

聚乳酸可降解材料结晶和熔融行为的研究

邹国享, 张 鑫, 赵彩霞, 李锦春*

(常州大学材料科学与工程学院, 常州市高分子材料重点实验室, 常州 213164)

摘要: 用 DSC 和 XRD 研究了聚乙二醇(PEG)用量、分子量和退火温度对 PLA 结晶和熔融行为的影响。结果表明 PEG 的加入有利提高 PLA 的结晶度和结晶温度; PLA/PEG 样品在低于 100 °C 退火后均表现出双熔融峰特征, 退火温度越高, 样品的低熔融峰(T_{m1})越高且熔融热焓也越高; PEG 分子量越大, 其低熔融峰的熔融热焓(ΔH_1)越大, T_{m1} 也越高。

关键词: 聚乳酸; 双熔融峰; 结晶行为; 熔融行为

引言

为了减缓或解决“白色污染”的问题, 可降解塑料的研究和开发在过去的二十多年里逐渐成为材料科学领域关注的重点^[1~3]。聚乳酸被认为是最有潜力的可再生的生物降解的高分子材料之一。

自从上世纪末高分子量 PLA 合成技术日益成熟, 特别是 1997 年成立 Natureworks 以来, PLA 制品的大规模产业化和常规石油基塑的替代工作一直都吸引着材料科学家们的广泛的关注。早期的研究多集中于提高 PLA 材料的耐热性能和阻隔性能等方面^[4~8], 而 PLA 结晶度过低且结晶速率过慢, 这一潜在缺陷严重影响了 PLA 制品的耐热性能和加工性能。为了提高聚乳酸成型时的结晶速率、提高制品的耐热性能和尺寸稳定性能, 各种成核剂常用于聚乳酸的生产过程^[9~11]。目前应用于 PLA 中的主要代表是滑石粉、蒙脱土(MMT)、二氧化钛(TiO_2)等。然而, PLA 结晶速率慢有两个原因: 一是其成核速率慢; 二是其球晶生长速率慢。对于纯的 PLA, 球晶生长速率慢是其结晶速率主要原因, 故可以加入增塑剂来提高 PLA 的分子链段运动能并进一步提高其球晶生长速率和结晶度。Jacobsen 等^[12] 将聚乙二醇(PEG)等几种增塑剂应用于 PLA 的加工塑化, 发现 PEG 的加入可明显提高 PLA 的韧性, 但 PLA 的结晶性能并未得到他的关注。Averous 等^[13] 研究了在不同增塑剂作用下 PLA 结晶性能, 发现 PEG 等增塑剂的加入可明显提高 PLA 的结晶性能, 且 PEG 分子量为 400 时增塑效果最好, 但对结晶速率和结晶活化能等结晶参数并未进行深入研究。本文以不同分子量的聚乙二醇(PEG)为增塑剂, 研究了 PEG 用量、PEG 分子量和退火温度对 PLA 结晶性能的影响。

1 实验部分

1.1 实验原料

聚乳酸(PLA), 3051D, 美国 NatureWorks 公司, 分子量为 15 万, PLLA 的含量为 92%; 聚乙二醇(PEG), 分子量分别为 1000、1500 和 2000, 常州佳华化工有限公司, 在本文中分别用 PEG 1000、PEG 1500 和 PEG 2000 表示。

1.1 试样的制备和处理

将 PLA 在 80 °C 下干燥 6h, 然后配方将 PLA 和 PEG 在转子密炼机中密炼 6min, 密炼温度为 170 °C, 转速为 75rpm。将密炼好的样品在平板硫化机上模压成平板状, 厚度为 1mm, 将压制好的样片切割成 2cm×2cm 的小片状, 放入烘箱中退火处理 120min。退火处理的温度分别为 80 °C、100 °C 和 120 °C。

收稿: 2011-03-08; 修回: 2011-04-11;

作者简介: 邹国享(1979-), 男, 博士, 讲师, 主要研究方向是高分子材料共混改性;

*通讯联系人: E-mail: lijinchun88@163.com.

