

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2014.04.002

PLLA/聚氧乙烯/改性纳米二氧化钛复合材料制备^{*}

杨刚^{1,2},高群²,谢云婷^{1,2},欧阳春发²,郭昀¹

(1. 上海大学材料科学与工程学院,上海 200072; 2. 上海应用技术学院材料科学与工程学院,上海 201418)

摘要:以左旋聚乳酸(PLLA)、聚氧乙烯(PEO)、改性纳米 TiO₂ 为原料,通过熔融共混、热压成型法制备了 PLLA/PEO/改性纳米 TiO₂ 复合材料,分别采用傅立叶变换红外光谱,电子拉力试验机,广角 X 射线衍射仪等对改性纳米 TiO₂ 的结构及复合材料的力学性能、结晶性能进行表征,并研究了复合材料在 NaOH 溶液中的降解行为。结果表明,向 PLLA/PEO 共混物中加入质量分数为 1% 的改性纳米 TiO₂ 能起到增强增韧的作用,并能显著改善复合材料的结晶性能。在 NaOH 介质中的降解结果表明,复合材料的降解速率随改性纳米 TiO₂ 用量的增加而增大,当纳米 TiO₂ 质量分数为 5% 时,复合材料的降解速率最大。

关键词:左旋聚乳酸;聚氧乙烯;改性纳米二氧化钛;复合材料;降解

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2014)04-0005-04

Preparation and Properties of Poly(L-lactic acid)/Polyoxyethylene/Organic Nano-TiO₂ Composites

Yang Gang^{1,2}, Gao Qun², Xie Yunting^{1,2}, Ouyang Chunfa², Guo Yun¹

(1. School of Material Science & Engineering, Shanghai University, Shanghai 200072, China;

2. School of Material Science & Engineering, Shanghai Institute of Technology, Shanghai 201418, China)

Abstract: Poly(L-lactic acid)(PLLA)/polyoxyethylene(PEO)/organic nano-TiO₂ composites were prepared by melt blending and compression molding. The structure of the organic nano-TiO₂, and the tensile properties, crystallization performances of the composites were characterized by fourier transform infrared spectrometer, electronic tensile tester, and wide angle X-ray diffraction. The degradation behavior of composites in NaOH solution was also discussed. The results show that the mass fraction of 1% organic nano-TiO₂ can reinforce and tough the composites, and improve the crystalline properties of the composites. The degradation results in NaOH solution demonstrates that the degradation rate of the composites is accelerated with the increase of the organic nano-TiO₂ content. When the mass fraction of the organic nano-TiO₂ is 5%, the degradation rate of the composite is largest.

Keywords: poly(L-lactic acid); polyoxyethylene; modified nano-TiO₂; composite; degradation

近年来以聚乳酸(PLA)为代表的环境友好聚合物受到广泛关注。PLA 是一种以可再生生物资源(如玉米、土豆、高粱等)为原料人工合成的可生物降解聚酯材料,其具有无毒、生物相容性好、力学性能优越、易于加工等优点。但是 PLA 质脆,亲水性差,降解速率慢,热性能和力学性能不理想,限制了其应用^[1]。通过无机或有机填料与 PLA 进行复合制备 PLA 复合材料能够有效提高 PLA 材料的综合性能,现已成为 PLA 改性研究的热点^[2-3]。

聚氧乙烯(PEO)是一种中性无毒、亲水性强且具有良好生物相容性的聚合物材料,分子量越高的 PEO 水溶性越强。大量的文献报道^[4-6]表明,PEO 能明显增加 PLA 的韧性和亲水性能。而纳米 TiO₂ 颗粒具有光催化活性及抗菌活性^[7],因此其成为备受科学家们关注的一类纳米无机材料。Zhuang Wei 等^[8]采用原位聚合法制备 PLA/TiO₂ 纳米复合材

料,结果表明 TiO₂ 纳米颗粒载入量为 3% 时,PLA 材料的热性能及力学性能都有所改善。

笔者采用硅烷偶联剂改性纳米 TiO₂,得到偶联剂接枝改性的纳米 TiO₂ 粉体;利用 PEO 增韧改性左旋 PLA(PLLA);并采用熔融共混法制得 PLLA/PEO/改性纳米 TiO₂ 复合材料,以提高 PLLA 韧性及亲水性。通过傅立叶变换红外光谱(FTIR),万能试验机,广角 X 射线衍射(WAXD)仪对中间体及目标产物的结构、拉伸性能、结晶性能进行表征,同时对材料在碱性介质中的降解性能进行初步研究。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PLLA:注塑级, $M_n \approx 1 \times 10^5$,上海同杰良生物

