

自由基引发剂过氧化二异丙苯对聚乳酸性能的影响

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2024.05.002

刘喜¹ 胡灿²
易佳¹ 郑和淇¹
曾广胜^{1,3}

1. 湖南工业大学
包装与材料工程学院
湖南 株洲 412007
2. 湖南工业大学
醴陵陶瓷学院
湖南 株洲 412200
3. 湖南工学院
材料科学与工程学院
湖南 衡阳 421002

摘要: 以过氧化二异丙苯 (DCP) 为自由基引发剂, 采用熔融共混法制备了聚乳酸 (PLA) /DCP 共混物, 研究了自由基引发剂 DCP 对 PLA 凝胶含量、结晶性能、流变性能和力学性能的影响。通过力学测试及动态流变实验, 结合 Han 图和 Cole-Cole 图反映出 DCP 改性后的 PLA 具有交联和支化结构, 这种交联和支化结构的形成改善了 PLA 的拉伸强度, 显著提高 PLA 的复数黏度、储能模量和损耗模量; 改性后的 PLA 具有更长的松弛时间, 弹性响应更加明显, 熔体强度得到提升。当 DCP 质量分数低于 0.3% 时, 只有少量的凝胶产生, 这种交联和支化结构能促进晶核的形成, 起到了异相成核作用, 有效改善 PLA 的结晶速率和结晶度。

关键词: 聚乳酸; 过氧化二异丙苯; 流变性能; 结晶行为; 交联改性

中图分类号: TB332

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2024)05-0009-09

引文格式: 刘喜, 胡灿, 易佳, 等. 自由基引发剂过氧化二异丙苯对聚乳酸性能的影响 [J]. 包装学报, 2024, 16(5): 9-17.

1 研究背景

传统石油基塑料是工业领域及日常生活中使用的主要塑料, 但传统石油基塑料不可再生、不可降解, 对生态环境造成了严重的污染。因此, 人们不断探索新型材料以替代传统石油基塑料。近年来, 绿色可再生的高分子材料备受关注^[1-3]。PLA 是由丙交酯开环聚合或乳酸单体缩聚而成的热塑性聚酯类聚合物, 具有良好的生物相容性、力学性能和可加工性等特点, 且在一定的外界条件下可完全生物降解, 转化为二氧化碳和水, 是理想的传统石油基塑料替

代品, 广泛用于生物医学、包装器具、农业生产等领域^[4-7]。

然而, PLA 分子链为直链型, 主链结构中无苯环等刚性基团, 导致其韧性较差、结晶度和熔体强度较低, 易出现应变软化等现象, 且在加工过程中酯键易断裂, 致使 PLA 容易降解, 这些缺陷严重限制了 PLA 的工业化生产和应用。目前, 共聚法和自由基反应法等主要是通过 PLA 主链上引入长链支化结构或微交联结构增强 PLA 链段在熔融状态下的纠缠程度, 这已被证实是改善 PLA 熔融强度的有效方法之一^[8-10]。共聚法是根据合成 PLA 的原料进行

收稿日期: 2024-04-23

基金项目: 国家自然科学基金项目 (52173034); 湖南省重大科技攻关项目 (2023ZJ1060); 湖南省教育厅科学研究项目 (22C0306); 湖南省重点研发计划项目 (2023GK2040); 可降解材料研发及成型技术湖南省工程研究中心开放课题 (2023KFKT06)

作者简介: 刘喜 (1999-), 男, 湖南娄底人, 湖南工业大学硕士生, 主要研究方向为聚合物成型加工,
E-mail: 787719683@qq.com

通信作者: 曾广胜 (1975-), 男, 湖南邵阳人, 湖南工学院教授, 博士, 主要从事材料加工与设备研究,
E-mail: guangsheng_zeng@163.com

预设计, 通过设计不同结构的 PLA, 提升其熔体强度。S. Nouri 等^[11]通过对丙交酯的开环聚合进行设计, 以 2-乙基己酸锡 ($\text{Sn}(\text{Oct})_2$) 为催化剂, 以季戊四醇、甘油三酯和甘油醇为引发剂, 分别制备了星形、梳状和超支化 PLA。研究发现, 与线性 PLA 相比, 具有支化结构的 PLA 呈现出明显的应变硬化现象。A. A. Puchkov 等^[12]以三羟甲基丙烷 (TMP)、四臂季戊四醇 (PTOL) 和六臂季戊四酮 (DPTOL) 为引发剂, 以 $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ 为催化剂, 依次制备了 3, 4, 6 臂星型 PLA。研究发现, 相比于线性 PLA, 合成的支链 PLA 的剪切黏度显著增加, 显著改善了 PLA 的熔体强度。但共聚法合成效率较低、催化剂有毒性、提纯易引进有毒溶剂, 因此不适用于工业生产。自由基反应法是通过自由基反应夺取 PLA 主链上的叔氢原子, 并形成支化结构, 常用高能辐射、自由基引发剂与多功能官能团接枝助剂反应等方法引发自由基反应。Li P. 等^[13]以新型环状有机过氧化物 Trigonox-301 为自由基引发剂, 熔融共混制备了长链支化聚乳酸 (long-chain branched polylactic acid, LCB-PLA), 支化改性后的 PLA 结晶速率加快, 有明显的硬化现象, 熔体强度得到改善。Li P. 等^[14]采用 3 种丙烯酸酯助剂, 即 1, 4-丁二醇二丙烯酸酯 (1, 4-butanediol diacrylate, BDDA)、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯 (trimethylolpropane triacrylate, TMPTA) 和季戊四醇四丙烯酸酯 (pentaerythritol tetraacrylate, PET4A) 协助低含量的环状有机过氧化物诱导 PLA 长支链结构的形成。研究发现, 改性后 PLA 的熔体强度、结晶度明显提高, 耐热性和发泡性能得到了显著改善。然而, 过氧化物协助支化助剂改性 PLA, 其支化助剂一般为含碳碳双键的小分子化合物, 与 PLA 存在争夺自由基的副反应, 易自聚, 且具有一定的挥发性、毒性及刺激性, 且过高含量的自由基引发剂会形成大量凝胶, 严重限制了 PLA 在包装、日用品、餐具等领域的应用。因此, 探究有机过氧化物的含量对其 PLA 性能的影响具有重要意义。

