

# 长链支化聚乳酸的多重松弛行为

汪永斌<sup>1,2</sup>, 牛艳华<sup>1</sup>, 杨 靛<sup>1,2</sup>, 于逢源<sup>3</sup>, 张洪斌<sup>3</sup>, 王志刚<sup>1</sup>

(1. 中国科学院化学研究所, 工程塑料重点实验室, 北京 100190; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100049;  
3. 上海交通大学化学化工学院, 上海 200240)

**摘要** 在辐照法制备长链支化聚乳酸(LCB-PLA)的基础上, 采用凝胶渗透色谱-多角度激光光散射联用(SEC-MALLS)表征了LCB-PLA的支化结构, 利用动态流变学方法考察了PLA的黏弹松弛行为, 计算得到了线型及支化PLA在较宽时间范围内完整的加权松弛时间谱. 结果表明, 由于长支链的引入及支链长度的增加, 导致LCB-PLA松弛时间谱加宽, 松弛时间增长, 并呈现多重松弛行为. 提出了一种计算长链支化聚合物支链长度的方法, 可以定量表征LCB-PLA的支链长度以及长支链的分子量.

**关键词** 聚乳酸; 长链支化; 剪切流变学; 多重松弛行为; 支化度

中图分类号 O631

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2010)02-0397-05

长链支化聚乳酸(LCB-PLA)是通过在线型聚乳酸(PLA)主链中引入长链支化结构而获得的一种新型PLA材料, 其支链长度大于缠结分子量 $M_e$ . 在保持PLA优良的生物可降解性、生物相容性和力学性能的基础上, LCB-PLA克服了线型PLA熔体强度低、熔体弹性弱及应变软化等缺点, 有望拓宽PLA在发泡、熔融纺丝和热成型薄壁容器等领域的应用<sup>[1,2]</sup>. LCB-PLA作为一种新兴的环境友好型生物可降解高分子, 在可控制备及结构与性能研究方面尚未见文献报道. LCB-PLA的长链支化程度(包括其支链密度和支链长度等)取决于制备条件, 并与其流变及结晶等宏观性能密切相关. 高分子的长链支化程度通常采用核磁共振(NMR)<sup>[3]</sup>、凝胶渗透色谱-多角度激光光散射联用(SEC-MALLS)<sup>[4,5]</sup>及流变学<sup>[6,7]</sup>方法进行表征, 但上述方法存在各自的缺点, 导致对高分子长链支化程度的表征仍然存在争议.

本文在辐照法制备LCB-PLA的基础上, 以动态流变学为测试手段, 考察一系列不同支化程度PLA的剪切流变行为, 计算较宽时间范围内完整的加权松弛时间谱, 分析松弛时间谱的形态与长链支化结构的内在关系, 并提出一种表征长链支化聚合物支链长度的方法, 定量表征LCB-PLA的支链长度, 为LCB-PLA的可控制备提供科学依据.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

线型PLA(PLA-L1), 牌号2002D, Natureworks公司, 熔体流动速率为4.8 g/10 min(190 °C, 2.16 kg), 室温密度1.24 g/cm<sup>3</sup>,  $M_n = 0.86 \times 10^5$ ,  $M_w = 1.14 \times 10^5$ ; 多官能度单体: 三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA), 纯度99%, 天津天骄化工有限公司; 其余试剂均为国产分析纯.

凝胶渗透色谱-多角度激光光散射联用仪SEC-MALLS, 美国Wyatt公司; AR2000应力控制型旋转流变仪, 美国TA公司; KH-0709型真空压膜机, 北京康森特科技有限责任公司; DZF-6050型真空干燥箱, 上海一恒科学仪器有限公司.

### 1.2 长链支化聚乳酸的制备

根据文献[8]方法, 采用辐照法制备一系列具有不同支化程度的长链支化聚乳酸. 将线型PLA(PLA-L1)置于60 °C真空干燥箱中干燥6 h. 称取PLA 30 g, 按PLA质量的0.2%(PLA-B1), 0.4%(PLA-B2), 0.6%(PLA-B3)和0.8%(PLA-B4), 称取多官能度单体TMPTA, 溶于20 mL丙酮中, 将

收稿日期: 2009-05-05.

基金项目: 国家自然科学基金重大项目(批准号: 10590355)资助.

