

引用格式:蒋妮,宁振勃,甘志华. 环氧化天然橡胶对聚乳酸性能的影响[J]. 北京化工大学学报(自然科学版),2020,47(6): 55-61.

JIANG Ni, NING ZhenBo, GAN ZhiHua. The effect of epoxidized natural rubber on the properties of poly(lactic acid) [J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural Science), 2020,47(6):55-61.

环氧化天然橡胶对聚乳酸性能的影响

蒋妮 宁振勃 甘志华*

(北京化工大学 生命科学与技术学院,北京 100029)

摘要:通过溶液共混的方法制备了左旋聚乳酸(PLLA)/环氧化天然橡胶(ENR-50)共混物,研究了 ENR-50 对 PLLA 的热稳定性、结晶性、力学性能和降解性能的影响。结果表明,ENR-50 因环氧基团的存在,其引入可以显著提高 PLLA 的热稳定性。同时,分子运动性较高的弹性体虽不利于 PLLA 的成核,但可以提高其晶体生长速率。脆断面扫描电镜(SEM)结果表明,ENR-50 呈椭球状均匀分散于 PLLA 中,作为应力集中物,经退火处理一定时间后 ENR-50 可以显著提高 PLLA 的韧性。此外,10% (质量分数)以内 ENR-50 的引入并不影响 PLLA 的酶降解速率。

关键词:聚乳酸;环氧化天然橡胶;退火;降解性

中图分类号: O631.1 **DOI:** 10.13543/j.bhxbzr.2020.06.007

引言

聚乳酸是以小麦、稻谷以及玉米等富含淀粉的农作物为原料,经过发酵得到乳酸,然后通过聚合反应合成的高分子材料。聚乳酸不仅具有聚乙烯和聚苯乙烯等石油基聚合物的实用性能和成型加工性能,而且具有资源可再生、生物降解性、生物相容性、生物可吸收性、高强度以及良好的物理性能和服用性能等优点,因此,在生物医用高分子材料、纺织行业、汽车内饰、农用地膜和包装等行业具有广阔的应用前景^[1-2]。“中国制造 2025”已将聚乳酸等生物降解材料列入高分子材料领域重点发展对象。然而聚乳酸性脆、抗冲击性差以及热稳定性差等缺陷使其难以满足实际应用的复杂要求^[3-4],增韧改性是扩大聚乳酸应用的重要途径。

目前聚乳酸增韧改性的方法主要有共聚改性、交联改性及共混改性等^[5-7]。共混改性的工艺简单易行且成本低廉,是一种常用的改性方法。共混增

韧可分为弹性体增韧和非弹性体增韧,其中弹性体改性普遍存在“增韧不增强”的问题,因此聚乳酸弹性体增韧依然有待进一步的研究。

环氧化天然橡胶(ENR)是天然橡胶经化学改性,在其分子链的双键接上环氧基得到的。ENR 保持了天然橡胶的优良弹性,并且环氧基团的引入使橡胶分子的极性增大,从而可以提高橡胶与其他聚合物的相容性,因而可得到各种性能优异的复合材料^[8-10],例如 ENR/聚丙烯(PP)、ENR/尼龙 6(PA6)/三元乙丙橡胶(EPDM)等。

本文选用环氧化度为 50% 的环氧化天然橡胶(ENR-50),通过其优异的弹性和环氧键的活性来改善左旋聚乳酸(PLLA)的脆性和热稳定性,并通过退火处理调节 PLLA 的强度及韧性,所得结果为 PLLA 进一步改性和加工研究提供了基础数据。

1 实验部分

1.1 实验原料和仪器

1.1.1 实验原料

蛋白酶-K, Sigma-Aldrich 公司;ENR-50, 环氧化度为 50%, 数均相对分子质量为 308 400, 相对分子质量分布为 1.88, Rubber Research Institute (Sungai Buloh, 马来西亚); PLLA, 数均相对分子质量为 157 300, 相对分子质量分布为 1.57, 浙江海正化工股份有限公司。

收稿日期: 2020-09-17

基金项目: 国家自然科学基金(51973010);北京市自然科学基金(2182052)

第一作者: 女, 1981 年生, 讲师

* 通信联系人

E-mail: zhgan@mail.buct.edu.cn

1.1.2 实验仪器

Pyris 1 型热重分析仪(TGA),美国 Perkin-Elmer 公司;TAQ200 型差示扫描量热仪(DSC),美国 TA 公司;Leica DMLP 型偏光显微镜(POM),德国莱卡公司;JSM-6700F 型扫描电子显微镜(SEM),日本电子株式会社;D/Max-2500 型 X 射线衍射仪(XRD),日本理学(Rigaku)公司;Instron 3365 型台式万能材料试验机,美国 Instron 公司。

