

聚乙醇酸的扩链改性与性能研究

刘佳壕, 廖文豪, 王选伦*

(重庆理工大学材料科学与工程学院, 重庆 400054)

摘要: 为提升聚乙醇酸(PGA)的分子量与热稳定性, 采用环氧扩链剂 YMX-21 与 YMX-48 对低分子量 PGA 进行熔融扩链改性。红外光谱分析表明: 757 cm^{-1} 和 910 cm^{-1} 处环氧特征峰消失, 证实扩链剂环氧基团与 PGA 端羟基/端羧基发生开环反应, 实现分子链扩展。热重分析与差示扫描量热表征发现: 尽管加工过程存在热降解, 但扩链剂仍显著提升 PGA 热稳定性, 且稳定性随添加量增加而增强; 两种扩链剂均能提高特性黏度, 其中 YMX-48 扩链效率更优。当扩链剂添加量 $\leq 0.8\%$ (质量分数) 时, 因热降解导致特性黏度降低; 添加量 $>0.8\%$ (质量分数) 后, 两种体系均呈现稳定增黏效应。

关键词: 聚乙醇酸; 扩链改性; 环氧扩链剂; 热稳定性; 特性黏度

引用论文: 刘佳壕, 廖文豪, 王选伦, 聚乙醇酸的扩链改性与性能研究 [J]. 橡塑技术与装备, 2026, 52(9):10-15.

中图分类号: TQ316

文章编号: 1009-797X(2026)09-0010-06

文献标识码: B

DOI: 10.13520/j.cnki.rpte.2026.09.002

PGA 作为一种具备完全生物降解性的线性脂肪族聚酯, 其分子结构中富含酯基, 可在自然环境条件下被微生物彻底分解, 是替代一次性塑料制品的理想环保材料。PGA 同时展现出优异的生物相容性、良好的机械性能及卓越的阻隔特性, 其氧气与水蒸气透过率显著低于聚乳酸、聚丙烯及聚对苯二甲酸乙二醇酯等常用材料, 可达数个数量级之差, 故在农用地膜与高阻隔性食品包装领域具有重要应用潜力^[1]。

然而, PGA 固有的易降解性、狭窄的熔融加工窗口以及质地脆性等缺陷, 严重制约了其广泛应用范围。高分子量 PGA 能有效提升材料热稳定性、显著增强力学性能、改善加工性能并提供更可控的降解动力学, 从而极大拓展其在高性能需求场景的应用价值, 例如高强度医疗器械、工程塑料替代品及耐用型可降解工业部件等领域。因此, 高分子量化是提升 PGA 综合性能并实现其高性能化应用的关键路径。

传统上, 高分子量 PGA 主要通过乙交酯单体的开环聚合制备^[2]。但该工艺存在流程繁琐、乙交酯单体合成难度大且成本较高等问题。相较之下, 中国具备丰富的乙醇酸单体资源, 其价格更为低廉^[3], 使得以乙醇酸为原料的低成本路线更具吸引力。因此, 探索基于低分子量 PGA 预聚物的后续升级策略成为研究热点。其中, 固相缩聚^[4]与扩链改性^[5]是提升其分子量的主要技术路径。然而, 固相缩聚普遍存在反应周期长、能耗高的缺点, 不利于工业化高效生产。相比之下,

扩链改性工艺凭借其反应效率高、操作相对简便等优势, 成为制备高分子量 PGA 更具前景的方向。

本研究聚焦于采用国产环氧类扩链剂 YMX-21 与 YMX-48, 对低分子量 PGA 进行反应性改性。利用双螺杆挤出机实现反应挤出过程, 重点考察了不同扩链剂种类及其用量对改性 PGA 产物的关键性能指标, 特别是特性黏度(间接表征分子量)与热性能(如热稳定性、结晶熔融行为)的影响规律, 为优化高分子量 PGA 的扩链制备工艺提供理论依据与实验支撑。

