

PDMS-PEG 增韧改性 PLA 及其共混物性能研究

孙晨露 刘喜军* 白小杰

(齐齐哈尔大学材料科学与工程学院, 齐齐哈尔 161006)

摘 要 采用乳液聚合和溶液聚合方法合成了聚二甲基硅氧烷-聚乙二醇核壳弹性粒子(PDMS-PEG),通过溶液共混方法制备了聚乳酸(PLA)/PDMS-PEG 共混物薄膜,并对 PDMS-PEG 增韧改性 PLA 及其共混物性能进行了研究。通过傅里叶变换红外光谱仪、透射电子显微镜、扫描电子显微镜、热重分析仪、差式扫描量热仪以及抗拉强度测试仪等对共混物的力学性能、热学性能以及形态结构进行了测试与表征。研究表明:PDMS-PEG 核壳弹性粒子在 PLA 基体中分散均匀、相容性良好;PDMS-PEG 核壳弹性粒子能够有效地改善 PLA 的韧性,当 PDMS-PEG 含量达到 20% 时,共混物的断裂伸长率提高近 3 倍;PDMS-PEG 核壳弹性粒子的引入使 PLA 的玻璃化转变温度下降 18℃ 左右。

关键词 聚乳酸,聚二甲基硅氧烷,聚乙二醇,增韧

Study on PDMS-PEG toughened and modified PLA and the property of its blend

Sun Chenlu Liu Xijun Bai Xiaojie

(College of Materials Science and Engineering, Qiqihar University, Qiqihar 161006)

Abstract Polydimethylsiloxane-polyethylene glycol core-shell elastic particles (PDMS-PEG) were synthesized via emulsion polymerization and solution polymerization. PLA/PDMS-PEG blend membrane was prepared by physical blending and used to toughen polylactic acid (PLA). Morphologies, thermal properties and mechanical properties of the blended membranes were studied by mechanical performance test, fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), transmission electron microscopy (TEM), scanning electron microscopy (SEM), thermogravimetric analysis (TGA) and film tensile resistance. The research found that PDMS-PEG core-shell elastic particles had good dispersibility and excellent compatibility in the PLA matrix, and it can improve the toughness of PLA. When the core-shell particle content reached 20%, the elongation at break of blend was nearly three times. The T_g of PLA was decreased about 18℃ due to the addition of PDMS-PEG.

Key words polylactic acid, polydimethylsiloxane, polyethylene glycol, toughening

聚乳酸(PLA)是一种具有优良生物相容性和可生物降解性的合成高分子材料,其降解产物只有二氧化碳和水,是公认的环境友好材料,因而在许多领域得到了广泛应用,如包装带、包装薄膜、农用薄膜、一次性餐盒、冷饮杯等^[1-2]。另外,PLA 还可作为汽车零部件制造材料,例如 PLA 与麻纤维复合制造备胎盖板、汽车门板以及座椅等。但由于 PLA 存在脆性大、热变形温度低(0.146MPa 负荷下为 54℃)、抗冲击性差等缺点,一定程度上限制了其应用范围^[3]。针对于此,科研工作者广泛开展了 PLA 增韧改性研究^[4],例如采用无机材料^[5]、相容剂^[6-7]、增塑剂^[8]以及共聚物^[9-10]等对 PLA 进行增韧改性。本研究尝

试以自制的聚二甲基硅氧烷-聚乙二醇核壳弹性粒子(PDMS-PEG)作为改性剂增韧改性 PLA,这里 PDMS 核芯为橡胶弹性体以期达到增韧改性的目的,PEG 壳层可以起到防止 PDMS 核芯相互粘连以及增容 PLA/PDMS-PEG 共混体系的作用。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

PLA 颗粒(数均分子量 1.0×10^5 ,工业级),上海塑庆贸易有限公司;八甲基环四硅氧烷(D₄,分析纯)、甲基三乙氧基硅烷(MTES,分析纯)和聚乙二醇单甲醚(MPEG1000,化学纯),上海阿拉丁生化科

