

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2012.06.001

ILs-MPEG 对 PLA 玻璃化转变温度和热稳定性的影响^{*}

余芸, 桂豪冠, 何飞, 陈守雨, 靳丹萍, 丁运生

(合肥工业大学化学工程学院高分子材料与化工研究所, 合肥 230009)

摘要: 利用链长不同的含聚乙二醇单甲醚侧链的咪唑基离子液体(ILs-MPEG)改性聚乳酸(PLA),通过熔融共混法制备 PLA/ILs-MPEG 共混物试样。采用扫描电子显微镜观察了 ILs-MPEG 在 PLA 基体中的分散情况,应用差示扫描量热仪和热重分析仪,分别研究了 ILs-MPEG 对 PLA 的增塑作用与热稳定性的影响。结果表明, ILs-MPEG 可较为均匀地分散在 PLA 基体中,但随着其侧链长度增加,分散性下降。ILs-MPEG 能促使 PLA 的玻璃化转变温度(T_g)明显降低,表现出显著的增塑作用,同时 PLA 热稳定性随 ILs-MPEG 侧链长度增加均呈先增加后减小的趋势。其中, ILs-MPEG800 能有效降低 PLA 的 T_g ,但对 PLA 的热稳定性影响最小。

关键词: 聚乳酸; 离子液体; 增塑作用; 热稳定性

中图分类号: TQ323.4

文献标识码: A

文章编号: 1001-3539(2012)06-0006-04

Effects of the ILs-MPEG on Glass Transition Temperature and Thermal Stability of PLA

Yu Yun, Gui Haoguan, He Fei, Chen Shouyu, Jin Danping, Ding Yunsheng

(Institute of Polymer Materials and Chemical Engineering, School of Chemical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract: The ILs-MPEG, a series of imidazolium ionic liquid, containing MPEG side chain with different length were incorporated into PLA to prepare the PLA/ILs-MPEG blend samples by melt-blending. The dispersion of ILs-MPEG in PLA matrix was observed by SEM, and then the plasticization effect and thermal stability of ILs-MPEG on PLA were investigated by differential scanning calorimetry (DSC) and thermo gravimetric analysis (TGA) respectively. The results showed that ILs-MPEG could be dispersed in PLA matrix even, but the dispersion decreased with the length of MPEG side chain increasing. The glass transition temperature (T_g) of PLA was effectively decreased with addition of ILs-MPEG due to the plasticization effect of ILs-MPEG, however, the thermal stabilities of PLA increased first and then decreased with the length of MPEG side chain increasing. In all of ILs-MPEG, the ILs-MPEG800 decreased T_g of PLA apparently, and had the least influence on PLA thermal stability.

Keywords: poly (lactic acid); ionic liquid; plasticization; thermal stability

聚乳酸(PLA)具有良好的生物相容性和可降解性等特点,是具有开发应用价值的绿色高分子材料。但 PLA 质脆、热稳定性差,限制了其应用^[1-5]。离子液体(ILs)具有优越的性质及结构可设计性,为其作为新型的高分子材料加工助剂提供了可能。文献报道了离子液体对聚合物具有增塑和润滑作用,且能改善聚合物的力学性能和热稳定性等^[6-9]。ILs 对 PLA 的增塑与润滑作用已有研究^[10],而生物可降解的聚乙二醇(PEG)及其衍生物对 PLA 也有增塑与增韧作用^[11-12]。笔者将 ILs 和 PEG 的结构结合起来,采用合成的侧链长度不同的含 MPEG 结构的系列咪唑基离子液体(ILs-MPEG)改性 PLA,然后用熔融共混法制备系列 PLA/ILs-MPEG 共混物试样,观察了 ILs-MPEG 在 PLA 基体中的分散状况,考察了受热过程中,侧链长度不同的 ILs-MPEG

对 PLA 玻璃化转变温度(T_g)和热稳定性的影响,为 PLA 的高性能化提供理论依据。

1 实验部分

1.1 原材料

PLA: 2002D, NatureWorks 公司;

ILs-MPEG200, ILs-MPEG400, ILs-MPEG600, ILs-MPEG800 和 ILs-MPEG1000: 自制, MPEG 的相对分子质量依次为 200, 400, 600, 800, 1000, 其结构通式如图 1 所示。

