



P(3 HB-co-4 HB)/PLA 共混物的扩链改性研究

张兆哲, 卢秀萍, 陈 晨

(天津科技大学材料科学与化学工程学院, 天津 300457)

摘要: 以异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)和亚磷酸三苯酯(TPP)为扩链剂,对聚(3-羟基丁酸酯-co-4-羟基丁酸酯)/聚乳酸[P(3 HB-co-4 HB)/PLA]共混物进行扩链改性.采用毛细管流变仪、电子万能试验机、差示扫描量热仪和扫描电子显微镜等研究两种扩链剂及用量对扩链前后共混物的流变性能、力学性能、结晶性能及断面形态的影响.结果表明:两种扩链剂均显著提高了共混物的熔体剪切黏度和两组分间的相容性,IPDI和TPP添加量分别为1.5份和1.0份时,改性效果最明显,共混物断裂伸长率及缺口冲击强度分别提高了34.5%、69.6%和89.6%、81.0%;IPDI扩链体系的拉伸强度提高8.3%,而TPP扩链体系的拉伸强度略有下降,表明IPDI扩链效果优于TPP.

关键词: 聚(3-羟基丁酸酯-co-4-羟基丁酸酯);聚乳酸;熔融扩链;流变性能;相容性

中图分类号: TQ316.6⁺3 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-6510(2012)02-0034-05

Studies on Chain Extension Modification of P(3 HB-co-4 HB)/PLA Blends

ZHANG Zhaozhe, LU Xiuping, CHEN Chen

(College of Material Science and Chemical Engineering, Tianjin University of Science & Technology,
Tianjin 300457, China)

Abstract: IPDI and TPP were selected as chain extenders to prepare modified poly(3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate) [P(3 HB-co-4 HB)]/polylactic acid (PLA) blends. Capillary rheometer, electronic universal testing machine, differential scanning calorimeter and scanning electron microscope were used to calculate the dosage of the chain extender and characterize their effects of on the rheological, mechanical and crystal properties, as well as the fracture morphologies of the blends. The results show that the compatibility of the two phases and apparent viscosity of blends are obviously improved by the chain extenders. The optimal effect of modification was obtained at 1.5 phr IPDI and 1.0 phr TPP, at which the breaking elongation and impact strength of the blends are 34.5%/69.6% and 89.6%/81.0% respectively. The tensile strength of the blends is increased by 8.3% with 1.5 phr IPDI, slightly better than with TPP. It means that the effect of the chain extension with IPDI is superior to that with TPP.

Key words: poly(3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate); polylactic acid; melt chain-extension; rheological properties; compatibility

聚(3-羟基丁酸酯-co-4-羟基丁酸酯)[P(3 HB-co-4 HB)]是原核微生物在碳、氮营养失衡的情况下,作为碳源和能源贮存而合成的一种高分子聚合物^[1-2],具有生物降解性、生物相容性、压电性、光学活性、气密性等优良性能^[3-4],但由于其产率低、价格高、加工条件苛刻、脆性大等缺点,使其应用受到极大的限制^[5],必须对其进行改性.本文选用聚乳酸(PLA)与之共混来降低其成本,选取扩链剂异佛尔酮

二异氰酸酯(IPDI)和亚磷酸三苯酯(TPP)对共混物进行熔融扩链挤出,旨在提高共混物的熔体强度,改善其加工性能、力学性能及两组分间的相容性.

1 材料与方法

1.1 原料与试剂

P(3 HB-co-4 HB),工业级,天津国韵生物科技

有限公司, 其中 4-羟基丁酸酯(4HB)的摩尔分数为 10%; PLA, 工业级, 浙江海正生物材料有限责任公司; IPDI, 市售; TPP, 工业级, 天津市博迪化工有限公司; 丙酮, 分析纯, 天津市北方天医化学试剂厂。

1.2 样品制备

将定量的扩链剂溶于丙酮中, 与干燥后的 P(3HB-co-4HB)/PLA(质量比为 40:60)在 FW117 型高速万能粉碎机中混合 0.5 min, 静置 12 h, 随后经双螺杆挤出机反应挤出、造粒, 用 JPH50 型全液压四缸直锁两板式注塑机制备标准样条待测。

