

聚乳酸/ 纳米石墨薄片复合材料的热分解动力学

张予东¹,徐翔民²,郭有刚¹,张普玉¹

(1. 河南大学化学化工学院 精细化学与工程研究所,河南 开封 475004;2. 黄河水利职业技术学院,河南 开封 475004)

摘要:采用溶液浇铸法制得聚乳酸/ 纳米石墨薄片复合材料.以 TG/ DTG为手段,研究了该纳米复合材料在氮气气氛中的热分解变化,利用 Flynn-Wall-Ozawa(FWO)方程和 Friedman 方程对其进行动力学分析.结果表明,纳米石墨薄片对聚乳酸热分解的初期过程影响比较明显,当失重百分率为 2%时,聚乳酸热分解温度最高提高 16.3%;当添加纳米石墨薄片含量为 5%时,纳米石墨薄片能提高聚乳酸的热分解活化能,两种方程处理的结果具有一致性,对活化能的影响也主要体现在热分解的初始阶段.

关键词:聚乳酸;纳米石墨薄片;热分解;活化能

中图分类号:O632.5

文献标志码:A

文章编号:1003-4978(2010)01-0031-05

Thermal Decomposition Kinetics of Polylactide/ Nano-Graphite Sheets Composites

ZHANG Yu-dong¹, XU Xing-min², GUO You-gang¹, ZHANG Pu-yu¹

(1. Institute of Fine Chemistry and Engineering, College of Chemistry and Chemical Engineering, Henan University, Kaifeng 475004 Henan, China; 2. Yellow River Conservancy Technical Institute, Kaifeng 475004 Henan, China)

Abstract: The polylactide/nano-graphite sheets composites were prepared by the solvent casting method. Its thermal decomposition in N₂ atmosphere was studied using TG/DTG techniques. The thermal decomposition kinetic study was calculated through the Flynn-Wall-Ozawa(FWO) equation and the Friedman equation. The results showed that the early thermal decomposition of the polylactide/nano-graphite sheets composites effected by the nano-graphite sheets were obvious. The most thermal decomposition temperature was improved 16.3% at the 2% weight loss percentage of the polylactide/nano-graphite sheets composites. The thermal decomposition activation energies of the polylactide/nano-graphite sheets composites were improved with 5% nano-graphite sheets added in the polylactide. The results were consistent calculated by the two equations. The impact on the polylactide thermal decomposition processing activation energies was reflected in the initial stage too.

Key words: polylactide; nano-graphite sheets; thermal decomposition; activation energy

0 引言

聚合物的热分解特性一直是人们研究的焦点^[1]. 向聚合物中添加无机纳米粒子可以改善材料的热稳定性^[1-2]. 聚乳酸(PLA)作为一种环境友好型可降解高分子材料已被广泛关注^[3]. 利用蒙脱土与聚乳酸熔融插层制备的聚乳酸/蒙脱土纳米复合材料,因其具有优良的力学性能和热稳定性成为当前聚乳酸改性研究的重点之一^[4]. 由于聚乳酸结构的复杂性,聚乳酸的热分解比通常的小分子无机化合物要复杂的多,聚乳酸热分解的主要反应是聚乳酸通过分子内酯交换反应生成低聚物和乳酸分子,同时还有消除反应和自由基反应发生,生成丙烯酸、乙醛、一氧化碳等小分子^[5]. 另外,考虑到研究聚乳酸的原料和方法的差异,不同作者得到了不同的聚乳酸的活化能结果^[5-7],对聚乳酸材料的热分解动力学研究仍无定论. 相对于蒙脱土材料,石墨不仅具有与其类似的层状结构,而且具有优良的导电性和价格低廉原料易得的优点. 石墨改性聚合物的报道也较多^[8-9],但讨论纳米石墨薄片对聚乳酸热分解性能影响的报道并不多见,作者通过溶液浇铸法制的聚乳

收稿日期: 2009-08-20

基金项目: 河南省科技厅国际科技合作项目(094300510046)

作者简介: 张予东(1971-),男,河南兰考人,实验师,硕士,研究方向:热分解动力学.

