

科学研究

不同分子量 PEG 对 PLA/GNPs 复合材料的 结晶及热性能影响

曹 乐 贾仕奎* 张奇锋 朱 艳 陈立贵 付 蕾

(陕西理工大学材料科学与工程学院, 汉中 723000)

摘 要 采用石墨纳米片(GNPs)来诱导聚乳酸(PLA)结晶,在此基础上进一步研究不同分子量聚乙二醇(PEG)协同 GNPs 对 PLA 结晶及热性能的影响。利用挤出机熔融共混制得一系列 PLA 基复合材料,并对其进行了扫描电子显微镜(SEM)、X-射线衍射仪(XRD)、差示扫描量热仪(DSC)、偏光显微镜(POM)、热重分析仪(TG)等测试。结果表明,GNPs 作为异相成核点,降低了成核壁垒,能够有效诱导结晶,且未改变 PLA 的晶型。相比高分子量的 PEG,低分子量的 PEG 促进结晶的效果更显著。与纯 PLA 相比,PLA/GNPs 复合材料的 $T_{50\%}$ 升高了 2.2°C , T_f 升高了 11°C , 而 PLA/GNPs/PEG₂₀₀₀₀ 复合材料的 $T_{50\%}$ 升高了 12°C , T_f 升高了 13°C ; PLA/GNPs/PEG₄₀₀₀ 的复合材料 X_c 最大,比纯 PLA 提高了 28.46% 。

关键词 聚乳酸,聚乙二醇,石墨纳米片,结晶性能,热性能

Influence of PEG with different molecular weight on crystallization and thermal property of PLA/GNPs composite

Cao Le Jia Shikui Zhang Qifeng Zhu Yan Chen Ligui Fu Lei

(School of Materials Science and Engineering, Shaanxi University of Technology,
Hanzhong 723000)

Abstract Graphite nanosheets (GNPs) were used to improve the heat resistance and crystallization properties of polylactic acid (PLA). Meanwhile, the effects of polyethylene glycol (PEG) with different molecular weight (mol. wt.) on crystallization and thermal properties of PLA/GNPs composites were studied. A series of PLA-based composites were prepared by melt-blending using an extruder and tested via scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffractometry (XRD), differential scanning calorimetry (DSC), polarized light microscopy (POM), and thermogravimetric analyzer (TG). The results shown that GNPs, as heterogeneous nucleation sites, reduced the nucleation barrier and can effectively induce crystallization without changing the crystal form of PLA. Compared to high molecular weight PEG, the effect of low molecular weight PEG on crystallization of the composites was more distinct. Compared with pure PLA, the $T_{50\%}$ of PLA/GNPs increased by 2.2°C , T_f increased by 11°C , and the $T_{50\%}$ and T_f of PLA/GNPs/PEG₂₀₀₀₀ increased by 12°C and 13°C , respectively; The X_c of PLA/GNPs/PEG₄₀₀₀ was the largest, which was 28.46% higher than pure PLA.

Key words polylactic acid, polyethylene glycol, graphite nanosheet, crystallization property, thermal property

随着塑料制品在农业、包装、医疗等领域的用量不断增加,由此引起的环境污染问题日益严重。为了处理塑料废弃物对环境造成的污染难题,可降解塑料应运而生^[1-3]。而在各类可降解塑料中,生物基可降解材料越来越受到人们的关注,其应用范围也

愈来愈广泛^[4-5]。其中聚乳酸(PLA)在众多生物可降解材料中因具有良好的生物相容性和可再生性而备受研究者的关注^[6-7]。PLA 的最适宜结晶温度为 $105\sim 110^{\circ}\text{C}$, 结晶速度相对较慢,半结晶时间约为 2min ,在现实的加工过程当中,因为降温速度较快,

基金项目:国家自然科学基金项目(51703121);中国博士后科学基金特别资助项目(2018T111050)

