

天然橡胶和纤维素纳米晶对聚乳酸的共混改性研究

刘双会,曹子婷,朱家展,宋萍,张春梅*

(贵阳学院 化学与材料工程学院,贵州 贵阳 550005)

摘要:通过在天然橡胶(NR)分子链上接枝丙烯酸丁酯(BA)制备接枝改性物NR-g-PBA,并将NR-g-PBA以及NR-g-PBA和纤维素纳米晶(CNC)分别与聚乳酸(PLA)熔融共混,得到PLA/NR-g-PBA二元共混物和PLA/NR-g-PBA/CNC三元共混物。研究NR-g-PBA和CNC对共混物力学性能、结晶性能和热稳定性的影响。结果表明:与PLA相比,PLA/NR-g-PBA二元共混物的韧性提高,但拉伸强度降低;随着CNC用量增大,PLA/NR-g-PBA/CNC三元共混物的拉伸强度和拉伸伸长率均呈先提高后降低趋势,PLA/NR-g-PBA/CNC共混物(CNC相对于PLA的质量分数为0.005)的拉伸强度最高,PLA/NR-g-PBA/CNC共混物(CNC相对于PLA的质量分数为0.01)的拉伸伸长率最高;PLA/NR-g-PBA二元共混物和PLA/NR-g-PBA/CNC三元共混物的结晶温度和结晶度均比纯PLA有所提高;NR-g-PBA和CNC的引入有助于提高PLA的热稳定性。

关键词:聚乳酸;天然橡胶;接枝;改性;丙烯酸丁酯;纤维素纳米晶;力学性能;结晶性能;热稳定性

中图分类号:TQ332;TQ921⁺.3

文献标志码:A

文章编号:1000-890X(2020)05-0362-04

DOI:10.12136/j.issn.1000-890X.2020.05.0362



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

聚乳酸(PLA)的单体是乳酸,乳酸可由玉米、小麦、稻谷等的淀粉经发酵而来,因此PLA来源于可再生资源^[1-2]。另外,PLA可完全生物降解为水和二氧化碳,具有良好的生物相容性和物理性能,因此PLA被誉为绿色塑料^[3]。但PLA的韧性差,拉伸伸长率不到10%,大幅限制了其应用领域^[4],近年来对PLA的增韧改性一直是研究热点。

天然橡胶(NR)来源于橡胶树提取的胶乳,其成分中91%~94%是橡胶烃(聚异戊二烯)^[5]。研究^[6]表明,NR能在一定程度上提高PLA的韧性,但会使PLA的强度降低。由于PLA与NR的极性和相对分子质量相差太大,两者的共混界面相容性很差^[7]。研究^[8]表明,在NR上接枝极性的丙烯酸丁酯(BA)后,可提高其与PLA的相容性,对PLA有较好的增韧效果。

纤维素纳米晶(CNC)是从天然纤维素中提取并经强酸处理得到的高结晶棒状纳米晶粒^[9-10]。

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51703038);贵州省一流大学专业重点建设项目(2017158134);贵阳市科技局-贵阳学院科研专项资金资助项目[GYU-KYZ(2019-2020)PT23-04]

作者简介:刘双会(1996—),女,贵州遵义人,贵阳学院在读本科生,主要从事聚乳酸的共混改性研究。

*通信联系人(zhangzhang_87@126.com)

CNC具有比表面积大、密度小、抵抗外力变形能力强、补强效果与碳纤维相当的特性。研究^[11]表明,将CNC与PLA复合,可以制备新一代超轻、高性能PLA基纳米复合材料。

为了在增韧的同时提高PLA的强度和不破坏PLA可生物降解的特性,本工作采用接枝改性的NR和可降解的CNC对PLA进行增韧改性。

本工作采用乳液聚合法制备聚丙烯酸丁酯(PBA)接枝改性NR(NR-g-PBA),采用熔融共混法制备PLA/NR-g-PBA二元共混物和PLA/NR-g-PBA/CNC三元共混物,研究NR-g-PBA和CNC对共混物力学性能、结晶性能和热稳定性的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

