

聚乳酸/ 纳米 SiO₂ 共混物的热性能

张普玉, 彭李超, 张予东, 郭有钢

(河南大学化学化工学院 精细化学与工程研究所, 开封 475004)

摘要:以两种含有不同功能团的纳米 SiO₂ 对聚左旋乳酸(PLLA)进行了共混改性,从而提高了 PLLA 的性能。在纳米 SiO₂ 的质量分数为 0.5 ~ 5 % 范围内, PLLA 与之是相容的,其中含有 —NH₂ 功能团的 RNS 型纳米 SiO₂ 对 PLLA 的 T_g 有一定的影响,加入质量分数为 5 % 的 RNS 型纳米 SiO₂ 后, PLLA 的 T_g 降至 52 °。由于 RNS 型纳米 SiO₂ 中的 —NH₂ 与 PLLA 分子链中的 —C=O 形成了弱的氢键,因此在相同质量分数下,对 PLLA 热稳定性的影响要高于含 —CH₃ 功能团的 DNS 型纳米 SiO₂,质量分数为 5 % 的纳米 SiO₂ 与 PLLA 共混后, PLLA/RNS 型纳米 SiO₂ 共混物的热失重起始温度为 370 °,而 PLLA/DNS 型纳米 SiO₂ 共混物的则为 365 °。

关键词: 聚乳酸; 共混; 改性; 纳米 SiO₂; 热性能

前言

聚乳酸(PLA)是一种完全生物降解的脂肪族聚酯,可经由乳酸缩聚或丙交酯开环聚合得到。由于近年来人们对环境问题的日益重视,以及欲摆脱对石油等不可再生资源的依赖,环境友好性与可生物降解聚合物材料引起了广泛重视。在众多可生物降解材料中,由于 PLA 原料可从谷物获得,而且毒性低、生物相容性好、具有较好的力学性能等,因此成为了此类研究的热点^[1~4]。

根据立体构型的不同,聚乳酸分为聚左旋乳酸(PLLA)、聚右旋乳酸(PDLA)和聚消旋乳酸(PDLLA)三种,可分别由相应的乳酸或丙交酯单体获得。其中,常见的为 PLLA 和 PDLLA。PLLA 是半结晶性的,玻璃化转变温度(T_g)为 55 ~ 65 °,熔点(T_m)为 170 ~ 180 °,是相当硬的材料^[5~9];而 PDLLA 是无定形态,其 T_g 约为 59 °,力学强度较低,很难直接作为材料使用^[10]。

虽然 PLA 已被广泛应用于生物医学领域,例如用作手术缝合线、支架、药物缓释和组织培养等^[11~13]。然而由于其脆性和成本问题,在日用品领域如包装、食品用具等方面则受到较大限制。近年来,随着生产技术的进步,生产成本的下降,使得将 PLA 大规模用于日常生活用品成为可能^[14,15],但纯 PLA 的力学性能与聚苯乙烯(PSt)相似,比较脆硬^[16],力学强度和热变形温度(HDT)均较低^[17],难以进行加工和使用。为使 PLA 应用于更多的领域,就必须对其进行改性。

目前人们已经对 PLA 的共聚改性做了很多的研究^[18~21],共聚改性可以使 PLA 在力学性能、亲水性、降解性能或反应功能性方面等到明显改善,但该方法工艺复杂、过程难以控制、产率低且成本较高,故共聚改性的 PLA 应用一般限制在医学领域,而难以在纤维、薄膜、包装材料等领域大面积推广应用。

利用纳米材料改性 PLA 是近年来一个新的研究方向,其最大的优点是纳米材料用量很小,却能使 PLA 的性能产生很大的变化,既能提高 PLA 的耐热性、力学性能,又能提高 PLA 的生物降解速度等^[22~23]。纳米 SiO₂ 是目前广泛应用的纳米材料之一,将其与一些聚合物制成复合材料后,可在一定程度上提高聚合物的性能,已经得到证实的有:与聚氨酯复合可提高材料的力学性能、热稳定性等^[24];与聚丙烯复合可提高材料的拉伸性能^[25];与尼龙 66 复合可提高材料的力学性能和拉伸性能^[26];与尼龙 1010 复合可提高材料的拉伸强度、断裂伸长率和弹性模量等^[27]。

作者简介:张普玉(1966 -),男,河南开封人,博士,教授,研究方向为绿色化学和功能高分子, Tel:0378 - 3888596, E-mail: zhangpuyu@henu.edu.cn.

