

聚乳酸/矿物填料复合材料的示差扫描量热研究*

邹国享 张鑫 李炳健 赵彩霞 李锦春**

(常州大学材料科学与工程学院 常州市高分子材料重点实验室 常州 213164)

摘要 通过熔融共混法制备了一系列聚乳酸(PLA)/矿物填料复合材料.采用示差扫描量热(DSC)研究了含有碳酸钙(CaCO_3)、蒙脱土(MMT)和凹凸棒土(AT)的聚乳酸复合材料在不同热历程中的结晶和熔融行为.研究发现,MMT和AT对PLA的慢速降温结晶无明显影响,而碳酸钙在慢速降温过程中能够有效促进PLA结晶;在2.5 K/min的降温速率下,结晶热焓随碳酸钙含量增加而增加;填料种类和含量会对复合材料升温过程的冷结晶和熔融产生较大影响,低含量矿物填料主要对PLA的冷结晶起成核作用,其中MMT成核效果最好.较高含量下不同填料会对PLA晶体形态产生影响,从而得到多样的DSC曲线变化.

关键词 聚乳酸, 矿物填料, 扫描示差量热, 结晶, 双峰熔融

PLA是一种在医学上广泛应用的性能良好的非石油基绿色塑料,随着石油危机环境危机的不断加深和PLA合成工艺提高带来的成本降低,其通用化成为近年来高分子材料研究的热点.纯PLA在应用中存在性脆、耐热变形性能差的缺点,前者往往通过共混或增塑的方法改善,而后者由于PLA的可结晶性,有希望通过一些手段促进其结晶来得到一定程度的改善.改善聚合物的结晶一般采用添加成核剂的方法,一直以来,黏土类填料被认为是聚合物的良好成核剂,以往的研究也大量报道了黏土在改善PLA结晶中的应用^[1~4],但后来研究表明MMT对PLA结晶特别是降温结晶的促进作用比较有限^[5,6].以MMT、AT为代表的所谓纳米粒子虽然被认为能够对聚合物改性起到较好的效果,但在采用常用聚合物加工方法制备的聚合物基复合材料中其仍难以达到有效的分散,且用量远远低于普通填料,限制了大规模生产^[7],研究者开始探索填料较高含量下的应用并与普通矿物填料进行对比^[8].因此,本文选择超细重质碳酸钙、钠基蒙脱土和凹凸棒土3种矿物填料采用熔融共混的方法制备了一系列PLA/矿物填料复合材料,使用DSC研究了不同矿物填料种类和含量的PLA/矿物填料复合材料的结晶和熔融行为.

1 实验部分

1.1 主要材料与设备

PLA(宁波环球生物材料有限公司,挤出级,数均分子量 $M_n = 1.5 \times 10^5$),蒙脱土(浙江丰虹黏土化工有限公司,钠基蒙脱土),碳酸钙(常州碳酸钙有限公司,超细重质碳酸钙、微细活性碳酸钙和纳米碳酸钙),凹凸棒土(常州大学石油化工学院,酸化处理).

密炼机(常州溯源橡塑科技有限公司),DSC(PerkinElmer,Pyris 1 DSC)等.

1.2 样品的制备与测试

采用熔融共混的方法,控制PLA用量为50 g,制备碳酸钙、MMT和AT含量分别为0,2.5,15,30 g的PLA/矿物填料复合材料,这些材料根据矿物填料种类及用量分别表示为PLAN,CA2.5, CA15, CA30, MMT2.5, MMT15, MMT30, AT2.5, AT15(限于材料加工工艺,AT30未能制备).

制备的共混物在383 K下退火3 h,采用示差扫描量热仪(PerkinElmer,Pyris 1 DSC)对共混物的升降温热行为进行测试,测试采用氮气保护,氮气流速20 mL/min.测试程序如下:升温过程(1),323~473 K,10 K/min,得到DSC-1曲线;降温过程(2),473~323 K,2.5 K/min,得到DSC-2曲

* 2012-01-05 收稿,2012-04-05 修稿.

