

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2020.06.019

聚乳酸 / 改性纤维素纳米晶的热稳定性和结晶性能

张春梅¹, 宋玉¹, 刘双会¹, 龙明芬¹, 李丹青¹, 翟天亮²

(1. 贵阳学院化学与材料工程学院, 贵阳 550005; 2. 贵州师范学院化学与材料学院, 贵阳 550018)

摘要: 采用简单的溶液混合将纤维素纳米晶 (CNC) 与聚乙二醇 (PEG) 复合后得到改性的纤维素纳米晶 (CNC-PEG) 粒子, 将其与 PLA 熔融共混, 得到 PLA/CNC-PEG 纳米复合物。采用热重 (TG) 分析仪表征了 PLA/CNC-PEG 纳米复合物的热稳定性, 采用示差扫描量热 (DSC) 仪研究了 PLA/CNC-PEG 纳米复合物分别在不同升温速率下的非等温结晶行为。结果发现, CNC-PEG 中 PEG 的影响使得 PLA/CNC-PEG 纳米复合物的热稳定性略高于纯 PLA。引入 CNC-PEG 后, PLA/CNC-PEG (0.5%) 纳米复合物的玻璃化转变温度 (T_g) 比纯 PLA 高, 随着 CNC-PEG 含量的增加, 共混物的 T_g 又随之降低。PLA/CNC-PEG 纳米复合物的结晶温度 (T_p) 比纯 PLA 低, 且随 CNC-PEG 含量的增加, 共混物的 T_p 进一步降低。采用 Kissinger 公式对各样品的非等温结晶过程进行拟合, 发现 CNC-PEG 降低了 PLA 的结晶活化能, 而随 CNC-PEG 含量的增加, PEG 的增塑作用使 PLA 的结晶活化能升高。

关键词: 聚乳酸; 纤维素纳米晶; 非等温结晶; 结晶活化能

中图分类号: TQ323.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2020)06-0103-05

Thermal Stability and Crystallization Properties of Polylactide / Modified Cellulose Nanocrystals

Zhang Chunmei¹, Song Yu¹, Liu Shuanghui¹, Long Mingfen¹, Li Danqing¹, Zhai Tianliang²

(1. College of Chemistry and Materials Engineering, Guiyang University, Guiyang 550005, China;

2. Guizhou Building Material Quality Supervision Testing Center, Guiyang 550018, China)

Abstract : Modified CNC-PEG nanoparticles were obtained by simply solution mixing cellulose nanocrystals (CNC) with polyethylene glycol (PEG). Then, by melt blending them with PLA, PLA / CNC-PEG nanocomposites were obtained. Thermogravimetric analyzer (TG) was used to characterize the thermal stability of PLA / CNC-PEG nanocomposites. Differential scanning calorimetry (DSC) was used to study the non-isothermal crystallization behavior of PLA and different proportional PLA / CNC-PEG nanocomposites at different heating rates. The results show that the thermal stability of PLA / CNC-PEG nanocomposites is slightly higher than that of pure PLA, due to the impact of PEG in CNC-PEG. By the addition of CNC-PEG, the glass transition temperature (T_g) of PLA / CNC-PEG(0.5%) nanocomposite is higher than that of PLA. However, the T_g of the blend decreased with increasing the content of CNC-PEG. The crystallization temperature (T_p) of PLA / CNC-PEG nanocomposites is lower than that of pure PLA, and the T_p of the blends is further decreased with the increase of CNC-PEG content. The Kissinger formula was used to fit the non-isothermal crystallization process of each sample, and it was found that CNC-PEG decreased the crystallization activation energy of PLA, and as the content of CNC-PEG increased, the crystallization activation energy of PLA increased due to the plasticizing effect of PEG.

Keywords : polylactide ; cellulose nanocrystals ; non-isothermal ; crystallization activation energy

基金项目: 贵阳市财政支持贵阳学院学科与硕士点建设项目 (HC-2019), 国家自然科学基金项目 (51703038), 贵州省科技厅学术新苗培养及创新探索专项项目 (GYU-KJT[2019]-14)

通讯作者: 张春梅, 副教授, 主要从事聚合物的共混改性研究 E-mail : zhangzhang_87@126.com

收稿日期: 2020-04-06

引用格式: 张春梅, 宋玉, 刘双会, 等. 聚乳酸 / 改性纤维素纳米晶的热稳定性和结晶性能 [J]. 工程塑料应用, 2020, 48(6):103-107.

