

增塑的聚乳酸的热和结晶性质

任忠杰 李艳霞 安娜荣 王建颖 董丽松 杨宇明*

中国科学院长春应用化学研究所 长春 130022

聚乳酸 (PLA) 是脂肪族聚酯中最有前途的物质之一, 具有可生物降解性、生物相容性、良好的机械性能和可加工性等, 目前已被用于许多领域, 但是由于其脆性限制了它很多方面的应用, 所以已有大量的研究工作试图改善聚乳酸的脆性, 其中, 在聚乳酸中加入增塑剂是一种较有效的途径, 不同类型的增塑剂已被用于提高聚乳酸的柔韧性和耐冲击能力, 其中包括: 柠檬酸酯、聚乙二醇、葡萄糖单酯和部分脂肪酸酯类等¹⁻²。研究发现在增塑的过程中聚乳酸的结晶有很大的变化。对高聚物结晶现象的研究是非常重要的, 一般来说, 一个结晶高聚物的机械性能和化学稳定性直接依赖于结晶的结构和形貌。在本文中, 我们使用复合增塑剂小分子三醋酸甘油酯 (TAC) 和低聚物聚己二酸 1, 3-丁二醇酯 (PBGA) 的混合物来提高聚乳酸的柔韧性, 它们都是可降解而且能与聚乳酸相容的脂肪族聚酯。我们通过示差扫描量热法 (DSC) 和偏光显微镜 (POM), 原子力显微镜 (AFM) 等手段研究了增塑剂的加入对聚乳酸结晶的影响。

我们通过 DSC 实验研究了聚乳酸混合物材料的热性质, Fig1 所示。从图中我们可以看出随着复合增塑剂含量的增加聚乳酸的玻璃化转变温度逐渐降低, 玻璃化转变温度的降低表明了复合增塑剂对聚乳酸具有良好的增塑作用。此外, 随着增塑剂的含量的增加, 聚乳酸的熔点逐渐降低。可以认为, 增塑剂的加入增加了聚乳酸分子链间的活动性, 使得聚乳酸的熔点降低³。有意思的是增塑聚乳酸的 DSC 谱图中大都出现两个不同的熔融峰。低温峰是由原始结晶的晶粒的熔融峰, 而高温一侧的峰是原始晶粒熔融重结晶产生的晶粒的熔融峰, 即高温一侧的熔融峰可认为是更稳定的晶粒的熔融过程⁴。从 Fig1 中我们可以发现当增塑剂的含量增加时, 低温一侧的熔融峰逐渐变小, 甚至当增塑剂的含量达到 23% 时, 低温熔融峰消失, 这种现象说明复合增塑剂的加入有利于聚乳酸结晶的完善, 这个结果与冷结晶温度的变化规律保持一致。与纯聚乳酸的冷结晶温度相比, 混合物中的聚乳酸的冷结晶温度移向更低的温度 (如图 1 所示), 这也表明增塑剂的加入有利于结晶。利用偏光显微镜观察到聚乳酸和不同增塑剂含量的混合物都能得到球晶, 增塑剂的含量越大, 球晶的半径越大, 如 Fig3 所示。这个结果与结晶度的规律是相吻合的, 结晶度也是随着增塑剂含量增加而增大, 如 Fig2 所示。Fig4 中原子力显微镜高度图显示出聚乳酸的结晶部分展示出线状。这可能是增塑剂分散在球晶中并且球晶相互作用形成的, 形成这种增塑剂分散在球晶中的原因是结晶形成的速率比增塑剂的分散速率小⁵。而且线状的结晶变得越来越细, 但越来越密, 这也说明随着增塑剂含量的增加, 结晶越来越趋于完善。