作者简介:曹乐(1996-),男,硕士研究生,主要研究方向为生物可降解聚合物基复合材料及功能化。

联系人:贾仕奎(1985-),男,博士,副教授,主要研究方向为聚合物基复合材料先进制备、微观形态及性能研究。

所以几乎是无定形的。目前 PLA 的利用温度被限制在玻璃化温度以下(60℃),且制品尺寸会因存放过程中发生冷结晶而改变^[8-9]。PLA 较慢的结晶速率和较低的热变形温度,极大地限制了其制品的应用。因此,PLA 制品需要进行进一步的改善才能使其应用到更广泛的市场范围,目前最常见的改性方法为添加成核剂^[10-13]。

本实验使用可生物降解、生物相容性良好的聚乙二醇(PEG)作为增塑剂,增韧的同时保持基体的可降解能力,以石墨纳米片(GNPs)为异相结晶成核剂来诱导结晶,通过两者的交互作用,进一步改善 PLA 的结晶行为,进而提高其耐热性。在此基础上,进一步研究了不同分子量 PEG 作为增塑剂来促进 PLA 链段运动,GNPs 作为成核剂来提高成核密度,以及两者在促进 PLA 结晶方面的协同效应。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

PLA(型号 4032D, $M_w = 1.5 \times 10^5$ g/mol, 密度为 1.24 g/cm³), 美国 Nature Works 公司; PEG(化学纯, $M_w = 4000$ g/mol), 天津市科密欧化学试剂有限公司; GNPs, 南京先丰有限公司。

双螺杆挤出机(SHJ-20B 型), 南京海思挤出设备有限公司; 立式注塑机机(KA108 型), 苏州铭飞机械有限公司; 超声辅助真空实验装置, 自制; 电热鼓风干燥烘箱(WGL-125B 型), 天津市泰斯特仪器有限公司; 扫描电子显微镜(SEM, JSM-6390LV 型), 日本 JEOL 公司; X-射线衍射仪(XRD, Ultima IV 型), 日本理学株式会社; 差示扫描量热仪(DSC, DSC1 型), 瑞士梅特勒-托利多仪器有限公司; 偏光显微镜(POM, Scope.A1 型), 德国 ZIESS 公司; 热重分析仪(TGA/DSC-1/HT), 瑞士梅特勒-托利多仪器有限公司。

1.2 样品的制备

将 PLA 在 60℃ 下干燥 12h, 然后将称量好的 PLA 与 GNPs 按比例进行预混(其中 GNPs 为总质量的 0.9%, 质量分数), 并且充分摇匀; 再通过双螺杆挤出机将配置好的物料进行熔融共混制备 PLA/GNPs 复合材料, 切粒后置于 70℃ 烘箱 12h, 备用。

分别称取分子量为 4000、10000 和 20000 的 PEG 和 GNPs 按比例进行预混(其中 PEG:GNPs = 7:1, 份数比), 再将称量好的 GNPs 和 PEG 利用自制的超声辅助真空装置进行熔融共混; 待冷却后, 研

磨至粉末状, 最终制得 GNPs/PEG 复配成核剂; 然后将 GNPs/PEG 复配成核剂(占总质量的 0.9%, 质量分数)与 PLA 通过双螺杆挤出机进行二次分散, 进而制得 PLA/GNPs/PEG 复合材料; 最后将粒料放置于干燥箱中烘干, 进行密封, 以备测试和使用; 再将干燥好的 PLA/GNPs 和 PLA/GNPs/PEG 复合材料通过立式注塑机制成标准样条。其中, 上述制备过程中挤出机各段温度分别设置为 160、165、170 和 170℃, 挤出转速为 45r/min; 注塑机各段温度分别设置为 215、210 和 210℃, 模具温度为室温。

1.3 样品测试

将样品在液氮中淬冷 10min 后脆断, 断面经喷金处理后, 用扫描电子显微镜进行断面形貌的观察。加速电压为 5kV。

PLA 基复合材料的晶体结构采用 X 射线衍射仪进行测试。将测试样片置于样品台中, 电压 40kV, 电流 40mA, 以 8°/min 的扫描速率进行, 测试扫描角度范围为 5~80°。