本文以不同反应活性的纳米 SiO_2 ,制备过程见文献^[28] ,与 PLLA 共混 ,制得 PLLA/ 纳米 SiO_2 共混物 ,考察不同反应活性纳米 SiO_2 对 PLLA 性能的影响。所用 DNS 型纳米 SiO_2 、RNS 型纳米 SiO_2 的修饰剂分别为六甲基二硅氧烷和硅烷偶联剂 (KH550) ,两种纳米 SiO_2 的结构如图 1 所示 ,平均粒径约为 10 ~ 20nm。由于两种纳米 SiO_2 中分别含 $-\text{CH}_3$ 和 $-\text{NH}_2$ 有机基团 ,所以能够很好地溶解在大多数有机溶剂中。

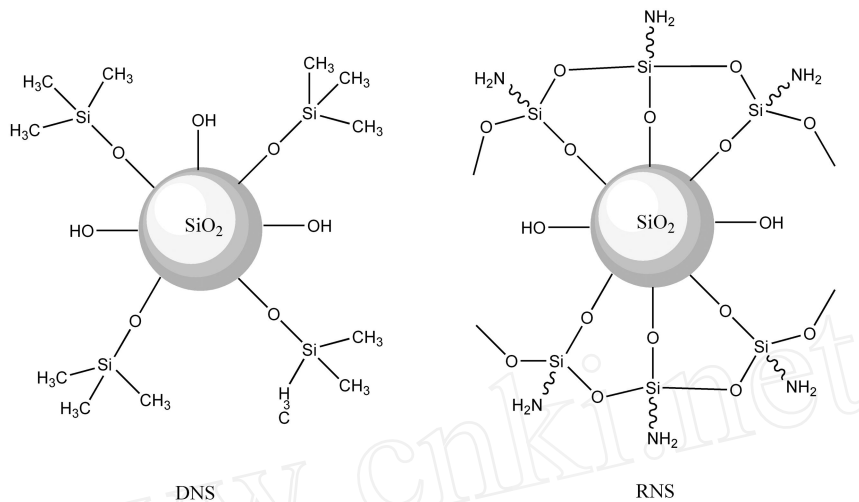


图 1 所用纳米 SiO_2 粒子的结构图

Figure 1 Structure of selected SiO_2 nano particles

1 实验部分

1.1 试剂

PLLA (相对分子质量为 10 万 ,深圳光华伟业实业有限公司 ,使用前先用氯仿溶解 ,正己烷作沉淀剂沉淀纯化 ,然后于 40 ℃ 下真空干燥 48h) ; CHCl_3 (天津市富宇精细化工有限公司) ;正己烷 (天津科密欧化学试剂有限公司) ;DNS 型纳米 SiO_2 和 RNS 型纳米 SiO_2 (河南省纳米材料工程研究中心)。

1.2 样品制备

先将预处理过的 PLLA 溶解至 CHCl_3 中 ,稀释至 0.02g/mL ,将纳米 SiO_2 按照 PLLA 质量分数的 0.5 %、1 %、2 %、3 %、4 %、5 % 比例与 PLLA 混合好 ,在室温下浇铸成膜 ,常温常压下干燥 48hr ,然后在 40 ℃ 下真空干燥 48hr 备用。

