

PLA/POE-g-MAH 共混材料的辐照效应研究

梁继才¹ 刘运波^{1,2} 尹园² 郑晓伟² 柳美华² 邓鹏飏²

¹ (吉林大学材料科学与工程学院 长春 130025)

² (中国科学院长春应用化学研究所 长春 130022)

摘要 采用熔融共混的方法制备了 PLA/POE-g-MAH/TAIC 共混材料, 并进行 γ 射线辐照。通过力学、凝胶和扫描电镜测试, 研究了共混材料的辐照效应。结果表明, 辐照可以对该体系进行界面原位增容, 从而提高其力学性能。当重量配比为 50/50/3 的 PLA/POE-g-MAH/TAIC 共混材料在 30 kGy 剂量下辐照时, 其缺口冲击强度得到明显提升, 达到 20.8 kJ/m², 约为未辐照时的 2.5 倍。扫描电镜、凝胶抽提的测试结果与力学性能的变化相一致。当共混物在适当剂量下辐照时, 由于界面处包含两相链段的共聚物的生成, 体系的相容性得到改善。在发生冲击破坏时, 共混材料中产生大量的屈服形变, 表现出明显的韧性断裂特性。

关键词 聚乳酸, 马来酸酐接枝乙烯-辛烯共聚物, 辐照, 增容

中图分类号 O631

聚乳酸 (PLA) 是一种具有高强度、高模量的可完全生物降解的热塑性聚酯材料, 但由于脆性较大, 其在工程领域的应用受到严重限制^[1]。共混改性是提高 PLA 韧性的一种行之有效且成本低廉的方法^[2]。但是基于热力学方面的原因, 高分子材料简单共混时, 往往会由于体系相容性不佳, 无法实现材料的高性能化。因此, 提高不相容共混体系的相间作用力是实现共混改性的首要问题。

乙烯-辛烯共聚物 (POE) 是一种新型的热塑性弹性体, 具有优良的力学和抗老化性能, 经常被用于其它聚合物的共混增韧改性^[3,4]。方玲等^[5]采用熔融共混的方法制备了 POE 增韧 PLA 合金材料, 但由于两者的相容性较差, POE 的增韧效果并不明显, 当 POE 的用量 (重量分数) 高达 50% 时, 共混物的缺口冲击强度仍不足 15 kJ/m²。但是, 在共混体系中添加少量官能化 POE 作增容剂后, 两相的界面作用力得到提升, 当 POE 用量仅为 10% 时, 共混物的缺口冲击强度最大可达纯 PLA 的 4.6 倍, 增韧效果比较明显。

除了传统的通过界面相容剂和官能团反应增容外^[6], 辐照为不相容共混体系提供了另一种界面改性途径。通过辐照过程中界面处产生的大分子自由基之间相互复合生成的包含有两相链段结构的新型聚合物, 并以此为相间增容剂, 共混体系可以实现

原位自增容。利用辐照界面改性实现共混材料高性能化已经在过去的一些工作中得到证实^[7,8]。

本文用马来酸酐接枝乙烯-辛烯共聚物 (POE-g-MAH) 与 PLA 共混, 在其中添加少量的三烯丙基异三聚氰酸酯 (TAIC) 作为交联促进剂, 并对共混物进行 γ 射线辐照。结合力学、凝胶、扫描电镜测试, 研究了辐照对共混体系结构和性能的影响。

1 实验材料与方法

1.1 主要材料

PLA: REVODE101, 浙江海正生物材料股份有限公司; POE-g-MAH: KT-9, 接枝率 0.8%, 沈阳科通塑胶有限公司; 甲苯、氯仿: 分析纯, 北京化工厂; TAIC: 莱州市莱玉化工有限公司。

