

聚乳酸动态硫化热塑性弹性体的制备和性能

陈丽冰¹, 陈宇飞¹, 林顺¹, 耿壁珏¹, 沈思涛¹, 刘宏治¹, 陈金周²

(1.浙江农林大学, 临安 311300; 2.郑州大学, 郑州 450001)

摘要: **目的** 寻找合适的硫化剂制备具有良好回弹性的聚乳酸 (PLA) 基动态热塑性弹性体 (TPV)。**方法** 以丙烯酸酯橡胶 (ACM) 作为橡胶相, 分别选用三巯基均三嗪 (TCY)、六亚甲基二胺氨基甲酸盐 (HDC)、N,N'-双肉桂醛缩-1,6-己二胺 (DHD) 作为 ACM/PLA 共混体系的硫化剂, 研究这 3 种硫化剂与 ACM 或 PLA 混炼过程的扭矩曲线变化。**结果** 当每 100 g 橡胶-聚乳酸体系中添加 0.75 g 硫化剂时, 该 TPV 的硬度适中, 拉伸强度相对较高, 断裂伸长率基本相当, 永久变形率为最小 (26%)。加入 TCY 硫化剂后, 材料中的橡胶相由原来的球状颗粒转变为柱状颗粒, 分布于 PLA 基体中。**结论** TCY 作为硫化剂能够制备得到具有良好力学性能的 PLA 基 TPV。

关键词: 聚乳酸; 丙烯酸酯橡胶; 动态硫化; 热塑性弹性体; 力学性能

中图分类号: TB484.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2017)11-0045-05

Preparation and Properties of PLA-based Dynamic Vulcanizates

CHEN Li-bing¹, CHEN Yu-fei¹, LIN Shun¹, GENG Bi-yao¹, SHEN Si-tao¹,
LIU Hong-zhi¹, CHEN Jin-zhou²

(1. Zhejiang A & F University, Lin'an 311300, China; 2. Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

ABSTRACT: The work aims to find a suitable vulcanizing agent to prepare poly(lactic acid) (PLA)-based dynamic vulcanizates (TPV) with good resilience. With acrylic rubber (ACM) as a rubbery phase, trithiocyanuric acid (TCY), hexamethylene diamine carbamate (HDC), and N,N'-dicinnamal-1,6-hexamethylenediamine (DHD) were respectively used as a vulcanizing agent for ACM/PLA blend system. The variation of torque curves of these three vulcanizing agents with ACM or PLA during melt-compounding was analyzed. TCY was found to be the most suitable vulcanizing agent for the ACM/PLA TPV system among these three vulcanizing agents. When the content of TCY was 0.75 g, the hardness of TPV was moderate, the tensile strength was high and the elongation at break was similar to others, but the rate of the permanent deformation was the smallest, only 26%. After addition of TCY, the morphology of rubbery phase in the TPV materials was changed from the original spherical shape to the cylindrical one, distributed in PLA matrix. TCY can be used as vulcanizing agent to prepare PLA-based TPV with good mechanical properties.

KEY WORDS: PLA; ACM; TPV; mechanical properties

动态硫化热塑性弹性体 (TPV) 是一类采用动态硫化技术制备的共混型热塑性弹性体^[1]。动态硫化是指将低比例的热塑性塑料与高比例的橡胶熔融共混, 在交联剂和强烈剪切作用下, 橡胶相分碎成大量的交联颗粒后, 分散在热塑性树脂基体中的过程^[2-3]。橡胶微区的交联, TPV 材料具有良好的弹性, 而热塑性树脂基体则赋予其加工流动性。TPV 正在越来越多地替代传统的硫化橡胶, 应用于汽车、电线电缆、消费

品、医疗、建筑和包装等行业, 成为增长最快、最具发展前途的高分子材料品种之一^[4]。商业化 TPV 基材仍以不可再生的石油基塑料为主, 如聚丙烯和尼龙。随着石油等不可再生资源的逐渐枯竭, 以及人们对环境保护和可持续发展的日益重视, 选用“绿色”的生物基高分子材料替代传统的石油基高分子材料制备 TPV 具有重要的研究价值和广阔的市场前景。