本文通过自由基引发剂过氧化二异丙苯 (dicumyl peroxide, DCP) 与 PLA 熔融共混, 研究了 DCP 的含量对 PLA 凝胶含量、结晶性能、力学性能、流变性能的影响。DCP 的引入改善了 PLA 的结晶性能和熔体强度, 为解决实际生产加工过程中遇到的成型速率较慢、成型部件顶出困难、发泡等问题提供了参考方法, 进一步拓宽了 PLA 的应用领域。

2 实验部分

2.1 主要原料

PLA, 4032D, Nature Works 公司; DCP, 阿克苏诺贝尔公司。

2.2 主要仪器与设备

鼓风干燥箱, DHG-7090A, 常州金坛良友仪器有限公司; 真空干燥箱, DZF-6020, 绍兴景迈仪器; 双螺杆挤出机, CTE 35 PLUS, 南京科倍隆机械有限公司; 平板硫化机, XH-406BEW-30-300, 东莞市锡华检测仪器有限公司; 旋转流变仪 (HR-10)、差示扫描量热仪 (differential scanning calorimeter, DSC, DSCQ25), 美国 TA 仪器公司; 偏光显微镜 (polarizing microscope, POM), DM2500, 德国徕卡公司; 注塑机, PL860-260, 海天塑机集团有限公司; 万能电子试验机, CMT4104, 深圳市新三思材料检测有限公司; 扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, SEM), Phenom Pro, 赛默飞世尔科技公司。

2.3 PLA/DCP 改性材料的制备

1) 将 PLA 在 60 °C 的鼓风干燥箱中干燥 12 h, 再将 PLA 和 DCP 按表 1 中的配方共混均匀, 采用双螺杆挤出机挤出造粒。双螺杆挤出机 10 个区的温度依次设置为 190, 195, 210, 215, 215, 215, 215, 195, 190 °C, 转速为 80 r/min, 喂料频率为 8.0 r/min。将挤出得到的粒料在 60 °C 鼓风干燥箱中干燥 4 h 后, 转至真空干燥箱中, 在 60 °C 下干燥 8 h。

表 1 各成份含量表

Table 1 Specimen number and content of each component %

试样编号	PLA 质量分数	DCP 质量分数
PLA	100.0	0
PLA/0.1D	99.9	0.1
PLA/0.2D	99.8	0.2
PLA/0.3D	99.7	0.3
PLA/0.4D	99.6	0.4

2) 将干燥好的粒料在 190 °C、10 MPa 下热压成型, 得到直径 25 mm、厚度 1 mm 的薄片, 备测; 将粒料通过注塑机注塑成标准样条, 其中 5 个区温度分别为 185, 210, 210, 195, 185 °C, 注塑压力为 10 MPa。

2.4 表征与测试

1) 凝胶含量测试

称取一定质量 (m_1) 的样品用滤纸包裹, 放入索

式提取器中, 加入二氯甲烷作为溶剂, 采用水浴加热冷凝回流提取 24 h。将滤纸中残留物放入 60 ℃ 真空干燥箱中干燥 6 h, 干燥后的质量为 m_2 。凝胶含量 (即质量分数 w) 计算公式如式 (1) 所示。

$$w = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100\%, \quad (1)$$

式中: m_1 为初始质量; m_2 为干燥后残留质量。

2) 流变性能测试

采用旋转流变仪对所有样品进行小幅振荡扫描。平行板直径为 25 mm, 样品间隙为 1 mm, 测试温度为 190 ℃, 应变为 1.25% (在线性黏弹范围内), 频率为 0.1~100.0 rad/s。

3) 热性能测试

采用差示扫描量热仪对样品进行热性能测试。测试条件为: 在氮气氛围下, 取 4~6 mg 样品置于铝坩埚中, 以 10 ℃/min 的升温速率从 30 ℃ 升温至 200 ℃, 保温 3 min, 以消除热历史, 再以 10 ℃/min 的降温速率降温至 30 ℃, 记录全过程数据。结晶度 (X_c) 的计算公式如式 (2) 所示^[15]。

$$X_c = \frac{\Delta H_m - \Delta H_{cc}}{\Delta H_m^0} \times 100\%, \quad (2)$$

式中: ΔH_m 为样品的熔融焓; ΔH_{cc} 为样品的冷结晶焓; ΔH_m^0 为 PLA 完全结晶时的熔融焓, 其值为 93.7 J/g。

4) 晶体形态分析

采用偏光显微镜观察晶体形貌。取少量样品放于载物台上, 以 10 ℃/min 的升温速率加热至 200 ℃, 待样品熔融后压实, 再以 40 ℃/min 的降温速率降至 125 ℃, 观察晶体生长情况。

5) 力学性能测试

在室温下通过电子万能试验机对样品进行力学性能测试, 测试方法参考标准 GB/T 1040.2—2022《塑料 拉伸性能的测定 第 2 部分: 模塑和挤塑塑料的试验条件》。