1.3 性能测试

1.3.1 流变性能

流变性能采用英国 Bolin 公司生产的 Rh2100 型毛细管流变仪于 155 °C 下进行测定。剪切速率范围为 20 ~ 2 000 s⁻¹, 毛细管的长径比 $L/D = 36$, $D = 1$ mm。

1.3.2 力学性能

将标准待测样条置于温度 23 °C、相对湿度 50% 的条件下恒温恒湿 24 h 后备用。采用深圳新三思材料检测仪器有限公司生产的 CMT4503 型万能电子拉力机, 参照 GB/T 1040—1992《塑料拉伸性能试验方法》进行断裂伸长率及拉伸强度测试, 拉伸速率为 50 mm/min; 采用上海科学仪器修造厂生产的 SE-2 型筒支梁冲击强度测试仪, 参照 GB/T 1043—1993《硬质塑料筒支梁冲击试验方法》进行冲击强度测试。

1.3.3 DSC 分析

采用德国 NETZSCH 公司生产的 DSC 204 F1 型差示扫描量热仪进行熔融性能测试, 样品在测试之前, 已在真空干燥箱(0.085 MPa, 180 °C)中消除热历史。称取 5 mg 样品, 在氮气保护的条件下, 以 10 °C/min 的速率从室温升至 200 °C, 记录一次熔融曲线。

1.3.4 断面形态

将被测样品在液氮中冷冻脆断, 断面镀金后, 用日本电子 JEOL 公司生产的 JSM-6380 LV 型扫描电子显微镜, 在 10 kV 电压下扫描, 观察其断面形态。

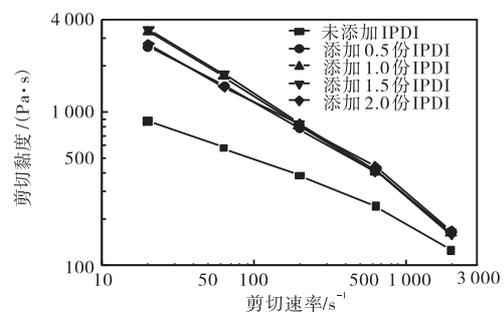
2 结果与讨论

2.1 扩链剂对共混物熔体剪切黏度的影响

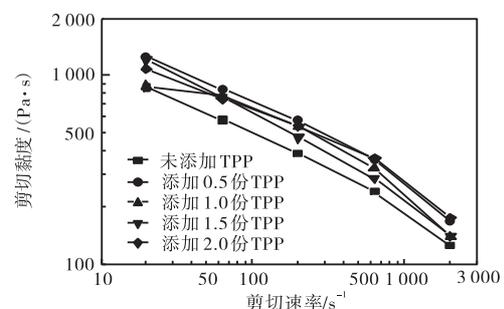
IPDI、TPP 扩链前后共混物的剪切黏度与剪切速率之间的关系如图 1 所示。

由图 1 可知, 加入两种扩链剂后共混物的剪切黏

度均得到提高。扩链后两种聚合物的分子质量增大, 分子链间的缠结作用增强, 剪切作用下分子链解缠结及相对滑移变得困难, 流动阻力增大, 共混物熔体剪切黏度增大。IPDI、TPP 添加量分别在 1.5 份、0.5 份时, 体系的增黏效果最为明显。其中, 由于 IPDI 在扩链的同时, 还引入了极性基团, 增加了分子间作用力, 故增黏效果更明显。但随着扩链剂的继续加入, 剪切黏度有所下降, 这是由于聚酯的羟端基和羧端基有限, 过量 IPDI 中的—NCO 与扩链反应生成的极性氨基酯键和酰胺键中存在的活泼氢反应, 形成短支链, 造成剪切黏度降低; 而 TPP 扩链产生的苯酚、磷酸二苯酯等副产物会促进聚酯的降解, 致使剪切黏度下降。比较两种扩链剂, IPDI 的增黏效果较 TPP 更为明显。



(a) IPDI 扩链



(b) TPP 扩链

图 1 扩链前后 P(3HB-co-4HB)/PLA 的剪切黏度随剪切速率的变化曲线

Fig.1 Shear viscosity of P(3HB-co-4HB)/PLA against shear rate before and after chain-extending