1.2 样品制备

将 PLLA 与 ENR-50 按一定质量比溶于氯仿中,50℃下搅拌过夜,然后将溶液浇于表面皿中,在通风橱中挥发溶剂后,室温下真空干燥数天,得到厚度为 0.14 mm 左右的 PLLA 与 ENR-50 的共混物浇铸膜,取其中一部分用于在 90℃退火。

根据 ENR-50 质量分数的不同,将共混物简写为 PLLA-y% ENR-50,其中 y% 为 ENR-50 的质量分数。

1.3 测试与表征

1.3.1 热失重分析

不同质量分数 ENR-50 的 PLLA 共混物浇铸膜的热降解在 TGA 上进行,氮气流速为 100 mL/min,将样品以 20℃/min 的速度升温至 550℃。

1.3.2 晶体结构测试

采用 XRD 测试样品晶体结构。聚合物膜采用 CuK α 射线($\lambda = 0.154$ nm, 电压 40 kV, 电流 200 mA)在 2θ 为 $6^\circ \sim 60^\circ$ 的范围内扫描,速度为 $0.02(^\circ)/s$ 。共混物的结晶度(X_c)可通过式(1)计算^[11]:

$$X_c = A_c / (A_c + A_a) \quad (1)$$

其中, A_c 和 A_a 分别为晶区和非晶区的面积。

1.3.3 结晶行为表征

采用 DSC 测试样品的等温结晶与熔融过程。称取 5~7 mg 样品,加热至 180℃熔融 3 min 后,以 50℃/min 的速度降至等温结晶温度(T_c),等温一段时间后,以 20℃/min 的速度加热至 180℃,记录该过程的等温和熔融曲线。

1.3.4 球晶形貌表征

将样品放于两玻璃片之间,在 200℃的热台上熔融并压薄后,迅速放于 120℃自制热台上等温结晶后,通过 POM 观察样品的球晶形貌。

1.3.5 拉伸测试

采用台式万能材料试验机测试样品的拉伸性能。样条尺寸为 10 mm × 50 mm × 0.14 mm,拉伸速

率为 10 mm/min,实验结果取 5 根样条中最具代表性的一个结果。

1.3.6 生物降解测试

将聚合物膜裁成 10 mm × 10 mm × 0.14 mm 的小块,质量记为 W_0 ,置于装有 5 mL 蛋白酶-K(质量浓度为 0.2 mg/mL)的 Tris-HCl 缓冲溶液(pH = 8.6)的样品瓶中,在 37℃、摇速为 100 r/min 的摇床中降解。降解到一定程度后,倒掉酶溶液,将样品用蒸馏水清洗 3 次以上,冷冻干燥并称重记为 W_1 ,计算失重率 R : $R = (W_0 - W_1) / W_0 \times 100\%$ 。为保证实验的可重复性,每组降解实验至少重复 3 次。这些薄膜断面经喷金后用于扫描电镜观察。

2 结果与讨论

2.1 热稳定性

PLLA 熔融温度与热降解温度接近,加工温度范围很窄,所以加工过程中会出现材料的降解,从而使其分子量大幅下降,导致力学性能显著降低。图 1 是不同质量分数 ENR-50 的共混物的热失重曲线。由图 1 可以看出,ENR-50 的引入显著提高了 PLLA 的热降解温度。高温下,PLLA 分子链中的酯键容易发生断裂,导致分子量降低。而在共混物中,PLLA 分子链断裂产生的羧基可以与 ENR-50 分子链中的环氧基发生交联反应^[12],该反应可以阻止 PLLA 分子量的迅速降低。通过该研究结果,预期熔融反应方法可提高 PLLA 和 ENR-50 的相容性。

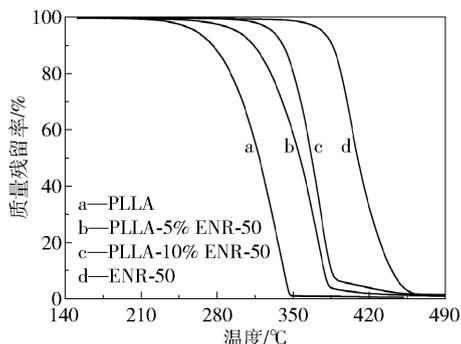


图 1 不同质量分数 ENR-50 的 PLLA 共混物浇铸膜的热失重曲线

Fig. 1 Thermal weight loss curves for PLLA cast films with different mass fractions of ENR-50