6) 扫描电子显微镜测试

选取拉伸断面样条, 并对其表面进行喷金处理之后, 观察其表面的形貌变化。

3 结果与讨论

3.1 凝胶含量分析

熔融自由基反应过程中, 由于 DCP 的含量、分散性、加工温度及螺杆停留时间对样品产生的凝胶含

量有重要影响。图 1 为凝胶含量与 DCP 含量的关系图。由图可以看出, 当 DCP 质量分数低于 0.3% 时, 样品中凝胶质量分数低于 0.41%; 当 DCP 质量分数为 0.4% 时, 其凝胶质量分数上升到 2.32%。由此推断, 凝胶含量与 DCP 含量成正相关。然而, 过高的凝胶含量会导致 PLA 分子链之间形成凝胶网络, 进而导致其在熔体纺丝、薄膜吹塑等基于拉伸流场的加工过程中不稳定, 严重影响制品的质量。

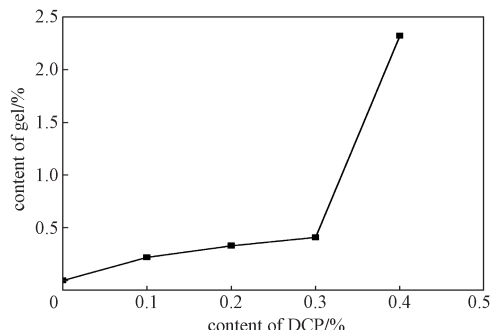


图 1 不同含量 DCP 的凝胶含量

Fig. 1 Gel content of different contents of DCP

3.2 非等温结晶及熔融焓分析

PLA 为半结晶性聚合物, 其结晶速率较慢, 冷结晶温度较低, 这些特点直接限制了其加工和生产应用。长链支化结构或微交联结构可以有效改善 PLA 的结晶行为^[16-18]。图 2 为 PLA 及 PLA/DCP 的第一次降温和第二次升温过程曲线 (所有样品的降温速率均为 10 ℃/min), 其热性能参数 (玻璃化转变温度 (T_g)、结晶温度 (T_c)、熔融温度 (T_m)、 ΔH_{cc} 、 ΔH_m 及 (X_c) 如表 2 所示。

由图 2a 可知, PLA 和 PLA/0.1D 无冷结晶峰的出现, 而 PLA/0.2D 在 109.6 ℃ 出现较为宽的结晶峰; 随着 DCP 含量的继续增加, PLA 的结晶温度逐渐向高温移动, PLA/0.4D 的结晶峰温度到达了 125.2 ℃。由图 2b 可知, 在二次升温过程中, PLA 和 PLA/0.1D 出现了明显的冷结晶峰, 且当加入少量 DCP (不高于 0.2%) 时, 共混物形成了明显的熔融双峰, 这是因为 PLA 的结晶不完善导致; 而当 DCP 含量增加 (不低于 0.3%), PLA 在第二次升温过程中的熔融双峰消失, 且没有冷结晶峰的出现, 这表明 PLA 在降温过程中已经完全结晶。此外, 随着 DCP 含量的增加, PLA 的结晶度得到明显提高, 熔融温度降低, 这是由于 DCP 在高温熔融状态下引发 PLA 分子链发生交联和支化^[19-20]。这种交联和支化结构能够充当成核位点, 提高 PLA 的成核密度和结晶速率, 起到了异相成核作

用,进而改善 PLA 的结晶度。但过高的交联度可能会导致晶核团聚或抑制 PLA 分子链在晶核上的运动和晶粒的生长,使得熔融焓下降,结晶度无明显变化。

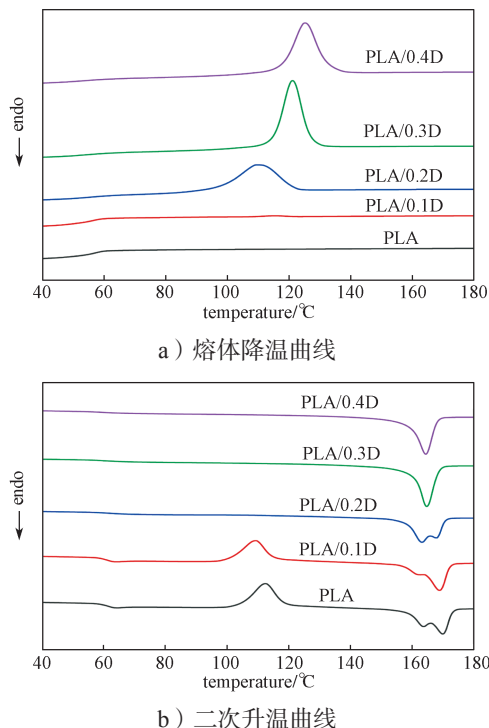


图 2 PLA 及 PLA/DCP 共混物的非等温结晶 DSC 曲线
Fig. 2 Non-isothermal crystallization DSC curves of PLA and PLA/DCP blends