2.2 扩链剂对共混物力学性能的影响

扩链剂用量对共混物的断裂伸长率、拉伸强度、缺口冲击强度的影响如图 2 所示。

由图 2 可知, 随扩链剂添加量的增加, 除 TPP 扩链共混物的拉伸强度降低外, 其他的均呈先升后降的趋势, 且 IPDI 1.5 份、TPP 1.0 份时出现峰值。扩链使两种聚合物的分子链增长, 分子的柔顺性得以提高和

充分发挥,分子链的缠结作用增强,从而使得共混物的断裂伸长率增加、缺口冲击强度和拉伸强度提高. IPDI 扩链反应引入了极性氨基酯键、酰胺键和分子间氢键,从而增强了材料的拉伸强度,但 IPDI 过量反而会造成—NCO 与极性键中的活泼氢发生支化反应^[6],使分子链间距增加,作用力减小,拉伸强度降低. TPP 作为酯化促进剂参与反应,使高分子链增长的同时,也产生苯酚、亚磷酸二苯酯等副产物,从而消减了分子链的缠结作用,并降低 P(3 HB-co-4 HB) 和 PLA 的稳定性,且随 TPP 添加量增加,副产物增多,致使拉伸强度呈现下降的趋势.

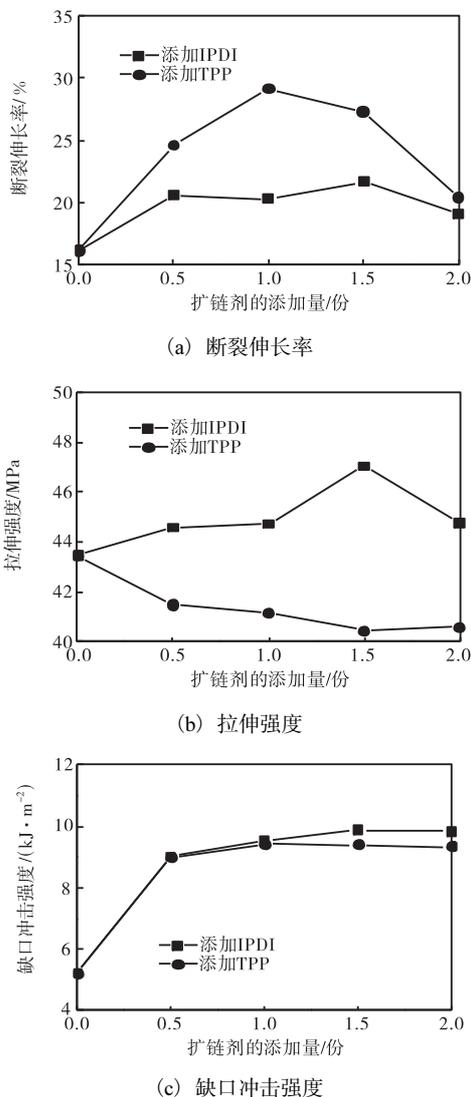


图 2 扩链剂对 P(3 HB-co-4 HB)/PLA 共混物的力学性能的影响

Fig.2 Effect of chain-extender on the mechanical properties of P(3 HB-co-4 HB)/PLA

2.3 DSC 分析

图 3 为 P(3 HB-co-4 HB)、PLA 及其共混物添加

两种扩链剂前后的熔融曲线. 由曲线 2 可知,由于 4 HB 单元的引入破坏了 P(3 HB)均聚物的结晶,在 P(3 HB-co-4 HB)共聚酯内形成了富 3 HB 微区和富 4 HB 微区的不相容两相,导致了 P(3 HB-co-4 HB)熔限宽,存在多个熔融峰的特点^[7]. 低温熔融峰对应富 4 HB 微区的熔融,高温熔融峰对应富 3 HB 微区的熔融. 由曲线 3 可知,未添加扩链剂的 P(3 HB-co-4 HB)/PLA 共混物在 120 ~ 165 °C 之间存在两个熔融峰,加入扩链剂后双峰特征均消失且熔融峰介于双峰之间. 由于扩链反应既可发生在 P(3 HB-co-4 HB)和 PLA 的同种分子间,也可发生在异种分子间,故可提高两组分间及 P(3 HB-co-4 HB)中两微区的相容性. 此外,IPDI 扩链反应引入的极性基团增强了分子间及链段间的作用力,使其彼此相互约束,从而相容性提高显著.

