

增塑剂对聚乳酸玻璃化转变温度影响的研究

张 伟¹ 宋日恒¹ 刘 菲²

(1.西安理工大学,西安 710048;2.西安工程大学,西安 710048)

摘 要 采用熔融共混法将 2 种增塑剂柠檬酸三丁酯(TBC)、环己烷 1,2-二甲酸二异壬酯(DINCH)和助剂蒙脱土(DK-2)按不同配合比与聚乳酸(PLA)混合,制备了一种既有较高断裂伸长率又有较高玻璃化转变温度(T_g)的改性 PLA 材料。研究表明,选用 2 种增塑剂(TBC、DINCH)共混使用,它们能相互促进,在 DINCH 用量为 10%(wt,质量分数)、TBC 用量为 6%(wt,质量分数)、DK-2 用量为 2%(wt,质量分数)条件下,改性 PLA 材料的断裂伸长率达到 150%, T_g 达到 48.7℃,拓宽了 PLA 的应用领域。

关键词 聚乳酸,增塑剂,蒙脱土(DK-2),玻璃化转变温度(T_g)

Influence of plasticizer on glass transition temperature of PLA

Zhang Wei¹ Song Riheng¹ Liu Fei²

(1.Xi'an University of Technology,Xi'an 710048;2.Xi'an Poly Technic University,Xi'an 710048)

Abstract The modified-PLA material was prepared by a melt blending method,mixed with different contents such as tributyl citrate (TBC),di (isononyl) cyclohexane-1,2-dicarboxylate (DINCH) and organic montmorillonite (DK-2),which had high elongation at break and glass-transition temperation (T_g).The results showed that TBC and DINCH could promote each other using them together.When DINCH content was 10% (wt,mass fraction),TBC content was 6% (wt,mass fraction) and DK-2 content was 2% (wt,mass fraction),the elongation at break and T_g of modified PLA were 150% and 48.7℃,respectively.Therefore,the modified PLA material could broaden the scope of its application field.

Key words PLA,plasticizer,montmorillonite (DK-2),glass transition temperature (T_g)

21 世纪人类面临的重大问题是环境污染、资源短缺,有关环境资源的可持续发展战略得到广泛关注,人们积极研究具有生物功能、可降解以及可再生的高分子材料。聚乳酸(PLA)是一种无毒可完全生物降解的环境友好型新型高分子材料,可以完全降解成二氧化碳和水,具有良好的机械性质、易加工性和生物相容性,且 PLA 薄膜透明度高。然而,PLA 本身较脆,未改性的 PLA 限制了其在薄膜产品中的应用,添加增塑剂是改善脆性、增加柔顺性的有效方法。PLA 改性方法有 2 种,即化学改性(如交联改性、共聚改性和表面改性)和物理改性(如共混改性、增塑改性)。

物理改性是近年来研究较多的改性方法,通过研究不同的成分与 PLA 共混得到复合材料来改善 PLA 的性质^[1-7]。PLA 是一种脆性材料,通过增塑

改性可以得到良好的柔韧性材料^[8-11]。另外,已有很多文献分析研究了 PLA 的透气性以及生物降解等性质^[12],讨论了不同条件下 PLA 材料的气体阻隔性和降解性。PLA 在医药载体方面也有很好的应用^[13]。

对 PLA 的改性方法及性能分析的研究成果报道较多。而对 PLA 薄膜在包装工业方面的应用研究很少。PLA 作为一种包装薄膜来推广应用,其玻璃化转变温度(T_g)的研究非常重要。本研究从增塑剂对 PLA 性能的影响出发,研究了柠檬酸三丁酯(TBC)、环己烷 1,2-二甲酸二异壬酯(DINCH)2 种增塑剂单独使用和混合使用条件下,对 PLA 的玻璃化转变温度以及断裂伸长率的影响。在添加增塑剂后,PLA 的脆性随着增塑剂的增加逐渐转变成柔性,同时玻璃化转变温度随之降低,玻璃化转变温度

