

SBS 共混增韧 PLA 复合材料的制备与性能

Fabrication and Properties of PLA Composites
Toughened by SBS

杨继年¹, 许爱琴², 程国君¹, 于秀华¹

(1 安徽理工大学 材料科学与工程学院, 安徽 淮南 232001;

2 沃利帕森工程技术有限公司 南京分公司, 南京 210019)

YANG Ji-nian¹, XU Ai-qin², CHENG Guo-jun¹, YU Xiu-hua¹

(1 School of Materials Science and Engineering, Anhui University of
Science and Technology, Huainan 232001, Anhui, China; 2 Worley
Parsons China Nanjing Office, Nanjing 210019, China)

摘要: 采用熔融共混与模压成型工艺制备了苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物(SBS)共混增韧 PLA 复合材料, 考察了 SBS 的添加量对共混体系的微观形貌、力学性能和热性能的影响。结果表明, SBS/PLA 复合材料呈现典型的“海-岛”两相结构, SBS 粒子在基体中分散均匀且与 PLA 间具有较好的界面结合; 随着 SBS 质量分数的增加, SBS/PLA 复合材料的抗拉强度和弹性模量均下降, 而断裂伸长率和冲击韧性呈持续上升的变化趋势; SBS 的引入使 PLA 的热分解温度向高温区偏移, 显著改善了 SBS/PLA 复合材料的热稳定性。

关键词: 聚乳酸; 苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物; 增韧; 热稳定性

doi: 10.3969/j.issn.1001-4381.2013.10.003

中图分类号: TQ323.9 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2013)10-0020-04

Abstract: The composites of poly (lactic acid) (PLA) toughened by styrene-butadiene block copolymer (SBS) were prepared *via* molten blending and compression molding. The effects of SBS contents were investigated on the morphologies, mechanical and thermal properties of composites. The results show that typical droplet-matrix morphologies of SBS/PLA composites were observed with well dispersed SBS particles in matrix and fine interfacial adhesion between SBS and PLA. The tensile strength and elastic modulus were decreased, however, the elongation at break and impact toughness of SBS/PLA composites were constantly increased with increasing SBS mass fraction within the range of research. The heat stability of SBS/PLA composites was greatly improved by the introduction of SBS with the evidence of thermo-decomposing temperature shifting to high temperature zone obviously.

Key words: poly (lactic acid); styrene-butadiene block copolymer; toughening; thermal stability

聚乳酸(PLA)是以植物淀粉为原料,通过人工合成的热塑性高分子材料,具有植物原料的可再生性、优异的生物相容性和可吸收性及可完全生物降解等特性,可广泛应用于农业、生物医药及包装材料等领域^[1]。近年来,由于石油资源的日益短缺,作为石油基高分子材料的最具潜力的替代材料之一,PLA 获得了快速发展,相关研究较多且新产品不断涌现。但由于 PLA 的柔韧性差、冲击韧性低且低温脆性尤为明显,也在很大程度上限制了其在要求较高抗冲击性能制品中的应用;对此国内外的研究人员通过接枝、共聚、共

混及添加增塑剂等物理和化学方法对 PLA 进行了大量的改性研究^[2-4],其中以物理共混高聚物的途径最为简便有效且增韧效果显著^[5-12]。

作为热塑性弹性体,苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物(SBS)在常温下具有橡胶的高弹性和高温下的可塑性决定了其具有相对较高的拉伸强度、优异的低温韧性和易于加工的优点,因此常用作聚丙烯(PP)、聚乙烯(PE)、聚苯乙烯(PS)等通用塑料的增韧改性剂^[13-15],但目前有关 SBS 增韧改性 PLA 的研究还鲜有报道。鉴于此,本研究拟选用 SBS 为增韧剂,以 PLA 为基体

树脂,通过熔融共混合模压成型工艺制备 SBS/PLA 复合材料,并考察 SBS 的含量对复合体系的力学性能、热性能和加工特性的影响规律,为该材料的应用提供必要的基础数据。

