

应用理论

聚乙二醇/聚乳酸/环氧化天然橡胶热塑性弹性体的性能研究

姜刚¹, 陈玉坤², 丁剑平^{1*}, 方跃胜¹

(1. 华南理工大学材料科学与工程学院, 广东广州 510641; 2. 华南理工大学先进弹性体实验室, 广东广州 510641)

摘要:采用动态硫化技术制备聚乙二醇(PEG)/聚乳酸(PLA)/环氧化天然橡胶(ENR)热塑性弹性体(TPV), 对其性能进行研究。结果表明: PEG对TPV表现出良好的增韧效果, TPV的断裂伸长率和冲击强度随着PEG用量的增大明显提高, PEG用量为10份时TPV的断裂伸长率由16%提高至321%, 冲击强度由30.6 kJ·m⁻²提高至53.6 kJ·m⁻², 而拉伸强度、拉伸模量和弯曲强度均有一定程度的降低; PEG主要分布在PLA基体中, PEG能大幅降低PLA的玻璃化温度, 提高其结晶能力; TPV在拉伸过程中沿着应力方向产生塑性形变。

关键词:聚乳酸; 环氧化天然橡胶; 聚乙二醇; 热塑性弹性体; 生物基; 动态硫化; 增韧

中图分类号: TQ323.4; TQ334

文献标志码: A

文章编号: 1000-890X(2021)04-0249-05

DOI: 10.12136/j.issn.1000-890X.2021.04.0249



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

随着能源短缺和环境污染问题加重, 开发利用可再生资源^[1-2]日益迫切。聚乳酸^[3](PLA)的原料可通过植物淀粉(玉米、土豆、山芋等)发酵获取, 且在自然条件下堆肥后, PLA最终可转化为水和二氧化碳, 可实现碳循环、减少环境污染。PLA是一种理想的绿色环保高分子材料^[4], 但韧性差、冲击强度小、结晶速率慢、热变形温度低等缺点^[5-6]极大地限制了其实际应用。

如何提高PLA的韧性是当前的研究热点, 添加树脂或/和橡胶^[7-11]被证明是PLA增韧的有效手段, 比如, H. BALAKRISHNAN等^[10]将线性低密度聚乙烯(LLDPE)与PLA进行简单熔融共混制备共混物, 发现添加质量分数为0.01的LLDPE使得PLA的冲击强度提高了53%, 但对断裂伸长率的提高程度有限; H. LIU等^[11]通过动态硫化法在PLA中加入不同质量比的乙烯/丙烯酸正丁酯/甲基丙烯

酸缩水甘油酯三元共聚物以及乙烯/甲基丙烯酸锌离聚物二元共聚物, 分析得出分散颗粒较低的抗空化能力以及合适的界面强度是获得最佳冲击强度的三元共混物的主要原因。但是以上增韧剂大多属于不可再生物质, 因此选取可再生资源对PLA进行增韧改性更加符合可持续发展的要求, 并且动态硫化技术^[12-14]能增强共混物的界面作用, 可以扩大PLA增韧剂的候选范围。因此, PLA/天然橡胶(或者改性天然橡胶)具有广阔的开发前景和应用市场, 此类生物基材料在替代石油基材料上表现出极大的优势。

本工作固定PLA/环氧化天然橡胶(ENR)的质量比(80/20), 以增塑剂聚乙二醇(PEG)为增韧剂, 通过动态硫化技术实现橡塑界面的相容, 制备具有高韧性和高应变的PEG/PLA/ENR热塑性弹性体(TPV), 对TPV的性能进行研究。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51973067)

作者简介: 姜刚(1995—), 男, 江西樟树人, 华南理工大学在读硕士研究生, 主要从事橡塑复合材料改性及成型加工研究。

***通信联系人:** (jpding@scut.edu.cn)

引用本文: 姜刚, 陈玉坤, 丁剑平, 等. 聚乙二醇/聚乳酸/环氧化天然橡胶热塑性弹性体的性能研究[J]. 橡胶工业, 2021, 68(4): 249-253.