的降低会限制 PLA 材料的应用,因此本研究的重点是既改善 PLA 的脆性,又保证其具有较高的玻璃化转变温度。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

聚乳酸(PLA,型号 AI-1001,熔融指数 2~3g/10min,密度 1.25g/cm³,弯曲模量 4021MPa),深圳市光华伟业实业有限公司;柠檬酸三丁酯(TBC,沸点 217℃,相对密度 1.045)、环己烷 1,2-二甲酸二异壬酯(DINCH,沸点 186℃,20℃时的密度 0.944~0.954g/cm³),山东科兴化工有限公司;蒙脱土(纳米级,型号 DK-2,密度 1.8g/cm³,表观密度 <0.35g/cm³,平均晶片厚度 <25nm),浙江丰虹新材料股份有限公司。

真空干燥箱(DZF-6210 型),上海一恒科技有限公司;双螺杆挤出机(SHJ—35 型),南京翰易机械电子有限公司;平板硫化机(350×350 型),郑州鑫和机器制造有限公司;液晶电子拉力试验机(EMT 型),深圳市新三思计量技术有限公司;热重分析仪(TGA,TA Q500 型),美国 TA 仪器公司;差示扫描量热仪(DSC 200F3 型),德国耐驰仪器制造公司。

1.2 样品的制备

分别称取 PLA、蒙脱土,采用真空干燥箱(DZF-6210 型,上海一恒科技有限公司)60℃干燥 24h。称取 3 种增塑剂:TBC、DINCH、TBC+DINCH+DK-2 分别与经干燥处理过的 PLA 原料按一定配合比混合均匀得到母料,将母料采用双螺杆挤出机((SHJ—35 型,南京翰易机械电子有限公司)共混挤出,物料挤出后经冷却水槽冷却后切粒,干燥后备用,即制得改性 PLA 材料。分别称取 3 种方法制得的改性 PLA 颗粒,采用平板硫化机(350×350 型,郑州鑫和机器制造有限公司)压制成薄膜。压片时,先将改性 PLA 颗粒采用真空干燥箱(DZF-6210 型,上海一恒科技有限公司)再采用平板硫化机(350×350 型,郑州鑫和机器制造有限公司)170℃预热 5~10min,然后加压至 20MPa,持续 5min,取出后再冷压 2min,即得到 3 种改性 PLA 复合薄膜。

1.3 样品的测试

依据国家标准 GB 13022“塑料薄膜拉伸性能试验方法”测试 3 种改性 PLA 复合薄膜的力学性能,采用液晶电子拉力试验机(EMT 型,深圳市新三思计量技术有限公司)对样品进行测试,试样裁切成哑

铃形状,在温度 23℃、湿度 50%条件下进行预处理 8h,拉伸速度为 100mm/min,测试温度为 23℃。依据国家标准 GB 11998“塑料玻璃化温度测定方法(热机械分析法)”,采用热重分析仪(TGA,TA Q500 型,美国 TA 仪器公司)测定 3 种改性 PLA 复合薄膜的玻璃化转变温度。采用热机械(温度-变形)分析法将样品试样置于可控升温室内,施加一定的载荷,控制升温,在每一测试温度点停留 2min,记录变形量,最后将数据绘制成温度-变形曲线。采用差示扫描量热仪(DSC 200F3 型,德国耐驰仪器制造公司)测定 3 种改性 PLA 复合薄膜的玻璃化转变温度,升温范围 -10℃~175℃,升温速度 10℃/min,氮气流量 30mL/min。