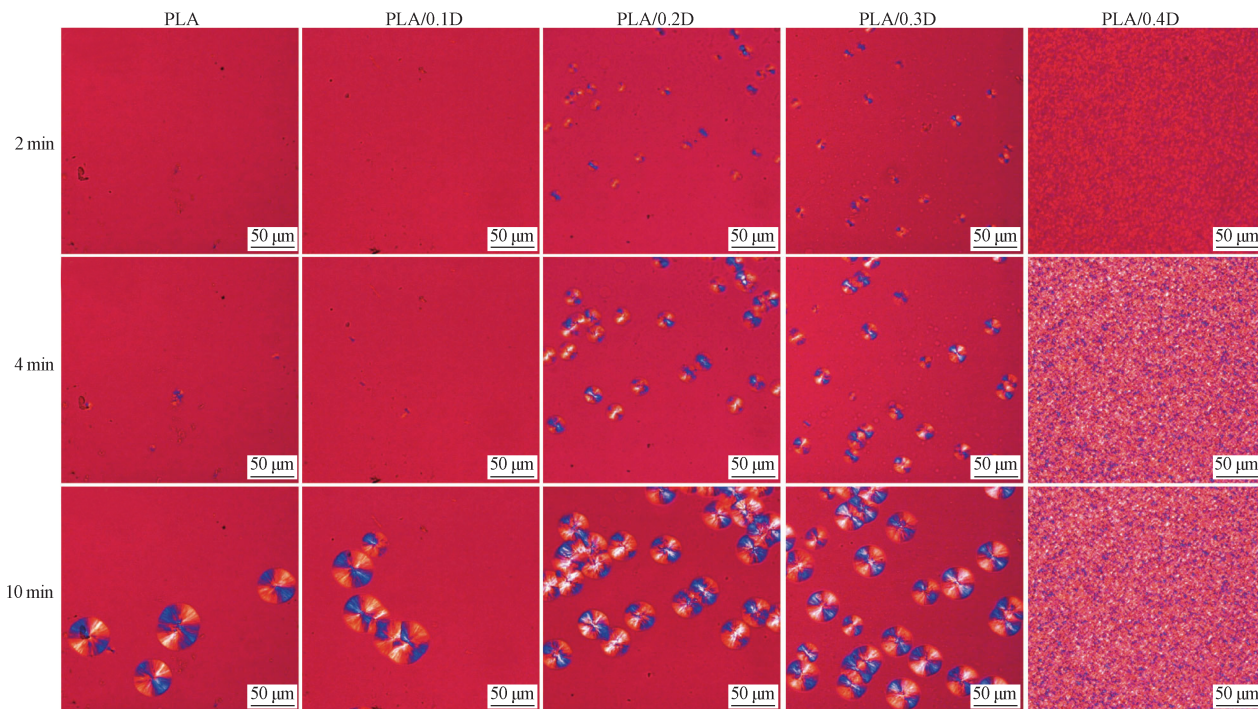


图 3 PLA 及 PLA/DCP 在 125 °C 下等温结晶 2, 4, 10 min 的偏光显微镜照片
Fig. 3 POM photographs of PLA and PLA/DCP crystallized isothermally at 125 °C for 2, 4, 10 min

表 2 PLA 及 PLA/DCP 共混物在非等温结晶过程中的热性能参数

Table 2 Thermal performance parameters of PLA and PLA/DCP blends during non-isothermal crystallization process

试样编号	$T_g/^\circ\text{C}$	$T_c/^\circ\text{C}$	$T_m/^\circ\text{C}$	$\Delta H_{cc}/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$\Delta H_m/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$X_c/\%$
PLA	60.7		169.9	32.0	35.2	3.4
PLA/0.1D	60.8		168.9	29.1	32.9	4.1
PLA/0.2D	62.4	109.6	168.0/163.2		32.4	34.6
PLA/0.3D		121.2	164.8		38.1	40.8
PLA/0.4D		125.2	164.3		38.2	40.9

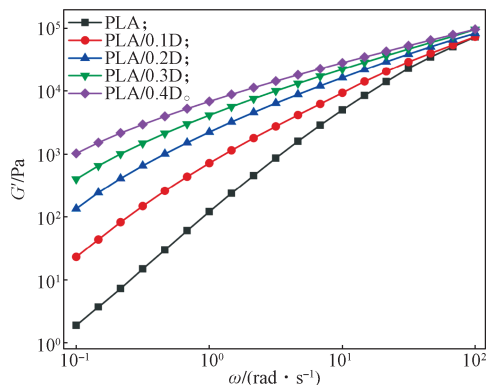
3.3 晶体形态分析

利用偏光显微镜对 PLA 在等温结晶过程中的晶体形貌进行观察,结果如图 3 所示。由图 3 可以看出,PLA 的成核速率和球晶生长过程较慢,且球晶尺寸较大,存在明显的十字消光现象,在等温结晶 10 min 时,只观察到少量的球晶。当 DCP 质量分数达到 0.2% 时,等温结晶 4 min 就能够观察到明显的球晶;随着 DCP 质量分数增加至 0.4%,球晶逐渐演变为尺寸较小、密集、分布均匀的 PLA 球晶。综上,PLA 的结晶速率在改性后得到明显提高,这主要归因于交联和支化结构的形成,这种交联和支化结构能够提供更多的成核位点,在等温结晶初期便已经形成了大量的晶核,这些晶核能够作为晶体生长的成核位点,使得 PLA 的成核效率和结晶速率得到提高。

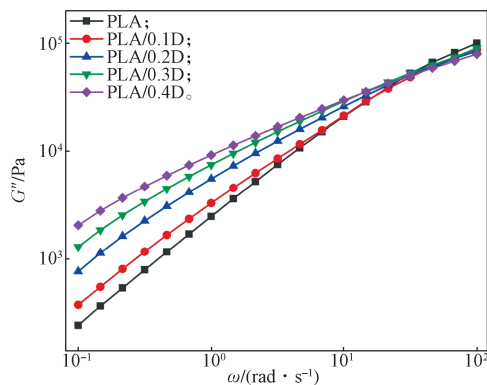
3.4 动态流变特性分析

DCP 在高温熔融状态下会引发 PLA 的自由基重组, 产生交联和支化结构。为了进一步研究交联和支化结构对 PLA 流变性能的影响, 对 PLA/DCP 进行流变性能表征。长链支化结构聚合物的线性黏弹性对其分子链的拓扑结构非常敏感, 因此采用小幅振荡剪切 (small amplitude oscillatory shear, SAOS) 表征其流变特性^[21-23], 结果如图 4 所示。