作者简介:孙晨露(1992-),女,硕士研究生,主要研究方向为高分子材料改性。

联系人:刘喜军(1962-),男,教授,主要研究方向为高分子材料共混改性。

技股份有限公司;十二烷基磺酸钠(SDS,化学纯)、二月桂酸二丁基锡(DBTDL,分析纯),天津市科密欧化学试剂有限公司;壬基酚聚氧乙烯醚(OP-10,化学纯),天津市天力化学试剂有限公司;对甲苯磺酸(PTSA,分析纯),天津市光复精细化工有限公司;甲苯二异氰酸酯(TDI),济宁恒泰化工有限公司;丙酮(分析纯),天津市富宇精细化工有限公司;四氢呋喃(THF,分析纯),国药集团化学试剂有限公司。

傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR,Spectrum one 型),美国 PE 公司;透射电子显微镜(TEM,H-7650 型),日本日立株式会社;扫描电子显微镜(SEM,JSM-7401F 型),日本日立电子株式会社;热重分析仪(TG,Q5000IR 型),美国 TA 公司;差热扫描分析仪(DSC,200F3 型),德国 NETZSCH 公司;薄膜抗拉强度测试仪[XLW(PC)-500 型],济南三泉中石实验仪器有限公司。

1.2 PDMS-PEG 核壳弹性粒子的制备

1.2.1 PDMS 核乳液的合成及其分散液的制备

首先将 0.5g OP-10、0.5g SDS 依次加入盛有 100mL 蒸馏水的 250mL 三口瓶中,搅拌至完全溶解;然后加入 15.5g D₄ 和 2.5g MTES 高速搅拌 2~3h 后,放入超声清洗器(500W)冰水浴中超声分散 50min,得到稳定的核单体预乳化液;在 N₂ 气氛下,将核单体预乳化液水浴加热至 80℃,加入 0.6g 催化剂 PTSA,搅拌反应 10h,得到 PDMS 核乳液。

取一定量的 PDMS 核乳液,使用碳酸氢钠水溶液调节 pH=7 左右,冷冻 24h 进行破乳;然后依次使用水、四氢呋喃洗涤、抽滤,最后将滤饼分散于四氢呋喃溶剂中,溶胀、搅拌两周得到 PDMS 分散液。

1.2.2 端异氰酸酯基聚乙二醇单甲醚(NCO-MPEG)的合成

分别称取 0.5g MPEG 和 0.3g TDI,经机械搅拌和超声分散得到浓度为 10%(wt,质量分数,下同)的 MPEG、TDI 丙酮溶液;将 MPEG、TDI 溶液分别水浴加热到 40℃,然后用 MPEG 溶液恒压滴定 TDI 溶液,控制 1.5h 滴完,然后保温 3h,得到 NCO-MPEG 溶液。

1.2.3 PDMS-PEG 核壳弹性粒子的合成

调节水浴温度在 50℃,首先向 PDMS 分散液加入 0.1mL 催化剂 DBTDL;然后用 NCO-MPEG 溶液恒压滴定 PDMS 分散液,控制 1.5h 滴完;然后保温 2h,得到 PDMS-PEG 核壳弹性粒子溶液,核壳质量比为 1:1。

1.2.4 PLA/PDMS-PEG 共混膜的制备

首先将 PLA 置于 60℃ 干燥箱中干燥 3~4h,以 THF 为溶剂于 40℃ 水浴中搅拌至 PLA 完全溶解;然后加入设计用量的 PDMS-PEG 核壳弹性粒子 THF 溶液,恒温搅拌 1h,得到淡黄色的 PLA/PDMS-PEG 共混物溶液;将共混物溶液注入聚四氟乙烯模具中,自然挥发 1~1.5h 得到 PLA/PDMS-PEG 共混膜。

