

聚乳酸/纳米二氧化硅原位复合材料的制备和性能

刘立柱¹ 马红杰¹ 朱兴松¹ 金镇镐¹ 樊渝江²

(1. 哈尔滨理工大学材料科学与工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150040;

2. 四川大学国家生物医学材料工程技术研究中心, 四川 成都 650065)

摘要: 以丙交酯和改性后的纳米二氧化硅为原料, 在辛酸亚锡催化作用下, 制备了聚乳酸纳米二氧化硅复合材料。分别用红外光谱(FT-IR), 热失重分析(TG), 扫描电镜(SEM)等对其化学结构和性能进行了分析和表征。FT-IR 和 SEM 分析表明, 纳米二氧化硅与聚乳酸发生了化学结合, 并且均匀地分散于聚乳酸基体中。TG 结果表明, 随着纳米二氧化硅含量的增加, 聚乳酸纳米二氧化硅复合材料的热稳定性提高。通过力学性能分析可以看出无机纳米粒子的加入提高了材料的拉伸强度。

关键词: 聚乳酸; 纳米二氧化硅; 原位复合材料

中图分类号: TB332

引言

随着石油等不可再生资源的日益减少, 世界各地努力开发新型高分子材料, 聚乳酸(PLA)由于其原料乳酸的可再生性、生产过程的低污染性而受到广泛关注。而且 PLA 在自然环境条件下可完全生物降解, 生成二氧化碳和水, 对环境不会产生污染, 克服了高分子材料的最大弊病, 被称为绿色塑料。同时聚乳酸还具有优良的生物相容性和吸收性, 因此广泛应用在包装材料、医药卫生等领域^[1-5]。

PLA 具有较好的机械强度、弹性模量和热成型性, 但它在实际应用中还存在一定的不足, 这就促使人们对 PLA 材料的改性展开深入的研究^[6]。而纳米二氧化硅复合材料既能发挥纳米二氧化硅自身的小尺寸效应、表面效应以及粒子的协同效应, 又兼有高分子材料本身的优点, 使复合材料具有良好的机械、光、电和磁等功能特性, 受到了国内外科学家的高度重视^[7-9]。制备 PLA/纳米二氧化硅复合材料是希望二者发挥各自的优点, 得到更加实用的高分子材料。目前的 PLA 复合材料大部分是填料与聚乳酸在一定条件下复合而成, 此方法填料与聚乳酸间的结合力差, 填料分散不均匀, 还可能导致聚乳酸

的分子量降低, 且制备工艺比较繁琐, 制备周期较长。本文采用原位聚合法, 以辛酸亚锡为催化剂, 使丙交酯单体在改性后的纳米二氧化硅表面聚合, 改善了 PLA 的性能, 简化了制备工艺, 可直接制得 PLA/纳米二氧化硅复合材料。并对其结构和性能进行表征。

1 实验部分

1.1 主要原料

D,L-丙交酯, 自制, 熔程为 125.0~126.5℃; 改性纳米二氧化硅粉体, 自制^[10], 粒径(15±5) nm; 辛酸亚锡, 国药集团化学试剂有限公司; 三氯甲烷, 天津市化学试剂六厂分厂; 石油醚, 山东莱阳双双化工有限公司; 均为分析纯。

1.2 聚乳酸/纳米二氧化硅复合材料的制备

将一定量的辛酸亚锡、丙交酯和改性纳米二氧化硅加入到装有搅拌装置的干燥三口瓶中, 抽真空约 3h 后充入氮气, 密封, 然后将整个装置放入(135±5)℃的油浴中反应 24 h。反应完后用 CHCl₃ 溶解产品, 再用石油醚沉淀, 得白色黏状产品, 抽滤, 放入 45℃真空干燥箱中干燥至恒重。聚合物的分子量用 Agilent 1100 型凝胶色谱仪测定, 以聚苯乙烯为标准样品, 四氢呋喃为溶剂, 流速为 1.000 mL/min, 测得聚合物重均分子量为 1.001×10⁵。

1.3 复合材料的表征

1.3.1 红外光谱分析

EQUINOX-55 型红外光谱分析仪(BRUKER

收稿日期: 2007-09-14

基金项目: 黑龙江省教育厅海外学人科研资助项目
(1055HZ028)

第一作者: 男, 1964 年生, 教授

E-mail: mrliluzhu1964@yahoo.com.cn

公司)对产物的结构进行分析。

1.3.2 热稳定性分析

Pyris 6 型热分析仪(美国 PE 公司),聚合物样品 12.003 mg,在氮气保护下,升温速度 20.0 °C/min,温度变化范围 50.0~400.0 °C。

