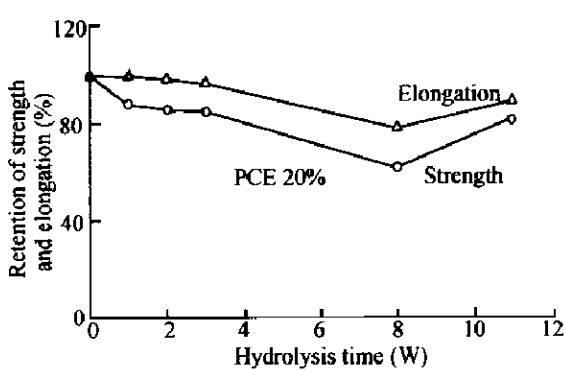


Fig. 10 The changes in strength and elongation at break of MPE/EAA/PCE(20%) with hydrolysis time

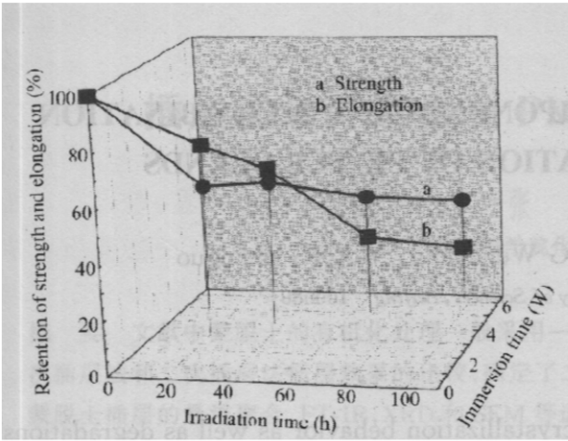


Fig. 11 3D diagram of the changes in strength and elongation at break of MPE/EAA/PCE (20%) with time of a combination of photo-hydrolysis degradation

图 11 表示 PCE 含量为 20% MPE/PCE/EAA 共混样品在光-水联合作用下力学性能随时间的变化情况. 由于水解速度相对慢一些, 因此, 第一次循环水泡的时间是三周, 过后才采用一周为一循环. 由三维图可以看出, 抗张强度与断裂伸长的保留率均下降, 且比单纯进行光或水降解都来得快. 表明此 PE/PCE 共混物为一类新型光-水降解材料.

REFERENCES

- 1 Dunn R L. Biomedical Applications of Synthetic Biodegradable Polymers, Hollinger J O, eds. Boca Raton: CRC Press, 1995. 17~31
- 2 Li S M, Vert M. Principles and applications. In: Scott G, Gilead D, eds. Degradation Polymer. London: Chapman & Hall, 1995. 43~87
- 3 Schindler A, Jeffcoat R, Kimmel G L, Pitt C G, Wall M E, Zweidinger R. Contemporary Topics in Polymer Science, 1997, 2: 251~289
- 4 Cerrai P, Guerra G D, Lelli L, Tricoli M, Sbarbati Del Guerra R, Casone M G, Giusti P. J Mat Sci: Mat Med, 1994, 5(1): 33~39
- 5 Sbarbati Del Guerra R, Cristallini C, Rizzi N, Barsacchi R, Guerra G D, Tricoli M, Cerrai P. J Mat Sci: Mat Med, 1994, 5(12): 891~895
- 6 Zhang Lianlai(张连来), Xiong Chengdong(熊成东), Deng Xianmo(邓先模). Polym Mat Sci & Eng(高分子材料科学与工程), 1993, 9(2): 70~74
- 7 Wang S G, Qiu B. Polym Adv Technol, 1993, 4: 363~366
- 8 Li S M, Garreau H, Vert M, Petrova T, Manolova N, Rashkov I. J Appl Polym Sci, 1998, 68(6): 989~998
- 9 Bei Jianzhong(贝建中), Hu Xingzhou(胡兴洲), Ma Zhenmin(马振民), Wang Shenguo(王身国). Chinese Chemical Letters(中国化学快报), 1999, 10: 327~330
- 10 Nielsen L E. Mechanical Properties of Polymers. New York: Reinhold, 1962
- 11 Rego J M, Gonzalez Orozoo J A, Katime I. J Appl Polym Sci, 1990, 40: 1453~1472
- 12 Willbourn A H. J Polym Sci, 1959, 34: 569~597
- 13 Shen Deyan(沈德言). Applications of Infrared Spectroscopy on Polymer Studies (红外光谱法在高分子研究中的应用). Beijing(北京): Science Press(科学出版社), 1982
- 14 Flory P J. Trans Faraday Soc, 1955, 51: 848~857
- 15 Tjong S C, Bei J. Polym Eng Sci, 1998, 38(3): 392~402

## STUDY ON THE COMPATIBILITY OF COMPONENTS AND A COMBINATION OF PHOTO-HYDROLITIC DEGRADATION OF PE/PCE BLENDS

KE Yucai, BEI Jianzhong, LI Ze, WANG Wenchang, WANG Shenguo

(*Institute of Chemistry, The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080*)

**Abstract** The compatibility of components, melting and crystallization behavior as well as degradations of blends for maleated LLDPE (MPE)/poly( $\epsilon$ -caprolactone)-poly(oxyethylene) copolymer (PCE) have been investigated by vibrating reed, DSC and FTIR. The degradations are characterized by the retention of tensile properties. The results show that the maleation reaction occurs at the methyl end group of the short-chain branching of LLDPE, resulting hydrogen interaction between maleic anhydride and hydroxyl group of PCE. This type of the interaction causes a partial compatibility between the blend components, as indicated by an inward shifting of the glass transition of PCE and  $\beta$  transition of MPE. Introduction of ethyl-acrylic acid copolymer(EAA) in the blends further depresses the melting point, reduces the melting enthalpy and enhances the compatibility of components. The photo- and hydrolytic degradations of MPE/EAA/PCE blends increase with PCE content. The rate of a combination of the photo-hydrolytic degradation is more rapid than that of the individual degradations of photo- or hydrolytic nature.

**Key words** Maleated polyethylene, Poly( $\epsilon$ -caprolactone)-poly(oxyethylene) copolymer, Compatibility, Combination of photo-hydrolytic degradation