1 实验部分

1.1 实验材料

聚乙醇酸: 上海浦景化工新材料有限公司, 平均分子量 5 万; 环氧类扩链剂 YMX-21: 分析纯, 苏州钰满湘塑化有限公司; 环氧类扩链剂 YMX-48: 分析纯, 苏州钰满湘塑化有限公司; 二甲亚砜: 分析纯, 成都科隆化学品有限公司。

1.2 实验设备及仪器

电热鼓风干燥箱, BPG-9070A, 上海一恒科学仪器有限公司; 转矩流变仪, RM200C, 哈尔滨哈普电气技术有限责任公司; 可移动式平行双螺杆挤出平台, SJSP-20×25, 哈尔滨哈普电气技术有限责任公司;

作者简介: 刘佳壕(2001-), 男, 在读硕士研究生, 主要从事高分子材料改性工艺方面的研究。

高混机, SHR-10, 江苏白熊有限公司; 傅里叶红外光谱仪: IS10, 美国; 差示扫描量热仪 (DSC): Q-20, 美国 TA 公司; 热重分析仪 (TGA): Q-50, 美国 TA 公司; 电子天平计数器, LQ-6, 瑞安市安特称重设备有限公司。

1.3 试样制备

首先将 PGA 原料置于鼓风干燥箱中于 60 °C 下干燥 20 h 以充分去除水分; 随后将干燥后的 PGA 与扩链剂 (YMX-21 或 YMX-48) 按预设比例 (以 PGA 为 100 份计, 扩链剂添加量分别为 0.4、0.6、0.8、1.0 及 1.2 份) 在低速混合机中混合 60 分钟以确保均匀分散; 继而将预混料通过平行同向双螺杆挤出机进行反应挤出, 工艺参数设定为: 螺杆转速 8 r/min, 喂料段至机头各分区温度依次为 40 °C、100 °C、160 °C、225 °C、200 °C、200 °C 及 195 °C, 并在喂料口持续通入高纯氮气以形成惰性氛围, 抑制热氧化降解; 最后将挤出物经风冷固化、粉碎, 所得改性 PGA 置于真空干燥器中密闭储存, 避免环境湿气影响。

1.4 分析与测试

(1) 红外光谱分析 (FTIR)

采用傅里叶变换红外光谱仪, 利用溴化钾压片法对样品化学结构进行测定。光谱采集条件设定为: 分辨率 4 cm^{-1} , 累计扫描次数 32 次, 波数扫描范围覆盖 4 000 cm^{-1} ~350 cm^{-1} , 旨在识别特征官能团及化学键变化。

(2) 差示扫描量热分析 (DSC)

使用差示扫描量热仪 (TA Instruments, DSC Q20, USA) 表征共混物的熔融行为与结晶特性。精确称取样品 (3~5 mg), 置于标准铝坩埚内。测试程序如下: 首先以 10 °C/min 的升温速率从 30 °C 加热至 250 °C 以消除热历史; 随后以 10 °C/min 的速率冷却至 30 °C, 记录一次降温曲线; 最后再次以 10 °C/min 的速率升温至 250 °C, 获取二次升温曲线。

(3) 热失重分析 (TGA)

采用热重分析仪 (TA Instruments, TGA Q50, USA) 评估 PGA 样品的热稳定性变化。精确称取样品 (3~5 mg), 在氮气氛围保护下 (流速 60 mL/min), 以恒定升温速率 10 °C/min 从室温 (约 30 °C) 升至 500 °C, 连续监测并记录样品质量随温度的变化, 获得热失重 (TG) 及微分热失重 (DTG) 曲线。

(4) 特性黏度测定

使用二甲亚砜 (DMSO) 作为溶剂, 通过乌氏黏

度计法测定 PGA 的特性黏度 ($[\eta]$)。具体操作流程: 将 20 mL DMSO 加入三口烧瓶, 置于油浴锅中加热至 160 °C。加入 0.1 g PGA 样品, 磁力搅拌至完全溶解。将溶解完全的 160 °C PGA/DMSO 溶液移取至预热至同温度的乌氏黏度计中 (注: 乌氏黏度计垂直固定于盛有二甲硅油的 1 000 mL 量筒内, 量筒置于 160 °C 油浴中以维持恒温)。在 160 °C 恒温条件下进行黏度测试, 每个样品平行测定 3 次, 取平均值计算特性黏度。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱

如图 1 所示, 为未改性 PGA、环氧类扩链剂 (YMX-21/YMX-48) 及扩链改性后 PGA 材料的红外光谱对比。谱图分析表明: 不同扩链剂改性的 PGA 样品在整体谱图上未呈现显著差异。扩链剂特征吸收峰 (757 cm^{-1} 与 910 cm^{-1} 处, 归属为环氧基团的特征吸收峰) 在改性 PGA 谱图中完全消失。该现象证实扩链过程中环氧基团与 PGA 分子链末端发生开环反应, 成功实现 PGA 的分子链延伸, 此为扩链反应发生的直接光谱学证据。

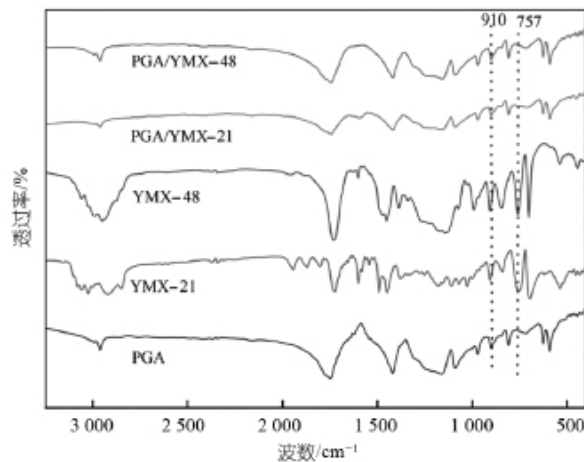


图 1 扩链剂改性 PGA 红外光谱

2.2 差示扫描量热分析

图 2 所示为不同 YMX-21 添加量改性 PGA 的 DSC 降温与二次升温曲线。测试数据显示: 未改性 PGA 的结晶温度为 157.2 °C, 熔点为 220.3 °C。经扩链改性后, 所有样品的熔点均稳定维持在 219.2~220.5 °C 区间, 与原始 PGA 相比无显著变化, 表明 YMX-21 的引入对 PGA 熔融行为影响甚微。值得注意的是, 改性后 PGA 的结晶温度出现升高的现象, 当 YMX-