1 实验

1.1 主要原料与试剂

聚乳酸(PLA),REVODE201,粒料,熔融指数为 20~30g/10min,浙江海正生物材料有限公司提供;苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物(SBS),4452,充油型粒料,熔融指数为 2.1~3.5g/10min,中国石化北京燕山分公司;二甲基硅油,分析纯,天津博迪化工提供。

1.2 试样制备

按配方称取一定比例的 SBS 和 PLA,先置于真空烘箱中于 80℃ 干燥 30min 后进行预混合,再用 XK-160 双辊开炼机进行熔融共混(130~145℃,30min),随后将共混料置于经过预热(145℃)的模具中(400mm×400mm×4mm,二甲基硅油为脱模剂),在 350×350 平板硫化机上于温度为 145℃、压力为 15MPa 下进行热压成型 10min(排气 2 次),最后经水冷得到 SBS/PLA 复合材料。实验中 SBS 与 PLA 的质量比分别为 0/100,5/95,10/90,15/85,20/80 和 25/75。

1.3 测试与表征

SBS/PLA 复合材料的微观形貌用 S-3000N 扫描电镜(SEM)观察,试样断面进行喷金处理。热重实验(TGA)在 SDT2960 型热失重及高温差联用仪上进行,测试条件为氮气气氛(60mL/min),升温速率 10℃/min。拉伸性能测试按照 GB/T 1040.1—2006 在 WDW-50 型万能电子试验机上进行(速率 2mm/min),冲击试验按照 GB/T 1043.1—2008 用 TCJ—25J 型冲击试验机测试(简支梁,无缺口,跨距 60mm);结果取 5 组试样的平均值。

2 结果与讨论

2.1 SBS/PLA 复合材料的微观形貌

图 1 为室温下 SBS 粒子在复合材料冲击断面中的分布状况及与基体间的界面结合的 SEM 图。由图 1 可以看出,当添加量较低(质量分数为 5%)时,SBS/PLA 复合材料呈现出明显的“海-岛”两相结构,冲击断面较为平整,此时 SBS 粒子的直径为 0.5~1.5μm,呈类球型在 PLA 连续相中均匀分散,未见明显的团聚现象(图 1(a)),高倍 SEM 照片(见图 1(b))显示 SBS 粒子与 PLA 之间界面变得模糊,具有一定的相容性。从图 1(c)和图 1(d)可以看出,当 SBS 的质量分数较高(15%)时,冲击断面的粗糙度明显增加,呈现明显的

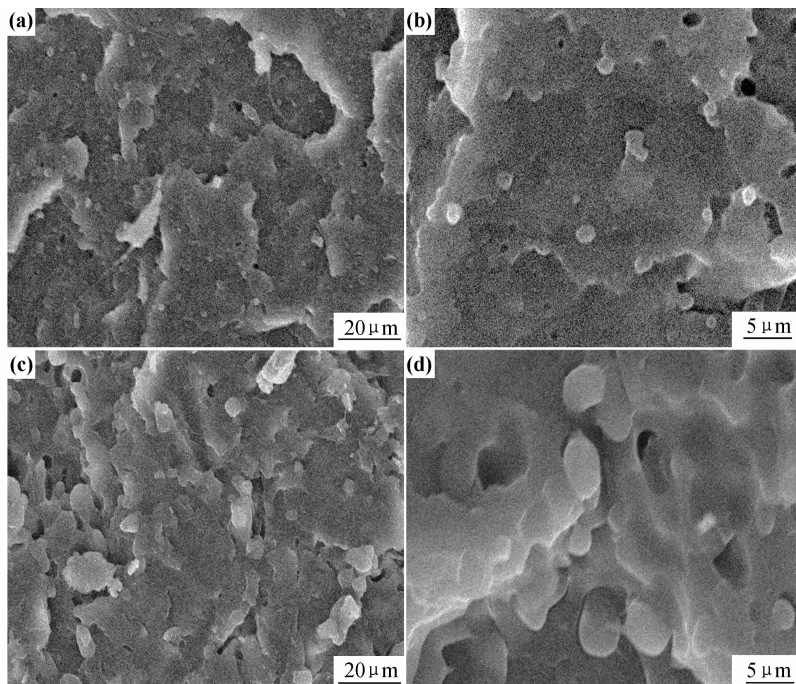


图 1 SBS/PLA 复合材料冲击断面的微观形貌

(a)5%SBS;(b)5%SBS(高倍);(c)15%SBS;(d)15%SBS(高倍)

