

左旋聚乳酸/热塑性弹性体/纳米填料 三元共混物的研究进展

徐朝华 李 珩*

(江门职业技术学院材料技术系, 江门 529090)

摘 要 左旋聚乳酸(PLLA)是一种生物可降解材料,具有较高的强度和刚性,但脆性大的缺点限制了 PLLA 的应用。简述了 PLLA/热塑性弹性体(TPE)/纳米填料三元共混物的研究进展,通过添加小分子增塑剂或热塑性弹性体改性 PLLA 的脆性,进一步就三元共混体系特别是共混物的相容性进行了介绍,对三元共混物在结晶性能、流变性能及 TPE 合成方面的发展方向提出了几点建议。

关键词 左旋聚乳酸,碳纳米管,热塑性弹性体,进展

Research progress of poly(*L*-lactide)/thermoplastic elastomer/nanofiller blend

Xu Zhaohua Li Heng

(Department of Material Technology, Jiangmen Polytechnic, Jiangmen 529090)

Abstract As a biorenewable, biodegradable and biocompatible polyester, poly (*L*-lactide) (PLLA) possesses high modulus and stiffness. However, neat PLLA exhibits inherent brittleness and weak notched impact strength, which has been a major drawback for its large-scale commercial applications. The research progress of PLLA, thermoplastic elastomer (TPE) and nanofillers (NFs) ternary blends was reviewed. The modification of PLA with small molecules plasticizer and TPE, the phase behavior of PLLA blending with TPE and NF was also further clarified. The rheological property, crystallization property and TPE synthesis of PLLA/TPE/NFs ternary blends system were three development ways, some suggestions for which were put forwarded at finally.

Key words PLLA, carbon nanotube, thermoplastic elastomer (TPE), review

聚乳酸(PLA)是一种具有优良生物相容性,且可完全生物降解的高分子材料,具有良好的物理和加工性能,被称为“绿色塑料”。国家新材料产业“十二五”规划指出:积极开展 PLA 等生物可降解材料研究,加快实现产业化,推进生物基高分子新材料和生物基绿色化学品产业发展。左旋聚乳酸(PLLA)被认为是最有前景的绿色塑料,引起了商业界和学术界的极大关注,但 PLLA 具有脆性大、抗冲击性差等缺点,严重限制了其在民用和工业领域更大规模的应用。为了获得综合性能较好的材料以及更大范围的应用,通常采用化学改性或物理共混的方法对 PLLA 进行增韧改性^[1]。化学改性包括嵌段、交联等,合成步骤较为复杂,离规模化生产有较大差

距,而且化学交联严重限制生物可降解性;比较而言,物理共混法虽然难以达到分子水平的结合,但工艺相对简单,易于大规模生产,制备成本低,不牺牲材料的可降解性。因此,PLLA 的物理改性方法得到了广泛重视。

1 二元共混改性 PLLA

PLLA 增韧体系的研究,研究者通过添加增塑剂^[2](包括小分子增塑剂、低聚物和可聚合的增塑剂以及复合增塑剂)或与聚合物共混的方式提高 PLLA 的韧性^[3],如 PLLA/聚己内酯(PCL)^[4]以及 PLLA/聚丙烯酸丁酯(PBA)^[5],但通常会牺牲材料的强度和模量。近年来,用热塑性弹性体(TPE)来

基金项目:国家自然科学基金(51302107);广东省自然科学基金(2015A030313804);广东省高等学校优秀青年教师培养计划(YQ2015225 和 YQ2015226);绿色功能材料创新平台(江财工[2016]143)

作者简介:徐朝华(1980-),男,博士,副教授,主要从事功能高分子方面的研究。

联系人:李珩。

增韧 PLLA 引起了研究者的关注, TPE 在分子链结构上属于 $(AB)_n$ 或 ABA 型嵌段共聚物, 由柔性软段和刚性硬段组成, 集韧性、耐用性和稳定性等优点于一体, 因其综合成本较低, 少量添加即可获得显著的增韧效果而颇受青睐且发展迅速。在 $(AB)_n$ 型 TPE 与 PLLA 共混方面, 研究者集中在利用热塑性聚氨酯(TPU), 通过物理共混方法包括溶液共混、固体热拉伸和熔融共混等制备出 PLLA/TPU 共混物, 考察其相容性、形貌和取向等因素对性能的影响, 证实 PLLA 的韧性和断裂伸长率的确有较大提高^[6-8]。研究者们通过反应共混制备 PLLA/TPU 共混物, 并与物理共混制备的 PLLA/TPU 进行对比, 反应共混制备的 PLLA/TPU 的界面相互作用明显增强, 韧性有较大提高^[9], 但反应共混过程中的高剪切和高温易导致 PLLA 分子量降低^[10]。对于 ABA 型嵌段共聚物与 PLLA 共混方面, 研究者将乙烯类共聚物(如线性低密度聚乙烯、乙烯-醋酸乙烯共聚物)、苯乙烯类共聚物(丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物、苯乙烯-乙烯-丁二烯-苯乙烯共聚物)、甲基丙烯酸缩水甘油酯类共聚物、丙烯酸酯类树脂与 PLLA 共混作为研究体系, 但由于 PLLA 与绝大多数弹性体的相容性较差, 简单的二元共混并不能显著改善 PLLA 的韧性, 需要加入增容剂对界面进行增容后, 复合材料的韧性才可以得到进一步的提高^[11]。可见, 采用物理共混制备增韧 PLLA/TPE 二元共混物的性能取决于 PLLA 与 TPE 之间的相容性、分散相的粒径和界面相互作用。尽管如此, 由于大部分 TPE 自身的生物不可降解性, 用其来改性 PLA 制备的材料也将无法完全生物降解。而选择和设计具有可再生或可生物降解的 TPE 提高 PLLA 的性能对于拓展 PLLA 材料应用领域具有重要意义, 符合当今科学发展的时代主题。