采用差示扫描量热仪测试 PLA 及其复合体系的结晶行为, 氮气保护(50mL/min)。以 20℃/min 的速度升温至 220℃ 后, 维持 5min 以消除热历史; 然后以 10℃/min 的速度降温至 10℃, 保持 5min; 再以 10℃/min 的速度升温至 220℃。取试样质量 8~10mg。根据结晶焓与熔融焓计算结晶度(X_c), 见公式(1)。

$$X_c = \frac{\Delta H_m - \Delta H_{cc}}{\Delta H_f \times W_{PLA}} \quad (1)$$

式中, X_c 为结晶度, %; ΔH_m 为 PLA 基复合材料的熔融焓, J/g; ΔH_{cc} 为 PLA 基复合材料的冷结晶焓, J/g; ΔH_f 为完全结晶时 PLA 的熔融焓, 93.6J/g; W_{PLA} 为复合材料中 PLA 的质量分数^[14], %。

采用带有数码照相系统的偏光显微镜观察复合材料的晶体生长情况。将样品切成一薄片, 夹在两载玻片之间, 置于载物台中; 将试样首先以 15℃/min 的速度升至 220℃, 停留 5min 以解除热历史; 再以 10℃/min 的速度降至 110℃, 在此温度等温结晶 20min 直到结晶结束; 最后以 10℃/min 的速度降温至室温, 观察晶体的生长情况。

采用热重分析仪进行热分解温度的测试, 测试条件: 氮气保护(40mL/min), 以 10℃/min 的速度从室温加热到 600℃, 试样质量 8~10mg。

2 结果与讨论

2.1 SEM 分析

图1为 PLA 基复合材料的 SEM 图。从图1(a)可以明显地看到,PLA/GNPs 复合材料界面多处出现“黑斑”,且裂纹深度较浅,这是由于 GNPs 在基体中团聚所引起分散不均的现象。图1(b)、(c)和(d)中,PLA/GNPs/PEG 复合材料界面“黑斑”明显减少,GNPs 在基体中分散较为均匀,且界面粗糙不平,表现为韧性断裂的特征,表明 PEG 能够有效缓解 GNPs 在 PLA 中的团聚现象,并对 PLA 起到一定的增韧作用。另外,对比图1(b)、(c)和(d)可以发现,低分子量的 PEG 对 GNPs 的团聚现象抑制作用更加明显。

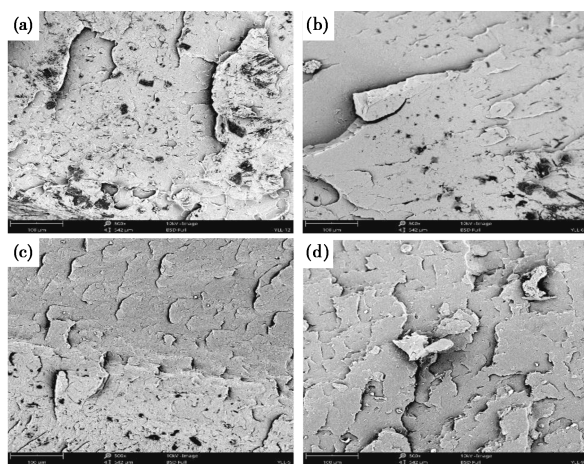


图1 PLA 基复合材料的 SEM 图

[(a)PLA/GNPs; (b)PLA/GNPs/PEG₂₀₀₀₀; (c)PLA/GNPs/PEG₁₀₀₀₀₀; (d)PLA/GNPs/PEG₄₀₀₀]