Fig.1 Morphologies of impact fracture surface of SBS/PLA blends

(a)5%SBS;(b)5%SBS (high magnification);(c)15%SBS;(d)15%SBS(high magnification)

韧性断裂现象,此时体系中的 SBS 粒子呈现不规则形状,其粒径多为 $5\mu\text{m}$ 左右,这主要是由于当 SBS 的含量较高时,在熔融共混过程中分散的 SBS 小粒子重新聚集成大粒子的概率增大的缘故。

2.2 SBS/PLA 复合材料的拉伸性能

SBS/PLA 共混物的拉伸强度和弹性模量随 SBS 质量分数的变化趋势如图 2(a)所示。当 SBS 的添加量为 5% 时,SBS/PLA 共混物的拉伸强度从 46.14MPa 下降为 43.77MPa,降幅仅为 5% 左右,而后随着 SBS 含量的

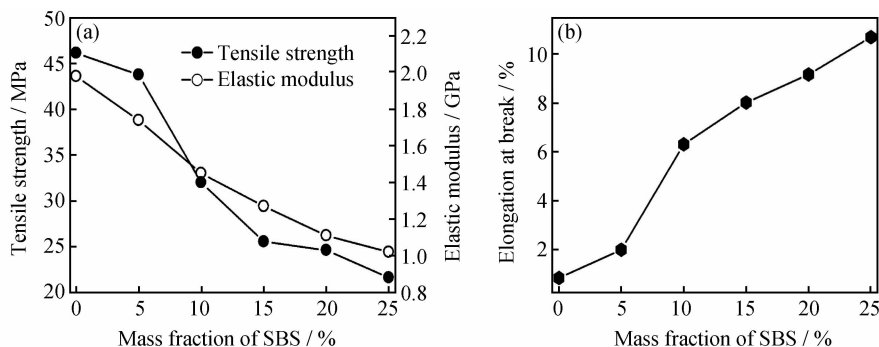


图 2 SBS/PLA 复合材料的拉伸强度、弹性模量(a)和断裂伸长率(b)

Fig. 2 Tensile strength and elastic modulus(a) and elongation at break(b) of SBS/PLA composites

2.3 SBS/PLA 复合材料的冲击韧性

图 3 为 SBS/PLA 共混物的室温冲击韧性与 SBS 含量的关系。由图 3 可以看出,当 SBS 的含量较低(5%)时,复合材料的冲击韧性仅由 14.47kJ/m^2 增加到 16.44kJ/m^2 ,而当 SBS 的添加量达到 10% 以后,体系的冲击韧性大幅增加,并在含量为 25% 时达到最高值 52.63kJ/m^2 ,较未改性体系提高了 263.72%。这主要归结于弹性体 SBS 在共混体系中以细小的粒子形态且呈弥散分布存在(见图 1),在受到外加冲击载荷作用时,分散相 SBS 粒子作为应力集中点,能够在 PLA 基体中诱发大量的银纹和剪切带,并通过银纹的不断支化而耗散大量的能量,同时大量银纹之间的相互干扰也阻碍了银纹的进一步扩大和增长成裂纹^[16],

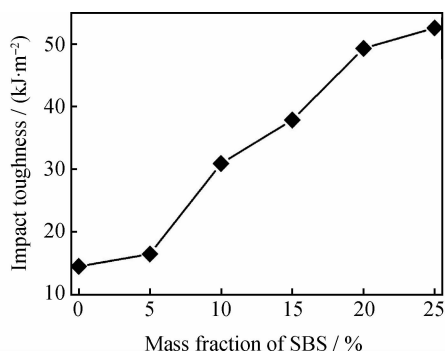


图 3 SBS/PLA 复合材料的冲击韧性

Fig. 3 Impact toughness of SBS/PLA composites

进一步增加到 15% 时,其降幅已接近 50%,弹性模量同样以近似线性变化的趋势下降,而断裂伸长率则随 SBS 质量分数的增加呈现持续上升的趋势(见图 2(b)),当添加量超过 20% 时,其增幅高达 10 倍之多。与 PLA 相比,SBS 具有较低的强度和刚度,但其韧性要远高于 PLA;根据混合法则,SBS 的引入必然会使 SBS/PLA 共混物的拉伸性能下降,且这种降低幅度会随 SBS 含量的增加而愈加明显;但同时 SBS 的存在也会显著改善共混物的韧性,使断裂伸长率大幅上升。

