

PAA 对 PLA 流变性能和热性能的影响*

兰小蓉 刘小亭 华 笋 刘正英 谢邦互 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的 PLA/PAA 共混物,考察了 PLA/PAA 共混体系的流变行为和热性能(结晶行为和热降解行为). FTIR 测试结果证实 PLA 与 PAA 分子链之间形成了氢键网络. 动态剪切流变测试和 DSC 测试均表明共混体系的流变行为和冷结晶行为会随着 PAA 含量的改变而改变,这可能是由于 PLA 与 PAA 的氢键作用受到 PAA 含量的影响. 另外, DSC 测试证实共混体系中的氢键网络还会受到试样热历史的影响. 当 PAA 含量较低(低于 5 wt%)时, PLA/PAA 共混体系中 PAA 与 PLA 熔体两相的相分离不严重,使得 PAA 与 PLA 分子链能够较大限度地接触而形成较强的氢键作用,因而可以明显减缓增塑作用对黏度降低的影响.

关键词 聚乳酸, 聚丙烯酸, 氢键, 流变行为, 结晶行为

在众多环境友好型聚合物中,聚乳酸(PLA)不仅具有较好的生物相容性,且具有较高的力学强度和较好的加工性能,因而最有望成为石油基类材料的良好替代品^[1-3]. 然而 PLA 最大的缺点就是分子链刚性较大而导致 PLA 性脆且结晶速率缓慢,从而限制了其进一步应用^[4-6]. 因此,对聚乳酸进行增韧改性成为近年来的研究热点之一,其增韧的途径主要有添加增塑剂^[7]、微纳米填料^[8]或橡胶^[9]、与柔性聚合物共混^[10, 11]或扩链^[12]、PLA 自身或与其他韧性聚合物如聚丁二酸丁二醇酯(PBS)轻度交联^[13-15]、增加分子间作用力^[5, 16, 17]等. 相关研究报道,通过分子间作用力(如氢键或金属配位等)可使不同种类的聚合物之间形成较强的非共价键,从而使得聚合物具有超分子结构以制备功能性材料^[18, 19]. 其中,利用氢键增加分子间作用力来增韧 PLA 是近几年的新兴研究领域,目前仅有少量文献对此进行了相关研究,如采用超支化聚酯(HBP)、聚乳酸-g-聚丙烯酸/聚乙二醇(PLA-g-PAA/PEG)体系来实现 PLA 的增韧^[5, 16]. 由于 HBP 以及 PLA-g-PAA 的制备均涉及到比较复杂的化学反应,一定程度上限制了 PLA/HBP 和 PLA-g-PAA/PEG 增韧体系的工业化应用. 理论上, PAA(受电子体)可与 PLA(供电子体)产生氢键作用,而对 PLA/PAA 熔融

共混产物中的氢键的形成与作用的研究鲜有报道. 因此,本文采用简单的挤出熔融共混方法制备了一系列的 PLA/PAA 共混体系,探讨共混物中氢键的生成及其对流变性能、热性能等的影响,以便为今后的氢键增韧改性研究提供一定的理论基础.

1 实验部分

1.1 原料及主要设备

聚乳酸(PLA, REVODE110), $M_w = 1 \times 10^5$, 浙江海正生物材料有限公司; 聚丙烯酸(PAA) $M_w = 800 \sim 1000$, 固含量为 30 wt%, 天津市科密欧化学试剂开发中心. 同向旋转双螺杆挤出机(SHJ-20), 南京杰恩特机电有限公司; 示差扫描量热仪(DSC, Q20), 美国 TA 仪器公司; 高级流变仪(AR200EX), 美国 TA 仪器公司; 傅立叶变换红外光谱仪(FTIR, Nicolet 6700), 美国赛默飞世尔科技公司; 热重分析仪(Q600), 美国 TA 仪器公司.

1.2 试样制备

挤出前, PLA 粒料置于鼓风干燥箱中于 80℃ 干燥 24 h. 采用同向双螺杆挤出机熔融混合制备得到 PLA/PAA 共混物, 其中 PAA 含量分别为 1 wt%, 3 wt%, 5 wt%, 10 wt% 和 20 wt%. 双螺杆挤出机从料斗到机头的温度分别设定为 150℃,

* 2012-10-10 收稿, 2012-12-18 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

162 ℃, 172 ℃ 和 165 ℃. 将挤出所得粒料置于鼓风干燥箱中于 80 ℃ 干燥 24 h 即为最终的 PLA/PAA 测试试样.