Citation: JIANG Gang, CHEN Yukun, DING Jianping, et al. Properties of PEG/PLA/ENR TPV[J]. China Rubber Industry, 2021, 68(4): 249-253.

1 实验

1.1 主要原材料

PEG, 相对分子质量为4 000, 片状晶体, 广州金昌盛科技有限公司产品; PLA, 浙江海正生物材料有限公司产品; ENR, 环氧基物质的量分数为0.25, 中国热带农业科学院产品; 抗氧化剂1010, 金锦悦化学有限公司产品; 过氧化二异丙苯(DCP), 阿拉丁(上海)试剂公司产品。

1.2 试验配方

PEG/PLA/ENR TPV试验配方为: PLA 80, ENR 20, 抗氧化剂1010 0.2, DCP 0.4, PEG 变量。

1.3 主要设备和仪器

RTOI-20/10型转矩流变仪, 广州市普同实验分析仪器有限公司产品; JPN 50型单螺杆注塑机, 广东泓利机器有限公司产品; ZWICK 5331型万能材料试验机, 德国Zwick/Roell Z010公司产品; PTM1400型悬臂梁冲击试验机, 深圳市三思纵横科技股份有限公司产品; OCA40 Micro型表面张力表面接触角测试仪, 德国Dataphysics公司产品; DSC 240 F1型差示扫描量热(DSC)仪, 德国耐驰公司产品; Merlin型扫描电子显微镜(SEM), 德国蔡司公司产品。

1.4 PEG/PLA/ENR TPV的制备

RTOI-20/10型转矩流变仪初始参数设置为: 温度 170 °C, 转速 60 r · min⁻¹。首先将PLA、PEG和抗氧化剂1010同时加入到转矩流变仪内腔中进行熔融共混; 3 min后加入ENR, 进行橡塑共混; 3 min后加入DCP并混炼均匀, 动态硫化7 min, 操作完成后关停仪器, 开腔出料。物料在室温下放置12 h后使用破碎机破碎, 获得注塑料粒, 随后料粒在鼓风烘箱中烘干。采用JPN 50型单螺杆注塑机注塑成型试样, 注塑时螺杆温度为170~180 °C, 注塑压力为35 MPa。

1.5 测试分析

1.5.1 物理性能

TPV的拉伸性能采用ZWICK 5331型万能材料试验机按照GB/T 1040—2018《塑料 拉伸性能的测定》进行测试, 拉伸速率为50 mm · min⁻¹; TPV的悬臂梁缺口冲击强度采用PTM1400型悬臂梁冲击试验机按照GB/T 1843—2008《塑料悬臂

梁冲击强度的测定》进行测试。

1.5.2 DSC分析

采用DSC 240 F1型DSC仪对TPV的熔融行为进行热分析, 升温速率为10 °C · min⁻¹。

1.5.3 SEM分析

采用Merlin型SEM观察TPV拉伸断裂后颈缩部分的形貌特征, 加速电压为5 kV, 观察前试样做喷金处理。

2 结果与讨论

2.1 物理性能

室温下, PEG/PLA/ENR TPV的物理性能如表1所示。

表1 PEG/PLA/ENR TPV的物理性能
Tab. 1 Physical properties of PEG/PLA/ENR TPV

项 目	PLA	PEG用量/份				
		0	2	5	8	10
拉伸强度/MPa	68.4	39.1	36.1	34.2	29.9	25.1
拉伸模量/MPa	2 024.3	1 054.5	1 027.2	1 012.6	823.8	700.1
断裂伸长率/%	5	16	45	83	230	321
冲击强度/ (kJ · m ⁻²)	2.8	30.6	41.3	44.8	48.4	53.6
弯曲强度/MPa	113.5	64.6	59.3	56.8	46.3	39.3

纯PLA是一种硬而脆的塑料, 从表1可以看出: ENR的加入可以有效地提升PLA的冲击强度, 但亦会导致拉伸强度、拉伸模量和弯曲强度发生一定程度下降; ENR与PEG协同增韧时, TPV的韧性有了显著提升, 试样出现如图1所示的明显颈缩现象, 并且随着PEG用量的增大, TPV的断裂伸长率和冲击强度不断增大。这是因为增塑剂PEG分子穿插在PLA基体中, 起到润滑作用, 同时