图 1 为 PDM-PEG 核壳弹性粒子合成以及 PLA/PDMS-PEG 共混膜制备示意图。

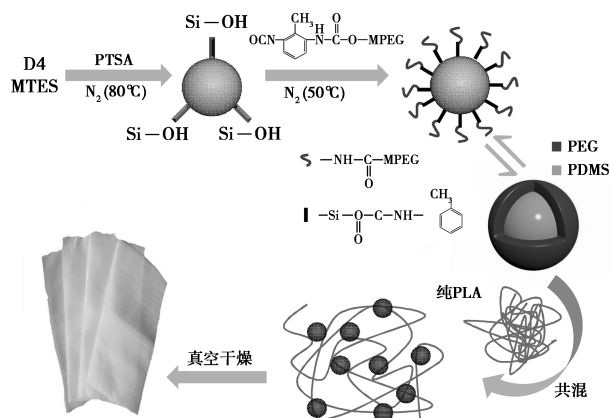


图1 PDMS-PEG 核壳弹性粒子合成及 PLA/PDMS-PEG 共混膜制备示意图

1.3 测试与表征

1.3.1 力学性能测试

按照 GB/T 1040.3—2006 测试试样的拉伸强度、断裂伸长率和弹性模量,每个试样平行测试 5 次,取平均值。试样尺寸:厚度 0.03~0.05mm,长 150mm,宽 20mm。测试在室温下进行,拉伸速度为 5mm/min。

1.3.2 FT-IR 分析

将试样与 KBr 混合、研磨、压片后,在室温干燥环境中进行 FT-IR 测试,扫描范围为 4000~400cm⁻¹。

1.3.3 热性能分析

称取 5~10mg 样品放入氧化铝坩埚并密封,在 N₂ 氛围下以 10℃/min 速率由室温升至 180℃,记录热重曲线。相同样品在 N₂ 氛围下以 10℃/min 速率由室温升至 200℃,随后降温至 -150℃ 以消除热历史,再以 10℃/min 速率升至 200℃,记录 DSC 曲线。

1.3.4 SEM 和 TEM 分析

将 PDMS 核芯分散液再用 THF 稀释 100 倍,吸取少量稀释的分散液滴加到覆有碳膜的铜格栅

上;待液滴晾干后,采用 TEM 观察 PDMS 核芯粒子形态,实验加速电压为 200kV。将共混膜拉伸断面喷金处理,采用 SEM 观察共混膜的拉伸断面形貌。

2 结果与讨论

2.1 PDMS-PEG 核壳弹性粒子结构分析

图 2 为 PDMS-PEG 核壳弹性粒子的 TEM 图。从图 2(a)中看出,PDMS 核芯粒子呈现圆球形态,尺寸大小不一,粒子平均尺寸在 130nm。导致 PDMS 核芯粒子大小不均的主要原因,一是乳化剂的乳化效果欠佳,在快速搅拌过程中,乳胶粒子可能破碎成更小尺寸粒子;二是 PDMS 核芯粒子粘性较大,在快速搅拌过程中,乳胶粒子容易黏连成更大尺寸。由图 2(b)可见,PDMS-PEG 核壳弹性粒子尺寸较 PDMS 核芯明显增大,粒子平均尺寸在 270nm 左右。PDMS-PEG 核壳弹性粒子核壳结构明显、分散性良好,内部深色部分为 PDMS 核芯,外部浅色部分为 NCO-PEG 壳层。由于 PDMS 核芯弹性粒子尺寸大小不一,导致 PDMS-PEG 核壳弹性粒子尺寸也存在差异。

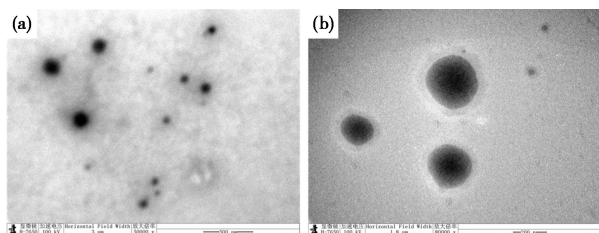


图 2 PDMS-PEG 核壳弹性粒子的 TEM 图
[(a)PDMS 核芯粒子;(b)PDMS-PEG 核壳弹性粒子]