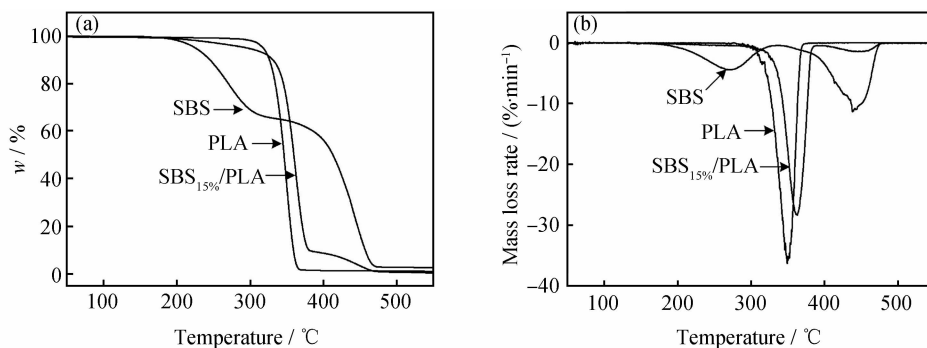
从而达到显著提高 SBS/PLA 复合材料冲击韧性的效果。

2.4 SBS/PLA 复合材料的热性能

图 4 是 PLA, SBS 和 SBS 质量分数为 15% 时 SBS/PLA 复合材料的 TGA 和 DTG 曲线。由图 4(a)可见,纯 PLA 的热分解过程为一阶失重,其起始分解温度为 326.82°C ,SBS 的引入使 SBS/PLA 复合材料的热分解过程呈现出二阶失重形式,其起始分解温度提高到 343.34°C ,但却使相应的初始失重率从纯 PLA 的 1.45% 增加为共混体系的 6.85%。这种初始失重率的增加主要是由于 SBS 中充填的环烷油在低温区($220\sim 310^\circ\text{C}$)首先发生分解的缘故。此外,图 4(b)也显示 PLA 和复合材料的最大分解温度分别为 348.96°C 和 362.64°C ,SBS 的引入使 SBS/PLA 复合材料的起始分解温度和最大分解温度分别向高温区平移了 16.52°C 和 13.68°C ,这主要归结于 SBS 主链分子的热分解温度(392.05°C)要远高于 PLA 主链分子的热分解温度,从而显著改善了 SBS/PLA 复合材料的热稳定性能。

3 结论

(1) 当 SBS 的质量分数较低时,能够以类球形的细小粒子在 PLA 基体中分散均匀且界面结合较好,但

图4 PLA、SBS和SBS_{15%}/PLA复合材料的TGA(a)和DTG(b)曲线Fig. 4 TGA(a) and DTG(b) curves of PLA, SBS and SBS_{15%}/PLA composites