2.2 两相相容性

共混物相容性是决定共混物综合性能的一个重要因素,高分子共混物的相容性可以通过玻璃化转变温度(T_g)来判断。图 2 是 PLLA、ENR-50 和两者

共混物经过消除热历史并骤降至室温后的 DSC 升温曲线。通过图 2(a) 可以看到, 溶液浇铸得到的共混物具有两个 T_g , 分别对应两相的 T_g , 这说明 PLLA 和 ENR-50 两相的相容性较差。

通过热失重曲线可以推断, 经过熔融处理得到的共混物的两相相容性可能会有所提高。通过图 2(b) 可以看到, 在 225 °C 和 245 °C 下熔融挤出得到的共混物的 T_g 明显低于纯 PLLA 和溶液浇铸共混物的 T_g , 且随着熔融挤出温度的升高而降低, 该结果进一步证明了高温共混有利于提高 PLLA 和 ENR-50 的相容性。但遗憾的是, 研究发现通过熔融挤出得到的共混物的韧性很差 (245 °C 熔融挤出的共混物的断裂伸长率仅为 3%), 因此未对其做进一步的退火研究。

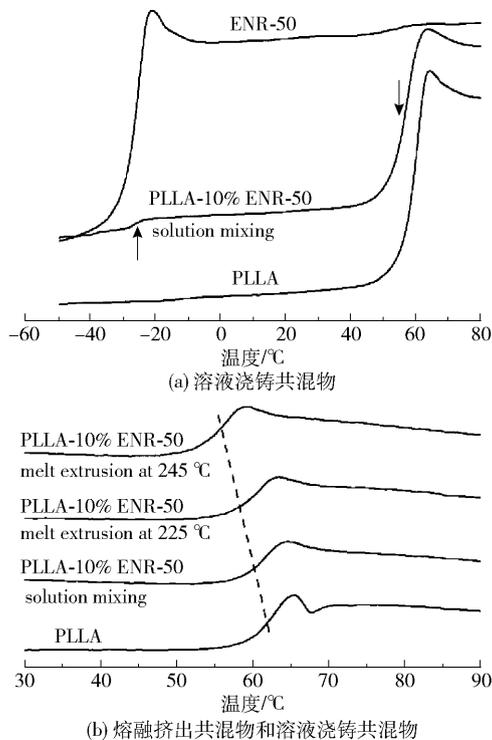


图 2 PLLA、ENR-50 和 PLLA-10% ENR-50 共混物在熔融淬火后的 DSC 升温曲线 (升温速率为 20 °C/min)

Fig. 2 DSC heating curves of PLLA, ENR-50 and PLLA-10% ENR-50 after a melt-quenching process (the heating rate was 20 °C/min)

2.3 ENR-50 对 PLLA 结晶行为的影响

图 3 是 PLLA 和共混物在 90 °C 退火不同时间后的 XRD 谱图。可以看到, 溶液浇铸得到的所有膜都是无定形的, 因此其力学强度必然较低。为了提高膜的力学强度, 采用了退火的方法。对比不同退火

时间后膜的 XRD 谱图可以发现, 所有膜在 (010)、(200)、(110)、(203) 和 (205) 晶面的衍射峰强度均随退火时间的延长而逐渐增强, 表明结晶度在逐渐增大。对比 90 °C 退火 0.5 h 和 2 h 的结果可以发现, 含有 ENR-50 的 PLLA 膜在退火过程中的结晶度升高速度明显大于纯 PLLA, 且 ENR-50 含量越高结晶度升高速度越大。但当退火时间足够长时, 所有膜的结晶度均为 66% 左右, 说明 ENR-50 的引入对 PLLA 的结晶度没有影响。由此可以得出结论, ENR-50 的引入可以提高 PLLA 的冷结晶速率, 但不改变其结晶度。