联系人简介: 王志刚, 男, 研究员, 主要从事聚合物共混物和复合材料的流变学与形态学的研究. E-mail: zgwang@iccas.ac.cn

TMPTA 的丙酮溶液与干燥后的 PLA 均匀混合,待溶剂挥发后,将 PLA/TMPTA 混合物放入转矩流变仪中混炼,转速为 20 r/min,混炼时间 6 min,混炼温度为 160 °C.待混合完毕后取出样品,置于玻璃试管中,抽真空,封管.将封管后的样品在真空条件下经中国原子能科学研究院 BEV5 型直线电子束加速器辐照至指定剂量 5 kGy,经热处理后得到长链支化聚乳酸.

为了排除可能存在的极少量不溶性的交联组分对 PLA 激光光散射和流变学行为的影响,将 PLA 置于 150 目的不锈钢丝网中,以氯仿为溶剂,在常温下用索氏抽提器抽提 24 h.用冰甲醇沉淀抽提液中的可溶性 PLA,抽滤 PLA 絮状沉淀,在通风橱中放置 24 h 后,于 50 °C 真空干燥 6 h.

### 1.3 凝胶渗透色谱-多角度激光光散射测试

采用 SEC-MALLS 方法表征线型及支化 PLA 的分子量、分子量分布、均方旋转半径和支化程度等.将样品配置成 15 mg/mL 的四氢呋喃溶液,在 40 °C 温水浴中静置 1 h,取出后于室温中静置 24 h,使样品溶解均匀.以四氢呋喃为流动相,流速为 1.0 mL,测试温度为 30 °C,根据仪器附带软件 ASTRA 4.73 计算并获得样品的分子量及其分布和均方旋转半径等信息,样品 PLA-L1 ~ PLA-B3 的分子量及其分布情况如表 1 所示.

**Table 1 Absolute molecular mass and molecular weight distribution of PLA samples**

Sample	$10^{-5} M_n$	$10^{-5} M_w$	$10^{-5} M_z$	$M_w/M_n$
PLA-L1	0.86	1.14	1.40	1.32
PLA-B1	0.71	1.11	1.44	1.57
PLA-B2	1.26	2.14	3.12	1.70
PLA-B3	1.67	2.89	4.26	2.09

### 1.4 剪切流变学测试

采用 KH0709 型压膜机将 PLA 样品熔融压制直径为 25 mm,厚度为 1 mm 的圆片.上下模板温度为 170 °C;压力为 10 MPa.将压制好的 PLA 样品置于装有少量五氧化二磷的 60 °C 的真空烘箱中,干燥 12 h.

在 AR2000 应力控制型旋转流变仪上进行动态频率扫描,平行板直径为 25 mm,上下板间隙为 1 mm,测试应变为 2% (线性范围内),测试温度为 160 °C,频率范围为 0.01 ~ 100 Hz;蠕变测试时平行板直径为 25 mm,上下板间隙为 1 mm,施加应力 10 Pa,测试温度 160 °C,为确保样品在线性黏弹性区内测量,设定应变大于 40% 时仪器自动停止测量.上述流变学测试均在氮气氛围保护下进行.

## 2 结果与讨论

### 2.1 支化结构的表征

SEC-MALLS 可同时测定高分子每个淋洗级分的绝对分子量  $M_w$  与均方旋转半径  $R_g$ ,根据  $M_w$  与  $R_g$  的关系可定量研究高分子的支化结构<sup>[4,5]</sup>.对于大部分黏弹性高分子,其  $M_w$  与  $R_g$  满足  $R_g = KM_w^\alpha$ ,式中的指数  $\alpha$  是衡量高分子支化程度的重要参数.由图 1 可见,无论对于线型 PLA 还是长支链 PLA,  $R_g$  与  $M_w$  均符合线性关系,通过拟合可确定直线斜率,即  $\alpha$  值.据文献[9]报道,良溶剂中线型高分子的  $\alpha$  值为 0.58;而对于支化高分子,其  $\alpha$  值小于 0.50.图 1 的拟合结果显示,PLA-L1 的  $\alpha$  值为 0.51,与线型高分子的  $\alpha$  值 0.58 接近,表明其为线型结构;而对于其改性样品 PLA-B1, PLA-B2 和 PLA-B3,  $\alpha$  值分别为 0.43, 0.34 和 0.23,呈明显降低趋势,说明支化程度逐渐增大.为进一步证实辐照改性 PLA

的支化结构,可定量计算 PLA 的支链密度,对于三臂支化结构的高分子<sup>[10-12]</sup>,可通过  $g = \frac{\langle R_g^2 \rangle_{br}}{\langle R_g^2 \rangle_l}$