21 添加量达 1.2%(质量分数) 时, 结晶温度显著提升至 159.7 °C。此现象归因于扩链反应诱导的分子链支

化结构, 支化点作为异相成核位点有效促进结晶过程, 从而提升结晶温度。

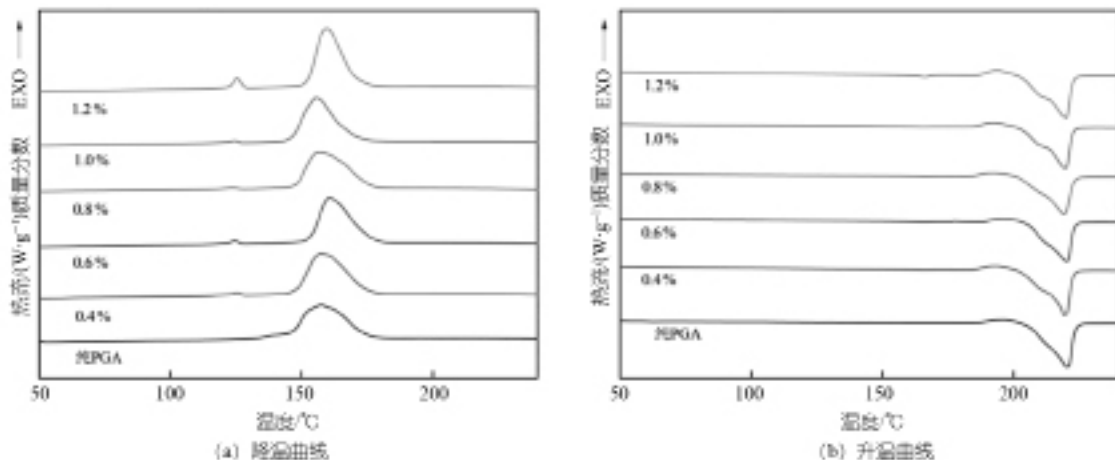


图 2 不同添加量 YMX-21 改性 PGA 的 DSC 曲线

图 3 展示了不同 YMX-48 添加量改性 PGA 的 DSC 降温及二次升温曲线。与 YMX-21 体系类似, 改性后所有样品的熔点均维持在 219.5~220.8 °C 范围内 (未改性 PGA : 220.3 °C), 证实 YMX-48 的引入同样对 PGA 熔融行为影响有限。然而, 其结晶行为呈现显著差异化规律: 改性后 PGA 的结晶温度虽整体高于原始样品 (157.2 °C), 但随 YMX-48 添加量增加呈现系统性降低趋势 (如 1.2%(质量分数) 样品结晶

温度为 158.1 °C)。该现象归因于支化结构的双重效应, 首先由于支化点作为异相成核位点, 初始提升了 PGA 的结晶温度, 但随着 YMX-48 添加量的增加, 过量支化点引发显著空间位阻效应, 极大限制分子链柔性, 导致链段迁移率下降。当支化密度超过临界值后, 后者占据主导, 分子链向晶核表面的扩散能力受阻, 晶体生长速率急剧衰减, 即使存在成核位点, 链段也难以实现快速、有序的晶格堆砌。

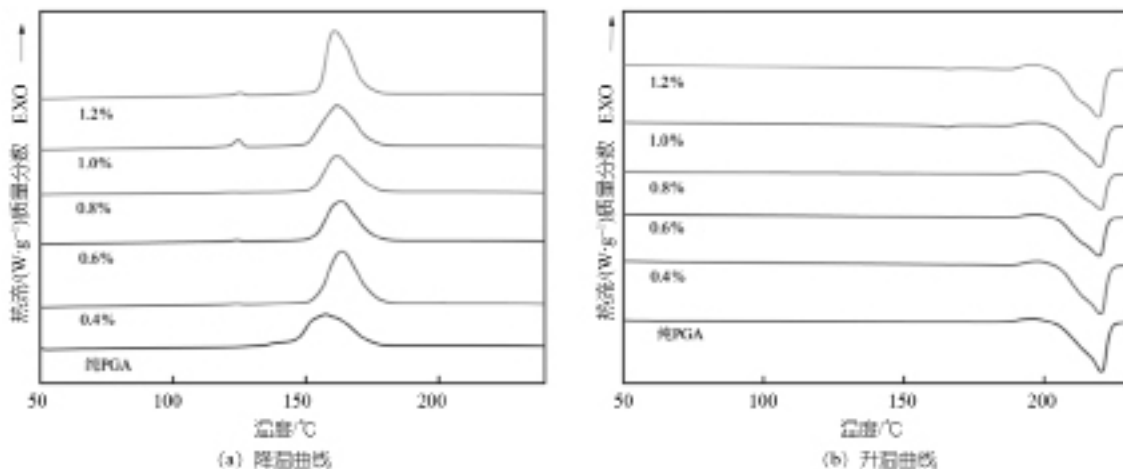


图 3 不同添加量 YMX-48 改性 PGA 的 DSC 曲线

2.3 热失重分析

图 4 展示了经不同扩链剂改性处理的聚乙醇酸 (PGA) 样品的热重分析 (TGA) 曲线及其微分热重 (DTG) 曲线, 表 1 详细列出了相应的初始热分解温度与最快热分解温度数据。未改性 PGA 在 229.99 °C 开始出现显著质量损失, 其热分解速率在 289.84 °C 达

到最大值。改性 PGA 的初始热分解温度普遍低于未改性样品。当添加 0.4%(质量分数) 扩链剂 YMX-21 时, 初始分解温度降幅最大, 达到 10.79 °C。随着扩链剂添加量的增加, 初始分解温度相较于低添加量样品略有回升, 但仍显著低于未改性 PGA 水平。相比之下, 最快热分解温度呈现不同的变化规律: 尽管低扩链剂