聚乳酸 (PLA) 是由淀粉或蔗糖发酵制备的乳酸为

收稿日期: 2016-12-15

基金项目: 浙江省自然科学基金(LY15E030007); 国家自然科学基金(51573169); 浙江省大学生科技创新活动计划暨新苗人才计划(2016R412017); 浙江农林大学科研发展基金(2013FR088)

作者简介: 陈丽冰(1996—), 女, 浙江农林大学本科生, 主攻聚乳酸基弹性体。

通讯作者: 刘宏治(1977—), 男, 博士, 浙江农林大学教授, 主要研究方向为生物质材料的开发与应用。

单体,聚合而成的一种热塑性脂肪族聚酯^[5-6]。PLA 由于具有良好的生物降解性、力学性能以及加工性能,被公认为是最有前途取代传统石油基塑料的生物基塑料之一^[7-8],因此 PLA 是制备生物基 TPV 的理想热塑性塑料。目前,国内外学者在 PLA 基 TPV 方面已进行诸多探索^[9-11]。研究发现,目前适用于聚丙烯基 TPV 常用的有机过氧化物硫化体系很容易诱发 PLA 基体交联或热降解^[9],对 TPV 材料的性能不利。此外,大多数聚烯烃橡胶与 PLA 的相容性不佳^[10],直接进行动态硫化无法获得性能满意的 TPV 材料。丙烯酸酯橡胶(ACM)具有优良的耐油、耐高温、耐老化、抗紫外线等性能,并且 ACM 与 PLA 都属于极性材料,相容性较好^[12-14],是制备具有良好性能的 PLA 基 TPV 的理想橡胶材料。文中选用 ACM 为橡胶相,采用动态硫化工艺制备基于 ACM/PLA 共混体系的 TPV 材料,分别对比研究三硫基三嗪、六亚甲基二胺氨基甲酸盐和 N,N'-二次肉桂基-1,6-己二胺 3 种不同硫化剂对 ACM 橡胶的硫化效果和 PLA 扭矩的影响规律,优化出最佳的硫化剂品种,并考察该硫化剂的用量对该 PLA 基 TPV 力学性能以及形态结构的影响规律。

1 实验

1.1 原材料

原材料:聚乳酸(PLA,牌号 4032D),熔融指数为 5~10 g/10 min(210 ℃, 2.16 kg),美国 NatureWorks 的产品,光学纯度 98.6%;丙烯酸酯橡胶(ACM,牌号 AR51,门尼指数 ML(1+4)100 ℃为 50.0~60.0),购自上海立深行国际贸易有限公司;三硫基三嗪(TCY)、六亚甲基二胺氨基甲酸盐(HDC)和 N,N'-二次肉桂基-1,6-己二胺(DHD),购自四川自贡天龙化工有限公司,皆为工业纯。

1.2 实验仪器

实验仪器:密炼机(LH200,上海科创橡塑机械设备有限公司)、平板硫化机(XLB-D,湖州顺力橡胶机械有限公司)、万能力学试验机(CMT4304, MIS 系统(中国)有限公司)、邵氏硬度计(LAC-J,上海伦捷机电仪表公司)、透射电子显微镜(TEM)(JEM-1230,日本电子)。

1.3 试样制备

共混前,PLA 和 ACM 分别置于 80, 45 ℃的鼓风烘箱中干燥 48 h。将 30 份 PLA 粒料置于密炼机中(密炼温度为 185 ℃,转速为 80 r/min),2~3 min 完全熔融后,加入 70 份 ACM。混合均匀后,加入一定量的硫化剂进行动态硫化。5 min 后,取出物料,在平板硫化机上热压(185 ℃,试样加压压力 20 MPa)

成大约 1 mm 厚的薄片,然后裁剪成 ASTM D412 标准中 Die-C 型哑铃状拉伸样条。

1.4 表面硬度

邵氏 A 型硬度按照 GB/T 531.1—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶压入硬度试验方法邵氏硬度计法(邵尔硬度)》进行测试,每个样品重复测试 3 次,取其平均值。