1.3 测试与表征

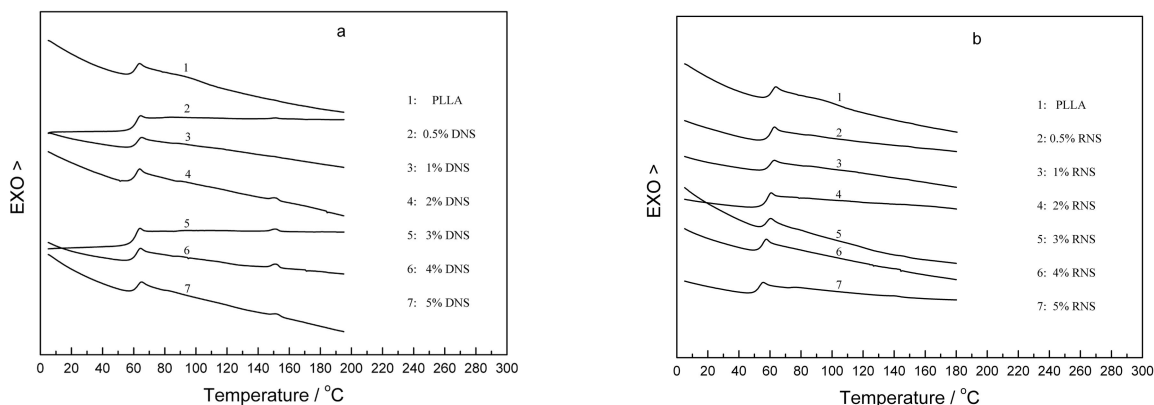
将 PLLA/ 纳米 SiO_2 共混物与 KBr 压片 ,在 AVATAR-360 型傅里叶变换红外光谱仪 (美国 Nicolet 公司) 上完成红外光谱测试。

热失重实验采用 TGA/SDTA851[°] 型热重分析仪 (瑞士 Mettler 公司) 。仪器使用前采用金属铟和铝进行校准 ,实验在氮气 (N_2) 保护下进行 , N_2 气流量为 10 mL/s ,设定测试温度范围为室温 ~ 450 ℃ ,以 10 ℃/min 的升温速度升温。

差热扫描采用 DSC822[°] 型差示扫描量热仪 (瑞士 Mettler 公司) 。仪器使用前采用金属铟进行校准 ,实验在 N_2 保护下进行 , N_2 气流量为 50mL/s。将样品置于铝 (Al) 坩锅中 ,以空 Al 坩锅作参比 ,先由 0 升到 200 ℃ 以消除热历史 ,快速冷却后再以 10 ℃/min 的速率从 0 加热至 200 ℃ ,记录此过程的热流值。