Zhang Chunmei, Song Yu, Liu Shuanghui, et al. Thermal stability and crystallization properties of polylactide / modified cellulose nanocrystals[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(6):103-107.

在众多生物材料中,聚乳酸 (PLA) 被认为是传统石油基高分子的最佳替代物^[1-2]。因而, PLA 被大力推广应用于各种商品和工程材料^[3]。然而, PLA 也具有很突出的不足,其脆性大,结晶速率慢和熔体强度低导致其加工流动性和成型性较差,限制了其进一步广泛应用^[4-5]。近几年,采用来源于可再生资源并可生物降解的纤维素纳米粒子——纤维素纳米晶 (CNC)、纤维素纳米丝 (CNF) 和细菌纳米纤维素 (BC) 与 PLA 复合,制备全绿色 PLA 基生物复合材料,可改善 PLA 性能上的不足^[6-7]。其中 CNC 由于高度结晶,力学强度高、密度超低,近年大量研究将其与 PLA 复合,以制备新一代超轻、高性能 PLA 基纳米复合材料^[8-9]。然而, CNC 高度亲水,且分子链上有大量羟基,与疏水性的 PLA 相容性较差,在 PLA 基体中分散性不好^[10]。为提高 CNC 在 PLA 基体中的分散,获得性能更优的 PLA 基纳米复合物,大量研究工作对 CNC 进行疏水改性,以促进 CNC 在 PLA 基体中的分散。Pei Aihua 等^[11]对 CNC 表面进行甲硅烷基化改性得到 SCNC,将其与 PLA 通过溶液混合并成膜得到 PLA/SCNC 纳米复合物。研究表明,相比于未改性 CNC, SCNC 能够更好地分散在 PLA 基体中。T. Mukherjee 等^[12]采用乙酰氯使微晶纤维素 (MCC) 表面的羟基部分被乙酰基取代,提高了 MCC 在 PLA 中的分散状况。为促进 CNC 在 PLA 中分散,笔者前期在 CNC 表面接枝聚乙二醇 (PEG),提高了 CNC 与 PLA 相容性,有利于提高 PLA 力学强度和结晶性^[13-15]。

笔者采用简单的溶液混合方法将 CNC 与 PEG 复合,得到改性的 CNC-PEG 纳米粒子,再与 PLA 熔融共混,制备得到 PLA/CNC-PEG 纳米复合物。采用差示扫描量热 (DSC) 分析仪研究了 PLA 和 PLA/CNC-PEG 纳米复合物分别在不同升温速率下的非等温结晶过程,利用 Kissinger 方程^[16]进行拟合,计算出各样品的结晶活化能,研究了改性后的 CNC-PEG 对 PLA 非等温结晶性的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PLA: 2002D, 数均分子量为 1.2×10^5 , 美国 Nature Works 有限公司;

CNC: 长度为 50~200 nm, 直径为 5~20 nm, 上海闪思纳米科技有限公司;

PEG: 数均分子量为 2.0×10^4 , 上海阿拉丁试剂有限公司。

1.2 主要设备及仪器

Haake 密炼机: Rheomix OS 型, 美国赛默飞世尔科技公司;

热重分析 (TG) 仪: TG 209 F3 型, 德国耐驰公司;

DSC 仪: DSC 214 型, 德国耐驰公司。

1.3 样品制备

称取一定质量的 CNC 粉末于水溶液中超声分散均匀, 配成质量浓度为 2% 的悬浮水溶液, 然后加入一定质量的 PEG, 使 CNC 与 PEG 的质量比为 1:1。搅拌约 1 h 使 PEG 充分溶解, 与 CNC 混合均匀。将溶液转入真空烘箱, 80℃ 下干燥充分, 得到 CNC-PEG 复合物粉末。称量 CNC-PEG 粉末分别占 PLA 质量分数的 0.5%, 1% 和 2%, 与 PLA 采用密炼机熔融共混, 温度 170℃, 转子转速 60 r/min, 密炼时长 8 min, 得到 PLA/CNC-PEG 纳米复合物。样品分别标记为纯 PLA (1[#]), PLA/CNC-PEG (0.5%)(2[#]), PLA/CNC-PEG (1%)(3[#]) 和 PLA/CNC-PEG (2%)(4[#])。纯 PLA 也采用相同的条件制备。

