

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2012.11.021

聚乳酸 / 三乙酸甘油酯的热力学和老化性能研究

李骥¹, 盛德琨², 杨宇明², 黄定海¹

(1. 天津大学材料科学与工程学院, 天津 300072; 2. 中国科学院长春应用化学研究所, 长春 130022)

摘要: 采用熔融共混法, 以三乙酸甘油酯(GTA)作为增塑剂改性非晶聚乳酸(PLA)。研究了 PLA/GTA 的热力学性能、老化性能和热稳定性。讨论了 GTA 用量对非晶 PLA 性能的影响。当 GTA 含量增加时, 材料的玻璃化转变温度降低, 拉伸强度下降, 断裂伸长率增加。当 GTA 质量分数为 15% 时, 材料发生脆韧转变, 且此时材料的性能较优。老化实验结果表明, 在 60℃ 老化 7 d 后, 材料发生了结晶, GTA 和 PLA 的相容性变差, 但未出现明显的相分离。热失重测试显示, PLA/GTA 的降解温度高于 GTA 的降解温度。

关键词: 聚乳酸; 三乙酸甘油酯; 增塑; 老化

中图分类号: TH145.4+2

文献标识码: A

文章编号: 1001-3539(2012)11-0086-04

Thermal and Aging Properties of PLA/GTA

Li Ji¹, Sheng Dekun², Yang Yuming², Huang Dinghai¹

(1. School of Material Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China;

2. Changchun Institute of Applied Chemistry Chinese Academy of Science, Changchun 130022, China)

Abstract: Amorphous poly(lactic acid)(PLA) was modified with glycerol triacetate(GTA) as a plasticizer by melt blending. Thermal properties, mechanical properties, aging and thermal stability of PLA/GTA were studied. The effects of GTA content on the properties of PLA were studied in details. The results showed that with GTA content increasing, T_g , tensile strength of PLA/GTA decreased, elongation at break increased. When GTA content was 15%, brittle-ductile transition was found and PLA/GTA exhibited excellent performance. The aging tests showed that PLA/GTA aged at 60℃ for 7 days undertook crystallization, and the compatibility between PLA and GTA became poor, but complete phase separation was not found. The thermo-gravimetric analysis exhibited that the degradation temperature of PLA/GTA was higher than that of GTA.

Keywords: poly(lactic acid); GTA; plasticize; aging

近年来, 由于废弃塑料的日益增多, 可生物降解材料成为全社会的焦点。聚乳酸(PLA)作为可降解材料受到越来越多的关注。PLA 不但具有可以媲美某些石油基材料的力学性能, 还具有良好的光学性能、低毒性和优异的加工性能。但 PLA 自身的脆性限制了它在很多领域的发展。PLA 韧性的提高可以通过加入增塑剂来实现, 如聚乙二醇^[1-3]、聚氧化乙烯^[4]、柠檬酸三丁酯^[5]等。

由于三乙酸甘油酯(GTA)的低毒性及其与 PLA 具有良好的相容性, GTA 也被用于结晶 PLA 的增塑^[6-7]。笔者将非晶 PLA 与 GTA 共混, 研究 GTA 对非晶 PLA 力学性能、热学性能和老化性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

非晶 PLA: Natureworks 2002D, 重均分子量为 121 400 g/mol, D 型乳酸单元质量分数约为 4%,

密度为 1.24 g/cm³, 美国 NatureWorks 公司;

GTA: 沸点为 259℃, 比利时 Acros Organics 公司。

1.2 主要仪器、设备

密炼机: Haake Rheomix 600p 型, 美国 Thermo Electron 公司;

差示扫描量热(DSC)分析仪: Q20 型, 美国 TA 公司;

动态力学分析(DMA)仪: DMA/SDTA861e 型, 瑞士 Mettler Toledo 公司;

拉力机: Instron 1211 型, 英国 Instron 公司;

冲击试验机: JJ-20 型, 长春市智能仪器设备有限公司;