1.5 拉伸性能

拉伸性能按照 GB/T 528—2009《硫化橡胶或热塑性橡胶拉伸应力应变性能的测定》用万能力学试验机进行测试,拉伸速率为 500 mm/min。每个样品重复测试 6 个,取其平均值。拉断永久变形按照 GB/T 528—1998 进行测试,将断裂后的试样放置 3 min,再把断裂试样拼接在一起,测量标距的长度,按式(1)计算拉伸永久变形,每个样品重复测试 6 个,取其平均值。

$$S_b = \frac{100(L_1 - L_0)}{L_0} \quad (1)$$

式中: S_b 为拉伸永久变形值(%); L_1 为试样断裂 3 min 后,将断裂试样拼接后的标距长度(mm); L_0 为初始试样的标距长度(mm)。

拉伸 100%的永久变形:将拉伸试样以 500 mm/min 速率拉至应变 100%后,停止拉伸,允许其自然回复至应力为 0,并记录下应力-应变曲线。

1.6 TEM 分析

将 TPV 样条冷冻超薄切片后,采用 TEM 观察其微观相结构,加速电压为 80 kV。

2 结果与讨论

2.1 硫化剂的选择

3 种不同硫化剂与 ACM 或 PLA 的混炼曲线见图 1,3 种硫化剂用量固定为 1.5 g,表示每 100 g 橡胶-聚乳酸体系中添加 1.5 g 硫化剂,下同。从图 1a 可看出在 ACM 中加入 TCY 或 DHD 硫化剂后,扭矩都有所增大。这表明这 2 种硫化剂都可用于交联 ACM。HDC 加入 ACM 后,虽然扭矩开始随着时间先增大,但随后又迅速减小。混炼后的物料呈现为低强度的多孔状固体,这可能是由于该硫化剂与 ACM 交联程度过高所致,因此,该硫化剂不适合用作 ACM/PLA 共混体系的硫化剂。图 1b 是 3 种硫化剂分别对 PLA 扭矩的影响规律。从图 1 中可以看出,添加 1.5 g HDC 后,PLA 的扭矩迅速下降,而 DHD 加入后,PLA 扭矩首先急剧下降,然后再上升趋于稳定,但最后的平衡扭矩较纯 PLA 的扭矩显著降低。结果表明,这 2

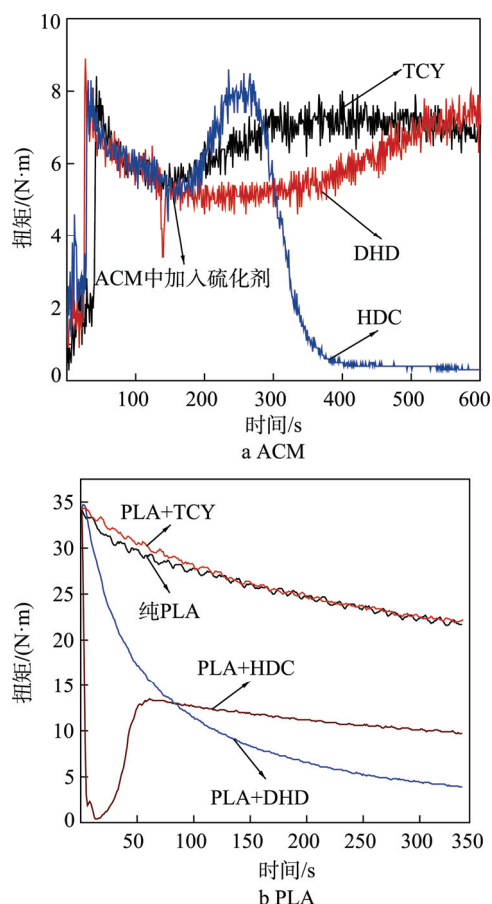


图 1 ACM 或 PLA 加入不同硫化剂的扭矩曲线

Fig.1 Torque curves during melt-compounding different types of curing agents with ACM or PLA