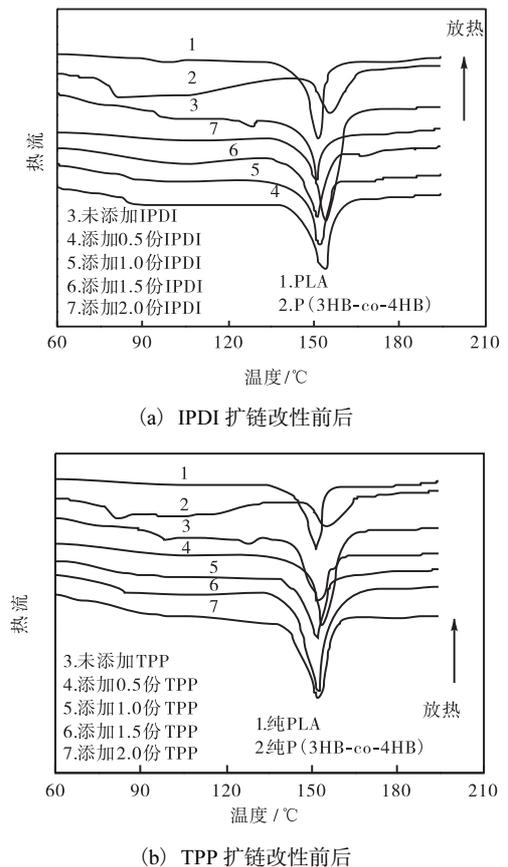


图 3 扩链改性前后共混物的熔融曲线

Fig.3 Melting curve of P(3 HB-co-4 HB)/PLA before and after chain-extending

2.4 扩链剂对共混物断面形态的影响

图 4 为扩链改性前后 P(3 HB-co-4 HB)/PLA 共混物样品断面的扫描电镜照片. 从图中可以看出,纯 P(3 HB-co-4 HB)/PLA 共混物断面表面比较光滑,呈

现典型的脆性断裂特征,且两相界面明显,两相的相容性较差.而加入扩链剂后共混物断面表面较为粗糙,呈现韧性断裂特征,且两相界面模糊,两相相

容性增加,与冲击强度结果基本一致.其中添加 1.5 份 IPDI 和 1.0 份 TPP 时,样品断面最粗糙,增韧效果最为明显,两相相容性最好.