联系人: 杨宇明, 研究员, 博士生导师, 主要研究方向为高分子复合材料的表面与界面

收稿日期: 2012-08-18

热重分析(TGA)仪:Pyris Diamond TG/DTA型,美国Perkin Elmer公司。

1.3 试样制备

将非晶PLA和GTA置于50℃真空烘箱中真空干燥12 h。然后按配比称取原料,置于密炼机中进行熔融共混,加工条件:温度为180℃,转速为80 r/min,共混时间为6.5 min。利用平板硫化机将混合后的物料于180℃/10 MPa的条件下压成不同厚度的片材。将GTA质量分数分别为5%,10%,15%,20%的PLA/GTA材料分别记为PLA/GTA5, PLA/GTA10, PLA/GTA15, PLA/GTA20。

1.4 性能测试

DSC: N₂气氛,将样品直接由室温以10℃/min的升温速率升至190℃,恒温3 min后,淬火至-60℃。淬火后的样品以10℃/min的升温速率再升至190℃。

DMA: 采用剪切模式,样品尺寸为10 mm×1 mm,温度范围为-10~130℃,升温速率为3℃/min,位移振幅为10 μm,力振幅为5 N,频率为1 Hz,所有样品均在N₂气氛下进行。

拉伸性能按GB/T 1040.1-2006测试,拉伸速率为5 mm/min。

无缺口简支梁冲击强度按GB/T 1043.1-2008测试。

TGA: 以10℃/min的升温速率从50℃升至600℃,观察材料的热稳定性。

2 结果与讨论

2.1 增塑剂对PLA/GTA热学性能的影响

图1示出PLA和PLA/GTA的DSC曲线,表1列出PLA和PLA/GTA的DSC数据。由图1、表1可知,非晶PLA的 T_g 是60.55℃,冷结晶峰对应的温度是128.73℃,熔融峰对应的温度是152.08℃。随着GTA含量的增加,PLA/GTA的 T_g 降低。当GTA质量分数为20%时,PLA/GTA的 T_g 为23.26℃。这说明GTA的加入降低了PLA分子链间的作用力,促进了PLA链段的运动,降低了 T_g ,有效地增塑了PLA。随着GTA含量的增加,PLA的冷结晶峰和熔融峰都向低温方向移动,这也说明GTA的加入促进了PLA链段的运动,使得PLA的链段在低温就具有足够的运动能力进行规则排列从而结晶,而且GTA含量越高,PLA的链段运动能力越强,冷结晶温度越低,形成的晶型越不完整,从而导致熔融峰向低温方向移动。当GTA的质量分数

分别为10%,15%,20%时,材料出现了两个熔融峰。这可能是因为从冷结晶温度升至熔融温度的过程中,不稳定的晶型熔融后又重新结晶^[8]。

根据完全结晶PLA的熔融焓(93 J/g)^[9],计算得到非晶PLA的冷结晶度为20.44%,PLA/GTA的冷结晶度在20%~22%之间。由表1可知,非晶PLA和PLA/GTA的熔融焓和冷结晶焓都相近,说明PLA/GTA本身是非晶的,只是在DSC升温过程中产生了冷结晶,并非材料本身结晶造成的。而且随着GTA含量的增加,冷结晶温度和熔融温度的差距也越大,说明GTA的加入促进了非晶PLA链段的运动,使得非晶PLA能够在更低的温度发生部分结晶。

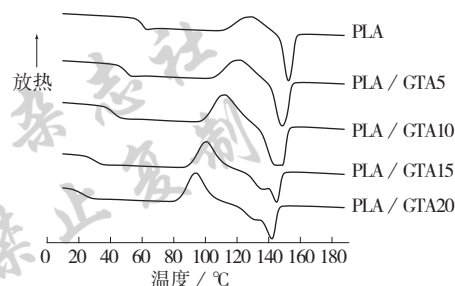


图1 纯PLA和PLA/GTA的DSC曲线(以10℃/min二次升温)

表1 纯PLA和PLA/GTA的DSC数据

材料	$T_g/℃$	$T_{cc}/℃$	$T_m/℃$	$\Delta H_{cc}/J \cdot g^{-1}$	$\Delta H_m/J \cdot g^{-1}$
PLA	60.55	128.73	152.08	19.71	20.78
PLA/GTA5	50.11	121.52	148.11	20.73	20.76
PLA/GTA10	42.24	112.32	144.52 / 148.33	21.68	21.85
PLA/GTA15	30.35	100.75	137.00 / 144.57	21.53	21.77
PLA/GTA20	23.26	94.08	130.78 / 141.63	20.79	21.18