1.4 性能测试

采用 TG 分析仪对 CNC, CNC-PEG, PLA 和 PLA/CNC-PEG 纳米复合物的热稳定性进行测试, 称取样品约 5 mg, 在 N₂ 氛保护下从室温升至 800℃, 升温速率为 10℃/min。

采用 DSC 仪对各样品的非等温结晶性能进行测试。各样品约称取 5 mg, 测试时氮气保护, 先以 10℃/min 升温到 200℃, 恒温 3 min 以消除热历史, 再以 60℃/min 降温至 0℃, 然后分别以不同速率 (2.5, 5, 7.5, 10, 20℃/min) 升温到 200℃, 记录各样品在不同升温速率下的 DSC 曲线。

2 结果与讨论

图 1 为 CNC 和 CNC-PEG 的 TG 曲线图。

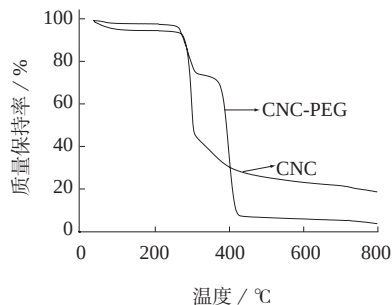


图 1 CNC 和 CNC-PEG 的 TG 曲线

由图 1 可知,通过 TG 软件分析, CNC 的初始分解温度为 291.4℃,在 302.7℃时分解速率达到最快,随后分解变缓,在 800℃时还剩余 19% 的灰分。而 CNC-PEG 具有两个失重区间,刚开始只有 CNC 的分解,随后伴随有 PEG 的分解, PEG 的初始分解温度发生在 385.5℃,在 415.7℃时 PEG 组分分解完全,在 800℃样品还剩余 4% 的灰分。

图 2 为 PLA 和 PLA/CNC-PEG 纳米复合物的 TG 曲线图。

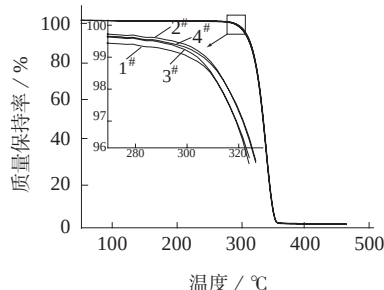


图 2 PLA 和 PLA/CNC-PEG 纳米复合物的 TG 曲线

由图 2 可知,各样品的 TG 曲线几乎重合,均出现一个失重区间,通过局部放大图可以看到细微的差别。纯 PLA 的初始分解温度为 343.7℃。PLA/CNC-PEG (0.5%), PLA/CNC-PEG (1%) 和 PLA/CNC-PEG (2%) 纳米复合物的初始分解温度分别为 344.1, 344.6, 345.3℃。说明 CNC-PEG 的引入使得 PLA 的热稳定性略微提高。结合图 1 中 CNC 和 CNC-PEG 的 TG 曲线,可以看到 CNC 的分解温度低于 PLA,而 PEG 的分解温度高于 PLA。所以 PEG 的存在使得 PLA/CNC-PEG 共混物的热稳定性略高于纯 PLA。

图 3 是 PLA 和 PLA/CNC-PEG 纳米复合物在 10℃/min 升温速率下的 DSC 曲线。

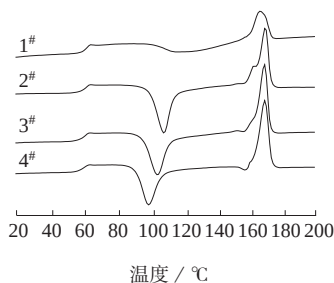


图 3 PLA 和 PLA/CNC-PEG 纳米复合物的 DSC 曲线

从图 3 可以看到,各样品均显示明显的玻璃化转变区,结晶区和熔融区。表 1 列出了各样品的玻璃化转变温度 (T_g),结晶温度和熔融温度。

表 1 PLA 和 PLA/CNC-PEG 纳米复合物的 DSC 数据

试样	$T_g / ^\circ\text{C}$	结晶温度 / $^\circ\text{C}$	熔融温度 / $^\circ\text{C}$
1 [#]	61.0	119.6	166.5
2 [#]	62.3	108.5	169.7
3 [#]	62.0	104.7	169.1
4 [#]	59.7	99.2	169.3