^{*} 国家自然科学基金项目(50973025); 安徽高校省级自然科学研究重点项目(KJ2009A019); 安徽省自主创新专项资助项目(11Z0101061)

联系人: 丁运生, 博士, 教授, 主要从事功能性分子设计合成及其在材料中应用研究工作

收稿日期: 2012-03-28

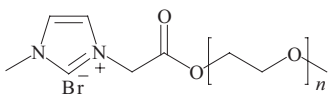


图1 ILs-MPEG 的结构示意图

1.2 仪器及设备

电热恒温鼓风干燥箱、真空干燥箱:上海新苗医疗器械制造有限公司;

转矩流变仪:XSS-300 型,上海科创橡塑机械设备有限公司;

扫描电子显微镜(SEM):GSM-C289A 型,仪康光学测量仪器有限公司;

差示扫描量热(DSC)仪:PE DSC-7 型,美国 PE 有限公司;

热重(TG)分析仪:TG 209 型,德国耐驰科学仪器商贸(上海)有限公司。

1.3 试样制备

将 PLA 在 $(70 \pm 0.5)^\circ\text{C}$ 电热恒温鼓风干燥箱中干燥 8 h, ILs-MPEG 在 $(50 \pm 1)^\circ\text{C}$ 真空干燥箱中干燥 12 h。分别添加 10 份的 ILs-MPEG200, ILs-MPEG400, ILs-MPEG600, ILs-MPEG800, ILs-MPEG1000 于 100 份 PLA 中,在转矩流变仪上熔融共混 5 min,温度控制在 $(170 \pm 5)^\circ\text{C}$,转速为 30 r/min,分别制得 PLA/ILs-MPEG200, PLA/ILs-MPEG400, PLA/ILs-MPEG600, PLA/ILs-MPEG800 和 PLA/ILs-MPEG1000 共混物试样,编号为 1[#], 2[#], 3[#], 4[#], 5[#]。

1.4 性能测试与表征

(1) 共混物断面形貌观察

PLA/ILs-MPEG 共混物试样脆断后,以无水乙醇溶液为溶剂,经索式抽提器抽提 48 h,并干燥后,用 SEM 对试样的断面形貌喷金后进行观察并拍照。

(2) 共混物的 T_g 测试

采用 DSC 仪,以 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 速率升温至 200°C 后停留 5 min,再以 $30^\circ\text{C}/\text{min}$ 速率降至室温,再以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 速率升温至 200°C 进行测定,测试 ILs-MPEG 对 PLA 受热过程中 T_g 的影响。

(3) 共混物的热稳定性测试

采用 TG 分析仪,以 $30^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率从室温加热到 800°C ,测定 ILs-MPEG 对 PLA 热稳定性的影响。

2 结果与讨论

2.1 ILs-MPEG 在 PLA 中的分散

图 2 为 PLA, PLA/ILs-MPEG 共混物断面形

貌的 SEM 照片。

由图 2 可见,由于 ILs 具有较好的醇溶性,经抽提后,ILs 部分脱离 PLA 基体,从而形成孔洞。SEM 照片显示,PLA/ILs-MPEG 共混物试样中都呈现出均匀分散的小孔洞,说明 ILs-MPEG 在 PLA 基体中分散性良好。随着 ILs-MPEG 侧链长度的增加,PLA 基体中孔洞数量减少,但尺寸增大,可能是随着 ILs-MPEG 中 PEG 链段长度的增加,ILs 的分子量增加,其与 PLA 基体的相容性下降,这也是导致 PLA 热稳定性下降的原因之一。