1.3.3 力学性能测试

产物的拉伸强度和断裂伸长率用液晶屏显电子拉力试验机测试,每个样品测试 5 次后取平均值,拉伸速度为 250 mm/min。

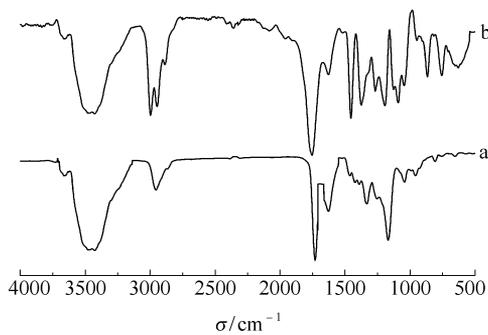
1.3.4 扫描电镜分析

FEI SIRION 200 型扫描电镜(荷兰飞利浦公司)分析纳米二氧化硅粒子在聚乳酸中的分散情况,将产品压成约 1 mm 厚的片,然后在液氮下脆断,进行断面的扫描测试,放大倍数为 1000 和 10000 倍。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析

图 1 为样品的红外光谱谱图。从图可以看出两个样品都含有 PLA 的特征吸收峰:1754.25 cm^{-1} 处为 C=O 伸缩振动峰,1632.85 cm^{-1} 处为端羧基中 C=O 伸缩振动峰;1257.34 cm^{-1} 和 1165.28 cm^{-1} 处为 C—O 的反对称和对称伸展振动峰;3491.44 cm^{-1} 处为—OH 吸收峰;2960.55 cm^{-1} 处为 C—H 伸展振动峰,1450.41 cm^{-1} 处为 C—H 弯曲振动峰等。对比 a,b 曲线还可以看出复合材料在 1089.04 cm^{-1} 处出现了 Si—O—Si 吸收峰,在 1130 cm^{-1} 处出现了 Si—O—C 吸收峰。由此可以证实形成了聚乳酸纳米二氧化硅复合材料。



a—聚乳酸; b—聚乳酸/纳米二氧化硅复合材料

图 1 样品的红外谱图

Fig. 1 FT-IR spectra of samples

2.2 热稳定性分析

图 2 为纯聚乳酸以及掺杂纳米二氧化硅质量分数为丙交酯的 1%, 2%, 5% 的复合材料的 TG 谱

图。由图 2 可以看出热失重主要发生在 200~400 °C 范围内,曲线只有一个拐点,说明所有样品都一步分解。经测量可得其最大分解速率时的热分解温度依次为:274.8、284.0、288.6 和 300.5 °C。随着纳米二氧化硅加入量的增加,材料的热失重温度明显地升高,热稳定性变好。原因可能是偶联剂处理的纳米粒子与 PLA 产生较强的相互作用,与聚乳酸基体形成纳米级的微观界面,存在于微观界面上的氢键作用比宏观界面吸附类氢键强,有机无机间形成稳固的网络,而使其紧密结合,分子链的运动受到束缚。并且引入了 Si—O—Si 和 Si—O—C 键,而 Si—O 键能大于 C—C 键能,提高了复合材料体系发生热分解所需的能量。从图 2 还可以看出分解完全后,残余物品的质量与加入纳米二氧化硅的质量相近。

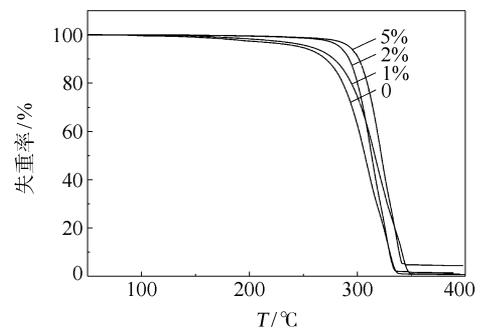


图 2 不同纳米二氧化硅含量复合材料的热失重曲线

Fig. 2 TG curves of different nano-silica content composites

2.3 力学性能分析

图 3 是纳米二氧化硅用量对复合材料拉伸强度和断裂伸长率的影响。

从图 3 可见,随着纳米二氧化硅用量的增加,复

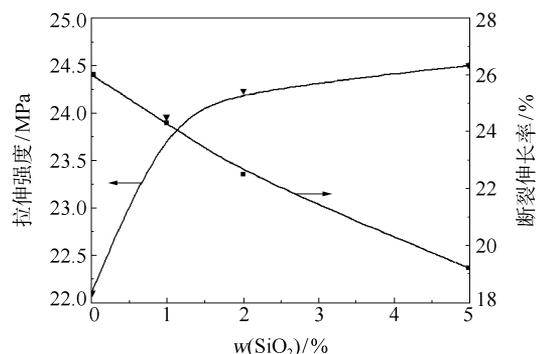


图 3 纳米二氧化硅用量对材料的拉伸强度和断裂伸长率的影响曲线

Fig. 3 The influence curves of nano-silica content on tensile strength and elongation rate