1.3 测试与表征

1.3.1 傅立叶变换红外光谱 (FTIR)

样品经 KBr 压片后利用 FTIR 采用透射模式测试红外光谱. 光谱范围为 400 ~ 4000 cm^{-1} . 所有光谱均采用 1450 ~ 1460 cm^{-1} 的吸收峰进行归一化处理.

1.3.2 流变性能测试

采用应力控制型的高级流变仪对试样进行频率扫描. 测试温度 170 ℃, 扫描频率为 0.01 ~ 100 rad/s, 平行夹具直径为 25 mm, 为了保证所有试样均在线性黏弹区域, 应变量设定为 2.0%. 1.5 mm 厚的流变测试圆片经热压成型制得, 其条件为: 在 170 ℃ 预热 2 ~ 3 min 后在 10 MPa 下热压 5 min, 排气 3 次, 最后冷压 3 min.

1.3.3 DSC 测试

利用 DSC 考察 PLA/PAA 共混试样的熔融行为和冷结晶行为. 先以 10 K/min 的速率从 30 ℃ 升至 200 ℃, 恒温 3 min 消除热历史, 然后再以 10 K/min 的速率降至 30 ℃, 最后以 10 K/min 的速率升温至 200 ℃, 氮气氛围保护. 记录第一次升温曲线和第二次升温曲线.

1.3.4 TGA 测试

利用 TGA 考查 PLA/PAA 共混试样的热降解行为. 实验条件: 氮气保护下以 10 K/min 从室温升至 800 ℃; 初始试样重量为 10 ~ 13 mg.

2 结果与讨论

2.1 PLA/PAA 共混体系的氢键作用分析

图 1 为 PLA/PAA 共混物试样在 1500 ~ 2000 cm^{-1} 的 FTIR 谱图. 根据 Janorkar 等的报道可知, 1718 cm^{-1} (图 1(a) 中插图) 和 1758 cm^{-1} 处 (图 1(a)) 分别为 PAA 和 PLA 的 C=O 伸缩振动峰^[20]. 从图 1(b) 中可知, 随着 PAA 含量的增加, PLA 的 C=O 特征吸收峰逐渐变宽, 且逐渐向低波数方向移动 (即红移现象). 当 PAA 含量达到 20 wt% 时, PLA 的 C=O 吸收峰则明显分裂为 2 个吸收峰 (见图 1(b) 中箭头 1 和 2), 这主要是由于 PAA 侧基 COOH 中 H 原子与 PLA 分子链上 C=O 中 O 原子形成了氢键作用而减弱了 PLA 的 C=O 的键力常数而发生红移现象, 且 PAA 含量越多, 红移现象越明显, 最终分裂为 2 个吸收

峰^[5].

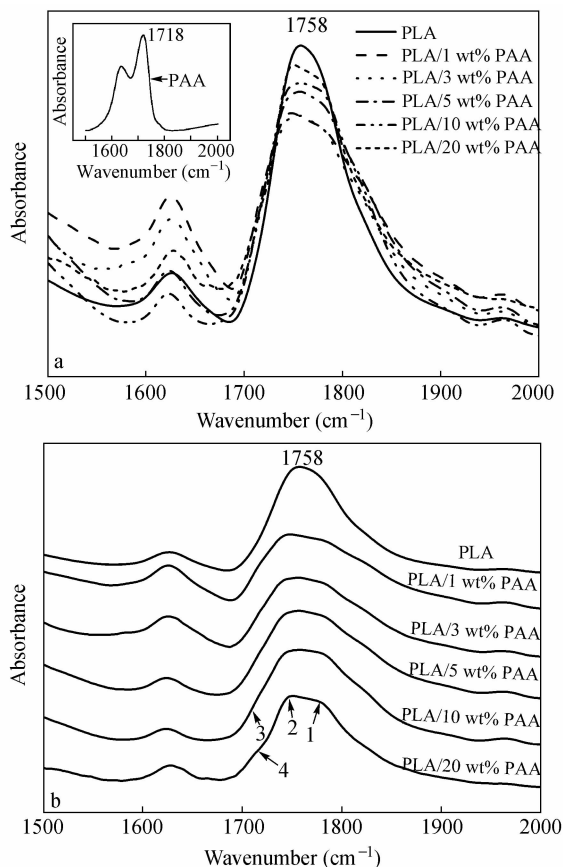


Fig. 1 FTIR spectra of PLA/PAA blends with various PAA contents at a range of 1500 ~ 2000 cm^{-1}

The spectrum of PAA is in the inlay of (a) and (b) is the details of (a).