1.2 测试方法

DSC 测试分两种方法,一是将样品升温到 180℃,恒温 2min 后,以 2.5℃/min 降温,记录样品在降温过程中的热变化;另一种是直接 DSC 分析经退火处理的样品,升温速率为 10℃/min。所用的 DSC 型号是 Pyris-1DSC, PE 公司。

样品结晶度按如下方程计算

$$X_c = \frac{\Delta H_f}{(1-\varphi)\Delta H^*} \times 100\%$$

式中, X_c 为结晶度; ΔH_f 为 PLLA 完全结晶时的熔融热焓,本文采用的为 93J/g; ΔH^* 为样品的实测熔融热焓; φ 为样品中 PEG 的用量。

XRD 测试:采用 CuK α 辐射,管压 50kV,管流 30mA,扫描范围 5°~50°,速率 2°/min,样品厚度 1mm。机器型号为 D/max 2500PC,日本理学公司。

2 结果与讨论

2.1 PEG 对 PLA 结晶性能的影响

为了研究 PEG 对 PLA 结晶性能的影响,本文向 PLA 中加入不同量的 PEG1000 并用 DSC 研究 PLA 的结晶性能。图 1 所示的是 PEG1000 的用量对 PLA 降温过程结晶性能的影响。从图 1 中可以看出,即使是降温速率仅为 2.5℃/min,但纯的 PLA 也几乎没有结晶,表明纯的 PLA 在降温结晶非常慢;但当 PEG1000 用量增加到 5%时,PLA 表现出明显的结晶峰;随着 PEG1000 用量的进一步增加,PLA 结晶峰也明显变强,结晶峰变窄,表明 PLA 的结晶度增加且结晶温度略有上升;但当 PEG1000 用量由 10%上升至 12.5%时,PLA 的结晶度没有明显上升,只是结晶温度向高温方向移动。

表 1 给出了图 1 中 6 个样品结晶过程的热焓、结晶度和结晶温度。结合图 1 和表 1 可知,当 PEG1000 的用量低于 10%时,增塑剂的加入有利于提高 PLA 的结晶度,且结晶温度也逐步提高。这与常规的聚合物/增塑剂体系的情况正好相反。但在本体系中,PLA 由于分子链极性大,运动能力较弱,当处于结晶温度时,PLA 分子链链段由于运动能力低,难以规整排列,所以无法形成结晶。但当 PEG1000 加入 PLA 基体中后,PEG1000 对 PLA 有良好的增塑效果,能有效降低 PLA 分子链间的相互作用力,提高 PLA 分子链的运动能力,使得其可以规整排列,形成晶体。但当 PEG1000 的用量超过 10%后,PEG1000 对 PLA 分子链的溶剂化作用也逐渐增强,PLA 的结晶度不再明显上升。此现象也说明制约 PLA 结晶慢的主要因素不是其成核速率慢,而主要是其球晶生长速率慢。

2.2 退火温度对 PLA 结晶性能的影响

为了研究在结晶温度对增塑的 PLA 结晶性能的影响,本文将 PLA 样品 80℃、100℃和 120℃退火 120min 后,用 DSC 研究其熔融行为。图 2 所示的是当 PEG 用量为 10%时,PLA 样品经过 80℃和 100℃后的升温 DSC 曲线。从图中可以看出,所有的样品都有双熔融峰特征,双熔融峰表面 PLA 晶区中存

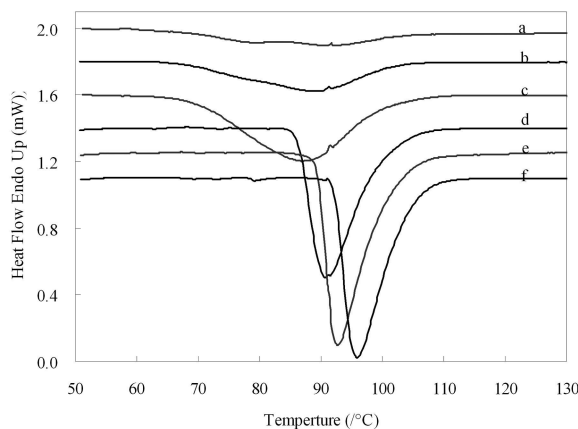


图 1 PLA 和 PLA/PEG1000 自 180℃以 2.5℃/min 降温时的 DSC 曲线

Figure 1 The DSC thermograms for PLA and PLA with PEG1000 cooled at 2.5℃/min from 180℃