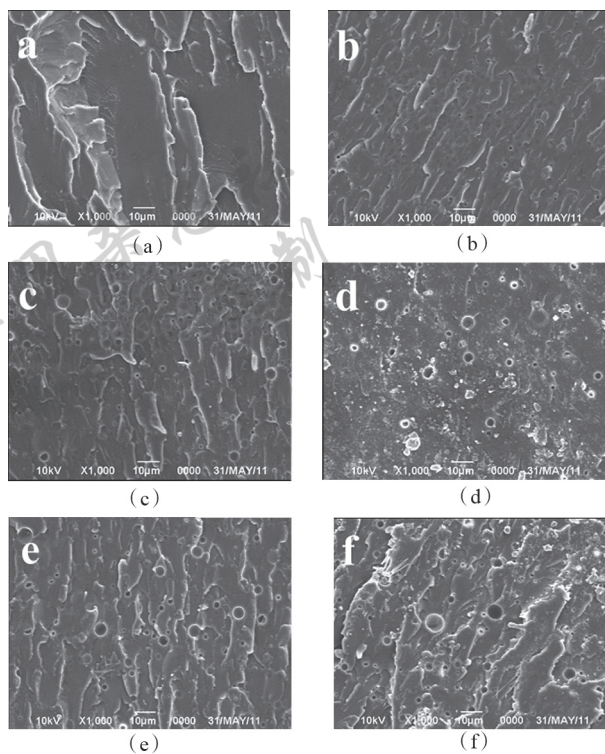
a—PLA; b—1[#]; c—2[#]; d—3[#]; e—4[#]; f—5[#]

图2 PLA 及 PLA/ILs-MPEG 共混物试样的断面形貌

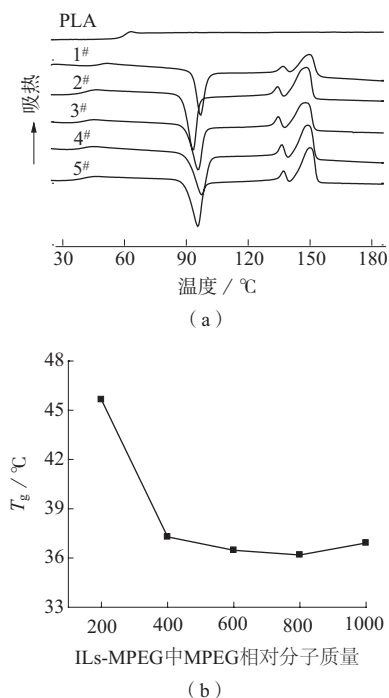
2.2 ILs-MPEG 对 PLA 的 T_g 的影响

图 3 示出了 PLA/ILs-MPEG 共混物试样的 DSC 曲线及 PLA 的 T_g 随 ILs-MPEG 中 MEPG 侧链长度变化的曲线。

由图 3 可见,PLA 的 T_g 为 57°C , ILs-MPEG 的加入使 PLA 的 T_g 明显降低,且随着 MEPG 侧链长度的增加而出现递减趋势,最后稍有提升。

2.3 ILs-MPEG 对 PLA 热稳定性的影响

图 4 为 PLA 及系列 PLA/ILs-MPEG 共混物试样的 TG 曲线,PLA 及系列 PLA/ILs-MPEG 共混物试样的质量保持率为 95% 时的热分解温度 ($T_{95\%}$),质量保持率为 10% 时的热分解温度 ($T_{10\%}$)



a—DSC 曲线; b—PLA 的 T_g 随 ILs-MPEG 侧链长度变化曲线

图3 ILs-MPEG 对 PLA 的 T_g 的影响

及两者温度的差值 $\Delta T(T_{10\%}-T_{95\%})$ 如表 1 所示。

由图 4 和表 1 可知, PLA 的 $T_{95\%}$ 为 320.5 °C, $T_{10\%}$ 为 360.0 °C, 而其 ΔT 为 39.5 °C。PLA 的 $T_{95\%}$ 及 $T_{10\%}$ 值因 ILs-MPEG 的加入而降低, 且 ΔT 值明显增加, 表明 PLA 的热稳定性下降, 但 PLA 热分解速率减慢。