酸/纳米石墨薄片复合材料,重点讨论了它的热分解变化,比较了其活化能变化的差异,为该材料的应用提供有益的数据。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

石墨粉(化学纯,天津市大茂化学试剂厂),浓硫酸、浓硝酸、无水乙醇、三氯甲烷均为分析纯试剂,聚乳酸(重均分子质量10万,深圳光华伟业实业有限公司)。KQ5200B型超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司);TG/SDTA851e型热重分析仪(瑞士Mettler Toledo公司)。

1.2 纳米石墨的制备和改性

首先按文献[10]的方法制得纳米石墨,然后将一定量的纳米石墨薄片溶解在=70%乙醇溶液中,加入一定量的硬脂酸,将混合液在超声条件下反应1 h,抽滤,在低于60℃下真空干燥抽滤物,得到硬脂酸修饰过的纳米石墨薄片。

1.3 聚乳酸/纳米石墨薄片复合材料的制备

把不同质量的纳米石墨薄片加入三氯甲烷中,超声分散均匀,然后分别加入到已溶解不同量聚乳酸的三氯甲烷热溶液中,使其形成纳米石墨薄片和聚乳酸的质量分数分别为1%,3%,5%的混合液,超声分散均匀后将它们置于通风橱中,待三氯甲烷挥发后,在真空干燥器中60℃下烘干,即得到聚乳酸/纳米石墨薄片复合材料。

1.4 聚乳酸/纳米石墨薄片复合材料的热分析

采用热重分析仪,氮气气氛,流速为50 mL/min,以10℃/min的升温速率使样品从室温升至450℃,记录样品(质量约为2~3 mg)的TG/DTG曲线。热分解动力学测试选择多重扫描速率法处理,升温速率分别为5.0,10.0,15.0,20.0℃/min,升温范围从室温升至450℃,记录样品(质量约为2~3 mg)的TG/DTG曲线。

2 结果与讨论

2.1 改性纳米石墨薄片的形貌

利用超声波粉碎技术制备出纳米石墨薄片粒度较均匀,平均孔径增大,比表面积减小,许多内部孔隙变成表面孔,这将有利于纳米功能复合材料的性能的提高。硬脂酸的修饰作用有利于有机分子和纳米石墨薄片的物理和化学插层。图1是硬脂酸修饰过的纳米石墨薄片扫描电镜照片。图中可看出超声波对石墨纳米层状结构单元基本没有破坏,只是改变表面积的大小。修饰过的纳米石墨薄片的片层宽度约为1~20 μm左右,片层厚度在80 nm左右。

2.2 石墨薄片对聚乳酸热稳定性的影响

在聚乳酸热分解的过程中,升温速率、测试气氛及聚合物基体中无机填料等均会对其热分解产生影响。首先选择氮气气氛和10℃/min的升温速率,研究不同含量的纳米石墨添加到聚乳酸后对其热分解产生的影响。对复合材料做热重分析,并选用纯聚乳酸作对比。图2和图3分别为聚乳酸/纳米石墨复合材料热分解的TG和DTG曲线图。表1列出了PLA和PLA/纳米石墨薄片分别在不同失重百分率时和最大失重速率所对应的温度。

表1 聚乳酸/纳米石墨薄片复合材料热分解温度数据表

Tab. 1 The data table of thermal decomposition temperature of polylactide and polylactide/nano-graphite sheets

(纳米石墨)/%	T=2%	T=10%	T=50%	T=90%	t/peak
0	296.8	325.4	356.9	373.7	364.6
1	295.8	331.2	360.1	375.9	366.1
3	302.9	334.2	361.9	377.5	367.5
5	313.1	338.1	363.1	378.5	367.3