1.2 主要仪器设备

真空干燥箱: DZF-6050, 上海精宏试验设备有限公司; 双螺杆挤出机: TSE-30A, 南京瑞亚弗斯特高聚物装备有限公司; 注射机: CJ80M3V, 广州震德塑料机械厂; 悬臂梁冲击试验机: UJ-40, 河北省承德试验机厂; 集热式恒温加热磁力搅拌器: DF-101S, 郑州长城科工贸有限公司; 场扫描电子

国家高科技研究发展计划项目(2008AA03Z511)资助

第一作者: 梁继才, 男, 1960年10月出生, 2001年于吉林大学材料加工专业获工学博士学位, 主要从事高分子现代成型技术研究, 教授, 博士生导师

通讯作者: 邓鹏飏, Email: dpyang@ciac.jl.cn

收稿日期: 初稿 2010-08-20, 修回 2010-11-26

显微镜: XL30 ESEM FEG, 美国 FEI 公司。

1.3 样品的成型与辐照

原料 PLA 和 POE-g-MAH 分别在 80℃ 和 60℃ 条件下真空干燥 4 h 后, 与 TAIC 按一定比例混合均匀, 加入到双螺杆挤出机中共混造粒, 双螺杆 I-VII 区的温度为 100、120、190、200、210、210 和 190℃, 机头温度为 180℃。共混挤出粒子在 80℃ 下鼓风干燥 8 h 后加入到注塑机中, 成型为冲击试样, 注塑机的三区温度均为 160℃。将注塑试样封装在充满氮气的聚乙烯袋中, 置于 ^{60}Co 源进行辐照, 辐照剂量率为 3.9 Gy/s, 吸收剂量依次为 5、10、30、70 和 100 kGy。

1.4 力学性能测试

IZOD 缺口冲击强度按照 GB/T1843-2008 标准测试。

1.5 凝胶含量的测定

从试样上裁取质量为 0.1—0.3 g 的小块, 用滤纸和镍网包覆后, 首先置于氯仿中 60℃ 恒温回流 24h, 然后在甲苯中 100℃ 恒温回流 30 h, 最后再次在氯仿中 60℃ 恒温回流 24 h。在更换溶剂和抽提结束时, 用工业乙醇洗涤样品。实验结束后, 样品在鼓风烘箱内 120℃ 烘干至恒重。样品的凝胶含量 G (重量分数, %) 按下式计算:

$$G = \{ [W_0 - (W_1 - W_2)] / W_0 \} \times 100\%$$

式中, G 为凝胶含量, W_0 样品质量, W_1 为抽提前样品、滤纸及镍网总质量, W_2 为抽提并烘干后样品、滤纸及镍网总质量。

1.6 扫描电镜测试 (SEM)

取冲击测试后的冲击断面, 真空喷金处理后, 用扫描电镜观测断面的表面形貌。

2 结果与讨论

2.1 力学性能

图 1 给出了 PLA/POE-g-MAH 二元共混体系在不同 POE-g-MAH 用量时, 冲击强度随吸收剂量的变化曲线。从图中可以看出, 对于未辐照的共混材料, 其冲击强度随着 POE-g-MAH 用量的增加而增加。但是当 POE-g-MAH 用量达到 50% 时, 共混物的冲击强度仅为 9 kJ/m², 由此可见, 仅仅依靠 POE-g-MAH 并不足以大幅度提高 PLA 的冲击韧性。随着吸收剂量的增加, 不同配比的 PLA/POE-g-

