

文章编号: 1673-3851 (2015) 06-0776-05

纳米二氧化钛粒子对聚乳酸非等温结晶过程的影响

帅宁^a,王家俊^{a,b},孙玉廷^a

(浙江理工大学, a. 材料与纺织学院; b. 先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室, 杭州 310018)

摘要: 首先采用溶胶凝胶法制备纳米二氧化钛粒子(TiO_2), 然后采用溶液共混的方法将纳米 TiO_2 粒子与聚乳酸(PLA)共混, 在平整的玻璃皿上流延, 待溶剂挥发后形成 TiO_2 /PLA 材料。采用同步差示扫描量热法(DSC)对样品的非等温结晶过程进行测试分析, 采用 Jeziorny 方法和莫志深方程确定非等温结晶动力学参数。结果表明: 样品 TiO_2 /PLA 在非等温结晶初期的 n 值与 PLA 相比有所减小, 说明纳米 TiO_2 粒子的加入, 使 PLA 非等温结晶过程的成核机理与晶体生长方式发生改变; 同时, 纳米 TiO_2 粒子对基体 PLA 的非等温结晶过程起到抑制作用。

关键词: 聚乳酸; 纳米二氧化钛; 非等温结晶行为

中图分类号: TQ322.9 **文献标志码:** A

0 引言

聚乳酸(poly lactide, PLA)是一种可生物降解的线性脂肪族聚酯, 完全来源于可再生作物, 不依赖石油, 在温度高于 55°C 或富氧及微生物的作用下可完全降解, 不会对环境造成污染, 是一种最具潜力的可替代石油基高分子材料的聚合物^[1]。PLA 具有良好的生物相容性, 优良的耐热性能和光学性能等, 而且可采用挤出、注塑、浇铸等传统的加工方法进行加工制造, PLA 的这些性能使其在生物医学材料和包装材料等领域具有巨大的潜在应用价值。PLA 作为一种半结晶型聚合物, 其力学性能^[2]、气体阻隔性能^[3]、热稳定性^[4]及降解性能^[5]等都与结晶形态和结构有关。

聚合物的结晶过程包括等温结晶和非等温结晶, 其中, 非等温结晶过程与实际加工成型的过程更加接近, 因此, 研究聚合物的非等温结晶行为具有重要的现实意义, 同时也能更好地理解加工工艺与性能之间的关系。通过在 PLA 中添加无机类成核剂是一种改善 PLA 结晶的有效途径。近几年来, 氧化石墨烯^[6], 纳米二氧化硅^[7], 碳纳米管^[8]等对 PLA 结晶行为的影响已经有了比较多的研究。纳米

TiO_2 粒子具有良好的分散性和化学稳定性, 该粒子与 PLA 复合, 能够使复合材料的最大热分解温度, 玻璃化转变温度和力学性能有所提高^[9]; 同时, 纳米 TiO_2 粒子添加到 PLA 中, 能够使材料等温结晶过程的结晶度增加^[10]。但是, 其对 PLA 非等温结晶过程影响的研究未见报道, 为了探讨纳米 TiO_2 粒子对 PLA 非等温结晶过程的影响, 本文采用溶液共混法制备 TiO_2 /PLA 材料, 然后采用同步差示扫描量热法(DSC)和相关的结晶理论对样品的非等温结晶过程进行表征和分析。

1 实验部分

1.1 实验原料与仪器

聚乳酸(PLA): 浙江海正生物材料股份有限公司, 左旋聚乳酸, REVODE290, $M_w = 1.0 \times 10^5$, 其中 D-乳酸结构单元含量少于 1%。制备纳米 TiO_2 粒子所需的试剂钛酸丁酯(天津市科密欧化学试剂有限公司); 无水乙醇、冰醋酸和二氯甲烷(AR 级, 杭州高晶精细化工有限公司)。

集热式磁力搅拌器(DF-101S, 金坛市晶玻实验仪器厂); 真空干燥箱(DZF-6050, 上海精宏实验设

收稿日期: 2015-01-28

作者简介: 帅宁(1989-), 女, 浙江临安人, 硕士研究生, 主要从事可降解包装材料结晶行为的研究。

通信作者: 王家俊, E-mail: wangjihz@163.com

备有限公司);超声波清洗器(JK-3200,合肥金尼克机械制造有限公司);马弗炉(JK-SX2-2.5-10N,上海精学科技仪器有限公司);电子分析天平(AB204-N,梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司);激光粒度仪(Mastersizer 2000,英国 Malvern 公司);同步差示扫描量热仪(Q20,美国沃特斯公司)。