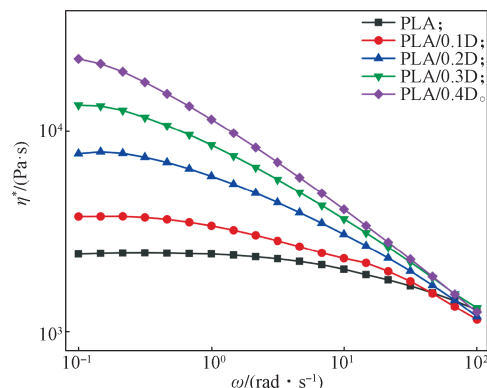
由图 4 可以看出, DCP 改性 PLA 的储能模量 (G')、损耗模量 (G'') 和复数黏度 (η^*) 显著增加。图 4a 中, 随着 DCP 添加量的增加, G' 的末端斜率逐渐降低, 由 1.76 降至 1.02; 在低频区域, 外界作用速率较低, 长松弛时间对聚合物的弹性行为较为敏感, 表明改性 PLA 具有更长的松弛时间和更高的支化程度。图 4b 可以看出, G'' 的变化趋势与 G' 的一致, 表明交联和支化结构使得 PLA/DCP 体系在单位时间内损失更多的能量, 进一步克服分子链之间的滑移。由图 4c 可知, 对于线性 PLA, 在低频区域表现为典型的牛顿平台区, 其复数黏度随剪切频率的变化较小, 而当剪切频率超过某一临界值时, 其复数黏度有明显的降低现象, 即剪切变稀行为。改性 PLA 在低频区的复数黏度显著增加, 且在整个频率范围内都表现为连续的剪切变稀, 并随 DCP 含量的增加, 剪切变稀的现象越明显。线性 PLA 与 LCB-PLA 的剪切变稀行为存在明显的差异, 这种差异可归因于分子链的结构差异。LCB-PLA 的分子链中存在的短支链在外界低剪切频率下时, 优先于长支链解开缠结, 导致其在外界低剪切速率下就有剪切变稀的现象发生, 随着外界剪切频率的增加, 最后需要更多松弛时间的长支链解开, 因此, 在整个扫描频率范围内, PLA/DCP 都表现出剪切变稀现象, 表明 PLA/DCP 体系内存在支化和交联结构。



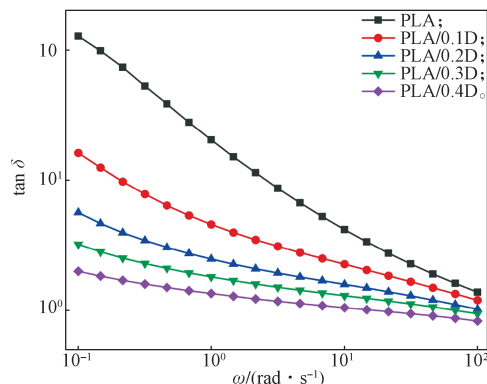
a) 储能模量与角频率关系



b) 损耗模量与角频率关系



c) 复数黏度与角频率关系



d) 损耗角正切值与角频率关系

图 4 小幅振荡剪切中 PLA 及 PLA/DCP 共混物的熔体流动行为及流动曲线

Fig. 4 Melt flow behavior and flow curves of PLA and PLA/DCP blends in small oscillatory shear

损耗角正切值 $\tan \delta = G''/G'$, 反映的是聚合物的黏弹性的相对大小。支化聚合物有类凝胶流变行为, 损耗角正切值在扫描频率范围内变化较小^[24-25]。由图 4d 可以看出, 改性 PLA 的损耗角在整个频率内都小于线性 PLA, 且随 DCP 含量的增加, 其在整个扫描频率内的变化越来越小, 出现类凝胶流变行为, 由此表明改性 PLA 具有更高的黏弹性行为。

支化聚合物相比于线性聚合物具有更长的松弛时间以及更好的黏弹性,少量的长链支化结构的存在对其 η_0 和剪切变稀的程度影响较大^[26]。为了得到 η_0 ,采用Cross模型对样品进行拟合,其具体表达式见式(3)^[27],拟合参数如表3所示。

$$\eta^*(\omega) = \frac{\eta_0}{1 + (\lambda\omega)^{1-n}}, \quad (3)$$

式中: η^* 为复数黏度; η_0 为零剪切黏度; λ 为特征松弛时间; n 为剪切变稀指数。

表3 PLA及PLA/DCP的流变学参数

Table 3 Rheological parameters of PLA and PLA/DCP

试样编号	$\eta_0/(\text{Pa}\cdot\text{s})$	n	λ/s	G' 末端斜率
PLA	2 501.07	0.86	0.02	1.76
PLA/0.1D	4 330.79	0.41	0.03	1.68
PLA/0.2D	9 662.20	0.54	0.42	1.54
PLA/0.3D	18 745.50	0.56	1.41	1.28
PLA/0.4D	39 806.60	0.55	5.02	1.02

由表3可知,交联和支化改性后的PLA,提高了分子链之间纠缠和相互作用,使得末端的松弛时间变长。PLA的复数黏度和储能模量明显提高,牛顿平台区的消失和更高的松弛时间,这些表明DCP和PLA之间的熔融自由基反应引入的长链支化结构使得PLA具有更高的黏度和熔体强度,这是长链支化聚合物的典型特征^[28-29]。

Van-Gurp图常用来表征支化聚合物的分子拓扑结构, Van-Gurp图中相位角向较小值偏移主要是由聚合物中长链支化结构引起的^[30]。因此,本文中采用Van-Gurp图来评估改性PLA中长链支化结构的存在,结果如图5所示。由图5a的VGP图可知,随着复数模量(G^*)的降低,PLA相位角快速到达 90° ,表明线性PLA分子链中没有支化结构存在。当DCP加入后,相同的复数模量下,随着DCP含量的增加,相位角值逐渐降低,表明交联改性后,支化结构起到了“骨架”作用,PLA链段的刚性得到提高。