2.2 PLA/PAA 共混体系的熔体流变行为

图 2(a) 和图 2(b) 分别为 PLA/PAA 共混物的储能模量和复数黏度曲线. 从图 2(a) 可知, 与纯 PLA 相比, PAA 的添加使得 PLA 的储能模量略有降低, 这主要是分子量较小的 PAA 分子链本身缠结作用较少, 同时 PAA 的添加会促进 PLA 分子链本身解缠结而使得 PLA/PAA 共混体系的熔体弹性成分降低. 随着 PAA 含量的改变, 共混物的储能模量 (G') 变化并不明显, 即使当 PAA 含量达到 20 wt% 时, G' 下降幅度并未继续增大, 这可能归因于 PAA 与 PLA 之间的氢键作用. 在图 2(b) 中, PAA 的加入导致 PLA/PAA 共混体系的复数黏度比纯 PLA 更低, 这是由于 PAA 本身黏度较低, 对 PLA 起增塑作用所致. 针对 PLA/PAA 共混体系而言 (图 2(b) 中插图), PAA 含量为 3 wt% 时的共混体系的黏度比 PAA 含量 1 wt% 的共混体系的黏度有所增加. 与之前推测类似, 可能是由

于 PAA 与 PLA 之间的氢键作用会随着 PAA 含量增加而增加,而有利于增加体系的黏度,从而抵消了 PAA 的部分增塑作用. 当 PAA 的含量进一步增加(5 wt% ~ 20 wt%),高含量的 PAA 导致的增塑作用更明显,于是共混体系的复数黏度随 PAA 含量增加又逐渐降低. 因此,当 PAA 的含量为 3 wt% 时,体系的储能模量和复数黏度在各共混体系中达到最优.

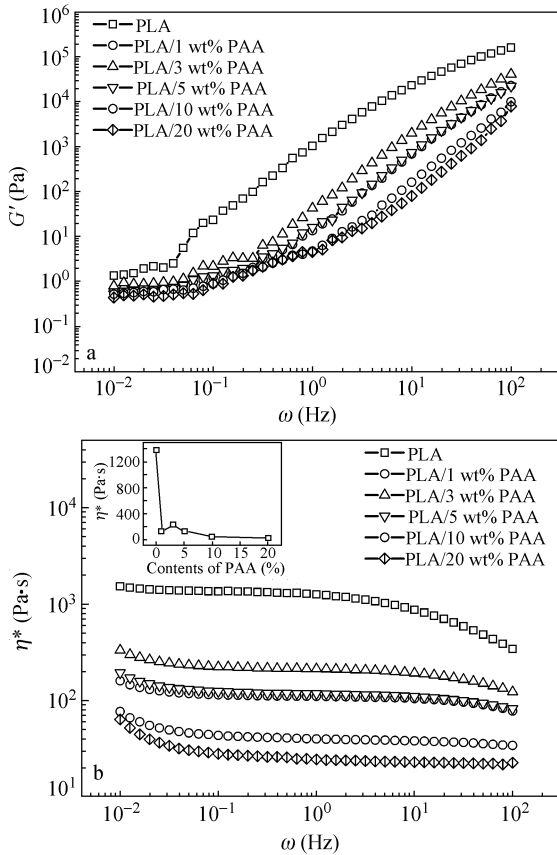


Fig. 2 Rheological properties of PLA/PAA blends: (a) storage modulus G' and (b) complex viscosities η^* . Complex viscosity at 0.1 Hz with different contents of PAA is in the inlay of (b).