^{*} 上海市科委纳米专项基金资助项目(11 nm0504000)

联系人:高群,博士,副研究员,主要从事聚乳酸改性研究

收稿日期:2014-01-13

材料有限公司;

PEO:化学纯, $M_n \approx 5 \times 10^6$, 广州力国贸易有限公司;

硅烷偶联剂(KH-550):化学纯, 国药集团化学试剂有限公司;

金红石型纳米 TiO_2 :化学纯, 粒径 10 nm, 北京德科岛金科技有限公司。

1.2 仪器及设备

转矩流变仪:RM-200C型, 哈尔滨哈普电气技术有限公司;

FTIR仪:Nicolet 20SXB型, 美国 Thermo Fisher 公司;

电子拉力试验机:SUN500型, 意大利 GALDABINI 公司;

WAXD仪:D/MAX2550型, 日本 Rigaku 公司;

热压成型机:XLB-D/Q 350X型, 上海齐才液压机械有限公司。

1.3 试样制备

称取 6 g 纳米 TiO_2 和 50 mL 乙醇混合, 超声分散 10 min, 将超声分散混合均匀的溶液与含一定比例 KH-550 的 50 mL 乙醇溶液混合均匀在 80°C 下回流 3 h; 冷却至室温, 经离心分离, 100°C 烘干。即制得硅烷偶联剂改性纳米 TiO_2 。

将 PLLA、改性纳米 TiO_2 在 80°C 真空烘箱中干燥 4 h, PEO 在 60°C 真空烘箱中干燥 4 h, 将 PLLA、质量分数为 15% 的 PEO、及不同质量分数 (0, 1%, 3%, 5%, 7%, 10%) 改性 TiO_2 置于转矩流变仪中混炼, 加工温度 165°C , 在 30 r/min 转速下预混 3 min, 然后在 50 r/min 转速下高速共混 3 min, 制得 PLLA/PEO/改性纳米 TiO_2 复合材料。最后在热压成型机上模压成型, 成型温度为 165°C , 成型压力 10 MPa, 成型时间 3 min, 经循环水冷却 3 min 制得哑铃状标准试样。

1.4 性能测试及表征

FTIR 测试: 采用 KBr 压片法, 测试改性前后 TiO_2 表面官能团的变化, 测试范围为 $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$, 分辨率 8 cm^{-1} , 重复扫描 8 次。

拉伸强度按 GB/T 1040-1992 测试, 拉伸速率为 50 mm/min 。

WAXD 测试: 采用 WAXD 仪测试材料的结晶性能, 测量条件为 CuK_α 射线, 管电压 40 kV, 管电流 20 mA; 室温下, 扫描范围为 $5^\circ \sim 30^\circ$, 扫描速率 $2^\circ/\text{min}$ 。

降解性能测试: 将复合材料试样剪成 $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ 尺寸并称重, 分别放入装有 10 mL 浓度为 1 mol/L 的 NaOH 溶液的称量瓶中, 密封, 置于 37°C 恒温环境下降解, 每隔 30 min 取出试样, 更换 NaOH 降解溶液, 将试样烘干称重, 计算复合材料样品的失重率。

2 结果与讨论

2.1 偶联剂改性纳米 TiO_2 的 FTIR 分析

图 1 为偶联剂改性纳米 TiO_2 的 FTIR 谱图。图 1 中位于 3430 cm^{-1} 处的峰对应于纳米 TiO_2 颗粒表面羟基 (Ti—OH) 的伸缩振动峰^[9]。而位于 $500 \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ 处的宽吸收峰对应于 TiO_2 颗粒中 Ti—O—Ti 的振动吸收峰^[10]。 $1000 \sim 1100 \text{ cm}^{-1}$ 区域内出现硅烷中 Si—O—Si 面内弯曲振动吸收峰 (1014 cm^{-1}), 这是由于反应过程中偶联剂发生了缩合反应形成的。而位于 3430 cm^{-1} 附近的较强吸收峰表明偶联剂水解产生的醇羟基与纳米 TiO_2 粉体表面的羟基发生化学结合。由此可知, 偶联剂是通过水解产生的醇羟基与纳米 TiO_2 粉体表面的羟基发生脱水形成化学键合从而对纳米粉体实现偶联包覆。