图5b为样品的Han图,图中对角虚线为等模量线($G' = G''$),其斜率为1,线性PLA的斜率为1.76,随着DCP含量的增加斜率逐渐降低,低频末端出现了线性分离,在随后的高频区域,共混物Han图曲线逐渐接近对角线,在DCP质量分数为0.3%以上时越过对角线,此时共混物的弹性响应得到增强($G' > G''$),这使得共混物具有更高的熔体强度^[31]。

Cole-Cole是 η'' ($\eta'' = G'/\omega$)对 η' ($\eta' = G''/\omega$)

作图,线性聚合物的Cole-Cole图常呈半圆状,分子量越大,半圆直径越大^[32]。此外,Cole-Cole图能够更加直观地展示聚合物分子链的松弛过程。由图5c可知,线性PLA的Cole-Cole图的曲率半径明显小于改性PLA的,随着DCP含量的增加,改性PLA的半圆曲率半径逐渐增大,特别是在低频区域,高黏度下PLA/DCP的曲率半径明显增大,逐渐偏离半圆状,有向上翘起的趋势,说明存在更长松弛时间的支化分子链,进一步表明PLA主链中有支化结构的存在。

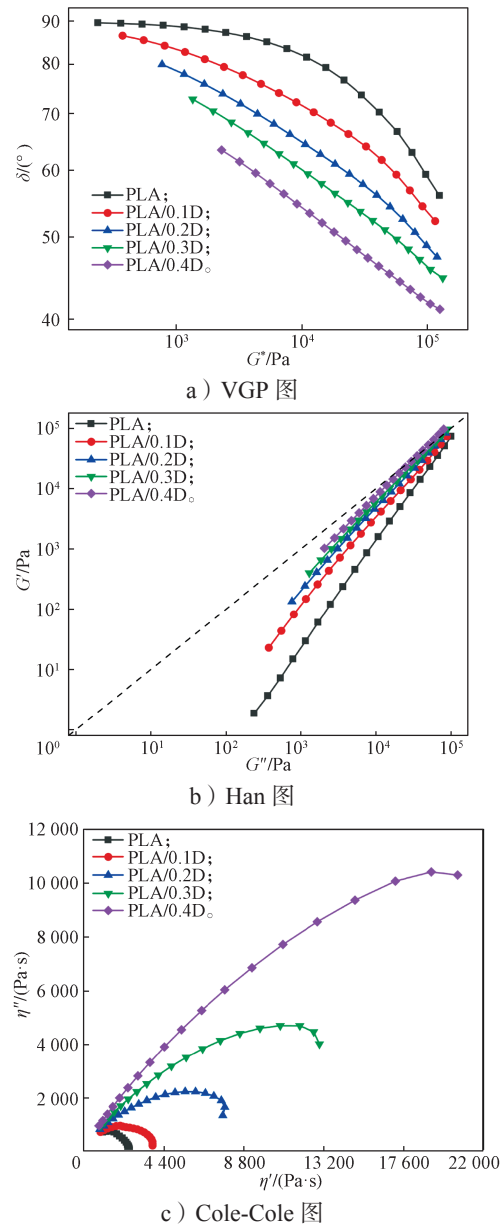


图5 PLA及PLA/DCP共混物的VGP图、Han图和Cole-Cole图

Fig. 5 VGP plots, Han plots and Cole-Cole plots for PLA and PLA/DCP blends

3.5 力学性能分析

图6为不同含量自由基引发剂DCP改性PLA的应力-应变曲线。由图可知,随着DCP含量的增加,PLA的拉伸强度和断裂伸长率整体处于先上升后下降的趋势。当DCP质量分数为0.3%时,PLA的拉伸强度和断裂伸长率达到最大值分别为68.79 MPa和7.87%,继续增大DCP含量时,PLA的拉伸强度和断裂伸长率略微降低。这表明一定含量DCP引发的交联结构能够增大分子链之间的作用力,使分子链之间更加紧凑,起到了骨架作用,进而使得PLA在拉伸过程中不易断裂,而过量的DCP会引起断链和更多的凝胶聚集在PLA内部导致应力集中,致使PLA的拉伸强度和断裂伸长率降低,韧性下降。此外,与PLA相比,所有改性样品的拉伸强度和断裂伸长率均有提高,这表明自由基引发剂DCP能够在一定程度上改善PLA的力学性能。

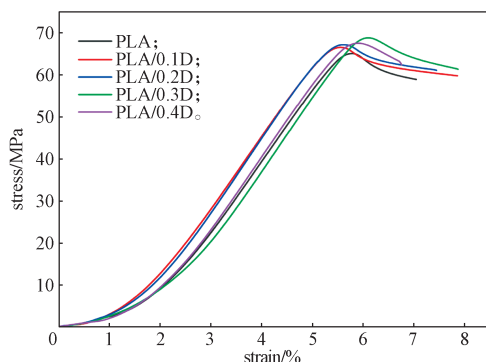


图6 PLA及PLA/DCP共混物的应力-应变曲线

Fig. 6 Stress-strain curves of PLA and PLA/DCP blends

3.6 断面形貌分析

为了进一步研究DCP改善PLA力学强度的机理,对拉伸断面进行了SEM表征,结果如图7所示。

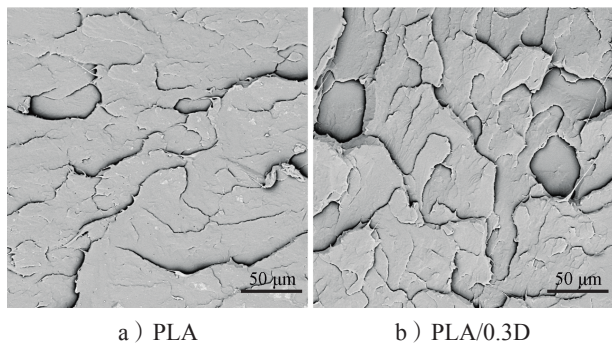


图7 PLA及PLA/0.3D拉伸断面的扫描电镜图

Fig. 7 Scanning electron microscopy interface of PLA and PLA/0.3D tensile sections