** 通讯联系人,E-mail:lijinchun88@163.com

线;升温过程(3),323 ~ 473 K,10 K/min,得到 DSC-3 曲线;降温过程(4),473-323 K,随机迅速降温,2 min 内降至 323 K 以下,不记录取线;升温过程(5),323 ~ 473 K,10 K/min,得到 DSC-4 曲线;纯碳酸钙、MMT 和 AT 的 DSC 测试中,323 ~ 473 K 区间内无明显热效应峰出现。

2 结果与讨论

2.1 PLA 的结晶行为和熔融行为

图 1 分别为 PLAN 的 DSC-1 (a)、DSC-2 (b)、DSC-3 (c) 和 DSC-4 (d) 曲线,其中 a 曲线在 236 ~ 383 K 区间的熔融峰为该商品 PLA 中为改善加工性能添加的某些低聚物(不溶于 THF)的熔融峰,本文暂不考虑其对材料结晶的影响,假定其出现位置与大小恒定.从图中可以看出,该 PLA 是一种半结晶塑料,未经退火的试样在升温速率为 10 K/min 时(c、d)在 383 K 附近出现明显的冷结晶吸热峰,其中曲线 c 相比曲线 d 的冷结晶峰面积更大,冷结晶峰值温度 (T_{cc}) 更高.但是该试样在 2.5 K/min 的慢速降温(b)中没有明显的结晶峰出现,经过退火后试样的熔融曲线中冷结晶峰消失。

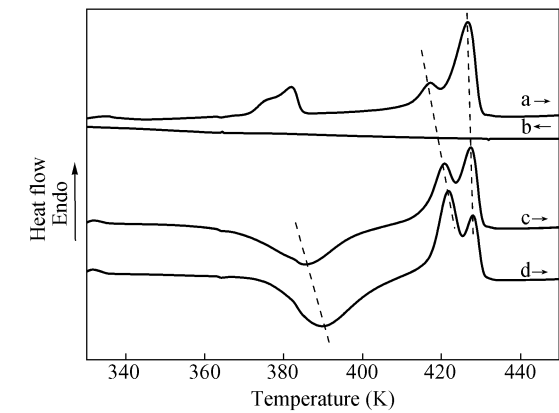


Fig. 1 DSC-1 (a), DSC-2 (b), DSC-3 (c) and DSC-4 (d) curves of neat PLA (PLAN)
Arrows show the temperature change directions.

产生这种现象的原因通常用两相球粒模型解释,在慢速降温过程中,PLA 链段在适合结晶的温度区间有足够的运动能力,但缺乏合适的结晶核,

故而没有结晶,但是在材料中残留了大量部分有序的区域.在升温过程中,材料中部分有序的区域相比完全无序区域有更好的热稳定性,这部分的链段落后至无序区中的链段开始运动,作为粒子相充当晶核,特别是一些 PLA 分子链本身就穿插于有序和无序区域之间,当温度升高到链段有足够的运动能力时,链段开始依附于这些晶核生长,此时冷结晶峰出现.当温度高于晶核部分有序结构开始运动的温度时,外层已经生长了足够致密的结晶,这部分结晶一方面可以保持晶体的结构,另一方面也可以为内部链段的进一步结晶提供条件。

PLA 的双峰熔融现象在以往的研究中有过报道^[9,10],a、c、d 熔融曲线均在 413 ~ 423 K 处出现了双峰熔融现象,表 1 列出了 3 条曲线低温熔融峰 (Peak L) 占总融峰 (Peak W) 的热焓比例 (H_{mL}/H_m)、低温熔融峰峰值温度 (T_{mL}) 和高温熔融峰 (Peak H) 的峰值温度 (T_{mH}) 的具体的数据,从表中可以看出,a、c、d 曲线的 T_{mH} 相差不大,而 T_{mL} 和 H_{mL}/H_m 按顺序依次增加。