PLA,牌号2002D,美国NatureWorks公司产品;CNC粉末,长度为50~200 nm,直径为5~20 nm,上海闪思纳米科技有限公司产品;天然胶乳,固形物质量分数为0.6,农业农村部热带作物产品加工重点实验室提供;BA,分析纯,上海麦克林生化科技有限公司产品;十二烷基硫酸钠(SDS)、过氧化氢异丙苯(CHP)和四乙烯五胺(TEPA),阿拉丁试剂(上海)有限公司提供;甲酸,重庆川东化工

集团有限公司产品;对苯二酚,成都金山化学试剂有限公司产品。

1.2 主要设备与仪器

Rheomix OS型哈克密炼机,美国赛默飞世尔科技(中国)有限公司产品;MI200型微型注塑机,武汉启恩科技发展有限公司产品;JPL-2500型多功能电子拉力机,江都精诚测试仪器有限公司产品;DSC 214型差示扫描量热(DSC)仪和TG 209 F2型热重分析(TG)仪,德国耐驰公司产品。

1.3 试样制备

1.3.1 NR-g-PBA

将100份天然胶乳加入500 mL三口烧瓶中,再加入100 mL水和2份SDS(作乳化剂),在氮气保护下搅拌15 min;然后逐滴加入50份BA,0.5 h后升温到40 °C,1 h后再加入1份CHP,之后缓慢滴加1份质量浓度为0.06 g·mL⁻¹的TEPA溶液,反应8 h后加入2~3滴对苯二酚终止反应,得到NR-g-PBA胶乳。将胶乳在60 °C烘箱中干燥成膜,再在40 °C真空烘箱中充分干燥,得到NR-g-PBA干胶,密封储存备用。

1.3.2 二元和三元共混物

采用密炼机熔融共混制备PLA/NR-g-PBA二元共混物和PLA/NR-g-PBA/CNC三元共混物。密炼机转子转速为60 r·min⁻¹,共混温度为170 °C,时间为8 min。

NR-g-PBA相对于PLA的质量分数为0.01和CNC相对于PLA的质量分数分别为0,0.002,0.005,0.01和0.02时共混物分别记为PLA/NR-g-PBA, PLA/NR-g-PBA/CNC(0.002), PLA/NR-g-PBA/CNC(0.005), PLA/NR-g-PBA/CNC(0.01), PLA/NR-g-PBA/CNC(0.02)。

将共混物剪碎为颗粒,采用微型注塑机将各组共混物注塑为哑铃形试样,注射温度为180 °C。纯PLA也采用以上程序进行制样。

1.4 测试分析

(1) 拉伸应力-应变。按照ISO 527—2012《塑料拉伸性能测试方法》进行测试,拉伸速率为5 mm·min⁻¹,每组测试5个试样,取平均值。

(2) DSC分析。称取约5 mg试样,在氮气气氛下,从室温以10 °C·min⁻¹升温速率加热至200 °C,恒温2 min以消除热历史,再降温至0 °C,最后

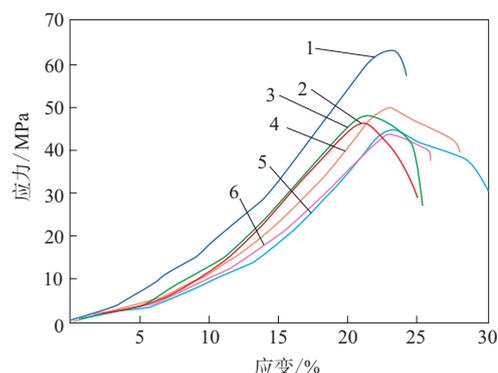
再以10 °C·min⁻¹升温速率加热至200 °C,记录第2次升温曲线,观察试样的玻璃化转变、结晶和熔融行为。