添加量样品的低于未改性 PGA，但随着扩链剂用量增加，改性 PGA 的出现高于原始材料的现象。尤其当添

加 1.2%(质量分数)YMX-48 时，其最快热分解温度显著提升至 295.99 ℃，较未改性 PGA 高出 6.15 ℃。

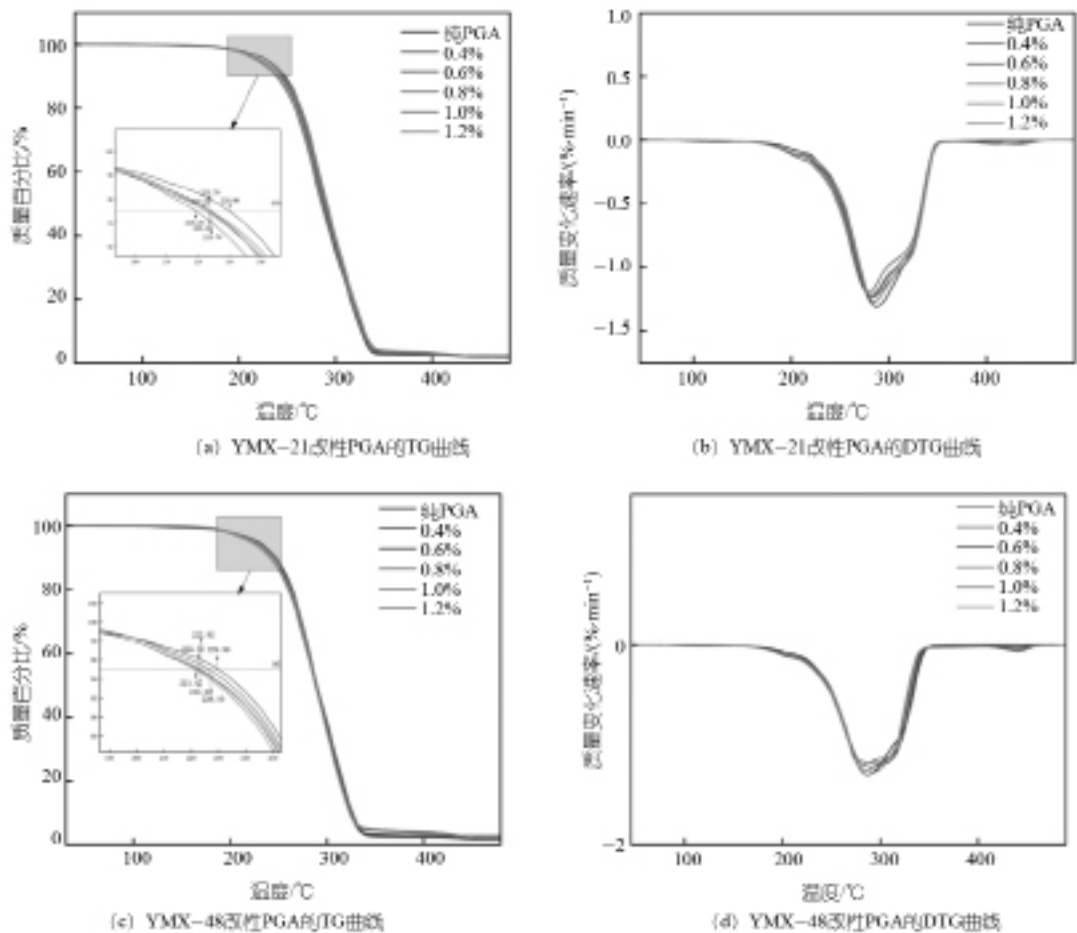


图 4 改性 PGA 的 TGA 曲线和 DTG 曲线

表 1 改性 PGA 热分解温度

含量（质量分数）	初始热分解温度 /℃	最快热分解温度 /℃
纯 PGA	229.99	289.84
0.4%YMX-21	219.20	278.22
0.6%YMX-21	223.56	280.39
0.8%YMX-21	223.76	282.57
1.0%YMX-21	222.33	285.41
1.2%YMX-21	223.70	282.58
0.4%YMX-48	222.53	285.98
0.6%YMX-48	226.10	284.63
0.8%YMX-48	221.47	293.01
1.0%YMX-48	222.92	285.52
1.2%YMX-48	223.54	295.99

