

EOC 增韧 PLA 共混物的制备及性能

杨继年¹,王艳丽¹,丁国新¹,许爱琴²

(1. 安徽理工大学材料科学与工程学院,淮南 232001;
2. 连云港沃利帕森工程技术有限公司南京分公司,南京 210019)

摘要:采用熔融共混和模压成型工艺制备了乙烯-1-辛烯共聚物(EOC)增韧聚乳酸(PLA)共混物,考察了EOC的含量对共混物微观形貌、力学性能和热性能的影响。结果表明:虽然马来酸酐(MAH)的原位增容能够在一定程度上改善EOC与PLA的界面相容性,但效果不佳,两者的界面结合较弱;随着EOC含量提高,EOC/PLA共混物的拉伸强度和弹性模量逐渐下降,而断裂伸长率和冲击韧性先增大再降低,并分别在EOC的质量分数为10%和20%时达到最大值;EOC与PLA的共混没有改变PLA相的热分解特性,但使EOC相的起始分解温度和最大分解温度向高温区偏移。

关键词:聚乳酸;乙烯-1-辛烯共聚物;界面相容性;力学性能;热稳定性

中图分类号:TQ323.9 文献标志码:A 文章编号:1000-3738(2013)012-0050-04

Fabrication and Properties of EOC Toughened PLA Blends

YANG Ji-nian¹, WANG Yan-li¹, DING Guo-xin¹, XU Ai-qin²

(1. School of Materials Science and Engineering, Anhui University of Science and Technology, Huainan 232001, China;
2. WorleyParsons China Nanjing Office, Nanjing 210019, China)

Abstract: The blends of polylactic acid (PLA) toughened by ethylene-1-octene copolymer (EOC) were prepared via molten blending and compress molding. The effects of the mass fraction of EOC on the morphology, mechanical and thermal properties were investigated. The results show that there was a little improvement in the interfacial compatibility between EOC and PLA with the in situ compatibilization of maleic anhydride (MAH), exhibiting relative poor interfacial bonding. With the increment of EOC, the tensile strength and elastic modulus of EOC/PLA blends constantly decreased while the elongation at break and impact toughness increased and then declined, and their maximum values were obtained at 10wt. % and 20wt. % of EOC, respectively. There was no obvious variation on the thermal degradation of PLA phase after the blending of EOC and PLA, however a shifting of onset and maximum decomposition temperatures of EOC phase to high temperature zone was observed.

Key words: poly lactic acid (PLA); ethylene-1-octene copolymer (EOC); interfacial compatibility; mechanical property; thermal stability

0 引言

具有植物性来源和可完全生物降解特性的聚乳酸(PLA)以其优异的强度、刚度及生物相容性和可吸收性等,在众多生物材料中脱颖而出,被广泛应用

收稿日期:2012-11-21;修订日期:2013-10-15

基金项目:安徽高校省级自然科学研究项目(KJ2013Z067);安徽省教育厅博士生企业行科研基金资助项目;安徽理工大学人才引进基金资助项目(2010-11060)

作者简介:杨继年(1981—),男,江苏东台人,讲师,博士。

于农业、生物医药及包装材料等领域^[1]。PLA已成为近年来石油基高分子材料最具潜力的替代者之一。然而,由于PLA的柔韧性差、冲击韧性低,且低温脆性尤为明显,因此其在要求较高抗冲击性能制品中的应用受到很大的限制,往往需要通过接枝、共聚、共混及添加增塑剂等物理和化学方法进行增韧^[2-3],其中以物理共混高聚物的方法最为简便有效且增韧效果显著^[4-7]。

用于增韧PLA的聚合物可分为可生物降解类和不可生物降解类两种。前者因其最终产物可完全生物降解而一度颇受国内外的关注,但也存在材料

价格昂贵、增韧效果不理想、降解周期难以控制和耐候性较差等缺点^[8~10]。因此,研究人员开始尝试将后者与 PLA 进行共混增韧,虽然其与 PLA 形成的共混物不能完全生物降解,却也能够部分取代石油基高分子材料的应用,减少生产能耗和 CO₂ 排放量,综合成本较低,尤其是对 PLA 的改性效果良好,具有很大的潜在应用价值^[2,5~6,11~14]。