2 结果与讨论

2.1 TBC 用量对改性 PLA 增塑效果的影响

TBC 用量不同 PLA 的温度-变形曲线见图 1。TBC 用量不同改性 PLA 的 T_g 和断裂伸长率见表 1。从图 1 和表 1 可知,随着 TBC 用量的增加,改性 PLA 的 T_g 呈下降态势,断裂伸长率呈上升态势,在 TBC 用量为 14%(wt,质量分数,下同)及以下条件下,改性 PLA 的 T_g 和断裂伸长率的变化均不是很明显,TBC 不同用量改性 PLA 的 T_g 都在 40℃以上,断裂伸长率都在 7%以下,这说明此时改性 PLA 仍属于脆性材料,在 TBC 用量为 6%条件下,改性 PLA 的 T_g 为 46.9℃,断裂伸长率为 4.16%;在 TBC 含量超过 14%条件下, T_g 和断裂伸长率均发生很大的变化,在 TBC 含量为 16%条件下, T_g 降至 24.9℃,断裂伸长率提高至 209.38%。研究结果表明,TBC 对 PLA 的增塑效果主要是通过降低 T_g 来实现的,这个结论与只有在 T_g 降至 35℃以下条件时 PLA 才由脆性转变成韧性材料的研究结论一致^[14]。TBC 作为一种环保型增塑剂有很多优点,但是增塑 PLA 材料的 T_g 过低,限制了 PLA 应用范围。

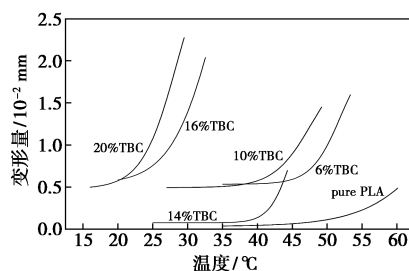


图 1 TBC 含量不同 PLA 的温度-变形曲线图

表 1 TBC 含量不同改性 PLA 的 T_g 和断裂伸长率

TBC 含量/%	$T_g/^\circ\text{C}$	断裂伸长率/%
0	63.0	2.50
6	46.9	4.16
10	43.6	5.67
14	40.7	7.00
16	24.9	209.38
20	21.6	231.77

2.2 DINCH 用量对改性 PLA 增塑效果的影响

DINCH 用量对改性 PLA 拉伸强度和断裂伸长率影响见图 2。DINCH 用量不同改性 PLA 断裂伸长率和拉伸强度见表 2。从图 2 和表 2 可知,随着 DINCH 用量的增加,改性 PLA 复合材料的伸长率也随之增加,在 DINCH 用量 $>5\%$ 以后,改性 PLA 复合材料的伸长率呈下降态势;随着 DINCH 用量的增加,改性 PLA 复合材料的拉伸强度呈先降低后升高态势,在 DINCH 用量为 10% ,改性 PLA 复合材料的断裂伸长率为 7.8% ,拉伸强度达到 41.57MPa ,改性 PLA 由脆性材料转变成韧性材料。研究结果表明,DINCH 是一种很好的助剂,它能改善 PLA 的脆性。

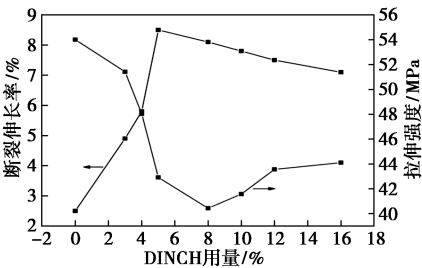


图 2 DINCH 用量对改性 PLA 断裂伸长率和拉伸强度的影响

表 2 DINCH 用量不同改性 PLA 的断裂伸长率和拉伸强度

DINCH 用量/%	断裂伸长率/%	拉伸强度/ MPa
0	2.5	54.00
3	4.9	51.42
4	5.8	48.03
5	8.5	42.91
8	8.1	40.43
10	7.8	41.57
12	7.5	43.56
16	7.1	44.10