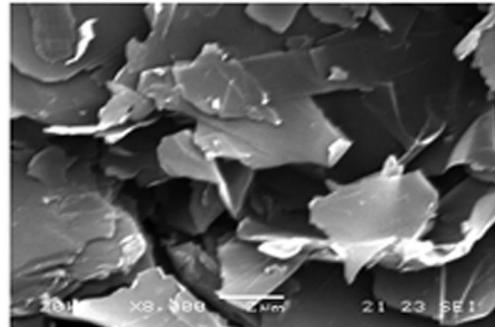


图1 修饰过的纳米石墨薄片扫描电镜照片

Fig. 1 The scanning electron micrograph of modified nano-graphite sheets

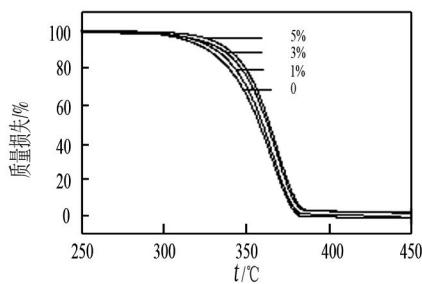


图 2 PLA/ 纳米石墨薄片热分解的 TG 曲线

Fig. 2 The TG curves of polylactide / nano graphite sheets

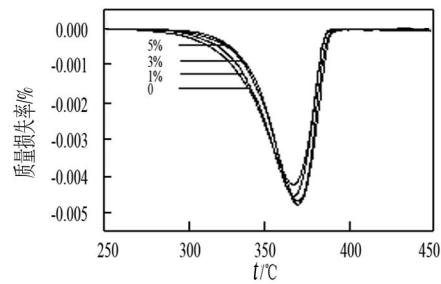


图 3 PLA/ 纳米石墨薄片热分解的 DTG 曲线

Fig. 3 The DTG curves of polylactide / nano graphite sheets

从图 2 可以看出,对比纯聚乳酸,纳米石墨薄片的加入均能使聚乳酸的热分解向高温移动,提高了聚乳酸的热稳定性,这可能有两个原因:一是经过硬脂酸修饰的纳米石墨薄片上带有含氧极性官能团(-OH 和 -COOH),这些基团增强了石墨薄片与聚乳酸分子之间的作用力,有机相聚乳酸首先要吸收一定的能量破坏它与石墨薄片之间的作用力,然后再进行自身的分解过程;二是石墨薄片的片层结构对纳米空间中的聚乳酸分子有阻隔和保护作用,从而限制了层间聚乳酸分子的活动性,延缓了热分解反应的进行^[11]. 另外,从图 3 可以看出,在最大失重速率以前的温度范围内,随着纳米石墨薄片含量的增加,聚乳酸/纳米石墨薄片的失重速率均逐渐降低,尤其是在分解过程的初期阶段. 从表 1 的不同失重百分率时的温度差异可以说明这一点,当失重百分率为 2%, 10% 和 50% 时,添加 5% 纳米石墨薄片聚乳酸的分解温度分别比聚乳酸本身提高了 16.3, 12.7 和 6.2, 而当在 DTG 的最大失重速率时,聚乳酸的失重速率却随着纳米石墨薄片的量增加而降低,且均低于聚乳酸自身的失重速率. 这种现象可以解释为,在聚乳酸热分解的初期阶段,由于纳米石墨薄片的片层结构对聚乳酸分子的阻隔和保护作用使热分解温度提高,当温度进一步升高后,片层间的阻隔作用开始减弱,使材料的热稳定性降低,同时,片层间由于受热所富积的热量作为一种热源和外部升温所提供的热源一起作用于聚乳酸材料,结果表现为促进了材料的热降解过程^[4].

2.3 聚乳酸/纳米石墨薄片的热分解动力学- 表观活化能测定

计算材料热分解表观活化能的方法很多,常用的有 Flynn-Wall-Ozawa (FWO) 方程^[12,13] (1) 和 Friedman 方程^[14] (2). Flynn-Wall-Ozawa 法

$$\lg = \lg \left(\frac{AE}{RG(\cdot)} \right) - 2.315 - \frac{0.4567E}{RT}, \quad (1)$$

Friedman 方程

$$\ln \left(\frac{d}{dT} \right) = \ln [Af(\cdot)] - \frac{E}{RT}, \quad (2)$$

式中, 为升温速率: / min; E 为活化能:kJ/mol; A 为指前因子; 为转化率; T 为热力学温度:K; R 为普适气体常数. G(·) 为积分机理函数形式; f(·) 为微分机理函数形式. 用非等温多重扫描速率法, 升温速率分别为 5.0, 10.0, 15.0 和 20.0 / min, 测得的 PLA / 纳米石墨薄片 (5%) 的 TG/DTG 曲线见图 4 和图 5. 由图可知, 随着升温速率的增加, TG 曲线向高温方向移动. DTG 曲线的失重速率峰温度 T_{peak} 亦向高温方向移动, 这是由于升温速率的增加使样品在相同温度下受热时间变短, 热分解的产物放出发热滞后所致.