乙烯-1-辛烯共聚物(EOC)是由美国 DOW 化学公司通过茂金属催化乙烯和辛烯原位聚合得到的新型弹性体,它因优异的韧性和良好的加工流动性而广泛用作通用塑料的增韧改性剂。但 Su 等^[12~14]也认为由于 EOC 与 PLA 之间存在极性差异,EOC 对 PLA 增韧效果并不理想,需要通过相容剂的协同作用才能获得较好的增韧效果。然而,目前关于此方面的研究报道并不多。鉴于此,作者以 PLA 为基体,EOC 为增韧剂,通过在熔融共混过程中引入马来酸酐(MAH)单体进行原位界面增容,制备了 EOC/PLA 共混物,考察了 EOC 的添加量对共混体系结构和性能的影响规律,为该类材料的应用提供必要的数据。

1 试样制备与试验方法

1.1 试样制备

聚乳酸(PLA)型号 REVOODE201,颗粒状(粒径 3~4 mm),熔融指数为 20~30 g·(10 min)⁻¹;乙烯-1-辛烯共聚物(EOC),型号为 Engage 8180,颗粒状(粒径 3~4 mm),熔融指数为 0.5 g·(10 min)⁻¹;马来酸酐(MAH),分析纯;过氧化二异丙苯(DCP),分析纯;二甲基硅油,分析纯。

按配方称取一定比例的 EOC 和 PLA,先置于真空烘箱中于 80 °C 干燥 30 min 后,与 MAH、DCP 进行预混合;再置于 XK-160 型双辊开炼机中进行熔融共混(130~145 °C,30 min);随后将共混料置

于经过 45 °C 预热的模具中(尺寸 400 mm×400 mm×4 mm,以二甲基硅油为脱模剂),采用 350X350 型平板硫化机进行热压成型,温度为 145 °C,压力为 15 MPa,时间为 10min(排气 2 次),最后经水冷得到 EOC/PLA 共混物。其中,EOC 与 PLA 的质量比分别为 0/100,5/95,10/90,15/85,20/80 和 25/75;MAH 和 DCP 的加入量分别为 EOC 和 PLA 总质量的 0.8% 和 0.15%。

1.2 试验方法

EOC/PLA 共混物的微观形貌用 S-3000N 型扫描电镜(SEM)观察,试样断面进行喷金处理。热重试验(TGA)在 SDT2960 型热失重及高温差联用仪上进行,测试条件为氮气气氛(60 mL·min⁻¹),升温速率 10 °C·min⁻¹。拉伸性能测试按照 GB/T 1040.1—2006 在 WDW-50 型万能电子试验机上进行(拉伸速度 2 mm·min⁻¹)。冲击试验按照 GB/T 1043.1—2008 用 TCJ-25J 型冲击试验机测试(简支梁,无缺口,跨距 60 mm)。以上试验结果均取 5 组试样的平均值。

2 试验结果与讨论

2.1 微观形貌

从图 1 可以看出,EOC/PLA 共混物的断面呈现明显的“海-岛”两相结构,根据软包硬规律,熔体黏度较高的 EOC 在共混体系中形成分散相,在低熔体黏度的 PLA 连续相中以类球型的细小颗粒均匀分布,未见明显的团聚现象;高倍 SEM 形貌中可见残留的 EOC 粒子及其脱落留下的光滑孔洞,虽然 MAH 的原位增容能够在一定程度上改善两者相容性,但效果仍很有限,EOC 与 PLA 之间总体上仍表现出较弱的界面结合,两者的界面粘结性能还有待进一步提高。另外,从图 1 中也可以发现,随着 EOC 质量分数的提高,共混物的断面变得粗糙,呈