Cole-Cole 曲线可以在一定程度上反应共混体系在熔体状态下的相分离程度以及两相的松弛状态,而对于不完全相容的共混物体系而言,由于不同的相具有不同的松弛状态,共混物的 Cole-Cole 曲线通常表现为两个半圆或出现拖尾现象^[21, 22]. 如图 3 所示,与纯 PLA 半圆形 Cole-Cole 曲线相比,PLA/PAA 共混体系的 Cole-Cole 曲线均有比较明显的拖尾现象,这可以认为是由于体系中存在两种不同松弛状态的相而引起的,表明 PLA 与 PAA 是不完全相容的. 当 PAA 含量较低时(低于 5 wt%),Cole-Cole 曲线的半圆形受 PAA

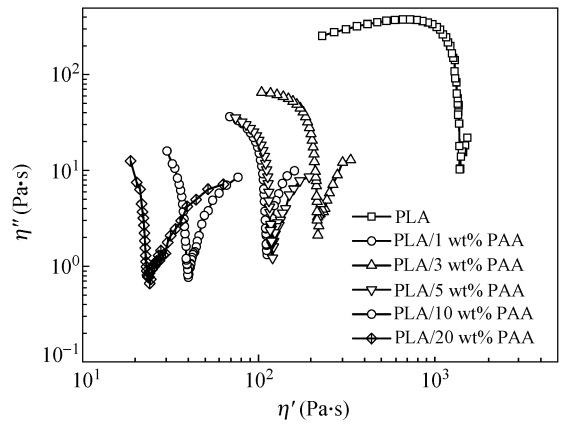


Fig. 3 Cole-Cole curves of PLA/PAA blends with various PAA contents

含量的影响较小,表明在 PAA 含量较低时,PLA 与 PAA 存在着一定的相容性,因而 PLA 与 PAA 的分子链更容易相互接触而有利于分子间氢键的形成,从而较大幅度地抵消 PAA 分子的增塑作用对体系粘度的降低. 然而,当 PAA 含量进一步增加(高于 5 wt%)时,共混物熔体 Cole-Cole 曲线的拖尾现象更严重,这可能是由于当 PAA 含量较多时,体系中 PAA 相尺寸增大,从而导致相分离越明显,从而 PLA 与 PAA 形成的氢键作用不足以抵消高含量下 PAA 对 PLA 增塑作用,因此出现了当 PAA 含量较高(高于 5 wt%)时共混物复数粘度明显下降的现象.

2.3 PLA/PAA 共混体系的结晶行为

众所周知,聚合物共混材料的性能与聚合物的结晶行为和聚集态结构等有着重要的联系^[23, 24]. 对于 PLA/PAA 这类会产生氢键的共混体系,其冷结晶及熔融行为(一次升温(图 4(a)) 和二次升温(图 4(b)))也引起研究者的兴趣. 由图 4 所得到的热力学参数列于表 1. 从图 4 和表 1 可知,PAA 的添加对 PLA 的玻璃化转变温度(T_g)、熔融峰温度(T_{m1} 和 T_{m2})几乎没有影响,但却使得共混物中 PLA 的结晶度比纯 PLA 均有所增加. 同时随着 PAA 含量的增加,各共混试样的总结晶度也呈增加趋势. 当 PAA 含量为 1 wt% 时,其冷结晶温度(T_{cc})、熔融峰和总结晶度(X_c^a)均有比较明显地增加(图 4(a) 和表 1),这可能是由于在此含量下,PLA 与 PAA 形成的氢键网络对 PLA 分子链的运动能力有一定地阻碍作用而使得 PLA 的冷结晶在相对较高温度下发生,但同时由于氢键网络对 PLA 产生的这种局部束缚作用导致这部分 PLA 分子链可能作为成核点而促进附

近其他 PLA 分子链结晶, 从而导致 PLA 的结晶度有所增加. 而且, 当 PAA 含量增至 3 wt% 时, 氢键作用对 PLA 分子链的束缚作用更显著, 从而降低分子链排列进入晶格的能力, 从而不利于共混物结晶度及结晶完善程度的提高(类似的受限结晶行为在其它聚合物共混体系中有报道^[25]), 因而 PLA/3 wt% PAA 共混试样的高、低温熔融峰以及 X_c^a 都比 PLA/1 wt% PAA 共混样略有降低. 然而, 当 PAA 含量进一步增加(5 wt% ~ 20 wt%) 时, 体系中 PAA 的增塑作用占主导, 较大程度地提高了分子链的运动能力而使得结晶在相对更低温度下发生, 并且有利于 PLA 结晶的完善, 因而使得各共混体系的 T_{cc} 降低、低温熔融峰面积减少而高温熔融峰面积增加.