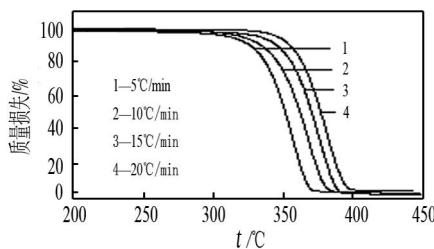


图 4 PLA/ 纳米石墨薄片在不同加热速率下的 TG 曲线

Fig. 4 The TG curves of polylactide / nano graphite sheets at different heating rates

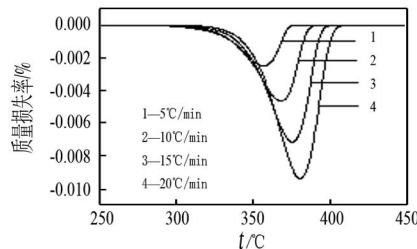


图 5 PLA/ 纳米石墨薄片在不同加热速率下的 DTG 曲线

Fig. 5 The DTG curves of polylactide / nano graphite sheets at different heating rates

根据 Flynn-Wall-Ozawa 法,对不同转化率不同升温速率时的 $\log \frac{d\alpha}{dT}$ 对 $1/T$ 做图,然后对其进行线性拟合。根据 Friedman 法,对不同转化率不同升温速率时的 $\ln[\frac{d\alpha}{dT}]$ 对 $1/T$ 做图,然后对其进行线性拟合。聚乳酸的处理步骤同上,所得曲线略去。由所得拟合曲线(如图 6 和图 7 所示)的斜率求得不同转化率时表观活化能的变化趋势如图 8 和图 9。