2.2 XRD 分析

图2是 PLA 及 PLA 基复合材料的 XRD 谱图,由图可见,纯 PLA 在 $2\theta = 16.8^\circ$ 、 19.2° 处出现了衍射特征峰,分别对应 PLA(110)和(200)晶面的特征衍射峰,且衍射峰强度越大,与之相对应的 PLA 结晶度就越大^[15-16]。且纯 PLA 在 $2\theta = 16.8^\circ$ 处的结晶峰呈现为“馒头峰”,衍射强度较低,结晶不完全。在加入 GNPs 后,PLA 各衍射峰的位置没有显著变化,说明 PLA 的晶型并没有改变;而部分衍射峰强度增强,结晶峰更加尖锐,半峰宽变窄,说明加入 GNPs 后,晶粒变得更加细化,结晶度相对增大。这是因为 GNPs 起到了异相成核的作用,降低了 PLA 的结晶活化能,使得 PLA 结晶更为容易,从而结晶度相对增大。当 PLA/GNPs 中引入 20000 分子量的 PEG 时,其衍射峰强度增大,并且随着 PEG 分子

量的减小,其衍射峰强度增大,表明低分子量的 PEG 更能提高 PLA 的结晶能力。原因可能在于,低分子量的 PEG 分子链段较短,迁移能力比较好,能够有效地作为增塑剂提高 PLA 链段的运动能力,从而加快 PLA 的结晶速率。

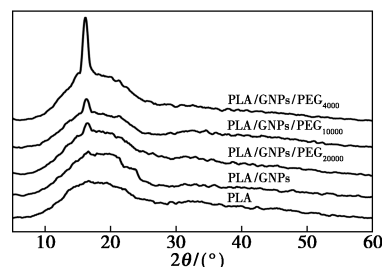


图2 PLA 及 PLA 基复合材料的 XRD 谱图

2.3 DSC 分析

图3是 PLA 基复合材料的 DSC 结晶曲线。从图中可以看出,纯 PLA 的结晶曲线几乎为一条直线,在降温过程中未出现结晶放热峰,表明纯 PLA 在此过程未结晶。原因在于 PLA 本身结晶能力较差,主链上的甲基手性碳结构阻碍了分子链的内旋转,导致 PLA 分子链段运动能力较差,在冷却的过程中分子链来不及从无序到有序发生变化,从而结晶速率缓慢。而 PLA/GNPs 及 PLA/GNPs/PEG 复合材料在降温过程中都出现了大小不同的结晶峰,表明 GNPs 和 PEG 都能够促进 PLA 的结晶。

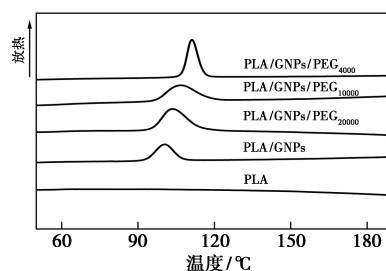


图3 PLA 基复合材料的 DSC 结晶曲线

表1为 PLA 基复合材料的 DSC 相关特性参数,其中给出了结晶温度(T_c)、熔融温度(T_m)、结晶焓值(ΔH_c)、熔融焓值(ΔH_m)和结晶度(X_c)。结合图3和表1可以看出,PLA/GNPs 复合材料在 110.16°C 有一个放热结晶峰,而引入 PEG 后,复合材料的结晶峰明显右移,向着高温方向移动, T_c 上升, ΔH_c 增大。表明 PEG 能有效地协同 GNPs 增强 PLA 的结晶能力,降低了 PLA 的过冷度,使得 PLA 在较高温度下就能够结晶。这是因为 GNPs 充当了成核剂,提供了异相成核点,降低了成核壁垒,使得 PLA 的结晶更加容易;另一方面,PEG 作

为增塑剂,提高了 PLA 分子链段的运动能力,晶体的生长速率加快,结晶更为完善。而在 PLA/GNPs/PEG 复合材料中,随着 PEG 分子量的减小,复合材料的结晶峰向高温方向移动,表明不同分子量的 PEG 都可以协同 GNPs 对 PLA 的结晶起到促进作用,且低分子量的 PEG 对 PLA 的结晶能力促进效果更显著。