2 TPE/纳米填料共同改性 PLLA

在增韧 PLLA 的二元体系中, 材料一种性能的提高(如韧性、断裂伸长率)通常是以牺牲另外性能(如强度和模量)为代价的, 而在 PLLA 体系中添加纳米填料通常导致强度增加, 断裂伸长率下降; 因此, 在 PLLA 中同时引入聚合物和纳米填料组成三元共混物将有望在提高 PLLA 韧性的基础上, 提高材料的强度和模量, 改善加工流变性, 扩展其应用范围^[2, 12]。如碳纳米管(CNTs)、石墨烯、埃洛石纳米管(HNTs)和纳米蒙脱土(MMT), 由于它们均具有力学性能优异、生物相容性好等特点, 是聚合物材料

理想的增强体^[12-13]。研究者们发现当纳米填料添加到共混聚合物中, 纳米填料会选择性分散在一种聚合物中或聚合物之间的界面^[14-15], 这与共混聚合物之间的黏度比、界面张力、施加的外力以及纳米填料浓度及其在聚合物中的分散程度有关^[16-18], 这种三元体系可应用于导电材料^[18]和增韧材料^[19]。Raja 等^[20]利用 PLLA 改性 PU 制备形状记忆材料, 通过熔融共混法在 PU/PLLA(90/10, 质量比)中引入改性碳纳米管, 材料的拉伸强度和储能模量较 PU/PLLA 有较大提高, 热传导率和形状恢复比增加。Shi 等^[21]研究了 PLLA/TPE/CNTs 三元共混物, 在 PLLA/TPE(70/30)中引入改性 CNTs, CNTs 选择性分散在 TPE 相区, 共混物经热处理后结晶度提高, 力学测试结果证明可同时提高强度和韧性。显而易见, 聚合物共混材料的宏观性能除了依赖于各基体组分自身的性质外, 有很大程度会依赖于其内部相形貌。在 PLLA/TPE/纳米填料三元共混物中, PLLA/TPE 之间的相容性、共混比例及纳米填料的选择性分散(PLLA 相、TPE 相、PLLA/TPE 界面)共同影响着相形貌, PLLA/TPE 的相容性、纳米填料与 PLLA/TPE 的界面相互作用以及由界面作用诱导的微观结构变化, 对 PLLA/TPE/CNTs 共混物性能调控至关重要。

3 PLLA/TPE/纳米填料未来研究方向

3.1 三元共混物流变性能

流变行为是影响填充体系最终形态结构的重要因素, 因此, 研究聚合物共混体系流变行为对于控制混合物的形态, 继而进一步控制共混物的性能具有重要意义^[22]。在聚合物/纳米填料二元共混体系的流变性能研究方面, 研究者集中在利用不同的流变手段(如动态频率扫描、稳态剪切)^[23], 探讨各种成型方法(熔融、溶液共混)、分散性和温度对逾渗值的影响^[24]。对于聚合物/聚合物共混体系, 研究者集中在利用流变方法探测聚合物的相转变点、相容性, 以及在拉伸条件下获得聚合物熔体强度、模量等方面的参数^[7, 25-26]。而 PLLA/TPE/纳米填料三元共混体系中不仅存在 PLLA/TPE 相分离、纳米填料与聚合物形成的网络结构及纳米填料的分散, 其熔体流变行为较二元共混体系更为复杂。因此, 建立 PLLA/TPE/纳米填料三元共混物相形貌与宏观流变响应间的关系对于指导材料成型加工具有实际意义。

3.2 三元共混物结晶性能研究

结晶性聚合物的结晶行为是影响其微观结构并决定制品最终性能的关键因素。如对于 PLLA/TPE/纳米填料三元共混体系, PLLA 与 TPE 之间的相容性影响着结晶组分的结晶行为, 而 TPE 和纳米填料的协同作用势必会影响共混物成型时的结晶过程, 引起结晶动力学以及相关结晶参数的变化, 进而影响聚合物的物理性能。共混物的力学性能不仅与纳米填料在聚合物基体中的分散、取向、以及界面间的相互作用有关, 而且与聚合物结晶密切相关^[27-28]。构建 PLLA/TPE/纳米填料三元共混物的相形态演变与不同结晶条件下结晶性能的关系, 并进一步明晰相关现象背后的动力学根源, 不仅有利于从微观上控制共混物的结构, 而且可以为改善和提高 PLLA 力学性能提供依据。