注: T_{cc} 为冷结晶温度; T_m 为熔融温度; ΔH_m 为熔融焓; ΔH_{cc} 为冷结晶焓

2.2 增塑剂对PLA/GTA力学性能的影响

增塑剂的一个主要功能是增加材料的断裂伸长率,提高材料的韧性,随之带来的弊端是拉伸强度的降低。图2示出PLA和PLA/GTA的应力应变曲线,图3、图4示出PLA和PLA/GTA的断裂伸长率和拉伸强度曲线。由图2~图4可知,非晶PLA非常硬、脆,没有明显屈服点,其拉伸强度为65.7 MPa,断裂伸长率仅为4.6%。随着GTA用量的增加,PLA/GTA显示出典型的屈服行为和稳定的细颈发展。这是因为GTA的加入减弱了非晶PLA分子链间的作用力,使得PLA分子链相互滑移的阻力减小,容易产生塑性变形。显然,GTA的加入使得非晶PLA的拉伸行为发生了巨大变化。当GTA质量分数低于10%时,材料的断裂伸长率、拉伸强度变化较小;当GTA的质量分数超过15%时,

材料发生了明显的脆韧转变,断裂伸长率明显增加,拉伸强度随之降低。可以看出,当 GTA 质量分数为 15% 时, PLA/GTA 的性能较优:一方面有较好的断裂伸长率,另一方面材料的拉伸强度没有下降过多。当 GTA 的质量分数为 20% 时,非晶 PLA 的断裂伸长率为 521.7%,而结晶 PLA 的断裂伸长率仅为 278.4%^[6]。说明 PLA 基体的结晶性对增塑效率的影响很大。

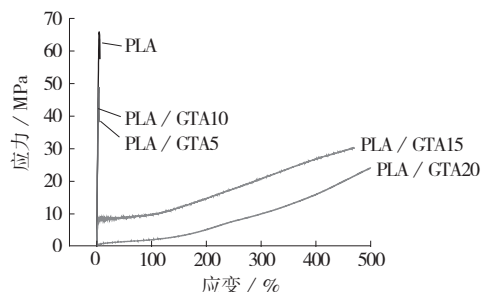


图2 纯 PLA 和 PLA/GTA 应力应变曲线

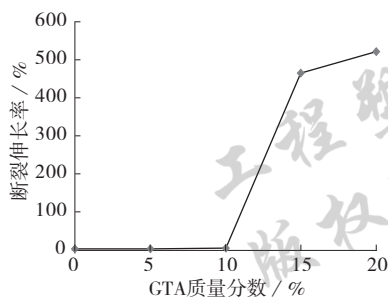


图3 不同 GTA 含量的 PLA/GTA 的断裂伸长率

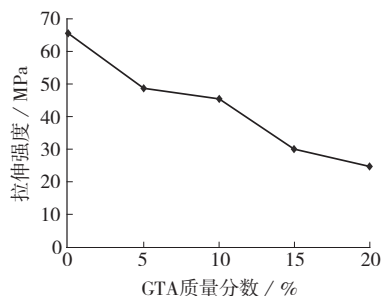


图4 不同 GTA 含量的 PLA/GTA 的拉伸强度

当 PLA 用作抗冲材料时,会考虑到其冲击性能。因为在拉伸测试和冲击测试的测试过程的差异,尤其是对变形速率定义的差异,使得两种测试得出的结果有时大相径庭。比如有些情况下材料有较高的断裂伸长率,但在冲击测试中却没有得到较好的结果。另外当增塑剂含量较低时,材料的冲击强度会有一个较低值,这是因为少量的增塑剂作为一种干扰进入到 PLA 本体中造成的^[10]。图 5 示出不同 GTA 含量的 PLA/GTA 的无缺口冲击强度曲线。

由图 5 可知,随着 GTA 含量的增加,材料的冲击强度呈先增大后降低趋势。这是因为在淬火过程中,材料较厚,传热较慢,加之过多增塑剂的加入使得材料发生部分结晶,产生了宏观上的相分离导致的。