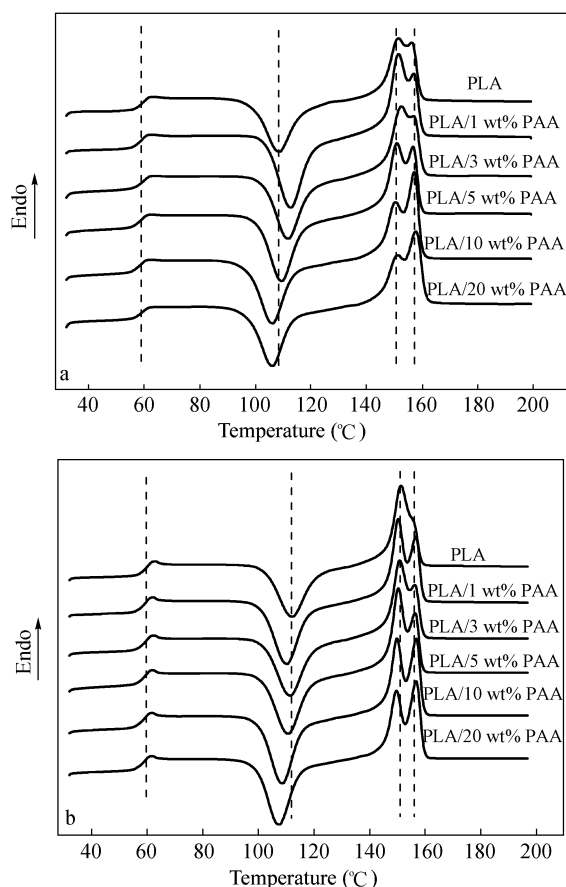


Fig. 4 Thermal behaviors of PLA/PAA blends with various PAA contents at a rate of 10 K/min: (a) the first heating run and (b) the second heating run

从图 4(b) 和表 1 可以发现, 随着 PAA 含量的增加, 共混体系二次升温过程中的 T_{cc} 、高温及低温熔融峰以及总体结晶度 (X_c^b) 与第一次升温过程有着类似的变化趋势, 但变化幅度却有所减小, 这可能是由于再经历一次热历史, PAA 的

散状况有所改变, 从而导致 PLA/PAA 共混体系中的氢键及 PAA 的增塑作用也随之改变(氢键具有方向性和饱和性). 因此, 我们将在后续工作中详细讨论 PLA/PAA 共混体系中分子间氢键在不同加工过程中的稳定性和重建问题.

Table 1 Thermal parameters of PLA/PAA blends with various PAA contents in the first and second heating run

Content of PAA (%)	T_{cc}^a (°C)	T_{cc}^b (°C)	X_c^a (%)	X_c^b (%)
0	108.7	112.4	29.10	31.00
1	112.8	110.3	36.74	36.35
3	111.9	111.6	33.62	34.80
5	109.5	110.9	36.11	36.23
10	106.2	108.7	37.46	40.02
20	106.2	107.5	40.80	42.77

$X_c = \frac{\Delta H_m}{w_i \Delta H_m^0} \times 100\%$, where ΔH_m and ΔH_c are the enthalpies of second melting and cold crystallization cycle, respectively; ΔH_m^0 is the melting enthalpy assuming 100% crystalline PLA (we used 93.7 J/g), and w_i is the weight fraction of PLA in the blend; a and b represent the first and the second heating run from Figs. 4(a) and 4(b), respectively.

2.4 PLA/PAA 共混体系的热降解行为

图 5 为纯 PLA, PAA 以及 PLA/PAA 共混体系的 TGA 曲线, 其目的在于考查 PAA 的加入对 PLA 热降解行为的影响. 从图 5 中可以看出, 在 150 °C 左右时, PAA 试样的质量已降低至其固含量(30 wt%), 这是由于其中的水分挥发所致. 而 PAA 的降解则从 240 °C 时才开始发生, 因而 PAA 在实际挤出过程中是不会发生降解的.