3.3 与 PLLA/纳米填料具有相容性的 TPE 的制备

目前对于通过物理共混法将纳米填料引入弹性体的研究有很多, 而如果通过化学方法进行一锅法接枝聚合制备的含有纳米填料的 TPE, 用于改性 PLLA, 则可以有效增加纳米填料与基体间的相互作用, 显著增强其界面作用力^[29]。可以通过研究不同类型 TPE 与 PLLA 相容性的关系, 考察纳米填料在 PLLA/TPE/纳米填料三元共混物中的分散性及其界面诱导的微观结构, 从而确立影响三元共混物形貌演变的因素。

4 结语

PLLA 作为一种生物可降解塑料其需求日益增加, 笔者着重从共混角度, 包括二元共混和有机-无机协同改性 PLLA 来提高材料的性能, 通过简单有效、低成本的方式实现 PLLA 热性能和加工性能的提升, 引入功能助剂赋予 PLLA 复合体系功能性, 从而扩展其应用范围, 这是研究者们正努力的方向。

参考文献

- [1] Kelly S A, Kathleen M S, Marc A H. Toughening polylactide [J]. *Polymer Reviews*, 2008, 48(7): 85-108.
- [2] Liu Hongzhi, Zhang Jinwen. Research progress in toughening modification of poly(lactic acid) [J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2011, 49: 1051-1083.
- [3] Fang Huagao, Jiang Feng, Wu Qianghua, et al. Supertough polylactide materials prepared through in situ reactive blending with PEG-based diacrylate monomer [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(16): 13552-13563.
- [4] 张义盛, 吴德峰, 张明. 聚己内酯/聚乳酸共混体系的相形态及其流变行为[J]. *化工学报*, 2008, 59(10): 2644-2649.
- [5] Nurkhamidah S, Woo E M. Phase-separation-induced single-crystal morphology in poly(L-lactic acid) blended with poly(1,4-butylene adipate) at specific composition [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2011, 115(45): 13127-13138.
- [6] Liu Zhenwei, Luo Yuanlin, Bai Hongwei, et al. Remarkably enhanced impact toughness and heat resistance of poly(L-lactide)/thermoplastic polyurethane blends by constructing stereocomplex crystallites in the matrix [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2016, 4(1): 111-120.
- [7] Zhao Xiaowen, Ye Lin, Coates Phil, et al. Structure and blood compatibility of highly oriented poly(lactic acid)/thermoplastic polyurethane blends produced by solid hot stretching [J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2013, 24(9): 853-860.
- [8] Hillmyer M A, Tolman W B. Aliphatic polyester block polymers: renewable, degradable, and sustainable [J]. *Accounts of Chemical Research*, 2014, 47(8): 2390-2396.
- [9] Lu Xiang, Wei Xiaosong, Huang Jintao, et al. Supertoughened poly(lactic acid)/polyurethane blend material by in situ reactive interfacial compatibilization via dynamic vulcanization [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2014, 53(44): 17386-17393.
- [10] Balazs I, Daniel B, Attila D, et al. Structure, properties and interfacial interactions in poly(lactic acid)/polyurethane blends prepared by reactive processing [J]. *European Polymer Journal*, 2013, 49(10): 3104-3113.
- [11] 杨继年, 丁国新, 王周锋, 等. 非生物降解热塑性弹性体在增韧聚乳酸中的应用 [J]. *机械工程材料*, 2014, 38(5): 1-5.
- [12] Raquez J M, Habibi Y, Murariu M, et al. Polylactide (PLA)-based nanocomposites [J]. *Progress in Polymer Science*, 2013, 38(11): 1504-1542.
- [13] Chakrit S, Sorawit D, Komkrit S, et al. Electrolytically exfoliated graphene-polylactide-based bioplastic with high elastic performance [J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2015, 132(6): DOI 41439.
- [14] Li Y, Shimizu H. Conductive PVDF/PA6/CNTs nanocomposites fabricated by dual formation of cocontinuous and nanodispersion structures [J]. *Macromolecules*, 2008, 41(14): 5339-5344.
- [15] Zou Hao, Wang Ke, Zhang Qin, et al. A change of phase morphology in poly(p-phenylene sulfide)/polyamide 66 blends induced by adding multi-walled carbon nanotubes [J]. *Polymer*, 2006, 47(22): 7821-7826.
- [16] Wu Defeng, Zhang Yisheng, Zhang Ming, et al. Selective localization of multiwalled carbon nanotubes in poly(epsilon-caprolactone)/polylactide blend [J]. *Biomacromolecules*, 2009, 10(2): 417-424.
- [17] Goldfl A, Kasaliwal G, Potschke P. Selective localization and migration of multiwalled carbon nanotubes in blends of polycarbonate and poly(styrene-acrylonitrile) [J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2009, 30(6): 423-429.