1—PLA; TPV中PEG用量/份: 2—0, 3—2, 4—5, 5—8, 6—10。

图1 PLA和PEG/PLA/ENR TPV的拉伸断裂试样照片
Fig. 1 Photo of tensile fracture specimens photos of PLA and PEG/PLA/ENR TPV

提高了链段的自由体积,削弱了PLA分子间的相互作用力,增强了PLA链段的运动能力。因此,在拉伸过程中,PLA分子链可以不断滑移和取向,从而发生塑性变形,TPV的断裂伸长率得以提升,其最大值可达321%。

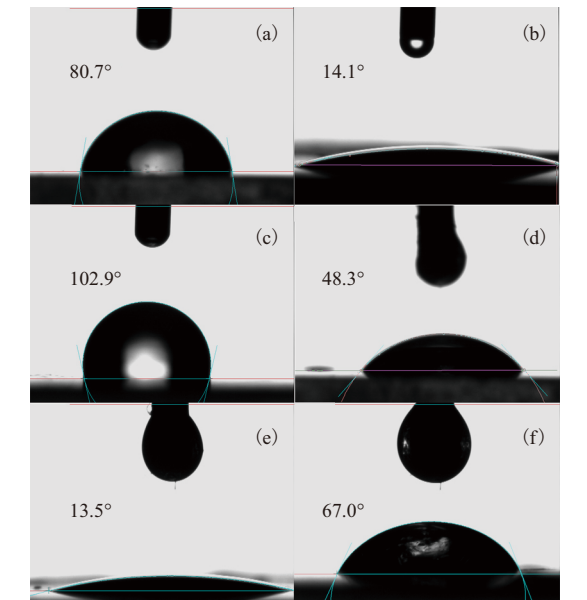
2.2 界面接触角分析

比表面自由能(简称表面自由能)的定义为克服表面张力做功,即恒温恒压下单位表面积所增加的吉布斯自由能,这是表征物体表面状态的一个重要指标,可以用来计算不同共混物之间的相容性^[15]。本次试验通过杨氏方程(式1)和Owens二液法的调和平均方程(式2)来测算聚合物的表面张力,并判断PEG在TPV中的最终分布情况。

$$\gamma_s = \gamma_{s-1} + \gamma_l \cos \theta \tag{1}$$
$$\gamma_{s-1} = \gamma_s + \gamma_l - 4 \left(\frac{\gamma_s^d \gamma_l^d}{\gamma_s^d + \gamma_l^d} + \frac{\gamma_s^p \gamma_l^p}{\gamma_s^p + \gamma_l^p} \right) \tag{2}$$

式中: $\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p$, $\gamma_l = \gamma_l^d + \gamma_l^p$, γ 是表面自由能; s 和 l 分别代表固体和液体; s-l 代表固-液界面; d 和 p 分别代表非极性和极性; θ 为测试得到的固-液界面接触角,如图2所示。需要注意的是表面张力和表面自由能数值相等,概念有别。

因此,联立式(1)和(2),可以得到式(3):



(a) — (c) 分别为PLA, PEG和ENR与水; (d) — (f) 分别为PLA, PEG和ENR与二碘甲烷。

图2 不同物质与水 and 二碘甲烷的接触角
Fig. 2 Contact angles of different substances with water and diiodomethane

$$\gamma_l(1 + \cos \theta) = 4 \left(\frac{\gamma_s^d \gamma_l^d}{\gamma_s^d + \gamma_l^d} + \frac{\gamma_s^p \gamma_l^p}{\gamma_s^p + \gamma_l^p} \right) \tag{3}$$

Owens二液法中用到的液体分别为水和二碘甲烷,表面张力的具体数值见表2,将相应参数代入式(3)中,联立方程式即可求得3种聚合物固体的 γ_s^d 和 γ_s^p 值,如表2所示。

表2 不同物质的表面张力
Tab. 2 Surface tension of different substances $\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$

项 目	水	二碘甲烷	PLA	PEG	ENR
γ^d	21.8	46.6	30.0	39.1	24.3
γ^p	51.0	4.2	10.2	38.2	2.9
γ	72.8	50.8	40.2	77.3	27.2