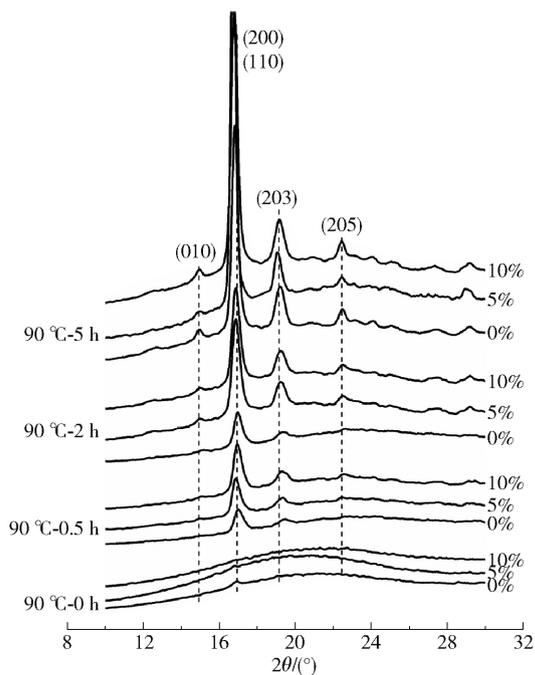


图 3 不同质量分数 ENR-50 的 PLLA 共混物浇铸膜在 90 °C 退火不同时间后的 XRD 谱图

Fig. 3 XRD patterns of PLLA cast films with different mass fractions of ENR-50 after annealing at 90 °C for different times

对结晶性生物降解高分子而言, 结晶性对其加工性能和力学性能的影响很大, 为了进一步明确 ENR-50 对 PLLA 结晶行为的影响, 研究了不同浇铸膜的等温结晶行为, 其在 105 °C 下的等温结晶与升温曲线如图 4 所示。可以看到, ENR-50 的引入对 PLLA 的熔点影响不大, 但显著延长了等温结晶时间, 即降低了 PLLA 的等温结晶速率, 这与冷结晶速率结果正好相反。

图 5 是 PLLA 和 PLLA/ENR-50 共混物在 120 °C 下等温结晶的 POM 照片。ENR-50 的引入降低了 PLLA 的晶核数, 因而球晶变大。综合 DSC 和

POM 结果可知,ENR-50 不利于 PLLA 基体的成核,因此降低了 PLLA 的等温结晶速率。

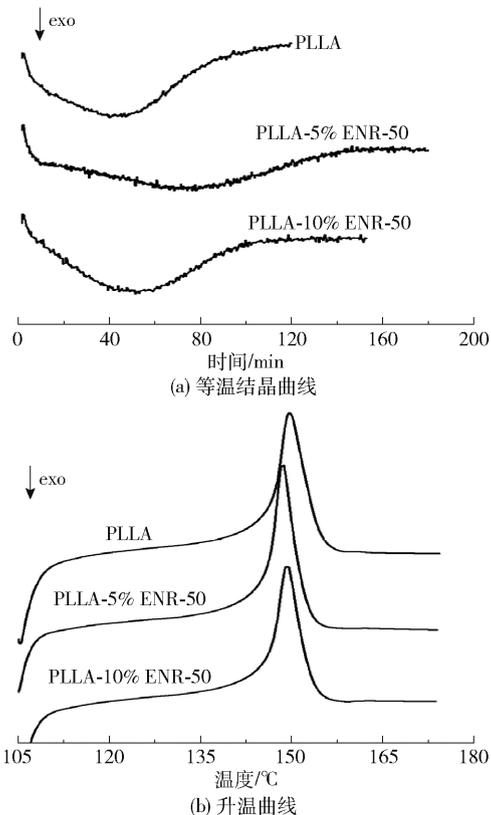


图4 不同质量分数 ENR-50 的 PLLA 共混物浇铸膜在 105 °C 的 DSC 等温结晶曲线与升温曲线(升温速率为 20 °C/min)

Fig.4 DSC isothermal crystallization curves at 105 °C and the heating curves of PLLA cast films with different mass fractions of ENR-50 (the heating rate was 20 °C/min)

聚合物的结晶速率包括成核速率和晶体生长速率,PLLA 在 90 °C 冷结晶时,晶核比较容易形成,但由于冷结晶温度较低,链段运动性较差,因此晶体生

长速率很慢,柔性 ENR-50 的引入可以提高 PLLA 的链段运动性,因此提高了共混物的冷结晶速率。而在高温下等温结晶时,ENR-50 的引入虽然有利于提高共混物的晶粒生长速率,但抑制了 PLLA 的成核(高温下等温结晶成核速率较慢,是结晶总速率的控制步骤)^[13],因此等温结晶速率显著降低。