表 1 PLA 基复合材料的 DSC 相关特性参数

样品	$T_c/^\circ\text{C}$	$\Delta H_c/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$\Delta H_m/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$T_m/^\circ\text{C}$	$X_c/\%$
PLA	—	—	18.36	168.65	10.51
PLA/GNPs	100.16	25.91	31.65	171.55	33.81
PLA/GNPs/PEG ₂₀₀₀₀	103.62	26.70	34.21	171.49	36.54
PLA/GNPs/PEG ₁₀₀₀₀	106.63	28.54	35.56	170.51	37.99
PLA/GNPs/PEG ₄₀₀₀	111.18	31.58	36.48	170.60	38.97

图 4 为 PLA 及 PLA 基复合材料的 DSC 熔融曲线,由图可见,纯 PLA 在 100℃ 处有一个冷结晶峰,这是因为在降温的过程中,PLA 分子链段来不及有序化排列就被冻结,当再次升温时分子链解冻,无序化区域向有序化转变发生二次结晶,形成冷结晶峰。结合图 4 和表 1 可以发现,PLA/GNPs 复合材料的冷结晶峰消失, T_m 和 ΔH_m 都有所增加,结晶度较纯 PLA 提高了 23.3%;PLA/GNPs/PEG 复合材料中出现明显的双熔融峰,表明升温过程中发生了结晶区域再熔融的过程,进一步说明了 GNPs/PEG 对 PLA 的结晶有着很好的促进作用。同时,随着 PEG 分子量的降低,PLA/GNPs/PEG 复合材料的 ΔH_m 和 X_c 增加, T_m 下降,其中 PLA/GNPs/PEG₄₀₀₀ 的复合材料结晶度最大,比纯 PLA 提高了 28.46%。

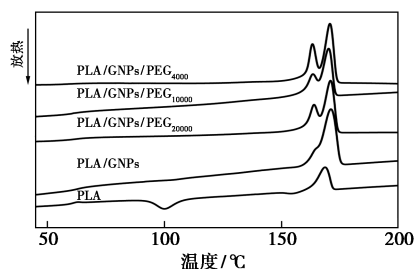


图 4 PLA 及 PLA 基复合材料的 DSC 熔融曲线

2.4 POM 分析

图 5 是 PLA 及 PLA 基复合材料的 POM 图。对于一般结晶性聚合物而言,其结晶速率与分子链的活动能力有很大关系。PLA 链段上酯基之间只有一个甲基碳原子,分子链是一种螺旋结构,因而分子链运动能力较差从而导致结晶速率很低。从图 5

(a)中可以看出,纯 PLA 的结晶晶型主要为球晶,结晶的速率很低,很多区域没有结晶,但是球晶的尺寸比较大,且结构比较完整。从图 5(b)中可以看出,GNPs 作为异相成核点,使之球晶的成核密度增大,改善了 PLA 的结晶速率,其结晶区域明显增多,结晶速率显著增强,但是球晶结构不够完整,没有完全结晶。从图 5(c)中可以看出,加入 PEG 后,球晶更加完善,GNPs 在 PLA 中分散得也更加均匀,说明 PEG 起到了增塑剂的作用,增大了 PLA 分子链间的距离,削弱了 PLA 分子链中羰基与相邻分子链上氢原子的氢键作用,提高了 PLA 分子链段的运动能力,结晶速率相应增大^[17]。从图 5(d)和图 5(e)可以看出,球晶结构完善度进一步提高,GNPs 在 PLA 中分散均匀,表明不同分子量的 PEG 都可以协同 GNPs 对 PLA 的结晶起到促进作用,且低分子量的 PEG 对 PLA 结晶能力促进效果更显著。