图 3 为 PDMS-PEG 核壳弹性粒子的 FT-IR 谱图。由图可见,谱线(a)中,2271 cm^{-1} 处为异氰酸酯基团($-\text{NCO}$)的特征吸收峰,1703 cm^{-1} 处为羰基($\text{C}=\text{O}$)的特征吸收峰,说明 MPEG 与 TDI 确实发生了加成反应, $-\text{NCO}$ 被成功接枝到 MPEG 分子链一端。谱线(b)中,1021 cm^{-1} 和 1110 cm^{-1} 处存在环四硅氧烷开环后 $-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-$ 的伸缩振动吸收峰,在 3443 cm^{-1} 处存在较宽的 $\text{Si}-\text{OH}$ 伸缩振动吸收峰,表明核单体 D_4 发生了开环聚合反应生成了 PDMS 核芯。谱线(c)中,3427 cm^{-1} 处为氨基甲酸酯基团($-\text{NHCOO}-$)中 $\text{N}-\text{H}$ 的伸缩振动吸收峰,1702 cm^{-1} 处为 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动峰,与此同时 2271 cm^{-1} 处 $-\text{NCO}$ 的特征吸收峰消失,说明 PDMS 核芯弹性粒子的 $\text{Si}-\text{OH}$ 基团与 NCO-MPEG 分子链末端的 $-\text{NCO}$ 基团发生了加成反应,生成了 PDMS-PEG 核壳弹性粒子,即 NCO-

PEG 以化学链接方式成功包裹在 PDMS 核芯弹性粒子上了。

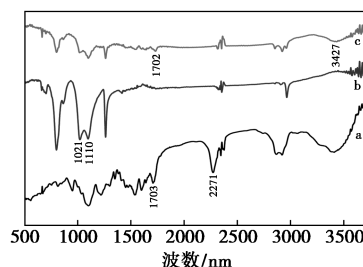


图 3 PDMS-PEG 核壳弹性粒子的 FT-IR 谱图
(a:NCO-MPEG;b:PDMS;c:PDMS-PEG)

图 4 为 PDMS-PEG 核壳弹性粒子的热重曲线图。由图可见,PDMS 核芯弹性粒子的初始分解温度(T_{onset})和最大分解温度(T_{max})分别为 380℃ 和 415℃。NCO-MPEG 壳层的热分解共分两个阶段:第一阶段 T_{max} 在 290℃,失重约 17%左右,主要是端异氰酸酯基及其氨基甲酸酯结构单元热分解所致;第二阶段 T_{max} 在 400℃,主要是 NCO-MPEG 中 MPEG 链分解造成的。PDMS-PEG 核壳弹性粒子的热分解同样分为两个阶段:第一阶段 T_{max} 为 245℃,低于 NCO-MPEG 第一阶段 T_{max} ,说明实现核壳之间化学链接的氨基甲酸酯结构单元相对更加脆弱,这一阶段热分解持续到 340℃ 左右,失重约 50%左右,应该是壳层热分解所致;第二阶段 T_{max} 为 395℃,主要是 PDMS 核芯 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键断裂造成的,由于 NCO-MPEG 前期热分解的影响,导致 PDMS 核芯的 T_{max} 降低了约 20℃。PDMS-PEG 核壳弹性粒子的 T_{onset} 在 245℃ 以上,可见其热稳定性完全能够满足增韧改性 PLA 的研究需要。

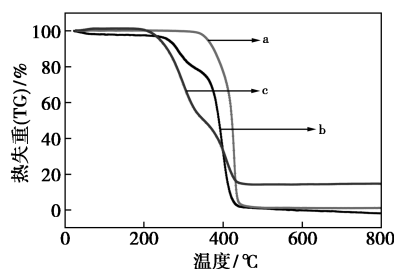


图 4 PDMS-PEG 核壳弹性粒子的热重曲线图
(a:PDMS;b:NCO-MPEG;c:PDMS-PEG)