和  $g = \left[ \left( 1 + \frac{B_{3n}}{7} \right)^{0.5} + \frac{4B_{3n}}{9\pi} \right]^{-0.5}$  计算样品的支链点密度  $B_{3n}$ ,即每条分子链上的支链点个数,式中,  $g$

为支化因子,  $\langle R_g^2 \rangle_{br}$  和  $\langle R_g^2 \rangle_l$  分别为支化及线型 PLA 的均方旋转半径.通过上述方法计算的支化 PLA 的支链点密度如图 2 所示.图 2 表明,PLA-B1 的支链点密度较小,仅为 3 左右,随着辐照过程中多官能度单体含量的增加,PLA 支链点密度显著提高,PLA-B3 高分子量部分的支链点密度高达 75.此外,对于支化程度较高的 PLA 样品(如 PLA-B2, PLA-B3),其支链点密度具有明显的分子量依赖性,高分子量部分的长链分子的支链点密度较高. SEC-MALLS 测试结果从化学结构层面证实了改性 PLA 样品含有支化结构,但其支链长度方面的信息却难以体现.

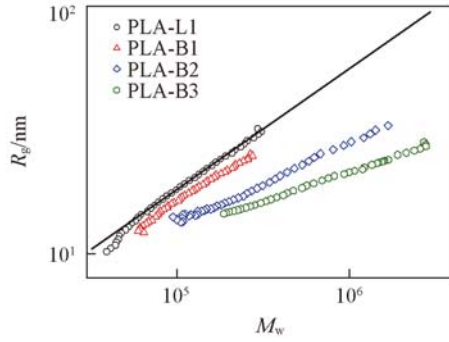


Fig. 1 Root mean square radius of gyration  $R_g$  of linear and modified PLA as a function of  $M_w$  measured with SEC-MALLS

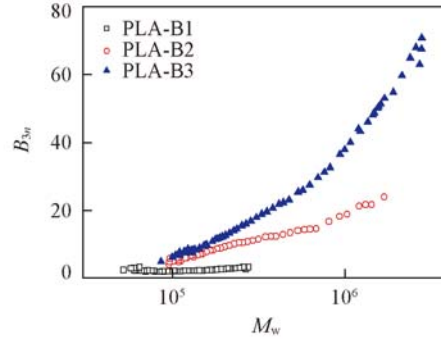


Fig. 2 Number of long chain branches per molecule  $B_{3n}$  as a function of  $M_w$  determined by SEC-MALLS for linear and modified PLA samples

## 2.2 动态流变学以及松弛时间谱

图 3 比较了线型及支化 PLA 的蠕变行为,  $t$  为蠕变测量时间,  $J(t)$  为蠕变柔量, 在足够长的时间内,  $t/J(t)$  的值等于高分子的零切黏度  $\eta_0$   $\{ \eta_0 = \lim_{t \rightarrow \infty} [t/J(t)] \}$ .

图 3 结果表明, 支化 PLA 的  $t/J(t)$  值, 即零切黏度  $\eta_0$  显著提高, 体现了长链支化高分子的典型特征. 根据 Kaschta 等<sup>[13,14]</sup> 提出的方法, 通过蠕变数据可获得 PLA 样品在较低频率范围 ( $10^{-4} \sim 10^{-2}$  rad/s) 内的储能模量  $G'$  和损耗模量  $G''$ , 将该低频区的  $G'$ ,  $G''$  曲线与动态频率扫描曲线叠加, 可获得宽频率范围内的动态流变学曲线, 如图 4 所示.

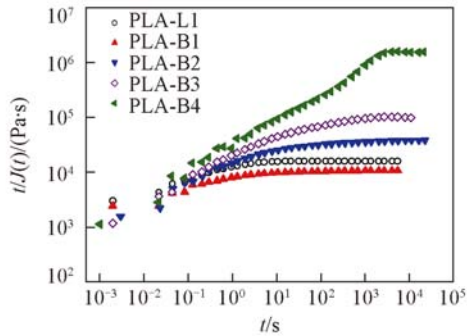


Fig. 3 Ratio of creep time and creep compliance  $t/J(t)$  as a function of creep time  $t$  for linear and modified PLA samples