(a) PLA; (b) 2.5%(wt) PEG100; (c) 5%(wt) PEG100; (d) 7.5%(wt) PEG100; (e) 10%(wt) PEG100; (f) 12.5%(wt) PEG100

表 1 PLA/ PEG1000 的结晶度和结晶温度
Table 1 The Xc and Tc of PLA/PEG1000 blending

PEG1000 含量/ %	结晶热焓(J/ g)	结晶度/ %	结晶温度/ °C
0	6 9231	7. 44	83. 1
2. 5	11 8446	13. 05	85. 6
5	22 4087	25. 33	86. 8
7. 5	23 2729	27. 02	91. 1
10	23 8934	28. 52	92. 3
12. 5	23 7175	29. 11	95. 8

在两种不同状态的结晶,可能是两种不同的晶型,也可能是两种不同聚集态的晶粒。为了证实 PLA 双熔融峰产生的原因,本文在图 5 中给了 PLA 在单熔融峰和双熔融峰时的 XRD 图,结果证明在 PLA 晶粒中只有一种 α 晶型存在。因此可进一步推断 PLA 的双熔融峰是由 α 晶型两种不同聚集态导致的。当 PLA 样品在适当温度退火时,PLA 分子链段获得强的运动能力,PLA 在降温时形成的不完善结晶会重结晶,形成更为完善的结晶。同时,在非晶区的分子链或分子链段也会重新排列,重新成核结晶,或在初的球晶上生长,形成更大的球晶。双熔融峰的出现表明在 80 °C或 100 °C时退火时,PLA 晶粒在退火重结晶时不能将完善的晶粒和不完善的晶粒很好的熔合在一起。当退火温度为 100 °C时,低熔融峰的熔融热焓(ΔH_1)随着 PEG 分子量的增加而快速增加,增加幅度明显大于当退火温度为 80 °C时。在图 2 中,当退火温度为 100 °C时的低熔融峰(T_{m1})要明显高于当退火温度为 80 °C时的 T_{m1} 。 T_{m1} 是 PLA 的非完善结晶区的熔融温度,这种 T_{m1} 的差异表明当退火温度为 100 °C时,其重新形成的非完善晶粒要好于退火温度为 80 °C时。

2.3 PEG 分子量对 PLA 结晶性能的影响

为了研究 PEG 分子量对 PLA 结晶性能的影响,本文将按配方混炼好的样品分别在 80 °C 和 120 °C 恒温处理 120min 后快速冷却,用 DSC 分析其在升温过程中的熔融吸热。图 3 所示的是 PEG 用量分别为 5%和 10%时,PEG 分子量对 PLA 熔融行为的影响。图中可以看出,所有的样品都有两个熔融峰,分别位于 138 °C 和 150 °C 附近。随着 PEG 分子量的变大, T_{m1} 逐渐向高温方向移动,且 PEG 用量为 10%时的这种移动要明显强于 PEG 用量为 5%时。

图 4 所示的是样品在 120 °C退火 120min 后,PEG 用量分别为 5%和 10% 时,PEG 分子量对 PLA 熔融行为的影响。从图中可以看出,当 PEG 用量为 5%时,PLA 升温时均显示出单熔融峰,但 125 °C附近有一明显的肩峰。而当 PEG 用量为 10%时,随着 PEG 分子量由 1000 升至 2000,PLA 也由双熔融峰转变为单熔融峰。比较不同的峰值温度可以发现,单熔融峰的峰值温度为 149 ± 0.2 °C,正位于两个熔融峰之间。另外,当 PEG 分子量由 1000 增加至 1500 时,低温熔融峰显著加强, T_{m1} 的熔融热焓比例也明显增加,且两熔融峰有合并的趋势;当 PEG 用量进一步增加至 2000 时,双熔融峰成为单熔融峰,且熔融峰 148.8 °C接近于但略低于之前的 T_{m2} (150.6 °C)。