2.3 DK-2 用量对改性 PLA 增塑效果的影响

添加 TBC、DINCH 能提高改性 PLA 的 T_g 值,但是 DINCH 与 PLA 的相容性不好,需要添加相容

剂[蒙脱土(DK-2)]来改进两者的相容性,提高改性 PLA 的断裂伸长率和 T_g 值。DK-2 不同用量改性 PLA 的断裂伸长率和 T_g 曲线见图 3。蒙脱土、TBC、DINCH 不同用量改性 PLA 的断裂伸长率和 T_g 值见表 3。从图 3 和表 3 可知,在 2 种增塑剂 TBC、DINCH 的用量分别为 8% ,DK-2 用量为 2% 条件下,改性 PLA 的断裂伸长率达到 260% , T_g 为 24.6°C ,研究结果表明,DK-2 的加入对改性 PLA 断裂伸长率的影响比较明显,在 DK-2 用量 $<2\%$ (wt,质量分数,下同)条件下,改性 PLA 的断裂伸长率随着 DK-2 用量的增加而呈增长态势,在 DK-2 用量为 2% 条件下,改性 PLA 的断裂伸长率达到最大值;在 DK-2 用量 $>2\%$ 条件下,随着 DK-2 用量继续增加,断裂伸长率开始呈降低态势,究其原因:随着 DK-2 用量不断增加,DK-2 与 PLA 的分散程度开始降低,并出现团聚现象,在拉伸过程中试样首先在缺口处断裂,这些缺口就是团聚的 DK-2 所造成的孔眼等。从图 3 和表 3 还可知,DK-2 的加入对改性 PLA 的 T_g 也有影响,随着 DK-2 用量的增加,改性 PLA 的 T_g 呈向低温移动态势,但移动量很小,在 TBC 和 DINCH 2 种增塑剂的用量分别为 8% ,作为相容剂的 DK-2 最佳用量为 2% 条件下,改性 PLA 的 T_g 达到 24.6°C ,研究结果表明,同时添加 TBC、DINCH 和 DK-2 对提高改性 PLA 的性能具有较好的促进作用。

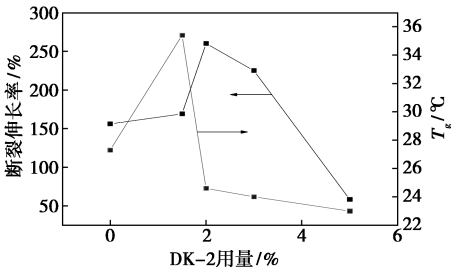


图 3 DK-2 不同用量改性 PLA 的断裂伸长率和 T_g 曲线图

表 3 DK-2、TBC、DINCH 不同用量改性 PLA 的断裂伸长率和 T_g 值

TBC 用量/%	DINCH 用量/%	DK-2 用量/%	断裂伸长率/%	$T_g/^\circ\text{C}$
8	8	0	156	27.3
8	8	1.5	169	35.4
8	8	2.0	260	24.6
8	8	3.0	225	24.0
8	8	5.0	58	23.0

2.4 TBC 与 DINCH 配合比对改性 PLA 增塑效果的影响

在 DK-2 用量一定, 增塑剂总量一定条件下, TBC 与 DINCH 配合比不同改性 PLA 的断裂伸长率和 T_g 曲线见图 4, TBC 与 DINCH 配合比不同改性 PLA 的断裂伸长率和 T_g 见表 4。从图 4 和表 4 可知, 在 DK-2 用量为 2%, TBC 用量大于 8%, DINCH 用量小于 8% 条件下, 随着 DINCH 用量增加、TBC 用量减少, 改性 PLA 断裂伸长率呈下降态势, T_g 呈增长态势, 两者的变化率都比较小; 在 DK-2 用量为 2%, TBC 用量小于 8%, DINCH 用量大于 8% 条件下, 改性 PLA 断裂伸长率呈缓慢增长态势, T_g 呈缓慢下降态势, 研究表明, 在 DK-2 用量为 2%, TBC 用量为 6%, DINCH 用量为 10% 条件下, 改性 PLA 断裂伸长率达到 150%, T_g 达到 48.7℃, 此时制得的改性 PLA 已经由脆性材料转变为韧性材料, 力学性能得到了改善, 改性 PLA 的断裂伸长率比纯 PLA 提高了 50 多倍, 满足了许多领域应用的要求, 同时拓宽了其在包装工业应用的温度范围。