上述现象可从分子结构层面进行解释。PGA 在双螺杆挤出加工的高温高剪切条件下，分子链易发生断裂，产生热稳定性较差的低分子量链段。尽管扩链剂通过与 PGA 端基反应有效提升了部分分子链的分子量，但加工过程中产生的小分子片段可能未能充分参与扩链反应。这部分残留的低分子量组分热稳定性差，

是导致改性 PGA 初始分解温度普遍前移的关键因素。最快热分解温度则主要表征聚合物主链化学键断裂的难易程度。在高扩链剂添加量条件下，扩链反应效率提高，体系内形成更多长链高分子。这些长分子链具有更高的分子量，其主链断裂需要吸收更多的能量，宏观上直接表现为最快热分解温度的显著提升。因此，扩链改性在降低初始分解温度的同时，可通过有效提升分子量增强材料主链的热稳定性。

2.4 特性黏度分析

特性黏度是衡量高分子溶液黏性行为的一个重要参数，它反映了分子链在溶液中的伸展体积，与高分子链的长度直接相关，其获得如式（1）-（3）所示：

$$[\eta]=\frac{\sqrt{2\cdot(\eta_{sp}-Ln\eta_r)}}{C} \tag{1}$$

$$\eta_r=\frac{t}{t_0} \tag{2}$$

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1 \quad (3)$$

其中 t_0 为二甲亚砜纯溶剂流过乌氏黏度计的时间, t 为 PGA 的二甲亚砜溶液流过的时间, η_r 为聚合物溶液的相对黏度, η_{sp} 为聚合物溶液的增比黏度, $[\eta]$ 为聚合物的特性黏度, C 为聚合物溶液的浓度, 结果如图 5 所示。

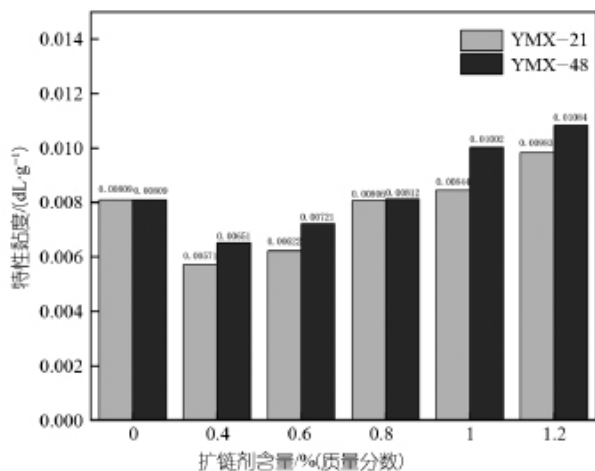


图 5 扩链剂种类及添加量对 PGA 特性黏度的影响

如图 5 所示, 随着扩链剂添加量的增加, 聚乙醇酸 (PGA) 的特性黏度总体呈上升趋势, 表明二者均具有增黏扩链效能。当扩链剂含量 $\leq 0.8\%$ (质量分数) 时, 改性 PGA 的特性黏度值均低于未改性纯 PGA。此现象主要归因于加工过程中 PGA 热稳定性较差, 在高温时发生热降解, 导致分子量下降, 宏观表现为特性黏度降低。然而, 当扩链剂添加量提升至 0.8% (质量分数) 以上时, 两种扩链剂均显现显著的增黏效果。尤其在 1.0% (质量分数) 与 1.2% (质量分数) 添加比