(3) TG分析。称取约5 mg试样,在氮气气氛下,从室温以10 °C·min⁻¹的升温速率升温至600 °C,得到TG曲线。

2 结果与讨论

2.1 应力-应变性能

试样的拉伸应力-应变曲线见图1。



1—PLA;2—PLA/NR-g-PBA;3—PLA/NR-g-PBA/CNC(0.002);
4—PLA/NR-g-PBA/CNC(0.005);5—PLA/NR-g-PBA/
CNC(0.01);6—PLA/NR-g-PBA/CNC(0.02)。

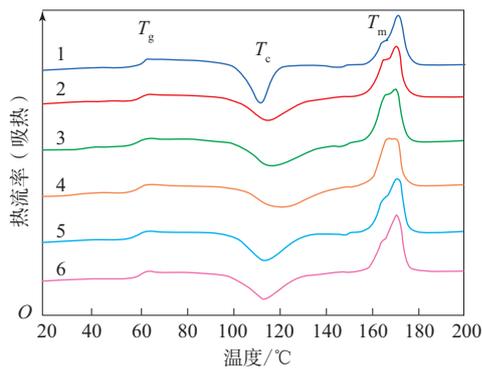
图1 试样的拉伸应力-应变曲线

从图1可以看出:在拉伸过程中,纯PLA刚过屈服点就发生断裂,表现为脆性断裂;与纯PLA相比,PLA/NR-g-PBA二元共混物的拉伸强度明显降低,拉断伸长率略微提高;与PLA/NR-g-PBA二元共混物相比,引入CNC的PLA/NR-g-PBA/CNC三元共混物的拉断伸长率均有所提高,PLA/NR-g-PBA/CNC(0.005)和PLA/NR-g-PBA/CNC(0.01)的拉断伸长率分别提高到28%和30%;与PLA/NR-g-PBA二元共混物相比,当CNC的用量较小时,PLA/NR-g-PBA/CNC三元共混物的拉伸强度较高,当CNC的用量较大时,PLA/NR-g-PBA/CNC三元共混物的拉伸强度呈降低趋势;随着CNC用量增大,PLA/NR-g-PBA/CNC三元共混物的拉伸强度和拉断伸长率均呈先提高后降低趋势,这是由于当CNC用量较小时,其在PLA基体中的分散性较好,能起到增韧增强的作用;当CNC用量较大时,CNC会团聚,其在PLA基体中的分散性变差,导致力学性能降低。在三元共混物中,

PLA/NR-g-PBA/CNC (0.005) 的拉伸强度最高, 为49.7 MPa。总的来看, NR-g-PBA和CNC在一定用量范围内, 对PLA有增韧作用。

2.2 DSC分析

试样消除热历史后的DSC曲线见图2。从DSC曲线上可以得到试样的玻璃化温度(T_g)、结晶温度(T_c)和熔融温度(T_m)^[12]。



注同图1。

图2 试样的DSC曲线

从图2可以看出: 试样的DSC曲线均出现明显的玻璃化转变区、结晶峰和熔融峰; 与纯PLA相比, 二元和三元共混物的 T_g 略有降低, T_c 略有提高, T_m 基本没有变化。纯PLA的 T_g 为63.5 °C, PLA/NR-g-PBA二元共混物的 T_g 略降低到62.2 °C, 这是由于NR-g-PBA进入PLA的分子链间, 使其自由体积增大, T_g 降低; 引入CNC后, PLA/NR-g-PBA/CNC三元共混物的 T_g 总体维持在62 °C左右。与纯PLA的 T_c (112.7 °C) 相比, PLA/NR-g-PBA二元共混物的 T_c 有所升高, 为115.5 °C; PLA/NR-g-PBA/CNC三元共混物的 T_c 进一步升高, PLA/NR-g-PBA/CNC (0.005) 的 T_c 达到最高值, 为121.0 °C, 说明NR-g-PBA和CNC都会抑制PLA分子链的有序排列, 使 T_c 升高。