2.2 PLA/PDMS-PEG 共混物的结构与性能研究

2.2.1 共混物的力学性能分析

图 5 为 PDMS-PEG 含量对 PLA/PDMS-PEG 共混物断裂伸长率的影响曲线图。PLA 薄膜的断裂伸长率为 2.04%,由图可见,PLA/PDMS-PEG 共混膜的断裂伸长率随着 PDMS-PEG 含量的增加

呈现先增加后下降的趋势。当 PDMS-PEG 含量达到 20% 时, PLA/PDMS-PEG 共混膜的断裂伸长率达到最大值 5.75%; 但再继续增加 PDMS-PEG 添加量, PLA/PDMS-PEG 共混膜的断裂伸长率不增反降。PDMS-PEG 核壳弹性粒子与 PLA 相容性良好, 试样拉伸过程中 PDMS-PEG 诱发基体 PLA 产生多重银纹化现象, 试样出现应力发白就是佐证; 加之 PDMS 核芯为橡胶弹性体, 对试样的拉伸形变也有一定贡献, 因此 PLA/PDMS-PEG 共混膜断裂伸长率的增加就不难理解了。但当 PDMS-PEG 添加量超过 20% 以后, PDMS-PEG 核壳弹性粒子容易在 PLA 基体中发生团聚, 形成应力集中成为共混膜的薄弱环节, 造成共混膜断裂伸长率的急速下降, 甚至低于纯 PLA。

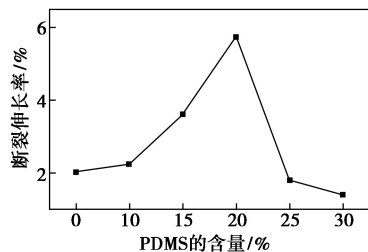


图5 PDMS-PEG 含量对 PLA/PDMS-PEG 共混膜断裂伸长率的影响曲线图

图6为PDMS-PEG含量对PLA/PDMS-PEG共混膜杨氏模量和拉伸强度的影响曲线图。PLA薄膜的杨氏模量为279.28MPa、拉伸强度为7.79MPa, 由图可见, PLA/PDMS-PEG共混膜的杨氏模量、拉伸强度随着PDMS-PEG含量的增加逐渐减小。当PDMS-PEG含量为20%时, PLA/PDMS-PEG共混膜的杨氏模量下降到139.13MPa、拉伸强度下降到4.71MPa。PDMS-PEG核壳弹性粒子与PLA相容性良好, 随着PDMS-PEG含量增加, 基体PLA的结晶能力下降。结晶度下降导致PLA/PDMS-PEG共混膜刚性降低、塑性增加, 这是由于PDMS-PEG壳层PEG干扰PLA分子链的有序排列, 致使共混膜晶区减少、非晶区相对增加所致, 当

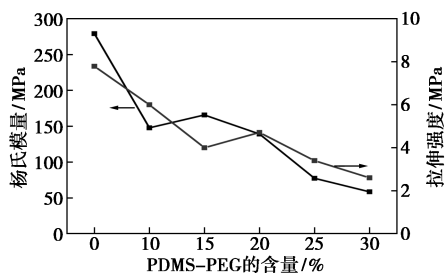


图6 PDMS-PEG 含量对 PLA/PDMS-PEG 共混膜杨氏模量和拉伸强度的影响曲线图

然 PDMS 核芯粒子的橡胶弹性行为也是重要原因之一。

2.2.2 共混物的结构分析

图7为PLA/PDMS-PEG共混膜拉伸断面的SEM图。由图可见, 纯PLA拉伸断面平整光滑, 呈现脆性断裂方式[图7(a)]。当PDMS-PEG含量较低时, 分散相PDMS-PEG在连续相PLA中分散均匀[图7(b—d)], 形成以PLA为“海”、PDMS-PEG为“岛”的“海岛结构”, 其中PDMS-PEG核壳弹性粒子尺寸均在200nm以下。这个尺寸小于PDMS-PEG核壳弹性粒子(270nm)、大于PDMS核芯粒子130nm, 说明分散相PDMS-PEG与基体PLA相容性良好, 壳层部分与基体已经融为一体。当PDMS-PEG含量超过20%后, 分散相PDMS-PEG在连续相PLA中分散不均匀, 局部出现团聚现象[图7(e—f)]。