MAH 二元共混物的冲击强度基本保持不变, 或略有下降, 这与体系中 PLA 本体相的辐照裂解有关。

图 2 给出了 PLA/POE-g-MAH/TAIC 三元共混体系在不同配比时, 冲击强度随吸收剂量的变化曲

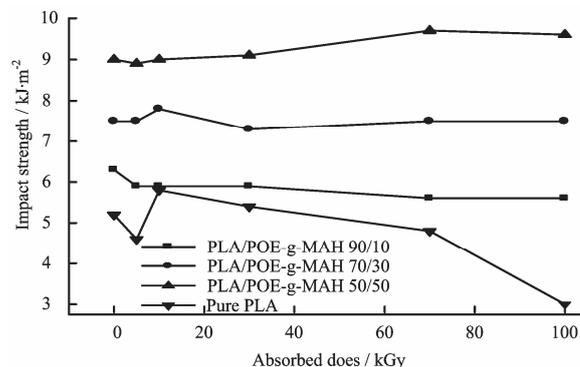


Fig.1 Impact strength of PLA/POE-g-MAH blends without TAIC

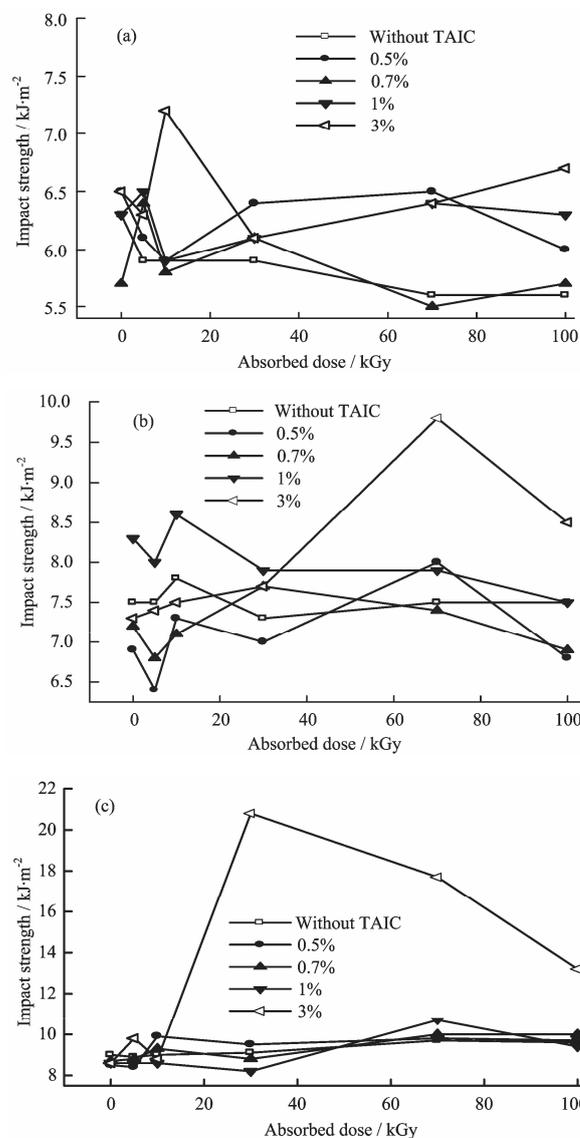


Fig.2 Impact strength of PLA/POE-g-MAH: (a) 90/10; (b) 70/30; (c) 50/50

线。从图中可以看出,对于 TAIC 用量不超过 1%三元共混体系,当 POE-g-MAH 含量不超过 30%时,冲击强度随着吸收剂量变化基本呈现一个先降低后升高,达到最大值,最后再降低的趋势,但在所选剂量范围内,变化幅度很小,不超过 2 kJ/m^2 。当 POE-g-MAH 含量达到 50%时,冲击强度随着吸收剂量的增加基本保持不变。这可能是由于 TAIC 的用量不足,不能均匀分布在两相界面上,因此辐照没有对共混物起到有效的增容作用。

TAIC 的用量对共混体系的辐照界面增容有非常重要的影响。从图中可以看出,当 TAIC 含量低于 3%时,随着其含量的增加,体系的冲击强度变化并不明显。但是,当 TAIC 用量达到 3%,且共混物经一定剂量辐照后,体系的冲击强度会得到明显的提升。这可能是由于,此时交联促进剂 TAIC 的含量与共混体系总的界面面积相匹配,基本能以一个分子层的厚度分布在界面处,因此适当剂量辐照能对体系进行有效增容。当 TAIC 用量为 3%时,随着吸收剂量的增加,冲击强度基本都是先增加,达到最大值,然后随着吸收剂量的进一步增加逐渐降低,这仍然是由于 PLA 本体相的辐照裂解所导致的。当共混物的重量配比为 50/50/3,经 30 kGy 辐