例下, 扩链剂与 PGA 端基反应效率显著提高, 有效延长分子链, 特性黏度增幅最为明显。实验数据明确表明, 扩链剂需达到临界添加量 ($>0.8\%$ (质量分数)) 方可克服加工热降解的负面影响, 实现 PGA 分子量的有效提升。

3 结论

本研究通过双螺杆挤出技术, 采用环氧类扩链剂 YMX-21 与 YMX-48 对聚乙醇酸 (PGA) 进行反应性改性。系统表征了扩链产物的热性能及分子量演变规律, 并验证其反应机制。结果表明: 扩链剂通过环氧基开环反应与 PGA 分子链末端羧基发生键合, 有效提升聚合物分子量。该化学修饰同步增强了主链热稳定性, 并显著调控材料结晶行为。当 YMX-48 添加量为 1.2% (质量分数) 时, 改性体系呈现最优综合性能——分子量达到峰值的同时, 热稳定性提升最为显著。

参考文献:

- [1] 谭博雯, 孙朝阳, 计扬. 聚乙醇酸的合成、改性与性能研究综述 [J]. 中国塑料, 2021, 35(10): 137-146.
- [2] 田虎虎, 曹鸿璋, 郭立影, 等. 完全生物降解聚乙醇酸研究进展 [J]. 橡塑技术与装备, 2021, 47(22): 9-15.
- [3] 叶林敏, 黄乐乐, 段新平, 等. 煤经合成气制可降解聚乙醇酸的技术进展 [J]. 洁净煤技术, 2022, 28(01): 110-121.
- [4] 项望凯, 刘圆圆, 郑映, 等. 基于熔融/固相缩聚制备中高分子量聚乙醇酸 [J]. 化工学报, 2023, 74(02): 933-940.
- [5] 陈兰兰, 孙小杰, 王荣, 等. 助剂复配对聚乙醇酸性能的影响 [J]. 塑料工业, 2021, 49(02): 145-149.

Study on the chain extension modification and properties of polyglycolic acid

Liu Jiahao, Liao Wenhao, Wang Xuanlun*

(Chongqing University of Technology, Chongqing 400054, China)

Abstract: To enhance the molecular weight and thermal stability of polyglycolic acid (PGA), low molecular weight PGA was modified through melt chain extension using epoxy chain extenders YMX-21 and YMX-48. Infrared spectroscopy analysis revealed the disappearance of characteristic epoxy peaks at 757 cm^{-1} and 910 cm^{-1} , confirming that the epoxy groups of the chain extenders underwent ring-opening reactions with the terminal hydroxyl/carboxyl groups of PGA, achieving chain extension. Thermogravimetric analysis and differential scanning calorimetry characterization indicated that despite thermal degradation during processing, the chain extenders significantly improved the thermal stability of PGA, and this stability increased

Key words: polyglycolic acid; chain extension modification; epoxy chain extender; thermal stability; intrinsic viscosity

EU tire wear limit regulation Euro 7 is about to take effect

作为全球首个专门管控轮胎磨损颗粒物排放的法规，Euro 7 将轮胎从整车排放认证体系中独立出来，要求轮胎企业自行承担完整的磨损性能认证义务。测试采用道路实测与实验室转鼓并行方案，两项结果须相互印证，不设宽松余地。磨损限值分两阶段收紧，乘用车 C1 新胎须在 2028 年 7 月前达标，存量轮胎 2030 年全面合规。技术领先的外资品牌已形成先发优势，而缺乏材料研发储备的中小企业面临较大压力。

从行业长远视角看，Euro 7 的意义已超越单一技术法规。它首次将非尾气排放纳入系统化监管，标志着交通环保治理从动力系统延伸至全生命周期零部件。对于国内产业而言，技术门槛的刚性抬升并不等于市场机会的终结，而是竞争维度的实质性转换——在低磨损、低滚阻等多项性能之间寻求工程平衡，将成为衡量企业核心能力的新标尺，也为头部企业缩小与国际品牌的技术代差提供了明确路径。

(R-03)

欢迎投稿, 欢迎订阅, 欢迎惠登广告