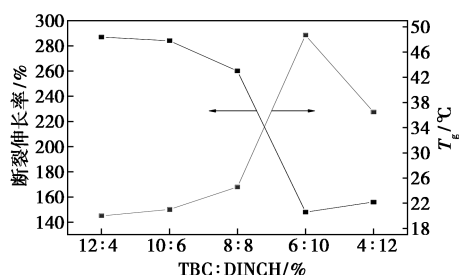


图 4 TBC 与 DINCH 配合比不同改性 PLA 的断裂伸长率和 T_g 曲线图

表 4 TBC 与 DINCH 配合比不同改性 PLA 的断裂伸长率和 T_g

TBC 用量/%	DINCH 用量/%	DK-2 用量/%	断裂伸 长率/%	T_g / ℃
12	4	2	287	20.5
10	6	2	284	22.1
8	8	2	260	24.6
6	10	2	148	48.7
4	12	2	156	36.5

2.5 改性 PLA 的 DSC 分析

改性 PLA 的 DSC 谱图见图 5。从图可以看出, 作为相容剂 DK-2 的加入对改性 PLA 的 T_g 有影响, 随着 DK-2 用量的增加, 改性 PLA 的 T_g 的拐点向低温移动, 但移动量很小。从研究结果可以得出, 在 DK-2 用量为 2%, TBC 用量为 6%, DINCH

用量为 10% 条件下, 改性 PLA 断裂伸长率达到 150%, T_g 达到 48.7℃, 此时制得的改性 PLA 由脆性材料转变为韧性材料, 力学性能得到改善。

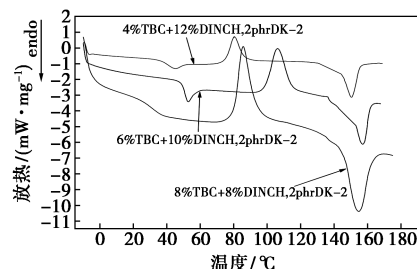


图 5 改性 PLA 的 DSC 谱图

3 结论

首先研究了分别添加 2 种增塑剂 TBC 和 DINCH 不同用量对 PLA 的断裂伸长率和 T_g 的影响, 结合 2 种增塑剂的各自优点, 最终采用了 2 种增塑剂混合使用来对 PLA 进行改性, 并且添加蒙脱土 DK-2 来改善复合材料的相容性能, 熔融共混后成功制得改性 PLA。在 2 种增塑剂的总含量为 16%, 其中 TBC 用量为 6%, DINCH 用量为 10%, 蒙脱土 DK-2 用量为 2% 条件下, 制得的改性 PLA 由脆性材料变为韧性材料, 断裂伸长率达到 150% 以上, T_g 值为 48.7℃, 该改性 PLA 复合材料较纯 PLA 材料的应用范围得到了很大的拓宽, 对 PLA 材料工业化生产有较好的实际指导意义。

参考文献

- [1] Nieddu E, Mazzucco L, Gentile P, et al. Preparation and biodegradation of clay composites of PLA[J]. Journal of Reactive & Functional Polymers, 2009, 69(6): 371-379.
- [2] Liu H Z, Guo L, Guo X J, et al. Effects of reactive blending temperature on impact toughness of poly(lactic acid) ternary blends[J]. Journal of Polymer, 2012, 53(2): 272-276.
- [3] Emilie P, Eliane E, René F. Effect of an organo-modified montmorillonite on PLA crystallization and gas barrier properties[J]. Journal of Applied Clay Science, 2011, 53(1): 58-65.
- [4] 何江川, 李世君, 谢飞, 等. PLA-PPC-淀粉的溶液共混改性[J]. 化工新材料, 2010, 38(7): 78-81.
- [5] 王建清, 李飞, 金政伟, 等. PHA/PLA 生物降解共混膜的制备[J]. 包装工程, 2011, 32(1): 36-39.
- [6] Wang N, Zhang X X, Ma X F, et al. Influence of carbon black on the properties of plasticized poly(lactic acid) composites[J]. Journal of Polymer Degradation and Stability, 2008, 93(6): 1044-1052.

(下转第 215 页)