在之前对 PLA 双峰熔融现象的报道中^[11,12],该现象出现的一种解释是不同厚度 PLA 晶片在熔融温度上的不同,这意味着 H_{mL}/H_m 显示了试样中薄厚晶片数量的比例,其值越小则说明薄晶片的数量在总结晶中所占比例越大,而 T_{mL} 和 T_{mH} 分别表示薄厚晶片在熔融中的稳定性.根据本文之前对 PLA 结晶行为的解释,a、c、d 曲线对应试样的结晶完善程度是依次降低的,显然,能够促进结晶的热历程是 H_{mL}/H_m 较大差异的原因.这种双峰熔融现象和 H_{mL}/H_m 的变化可能是因为在升温过程中,已经开始运动的完全无序链段的结晶主要存在两种成核方式,即依附于部分有序的粒子相结晶的异相成核和粒间区的均相成核.均相成核的成核速率较慢,这导致了晶片生长的缓慢和不完善,因而熔融温度较低,形成双峰熔融中的低温熔融峰.异相成核的晶片生长到一定厚度后,内部的部分有序区域达到运动温度而开始结晶,最终形成了最完善的结晶,并形成双峰熔融中的高温熔融峰.经过退火的试样中不论是异相成核还是

Table 1 H_{mL}/H_m , T_{mL} and T_{mH} of PLAN melting curves

	DSC-1			DSC-3			DSC-4		
	H_{mL}/H_m	T_{mL} (K)	T_{mH} (K)	H_{mL}/H_m	T_{mL} (K)	T_{mH} (K)	H_{mL}/H_m	T_{mL} (K)	T_{mH} (K)
PLAN	29.26%	417.21	426.76	52.69%	420.79	427.47	69.88%	421.81	427.56

均相成核的结晶均经过充分的结晶过程而晶体结构趋于完善,因而 H_{mL}/H_m 最小;经历淬火过程后试样组成更多为完全无序区域,故而需要更长的成核和晶体生长时间,而且冷结晶峰值温度较高. 由于此过程试样的结晶温度较高, T_{mL} 相比其他两曲线也较高. 慢速降温过程虽然不能使试样明显结晶,但其中部分有序区域存在的比例相比淬火试样更高,因此 c 曲线 H_{mL}/H_m 低于 d 曲线.

2.2 矿物填料对 PLA/矿物填料复合材料非等温降温结晶的影响

图 2 是这一系列 PLA/矿物填料复合材料试样的 DSC-2 曲线,从图中明显看出,含有碳酸钙的试样在降温过程中出现结晶放热峰,且放热量随材料中碳酸钙含量的升高而增大(表 2). 而含有 MMT 和 AT 的试样及纯聚乳酸均未出现明显的结晶放热.

按照之前本文中对 PLA 结晶的解释,在降温过程中给予 PLA 合适的结晶核可以促使 PLA 结晶. 而这一系列试样慢速降温过程的 DSC 曲线表

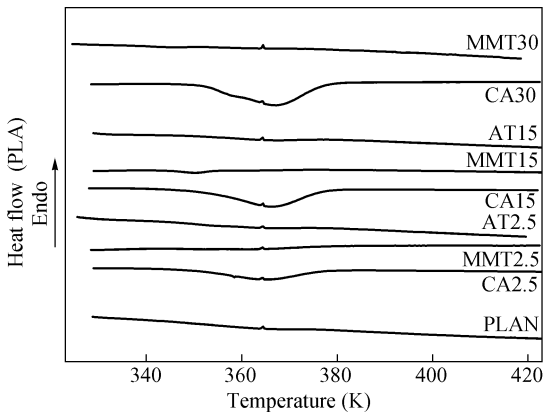


Fig. 2 Non-isothermal crystallization curves of PLA/mineral filler composites in cooling process (DSC-2)

明,传统上认为对 PLA 具有很好的结晶促进作用的 MMT 在本研究中没有表现出任何的效果,AT 对 PLA 的慢速降温结晶也没有明显作用,而廉价且应用广泛的碳酸钙,能较好的促进 PLA 的慢速降温结晶,这种促进作用正比于试样中的碳酸钙含量.

Table 2 Exothermics of PLA crystallization in DSC-2

	PLAN	CA2. 5	CA15	CA30	MMT2. 5	MMT15	MMT30	AT2. 5	AT15
ΔH_c (J/g)	N/A	11. 67	19. 40	23. 22	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A

图 3(a)~3(c)分别是 3 种不同矿物填料的透射电镜(TEM)照片,从图中可以看出,3 种填料的粒径和形状有明显的区别,MMT 为平整的薄片状结构,表面有少量不均匀的厚度分布,AT 为许多长条状微结构的聚集结构,长条状微结构的表面光滑且长径比极大,碳酸钙为颗粒结构且表面十分粗糙.