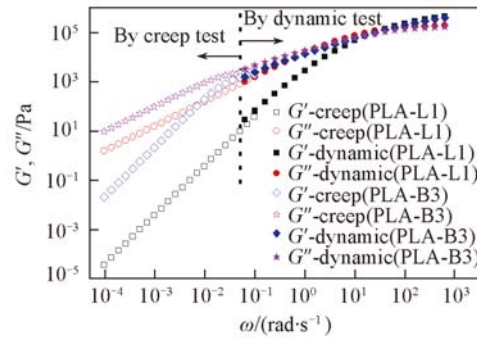


Fig. 4 Combined modulus  $G'$  and  $G''$  from creep test (open symbols) and dynamic test (solid symbols) as a function of angular frequency  $\omega$  for linear and modified PLA samples

图 4 结果表明, 样品 PLA-B3 在低频区的  $G'$  显著高于线型 PLA 样品, 末端区出现在更低的频率, 该现象是长链支化高分子的重要流变学特性<sup>[15-17]</sup>, 进一步佐证了改性后 PLA 中含有长链支化结构.

参照文献[18]的方法, 本文将蠕变数据与动态频率

扫描数据相叠合, 根据  $G'(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} H(\lambda) \omega^2 \lambda^2 / (1 +$

$\omega^2 \lambda^2) d \ln \lambda$ ,  $G''(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} H(\lambda) \omega \lambda / (1 + \omega^2 \lambda^2) d \ln \lambda$ <sup>[19]</sup>,

能够完整地计算出 PLA 的松弛时间谱. 式中,  $H(\lambda)$  为连续松弛时间谱,  $\omega$  为频率,  $G'(\omega)$  为储能模量,  $G''(\omega)$  为损耗模量. 图 5 比较了线型及 4 种支化 PLA 样品在较宽时间范围 ( $10^{-4} \sim 10^6$  s) 内的加权松弛时间谱  $\lambda H(\lambda)$ . 由图 5 可见, 线型 PLA-L1 仅有一个松弛时间峰, 对应于 PLA 主链的

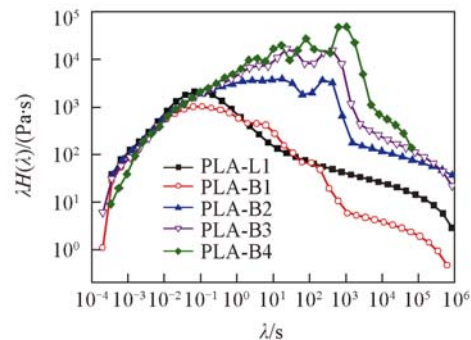


Fig. 5 Weighted relaxation spectra of linear and long chain branched PLA samples

松弛；而对于支化 PLA 样品，不仅松弛峰变宽，峰值向长时松弛区域移动，而且在长时松弛区域出现多重松弛峰，我们认为这种更慢的松弛行为对应于体系中的长链支化结构。其中，PLA-B1 和 PLA-B2 出现 2 个松弛峰，其一对应于线型部分的松弛，另一个则对应于支链的松弛；相比之下，PLA-B2 的松弛时间更长，松弛时间分布更宽；PLA-B3 出现了三重松弛峰，而 PLA-B4 则具有四重松弛峰，我们将该现象称之为“多重松弛行为”。

### 2.3 支链长度的计算及表征

计算多重松弛峰对应的特征松弛时间  $\tau$ ，结果列于表 2。其中  $\tau_L$  对应于线型链的特征松弛时间， $\tau_{B1} \sim \tau_{B4}$  则对应于支链的特征松弛时间，根据该特征松弛时间可定量计算样品的支链长度。

Watanabe 等<sup>[20]</sup>发现，对于黏弹性高分子有满足关系： $\tau_L = 3\tau^*(a)N^3(1 - 1.47N^{-0.5})^2$ ，式中， $\tau^*(a)$  为每个缠结链段的内部平衡时间， $N$  为线型高分子的链段个数， $N = M_w/M_e$ ， $M_e$  为缠结分子量，可通过平台模量  $G_N^0$  来计算得到  $G_N^0 = \rho RT/M_e$ 。在

**Table 2 Characteristic relaxation time of linear and long chain branched PLA samples**

Sample	$\tau_L$	$\tau_{B1}$	$\tau_{B2}$	$\tau_{B3}$	$\tau_{B4}$
PLA-L1	0.11				
PLA-B1	0.11	0.09	0.62		
PLA-B2	0.11	2.66	17.8	223.2	
PLA-B3	0.11	4.02	23.1	426.4	
PLA-B4	0.11	3.58	16.8	78.9	1037.6