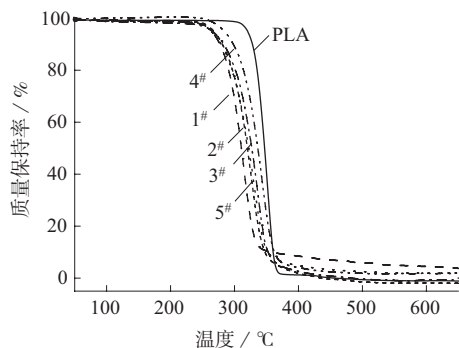


图4 ILs-MPEG 对 PLA 热稳定性的影响

表 1 ILs-MPEG 对 PLA 热分解过程的 $T_{95\%}$ 和 $T_{10\%}$ 及 ΔT 的影响

试样	$T_{95\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{10\%}/^{\circ}\text{C}$	$\Delta T/^{\circ}\text{C}$
PLA	320.5	360.0	39.5
PLA/ILs-MPEG200	264.5	357.0	92.5
PLA/ILs-MPEG400	263.5	352.5	89.0
PLA/ILs-MPEG600	265.0	352.5	87.5
PLA/ILs-MPEG800	284.0	362.5	78.5
PLA/ILs-MPEG1000	267.5	348.0	80.5

此外, 对比不同侧链长短的 ILs-MPEG 对 PLA 的影响, 可以发现随着 ILs-MPEG 侧链长度的增加,

其对 PLA 的 $T_{95\%}$ 及 $T_{10\%}$ 的影响均呈现先增大后减小的趋势, 而 ΔT 值的变化也可观察到先减小后增大的趋势, 且这两种变化均在侧链分子量达到 800 时发生转折, 说明 ILs-MPEG800 对 PLA 热稳定性的影响最小。

3 结论

五种侧链长短不同的咪唑基离子液体 ILs-MPEG 在 PLA 基体具有良好的分散性, 但随着其侧链上 PEG 分子量的增加, 其在 PLA 基体中的分散性下降。

ILs-MPEG 能显著降低 PLA 的 T_g , 增塑效果明显。但 ILs-MPEG 会导致 PLA 的热稳定性下降。不同侧链长度的 ILs-MPEG 对 PLA 的 T_g 和热稳定性影响均呈现先增加后减小的趋势。其中, ILs-MPEG800 能有效降低 PLA 的 T_g , 且对 PLA 的热稳定性影响最小。

参考文献

- [1] Wang Yunbing, Hillmyer M A. Polyethylene-poly (L-lactide) diblock copolymers synthesis and compatibilization of poly (L-lactide) / polyethylene blends [J]. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 2001, 39: 2755-2766.
- [2] Shibata M, Inoue Y, Miyoshi Y. Mechanical properties, morphology, and crystallization behavior of blends of poly (L-lactide) with poly (butylene succinate-co-L-lactate) and poly (butylene succinate) [J]. Polymer, 2006, 47 (10): 3557-3564.
- [3] Ljungberg N, Wesslen B. Preparation and properties of plasticized poly (lactic acid) films [J]. Biomacromolecules, 2005, 6 (3): 1789-1796.
- [4] Lunt J. Large-scale production, properties and commercial applications of polylactic acid polymer [J]. Polym Degrad Stab, 1998, 59: 145-152.
- [5] Dorgan J R, Lehermeier H J, Palade L I. Polylactides: Properties and prospects of an environmentally benign plastic from renewable resources [J]. Macromol Symp, 2001, 175 (1): 55-66.
- [6] Rogers R D, Seddon K R. Ionic liquids solvents of the future [J]. Science, 2003, 302 (5646): 792-793.
- [7] Scott M P, Rahman M, Brazel C S. Application of ionic liquids as low volatility plasticizers for PMMA [J]. Eur Polym J, 2003, 39 (10): 1947-1953.
- [8] Rahman M, Brazel C S. The plasticizer market: An assessment of traditional plasticizers and research trends to meet new challenges [J]. Prog Polym Sci, 2004, 29 (12): 1223-1248.
- [9] Park K I, Xanthos M. Ionic liquids as plasticizers / lubricants for polylactic Acid [J]. Polym Eng Sci, 2010, 50 (6): 1105-1110.
- [10] Park K I, Xanthos M. A study on the degradation of polylactic acid in the presence of phosphonium ionic liquids [J]. Polym

Degrad Stab, 2009, 94 (5): 834-844.

46 (23): 10 290-10 300.

[11] Kulinski Z, Piorkowska E. Crystallization, structure and properties of plasticized poly (L-lactide) [J]. Polymer, 2005,

[12] 任杰, 桂宝珠, 任天赋, 等. PLLA/PEG 共聚物的非等温结晶行为 [J]. 高等学校化学学报, 2007, 28 (10): 2 006-2 009.