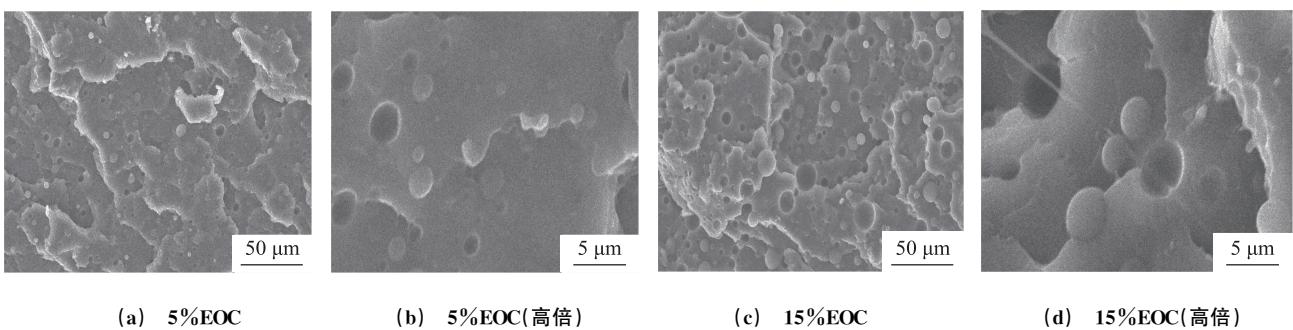


图 1 EOC/PLA 共混物冲击断口的 SEM 形貌

Fig. 1 SEM morphology of impact fracture of EOC/PLA blends

现明显的韧性断裂特征,且 EOC 的粒径也有所增大,这是由于在 EOC 含量较高时熔融共混过程中的螺杆产生的剪切作用对 EOC 的细化效果不够,且两者间的相容性较差,必然会使 EOC 相的小粒子容易重新聚集形成大粒子。

2.2 拉伸性能

由图 2 可见,EOC/PLA 共混物的抗拉强度和弹性模量均随 EOC 含量的增加而逐渐下降,当 EOC 的质量分数从 0 提高到 15% 时,其下降幅度均已超过了 50%。这主要是由于 EOC 的强度和刚度要远低于 PLA 基体的,根据混合法则,EOC 的引入必然会导致 EOC/PLA 共混物的抗拉强度和弹性模量降低,且这种下降幅度会随着 EOC 含量的增加而愈加明显。

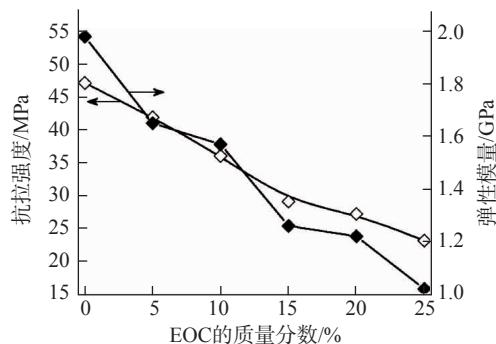


图 2 EOC/PLA 共混物的抗拉强度和弹性模量

Fig. 2 Tensile strength and elastic modulus of EOC/PLA blends

由图 3 可见,EOC/PLA 共混物的断裂伸长率随 EOC 的含量增加呈先大幅升高而后降低的变化,并在 EOC 的质量分数为 10% 时达到最大值,较纯 PLA 提高了 3 倍多。这主要是由于 EOC 具有比 PLA 更高韧性的缘故,但其含量过高会因为使粒径变大和连续相 PLA 的相对含量减少,同时 EOC 与 PLA 两相不相容引起的负面作用增大,从而导致了 EOC/PLA 共混物断裂伸长率的降低。