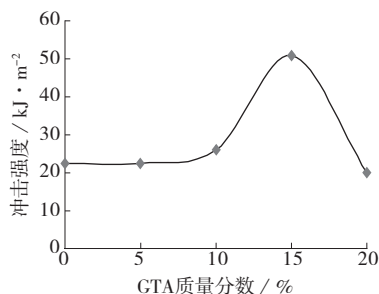


图5 不同 GTA 含量的 PLA/GTA 的无缺口冲击强度

总之,当 GTA 质量分数为 15% 时, GTA 对 PLA 基体起到了很强的增塑作用,表现为断裂伸长率提高,拉伸强度降低,与此同时,材料获得了优异的冲击强度,其值为 50.8 J/m^2 (图 5),而且在冲击测试中未发生断裂。

2.3 PLA/GTA 的老化性能

在实际应用中,添加增塑剂的高分子材料的形态稳定性是很重要的。将 PLA/GTA 在 60°C 下老化 7 d,研究其形态的稳定性。图 6 示出 PLA/GTA 老化前后储能模量的变化情况。由于储能模量的骤降对应的是玻璃化转变的过程,所以可以通过对储能模量的变化考察材料老化前后 T_g 的变化情况,从而推断材料内部结构的变化。从图 6 可知,相对于未老化的材料,老化后材料的储能模量下降范围变宽,这是由于材料在退火后发生部分结晶,使得 GTA 所处的无定形区的体积变小,导致两相的相容性变差,但是还没有出现明显的相分离,因为如果发生明显的相分离,储能模量会出现两个下降台阶。所以在 PLA/GTA 老化过程中,非晶 PLA 的结晶使得体系内部产生半相容状态是储能模量转变范围变宽的原因之一。从宏观角度也可以发现,材料表面并没有出现之前报道的变粘的状态^[11],这也说明了材料经老化后内部仅仅是由相容状态变为半相容状态,但并没有发生明显的相分离而导致 GTA 从 PLA 基体中析出现象。材料经老化后内部变为半相容状态和表面未变粘的另一个重要原因是笔者采用了非晶 PLA。相对于结晶 PLA,非晶 PLA 内部完全无定形,即使老化使得材料发生部分结晶,但体系内部仍存在较大的非晶区供 GTA 填充,而结晶 PLA 内部非晶区域有限,未老化前结晶 PLA 与

GTA 的相容性较好,但当老化后结晶度增加会进一步缩小非晶区,进而降低体系的相容性。这进一步说明了 PLA 基体的结晶性对增塑效率和最终产品的稳定性有较大影响。可以看出,增塑非晶 PLA,即使发生老化,也不会发生增塑剂析出现象。

在玻璃化转变之后的高温区域,未老化的材料出现了一个台阶,这是因为未老化材料发生了冷结晶导致模量上升,而老化的材料在相应温度下没有出现台阶,而且与未老化材料台阶之后的模量相当,进一步说明老化材料在测试之前就已经完成了结晶过程。而且从宏观角度判断,老化材料变得不透明,也说明材料在老化过程中发生了部分结晶。