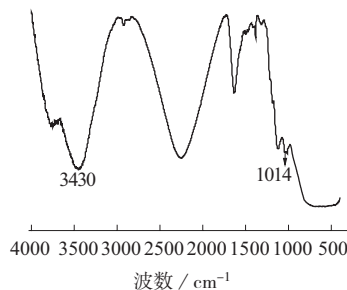
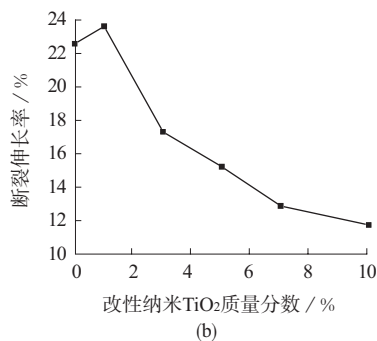
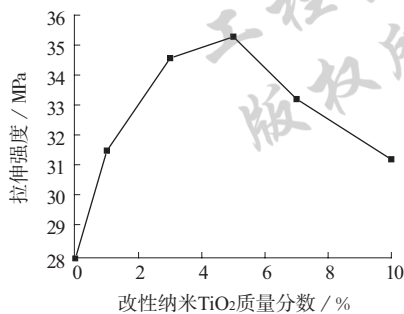


图 1 偶联剂改性纳米 TiO_2 的 FTIR 谱图

2.2 复合材料拉伸性能分析

作为一种典型的半结晶态聚合物, 拉伸测试过程中纯 PLLA 材料的断裂伸长率一般都小于 10%^[11]。在加入偶联剂改性纳米 TiO_2 后, 材料的拉伸强度和断裂伸长率都有不同程度的改善。图 2 示出改性纳米 TiO_2 用量对 PLLA/PEO/改性纳米 TiO_2 复合材料拉伸性能的影响。从图 2a 可以看出, 改性纳米 TiO_2 的加入可以提高复合材料的拉伸强度, 且随着改性纳米 TiO_2 用量的不断增加, PLLA/PEO/改性纳米 TiO_2 复合材料的拉伸强度不断提高。但随着改性纳米 TiO_2 用量不断增加, 材料的拉伸强度提高幅度不断减小。当改性纳米 TiO_2 质量分数为 5% 时, 复合材料的拉伸强度从 27.96 MPa 提高到最大值 35.37 MPa, 较 PLLA/PEO 提高约

26.5%。从图 2b 可以看出,当改性纳米 TiO_2 质量分数为 1% 时,复合材料的断裂伸长率从 22.58% 上升到 23.62%;继续增加改性纳米 TiO_2 的用量,复合材料的断裂伸长率下降;当改性纳米 TiO_2 的质量分数为 10% 时,复合材料的断裂伸长率下降到 11.74%。这主要是因为经偶联剂活化改性的纳米 TiO_2 ,其表面包覆了一层偶联剂分子,形成了柔性界面层,其空间位阻效应增强了纳米粒子间的相互排斥作用,提高了纳米粒子在聚合物体系中的分散稳定性,而改性纳米 TiO_2 在聚合物体系中又起到类似于刚性交联点的作用,因此可以提高复合材料的拉伸强度。然而当改性纳米 TiO_2 的用量超过一定值后,纳米粉体团聚的可能性增大,分散性和相容性变差,共混体系出现相分离的现象,因而共混物的拉伸强度提高幅度减小,当改性纳米 TiO_2 的质量分数超过 5% 时,复合材料的拉伸强度甚至出现下降的趋势。通常,材料的拉伸强度增大,断裂伸长率减小。而当改性纳米 TiO_2 的质量分数为 1% 时,PLLA/PEO 共混物的拉伸强度和断裂伸长率都增大,这表明少量改性纳米 TiO_2 的加入可以对 PLLA/PEO 共混物起到增强增韧的作用。