2.4 ENR-50 和退火处理对 PLLA 相结构和力学性能的影响

图 6 是在 90 °C 退火不同时间后 PLLA 和 PLLA/ENR-50 共混浇铸膜的应力-应变曲线。溶液浇铸膜为无定形结构,因而膜的强度很低,但断裂伸长率很高(如图 6 中 90 °C-0 h 所示)。经退火处理后,所有样品的拉伸强度随着退火时间的延长而提高,而断裂伸长率逐渐降低。但值得注意的是,当退火时间达到 2 h 后,含 ENR-50 共混物的力学强度与纯 PLLA 相当,但断裂伸长率显著高于纯 PLLA。此外,质量分数为 5% 和 10% 的 ENR-50 对拉伸强度和断裂伸长率的影响没有明显区别(误差范围在 30% 以内),但实验中发现质量分数为 1% 的 ENR-50 对 PLLA 的力学性能基本无影响。后期工作可以继续提高 ENR-50 的含量以得到通过 ENR-50 最大程度替代价格较高的聚乳酸的理论依据。

共混物的力学性能与其相结构紧密相关,依赖于两相比例、分散相粒子尺寸与分布以及界面结构等^[14]。因此要明确共混物的断裂伸长率提高的原因,首先需要明确其相结构在退火过程中的变化。

图 7 是 90 °C 退火不同时间后的 PLLA 和 PLLA/ENR-50 共混浇铸膜低温脆断面的 SEM 图。因所有膜均是通过溶液浇铸得到,所以未退火膜脆断面的圆孔应该是由溶剂挥发造成的。在 ENR-50 质量分数为 5% 的 PLLA 共混膜中,ENR-50 呈椭球状

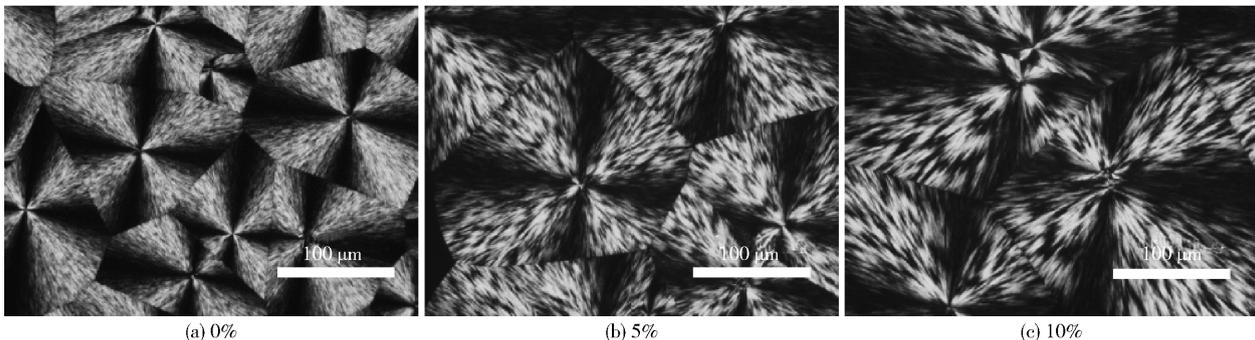


图5 不同质量分数 ENR-50 的 PLLA 共混物在 120 °C 等温结晶后的球晶形貌

Fig.5 Spherulite morphologies of PLLA blends with different mass fractions of ENR-50 after isothermal crystallization at 120 °C

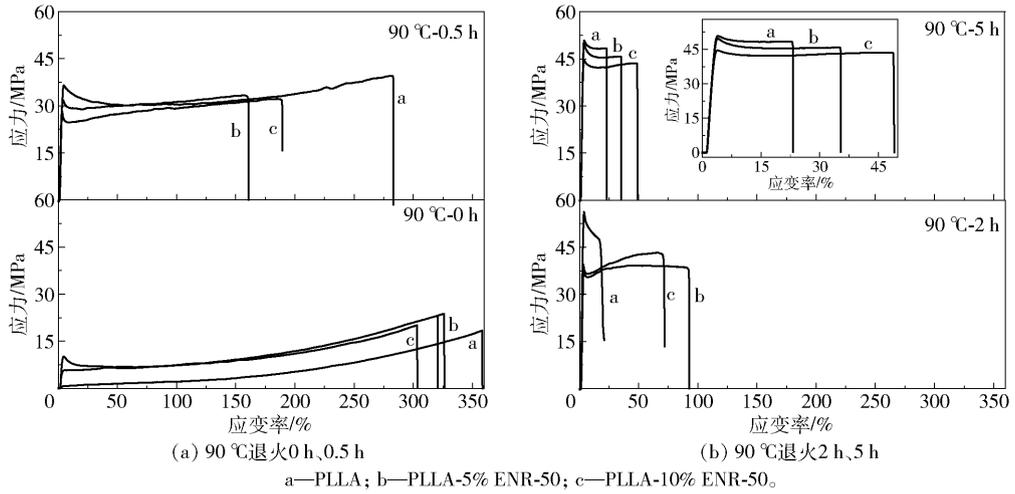


图 6 在 90 °C 退火不同时间后不同质量分数 ENR-50 的 PLLA 共混物浇铸膜的应力-应变曲线
Fig. 6 Stress-strain curves of the PLLA cast films with different mass fractions of ENR-50 after annealing at 90 °C for different times