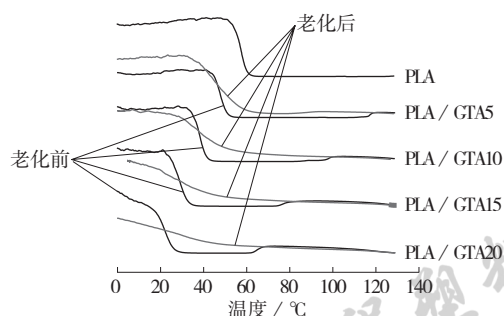


图6 PLA/GTA 老化(60℃,7d)前后储能模量曲线

2.4 PLA/GTA 的热稳定性

在研究材料的热稳定性时,由于小分子增塑剂的挥发性,对比纯 PLA, PLA/GTA 的热稳定性降低。图7示出 PLA 和 PLA/GTA 的 TGA 曲线。

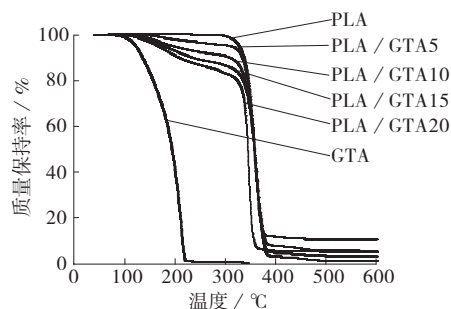


图7 空气环境下 GTA, PLA 和 PLA/GTA 共混物的 TGA 曲线

由图7可知, PLA/GTA 的 TGA 结果与 GTA 的挥发温度对应,纯 GTA 在 100℃左右发生降解,在 220℃完全降解,而 PLA/GTA 在 150℃才发生降解,并在 340℃后对应于 GTA 相的质量才完全失去,说明 GTA 与非晶 PLA 的相容性较好,使得 PLA/GTA 体系内部的 GTA 相对于纯 GTA 不易发生降解。

3 结论

随着 GTA 含量的增加, PLA/GTA 的 T_g 降低。

当 GTA 的质量分数为 20% 时, PLA/GTA 的 T_g 为 23.26℃。PLA/GTA 的 T_g 降低是由于 GTA 减弱了非晶 PLA 分子链间的作用力,增加了 PLA 分子量相对运动的能力。GTA 的加入使得 PLA 的拉伸强度下降,断裂伸长率大幅提高。当加入 20% 的 GTA 时,非晶 PLA 断裂伸长率为 521.7%,而结晶 PLA 的断裂伸长率仅为 278.4%。PLA 基体的结晶性对增塑效率的影响很大。当 GTA 的质量分数为 15% 时, PLA/GTA 的冲击强度最大,为 50.8 kJ/m²。TGA 实验说明, PLA/GTA 的热稳定性取决于 GTA 的挥发性。GTA 与非晶 PLA 较好的相容性使得材料的降解温度高于纯 GTA 的降解温度。PLA/GTA 在 60℃ 老化 7 d 后 PLA 与 TGA 的相容性变差,但未出现明显的相分离。

参考文献

- [1] Jacobsen S, Degee P h, Fritz H G, et al. Polylactide (PLA) — a new way of production [J]. Polymer Engineering & Science, 1999, 39 (7): 1311–1319.
- [2] Sheth M, Kumar RA, Dave V, et al. Biodegradable polymer blends of poly (lactic acid) and poly (ethylene glycol) [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1997, 66 (8): 1495–1505.
- [3] Baiardo M, Frisoni G, Scandola M, et al. Thermal and mechanical properties of plasticized poly (L-lactic acid) [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2003, 90 (7): 1731–1738.
- [4] Cohen D, Younes H. Biodegradable PEO/PLA block copolymers [J]. Journal of Biomedical Materials Research, 1988, 22 (11): 993–1009.
- [5] Ljungberg N, Wesslén, B. The effects of plasticizers on the dynamic mechanical and thermal properties of poly (lactic acid) [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2002, 86 (5): 1227–1234.
- [6] 叶正涛, 李吉贞. 三醋酸甘油酯增塑聚乳酸共混体系热力学及动态力学性质 [J]. 胶体与聚合物, 2006, 24 (1): 6–8.
- [7] 赵梓年, 王红. 增塑聚乳酸性能的研究 [J]. 塑料, 2009, 38 (2): 88–91.
- [8] Martino V P, Ruseckaite R A, Jiménez A. Ageing of poly (lactic acid) films plasticized with commercial polyadipates [J]. Polymer International, 2009, 58 (4): 437–444.
- [9] Fischer E W, Sterzel H J, Wegner G, et al. Investigation of the structure of solution grown crystals of lactide copolymers by means of chemical reactions [J]. Polymer, 1973, 25 (11): 980–990.
- [10] Jacobsen S, Fritz H G. Plasticizing polylactide—the effect of different plasticizers on the mechanical properties [J]. Polymer Engineering & Science, 1999, 39 (7): 1303–1310.
- [11] Ljungberg N, Wesslén B. Film extrusion and film weldability of poly (lactic acid) plasticized with triacetone and tributyl citrate [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2003, 88 (14): 3239–3247.