种硫化剂对 PLA 都有较为明显的热降解作用。PLA 中加入 1.5 g TCY 后,共混物的扭矩曲线与纯 PLA 的扭矩曲线几乎吻合,因此,不同于 HDC 和 DHD,TCY 交联 ACM 的同时并未诱导 PLA 发生明显降解,因此 TCY 更适合作为 ACM/PLA 共混 TPV 体系的硫化剂。

2.2 TCY 用量对 PLA 基 TPV 邵氏 A 硬度的影响

TCY 用量对 ACM/PLA 基 TPV 邵氏硬度的影响规律见图 2。从图 2 中可知,当 TCY 质量未超过 0.50 g

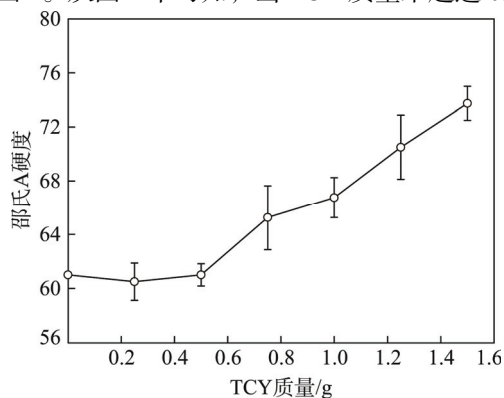


图 2 TCY 用量对 ACM/PLA TPV 邵氏硬度的影响

Fig.2 Effects of added TCY contents on shore hardness of ACM/PLA TPV materials

时,该 TPV 的邵氏 A 硬度随着硫化剂用量增加未发生明显的变化。但是,当 TCY 质量大于 0.50 g 时,材料的硬度逐渐增加。这可能是由于当 TCY 用量达到一定范围后,随着其用量的增加,ACM 橡胶的交联程度提高,从而导致材料硬度增大。但是,在 TCY 质量小于 1.00 g 时,TPV 的硬度 H_A 能保持在 66 以下。

2.3 TCY 用量对 TPV 拉伸性能的影响

ACM/PLA TPV 材料的拉伸强度和断裂伸长率随 TCY 用量的变化曲线见图 3。由图 3a 可知,随着 TCY 用量的增加,TPV 的定伸应力(100%)和断裂拉伸强度都呈现总体上升的趋势。TCY 的质量为 0.75 g 时,TPV 的断裂拉伸强度和拉伸强度(100%)分别为 7.37 MPa 和 6.03 MPa。图 3b 反应了 TCY 用量对 ACM/PLA TPV 断裂伸长率的影响。从图 3 中可以看出随着硫化剂用量的增加,TPV 的断裂伸长率总体呈下降趋势。当 TCY 质量大于 0.7 g 时,断裂伸长率下降趋势变缓。当 TCY 质量为 0.75 g 时,材料的断裂伸长率最低,但仍然在 200% 以上。

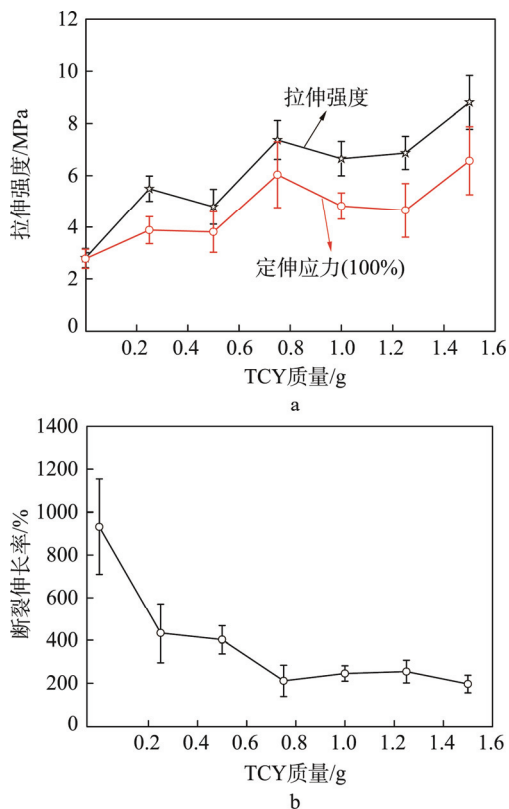


图 3 TCY 用量对 ACM/PLA TPV 拉伸强度和断裂伸长率的影响

Fig. 3 Tensile strength and elongation at break of ACM/PLA based TPV with different contents of TCY