合材料的拉伸强度逐渐增大,但其断裂伸长率下降。这是由于经过改性后的纳米二氧化硅在聚乳酸中起到交联点作用,使得聚乳酸之间结合力较强,限制了分子的形变,增加了材料断裂时体系的抗拉伸能力。并且在拉伸过程中,纳米二氧化硅粒子可以承受从聚乳酸基体转移过来的部分应力^[11],当裂纹遇到纳米粒子时会发生偏转,偏到不利于裂纹发展的方向,延长裂纹途径,加大了能量的消耗,提高了复合材料的拉伸强度。同时,纳米二氧化硅粒子分布于聚乳酸基体中间,当受外力作用时,分子链的链段取向变得困难导致材料的断裂伸长率下降。

2.4 扫描电镜分析

图 4 是纯聚乳酸断面放大 1000 倍的 SEM 照片。图 4 显示出纯 PLA 的断面为一纯净的平面,暗的斜纹为断面的断裂形态,断裂后产生的应力条纹方向单一,未出现应力分散现象。

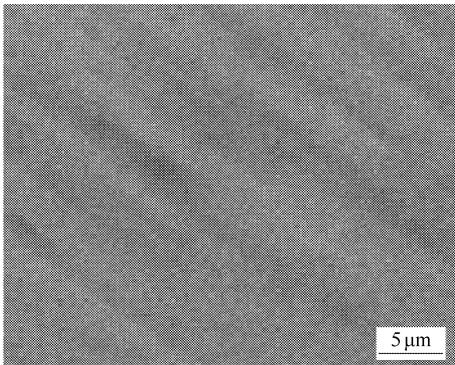


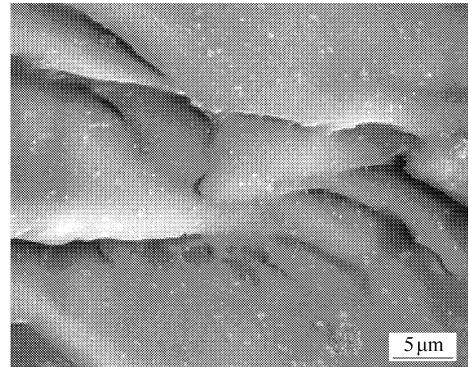
图 4 聚乳酸断面 SEM 照片

Fig. 4 SEM micrograph of fracture surface of PLA

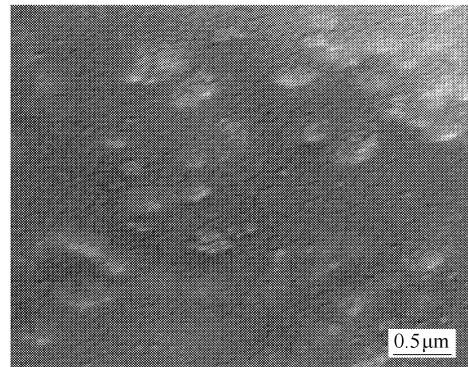
图 5 是纳米二氧化硅含量为 1% 的聚乳酸纳米二氧化硅复合材料的断面放大 1000 倍和 10000 倍的 SEM 照片。图 5 中白色亮点为纳米二氧化硅粒子,灰色部分为聚乳酸基体。二氧化硅颗粒均匀分散在聚乳酸基体中,二者之间结合紧密,并且聚乳酸基体与二氧化硅粒子间没有清晰的界面,说明两者的相容性较好,这有利于提高复合材料的综合性能。复合材料的断面裂纹较纯聚乳酸明显,应力条纹方向错杂,表明无机粒子的加入改变了基体的应力发展方向,这与力学性能分析一致。

3 结论

(1) 以丙交酯单体和改性的纳米二氧化硅为原料,在辛酸亚锡的催化下制备了聚乳酸纳米二氧化硅复合材料,简化了制备工艺。



(a) 1000 倍



(b) 10000 倍

图 5 复合材料断面 SEM 照片

Fig. 5 SEM micrographs of fracture surface of composites

(2) 纳米二氧化硅粒子在聚乳酸基体中分散均匀,二者紧密结合,相容性好。

(3) 复合材料的热稳定性和拉伸强度与纯聚乳酸相比均有一定的提高。

参考文献:

- [1] 张晓静. 聚乳酸的改性研究进展[J]. 金山油化纤, 2005, 24(3): 30-36.
- [2] 娄玲, 尹静波, 高战团, 等. L-丙交酯和聚 L-乳酸的制备与性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2003, 19(2): 72-75.
- [3] 董延茂, 鲍治宇. 聚 L-乳酸的研究进展与产业化进程[J]. 江苏化工, 2005, 33(4): 1-4.
- [4] 于同珍, 张峥, 常源亮. 聚乳酸的合成技术及应用进展[J]. 山东化工, 2005, 34(4): 25-28.
- [5] 姚军燕, 杨青芳, 周应学, 等. 高性能聚乳酸纤维的研究进展[J]. 化工进展, 2006, 25(3): 286-291.
- [6] 刘芳, 贾德民, 王迎军. 聚乳酸及其复合材料在骨组织工程方面的研究进展[J]. 生物医学工程学杂志, 2001, 18(3): 448-450.
- [7] 周凤, 李爱元. 纳米二氧化硅复合材料的研究进展[J]. 胶体与聚合物, 2004, 22(2): 34-36.
- [8] Gabrielson L, Edirisinghe M J. On the dispersion of fine

- ceramic powders in polymers[J]. Mater Sci Lett, 1996, 15: 1105-1107.
- [9] 徐国财, 张立德. 纳米复合材料[M]. 北京化学工业出版社, 2002.
- [10] 刘立柱, 马红杰, 朱兴松, 等. 纳米二氧化硅表面改性研究[J]. 化工新型材料, 2007, 35(11): 60-61.
- [11] 孙水升, 李春忠, 张玲, 等. 纳米二氧化硅颗粒表面设计及其填充聚氯乙烯复合材料的性能[J]. 高校化学工程学报, 2006, 20(5): 798-803.

Preparation and properties of polylactide/nano-silica *in situ* composites

LIU LiZhu¹ MA HongJie¹ ZHU XingSong¹ JIN ZhenHao¹ FAN YuJiang²

(1. College of Materials Science & Engineering, Harbin University of Science and Technology, Harbin Heilongjiang 150040;

2. National Engineering Research Center for Biomaterials, Sichuan University, Chengdu Sichuan 650065)

Abstract: Polylactide/nano-silica composites were synthesized with lactide and modified nano-silica by tin octoate catalyst. The structures and properties of the composites were characterized by FT-IR, TG and SEM. The results of FT-IR and SEM showed that nano-silica and polylactide are connected with covalent bonds, and inorganic phases are dispersed in polylactide homogeneously. The results of TG indicated that thermal decomposition temperature is increased with the increasing of silica content. The tensile strength of composites was enhanced because of adding nano-inorganic particles into polylactide.

Key words: polylactide; nano-silica; *in situ* composites

参考文献著录格式及示例

期刊 作者. 题名[J]. 刊名, 出版年, 卷(期): 起止页码.

示例: 蔡永源. 国外环氧树脂应用技术进展[J]. 合成树脂及塑料, 1994, 11(1): 33-37.

专著 作者. 书名[M]. 版本(第 1 版不著录). 出版地: 出版者, 出版年: 起止页码.

示例: 顾炎武. 昌平山水记; 京东考古录[M]. 北京: 北京古籍出版社, 1982: 53.

论文集 作者. 题名[C]. 出版地: 出版者, 出版年: 引文页码.

示例: 钟文发. 非线性规划在可燃毒物配置中的应用[C] // 赵玮. 运筹学的理论与应用: 中国运筹学会第五届大会论文集. 西安: 西安电子科技大学出版社, 1996: 468-471.

学位论文 作者. 题名[D]. 保存地点: 保存单位, 年份.

示例: 张志祥. 间断动力系统的随机扰动及其在守恒方程中的应用[D]. 北京: 北京大学数学学院, 1998.

专利文献 专利申请者. 专利题名: 专利国别, 专利号[P]. 公告日期.

示例: 姜锡洲. 一种温热外敷药制备方案: 中国, 88105607.3[P]. 1989-07-26.

电子文献 主要责任者. 题名: 其他题名信息[文献类型标志/文献载体标志]. 出版地: 出版者, 出版年(更新或修改日期)[引用日期]. 获取和访问路径.

示例: 西安电子科技大学. 光折变自适应光外差探测方法: 中国, 01128777.2[P/OL]. 2002-03-06[2002-05-28]. <http://211.152.9.47/sipoasp/zljs/hyjs-yx-new>. Asp? recid=01128777.2&leixin=0.

文献类型标志代码为: 普通图书—M, 会议录—C, 汇编—G, 报纸—N, 期刊—J, 学位论文—D, 报告—R, 标准—S, 专利—P, 数据库—DB, 计算机程序—CP, 电子公告—EB.

电子文献载体标志代码为: 磁带—MT, 磁盘—DK, 光盘—CD, 联机网络—OL.