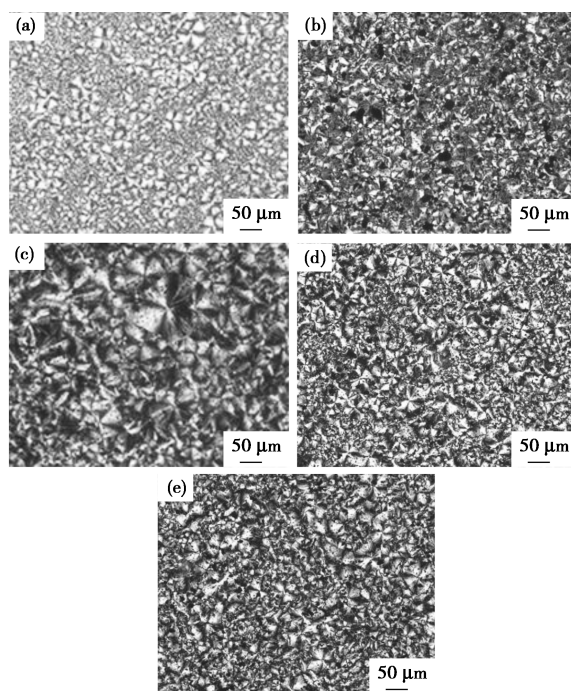


图 5 PLA 及 PLA 基复合材料的 POM 图

[(a)PLA;(b)PLA/GNPs;(c)PLA/GNPs/PEG₂₀₀₀₀;
(d)PLA/GNPs/PEG₁₀₀₀₀;(e)PLA/GNPs/PEG₄₀₀₀]

2.5 TGA 分析

图 6 为 PLA 及 PLA 基复合材料的热失重曲线,表 2 列出了相关热分解参数,其中 $T_{5\%}$ 、 $T_{50\%}$ 和 T_f 分别代表质量损失 5%、50%和最终分解温度。结合图 6 和表 2 可以看出,纯 PLA 失重 50%的分解温度为 355℃,最终分解温度为 372℃。加入 GNPs 后,PLA 失重 50%的热分解温度和最终分解

温度均有一定的提高,与纯 PLA 相比, $T_{50\%}$ 升高了 2.2°C , T_f 升高了 11°C 。原因在于 GNPs 促进了 PLA 的结晶,分子链有序化程度提高,需要更大的能量才能解缠结。加入 GNPs/PEG 后, $T_{50\%}$ 和 T_f 都有所升高,与纯 PLA 相比,PLA/GNPs/PEG₂₀₀₀₀ 复合材料的 $T_{50\%}$ 升高了 12°C , T_f 升高了 13°C ;且随着 PEG 分子量的降低,升高的幅度逐渐变小,原因可能在于低分子量的 PEG 更易增加分子链的运动能力,促进了 GNPs 在 PLA 基体中的均匀分布,有利于热量的传递,从而加快了 PLA 的分解。

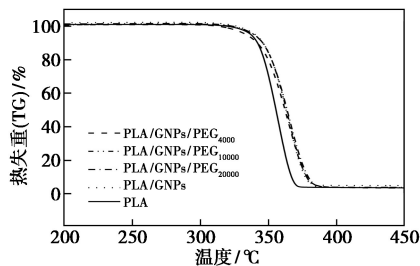


图6 PLA 及 PLA 基复合材料的热失重曲线

表2 PLA 及 PLA 基复合材料的热分解参数

样品	$T_{5\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{50\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_f/^{\circ}\text{C}$
PLA	335.0	355.0	372.0
PLA/GNPs	333.0	357.2	383.0
PLA/GNPs/PEG ₂₀₀₀₀	337.5	367.0	385.0
PLA/GNPs/PEG ₁₀₀₀₀	334.5	365.0	379.0
PLA/GNPs/PEG ₄₀₀₀	331.56	362.5	376.0

3 结论

(1)GNPs 作为异性成核点,降低了成核壁垒,能够有效诱导结晶,且未改变 PLA 的晶型。

(2)相比高分子量的 PEG,低分子量的 PEG 促进结晶的效果更加显著。

(3)与纯 PLA 相比,PLA/GNPs 复合材料的 $T_{50\%}$ 升高了 2.2°C , T_f 升高了 11°C , X_c 提高了 23.3% 。