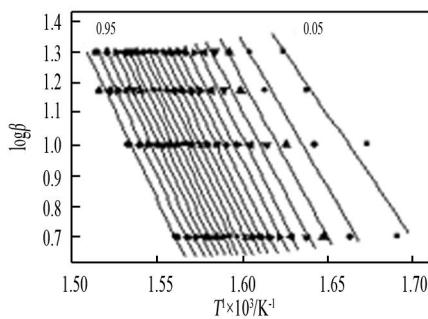


图 6 FWO 法处理的 \log 对 $1/T$ 的关系曲线

Fig. 6 The \log vs. $1/T$ curves of by FWO method

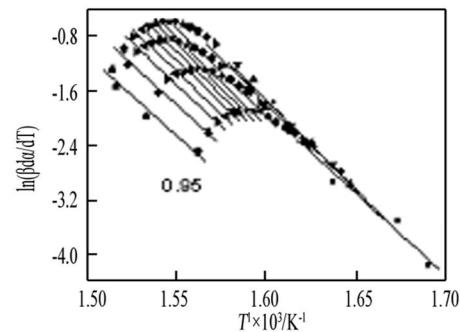


图 7 Friedman 法处理的 \log 对 $1/T$ 的关系曲线

Fig. 7 The \log vs. $1/T$ curves of by Friedman method

由图 8 和图 9 可知,两种处理方法得到的聚乳酸和聚乳酸/纳米石墨薄片的热分解过程表观活化能的变化趋势基本一致,表观活化能 E_a 均随 α 变化而变化,且聚乳酸/纳米石墨薄片的表观活化能变化都高于聚乳酸表观活化能变化趋势。在转化率 α 从 0.05% 到 0.95% 的范围内,用 Flynn-Wall-Ozawa 法所计算得到聚乳酸/纳米石墨薄片的表观活化能的变化为 E_a 由 148.5 kJ/mol 到 213.5 kJ/mol, 平均表观活化能为 $E_a = 204.9$ kJ/mol; 聚乳酸表观活化能的变化为 E_a 由 126.6 kJ/mol 到 201.8 kJ/mol, 平均表观活化能为 $E_a = 185.1$ kJ/mol; 用 Friedman 法算得聚乳酸/纳米石墨薄片的表观活化能的变化为 E_a 由 201.4 kJ/mol 到 199.9 kJ/mol, 平均表观活化能为 $E_a = 215.3$ kJ/mol, 聚乳酸的表观活化能的变化为 E_a 由 151.6 kJ/mol 到 169.3 kJ/mol, 平均表观活化能为 $E_a = 199.5$ kJ/mol。表观活化能 E_a 均随 α 变化而变化说明聚乳酸的热分解过程不是简单的一步分解,但聚乳酸/纳米石墨薄片的表观活化能变化都高于聚乳酸表观活化能变化趋势可以说明聚乳酸/纳米石墨薄片的热稳定性高于聚乳酸。并且这种热稳定性提高的趋势主要也体现在热分解的初期阶段,当热分解转化率大于 50% 以后,表观活化能变化趋与稳定,与聚乳酸的差异缩小,这与 TG 和 DTG 的曲线变化分析相一致,这表明,随着温度的升高,聚乳酸材料在分解过程中的顺式消除反应向酯交换反应转化,因为消除反应比酯交换反应需要的活化能低^[15]。

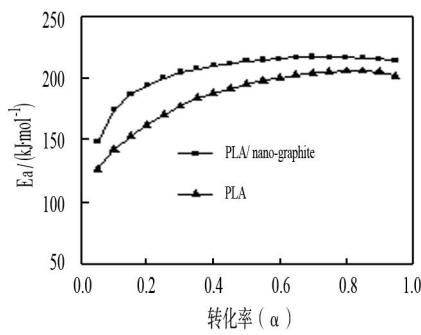


图 8 用 FWO 法处理的 E_a - 关系图

Fig. 8 E_a - plot of samples by FWO method

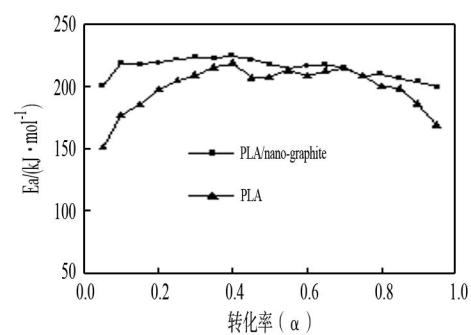


图 9 用 Friedman 法处理的 E_a - 关系图

Fig. 9 E_a - plot of samples by Friedman method

研究表明^[5-7],聚乳酸的热分解机理比较复杂,Kopinke^[5]等人曾提出,在 200℃ 以上时,聚乳酸的热分解包括五个反应:聚乳酸聚乳酸通过分子内和分子间酯交换反应生成环状低聚物和乳酸分子,这是聚乳酸热分解的主要反应;同时还有通过顺式消除反应生成丙烯酸和无环低聚物;通过自由基和协同非自由基反应生成乙醛和一氧化碳等小分子;通过自由基反应生成甲基乙烯酮和一氧化碳和二氧化碳小分子;如果聚乳酸中

有残留的催化剂,还可能发生催化解聚反应。另外,由于影响聚乳酸的热分解因素比较多,如水分的影响以及水解的单体、低聚物和聚乳酸分子量的大小、少量催化剂等都会影响聚乳酸的热稳定性,同时,考虑到热分解动力学处理方法的差异,所以,不同的研究者得到的聚乳酸的表观活化能也有差异。Kopinke^[5]用一级动力学模式处理,当热分解转化率在1%~10%时,活化能为110 kJ/mol,当转化率大于10%以后,表观活化能的变化由190 kJ/mol到270 kJ/mol,表明是一个复杂的动力学反应,得不到其热分解机理;Babanalbandi^[6]研究发现E的变化首先由103 kJ/mol到72 kJ/mol,然后又升至97 kJ/mol,得出聚乳酸的热分解比较复杂;Aoyagi^[7]得到的E的变化为从80 kJ/mol到160 kJ/mol,至少含有两个分解机理。本文所得到的添加了纳米石墨薄片的聚乳酸和聚乳酸本身的热分解表观活化能的变化趋势与文献报道的差别不大,由于处理方法的不同,由Friedman法求得的表观活化能比由Flynn-Wall-Ozawa法求得的表观活化能偏高。但两种方法处理得到的表观活化能E均随变化而变化的趋势的一致性表明聚乳酸的热分解机理比较复杂,纳米石墨薄片的加入提高了聚乳酸的热稳定性。详细的机理有待进一步深入研究。