照时,体系的冲击强度达到最大值 20.8 kJ/m^2 ,为纯 PLA 的 4 倍,约为未辐照时的 2.5 倍。

2.2 断面结构分析

共混材料断面形貌的变化与冲击强度的变化是一致的,图 3 给出了 PLA/POE-g-MAH 配比为 50/50 的共混材料冲击后断面的 SEM 图片。从图 3(a)中可以看出,共混物具有典型的“海-岛”结构,由于二者相容性不佳,在发生冲击破坏时,分散相被拔出后,在基体相中留下了光滑的孔洞。当共混物中添加 3% TAIC 时,如图 3(b)所示,分散相的尺寸和分布更为均一,但两相的界面作用力并未得到明显改善,从断面图片中仍然可以看到分散相被拔出后所留下的光滑空洞。

当添加了 TAIC 的三元共混物经 30 kGy 辐照时,试样的断面形貌发生了非常明显的变化。从图 3(c)中可以看出,该体系在发生冲击破坏时,产生了大量的屈服形变,这是一种典型的韧性断裂模式。且从断面图片中已不能明显区分基体相和分散相,两者界面非常模糊,这说明,辐照明显提高了 PLA 和 POE-g-MAH 的相间作用力。该体系的冲击破坏行为与其力学性能是一致的。

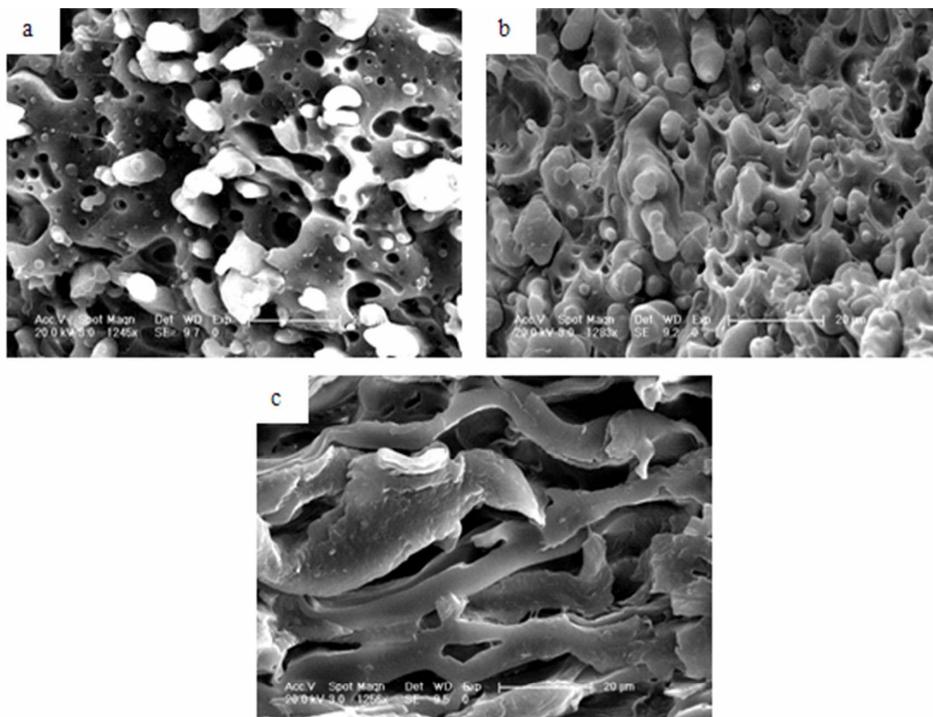


Fig.3 SEM photos of fracture surface of PLA/POE-g-MAH/TAIC blends: (a) 50/50/0, without irradiation; (b) 50/50/3, without irradiation; (c) 50/50/3, 30 kGy