由图7可知,PLA的拉伸断面较为平整光滑,

在拉伸过程中较易断裂,是典型的脆性断裂;而PLA/0.3D的表面有明显的分层现象,且表面较为粗糙,这种层状结构是由于DCP交联剂引发了PLA大分子链交联。在拉伸过程中,层状结构起到抵抗拉伸应力的作用,提高了断裂伸长率,拉伸强度和韧性也得到提高,这与力学拉伸测试的结果一致。

4 结论

本研究通过熔融共混法,使用过氧化物交联剂DCP对PLA进行交联和支化改性,详细研究了DCP的含量对PLA的凝胶含量、结晶行为、流变行为及力学性能的影响,得到以下结论。

1) 凝胶含量与DCP含量成正相关,DCP质量分数在0.3%以下时,PLA/DCP只有少量的凝胶产生,过量的DCP则会产生大量的凝胶。

2) DCP引发PLA产生的交联和支化结构能提高PLA的成核能力,加快结晶速率和提高结晶度。当DCP质量分数为0.4%时,PLA的结晶温度升高至125.2℃,其结晶度由3.2%提高至40.9%。

3) 动态流变结果表明,DCP改性PLA产生的交联和支化结构使PLA/DCP在整个扫描频率范围内都表现出剪切变稀现象,且随DCP含量的增加,剪切变稀现象更加明显。通过Cross模型拟合发现,PLA/DCP共混物具有更高的松弛时间,熔体强度得到改善。

4) 交联结构的形成提高了PLA的力学性能。当DCP质量分数为0.3%,其拉伸强度和断裂伸长率由原来的65.06 MPa和7.05%提升至68.79 MPa和7.87%。

参考文献:

- [1] LI Y C, WANG S, QIAN S, et al. Depolymerization and Re/Upycling of Biodegradable PLA Plastics[J]. ACS Omega, 2024, 9(12): 13509-13521.
- [2] SHEKHAR N, MONDAL A. Synthesis, Properties, Environmental Degradation, Processing, and Applications of Polylactic Acid (PLA): An Overview[J]. Polymer Bulletin, 2024, 81(13): 11421-11457.
- [3] YU J M, XU S C, LIU B, et al. PLA Bioplastic Production: From Monomer to the Polymer[J]. European Polymer Journal, 2023, 193: 112076.
- [4] KHOURI N G, BAHÚ J O, BLANCO-LLAMERO C,

- et al. Polylactic Acid (PLA): Properties, Synthesis, and Biomedical Applications: A Review of the Literature[J]. Journal of Molecular Structure, 2024, 1309: 138243.
- [5] HAN LYN F, ISMAIL-FITRY M R, NORANIZAN M A, et al. Recent Advances in Extruded Polylactic Acid-Based Composites for Food Packaging: A Review[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2024, 266: 131340.
- [6] SWETHA T A, BORA A, MOHANRASU K, et al. A Comprehensive Review on Polylactic Acid (PLA): Synthesis, Processing and Application in Food Packaging[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2023, 234: 123715.
- [7] 郑思铭, 李蔚, 杨函瑞, 等. 3D 打印聚乳酸的改性研究与应用进展 [J]. 材料导报, 2024, 38(8): 256–265.
ZHENG Siming, LI Wei, YANG Hanrui, et al. Research Progress in the Modification and Applications of 3D Printed Polylactic Acid[J]. Materials Reports, 2024, 38(8): 256–265.
- [8] CORNEILLIE S, SMET M. PLA Architectures: The Role of Branching[J]. Polymer Chemistry, 2015, 6(6): 850–867.
- [9] ZHAO X P, LI J C, LIU J C, et al. Recent Progress of Preparation of Branched Poly(Lactic Acid) and Its Application in the Modification of Polylactic Acid Materials[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2021, 193(Pt A): 874–892.
- [10] NOFAR M, PARK C B. Poly (Lactic Acid) Foaming[J]. Progress in Polymer Science, 2014, 39(10): 1721–1741.
- [11] NOURI S, DUBOIS C, LAFLEUR P G. Synthesis and Characterization of Poly lactides with Different Branched Architectures[J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2015, 53(7): 522–531.
- [12] PUCHKOV A A, SEDUSH N G, BUZIN A I, et al. Synthesis and Characterization of Well-Defined Star-Shaped Poly(L-Lactides)[J]. Polymer, 2023, 264: 125573.
- [13] LI P, ZHANG W, ZHU X Y, et al. Simultaneous Improvement of the Foaming Property and Heat Resistance in Polylactide via One-Step Branching Reaction Initiated by Cyclic Organic Peroxide[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2020, 59(7): 2934–2945.
- [14] LI P, ZHU X Y, KONG M Q, et al. High Performance Branched Poly(Lactide) Induced by Reactive Extrusion with Low-Content Cyclic Organic Peroxide and Multifunctional Acrylate Coagents[J]. Polymer, 2020, 205: 122867.
- [15] LIM L T, AURAS R, RUBINO M. Processing Technologies for Poly(Lactic Acid)[J]. Progress in Polymer Science, 2008, 33(8): 820–852.
- [16] LIU J Y, ZHANG S J, ZHANG L Y, et al. Crystallization Behavior of Long-Chain Branching Polylactide[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012, 51(42): 13670–13679.
- [17] BAI J, FANG H G, ZHANG Y Q, et al. Studies on Crystallization Kinetics of Bimodal Long Chain Branched Polylactides[J]. CrystEngComm, 2014, 16(12): 2452–2461.
- [18] YOU J X, LOU L J, YU W, et al. The Preparation and Crystallization of Long Chain Branching Polylactide Made by Melt Radicals Reaction[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2013, 129(4): 1959–1970.
- [19] ZHANG S J, GONG X Y, ZHAO C X, et al. The Effect of Peroxides on the Structure of High-Melt-Strength Polylactide with Long-Chain Branched Architecture or Micro-Crosslinking[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2023, 34(12): 3735–3747.
- [20] CARLSON D, DUBOIS P, NIE L, et al. Free Radical Branching of Polylactide by Reactive Extrusion[J]. Polymer Engineering & Science, 1998, 38(2): 311–321.
- [21] MCLAREN M, PARENT J S. Branched Propylene Derivatives by Radical-Mediated Grafting of an Acrylate-Functionalized Nitroxyl[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2021, 60(21): 7747–7754.
- [22] MCLAREN M, JONES B R, HAWRYLOW M, et al. Controlled Functionalization of Polypropylene by VETEMPO-Mediated Radical Chemistry[J]. Polymer, 2023, 267: 125651.
- [23] MARTÍNEZ-MERCADO E, RUIZ-TREVIÑO F A, GONZÁLEZ-MONTIEL A, et al. Long Chain Branched Structures of Polylactic Acid Through Reactive Extrusion with Styrene-Acrylic Copolymers Bearing Epoxy Functional Groups[J]. Journal of Polymer Research, 2019, 26(11): 260.
- [24] FERRY J. Viscoelastic properties of polymers[M]. 3d ed. New York: Wiley, 1980: 37–40.
- [25] WOOD-ADAMS P M, DEALY J M, DEGROOT A W, et al. Effect of Molecular Structure on the Linear Viscoelastic Behavior of Polyethylene[J]. Macromolecules, 2000, 33(20): 7489–7499.
- [26] CORRE Y M, MAAZOUZ A, DUCHET J, et al. Batch Foaming of Chain Extended PLA with Supercritical CO₂:

- Influence of the Rheological Properties and the Process Parameters on the Cellular Structure[J]. The Journal of Supercritical Fluids, 2011, 58(1): 177–188.
- [27] TIWARY P, KONTOPOULOU M. Tuning the Rheological, Thermal, and Solid-State Properties of Branched PLA by Free-Radical-Mediated Reactive Extrusion[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2018, 6(2): 2197–2206.
- [28] HWANG S W, JUNG W S, KIM D Y, et al. Preparation Characterization of Modified Poly(Lactic Acid) Using Dicumyl Peroxide and Tetraglycidyl Diamino Diphenyl Methane[J]. Journal of Polymers and the Environment, 2021, 29(12): 4073–4087.
- [29] JIANG W, GE X, ZHANG B W, et al. Different Influences of Two Peroxide Initiators on Structure and Properties of Poly(Lactic Acid)[J]. Journal of Vinyl and Additive Technology, 2020, 26(4): 452–460.
- [30] LOHSE D J, MILNER S T, FETTERS L J, et al. Well-Defined, Model Long Chain Branched Polyethylene. 2. Melt Rheological Behavior[J]. Macromolecules, 2002, 35(8): 3066–3075.
- [31] JAPON S, BOUGH L, LETERRIER Y, et al. Reactive Processing of Poly(Ethylene Terephthalate) Modified with Multifunctional Epoxy-Based Additives[J]. Polymer, 2000, 41(15): 5809–5818.
- [32] TIAN J H, YU W, ZHOU C X. The Preparation and Rheology Characterization of Long Chain Branching Polypropylene[J]. Polymer, 2006, 47(23): 7962–7969.
- (责任编辑: 李玉华)

Effects of Free Radical Initiator Diisopropylbenzene Peroxide on Properties of Polylactic Acid

LIU Xi¹, HU Can², YI Jia¹, ZHENG Heqi¹, ZENG Guangsheng^{1,3}

(1. College of Packaging and Materials Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China;

2. Liling Ceramic College, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412200, China;

3. School of Materials Science and Engineering, Hunan Institute of Technology, Hengyang Hunan 421002, China)

Abstract: Poly(lactic acid) (PLA)/ diisopropylphenyl peroxide (DCP) blends were prepared by melt blending method using DCP as a free radical initiator, and the effects of the free radical initiator DCP on the gel content, crystalline properties, rheological properties and mechanical properties of PLA were investigated. The mechanical tests and dynamic rheological experiments, combined with Han and Cole-Cole plots, reflect that the DCP-modified PLA has cross-linking and branched structures, and the formation of such cross-linking and branched structures improves the tensile strength of PLA, while significantly increases the complex viscosity, energy storage modulus and loss modulus of PLA. The modified PLA has a longer relaxation time and a more pronounced elastic response, which effectively improves the melt strength of PLA. When the mass fraction of DCP is lower than 0.3%, only a small amount of gel is produced, and the formation of this cross-linking and branched structure can promote the formation of crystalline nuclei, which plays the role of heterogeneous nucleation, effectively improves the rate of crystallization of PLA and increases the degree of crystallinity.

Keywords: PLA; diisopropylbenzene peroxide; rheological property; crystallization behavior; cross-linking modification