2.4 TCY 用量对 TPV 拉伸永久变形的影响

TCY 用量对 TPV 的拉伸永久变形的影响规律见图 4。从图 4 中可以发现,当添加 TCY 后,TPV 的拉伸永久变形率出现较大幅度的降低。在 TCY 质量

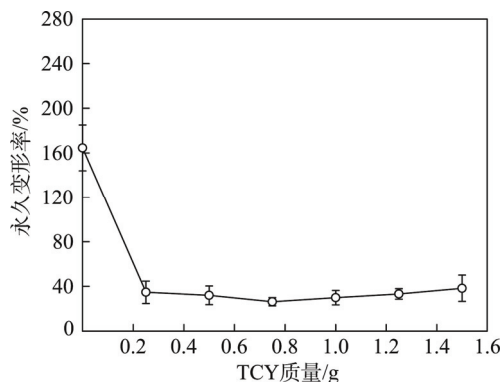


图4 TCY用量对ACM/PLA TPV拉伸永久变形的影响

Fig.4 Effect of added TCY contents on tensile set-after-break of ACM/PLA TPV

超过 0.2 g 后,下降的趋势趋缓。当质量为 0.75 g 时,永久变形率达到最低(26.33%)。这是由于 TCY 用量加入后,诱导 ACM 橡胶内部形成交联网络,从而使 TPV 具备了良好的弹性回复性能。

2.5 TCY 用量对 TPV 回弹性能的影响

TCY 用量对 TPV 样条回弹性能的影响见图 5, PLA/ACM 的质量比 30:70。由图 5 可知,在 TCY 用量较低时,TPV 的回弹性能和强度都较差,这是因为在低硫化剂含量的情况下,橡胶相尚未完全交联,而拉伸强度主要来自 TPV 中 PLA 相的贡献。随着 TCY 用量的增加,ACM 橡胶粒子的交联密度随之增大,密集交联网络的化学键有效防止分子链之间的相对滑移,导致 TPV 的拉伸强度增加,从而影响了材料的回弹性能。当 TCY 质量为 0.75 g 或 1.25 g 时,材料的拉伸强度和回弹性能最佳。当 TCY 质量为 1.5 g 时,TPV 的回弹性反而下降,这很有可能是 ACM 橡胶交联程度过高导致的。