1.2 TiO₂/PLA 材料的制备

1.2.1 纳米 TiO₂ 粒子的制备

将 10 mL 钛酸丁酯溶解在 50 mL 无水乙醇中,得到浅黄色的澄清溶液 A,同时将 4 mL 冰醋酸和 10 mL 蒸馏水溶解在另外 50 mL 无水乙醇中,并且添加 1~2 滴盐酸,得到溶液 B,然后将溶液 A 和溶液 B 混合均匀,在 45℃ 的温度下真空干燥 48 h 得到黄色晶体,将黄色晶体研磨并在 450℃ 下煅烧 1 h,得到 TiO₂ 粉末。

1.2.2 TiO₂/PLA 材料的制备

将 1 g PLA 溶解在 15 mL 二氯甲烷中,磁力搅拌 2 h 使其完全溶解,同时将 0.009 g 纳米 TiO₂ 粒子分散在 30 mL 的二氯甲烷中,磁力搅拌 1 h,并且超声处理 45 min,得到均匀的纳米 TiO₂ 分散液,然后将纳米 TiO₂ 分散液加入 PLA 溶液中,磁力搅拌和超声处理各 30 min,将最终得到的混合溶液流延在平整的玻璃皿上,室温静置 24 h 以上,除去大部分溶剂,在 45℃ 温度下真空干燥 24 h 以上,以除去残余的溶剂和水分,得到质量分数为 0.9% 的 TiO₂/PLA 材料。

1.3 测试与表征

1.3.1 粒径分布

将制备的纳米 TiO₂ 粒子搅拌分散于乙醇溶剂中,形成较稀的分散液,采用英国 Malvern 公司的激光粒度仪测定纳米粒子的粒径分布情况。

1.3.2 同步差示扫描量热分析

PLA 和 TiO₂/PLA 材料的非等温结晶过程采用美国沃特斯公司 Q20 同步差示扫描量热仪进行测试,空的铝坩埚作为参比,用钢坩埚进行温度校准,样品用量为 8 mg 左右,压入密闭的铝坩埚中。具体操作如下:以 10℃/min 升温至 200℃,保持 3 min,消除热历史,然后以不同的降温速率(2.5、5.0、7.5、10.0、12.5℃/min)降至室温,通过记录整个过程的热焓变化,可直接得到非等温结晶过程的结晶曲线。

2 结果与讨论

2.1 粒径分布

纳米 TiO₂ 粒子的粒径分布情况如图 1 所示。

从图 1 可以看出,纳米 TiO₂ 粒子的粒径主要分布在 30~200 nm 之间,分布范围比较宽。

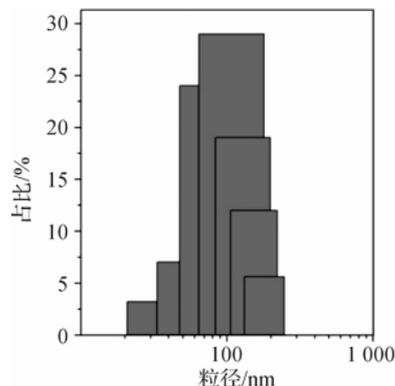


图 1 纳米 TiO₂ 粒子的粒径分布

2.2 非等温结晶行为分析

图 2 是样品 PLA 和 TiO₂/PLA 的非等温结晶曲线,降温速率分别是 2.5、5.0、7.5、10.0、12.5℃/min。结晶峰温度(T_p)是样品非等温结晶曲线上结晶峰所对应的温度。从图 2 不难看出,随着降温速率的增大,所有样品的 T_p 值和起始结晶温度均向温度较低的方向移动。这是因为,在较低的降温速率下,在一定的温度范围内所持续的时间长,PLA 分子链具有足够的时间去克服成核的能垒做规则的排列,在较高的温度下就能够形成晶核,所以 T_p 较高;在较高的降温速率下,PLA 的分子链运动跟不上温度的变化,而且链段的柔性也变差,因此只能在较低的温度下才能开始结晶,导致 T_p 较低^[11]。