虽然 PAA 的热稳定性较差(从 240 °C 即开始降解), 但纯 PLA 以及 PLA/PAA 共混试样均从 320 °C 附近才开始降解, 因此, PAA 的添加对 PLA 的热降解行为几乎没有影响, 表现为即使 PAA 添加量增至 20 wt% 时, 其 TGA 曲线仍与纯 PLA 非常类似, 表明 PAA 的引入不会引起 PLA/PAA 共混物在热加工过程中的加速降解. 这可能是因为 PAA 与 PLA 之间的氢键网络提高了分子间的相互作用而在一定程度上减缓了 PAA 的降解, 从而导致 PLA/PAA 各共混试样的热稳定性没有明显降低.

3 结论

本文通过熔融法制备了一系列的 PLA/PAA 共混物, 并考查了 PLA/PAA 共混体系的熔体流

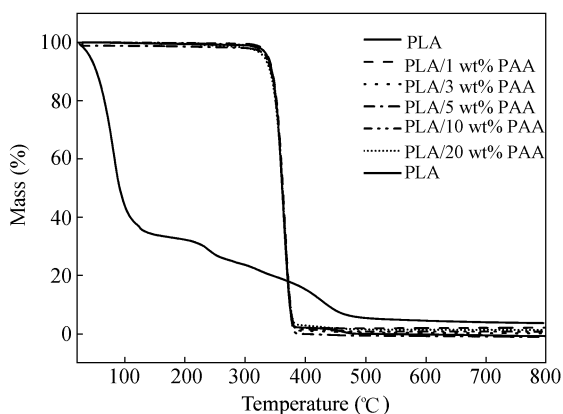


Fig. 5 Thermogravimetric analysis (TGA) curves recorded at 10 K/min for PLA/PAA blends with various PAA contents under nitrogen

变行为、结晶行为和热降解行为。FTIR 结果证实

加入的 PAA 与基体 PLA 确实产生氢键作用。氢键网络对流变性能的影响随 PAA 含量的增加先增加后减小,当 PAA 含量为 3 wt% 时其影响最显著。这可能是由于 PAA 分散状况改变时,PLA 与 PAA 分子链的接触程度对氢键网络的生成及 PAA 的增塑作用产生的影响趋势不同。形成的氢键对基体的结晶性能有显著影响。DSC 测试结果也表明 PAA 的分散状况可能会随着共混物受热历史的不同而有所改变,导致 PLA/PAA 共混体系中的氢键网络也会随之改变,这对于我们进一步考查不同加工过程中 PLA/PAA 共混体系氢键网络的稳定性以及如何构建稳定的氢键网络具有重要的指导意义。并且,如果能够改善 PAA 与 PLA 的相容性,PAA 非常有望成为 PLA 的增韧改性剂。后期我们将着重这方面的研究。