随着含量增多,SBS的粒径也逐渐增大且呈不规则状。

(2)在研究的质量分数范围内,SBS的引入使SBS/PLA复合材料的冲击韧性和断裂伸长率持续上升,而拉伸强度和弹性模量却逐渐下降。

(3)SBS的引入使PLA的起始热分解温度和最大热分解温度分别向高温区偏移了16.52℃和13.68℃,显著提高了SBS/PLA复合材料的热稳定性能。

参考文献

- [1] NAMPOOTHIRI K M, NAIR N R, JOHN R P. An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research [J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101(22): 8493–8501.
- [2] ANDERSON K S, SCHRECK K M, HILLMYER M A. Toughening polylactide [J]. *Polymer Review*, 2008, 48(1): 85–108.
- [3] 强涛,于德梅. 聚乳酸增韧研究进展[J]. *高分子材料科学与工程*, 2010, 26(9): 167–170.
QIANG T, YU D M. Progress in toughening of PLA[J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2010, 26(9): 167–170.
- [4] 车晶,秦凡,杨荣杰. 聚乳酸/蒙脱土纳米复合材料原位聚合及表征[J]. *材料工程*, 2011, (1): 28–33.
CHE J, QIN F, YANG R J. Polylactide/montmorillonite nanocomposites in-situ polymerization and characterization [J]. *Journal of Materials Engineering*, 2011, (1): 28–33.
- [5] HASHIMA K, NISHITSUJI S, INOUE T. Structure-properties of super-tough PLA alloy with excellent heat resistance [J]. *Polymer*, 2010, 51(17): 3934–3939.
- [6] OYAMA H T. Super-tough poly(lactic acid) materials: reactive blending with ethylene copolymer [J]. *Polymer*, 2009, 50(3): 747–751.
- [7] LI Y J, SHIMIZU H. Improvement in toughness of poly (L-lactide) (PLLA) through reactive blending with acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer (ABS): morphology and properties [J]. *European Polymer Journal*, 2009, 45(3): 738–746.
- [8] ANDERSON K S, HILLMYER M A. The influence of block copolymer microstructure on the toughness of compatibilized polylactide/polyethylene blends [J]. *Polymer*, 45(26): 8809–8823.
- [9] 冯玉林,殷敬华,姜摇伟,等. 环氧基团功能化弹性体增韧聚乳酸的性能[J]. *高等学校化学学报*, 2012, 33(2): 400–403.
FENG Y L, YIN J H, JIANG Y W, et al. Properties of poly(lac-

tic acid) toughened by epoxy-functionalized elastomer[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2012, 33(2): 400–403.

- [10] SU Z Z, LI Q Y, LIU Y J, et al. Compatibility and phase structure of binary blends of poly(lactic acid) and glycidyl methacrylate grafted poly(ethylene octane) [J]. *European Polymer Journal*, 2009, 45(8): 2428–2433.
- [11] SHI Q F, CHEN C, GAO L, et al. Physical and degradation properties of binary or ternary blends composed of poly (lactic acid), thermoplastic starch and GMA grafted POE [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2011, 96(1): 175–182.
- [12] 张留进,陈广义,魏志勇,等. 不同增容剂对POE增韧聚乳酸性能的影响[J]. *高分子材料科学与工程*, 2012, 28(6): 57–60.
ZHANG L J, CHEN G Y, WEI Z Y, et al. Effect of different compatibilizers on the property of PLA/POE composites [J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2012, 28(6): 57–60.
- [13] HERNADEZ M, SANTANA O O, ICHAZO M N, et al. Fracture behavior at low strain rate of dynamically and statically vulcanized polypropylene/styrene-butadiene-styrene block copolymer blends [J]. *Polymer Testing*, 2008, 27(7): 881–885.
- [14] PRZYBYTNIAK G K, ZAGORSKI Z P, ZUCHOWSKA D. Free radicals in electron beam irradiated blends of polyethylene and butadiene-styrene block copolymer [J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 1999, 55(5–6): 655–658.
- [15] AL-SALEH M H, SUNDARARAJ U. Nanostructured carbon black filled polypropylene/polystyrene blends containing styrene-butadiene-styrene copolymer: influence of morphology on electrical resistivity [J]. *European Polymer Journal*, 2008, 44(7): 1931–1939.
- [16] FU Q, WANG G H. Polyethylene toughened by rigid inorganic particles [J]. *Polymer Engineering and Science*, 1992, 32(2): 94–97.

基金项目:安徽高校省级自然科学研究项目(KJ2013Z067);安徽理工大学博士启动基金(2010-11060)

收稿日期:2012-09-25;修订日期:2013-07-11

作者简介:杨继年(1981—),男,讲师,博士,研究方向是聚合物基复合材料/泡沫材料,联系地址:安徽淮南市安徽理工大学材料科学与工程学院(232001),E-mail: yangjinian@163.com