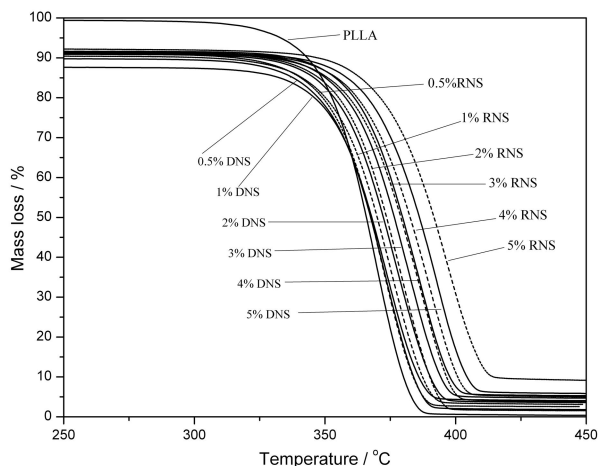
2 结果与讨论

2.1 PLLA/ 纳米 SiO_2 共混物的 DSC 扫描结果分析

图 2 PLLA/ 纳米 SiO₂ 共混物的 DSC 扫描曲线Figure 2 DSC curves of PLLA/ nano SiO₂ composites

PLLA/ 纳米 SiO₂ 共混物的 DSC 扫描曲线如图 2 所示,从 DSC 曲线可以看出,纯 PLLA 的玻璃化转变温度约为 61 左右,两种纳米 SiO₂ 加入到 PLLA 后,在纳米 SiO₂ 质量分数为 0.5 ~ 5 % 的范围内,所有共混物的 DSC 曲线均呈现出单一的玻璃化转变,而且共混物薄膜透明性良好,说明两种类型的纳米 SiO₂ 和 PLLA 在此范围内是相容的。DNS 型的纳米 SiO₂ 对 PLLA 的 T_g 没有太大的影响, T_g 始终在 61 左右;而 RNS 型的纳米 SiO₂ 对 PLLA 的 T_g 有一定的降低作用,从图 5. 2. b 中可以看出,当加入质量分数为 1 % 的 RNS 型纳米 SiO₂ 时,PLLA 的 T_g 降至 59 ,而当 RNS 型纳米 SiO₂ 的质量分数为 5 % 时,PLLA 的 T_g 则降为 52 。

2. 2 PLLA/ 纳米 SiO₂ 共混物的热稳定性分析

图 3 PLLA/ 纳米 SiO₂ 共混物的热稳定性能Figure 3 Thermal stability of PLLA/ nano SiO₂ composites

PLLA/ 纳米 SiO₂ 共混物的热稳定性能如图 5. 3 所示,从图中可以看出,纳米 SiO₂ 与 PLLA 共混后,共混物的热稳定性能较纯 PLLA 有所提高,而且 PLLA/ RNS 纳米 SiO₂ 共混物比 PLLA/ DNS 纳米 SiO₂ 共混物的热稳定性能要好。加入 PLLA 质量分数为 1 % 的纳米 SiO₂ 后,PLLA/ DNS 纳米 SiO₂ 共混物和 PLLA/ RNS 纳米 SiO₂ 共混物的热失重起始温度分别为 352 和 352.5 ,热分解 50 % 时的温度分别为 368 和 370 ;当纳米 SiO₂ 的质量分数提高到 5 % 时,PLLA/ DNS 纳米 SiO₂ 共混物和 PLLA/ RNS 纳米 SiO₂ 共混物的热失重起始温度分别为 365 和 370 ,热分解 50 % 时的温度分别为 386.2 和 391.6 。

PLLA/ RNS 纳米 SiO₂ 共混物比 PLLA/ DNS 纳米 SiO₂ 共混物的热稳定性能更好的原因推测是由于 RNS 纳米 SiO₂ 中含有 $-NH_2$,正好与 PLLA 分子链上的 $-C=O$ 有弱的氢键作用,两者的结合力更

强,所以 RNS 纳米 SiO_2 比 DNS 纳米 SiO_2 对 PLLA 的热稳定性能影响更大一些。

2.3 PLLA/RNS 纳米 SiO_2 共混物的红外光谱分析

聚合物的相互作用和相容性可用红外光谱进行研究,Meaurio 等^[29]就用红外光谱研究了 PDLA 与 PVPh 间的相互作用。PLLA/RNS 纳米 SiO_2 共混物的红外光谱如图 4 所示,图中 1758cm^{-1} 处为 PLLA 分子链中 —C=O 的伸缩振动峰,而 PLLA/RNS 纳米 SiO_2 共混物的 —C=O 伸缩振动峰比纯 PLLA 的 —C=O 伸缩振动峰下降约 5cm^{-1} 左右,说明 PLLA 分子链上的 —C=O 与 RNS 纳米 SiO_2 上的 —NH_2 之间形成了弱的氢键,提高了两相的结合力,这也与 TGA 的结果相符合。