已知分子量分布和动态流变学曲线的基础上，采用 Wu<sup>[21]</sup>提出的经验公式计算 PLA 的平台模量  $G_N^0$ ： $\lg(G_N^0/G_x) = 0.38 + [2.631\lg(M_w/M_n)]/[1 + 2.45(M_w/M_n)]$ ，式中， $G_x$  为动态频率扫描曲线中  $G'$  与  $G''$  的交点。对于线型样品 PLA-L1， $G_x = 1.29 \times 10^5$  Pa，多分散指数  $M_w/M_n = 1.32$ ，可计算出其平台模量  $G_N^0$  为  $5.45 \times 10^5$  Pa，缠结分子量  $M_e$  为 8200，因此，可得线型 PLA 的链段个数为 13.9。与线型 PLA 相比，长链支化 PLA 的特征松弛时间  $\tau_B$  可根据 Ball-McLeish<sup>[22]</sup>模型进行计算： $\tau_B = \tau^*(\alpha)\exp(vN_b/3)$ ，其中， $N_b$  为支链缠结链段个数， $N_b = M_b/M_e$ ， $M_b$  为支链分子量， $v$  为常数 ( $v = 15/8$ )。将线型 PLA 的特征松弛时间与支链的特征松弛时间进行比较，可得  $\tau_B/\tau_L = \exp(vN_b/3)/[3N^3(1 - 1.47N^{-0.5})^2]$ ，以此可计算支链缠结链段个数  $N_b$  及支链的分子量  $M_b$ 。

计算的  $N_b$  和  $M_b$  数值列于表 3。随着多官能度单体含量的增加，长链支化 PLA 出现了支链长度不等的多重长链支化结构，如 PLA-B1，该样品具有两种链长不等的支化结构，支链的缠结链段个数分别为 4.2 和 5.2，从尺度上看，约为线型 PLA 主链长度的 1/3。相比之下，PLA-B3 具有三种长度的支链结构，缠结链段个数分别为 6.2，7.1 和 8.7，而 PLA-B4 的多重长链支化结构更为明显，其加权松弛时间谱上的四重松弛峰揭示了其内在的四种长度不等的支链结构。从支链的分子量分析，表 3 中计算的  $M_b$  数值均大于  $M_e$ ，这一结果更是从本质上反映了 PLA 分子链中支化结构对应的是长链支化结构。长链支化 PLA 的多重松弛行为及其对应的不同支链长度的支化结构是导致其加权松弛时间谱的谱峰加宽和松弛变慢的本质原因。

**Table 3 Characteristic relaxation time, chain length and molecular weight of the branched chains of linear and branched PLA samples**

Sample	$N$	$N_{b1}$	$N_{b2}$	$N_{b3}$	$N_{b4}$	$M_{b1}$	$M_{b2}$	$M_{b3}$	$M_{b4}$
PLA-L1	13.9	—	—	—	—	—	—	—	—
PLA-B1	13.9	4.2	5.2	—	—	34400	42700	—	—
PLA-B2	13.9	6.0	7.0	—	—	49100	57400	—	—
PLA-B3	13.9	6.2	7.1	8.7	—	50900	58500	71300	—
PLA-B4	13.9	6.1	7.0	7.8	9.2	50400	57100	63900	75200

本文采用凝胶渗透色谱-多角度激光光散射联用的方式证实了辐照改性 PLA 样品的支化结构，在此基础上，依据流变学方法，测试并计算了线型及长链支化 PLA 完整的加权松弛时间谱，发现了长链支化 PLA 的多重松弛行为，提出了一种计算长链支化 PLA 支链长度的方法，确定了长链支化 PLA 支链长度及支链分子量，其中长链支化聚乳酸的多重松弛行为对应于样品中不同长度的长链支化结构。在辐照过程中，随着多官能度单体含量的增加，零切黏度  $\eta_0$  及低频端储能模量  $G'$  增加，LCB-PLA 支链的缠结链段个数  $N_b$  增加，支链的分子量  $M_b$  增加。