2.3 凝胶分数

图 4 给出了 POE-g-MAH 含量不同的各共混体系在不同 TAIC 用量时, 凝胶含量随辐照剂量的变化曲线。由于基体树脂相 PLA 辐照裂解, 且 POE-g-MAH 相的交联被 PLA 所抑制, 因此, 未添加 TAIC 的二元体系在辐照后所得凝胶含量较低。

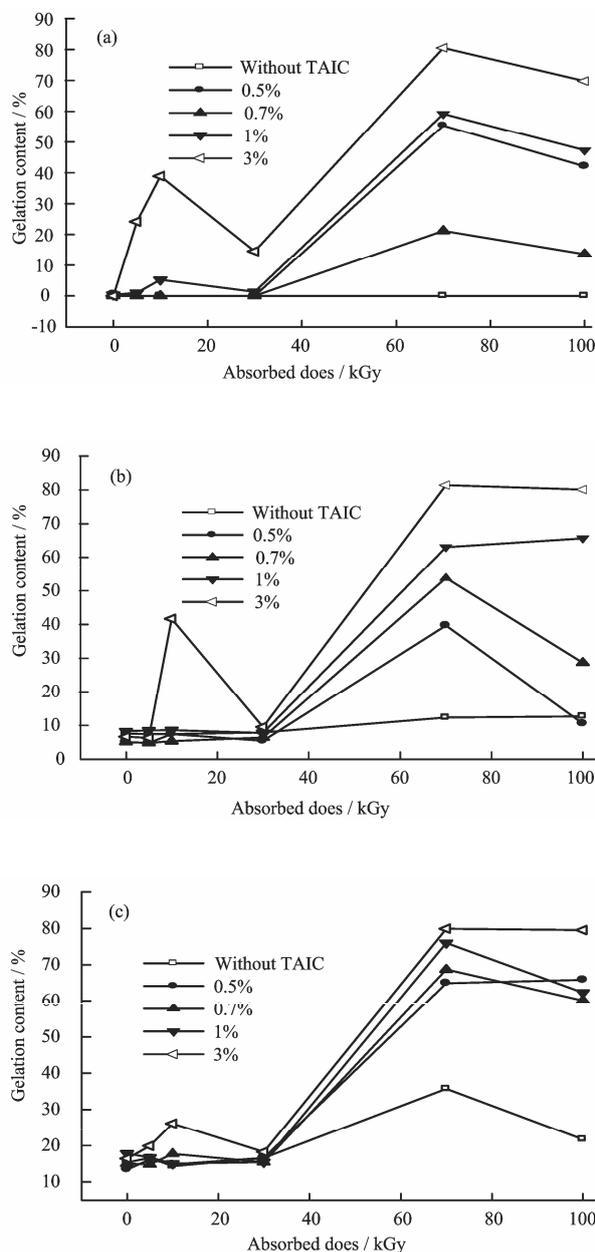


Fig.4 Gel Content of PLA/POE-g-MAH: (a) 90/10; (b) 70/30; (c) 50/50

当共混物中添加少量的 TAIC 后, 体系的凝胶分数明显得到提升, 且总体而言, TAIC 用量从低于 1% 增加到 3% 时, 体系的凝胶分数得到一定幅度的提升。随着吸收剂量的增加, 凝胶含量连续经历两个先增后降的过程, 并分别在 10 kGy 和 70 kGy 时,