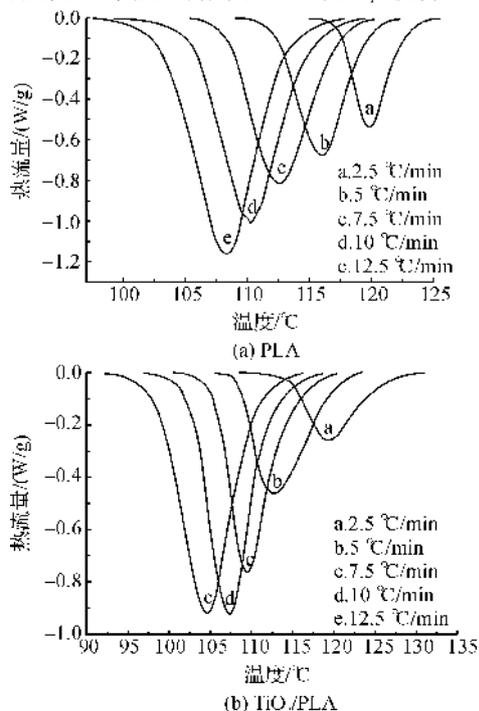


图 2 样品 PLA 和 TiO₂/PLA 的非等温结晶曲线

根据非等温结晶曲线,可计算得到时间 t 时的相对结晶度:

$$X_c = \frac{\int_0^t \left(\frac{dH}{dt}\right) dt}{\int_0^t \left(\frac{dH}{dt}\right) dt} \quad (1)$$

其中: dH/dt 为热流速率,mW/g; t 为结晶时间,min; t 为结晶完成时的时间,min; X_t 为在结晶时间 t 时的相对结晶度。图 3 是样品 PLA 和 TiO_2/PLA 在不同降温速率下,结晶时间和相对结晶度之间的对应关系。从图 3 可以看出,每条曲线均呈明显的“S”型,在结晶后期,曲线慢慢变得平坦。发生这一现象的原因是在结晶后期晶体长大到一定尺寸,晶体与晶体之间相互挤压和碰撞,使结晶速率变得十分缓慢^[12]。

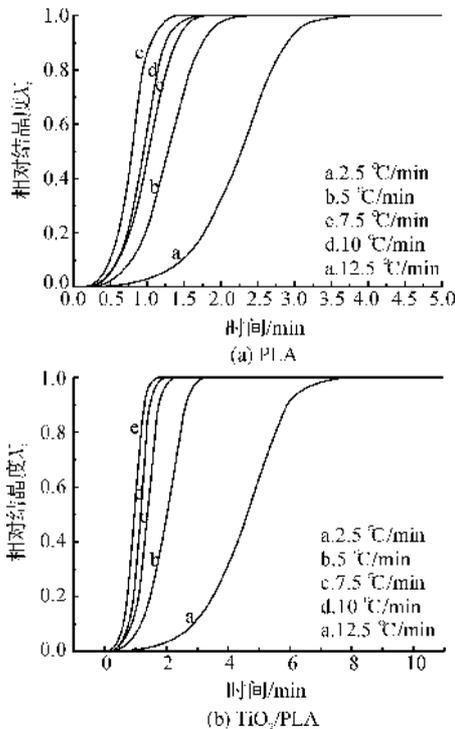


图 3 结晶时间与相对结晶度的对应关系

2.3 非等温结晶动力学参数的确定

2.3.1 Jeziorny 方法

Jeziorny 方法^[13]是考虑到非等温结晶过程的复杂性,将 Avrami 方程中的结晶速率常数 k 用降温速率 φ 进行校正,使 Avrami 方程适用于非等温结晶过程的分析:

$$\log[-\ln(1-x_t)] = \log k + n \log t \quad (2)$$

$$\log k_0 = \frac{\log k}{\varphi} \quad (3)$$

公式(2)是 Avrami 方程通过两次取对数得到, n 为 Avrami 指数,与成核机理和晶体生长方式有

关; k 为结晶速率常数;公式(3)即为 φ 与 k 之间的校正关系, k_c 为非等温结晶过程的结晶速率常数, k_c 值越大表明结晶速率越快。以 $\log t$ 为横坐标, $\log[-\ln(1-X_t)]$ 为纵坐标作图,结果如图 4 所示,通过对直线的斜率和截距的计算得到 n 值和 k 值,采用公式(3)进一步计算即可得到 k_c 值,将 n 值和 k_c 值列于表 1 中。