从表 1 可以看到,纯 PLA 的 T_g 为 61.0℃,引入 CNC-PEG 后, CNC-PEG 含量为 0.5%, 1% 和 2% 的 PLA/CNC-PEG 共混物的 T_g 分别为 62.3, 62.0 和 59.7℃。说明 CNC-PEG 含量低于 1% 时,其引入使得 PLA 分子链段运动受限, T_g 升高。但随 CNC-PEG 含量提高到 2%, PEG 的增塑作用增大了 PLA 分子链段间的自由体积,使其链段运动能力增强, T_g 略有降低。另外,从表中可以看到, CNC-PEG 的引入使共混物的结晶温度显著降低。纯 PLA 的结晶温度为 119.6℃,而仅引入 0.5% CNC-PEG,共混物的结晶温度降低到 108.5℃,随 CNC-PEG 含量增加, 3[#] 和 4[#] 共混物的结晶温度进一步降低到 104.7℃和 99.2℃。这是因为一方面 CNC 纳米尺寸效应具有促进结晶成核的作用,另一方面 PEG 的增塑作用使 PLA 分子链柔顺性提高,两方面共同作用导致共混物的结晶温度显著下降。从表 1 还可以看到,纯 PLA 熔融温度为 166.5℃,而 PLA/CNC-PEG 共混物的熔融温度均升至 169℃左右。这是因为 CNC-PEG 使共混物的结晶温度降低,形成晶体更完善,需升至更高温度才能使更完善的晶体完全熔融,因此熔融温度升高。

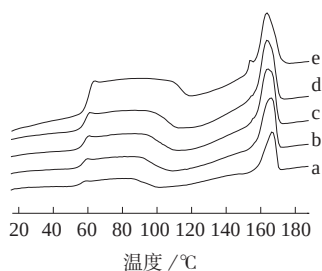
表 2 列出了各样品在不同升温速率下的结晶温度数据。从表中可以看到,在各升温速率下, PLA 的结晶温度均最高,而引入 CNC-PEG 后,共混物的结晶温度显著降低,随 CNC-PEG 含量的增加,共混物的结晶温度逐渐降低。

表 2 PLA 和 PLA/CNC-PEG 纳米复合物在不同升温速率下结晶温度

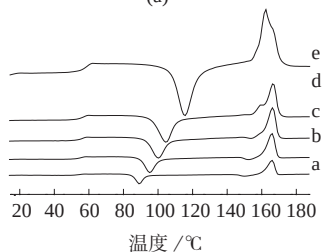
升温速率 / ($^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$)	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
2.5	104.9	93.3	90.6	86.4
5	112.2	99.2	96.3	91.9
7.5	115.5	104.2	100.4	95.8
10	119.6	108.5	104.7	99.2
20	124.8	119.2	115.7	110.9

图 4 是 PLA 和 PLA/CNC-PEG 纳米复合物在不同升温速率下的 DSC 曲线。从图 4 可知,随着升温速率的加快,各样品的结晶温度均向高温方向移动。这是因为聚合物的结晶是分子链进行有序排列,这个过程需要一定时间来完成,当升温速率较快时,

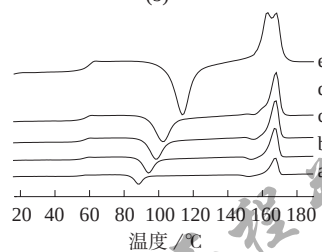
分子链的有序排列还没有完成样品就被升温到较高温度,导致测得的结晶温度也较高。



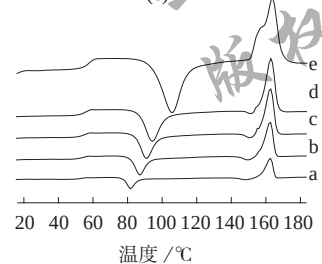
(a)



(b)



(c)



(d)

升温速率/($^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$): a—2.5; b—5; c—7.5; d—10; e—20