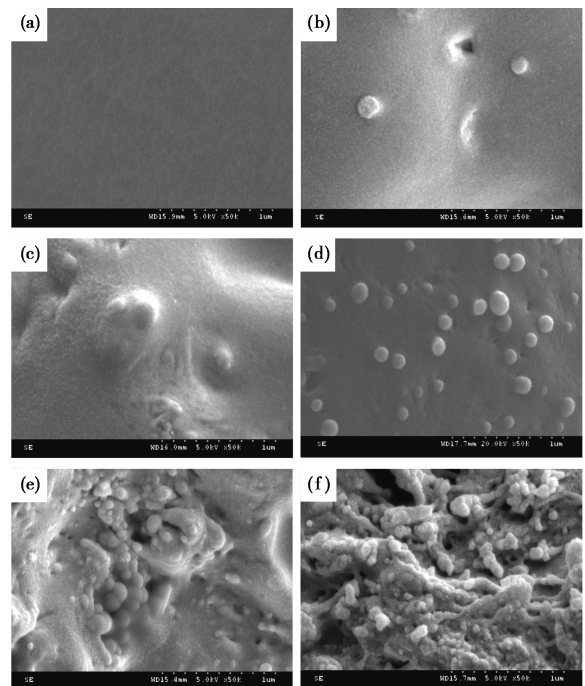


图7 PLA/PDMS-PEG 共混膜拉伸断面的 SEM 图
[PDMS-PEG 含量: (a)0%; (b)10%; (c)15%; (d)20%; (e)25%; (f)30%]

图8为PLA/PDMS-PEG共混膜的FT-IR谱图。由图可见, PLA在 3420cm^{-1} 处为—OH的特征吸收峰, 2853cm^{-1} 与 2930cm^{-1} 处为—CH₂—的伸缩振动吸收峰, 1619cm^{-1} 处为C=O特征吸收峰, 1133cm^{-1} 处为C—O—C伸缩振动峰, 1429cm^{-1} 处为酯基的特征吸收峰(图8谱线a); PDMS-PEG核壳弹性粒子的红外特征吸收峰已在图3中给出(图3谱线a)。PLA/PDMS-PEG共混膜试样均含

有 PLA 和 PDMS-PEG 的特征吸收峰(图 8 谱线 b—d),吸收峰与 PLA、PDMS-PEG 相比峰形相似、峰位变化不大,并且峰强随共混膜相对含量变化而增强或减弱。上述实验结果说明 PLA/PDMS-PEG 共混膜为多相体系,在溶液共混过程中 PLA 和 PDMS-PEG 没有发生化学变化。

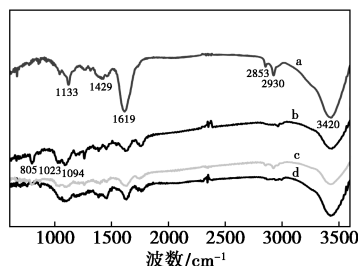


图 8 PLA/PDMS-PEG 共混膜的 FT-IR 谱图
(PDMS-PEG 含量:a:0%;b:10%;c:20%;d:30%)

2.2.3 共混物的热性能分析

图 9 为 PLA/PDMS-PEG 共混物的热重曲线图。由图可知,PLA 的 T_{onset} 和 T_{max} 分别为 325℃ 和 400℃(曲线 a)。PLA/PDMS-PEG 共混物的热分解共分 3 个阶段:第一阶段为 PLA 的热分解,失重约 60%~70%,热失重温度范围在 260~286℃,明显低于纯 PLA,说明 PDMS-PEG 的引入,对 PLA 的结晶能力影响极大,PLA 晶区的有序性严重下降,导致 PLA 的热分解提前进行;第二阶段为弹性粒子壳层 PEG 的热分解,失重约 10%~20%,温度在 305~408℃范围,这与图 4 结果基本一致;第三阶段为 PDMS 核芯的热分解,失重约 15%,温度在 410~570℃范围。由于 PDMS 核芯被壳层包裹,热分解温度明显高于纯 PDMS 核芯粒子,并且热失重非常缓慢。上述实验结果同时说明,PLA 与 PDMS-PEG 属于物理共混,没有发生化学反应,这与 FT-IR 分析结果相符^[11]。