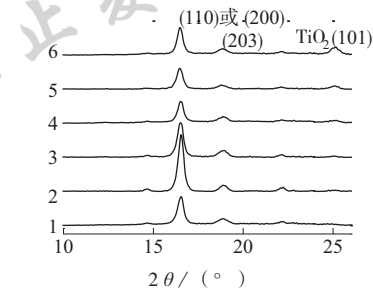
a—拉伸强度; b—断裂伸长率

图2 改性纳米 TiO_2 用量对复合材料拉伸性能的影响

2.3 复合材料结晶性能分析

图 3 是 PLLA/PEO/改性纳米 TiO_2 复合材料的 WAXD 图。图 3 的 $2\theta=16.5^\circ$ 处的强衍射峰对应

于 PLLA 的 (110) 或 (200) 晶面, $2\theta=18.8^\circ$ 处的衍射峰对应于 PLLA 的 (203) 晶面, PLLA 属于典型的 α 晶型^[12]。PLLA/PEO/改性纳米 TiO_2 复合材料的 WAXD 图没有明显区别,也在 $2\theta=16.5^\circ$ 及 18.8° 处出现特征衍射峰。从图 3 还可看出,加入质量分数为 1% 的改性纳米 TiO_2 后, $2\theta=16.5^\circ$ 处的衍射峰强度明显增强,这表明少量改性纳米 TiO_2 的加入可以在聚合物中均匀分散,起到异相成核的作用,从而促进 PLLA 结晶。当改性纳米 TiO_2 质量分数大于 1% 时,位于 $2\theta=16.5^\circ$ 处的衍射峰强度减弱,这是因为随着改性纳米 TiO_2 用量的不断增加,纳米粉体在聚合物体系中的分散性变差,异相成核效率降低,从而导致 PLLA 的结晶受到抑制。当改性纳米 TiO_2 的质量分数为 10% 时,位于 $2\theta=25.3^\circ$ 处出现 TiO_2 锐钛矿型晶体的 (101) 晶面特征衍射峰。这表明当改性纳米 TiO_2 的用量到达一定程度时,纳米粉体的团聚现象趋于明显, XRD 图上出现 TiO_2 晶面特征衍射峰。



改性纳米 TiO_2 质量分数: 1—0; 2—1%; 3—3%; 4—5%; 5—7%; 6—10%

图3 含不同用量改性纳米 TiO_2 的复合材料的 WAXD 图

2.4 复合材料的降解性能分析

图 4 为 PLLA/PEO/改性纳米 TiO_2 复合材料在 37°C 恒温,浓度为 1 mol/L 的 NaOH 溶液中的降解质量损失曲线。从图 4 可看出,复合材料的降解质量损失率与降解时间大致呈线性变化关系,这与 Buzarovaka 等的文献报道一致^[13]。随着改性纳米 TiO_2 粉体用量的不断增加,复合材料降解速率不断加快,由此可推断,复合材料在 NaOH 碱液中的降解速率很大程度受到改性纳米 TiO_2 用量的控制。且当改性纳米 TiO_2 质量分数为 5% 时,复合材料的降解速率达到最大值,降解时间为 150 min 时复合材料的质量损失率约为 92.4%。而当改性纳米 TiO_2 的质量分数大于 5% 时,复合材料的降解速率减慢。这主要是因为少量纳米粉体均匀分散于基体中,可以为碱液渗透提供更多有效的通道,从而促进

PLLA 材料的水解。对于可逆的水解反应,碱液的存在也对 PLLA 材料的水解起到催化剂的作用。而改性纳米 TiO_2 粉体用量增加,使粉体团聚的可能性增大,不能为碱液渗透提供更多有效的通道。因此继续增加改性纳米 TiO_2 粉体的含量,复合材料的降解速率反而减慢。

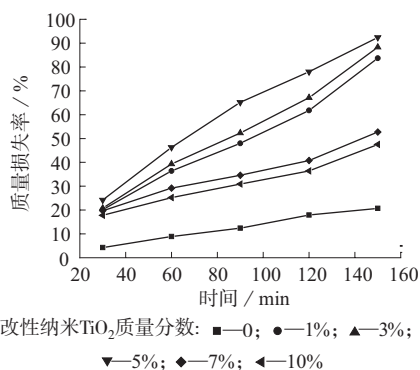


图4 PLLA/PEO/改性纳米 TiO_2 复合材料降解损失曲线

3 结论

(1) 随改性纳米 TiO_2 用量的增加 PLLA/PEO/改性纳米 TiO_2 复合材料的拉伸强度和断裂伸长率都先增大后减小;改性纳米 TiO_2 的质量分数为 5% 时,复合材料的拉伸强度取得最大值 35.37 MPa;当改性纳米 TiO_2 的质量分数为 1% 时,复合材料的断裂伸长率取得最大值 23.62%。