(4)PLA/GNPs/PEG₂₀₀₀₀ 复合材料的热性能最好,相对于纯 PLA, $T_{50\%}$ 升高了 12°C , T_f 升高了 13°C ;PLA/GNPs/PEG₄₀₀₀ 的复合材料 X_c 最大,比纯 PLA 提高了 28.46% 。

参考文献

[1] Howard G P, Verma G, Ke X, et al. Critical size limit of biode-

gradable nanoparticles for enhanced lymph node trafficking and paracortex penetration[J]. Nano Research, 2019, 12(4): 837-844.

- [2] Homklin R, Hongsriphan N. Mechanical and thermal properties of pla/pbs continuous blends adding nucleating agent[J]. Energy Procedia, 2013, 34: 871-879.
- [3] Hongsriphan N, Pinpueng A. Properties of agricultural films prepared from biodegradable poly(butylene succinate) adding natural sorbent and fertilizer[J]. Journal of Polymers and the Environment, 2019: 1-10.
- [4] Murariu M, Dubois P. PLA composites: from production to properties[J]. Advanced Drug Delivery Reviews, 2016, 107: 17-46.
- [5] Scaffaro R, Lopresti F, Botta L, et al. Preparation of three-layered porous PLA/PEG scaffold: relationship between morphology, mechanical behavior and cell permeability[J]. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, 2016, 54: 8-20.
- [6] Chacón J M, Caminero M A, García-Plaza E, et al. Additive manufacturing of PLA structures using fused deposition modelling: effect of process parameters on mechanical properties and their optimal selection[J]. Materials & Design, 2017, 124: 143-157.
- [7] 吕培, 马丕明, 东为富, 等. 聚乳酸改性及其在包装材料中的应用[J]. 塑料包装, 2017, 27(3): 46-51.
- [8] 王淦, 刘亚男, 孔祥平, 等. L-PLA/S-PLA 纤维的制备及其药物缓释性能研究[J]. 化工新型材料, 2017(9): 133-135.
- [9] 苏桂仙, 李光辉, 张红霞, 等. 聚乳酸复合材料共混改性研究进展[J]. 化工新型材料, 2017(7): 12-14.
- [10] 赵西坡, 刘畅, 徐敏, 等. 无机成核剂改善聚乳酸结晶性能的研究进展[J]. 材料导报, 2018, 32(7): 1158-1164.
- [11] 杨冰, 许颖, 王小威, 等. 高填充可降解塑料制品的研究及应用进展[J]. 塑料, 2014, 43(4): 39-42.
- [12] 张显勇, 王忠, 付蕾, 等. 成核剂的添加对可降解材料聚乳酸结晶性影响的研究进展[J]. 化工新型材料, 2018, 46(11): 236-239.
- [13] 郝艳平, 李义, 刘志刚, 等. 成核剂 TMP-6 对 PLLA/PDLA 共混物结构与性能的影响[J]. 塑料科技, 2019, 47(2): 58-61.
- [14] 张也, 佟毅, 李义, 等. 聚乳酸/聚丁二酸丁二醇酯/二氧化碳基热塑性聚氨酯三元薄膜的制备与性能研究[J]. 塑料工业, 2018, 46(1): 99-103.
- [15] 邹国享, 屈鑫, 赵彩霞, 等. 聚乳酸/右旋聚乳酸共混物的耐热性能及结晶性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2018, 34(4): 69-74.
- [16] 李新功, 郑霞, 吴义强, 等. 竹纤维/聚乳酸复合材料自然老化性能研究[J]. 功能材料, 2013, 44(11): 1526-1530.
- [17] 孙晨露, 刘喜军, 白小杰. PDMS-PEG 增韧改性 PLA 及其共混物性能研究[J]. 化工新型材料, 2019(4): 58-62.

收稿日期: 2019-08-02