3 结论

通过TG/DTG分析和用Flynn-Wall-Ozawa方程和Friedman方程处理表明,当加入量在1%~5%范围时,纳米石墨薄片有助于提高聚乳酸材料的热稳定性,其影响主要体现在热分解的初始阶段,当失重百分率为2%时,聚乳酸热分解温度最高提高16.3℃;当添加纳米石墨薄片含量为5%时,纳米石墨薄片能提高聚乳酸的热分解活化能,对活化能的影响也主要体现在热分解的初始阶段,表观活化能E均随变化而变化的趋势的一致性表明聚乳酸的热分解机理比较复杂。

参考文献:

- [1] Kumar A P, Depan D, Tomer N S, et al. Nanoscale particles for polymer degradation and stabilization: trends and future perspectives [J]. *Prog Polym Sci*, 2009, 34:479~515.
- [2] Zheng P, Ling X K. A thermal degradation mechanism of polyvinyl alcohol/silica nanocomposites [J]. *Polym Degrad Stab*, 2007, 92:1061~1071.
- [3] Sinha R S, Yamada K, Okamoto M, et al. New polylactide/layered silicate nanocomposites. 3. High performance biodegradable materials [J]. *Chem Mater*, 2003, 15:1456~1465.
- [4] Zhou Q Y, Xanthos M. Nanosize and microsize clay effects on the kinetics of the thermal degradation of polylactides [J]. *Polym Degrad Stab*, 2009, 94:327~338.
- [5] Kopinke F D, Remmler M, Mackenzie K, et al. Thermal decomposition of biodegradable polyesters—poly(lactic acid) [J]. *Polym Degrad Stab*, 1996, 53:329~342.
- [6] Babanalbandi A, Hill D J T, Hunter D S, et al. Thermal stability of poly(lactic acid) before and after - radiolysis [J]. *Polym Int*, 1999, 48:980~984.
- [7] 张予东,张普玉,彭李超,等.N,N-二苯基顺丁二甲酰胺成核剂的热分解动力学.[J].河南大学学报:自然科学版,2009,39(2):148~152.
- [8] Xiao M, Sun L Y, Liu J J, et al. Synthesis and properties of polystyrene/graphite nanocomposites [J]. *Polymer*, 2002, 43:2245~2248.
- [9] Du X S, Xiao M, Meng Y Z. Facile synthesis of highly conductive polyaniline/graphite nanocomposites [J]. *Europ Polym*, 2004, 40:1489~1493.
- [10] Monica Veca L, Meziani MJ, Wang W, et al. Carbon nanosheets for polymeric nanocomposites with high thermal conductivity [J]. *Adv Mater*, 2009, 21:1~5.
- [11] 莫尊理,左丹丹,陈红,等.纳米石墨薄片/聚吡咯复合材料的制备及导电性能[J].无机化学学报,2007,23(2):265~269.
- [12] Ozawa T. A new method of analyzing thermogravimetric data [J]. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1965, 38 (11):1881~1886.
- [13] Flynn J H, Wall L A. A quick, direct method for the determination of activation energy from thermogravimetric data [J]. *J. Polym. Sci. Part B, Polymer Letters*. 1966, 4 (5):323~328.
- [14] Friedman H L. Kinetics of thermal degradation of char-forming plastic from thermogravimetry. Application to a phenolic plastic [J]. *Polym Sci. C*, 1964, 6:183~195.
- [15] Li J, Zheng W, Li L, Zheng Y, et al. Thermal degradation kinetics of g HA/PLA composite [J]. *Thermo Acta*, 2009, 493: 90~95.

责任编辑:马同森