(2) 改性纳米 TiO_2 质量分数为 1% 时,复合材料的结晶性能明显改善,当改性纳米 TiO_2 的质量分数大于 1% 时,复合材料的结晶性能变差。

(3) 随改性纳米 TiO_2 用量增加,复合材料在 1 mol/L 的 NaOH 溶液中的降解速率呈现不同程度的增大,当改性纳米 TiO_2 质量分数为 5% 时,复合材料的降解速率最大。

参考文献

- [1] Rasal R M, Janorkar A V, Hirt D E. Poly(lactic acid) modifications[J]. Progress in Polymer Science, 2010, 35(3):338-356.
- [2] Yu Zhengyang, Yin Jingbo, Yan Shifeng, et al. Biodegradable poly(L-lactide)/poly(ϵ -caprolactone)-modified montmorillonite nanocomposites: Preparation and characterization[J]. Polymer, 2007, 48(21):6439-6447.

- [3] Oh J K, Lee D I, Park J M. Biopolymer-based microgels/nanogels for drug delivery applications[J]. Progress in Polymer Science, 2009, 34(12):1261-1282.
- [4] Zhang Jianxin, Roberts C J, Shakesheff K M, et al. Micro-and macrothermal analysis of a bioactive surface-engineered polymer formed by physical entrapment of poly(ethylene glycol) into poly(lactic acid)[J]. Macromolecules, 2003, 36(4):1215-1221.
- [5] Zhang Kai, Simon C G, Washburn N R, et al. In situ formation of blends by photopolymerization of poly(ethylene glycol) dimethacrylate and polylactide[J]. Biomacromolecules, 2005, 6(3):1615-1622.
- [6] Nouailhas H, Ghzaoui A E, Li Suming, et al. Stereocomplex-induced gelation properties of polylactide/poly(ethylene glycol) diblock triblock copolymers[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2011, 122(3):1599-1606.
- [7] Reijnders L. The release of TiO_2 and SiO_2 nanoparticles from nanocomposites[J]. Polymer Degradation and Stability, 2009, 94(5):873-876.
- [8] Zhuang Wei, Liu Jing, Zhang Jianhua, et al. Preparation, characterization, and properties of TiO_2 /PLA nanocomposites by in situ polymerization[J]. Polymer Composites, 2009, 30(8):1074-1080.
- [9] Lu Xili, Lv Xiuqian, Sun Zhijie, et al. Nanocomposites of poly(L-lactide) and surface-grafted TiO_2 nanoparticles: Synthesis and characterization[J]. European Polymer Journal, 2008, 44(8):2476-2481.
- [10] Hashimoto M, Takadama H, Mizuno M, et al. Enhancement of mechanical strength of TiO_2 /high-density polyethylene composites for bone repair with silane-coupling treatment[J]. Material Research Bulletin, 2006, 41(3):515-524.
- [11] Li Bo, Dong Fengxia, Wang Xiuli, et al. Organically modified rectorite toughened poly(lactic acid): Nanostructures, crystallization and mechanical properties[J]. European Polymer Journal, 2009, 45(11):2996-3003.
- [12] Delabarde C, Plummer C J G, Bourban P E, et al. Solidification behavior of PLLA/nHA nanocomposites[J]. Composites Science and Technology, 2010, 70(13):1813-1819.
- [13] Buzarovska A, Grozdanov A. Biodegradable poly(L-lactic acid)/ TiO_2 nanocomposites: thermal properties and degradation[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2012, 123(4):2187-2193.

镇海石化聚乙烯新产品开发成功

近日镇海石化研发的 DFDC-7050H 各项测试结果优于质量技术指标的要求,表明 DFDC-7050H 新产品开发取得成功。2013 年,镇海石化针对公司现有线型低密度聚乙烯(PE-LLD)的性能不能满足高端用户的要求,决定开发高性能 PE-LLD 新产品。通过用户调研、产品对标、性能测试,确定了产品质量提升方向,利用产销研合作平台,加强技术交

流,经过实验室反复试验及验证评价试验,研究取得可喜进展。

通过前期试生产及用户应用调研,制订了 DFDC-7050H 新产品的质量指标,3 月 12 日在聚乙烯装置利用改进型添加剂进行首次工业生产,分析结果表明,DFDC-7050H 新产品具有优异的光学性能及开口性能,为镇海石化 PE 新产品的开发和占领高端市场奠定了基础。(工塑网)