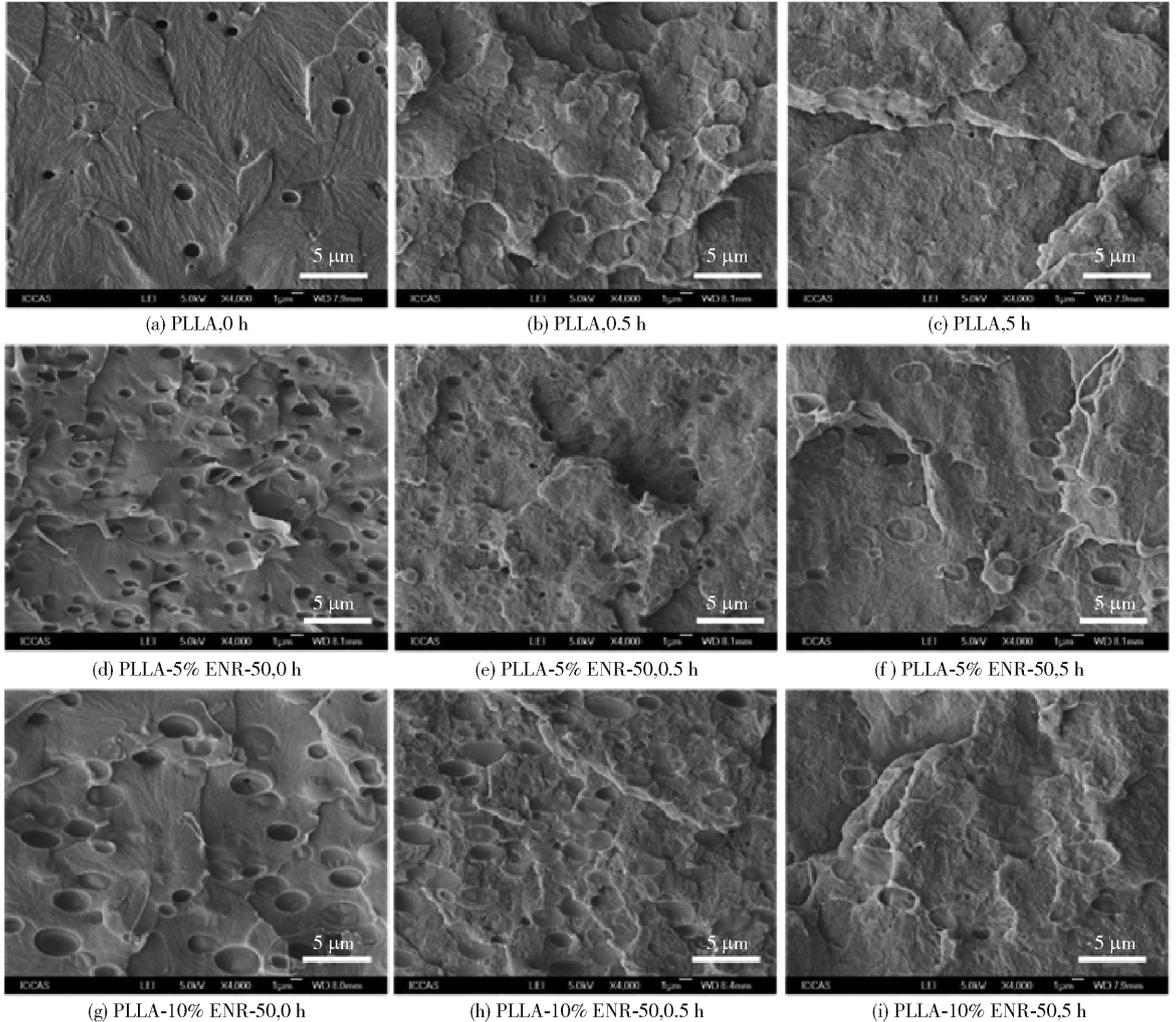


图 7 不同质量分数 ENR-50 的 PLLA 浇铸膜在 90 °C 退火不同时间后的脆断面 SEM 图

Fig. 7 SEM micrographs of fracture surfaces of PLLA cast films with different mass fractions of ENR-50 after annealing at 90 °C for different times