将表2数据代入式(1),即可得出PLA, PEG和ENR两两组分之间的表面张力, PLA/PEG, PLA/ENR和PEG/ENR间的表面张力分别为17.5, 4.7和33.9 $\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$ 。由理论计算出的结果可知, PLA/ENR间的表面张力最小, PLA/PEG间的表面张力次之, 根据能量最低原理, 并且在TPV制备过程中PEG和PLA优先预混熔融, 由此可以确定PEG最终将主要分散在PLA相中。

2.3 DSC分析

不同PEG用量的PEG/PLA/ENR TPV的DSC曲线如图3所示, 具体测算数据见表3, 其中 T_g 为玻璃化温度, T_c 为冷结晶温度, ΔH_c 为结晶热焓, T_{m1} 为第1个熔融峰温, T_{m2} 为第2个熔融峰温, ΔH_m 晶体熔融焓, X_c 为结晶度。

因为PEG主要分布在PLA基体中起增塑作用, 导致PLA的 T_g 和TPV的 T_c 出现明显下降。随着PEG

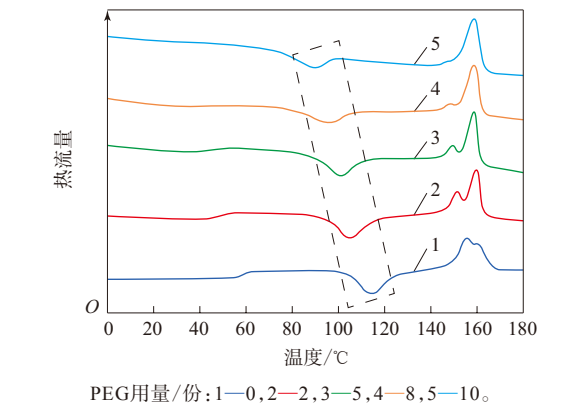


图3 不同PEG用量的PEG/PLA/ENR TPV的DSC曲线
Fig. 3 DSC curves of PEG/PLA/ENR TPV with different amounts of PEG

表3 不同PEG用量的PEG/PLA/ENR TPV的DSC数据
Tab.3 DSC data of PEG/PLA/ENR TPV
with different amounts of PEG

项 目	PEG用量/份				
	0	2	5	8	10
PLA的 $T_g/^\circ\text{C}$	59.8	50.7	48.5	37.5	34.9
$T_c/^\circ\text{C}$	113.7	104.8	100.6	95.4	89.0
$\Delta H_c/(J \cdot g^{-1})$	27.3	23.8	19.6	13.5	9.8
$T_{m1}/^\circ\text{C}$	155.3	150.7	148.9	148.1	144.9
$T_{m2}/^\circ\text{C}$	159.4	159.0	158.2	158.2	158.3
$\Delta H_m/(J \cdot g^{-1})$	30.1	27.5	27.0	25.4	23.3
$X_c/\%$	3.1	5.0	10.4	17.1	19.8

用量的增大,TPV的 X_c 逐渐提高。这是因为增塑剂PEG可以提升PLA链段的运动能力,有利于PLA链段加速排入晶格内,形成尺寸更稳定的完善晶体,同时TPV的熔融双峰逐渐趋于熔融单峰亦说明了PLA不完善的晶体正在减少。