## 参 考 文 献

- [ 1 ] McKee M. G. , Unal S. , Wilkes G. L. , *et al.* . Prog. Polym. Sci. [J] , 2005 , **30** : 507—539
- [ 2 ] Drumright R. E. , Gruber P. R. , Henton D. E. . Adv. Mater. [J] , 2000 , **12**(23) : 1841—1846
- [ 3 ] Langston J. A. , Colby R. H. , Chung T. C. M. , *et al.* . Macromolecules [J] , 2007 , **40**(8) : 2712—2720
- [ 4 ] Wyatt P. . J. Anal. Chim. Acta [J] , 1993 , **272**(1) : 1—40
- [ 5 ] Yu Y. L. , DesLauriers P. J. , Rohlffing D. C. . Polymer [J] , 2005 , **46**(14) : 5165—5182
- [ 6 ] Wood-Adams P. M. , Dealy J. M. . Macromolecules [J] , 2000 , **33** : 7481—7488
- [ 7 ] Trinkle S. , Walter P. , Friedrich C. . Rheol. Acta [J] , 2002 , **41**(1/2) : 103—113
- [ 8 ] Wang Y. B. , Wang Z. G. . Polym. Prepr. [J] , 2008 , **49**(1) : 91—92
- [ 9 ] Zinn-Justin J. , Guillou J. C. L. . Phys. Rev. Lett. [J] , 1977 , **39** : 95—98
- [ 10 ] Auhl D. , Stange J. , Munstedt H. , *et al.* . Macromolecules [J] , 2004 , **37** (25) : 9465—9472
- [ 11 ] Zimm B. H. , Stockmayer W. H. . J. Chem. Phys. [J] , 1949 , **17** : 1301—1314
- [ 12 ] Krause B. , Voigt D. , Lederer A. , *et al.* . J. Chrom. A [J] , 2004 , **1056**(1/2) : 217—222
- [ 13 ] Kaschta J. , Schwarzl F. R. . Rheol. Acta [J] , 1994 , **33**(6) : 517—529
- [ 14 ] Kaschta J. , Schwarzl F. R. . Rheol. Acta [J] , 1994 , **33**(6) : 530—541
- [ 15 ] Gotsis A. D. , Zeevenhoven B. L. F. , Tsenoglou C. . J. Rheol. [J] , 2004 , **48**(4) : 895—914
- [ 16 ] Kasehagen L. J. , Macosko C. W. , Trowbridge D. , *et al.* . J. Rheol. [J] , 1996 , **40** (4) : 689—709
- [ 17 ] Stange J. , Munstedt H. . J. Rheol. [J] , 2006 , **50**(6) : 907—923
- [ 18 ] Tian J. H. , Yu W. , Zhou C. X. . Polymer [J] , 2006 , **47**(23) : 7962—7969
- [ 19 ] Ferry J. D. . Viscoelastic Properties of Polymers [M] , New York : Wiley , 1980
- [ 20 ] Watanabe H. . Prog. Polym. Sci. [J] , 1999 , **24** : 1253—1403
- [ 21 ] Wu S. . J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys. [J] , 1989 , **27**(4) : 723—741
- [ 22 ] Ball R. C. , McLeish T. C. B. . Macromolecules [J] , 1989 , **22**(4) : 1911—1913

## Multiple Relaxation Behavior of Long Chain Branched Polylactic Acid

WANG Yong-Bin<sup>1,2</sup>, NIU Yan-Hua<sup>1</sup>, YANG Liang<sup>1,2</sup>, YU Feng-Yuan<sup>3</sup>,  
ZHANG Hong-Bin<sup>3</sup>, WANG Zhi-Gang<sup>1\*</sup>

(1. Key Laboratory of Engineering Plastics, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China;

2. Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;

3. School of Chemistry and Chemical Engineering, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240, China)

**Abstract** The long chain branched polylactic acid (PLA) samples were successfully fabricated by high energy irradiation in the presence of a small amount of poly-functional monomer. The branched structures of PLA were convinced by size exclusion chromatography (SEC) coupled with a multi-angle laser light scattering (MALLS). By the means of oscillatory shear and creep measurements, the shear rheological behavior of branched PLA was investigated. Meanwhile, the weighted relaxation spectra of PLA were calculated in light of the combined dynamic modulus data. The multiple relaxation behavior of PLA, which was attributed to the existence of different lengths of long chain branches, was actually observed. In addition, a novel procedure for quantitative determination of the lengths of branches and the arm molecular weight of PLA was put forward. It was found that the lengths of branches of PLA were extended and the arm molecular weight was enhanced with increasing amount of poly-functional monomer. The above results could facilitate the fabrication of long chain branched PLA with well-controlled branched structures and improved rheological properties that may dominate the future bio-plastics industry.

**Keywords** Polylactic acid; Long chain branching; Shear rheology; Multiple relaxation behavior; Degree of branching

(Ed.: W, Z)