根据下式计算试样的结晶度(X_c):

$$X_c = \frac{\Delta H_c}{\Delta H_c^0} \times 100\%$$

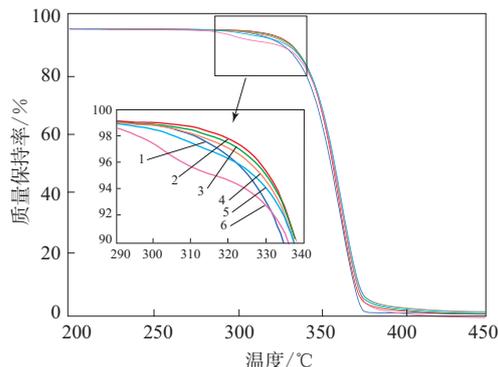
式中, ΔH_c^0 为PLA理论发生100%结晶后再熔融的热焓, 为93 J · g⁻¹; ΔH_c 为熔融热焓。

经计算与分析: 与纯PLA的 X_c (26.1%) 相比, 引入NR-g-PBA和CNC使PLA的 X_c 略有提高; PLA/NR-g-PBA二元共混物的 X_c 略微提高到27.2%; 当CNC用量较小时, PLA/NR-g-PBA/CNC三元共混物的 X_c 提高较大, PLA/NR-g-PBA/

CNC (0.002) 和PLA/NR-g-PBA/CNC (0.005) 的 X_c 分别为29.1%和29.2%。这说明引入NR-g-PBA和CNC使PLA的结晶能力增强。

2.3 TG分析

试样的TG曲线见图3。从图3可以得到试样的初始分解温度、最大质量损失速率和终止分解温度。



注同图1。

图3 试样的TG曲线

从图3可以看出: 试样的热分解均为1个质量损失区间, 纯PLA热分解温度区间为343.0~373.9 °C, 最大质量损失速率温度为362.2 °C; PLA/NR-g-PBA二元共混物的初始分解温度、最大质量损失速率温度和终止分解温度分别为344.2, 362.3和373.5 °C; 当引入CNC后, PLA/NR-g-PBA/CNC三元共混物的分解温度略有提高, 其中PLA/NR-g-PBA/CNC (0.002) 的热分解温度区间为345.5~374.5 °C, 最大质量损失速率温度提高到365.1 °C, PLA/NR-g-PBA/CNC (0.01) 的热分解温度区间为345.8~375.7 °C, 最大质量损失速率温度为363.1 °C。分析认为, 添加NR-g-PBA和CNC能在一定程度上提高PLA的热稳定性。

3 结论

(1) 与PLA相比, PLA/NR-g-PBA二元共混物的拉伸强度降低, 但拉伸伸长率小幅度提高, 说明NR-g-PBA有助于提高PLA的韧性。PLA/NR-g-PBA/CNC三元共混物的力学性能比PLA/NR-g-PBA二元共混物有所提高。随着CNC用量增大, PLA/NR-g-PBA/CNC三元共混物的拉伸强度和拉断伸率先提高后降低。PLA/

NR-g-PBA/CNC (0.005) 的拉伸强度最高,PLA/NR-g-PBA/CNC (0.01) 的拉断伸长率最高,说明NR-g-PBA和CNC在一定用量范围内,对PLA有增韧的作用。

(2)与PLA相比,引入NR-g-PBA的PLA/NR-g-PBA二元共混物的 T_g 降低,而进一步引入CNC的PLA/NR-g-PBA/CNC三元共混物的 T_g 变化不大。PLA/NR-g-PBA/CNC (0.005) 的 T_c 和 X_c 分别提高到121.0 °C和29.2%,说明NR-g-PBA和CNC使PLA/NR-g-PBA/CNC三元共混物的结晶温度和结晶度均提高。

(3)纯PLA的热分解温度区间为343.0~373.9 °C,PLA/NR-g-PBA/CNC (0.002) 和PLA/NR-g-PBA/CNC (0.01) 的热分解温度区间分别为345.5~374.5和345.8~375.7 °C,说明NR-g-PBA和CNC能在一定程度上提高PLA的热稳定性。

参考文献:

- [1] Anderson K S, Schreck K M, Hillmyer M A. Toughening Poly(lactide)[J]. *Polymer Reviews*, 2008, 48 (1) : 85-108.
- [2] Rasal R M, Janorkar A V, Hirt D E. Poly (Lactic Acid) Modifications[J]. *Progress in Polymer Science*, 2010, 35 (3) : 338-356.
- [3] Koh J J, Zhang X W, He C B. Fully Biodegradable Poly(Lactic Acid)/Starch Blends: A Review of Toughening Strategies[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2018, 109: 99-113.
- [4] Nampoothiri K M, Nair N R, John R P. An Overview of the Recent Developments in Poly(lactide) (PLA) Research[J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101 (22) : 8493-8501.
- [5] Tanaka Y, Tarachiwin L. Recent Advances in Structural Characterization of Natural Rubber[J]. *Rubber Chemistry and Technology*, 2009, 82 (3) : 283-314.
- [6] Zhang C, Huang Y, Dan Y. Toughening of Poly(lactide) by Reactive Blending with Natural Rubber[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2016, 32 (6) : 171-176.
- [7] Bitinis N, Verdejo R, Cassagnau P, et al. Structure and Properties of Poly(lactide)/Natural Rubber Blends[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2011, 129 (3) : 823-831.
- [8] Zhang C M, Man C Z, Pan Y H, et al. Toughening of Poly(lactide) with Natural Rubber Grafted with Poly (Butyl Acrylate) [J]. *Polymer International*, 2011, 60 (10) : 1548-1555.
- [9] Qu P, Gao Y A, Wu G F, et al. Nanocomposites of Poly (Lactic Acid) Reinforced with Cellulose Nanofibrils[J]. *Bioresources*, 2010, 5 (3) : 1811-1823.
- [10] 张春梅, 翟天亮, 姜婷丽, 等. 不同形貌纳米纤维素对天然橡胶力学性能的影响[J]. *橡胶工业*, 2019, 66 (7) : 517-520.
- [11] Scaffaro R, Botta L, Lopresti F, et al. Polysaccharide Nanocrystals as Fillers for PLA Based Nanocomposites[J]. *Cellulose*, 2017, 24 (2) : 447-478.
- [12] Ray S S, Yamada K, Okamoto M, et al. New Poly(lactide)/Layered Silicate Nanocomposites. 5. Designing of Materials with Desired Properties[J]. *Polymer*, 2003, 44 (21) : 6633-6646.

收稿日期: 2019-12-28

Blending Modification of Poly(lactide) with NR and CNC

LIU Shuanghui, CAO Ziting, ZHU Jiazhan, SONG Ping, ZHANG Chunmei

(Guiyang University, Guiyang 550005, China)

Abstract: The grafted polymer NR-g-PBA was prepared by grafting butyl acrylate (BA) onto natural rubber (NR) molecular chains, and PLA/NR-g-PBA binary blends and PLA/NR-g-PBA/cellulose nanocrystals (CNC) ternary blends were obtained by melt blending. The effects of NR-g-PBA and CNC on the mechanical properties, crystallization properties and thermal stability of the blends were studied. The results showed that, compared with PLA, the toughness of PLA/NR-g-PBA binary blends was improved, but the tensile strength was reduced. As the amount of CNC increased, the tensile strength and elongation at break of the PLA/NR-g-PBA/CNC ternary blends increased first and then decreased. When the mass fraction of CNC relative to PLA was 0.005, PLA/NR-g-PBA/CNC blend showed the highest tensile strength, and when the mass fraction of CNC relative to PLA was 0.01, the PLA/NR-g-PBA/CNC blend had the highest elongation at break. The crystallization temperature and crystallinity of the PLA/NR-g-PBA binary blends and PLA/NR-g-PBA/CNC ternary blends were higher than those of pure PLA, respectively. The introduction of NR-g-PBA and CNC helped to improve the thermal stability of PLA.

Key words: poly(lactide); NR; grafting; modification; BA; CNC; mechanical property; crystallization property; thermal stability