2.4 TPV拉伸断裂后颈缩部分的SEM分析

PEG/PLA/ENR TPV拉伸断裂后颈缩部分的SEM照片如图4所示。

从图4可以看出,PEG用量为2份时,TPV拉伸

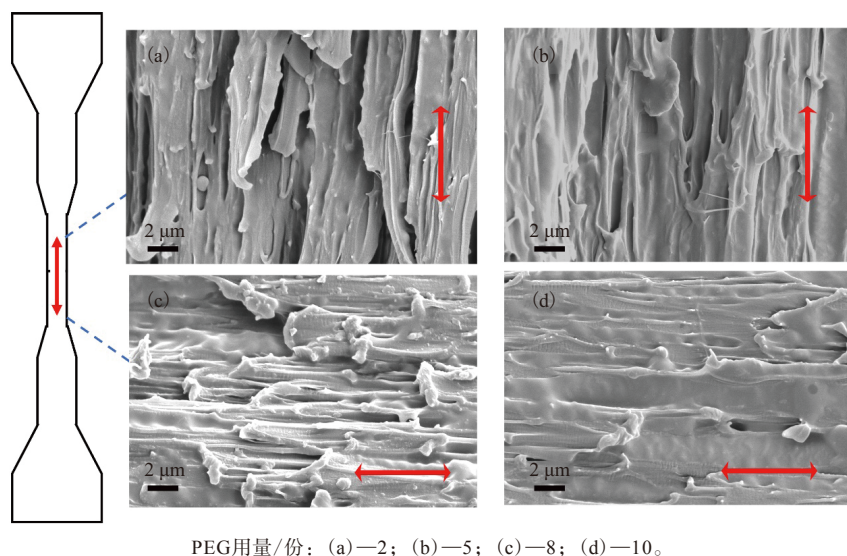


图4 PEG/PLA/ENR TPV拉伸断裂后颈缩部分的SEM照片
Fig.4 SEM photos of necking part after tensile fracture of PEG/PLA/ENR TPV

断裂后颈缩部分呈粗而短的纤维状,说明此时TPV在拉伸过程中产生的塑性变形较小,这是由于拉伸过程中TPV分子链间的滑移不够充分导致。随着PEG用量的提高,PLA的 T_g 降低,最低只有34.9 $^\circ\text{C}$ (PEG用量为10份时),链段的运动能力显著提升;应力方向呈又长又细的纤维状,并且在强迫高弹形变时分子链段的滑移表现得更加明显,取向显著,微观上没有发生大规模的纤维状断裂现象,这亦是PEG/PLA/ENR TPV能够保持高韧性和高应变的原因。

3 结论

(1) 随着PEG用量的增大,PEG/PLA/ENR TPV的断裂伸长率和冲击强度逐渐提高,拉伸强度、拉伸模量和弯曲强度逐渐降低。

(2) PEG主要分布在TPV的PLA基体中,随着PEG用量的增大,PEG/PLA/ENR TPV中PLA的 T_g 和TPV的 T_c 逐渐降低,TPV的 X_c 逐渐提高,TPV的熔融双峰现象逐渐消失。

(3) 随着PEG用量的增大,PEG/PLA/ENR TPV在拉伸过程中,链段沿应力方向产生的滑移和取向增多,塑性形变不断增大。

参考文献:

- [1] 罗伟,杨万泰.可再生资源基生物质材料的研究进展[J]. 高分子通报,2013(4):36-41.
LUO W, YANG W T. Research progress of biomass materials based on renewable resources[J]. Chinese Polymer Bulletin, 2013(4):36-41.
- [2] REDDY M M, VIVEKANANDHAN S, MISRA M, et al. Biobased plastics and bionanocomposites: current status and future opportunities[J]. Progress in Polymer Science, 2013,38:10-11.