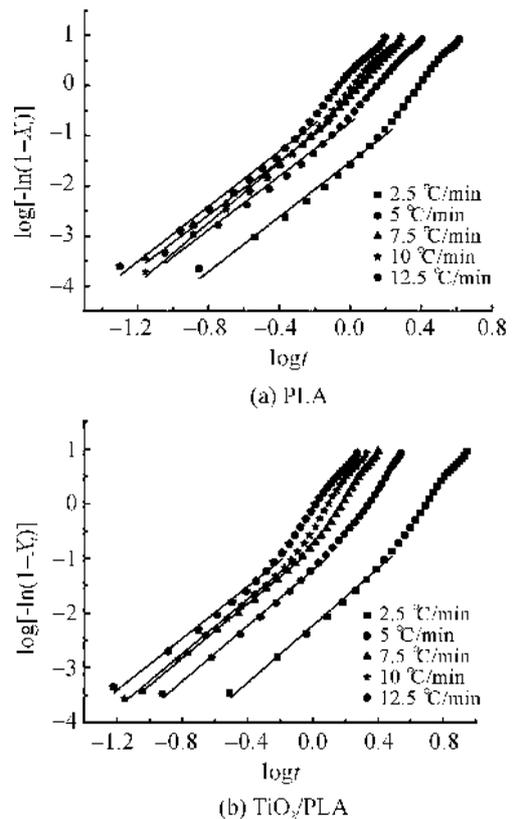


图 4 $\log t$ 与 $\log[-\ln(1-X_t)]$ 的对应关系

从图 4 可以看出,每条曲线的结晶初期都有一较好的线性部分,但是在结晶后期则发生较明显的偏离。通常认为,结晶后期发生偏离是由球晶碰撞限制晶粒生长以及二次结晶造成的。对样品非等温结晶过程的线性阶段进行分析发现,PLA 的 n 值在 2.7 左右,加入纳米 TiO_2 粒子后, n 值有所下降,说明纳米 TiO_2 粒子的加入使 PLA 成核机理和生长方式发生改变^[9]。在相同的降温速率下,样品 TiO_2/PLA 的 k_c 值均比 PLA 小,说明纳米 TiO_2 粒子的加入,使 PLA 的结晶速率减小。产生这一现象的原因可能是,纳米 TiO_2 粒子添加到 PLA 中具有两种相互竞争作用:一是异相成核作用,促进结晶;二是阻碍高聚物分子链或链段运动的作用,抑制结晶,此时对 PLA 分子链扩散的阻碍作用大于异相成核作用^[14],表现为抑制结晶。

2.3.2 莫志深方程

为了进一步描述非等温结晶过程,采用莫志深方程^[15]进行分析,该方程是在原有的模型上发展起来的一种较新的理论,具体形式如下:

$$\log\varphi = \log F(T) - \alpha \log t \quad (4)$$

$$F(T) = \left[\frac{K(T)}{k} \right] \quad (5)$$

其中, $F(T)$ 的物理意义是在单位结晶时间内,样品要达到某一结晶度所必须的降温速率。 $F(T)$ 值越小,结晶速率越大^[16-17]; $\alpha = n/m$, 即 Avrami 指数。以 $\log t$ 为横坐标, $\log\varphi$ 为纵坐标作图,结果如图 5 所示。图中直线的截距和斜率分别为 $\log F(T)$ 和 $-\alpha$, 计算得到的参数同样列于表 1 中。通过比较表 1 数据可知,样品 TiO_2/PLA 的 $F(T)$ 值均比 PLA 大,因此在非等温结晶过程中,样品 TiO_2/PLA 的结晶速率较小,即纳米 TiO_2 粒子的加入,对 PLA 的非等温结晶过程起到抑制作用,与 Jeziorny 方法分析得到的结论一致。同一样品的 α 值,并没有随 X_t 值的变化发生明显变化,然而它的物理意义有待进一步研究。