取得极大值和最大值。当吸收剂量为 70 kGy 时, 三元共混物的凝胶分数明显超过了体系中 POE-g-MAH 含量, 由此判断, PLA 本体相一定产生了交联。结合此剂量下的力学性能可以发现, 基体树脂本体相内部交联会在一定程度上增加共混材料的脆性。当吸收剂量为 30 kGy 时, 对比 PLA/POE-g-MAH/TAIC 配比为 50/50/0 和 50/30/3 两个共混体系的凝胶分数和冲击强度可以发现, 体系在添加 3% TAIC, 并经 30 kGy 辐照时, 在凝胶分数增加约 5% 的情况下, 冲击强度得到明显提升, 而且从未辐照时的断面 SEM 图片可以看出体系的相态结构并未发生明显变化。这说明在此条件下, 辐照并未对两相本体特性产生明显的影响, 而只是在界面处通过包含两相链段的接枝聚合物的形成, 提升了两相间的界面作用力, 因此得以实现共混材料的高性能化。

3 结论

强化辐照能够对 PLA/POE-g-MAH 共混体系产生有效的界面增容作用, 在特定条件下辐照时, 共混试样的破坏会呈现韧性断裂模式。当配比为 50/50 体系中添加 3% TAIC, 并经 30 kGy 辐照时, 共混材料的冲击强度可达 20.8 kJ/m^2 , 为未辐照时的 2.5 倍, 为纯 PLA 的 4 倍。

参考文献

- Ogata N, Jimenez T J. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 1997, **35**(2): 389-396
- 杨斌. 绿色塑料聚乳酸. 北京: 化学工业出版社, 2007: 83-92
YANG Bin. *Green plastic poly(lactic acid)*. Beijing: Chemical Industry Press, 2007: 83-92
- 冯予星, 刘力, 张立群, 等. *工程塑料应用*, 1999, **27**(12): 6-9
FENG Yuxing, LIU Li, ZHANG Liqun, *et al.* *Engineering Plastics Application*, 1999, **27**(12): 6-9
- 丁兴艳, 伍玉娇, 肖贤斌. *中国塑料*, 2008, **22**(3): 46-48
DING Xingyan, WU Yujiao, XIAO Xianbin. *China Plastics*, 2008, **22**(3): 46-48
- 方玲, 李君, 戚嵘嵘. *工程塑料应用*, 2009, **37**(6): 5-8
FANG Ling, LI Jun, QI Rongrong. *Engineering Plastics Application*, 2009, **37**(6): 5-8
- Lee C M, Kim E S, Yoon J S. *Journal of Applied Polymer Science*, 2005, **98**(2): 886-890
- 邓鹏飏, 柳美华, 郑晓伟, 等. *高等学校化学学报*,

2009, **30**(12): 2530-2533

2530-2533

DENG Pengyang, LIU Meihua, ZHENG Xiaowei, *et al.*
Chemical Journal of Chinese Universities, 2009, **30**(12):8 LI Haihong, YIN Yuan, LIU Meihua, *et al.* Advances in
Polymer Technology, 2009, **28**(3): 192-198

Research on the irradiation effects of PLA/POE-g-MAH blends

LIANG Jicai¹ LIU Yunbo^{1,2} YIN Yuan² ZHENG Xiaowei² LIU Meihua² DENG Pengyang²¹(College of Material Science and Engineering, Jilin university, Changchun 130025, China)²(Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China)

ABSTRACT Polyblends of PLA/POE-g-MAH/TAIC were prepared by melt blending and gamma-rays irradiation. Mechanical characterization, gel extraction and scan electron microscope (SEM) were employed to research the irradiation effect of the blends. The results indicated that PLA/POE-g-MAH/TAIC blends could be in situ compatibilized by irradiation and the mechanical properties were enhanced. When irradiated at a absorbed dose of 30 kGy, the notched impact strength of the blend with the weight ratio of 50/50/3 was obviously improved to 20.8 kJ/m², which was about 2.5 times of the value without irradiation. The conclusions of scan electron microscope (SEM) and gel extraction were agreed with changes of mechanical properties. Since a new copolymer comprising both chain segments of PLA and POE was formed at the interphase area at certain absorbed dose, the compatibility of the blend was improved, and obvious features of ductile fracture was confirmed by lots of yield deformation when the samples were impacted.

KEYWORDS Poly(lactic acid), POE-g-MAH, Irradiation, Compatibilization

CLC O631