- [3] HARTMANN M H. High molecular weight polylactic acid polymer[J]. Biopolymers from Renewable Resources, 1998, 15:367-411.
- [4] LIM L T, AURAS R, RUBINO M. Processing technologies for poly (lactic acid) [J]. Progress in Polymer Science, 2008, 33 (8) :820-852.
- [5] 魏泽昌, 蔡晨阳, 王兴, 等. 生物可降解高分子增韧聚乳酸的研究进展[J]. 材料工程, 2019, 47 (5) :34-42.
- WEI Z C, CAI C Y, WANG X, et al. Research progress on toughening polylactic acid by renewable and biodegradable polymers[J]. Journal of Materials Engineering, 2019, 47 (5) : 34-42.
- [6] LIU H, ZHANG J. Research progress in toughening modification of poly (lactic acid) [J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2011, 49 (15) :1051-1083.
- [7] 王艳色, 魏志勇, 李杨. 环氧化的橡胶/弹性体/热塑性树脂增韧聚乳酸的研究[J]. 石油化工, 2018, 47 (10) :1116-1122.
- WANG Y S, WEI Z Y, LI Y. Comparative study on toughening polylactide with epoxidized rubber/elastomer/thermoplastic resin[J]. Petrochemical Technology, 2018, 47 (10) :1116-1122.
- [8] 刘双会, 曹子婷, 朱家展, 等. 天然橡胶和纤维素纳米晶对聚乳酸的共混改性研究[J]. 橡胶工业, 2020, 67 (5) :362-365.
- LIU S H, CAO Z T, ZHU J Z, et al. Blending modification of polylactide with NR and CNC[J]. China Rubber Industry, 2020, 67 (5) :362-365.
- [9] HUANG J, FAN J, YIN S, et al. Design of remotely, locally triggered shape-memory materials based on bicontinuous polylactide/epoxidized natural rubber thermoplastic vulcanizates via regulating the distribution of ferroferric oxide[J]. Composites Science and Technology, 2019, 182 (9) :107732. 1-107732. 10.
- [10] BALAKRISHNAN H, HASSAN A, WAHIT M U. Mechanical, thermal, and morphological properties of polylactic acid/linear low density polyethylene blends[J]. Journal of Elastomers and Plastics, 2010, 42 (3) :223-239.
- [11] LIU H, SONG W, CHEN F, et al. Interaction of microstructure and interfacial adhesion on impact performance of polylactide (PLA) ternary blends[J]. Macromolecules, 2011, 44 (6) :1513-1522.
- [12] 刘聪, 方跃胜, 丁剑平, 等. 动态硫化热塑性硫化胶研究进展[J]. 橡胶工业, 2018, 65 (10) :1185-1191.
- LIU C, FANG Y S, DING J P, et al. Development progress of thermoplastic vulcanizates by dynamic vulcanization[J]. China Rubber Industry, 2018, 65 (10) :1185-1191.
- [13] 魏东亚, 赵静, 杜芳林, 等. 丙烯腈-丁二烯-苯乙烯三元共聚物/丁腈橡胶热塑性硫化胶的相容及Mullins效应研究[J]. 橡胶工业, 2015, 62 (5) :267-272.
- WEI D Y, ZHAO J, DU F L, et al. Compatibility and Mullins effect of ABS/NBR TPV[J]. China Rubber Industry, 2015, 62 (5) : 267-272.
- [14] 刘娜, 李超芹. 动态硫化尼龙12/丙烯酸酯橡胶热塑性硫化胶等温结晶动力学研究[J]. 橡胶工业, 2017, 64 (1) :19-21.
- LIU N, LI C Q. Study on isothermal crystallization kinetics of dynamically vulcanized polyamide 12/ACM TPV[J]. China Rubber Industry, 2017, 64 (1) :19-21.
- [15] SUMITA M, SAKATA K, ASAI S, et al. Dispersion of fillers and the electrical conductivity of polymer blends filled with carbon black[J]. Polymer Bulletin, 1991, 25 (2) :265-271.

收稿日期:2020-12-04

Properties of PEG/PLA/ENR TPV

JIANG Gang, CHEN Yukun, DING Jianping, FANG Yuesheng

(South China University of Technology, Guangzhou 510641, China)

Abstract: The properties of polyethylene glycol (PEG)/polylactic acid (PLA)/epoxidized natural rubber (ENR) thermoplastic vulcanizate (TPV) prepared via dynamic vulcanization were studied. The results showed that PEG exhibited an excellent toughening effect on TPV. With the increasing of PEG amount, the elongation at break and impact strength of the TPV increased significantly. When PEG amount was 10 phr, the elongation at break increased from 16% to 321%, and the impact strength increased from $30.6 \text{ kJ} \cdot \text{m}^{-2}$ to $53.6 \text{ kJ} \cdot \text{m}^{-2}$. Meanwhile, the tensile strength, tensile modulus and bending strength of the TPV decreased to some extent. PEG was mainly distributed in the PLA matrix, and it could greatly reduce the glass transition temperature of PLA and improve its crystallization ability. The TPV produced plastic deformation along the stress direction during the stretching process.

Key words: PLA; ENR; PEG; TPV; bio-based; dynamic vulcanization; toughening