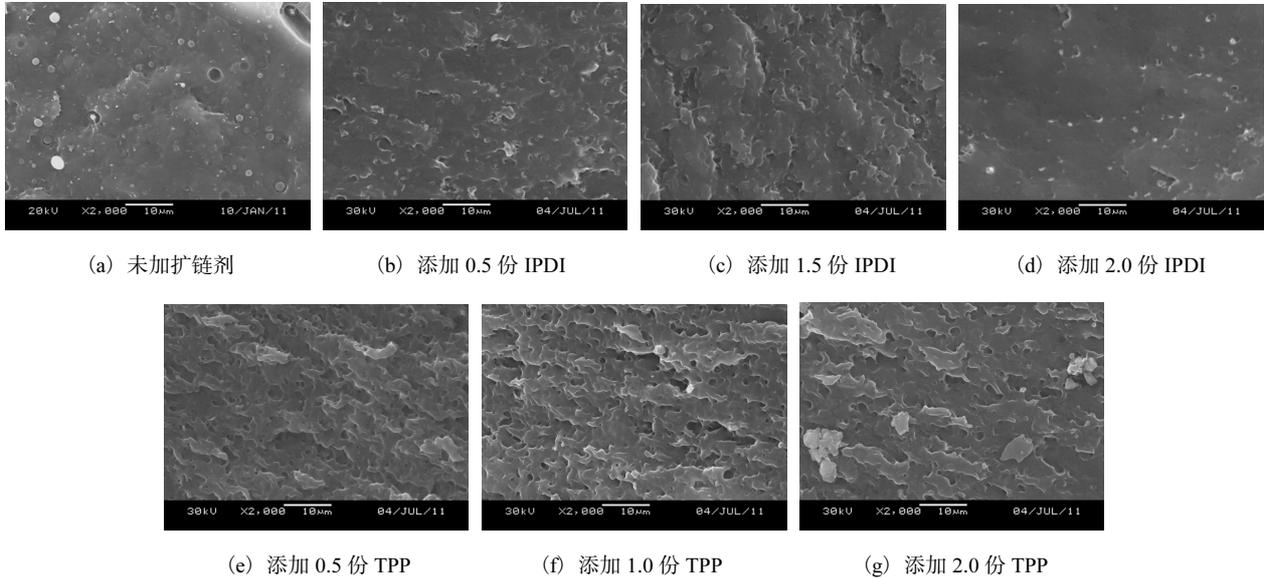


图 4 扩链前后 P(3HB-co-4HB)/PLA 共混物的断面扫描照片

Fig.4 SEM of fracture surface of P(3HB-co-4HB)/PLA blends before and after chain-extending

2.5 扩链机理

图 5 为扩链机理示意图. IPDI 的扩链机理如图 5(a)、(b), IPDI 两端的—NCO 基团可以与 P(3HB-co-4HB)及 PLA 的羟端基和羧端基反应生成极性氨基酯键和酰胺键^[8], 酰胺键又可与 PLA 及 P(3HB-co-4HB)的羰基形成分子间氢键. TPP 的扩链机理如图 5(c)、(d)和(e)所示, PLA 及 P(3HB-co-4HB)的羟端基先和 TPP 反应而迅速消耗[图 5(c)]; TPP 也同羰基中—OH 发生相对较慢的反应,形成苯酯键[图 5(d)]; 在图 5(c)反应后形成的带有磷酸端基的聚酯同分子链中的羰基发生酯交换反应[图 5(e)],使聚酯的分子链长度得以增加^[9].

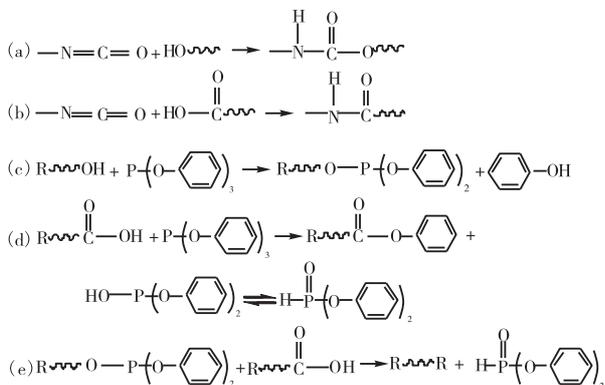


图 5 IPDI 和 TPP 的扩链机理示意图

Fig.5 Chain extension mechanism of IPDI and TPP

3 结论

(1)扩链剂的加入提高了 P(3HB-co-4HB)/PLA 共混物的熔体剪切黏度,改善了其力学性能.其中 IPDI 最佳添加量为 1.5 份时,共混物断裂伸长率、拉伸强度和缺口冲击强度分别提高了 34.5%、8.3%和 89.6%; TPP 最佳添加量为 1.0 份时,断裂伸长率、缺口冲击强度分别提高了 69.6%、81.0%,但拉伸强度略有下降.故 IPDI 对 P(3HB-co-4HB)/PLA 共混物的综合改性效果优于 TPP.

(2)添加扩链剂后,共混物样品的断面由光滑变为粗糙,呈现出典型的韧性断裂特征,且两相界面变得模糊,空洞消失.这些特征表明扩链剂的加入提高了两相的相容性.

参考文献:

[1] Tobella L M, Bunster M, Pooley A, et al. Biosynthesis of poly-β-hydroxyalkanoates by *Sphingopyxis chilensis* S37 and *Wautersia* sp. PZK cultured in cellulose pulp mill effluents containing 2, 4, 6-trichlorophenol [J]. Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology, 2005, 32(9):397-401.