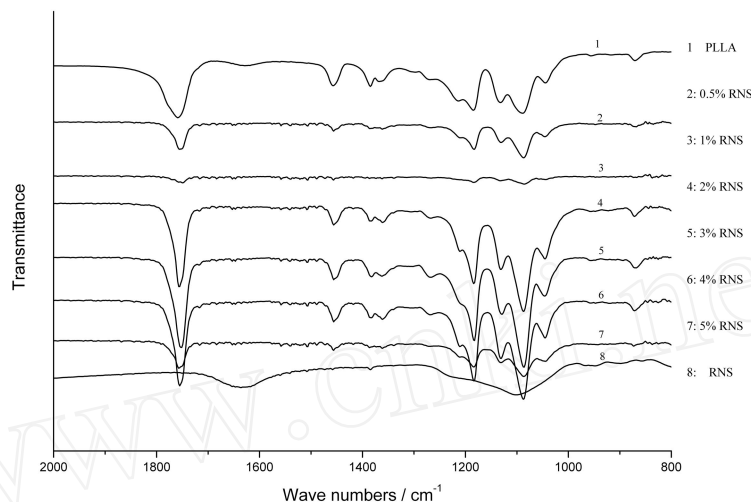


图 4 PLLA/RNS 纳米 SiO_2 共混物的红外光谱图

Figure 4 IR spectra of PLLA/RNS nano SiO_2 blends

3 结论

将两种不同类型的纳米 SiO_2 与 PLLA 共混后,由于两种纳米 SiO_2 上均含有有机基团,提高了与聚合物的相容性,所以在纳米 SiO_2 的质量分数为 0.5 ~ 5 % 范围内,两种纳米 SiO_2 与 PLLA 的相容性良好,而且在一定程度上改善了 PLLA 的性能。

DSC 扫描结果显示 DNS 型纳米 SiO_2 对 PLLA 的玻璃化转变、结晶、熔融影响较小,基本没有改变原有树脂的这些性质;而 RNS 型纳米 SiO_2 对 PLLA 的结晶和熔融影响同样不大,但会引起 PLLA 玻璃化转变温度的下降,提高 PLLA 的柔韧性,加入质量分数为 5 % 的 RNS 纳米 SiO_2 后,PLLA 的 T_g 从 61 降至 52。TGA 结果表明,由于纳米 SiO_2 的热稳定性好于 PLLA,所以,PLLA/纳米 SiO_2 共混物的热稳定比纯 PLLA 有一定的提高,并且在两种纳米 SiO_2 相同质量分数相同的情况下,PLLA/RNS 纳米 SiO_2 共混物的热稳定性稍好于 PLLA/DNS 纳米 SiO_2 共混物,加入质量分数为 5 % 的 DNS 和 RNS 纳米 SiO_2 时,PLLA/纳米 SiO_2 共混物的热失重起始温度分别为 365 和 370,热失重 50 % 时的温度分别为 386.2 和 391.6。

红外光谱证实 PLLA/RNS 纳米 SiO_2 共混物中,PLLA 分子链上的 —C=O 与 RNS 纳米 SiO_2 中的 —NH_2 存在弱的氢键作用,两者间的结合力较强,因此会比 PLLA/DNS 纳米 SiO_2 共混物的热稳定性高。

参考文献:

- [1] Kulinski Z, Piorkowska E, Gadzinowska K, et al. Biomacromolecules, 2006, 7(7): 2128 ~ 2135.
- [2] Yokohara T, Yamaguchi M. Eur Polym J, 2008, 44(3): 677 ~ 685.
- [3] Signori F, Coltelli M B, Bronco S. Polym Degrad Stabil, 2009, 94(1): 74 ~ 82.
- [4] 杨斌. 绿色塑料聚乳酸. 北京: 化学工业出版社, 2007, 14 ~ 15.