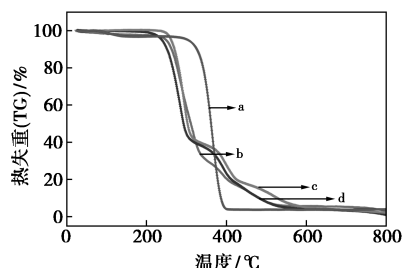


图 9 PLA/PDMS-PEG 共混物的热重曲线图
(PDMS-PEG 含量:a:0%;b:10%;c:20%;d:30%)

图 10 为 PLA/PDMS-PEG 共混物的 DSC 曲线图。由图可见,PLA 的玻璃化转变温度(T_g)为 27℃、熔融温度(T_m)为 152℃(曲线 a)。随着

PDMS-PEG 含量的增加,PLA/PDMS-PEG 共混物历经 3 次玻璃化转变、1 次熔融过程(曲线 b—d),第 1 次玻璃化转变是 PDMS 核芯引起的, T_g 为 -121℃;第 2 次玻璃化转变是壳层 PEG 引起的, T_g 为 -67℃,这两次玻璃化转变受 PDMS-PEG 影响均相对较小。第 3 次玻璃化转变是基体 PLA 引起的,随着 PDMS-PEG 含量的增加, T_g 呈下降趋势,表明 PDMS-PEG 的引入有利于 PLA 非晶区大分子链运动;当 PDMS-PEG 含量达到 20% 时,PLA 的 T_g 下降了 18℃。上述实验结果表明,PLA 与 PDMS-PEG 的混合属于物理过程,溶液共混过程中没有化学反应发生。

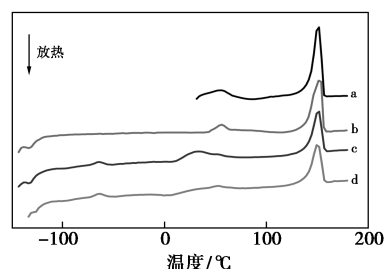


图 10 PLA/PDMS-PEG 共混物的 DSC 曲线图
(PDMS-PEG 含量:a:0%;b:10%;c:20%;d:30%)

3 结论

(1) 通过乳液聚合、溶液聚合法成功合成了 PDMS-PEG 核壳弹性粒子,核壳弹性粒子的平均尺寸在 270nm 左右,且具有明显的核壳结构。

(2) PLA/PDMS-PEG 共混物的分散相 PDMS-PEG 与基体 PLA 相容性良好,但当 PDMS-PEG 含量大于 20% 以后,容易发生团聚现象。

(3) 当 PDMS-PEG 含量在 20% 时,PLA/PDMS-PEG 共混物的断裂伸长率较纯 PLA 提高了近 3 倍,PLA 的韧性得到改善,但 PDMS-PEG 的引入降低了 PLA 的 T_g 和热稳定性。

参考文献

- [1] Auras R, Harte B, Selke S, et al. An overview of polylactides as packaging materials[J]. *Macromolecular Bioscience*, 2004, 4(9): 835-864.
- [2] Ren J. Biodegradable poly(lactic acid): synthesis, modification, processing and applications[J]. Springer Berlin Heidelberg, 2011, 23(2): 162-163.
- [3] Castro-Aguirre E, Iniguez-Franco F, Sansudin H, et al. Poly(lactic acid)-mass production, processing, industrial applications, and end of life[J]. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 2016, 10(7): 333-366.

(下转第 66 页)