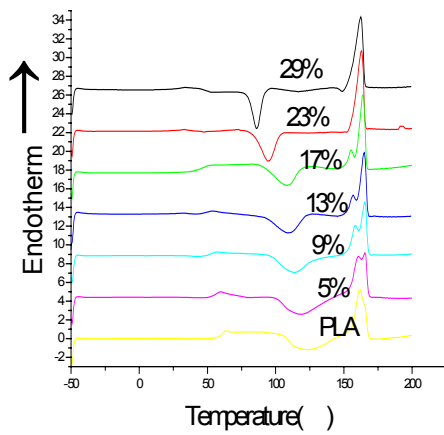


Fig1 DSC traces of pure and plasticized PLA

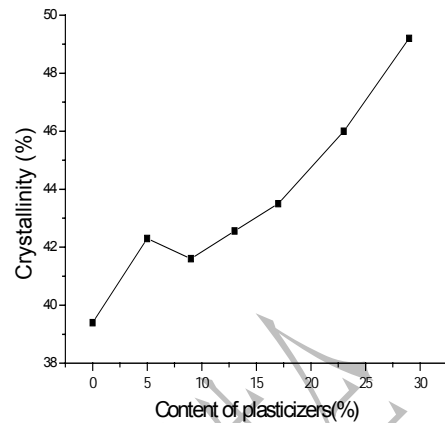


Fig2 crystallinity of pure and plasticized PLA

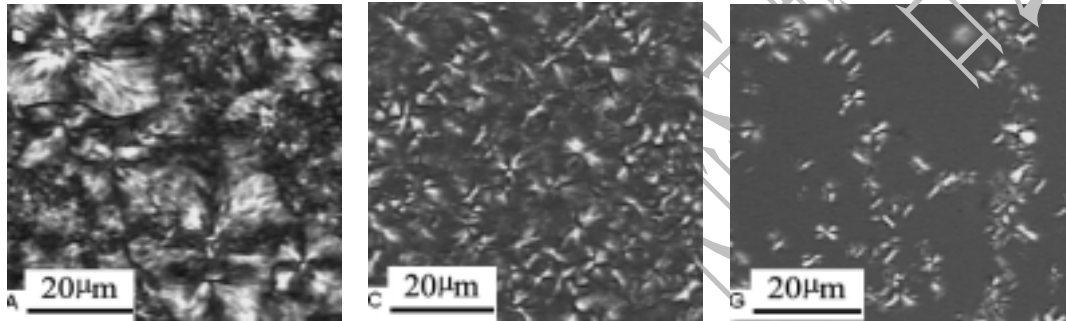


Fig 3 Polarizing optical micrographs of different blends under crossed polars (same magnification) $T_c=130^\circ\text{C}$, $t_c=30\text{min}$ (A)29%plasticizers;(C)17%plasticizers;(G)PLA

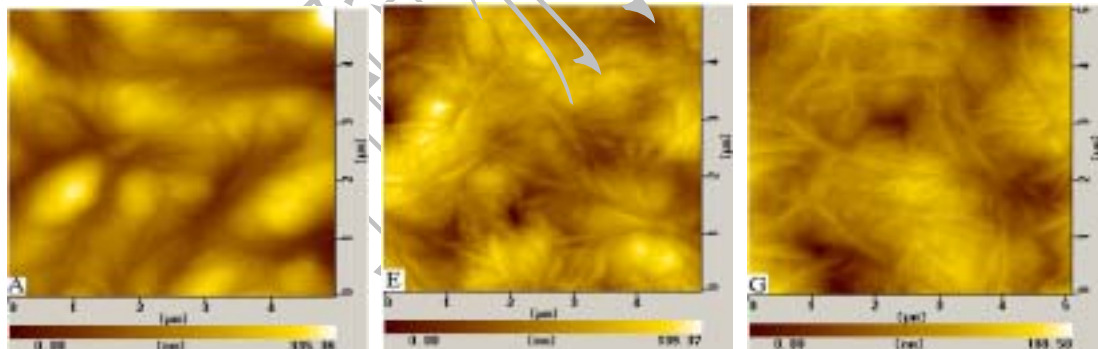


Figure 4 AFM images of pure and plasticized PLA A .PLA E .17% G. 29%

致谢：本文获吉林省杰出青年基金（20030103）资助,在此表示感谢!

参考文献:

- 1 Jacobsen, S; Fritz, H. G. Polym Engng Sci 1996,36,2799
- 2 Ljungberg, N; Wesslen, B. J Appl Polym Sci 2002,86,1227-1234
- 3 Kesel, C.D; Lefevre, C; Nagy, J.B; David, C. Polymer 1999,40,1969
- 4 De Stantis, P; Kovass, A . Biopolymers 1968,6,299
- 5 莫志深, 张宏放. 晶态聚合物结构和 X 射线衍射. 北京: 科学出版社, 2003

Thermal and crystallization properties of plasticized PLA

ZhongjieRen YanxiaLi NarongAn JianyingWang LisongDong YumingYang*
Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun
130022

Abstract : we investigated the effects of the addition of multiple plasticizers on thermal properties and crystallization behavior of PLA by Differential scanning calorimetry (DSC), Polarizing optical microscopy (POM), Atomic force microscopy (AFM). Multiple plasticizers was effective in lowering the glass transition temperature (T_g) and the melting temperature (T_m) of PLA. crystallinity of PLA increased with the increasing of content of multiple plasticizers. In the same condition, the more content of multiple plasticizers, the bigger radius of PLA spherulites. AFM topographic images showed that the multiple plasticizers dispersed between the spherulites.

Keywords poly lactic acid thermal properties crystallization