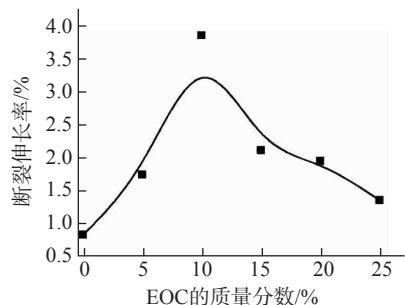


图 3 EOC/PLA 共混物的断裂伸长率

Fig. 3 Elongation at break of EOC/PLA blends

2.3 冲击韧性

由图 4 可知,在 PLA 基体中引入少量的 EOC (小于 10%) 仅能使共混物的冲击韧性从 $14.5 \text{ kJ} \cdot \text{m}^{-2}$ 小幅提升到 $17.2 \text{ kJ} \cdot \text{m}^{-2}$ (增幅仅为 18.6%); 而 EOC 的质量分数增加到 20% 时,其冲击韧性值达到最大值,较 PLA 基体大幅提升了 63.8%,但继续提高 EOC 的含量却导致了冲击韧性的下降。当材料受到外加冲击载荷作用时,裂纹首先在 PLA 基体中产生并扩展; 以细小的粒子形态弥散分布在基体中的 EOC 对基体中的裂纹扩展起到一定的阻碍作用,并使裂纹发生偏转,传播途径延长(这一点从 SEM 形貌中相当数量的 EOC 粒子存在于断裂台阶处可明显看出),消耗的能量也更多,从而提高了 EOC/PLA 共混物的冲击韧性。但由于 EOC 与 PLA 之间的界面结合较弱,在添加量相同时,EOC 对 PLA 的增韧效果要远低于其对聚丙烯(PP)的增韧效应^[15],且含量过高时还会导致冲击性能降低。

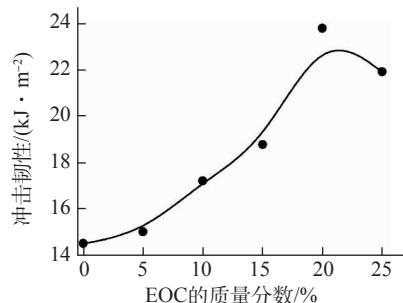


图 4 EOC/PLA 共混物的冲击韧性

Fig. 4 Impact toughness of EOC/PLA blends

2.4 热稳定性

从图 5 可看出,纯 PLA 的热分解过程为一阶质量损失,其起始分解温度和最大分解温度分别为 326.82°C 和 361.02°C ; EOC/PLA 共混物呈现出二阶质量损失形式,分别对应于 PLA 相和 EOC 相的热分解过程。虽然 EOC 与 PLA 的共混对 PLA 组分的起始分解温度和最大分解温度几乎没有影响,但却使 EOC 组分的起始分解温度和最大分解温度分别向高温区偏移了约 20°C 和 6.4°C 。这是由于在热和剪切作用下 MAH 与 EOC 发生接枝反应^[16],从而增强了其与极性基体之间作用力的缘故。

3 结 论

(1) EOC/PLA 共混物的微观形貌呈现典型的“海-岛”两相结构,EOC 以球形的细小粒子在 PLA 中均匀分散; MAH 的原位增容能够在一定程度上

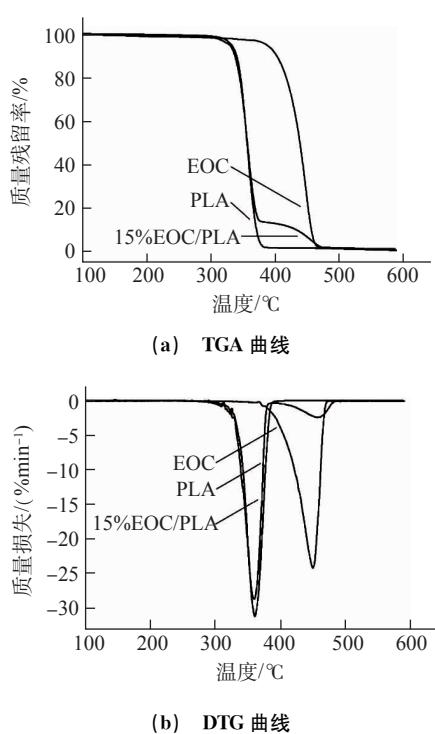


图5 PLA、EOC和15%EOC/PLA共混物的热分析曲线

Fig. 5 TGA (a) and DTG (b) curves of PLA, EOC and 15%EOC/PLA composites

改善 EOC 与 PLA 的界面相容性,但效果有限,两者之间的界面结合较弱。

(2) 随着 EOC 含量的增加,EOC/PLA 共混物的拉伸强度和弹性模量逐渐下降,而断裂伸长率和冲击韧性呈现先增大再降低的变化趋势,并分别在 EOC 的质量分数为 10% 和 20% 时达到最大值,较纯 PLA 提高了 3 倍多和 63.8%。