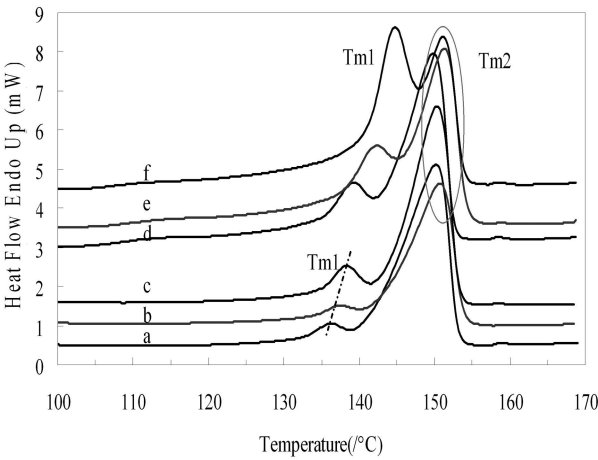


图 2 PEG 用量为 10%时 PLA 的升温 DSC 曲线
Figure 2 The DSC thermograms for PLA with 10wt% PEG heating at 10 °C/min from 60 °C
(a) (b) (c) $T_a=80$ °C; (d) (e) (f) $T_a=100$ °C;
(a) (d) PEG1000; (b) (e) PEG1500; (c) (f) PEG2000

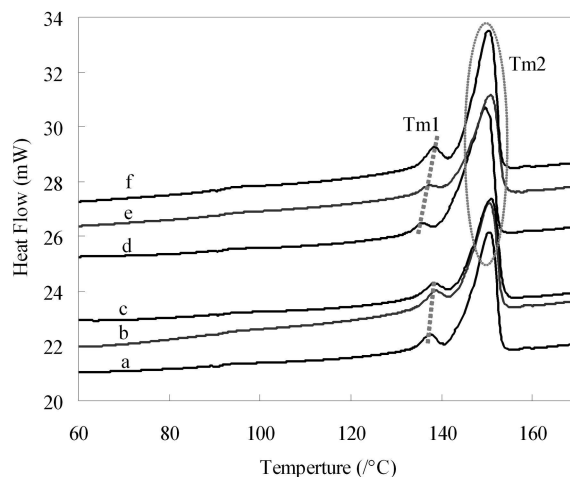


图 3 退火温度为 80℃时 PLA 样品的 DSC 熔融曲线

Figure 3 The DSC thermograms for PLA and PLA with PEG heating at 10℃/min from 60℃ annealing at 80℃

(a) 5%(wt) PEG1000; (b) 5%(wt) PEG1500; (c) 5%(wt) PEG2000; (d) 10%(wt) PEG1000;
(e) 10%(wt) PEG1500; (f) 10%(wt) PEG2000;

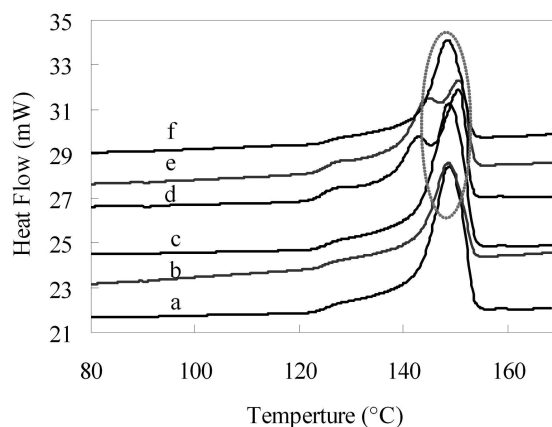


图 4 退火温度为 120℃时 PLA 样品的 DSC 熔融曲线

Figure 4 The DSC thermograms for PLA with PEG heating at 10℃/min from 60℃ annealing at 120℃

(a) 5%(wt) PEG1000; (b) 5%(wt) PEG1500; (c) 5%(wt) PEG2000; (d) 10%(wt) PEG1000;
(e) 10%(wt) PEG1500; (f) 10%(wt) PEG2000;

图 5 给出了退火温度为 120℃, PEG 用量为 10%, PEG 分子量不同时的 XRD 对比图。由图 4 我们知道, 这三组样品中 PLA/PEG200 的熔融行为是单熔融峰, 而 PLA/PEG1000 和 PLA/PEG1500 的熔融是双熔融峰。但在图 5 中, 其 XRD 衍射角完全一样, 表明 PLA 双熔融峰行为与 PLA 晶型的转变没有关系。而在图 4 中出现的由双熔融峰向单熔融峰的转变是一种共晶现象, 即在退火时形成的完善的晶体与不完善的晶体形成共晶, 在熔融时相互影响, 最终成为单一熔融峰。