[2] Canetti M, Urso M, Sadocco P. Influence of the mor-

- phology and of the supermolecular structure on the enzymatic degradation of bacterial poly(3-hydroxybutyrate) [J]. *Polymer*, 1999, 40 (10) : 2587–2594.
- [3] Holmes P A. Applications of PHB - a microbially produced biodegradable thermoplastic [J]. *Physics in Technology*, 1985, 16 (1) : 32–36.
- [4] Chen Guoqiang, Wu Qiong. The application of polyhydroxyalkanoates as tissue engineering materials [J]. *Biomaterials*, 2005, 26 (33) : 6565–6578.
- [5] 张连来, 邓先模. 生物发酵法合成热塑性聚酯: 聚 β -羟基丁酸酯 [J]. *高分子通报*, 1994, 3 (1) : 1–7.
- [6] Woo S I, Kim B O, Jun H S, et al. Polymerization of aqueous lactic acid to prepare high molecular weight poly(lactic acid) by chain-extending with hexamethylene diisocyanate [J]. *Polymer Bulletin*, 1995, 35 (4) : 415–421.
- [7] Zhu Z Y, Dakwa P, Tapadia P, et al. Rheological characterization of flow and crystallization behavior of microbial synthesized poly(3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate) [J]. *Macromolecules*, 2003, 36 (13) : 4891–4897.
- [8] 方禹声, 朱吕民. 聚氨酯泡沫塑料 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1996.
- [9] 缪爱贞. 亚磷酸酯在聚乳酸中的应用研究进展 [J]. *中国塑料*, 2009, 23 (9) : 7–11.

责任编辑: 周建军

(上接第 29 页)

对其分散性能进行研究, 实验表明: 烯丙醇的质量分数为 55% 时, 双官能团超分散剂的吸光度最大, 黏度最低, 24 h 后的分散率为 92.33%, 比常规聚丙烯酸钠分散剂高出 11.68%, 综合性能优, 分散效果显著。

参考文献:

- [1] Zhang J, Sun L D, Jiang X C, et al. Shape evolution of one-dimensional single-crystalline ZnO nanostructures in a microemulsion system [J]. *Crystal Growth & Design*, 2004, 4 (2) : 309–313.
- [2] 韩秀山. 聚丙烯酸钠的应用 [J]. *四川化工与腐蚀控制*, 2002, 5 (2) : 17–20.
- [3] Xu Qun, Han Buxing, Yan Haike. Effect of cosolvents on the precipitation polymerization of acrylic acid in supercritical carbon dioxide [J]. *Polymer*, 2001, 42 (4) : 1369–1373.
- [4] 李华. 超分散剂 [J]. *塑料*, 1999, 28 (2) : 25–28.
- [5] 刘书静, 李汉承, 降青梅, 等. 超分散剂性质及研究进展 [J]. *化工之友*, 2006 (12) : 39–40.
- [6] 张民. 超分散剂的发展现状及前景 [J]. *科技信息*, 2010 (17) : 26–29.
- [7] Liu Guojun, Yang Husheng, Zhou Jiayun. Preparation of magnetic microspheres from water-in-oil emulsion stabilized by block copolymer dispersant [J]. *Biomacromolecules*, 2005, 6 (3) : 1280–1288.
- [8] Maxwell I D. Solsperser hyperdispersant for paints [J]. *Paint Ink Int*, 1996, 9 (6) : 11.
- [9] Hou Yao Yong. Preparation of highly dispersed and stabilized aqueous α -Al₂O₃ and nono-SiC single-phase (and mixed) suspensions [J]. *Adv Sci Technol*, 1999, 14B (2) : 363–375.
- [10] Lux F. Poly(2-hydroxyethylmethacrylate-co-styrene-4-sulfonic acid, sodium salt): A versatile hyperdispersant system for controlling the size of conducting polymer particles [J]. *Synthetic Metals*, 1999, 102 (1/2/3) : 1190–1193.
- [11] 何曼君, 陈维孝, 董西侠. 高分子物理 [M]. 上海: 复旦大学出版社, 2000.
- [12] 王春晓, 刘文忠, 李杰, 等. 聚合物分散剂的性能评价和分散机理的研究方法 [J]. *河北化工*, 2004 (4) : 12–16.

责任编辑: 周建军