均匀分散于连续相 PLLA 基体中,长径在 $2\ \mu\text{m}$ 以内,而在 ENR-50 质量分数为 10% 的 PLLA 共混膜中,椭球状 ENR-50 颗粒的最大长径增至 $3.5\ \mu\text{m}$ 。SEM 结果表明,ENR-50 在 PLLA 中均匀分散,但由于两者相容性差,所以两相界面清晰可见。

经 $90\ ^\circ\text{C}$ 退火 0.5 h 后,发现共混物依然呈两相结构,但橡胶相尺寸显著降低。溶液浇铸所得膜因溶剂的挥发导致膜结构疏松,但在退火过程中,链段运动促使分子链紧密排列,因而孔隙率下降,膜结构逐渐变密实。此外,橡胶相具有弹性,容易被 PLLA 相挤压。所以,混合物经过退火后其内的椭球状橡胶相尺寸降低。然而,随退火时间延长至 5 h,发现橡胶相的尺寸反而增大了,但分布密度降低,这说明在退火过程中,除了 PLLA 基底的结晶外,还存在相分离过程。

PLLA 的结晶度随退火时间延长而提高,因而所有膜的拉伸强度提高,但韧性降低。通过退火过程中的形貌变化可知,链段运动促使分子链排列紧密,导致两相接触紧密,且结晶聚合物中的微晶类似于物理交联点,在 PLLA 结晶过程中,橡胶相会逐渐被 PLLA 晶体形成的物理交联点包围,因此界面相互作用力增强。所以,在拉伸过程中,被 PLLA 物理交联点包裹的橡胶微粒作为应力集中物,引发了大量的银纹而吸收了大量的能量,从而大大提高了 PLLA 的韧性^[15-17]。

2.5 ENR-50 对 PLLA 降解性能的影响

生物降解性是 PLLA 最重要的性质,因而在改善其他性能的同时,降解性的保留与否至关重要。图 8 是不同质量分数 ENR-50 的共混物浇铸膜在酶降解过程中的失重曲线。通过图 3 的 XRD 谱图可

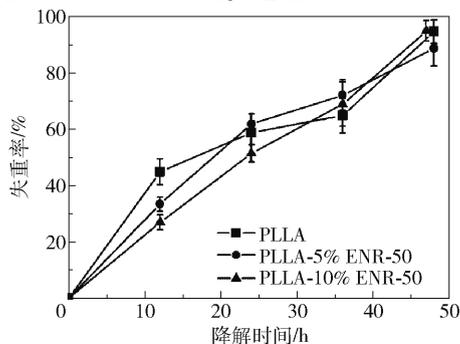


图 8 不同质量分数 ENR-50 的 PLLA 共混物浇铸膜在酶降解过程中的失重曲线

Fig. 8 Weight loss curves for PLLA cast films with different mass fractions of ENR-50 in the course of enzymatic degradation

以确定 3 种浇铸膜的结晶度几乎为零,因此,3 种膜的降解不受结晶度、片晶厚度等凝聚态结构的影响。通过失重曲线可以发现,在本文范围内 ENR-50 的引入基本不影响 PLLA 的生物降解速率。

3 结论

ENR-50 与 PLLA 的共混物虽是不相容体系,但 ENR-50 的引入可以显著提高 PLLA 的热稳定性,并提高其在退火过程中的冷结晶速率。此外,PLLA/ENR-50 共混浇铸膜经退火处理一定时间后,弹性体 ENR-50 的引入可以明显提高 PLLA 的韧性。10% (质量分数) 以内 ENR-50 的引入基本不影响 PLLA 的生物降解性。

参考文献:

- [1] NOIVOIL N, YOKSAN R. Oligo (lactic acid)-grafted starch: a compatibilizer for poly(lactic acid)/thermoplastic starch blend[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 160: 506-517.
- [2] MAKOWSKI T, SVYNTKIVSKA M, PIORKOWSKA E, et al. Multifunctional polylactide nonwovens with 3D network of multiwall carbon nanotubes[J]. Applied Surface Science, 2020, 527: 146898.
- [3] ALVES J L, ROSA P T V, REALINHO V, et al. The effect of Brazilian organic-modified montmorillonites on the thermal stability and fire performance of organoclay-filled PLA nanocomposites[J]. Applied Clay Science, 2020, 194: 105697.
- [4] FAN T T, QIN J W, LIN S L, et al. Enhancing crystallization behavior for optimized performances of poly(TMC-b-(LLA-ran-GA)) by PDLA/PLLA stereocomplex crystallization[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2020, 31(8): 1675-1687.
- [5] SATHORNLUCK S, CHOOCHOTTIROS C. Modification of epoxidized natural rubber as a PLA toughening agent[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2019, 136(48): 48267.
- [6] LIU W D, QIU J H, ZHU L X, et al. Tannic acid-induced crosslinking of epoxidized soybean oil for toughening poly(lactic acid) via dynamic vulcanization[J]. Polymer, 2018, 148: 109-118.
- [7] ZHANG D H, KANDADAI M A, CECH J, et al. Poly(L-lactide) (PLLA)/multiwalled carbon nanotube (MWCNT) composite: characterization and biocompatibility evaluation[J]. Journal of Physical Chemistry B, 2006, 110(26): 12910-12915.