3 结论

本文采用 DSC 和 XRD 研究了在 PEG 作用下, PLA 的结晶行为和退火后的熔融行为。得到如下主要结论:

(1) PEG1000 的加入有利于 PLA 的结晶, 当 PEG1000 用量低于 12.5%(wt) 时, PLA 的结晶度和结晶温度随着 PEG1000 用量的增加而提高, 结晶度由 7.44% 上升到 29.11%。结晶温度由 83.1℃ 上升

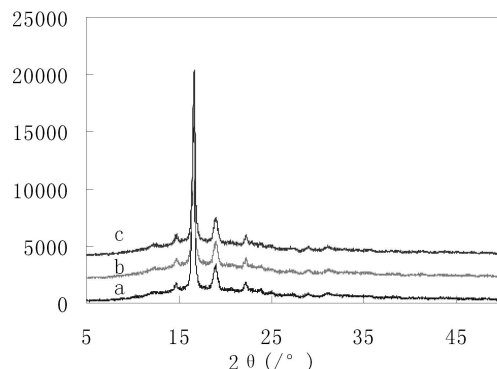


图 5 PLA 样品在经 120 °C 退火后的 XRD 图

Figure 5 The XRD grams for PLA with 10%(wt) PEG annealing at 120 °C

(a) PEG1000; (b) PEG1500; (c) PEG2000

到 95.8 °C;

(2) PLA/PEG 样品在低于 100 °C 退火后均表现出双熔融峰特征, 双熔融峰是由于结晶的致密程度不同所导致的; 退火温度越高, 样品的 T_m 越高且熔融热焓也越高;

(3) PEG 分子量越大, PLA/PEG 样品的 ΔH_1 越大, T_m 也越高。

参考文献:

- [1] 赵乃鹏. 改性淀粉聚乳酸共混体系增容方法的研究(D). 天津: 南开大学, 2008.
- [2] 吴选军. 聚乳酸/蒙脱石纳米复合材料研究(D). 武汉: 武汉理工大学, 2009.
- [3] 赵丹. 聚乳酸复合材料的制备、结构表征及其性能研究(D). 兰州: 兰州理工大学, 2009.
- [4] Nobuo O, Kawai O. J Polyr Sci, Part B: Polyr Phy, 1997(35): 389~396.
- [5] Sinha R S, Okamoto K. Nano Lett, 2002(2): 1093~1096.
- [6] Sinha R S, Okamoto K, Yamada K. Nano Lett, 2002(2): 423~425.
- [7] Sinha R S, Yamada K, Okamoto M. Polymer, 2003(44): 6633~6646.
- [8] Pralay M K Y, Masami O, Okamoto K. Chem Mater, 2002(14): 4654~4661.
- [9] Li H, Huneault M A. Polymer, 2007(48): 6855~6866.
- [10] Li H, Huneault M A. J App Poly Sci, 2011(119): 2439~2448.
- [11] Papageorgiou G Z, Achilias D S, Nanaki S. Thermochimica Acta, 2010(511): 129~139.
- [12] Jacobsen S, Fritz H G. Polym Eng Sci, 1999, 39(7): 1303~1310.
- [13] Martin O, Averous L. Polymer, 2001, 42(14): 6209~6219.

The Crystallization and Melting Behavior of Degradable PLA with PEG

ZOU Guo-xiang, ZHANG Xin, ZHAO Cai-xia, LI Jing-chun

(School of materials science and Engineering, ChangZhou University; Changzhou 213164, China)

Abstract: This paper studied the effect of the annealing temperature, the content and M_w of PEG on the crystal and melting behavior of PLA. The results indicted that the crystallinity increased and crystal temperature increased with the addition of PEG. All samples showed double melting peak after annealing 120min. The T_m and ΔH_1 of samples annealing at 100 °C is higher than that annealing at 80 °C; The T_m of samples G was heightened and the ΔH_1 of samples was enlarged with the increase of M_w of PEG.

Key words: PLA; Double Melting Peak; Crystallization Behavior; Melting Behavior