(3) EOC 与 PLA 的共混并没有改变 PLA 组分的热分解特性,但却使 EOC 组分的起始分解温度和最大分解温度分别向高温区偏移了约 20 °C 和 6.4 °C。

参考文献:

- [1] NAMPOOTHIRI K M, NAIR N R, JOHN R P. An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research[J]. Bioresource Technology, 2010, 101(22): 8493-8501.
- [2] ANDERSON K S, SCHRECK K M, HILLMYER M A. Toughening polylactide[J]. Polymer Review, 2008, 48(1): 85-108.
- [3] HASHIMA K, NISHITSUJI S, INOUE T. Structure-properties of super-tough PLA alloy with excellent heat resistance [J]. Polymer, 2010, 51(17): 3934-3939.
- [4] OYAMA H T. Super-tough poly (lactic acid) materials: reactive blending with ethylene copolymer[J]. Polymer, 2009, 50(3): 747-751.
- [5] LI Y J, SHIMIZU H. Improvement in toughness of poly (L-lactide) (PLLA) through reactive blending with acrylonitrile - butadiene - styrene copolymer (ABS): morphology and properties[J]. European Polymer Journal, 2009, 45(3): 738-746.
- [6] ANDERSON K S, HILLMYER M A. The influence of block copolymer microstructure on the toughness of compatibilized polylactide/polyethylene blends[J]. Polymer, 2004, 45(26): 8809-8823.
- [7] 冯玉林,殷敬华,姜摇伟,等.环氧基团功能化弹性体增韧聚乳酸的性能[J].高等学校化学学报,2012,33(2):400-403.
- [8] JIANG L, WOLCOTT M P, ZHANG J. Study of biodegradable polylactice/poly (butylenes adipate-co-terephthalate) blends[J]. Biomacromolecules, 2006, 7(1): 199-207.
- [9] CHEN G X, KIM H S, KIM E S, et al. Compatibilization-like effect of reactive organoclay on the poly(L-lactide)/poly (butylene succinate) blends[J]. Polymer, 2005, 46(25): 11829-11836.
- [10] SHIBATA M, INOUE Y, MIYOSHI M. Mechanical properties, morphology, and crystallization behavior of blends of poly(L-lactide) with poly(butylene succinate-co-L-lactate) and poly(butylene succinate)[J]. Polymer, 2006, 47(10): 3557-3564.
- [11] ZHANG H L, LIU N N, RAN X H, et al. Toughening of polylactide by melt blending with methyl-methacrylate-butadiene-styrene copolymer[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2012, 125(S2): E550-E561.
- [12] SU Z Z, LI Q Y, LIU Y J, et al. Compatibility and phase structure of binary blends of poly(lactic acid) and glycidyl methacrylate grafted poly(ethylene octane)[J]. European Polymer Journal, 2009, 45(8): 2428-2433.
- [13] SHI Q F, CHEN C, GAO L, et al. Physical and degradation properties of binary or ternary blends composed of poly(lactic acid), thermoplastic starch and GMA grafted POE[J]. Polymer Degradation and Stability, 2011, 96(1): 175-182.
- [14] 张留进,陈广义,魏志勇,等.不同增容剂对 POE 增韧聚乳酸性能的影响[J].高分子材料科学与工程,2012,28(6):57-60.
- [15] MCNALLY T, MCSHANE P, NALLY G M, et al. Rheology, phase morphology, mechanical, impact and thermal properties of polypropylene/metallocene catalysed ethylene-1-octene copolymer blends[J]. Polymer, 2002, 43(13): 3785-3793.
- [16] 俞强,林明德,张伟,等.聚烯烃弹性体与马来酸酐的熔融接枝[J].塑料工业,2002,30(4):20-22.

欢迎来稿

欢迎订阅

欢迎刊登广告