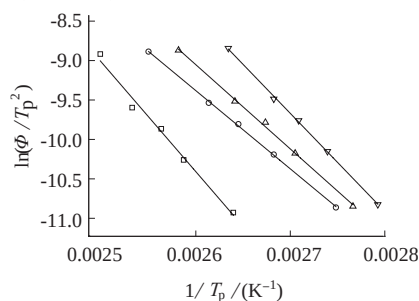
图4 PLA和PLA/CNC-PEG纳米复合物在不同升温速率下DSC曲线

PLA和PLA/CNC-PEG纳米复合物在2.5, 5, 7.5, 10和20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温速率下的非等温结晶过程可用公式(1)的Kissinger方程进行拟合。式中 Φ 为升温速率, T_p 为结晶温度, ΔE 为结晶活化能, R 为气体常数。把 $\ln(\Phi/T_p^2)$ 对 $1/T_p$ 作图,可以得到图5所示各样品的Kissinger曲线。根据图5中拟合的直线斜率,可计算出各样品的结晶活化能(ΔE)。

$$\frac{d \left[\ln \left(\frac{\Phi}{T_p^2} \right) \right]}{d(1/T_p)} = -\frac{\Delta E}{R} \quad (1)$$

其中, Φ 为升温速率, $^{\circ}\text{C}/\text{min}$; T_p 为结晶温度, $^{\circ}\text{C}$; ΔE 为结晶活化能, kJ/mol ; R 为气体常数,

8.314 J/(mol $\cdot$ K)。



CNC-PEG含量: □—0%; ○—0.5%; △—1%; ▽—2%

图5 PLA和PLA/CNC-PEG纳米复合物的Kissinger曲线

表3列出了PLA和PLA/CNC-PEG纳米复合物的 ΔE 。如表所示,纯PLA的 ΔE 为119.8 kJ/mol,引入0.5%的CNC-PEG后,纳米复合物的 ΔE 显著下降,降低到85.5 kJ/mol,而增加CNC-PEG的含量后,纳米复合物的 ΔE 又随之提高,PLA/CNC-PEG(1%)和PLA/CNC-PEG(2%)的 ΔE 分别提高到92.1, 107.2 kJ/mol。这是因为CNC的纳米尺寸效应促进了PLA的结晶成核,降低其结晶位垒,使其结晶活化能降低。而随着CNC-PEG含量的增加,PEG对PLA具有增塑的作用,使PLA分子链的柔顺性增加,结晶是分子链的有序排列,更活跃分子链其结晶能垒较高,结晶活化能也较高。

表3 PLA和PLA/CNC-PEG纳米复合物的结晶活化能

样品	$\Delta E/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
1 [#]	119.8
2 [#]	85.5
3 [#]	92.1
4 [#]	107.2

3 结论

将CNC与PEG复合得到改性的CNC-PEG纳米粒子,再与PLA熔融共混,得到不同配比的PLA/CNC-PEG纳米复合物。采用TG分析仪研究了CNC-PEG的引入对PLA热稳定性的影响。采用DSC分析仪研究了PLA和各PLA/CNC-PEG纳米复合物在2.5, 5, 7.5, 10和20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温速率下的非等温结晶过程。得到以下结论:

由于CNC-PEG中的PEG成分的分解温度高于PLA, CNC-PEG的引入使得PLA/CNC-PEG纳米复合物的热稳定性略高于纯PLA。

纯PLA的 T_g 为61.0 $^{\circ}\text{C}$,引入CNC-PEG后,PLA/CNC-PEG(0.5%)的 T_g 升高到62.3 $^{\circ}\text{C}$,而随CNC-PEG的含量增加,PLA/CNC-PEG(1%)和PLA/CNC-PEG(2%)共混物的 T_g 分别下降到62.0

和 59.7℃。说明 CNC-PEG 的引入使得 PLA 分子链段的运动受限,使得 T_g 升高,随 CNC-PEG 含量的提高,PEG 的增塑作用使其链段运动能力增强, T_g 略为降低。

纯 PLA 的结晶温度为 119.6℃,引入 CNC-PEG 后,PLA/CNC-PEG (0.5%), PLA/CNC-PEG (1%) 和 PLA/CNC-PEG (2%) 共混物的结晶温度分别降低到 108.5,104.7,99.2℃。说明 CNC 的纳米尺寸效应能够促进结晶成核,PEG 的增塑作用使 PLA 的分子链的柔顺性提高,两者均引起共混物的结晶温度显著下降。