- [5] 彭李超, 柴云, 刘洋, 等. 中国塑料, 2008, 22(11): 1~8.
- [6] Wang C, Li H, Zhao X. Biomaterials, 2004, 25(27): 5797~5801.
- [7] Fan Y, Nishida H, Shirai Y, et al. Polym Degrad Stabil, 2003, 80(3): 503~511.
- [8] Cohn D, Salomon A H. Biomaterials, 2005, 26(15): 2297~2305.
- [9] Middleton J C, Tipton A J. Biomaterials, 2000, 21(24): 2335~2346.
- [10] Gupta A P, Kumar V. Eur Polym J, 2007, 43(10): 4053~4074.
- [11] Hoogsteen W, Postema A R, Pennings A J. Macromolecules, 1990, 23(2): 634~642.
- [12] Vert M, Schwarch G, Coudane J. J Macromol Sci Pure, 1995, 32(4): 787~796.
- [13] Mainil V P, Rahm R, Gogolewski S. Biomaterials, 1997, 18(3): 257~266.
- [14] Auras R, Harte B, Selke S. Macromol Biosci, 2004, 4(9): 835~864.
- [15] 郑宁来. 塑料制造, 2008(5): 28.
- [16] Massimo B, Giovanna F, Mariastella S, et al. J Appl Polym Sci, 2003, 90(7): 1731~1738.
- [17] 赵吉洁, 苏思玲, 柏大伟, 等. 中国塑料, 2007, 21(4): 7~12.
- [18] Hakkarainen M, Albertsson A C, Karlsson S. Polym Degrad Stabil, 1996, 52(3): 283~291.
- [19] Cohn D, Salomon A F. Biomaterials, 2005, 26(15): 2297~2305.
- [20] Nagasaki Y, Okada T, Scholz C, et al. Macromolecules, 1998, 31(5): 1473~1479.
- [21] Deng C, Rong G Z, Tian H, et al. Polymer, 2005, 46(3): 653~659.
- [22] Pavlidou S, Papaspyrides C D. Prog Polym Sci, 2008, 33(12): 1119~1198.
- [23] Bordes P, Pollet E, Avérous L. Prog Polym Sci, 2009, 34(2): 125~155.
- [24] 赵燕, 卿宁. 中国皮革, 2008, 37(11): 31~35.
- [25] Rong M Z, Zhang M Q, Zheng Y X, et al. Polymer, 2001, 42(7): 3301~3304.
- [26] 卢会敏, 徐翔民, 李小红, 等. 塑料工业, 2006, 34(4): 48~50.
- [27] 方秀苇, 李小红, 余来贵, 等. 材料研究学报, 2008, 22(5): 521~525.
- [28] Li X, Cao Z, Zhang Z, et al. Appl Surf Sci, 2006, 252(22): 7856~7861.
- [29] Meaurio E, Zuza E, Sarasua J R. Macromolecules, 2005, 38(22): 9221~9228.

Thermal Properties of Poly(L - lactide)/ nano SiO₂ Blends

ZHANG Pu-yu, PENG Li-chao, ZHANG Yu-Dong, GUO You-gang

(Institute of Fine Chemistry and Chemical Engineering, College of Chemistry and Chemical Engineering,
Henan University, Kaifeng 475004, China)

Abstract: The thermal stability of Poly(L-lactide) (PLLA) was improved by blending with 2 kinds of nano SiO₂ with —NH_2 (RNS) and —CH_3 (DNS) functional group. The blending experiments were carried out with the mass fraction of nano SiO₂ from 0.5 % to 5 %. DSC and FTIR show that 2 kinds of nano SiO₂ were compatible with PLLA in the experimental scale. RNS nano SiO₂ with —NH_2 functional group can decrease the T_g of PLLA. The T_g of PLLA / RNS nano SiO₂ blend was 52 °C when the mass fraction of RNS nano SiO₂ was 5 %. The thermal stability of PLLA / RNS nano SiO₂ blends were higher than that of PLLA / DNS nano SiO₂ blends at the same mass fraction of nano SiO₂. The thermal degradation onset temperature of PLLA / RNS nano SiO₂ blend and PLLA / DNS nano SiO₂ which mass fraction of nano SiO₂ were 5 % were 370 °C and 365 °C respectively.

Key words: Poly(L-lactide); Blend; Modification; Nano SiO₂; Thermal properties