欢迎订阅 2012 年《工程塑料应用》、《化学分析计量》及合订本光盘

邮发代号 24-42, 24-138 全国各地邮局均可订阅

也可直接通过邮局或银行汇款向《工程塑料应用》杂志社订阅《工程塑料应用》、《化学分析计量》及合订本光盘, 请注明订阅期刊 / 光盘的名称、收件人、邮编及地址。

《工程塑料应用》 国内外公开发行的全国性塑料专业技术类刊物, 月刊, 大 16 开本, 每月 10 日出版。本刊为中文核心期刊, 是中国工程塑料工业协会会刊, 荣获首届、第二届、第三届国家期刊奖等 26 项国家、省部委级优秀期刊奖, 入选美国化学文摘 (CA) 千种表。2012 年定价 15 元 / 期, 全年 180 元。1986 年以来的期刊价目见表 1。欢迎读者来函 (附名片) 免费索取样刊。

《化学分析计量》 国内外公开发行的全国性分析、计量专业技术类刊物, 双月刊, 大 16 开本, 单月 20 日出版。本刊为中国科技核心期刊, 荣获 6 项省部委级优秀期刊奖, 入选美国化学文摘 (CA) 千种表。2012 年定价 15 元 / 期, 全年 90 元。创刊号以来的期刊价目见表 2。欢迎读者来函 (附名片) 免费索取样刊。

《工程塑料应用》、《化学分析计量》合订本光盘 我社已将《工程塑料应用》自创刊号 (1973 年) 至 2010 年底共 38 卷 254 期的期刊电子化, 并制成合订本光盘, 现公开发售; 同时也将《化学分析计量》自创刊号 (1992 年) 至 2010 年底共 19 卷 77 期的期刊电子化, 并制成合订本光盘, 现公开发售。分别利用这两种合订本光盘既可按作者、文题、关键词、年、期等分类查阅各期刊已发表的所有科技文章和科技信息的全文, 又可根据读者自定义的关键词进行全文检索, 非常方便、实用。

《工程塑料应用》合订本光盘优惠售价 500 元;《化学分析计量》合订本光盘优惠售价 200 元。

邮局汇款:

收款单位: 山东济南市天桥区田庄东路 3 号杂志社

邮编: 250031 传真: (0531)85947355 85878057

电话: (0531)85878057 85878223 85878278

银行汇款:

户 名: 中国兵器工业集团第五三研究所

开户银行: 济南市工商银行经十一路支行

帐 号: 1602001229014425546

网上订阅: <http://www.epa1973.com>

表 1 《工程塑料应用》单册期刊、合订本价格表

年份	期数	每册单价 / 元	全年定价 / 元	合订本 / 元
1986 ~ 1989	16	0.825	13.2	19
1990 ~ 1992	12	1.4	16.8	23
1993、1994	10	2.4	24	30
1995	6	2.8	16.8	23
1996	6	3	18	24
1997	6	3.5	21	27
1998	12	3.5	42	48
1999	12	4	48	54
2000	12	5	60	66
2001	12	5.5	66	78 (两本)
2002	12	6	72	84 (两本)
2003	12	6.5	78	90 (两本)
2004	12	7	84	96 (两本)
2005	12	7.5	90	102 (两本)
2006	12	8	104	116 (两本)
2007	12	9	108	120 (两本)
2008	12	10	120	132 (两本)
2009	12	12	144	156 (两本)
2010	12	13	156	168 (两本)
2011	12	15	180	192 (两本)
2012	12	15	180	180 (单册)
合计	237		1200 (优惠)	1300 (优惠)

表 2 《化学分析计量》单册期刊、合订本价格表

年份	期数	每册单价 / 元	全年定价 / 元	合订本 / 元
创刊号 ~ 1998	9	3	27	33
1998 ~ 2001	14	4	56	62
2002	6	5	30	72
2003	6	6	36	
2004	6	7	42	93
2005	6	7.5	45	
2006	6	8	48	108
2007	6	9	54	
2008	6	10	60	66
2009	6	12	72	78
2010	6	13	78	84
2011	6	15	90	96
2012	6	15	90	90 (单册)
合计	89		600 (优惠)	650 (优惠)