REFERENCES

- Lim L T, Auras R, Rubino M. *Prog Polym Sci*, 2008, 33(8): 820 ~ 852
- Liu H Z, Zhang J W. *J Polym Sci Pol Phys*, 2011, 49(15): 1051 ~ 1083
- Zhang K Y, Mohanty A K, Misra M. *Acs Appl Mater Inter*, 2012, 4(6): 3091 ~ 3101
- Bhardwaj R, Mohanty A K. *Biomacromolecules*, 2007, 8(8): 2476 ~ 2484
- Lin Y, Zhang K Y, Dong Z M, Dong L S, Li Y S. *Macromolecules*, 2007, 40(17): 6257 ~ 6267
- Shibata M, Inoue Y, Miyoshi M. *Polymer*, 2006, 47(10): 3557 ~ 3564
- Kulinski Z, Piorkowska E. *Polymer*, 2005, 46(23): 10290 ~ 10300
- Balakrishnan H, Hassan A, Wahit M U, Yussuf A A, Razak S B A. *Mater Design*, 2010, 31(7): 3289 ~ 3298
- Petchwattana N, Covavisaruch S, Euapanthasate N. *Mater Sci Eng A*, 2012, (532): 64 ~ 70
- Bhatia A, Gupta R K, Bhaftacharya S N, Choi H J. *Korea-Aust Rheol J*, 2007, 19(3): 125 ~ 131
- Yokohara T, Yamaguchi M. *Eur Polym J*, 2008, 44(3): 677 ~ 685
- Zeng J B, Li Y D, Zhu Q Y, Yang K K, Wang X L, Wang Y Z. *Polymer*, 2009, 50(5): 1178 ~ 1186
- Rytlewski P, Malinowski R, Moraczewski K, Zenkiewicz M. *Radiat Phys Chem*, 2010, 79(10): 1052 ~ 1057
- Yang S L, Wu Z H, Yang W, Yang M B. *Polym Test*, 2008, 27(8): 957 ~ 963
- Ji Deyun(季得运), Liu Zhengying(刘正英), Lan Xiaorong(兰小蓉), Wu Feng(吴枫), Hua Sun(华笋), Yang Mingbo(杨鸣波). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2012, (7): 694 ~ 697
- Rasal R M, Hirt D E. *Macromol Mater Eng*, 2010, 295(3): 204 ~ 209
- Zhang W, Zhang Y, Chen Y M. *Iran Polym J*, 2008, 17(12): 891 ~ 898
- Wang Qi(王琪), Li Li(李莉), Chen Ning(陈宁), Liu Yuan(刘渊), Bai Shibin(白时兵). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2011, (9): 932 ~ 938
- Zhuang Ying(庄莹), Wang Liqun(王立权), Lin Jiaping(林嘉平). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2011, (11): 1320 ~ 1328
- Janorkar A V, Metters A T, Hirt D E. *Macromolecules*, 2004, 37(24): 9151 ~ 9159
- Meng B, Deng J J, Liu Q, Wu Z H, Yang W. *Eur Polym J*, 2012, (48): 127 ~ 135
- Wu D F, Zhang Y S, Zhang M, Zhou W D. *Eur Polym J*, 2008, (44): 2171 ~ 2183
- Dai Weifeng(戴炜枫), He Yueying(何月英), Huang Haoyan(黄浩燕), Lang Meidong(郎美东). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2009, (4): 358 ~ 362
- Meng Yanfeng(蒙延峰), Li Hongfei(李宏飞), Wen Huiying(温慧颖), Jiang Shichun(蒋世春), An Lijia(安立佳). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2007, (2): 198 ~ 202
- Wang Shuyun(王淑云), Meng Yanfeng(蒙延峰), Huo Hong(霍红), Li Hongfei(李宏飞), Jiang Shichun(蒋世春), An Lijia(安立佳), Jiang Bingzheng(姜炳政). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2005, (2): 203 ~ 206

EFFECT OF POLY(ACRYLIC ACID) ON THE RHEOLOGICAL AND THERMAL PROPERTIES OF POLY(LACTIC ACID)

Xiao-rong Lan, Xiao-ting Liu, Sun Hua, Zheng-ying Liu, Bang-hu Xie, Ming-bo Yang

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

Abstract Poly(lactic acid)/poly(acrylic acid) blends (PLA/PAA) were prepared by melt blending. The hydrogen-bonding between PLA and PAA was analyzed by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The rheological properties, thermal behaviors and the stability of PLA/PAA blends were also investigated by dynamical rheological test, differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric analysis (TGA). The FTIR results indicated that the hydrogen-bonding interaction was existed in PLA/PAA blends between the oxygen atom of carbonyl (—C=O) on PLA and the hydrogen atom of carboxyl acid groups (—COOH) on PAA. The rheological behaviors and cold-crystallization behaviors of PLA/PAA blends were changed with the contents of PAA, because the formation of the hydrogen-bonding in PLA/PAA blends was influenced by the contents of PAA. Meanwhile, the hydrogen-bonding networks were also affected by the heating history that the blends underwent. When the content of PAA was lower than 5 wt%, PLA and PAA was partially miscible, which was favorable to the formation of hydrogen-bonding networks between PAA and PLA chains. And the formed hydrogen-bonding networks can partially decrease the effect of plastification of PAA on the viscosity of the blends. However, when the content of PAA was greater than 5 wt%, the phase separation of melt PAA and PLA became serious, which counteracted the formation of hydrogen-bonding.

Keywords PLA, PAA, Hydrogen-bonding, Rheological behavior, Crystallization behavior