纯 PLA 的 ΔE 为 119.8 kJ/mol,引入 CNC-PEG 后,PLA/CNC-PEG (0.5%) 共混物的 ΔE 降低到 85.5 kJ/mol,而 PLA/CNC-PEG (1%) 和 PLA/CNC-PEG (2%) 共混物的 ΔE 又随之提高到 92.1 和 107.2 kJ/mol。说明 CNC 的纳米尺寸效应使 PLA 的结晶活化能降低,而 PEG 对 PLA 的增塑作用,使其结晶活化能提高。

参考文献

- [1] Raquez J M, Habibi Y, Murariu M, et al. Polylactide (PLA)-based nanocomposites[J]. Progress in Polymer Science, 2013, 38(10-11):1 504-1 542.
- [2] Wang Ming, Wu Ying, Li Yidong, et al. Progress in toughening poly(lactic acid) with renewable polymers[J]. Polymer Reviews, 2017, 57(4):557-593.
- [3] Muiruri J K, Liu S, Teo W S, et al. Highly biodegradable and tough polylactic acid-cellulose nanocrystal composite[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2017, 5(5):3 929-3 937.
- [4] Tabatabaei A, Park C B. In-situ visualization of PLA crystallization and crystal effects on foaming in extrusion[J]. European Polymer Journal, 2017, 96:505-519.
- [5] Zhang Chunmei, Zhai Tianliang, Turng Lih-Sheng, et al. Morphological, mechanical, and crystallization behavior of polylactide / polycaprolactone blends compatibilized by l-lactide / caprolactone copolymer[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2015, 54(38):9 505-9 511.
- [6] Vatansever E, Arslan D, Nofar M. Polylactide cellulose-based nanocomposites[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2019, 137:912-938.
- [7] Ketabchi Mr, Ratnam Ct, Khalid M, et al. Mechanical properties of polylactic acid / synthetic rubber blend reinforced with cellulose nanoparticles isolated from kenaf fibres[J]. Polymer Bulletin, 2018, 75(2):809-827.
- [8] Wu Dengfeng, Cheng Yuxin, Feng Saihua, et al. Crystallization behavior of polylactide / graphene composites[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013, 52(20):6 731-6 739.
- [9] Scaffaro R, Botta L, Lopresti F, et al. Polysaccharide nanocrystals as fillers for PLA based nanocomposites[J]. Cellulose, 2017, 24(2):447-478.
- [10] Yu Houyong, Zhang Heng, Song Meili, et al. From cellulose nanospheres, nanorods to nanofibers: various aspect ratio induced nucleation / reinforcing effects on polylactic acid for robust-barrier food packaging[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(50):43 920-43 938.
- [11] Pei Aihua, Zhou Qi, Berglund L A. Functionalized cellulose nanocrystals as biobased nucleation agents in poly(L-lactide) (PLLA)-crystallization and mechanical property effects[J]. Composites Science and Technology, 2010, 70(5):815-821.
- [12] Mukherjee T, Sani M, Kao N, et al. Improved dispersion of cellulose microcrystals in polylactic acid (PLA) based composites applying surface acetylation[J]. Chemical Engineering Science, 2013, 101:655-662.
- [13] Zhang Chunmei, Salick M R, Cordie T M, et al. Incorporation of poly(ethylene glycol) grafted cellulose nanocrystals in poly(lactic acid) electrospun nanocomposite fibers as potential scaffolds for bone tissue engineering[J]. Materials Science & Engineering C-Materials for Biological Applications, 2015, 49:463-471.
- [14] 张春梅, 翟天亮, 曾嘉州. 接枝改性纤维素纳米晶增强聚乳酸[J]. 塑料工业, 2017, 45(12):45-48.
Zhang Chunmei, Zhai Tianliang, Zeng Jiazhou. Reinforcing polylactide with grafting modified cellulose nanocrystals[J]. China Plastic Industry, 2017, 45(12):45-48.
- [15] 张春梅, 游曼, 翟天亮. 接枝改性纤维素纳米晶对聚乳酸结晶性能的影响[J]. 塑料工业, 2018, 46(10):95-98.
Zhang Chunmei, You Man, Zhai Tianliang. Influence of graft cellulose nanocrystals on the crystallization properties of polylactide[J]. China Plastic Industry, 2018, 46(10):95-98.
- [16] Blaine R L, Kissinger H E. Homer kissinger and the kissinger equation[J]. Thermochimica Acta, 2012, 540:1-6.