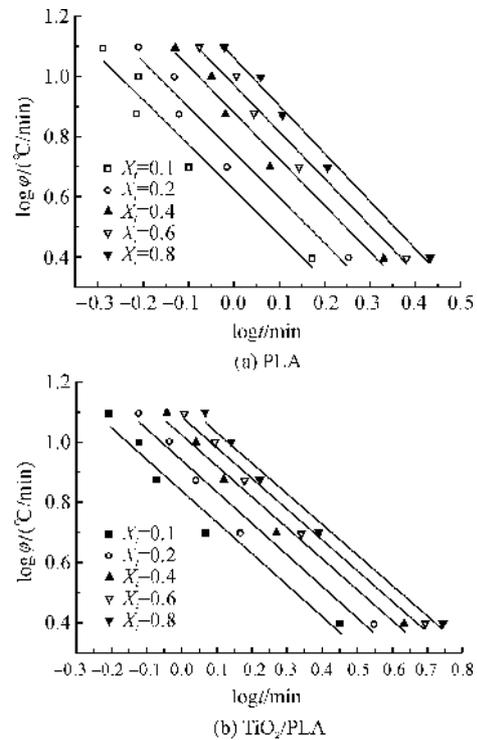


图 5 $\log t$ 与 $\log\varphi$ 的对应关系

表 1 非等温结晶相关参数

| 样品名称 | Jeziorny 方法 | | | | 莫志深方程 | | | |
|---------------------------|---|------|-------|--------|-------|----------|--------|--------|
| | $\varphi / (^\circ\text{C}/\text{min})$ | n | k_c | r^2 | X_t | α | $F(T)$ | r^2 |
| PLA | 2.5 | 2.73 | 0.33 | 0.9842 | 0.1 | 1.49 | 4.21 | 0.9285 |
| | 5 | 2.68 | 0.71 | 0.9839 | 0.2 | 1.51 | 5.58 | 0.9431 |
| | 7.5 | 2.70 | 0.88 | 0.9922 | 0.4 | 1.54 | 7.57 | 0.9693 |
| | 10 | 3.01 | 0.93 | 0.9939 | 0.6 | 1.56 | 9.36 | 0.9790 |
| | 12.5 | 2.75 | 0.96 | 0.9861 | 0.8 | 1.58 | 11.55 | 0.9852 |
| TiO_2/PLA | 2.5 | 2.65 | 0.13 | 0.9926 | 0.1 | 1.05 | 6.91 | 0.9554 |
| | 5 | 2.57 | 0.58 | 0.9955 | 0.2 | 1.04 | 8.69 | 0.9683 |
| | 7.5 | 2.50 | 0.78 | 0.9987 | 0.4 | 1.02 | 10.59 | 0.9798 |
| | 10 | 2.52 | 0.85 | 0.9964 | 0.6 | 1.02 | 12.07 | 0.9862 |
| | 12.5 | 2.42 | 0.91 | 0.9866 | 0.8 | 1.02 | 13.61 | 0.9843 |

注: r^2 是 Jeziorny 方法和莫志深方程分析非等温结晶过程的拟合系数。

3 结 论

采用溶液共混法制备 TiO_2/PLA 材料,并采用 DSC 的方法对样品 PLA 和 TiO_2/PLA 的非等温结晶过程进行测试,同时采用 Jeziorny 方法和莫志深方程确定非等温结晶过程的动力学参数,得到以下几方面的结论。

a) T_b 随着降温速率的增大,向温度较低的方向移动。这是因为在较高的降温速率下,PLA 分子链的运动跟不上温度的变化,而且此时链段的柔性变差,因此只能在较低的温度下才能开始结晶;从结晶时间与相对结晶度之间的对应关系图可以看出,在

结晶后期,曲线慢慢变得平坦,这是因为在结晶后期晶体长大到一定尺寸,晶体与晶体之间相互挤压和碰撞,使结晶速率变得十分缓慢。

b) 在非等温结晶过程初期,样品 TiO_2/PLA 的 n 值比 PLA 略小,说明纳米 TiO_2 粒子的加入,使 PLA 的成核机理和晶体生长方式发生改变;对比样品在非等温结晶过程的 $F(T)$ 值发现,纳米 TiO_2 粒子对非等温结晶过程表现出一定的抑制作用。

参考文献:

- [1] Wu D F, Cheng Y X, Feng S H, et al. Crystallization behavior of polylactide/graphenecomposites [J].

- Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013, 52: 6731-6739.
- [2] Suryanegara L, Nakagaito A N, Yano H. The effect of crystallization of PLA on the thermal and mechanical properties of microfibrillated cellulose-reinforced PLA composites[J]. Composites Science and Technology, 2009, 69: 1187-1192.
- [3] Picard E, Espuche E, Fulchiron R. Effect of an organo-modified montmorillonite on PLA crystallization and gas barrier properties[J]. Applied Clay Science, 2011, 53: 58-65.
- [4] Zhao H W, Bian Y J, Xu M Z, et al. Enhancing the crystallization of poly(L-lactide) using a montmorillonitic substrate favoring nucleation[J]. Cryst Eng Comm, 2014, 16: 3896-3905.
- [5] Chen H M, Feng C X, Zhang W B, et al. Hydrolytic degradation behavior of poly(L-lactide)/carbon nanotubes nanocomposites[J]. Polymer Degradation and Stability, 2013, 98: 198-208.
- [6] Chen H M, Zhang W B, Du X C, et al. Crystallization kinetics and melting behaviors of poly(L-lactide)/graphene oxides composites[J]. Thermochemica Acta, 2013, 566: 57-70.
- [7] Zhang Y, Deng B Y, Liu Q S, et al. Nonisothermal crystallization kinetics of poly(lactic acid)/nanosilica composites[J]. Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics, 2013, 52: 334-343.
- [8] Li Y L, Yong W, Liu L, et al. Crystallization improvement of poly(L-lactide) induced by functionalized multiwalled carbon nanotubes[J]. Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics, 2009, 47(3): 326-339.
- [9] 庄 韦, 张建华, 刘 婧, 等. 纳米 TiO₂/聚乳酸复合材料的制备和表征[J]. 复合材料学报, 2008, 25(3): 8-11.
- [10] Liao R G, Yang B, Yu W, et al. Isothermal cold crystallization kinetics of polylactide/nucleating agents[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2007, 104: 310-317.
- [11] 沈兆宏. 生物降解塑料聚乳酸的结晶改性研究[D]. 杭州: 浙江工业大学, 2008.
- [12] 孙 辉. 等规聚丙烯/顺丁橡胶共混物的结构及其性能研究[D]. 天津: 天津大学, 2006.
- [13] Jeziorny A. Parameters characterizing the kinetics of the non-isothermal crystallization of poly(ethylene terephthalate) determined by DSC[J]. Polymer, 1978, 19: 1142-1144.
- [14] 吴 桐, 何 勇, 韦 嘉, 等. 聚乳酸-聚乙二醇嵌段共聚物结晶行为研究[J]. 高等学校化学学报, 2006, 27(11): 2193-2197.
- [15] Liu T X, Mo Z S, Wang S, et al. Nonisothermal melt and cold crystallization kinetics of poly(aryl ether ether ketone ketone)[J]. Polymer Engineering and Science, 1997, 37(3): 568-575.
- [16] Zhou W Y, Duan B, Wang M, et al. Isothermal and non-isothermal crystallization kinetics of poly(L-lactide)/carbonated hydroxyapatite nanocomposite microspheres[J]. Advances in Diverse Industrial Applications of Nanocomposites, 2011, 11: 231-260.
- [17] Huang H, Gu L X, Ozaki Y. Non-isothermal crystallization and thermal transitions of a biodegradable, partially hydrolyzed poly(vinyl alcohol)[J]. Polymer, 2006, 47(11): 3935-3945.

Effect of Nano-Titanium Dioxide Particles on the Non-isothermal Crystallization Process of Polylactic Acid

SHUAI Ning^a, WANG Jia-jun^{a,b}, SUN Yu-ting^a

(a. School of Materials and Textiles; b. The Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology, Ministry of Education, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: Nano-Titanium dioxide (TiO₂) particles were prepared by sol-gel method, and then TiO₂ particles and polylactic acid (PLA) were mixed by solution mixing and flowed on flat glass dish. TiO₂/PLA material formed after solvent evaporation. Nonisothermal crystallization process of the samples was tested and analyzed by Differential scanning calorimeter (DSC). Jeziorny method and Mozhishen Equation were adopted to confirm kinetic parameters of nonisothermal crystallization. The results showed that in the early stage of nonisothermal crystallization, the n value of TiO₂/PLA reduced compared with PLA, indicating that the addition of TiO₂ particles changed the nucleation mechanism of PLA nonisothermal crystallization process and crystal growth mode. Moreover, TiO₂ particles inhibited PLA nonisothermal crystallization process.

Key words: polylactic acid; nano-titanium dioxide; non-isothermal crystallization behavior

(责任编辑: 张祖尧)