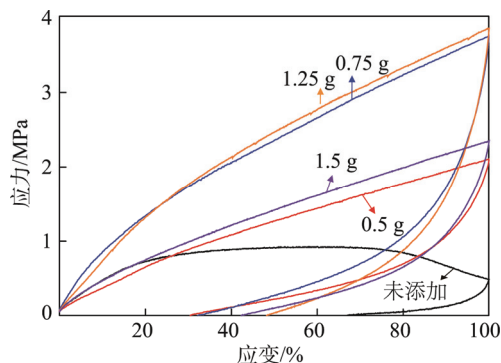


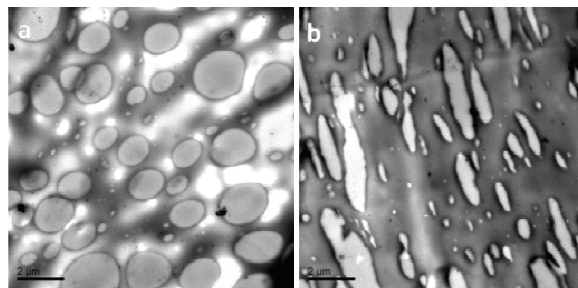
图5 不同 TCY 用量制备 TPV 材料的应力-应变曲线

Fig.5 Stress-strain curves of TPV prepared by different contents of added TCY

2.6 微观形态

未添加 TCY 和添加 0.75 g TCY 的 TPV 样品的 TEM 照片见图 6。通过对比发现,添加 TCY 后,TPV

样品中的橡胶颗粒在形状和尺寸上都发生了明显的改变。对于未添加 TCY 的样品,橡胶相呈现半径约为 1.8 μm 的球状颗粒,而在加入 0.75 g TCY 之后,橡胶相转变为长约 1.6 μm ,宽约 0.4 μm 的柱状颗粒,这可能是导致材料力学性能发生改变的主要原因。同时,这也符合热塑性弹性体有限元模型中关于粒径对形变影响的论述^[15],即当应力集中在与拉伸方向垂直的方向,在与拉伸方向垂直的基体上,应变很小时即发生屈服,在与拉伸方向平行的基体上,应变很大时才发生屈服,这部分基体被称为弹性域,起着使应变回复的作用。在没有添加 TCY 时,橡胶颗粒呈现球状,由于其三维尺寸上的均一性,虽然使其在承受应力后难以恢复到初始形状,不具备回弹性,但是却保证了其不易被应力破坏,故断裂伸长率较佳。在添加了 0.75 g 后,橡胶颗粒变成柱状,由于部分橡胶颗粒沿着应力方向排布,因而使得其在承受应力后能够恢复到初始的形状,从而使得其具备回弹性。同时,也有部分颗粒是沿着应力垂直方向排布,从而赋予材料较好的断裂伸长率。



a 未添加 TCY

b 添加 TCY

图6 未添加 TCY 和添加 0.75 g TCY 的 TPV 样品的透射电镜照片

Fig.6 TEM images of the TPV without adding TCY and with 0.75 g TCY

3 结语

用 TCY 作为 ACM/PLA 共混体系的硫化剂,成功制备出具有良好回弹性能的 PLA 基 TPV。当 TCY 质量为 0.75 g 时,该 TPV 的硬度适中,拉伸强度相对较高,断裂伸长率基本相当,而永久变形率为最小,仅为 26%。综合来看,其力学性能最佳。此外,TPV 的微观相结构从球状颗粒转变为柱状颗粒,使得该 TPV 材料具备较好的回弹性和断裂伸长率。研究将会为生物基 TPV 材料的设计和性能的优化提供新的思路 and 理论指导,并为推动 PLA 材料提供数据支撑。

参考文献:

- [1] 陈尔凡,韩云凤,邓雯雯,等. 动态硫化热塑性弹性

- 体的研究进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2011, 27(3): 171—174.
- CHEN Er-fan, HAN Yun-feng, ZHENG Wen-wen, et al. The Development of Dynamically Vulcanized Thermoplastic[J]. Polymeric Materials Science and Engineering, 2011, 27(3): 171—174.
- [2] MA Pi-ming, XU Peng-wu, LIU Wang-cheng, et al. Bio-based Poly (Lactide)/Ethylene-co-vinyl Acetate Thermoplastic Vulcanizates by Dynamic Crosslinking: Structure vs. Property[J]. RSC Advances, 2015, 5(21): 15962—15968.
- [3] 陈宇飞, 刘宏治, 魏金光, 等. 聚乳酸热塑性弹性体的研究进展[J]. 高分子通报, 2015(5): 21—35.
- CHEN Yu-fei, LIU Hong-zhi, WEI Jin-guang, et al. Research Progress of Poly(Lactic Acid) Thermoplastic Elastomer[J]. Chinese Polymer Bulletin, 2015(5): 21—35.
- [4] 钱伯章. 国内外热塑性弹性体市场与产品开发进展[J]. 化工新型材料, 2011, 39(8): 65—79.
- QIAN Bo-zhang. The Thermoplastic Elastomer Markets and Product Progress at Home and Abroad[J]. New Chemical Materials, 2011, 39(8): 65—79.
- [5] THONGPIN C, KUTTANATE N, KAMPUANG K, et al. Study of Dynamic Vulcanized PLA/ENR TPV Filled with Various Organic Modified MMT (OMMT)[J]. Journal of Metal, Materials and Minerals, 2012, 22(2): 105—117.
- [6] 尹兴, 孙诚, 李悦, 等. 纳米纤维素/聚乳酸复合包装薄膜的制备及表征[J]. 包装工程, 2016, 37(17): 70—74.
- YIN Xing, SUN Cheng, LI Yue, et al. Preparation and Characterization of Cellulose Nanofibers/Poly Lactic Acid Composite Packaging Films[J]. Packaging Engineering, 2016, 37(17): 70—74.
- [7] THONGPIN C, KLATSUWAN S, BORKCHAIYAP OOM P, et al. Crystallization Behavior of PLA in PLA/NR Compared with Dynamic Vulcanized PLA/NR[J]. Journal of Metal, Materials and Minerals, 2013, 23(1): 53—59.
- [8] 班长伟, 牛明军, 段瑞侠, 等. 聚乳酸/壳聚糖复合材料的制备及性能研究[J]. 包装工程, 2015, 36(23): 72—74.
- BAN Chang-wei, NIU Ming-jun, DUAN Rui-xia, et al. Preparation and Properties of PLA/Chitosan Composites[J]. Packaging Engineering, 2015, 36(23): 72—74.
- [9] CHEN Yu-kun, YUAN Dao-sheng, XU Chuan-hui. Dynamically Vulcanized Biobased Polylactide/Natural Rubber Blend Material with Continuous Cross-linked Rubber Phase[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2014, 6(6): 3811—3816.
- [10] TANRATTANAKUL V, BUNKAWE P. Effect of Different Plasticizers on the Properties of Bio-based Thermoplastic Elastomer Containing Poly(lactic acid) and Natural Rubber[J]. Express Polymer Letters, 2014, 8(6): 387—396.
- [11] KANG Hai-lan, HU Xiao-ran, LI Man-qiang, et al. Novel Biobased Thermoplastic Elastomer Consisting of Synthetic Polyester Elastomer and Polylactide by in Situ Dynamical Crosslinking Method[J]. Rsc Advances, 2015, 5(30): 23498—23507.
- [12] 杨奇, 徐炳强, 杨守洁. 一种具有优良特性橡胶的研究[J]. 陕西理工学院学报(自然科学版), 2011, 27(3): 82—86.
- YANG Qi, XU Bing-qiang, YANG Shou-jie. Study of Excellent Characteristics of Rubber[J]. Journal of Shaanxi University of Technology (Natural Science Edition), 2011, 27(3): 82—86.
- [13] 水晓雪, 盛文佳, 由吉春, 等. 固化条件对环氧树脂/丙烯酸酯橡胶共混体系结构与性能的影响[J]. 高分子学报, 2012(11): 1234—1242.
- SHUI Xiao-xue, SHENG Wen-jia, YOU Ji-chun, et al. Influence of Curing Conditions on Phase Behavior and Properties of Epoxy/ACM Blends[J]. Acta Polymerica Sinica, 2012(11): 1234—1242.
- [14] 王暖, 李超芹. ACM/PA12 热塑性弹性体的制备及性能研究[J]. 塑料工业, 2016, 44(6): 12—16.
- WANG Nuan, LI Chao-qin. The Preparation and Properties of ACM/PA12 Thermoplastic Elastomer[J]. China Plastics Industry, 2016, 44(6): 12—16.
- [15] 李超群, 姜治伟, 王玉荣, 等. 共混型热塑性弹性体的形变机理[J]. 高分子材料科学与工程, 2008, 24(4): 10—13.
- LI Chao-qun, JIANG Zhi-wei, WANG Yu-rong, et al. The Deformation Mechanism of Thermoplastic Elastomer[J]. Polymeric Materials Science and Engineering, 2008, 24(4): 10—13.