- [8] 何兰珍, 杨丹. 环氧化天然橡胶的研究与应用[J]. 弹性体, 2005, 15(5): 60–65.
HE L Z, YANG D. Study and application of epoxidized natural rubber[J]. China Elastomerics, 2005, 15(5): 60–65. (in Chinese)
- [9] ZHANG Z, WU Q L, SONG K L, et al. Using cellulose nanocrystals as a sustainable additive to enhance hydrophilicity, mechanical and thermal properties of poly(vinylidene fluoride)/poly(methyl methacrylate) blend[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2015, 3(4): 574–582.
- [10] ZAIDI Z, MAWAD D, CROSKY A. Soil biodegradation of unidirectional polyhydroxybutyrate-co-valerate (PHBV) biocomposites toughened with polybutylene-adipate-co-terephthalate (PBAT) and epoxidized natural rubber (ENR)[J]. Frontiers in Materials, 2019, 6: 275.
- [11] ZHANG Z Y, LIU W T, LIU H, et al. The thermal behavior of γ -PA1010: evolution of structure and morphology in the simultaneous thermal stretched films[J]. Materials, 2020, 13(7): 1722.
- [12] LEE H K, ISMAIL J, KAMMER H W, et al. Melt reaction in blends of poly(3-hydroxybutyrate) (PHB) and epoxidized natural rubber (ENR-50) [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2005, 95(1): 113–129.
- [13] IANNACE S, NICOLAIS L. Isothermal crystallization and chain mobility of poly(L-lactide) [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1997, 64(5): 911–919.
- [14] 王经武. 塑料改性技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
WANG J W. Plastics modification technology[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004. (in Chinese)
- [15] 张权, 施用晞, 李洋, 等. 橡胶增韧塑料机理的探讨[J]. 分析测试学报, 1995, 14(5): 86–89.
ZHANG Q, SHI Y X, LI Y, et al. A study on the mechanism of plastics toughening by rubber[J]. Journal of Instrumental Analysis, 1995, 14(5): 86–89. (in Chinese)
- [16] 王炼石. 塑料/橡胶共混物的相结构与增韧作用(续)[J]. 塑料助剂, 2005, 6: 46–54.
WANG L S. Phase structure and toughening effect of plastic/rubber blends (continued) [J]. Plastics Additives, 2005, 6: 46–54. (in Chinese)
- [17] ABADYAN M, BAGHERI R, KOUCHAKZADEH M A. Fracture toughness of a hybrid-rubber-modified epoxy. I. synergistic toughening[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2012, 125(3): 2467–2475.

The effect of epoxidized natural rubber on the properties of poly(lactic acid)

JIANG Ni NING ZhenBo GAN ZhiHua*

(College of Life Science and Technology, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Poly(L-lactic acid) (PLLA)/epoxidized natural rubber (ENR-50) blends were prepared by solution casting, and the effects of ENR-50 on the thermal stability, crystallinity, mechanical properties and degradation properties of PLLA were studied. The results indicated that the introduction of ENR-50 significantly improved the thermal stability of PLLA due to the presence of its epoxy groups. In addition, although elastomers with higher molecular mobility are not conducive to the nucleation of PLLA, addition of ENR-50 did increase its crystal growth rate. Scanning electron microscope (SEM) micrographs of the fracture surface showed that ENR-50 was uniformly dispersed in PLLA with an ellipsoidal shape. As a stress concentrator, ENR-50 can significantly improve the toughness of PLLA after annealing for a certain time. In addition, the introduction of ENR-50 up to a mass fraction of 10% does not affect the enzymatic degradation rate of PLLA.

Key words: poly(lactic acid); epoxidized natural rubber; annealing; degradability

(责任编辑: 于少云)