按照传统的结晶理论^[13],降温过程中 PLA 链段与矿物填料表面在热作用下剧烈的相对运

动,当 PLA 附着在矿物填料表面停止运动时晶体的生长核心便会产生,晶体开始生长. 根据碳酸钙的表面形态可以推测,相比 MMT 和 AT 的平坦表面,碳酸钙粗糙表面的凹陷会在较小空间上束缚链段运动,在较高温度下为晶体成核和生长提供相对稳定的环境,从而促进 PLA 的结晶. 并且由于这种束缚作用与材料中碳酸钙表面积有关,故而对 PLA 结晶的促进作用随着材料中的碳酸钙含量的增加而逐渐增加.

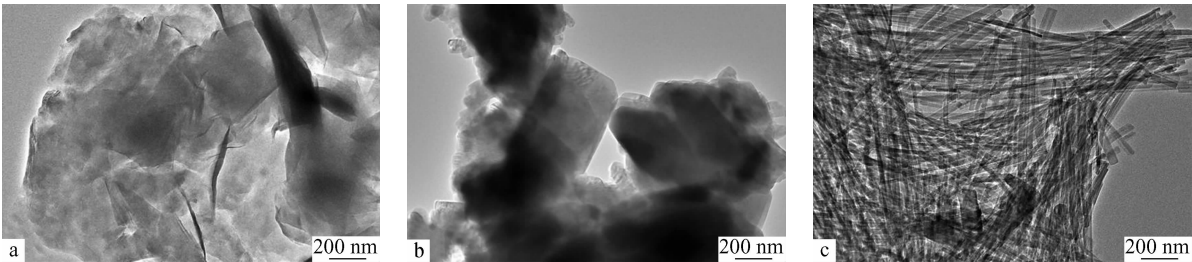


Fig. 3 TEM photographs of MMT (a), CaCO₃ (b) and AT (c)

2.3 矿物填料对 PLA/矿物填料复合材料双峰熔融的影响

图 4(a)~4(c)是试样分别经过退火(DSC-

1),淬火(DSC-4)和慢速降温(DSC-3)后的熔融曲线. 由图 4(a)中可以看出,在经过退火过程后各试样均在 373~388 K 温度范围内出现热熔接

近的较小吸热峰,这是前文提到的 PLA 低聚物的熔融. 曲线在在 413 ~ 433 K 处出现明显吸热峰,除 CA30 和 AT15 试样外,其他试样出现了双峰熔融现象,但 PeakL 面积很小. 图 4(b) 显示,各试样经过淬火后的熔融曲线均在 373 ~ 403 K 左右出现放热峰,除 AT15 略有上升外其他试样该峰峰值温度相比 PLAN 均有不同程度降低,其中 CA15、CA30 和 MMT30 降幅较大,试样在 413 ~ 433 K 处出现明显的熔融吸热峰且均有明显的双峰熔融现象. 而图 4(c) 中试样经历慢速降温,含有碳酸钙的 3 组试样相比其他试样在 273 ~ 403 K 区间只有很小的放热峰或只有吸热峰,考虑此处 PLA 齐聚物熔融热焓的影响,显然此 3 曲线随着碳酸钙含量的提高冷结晶放热逐渐减小,对应慢速降温 DSC-2 曲线中 3 试样结晶放热的增加. 各试样在 413 ~ 433 K 处的双峰熔融吸热峰 H_{mL}/H_m 有较大差异.

表 3 列出了各试样 DSC-3 和 DSC-4 的 H_{mL}/H_m 和 T_{mL} , T_{mh} . 经历更完善的结晶过程会导致试样的 H_{mL}/H_m 降低,故而各试样 DSC-3 曲线的 H_{mL}/H_m 均明显低于 DSC-4 曲线,其中 CA2.5、CA15 和 CA30 最低,分别达到 23.49%、22.33% 和 25.68%,说明了碳酸钙对 PLA 降温结晶的良好促进作用. MMT30 的 H_{mL}/H_m 也达到了较低的 33.63%,而 AT15 最高,超过 PLAN 的 52.69%,达到 54.56%. 在 DSC-3 中, T_{mh} 除 MMT30 为最低的 423.21 K 外,均在 (427 ± 1) K 范围内; T_{mL} 亦为 MMT30 最低 413.96 K, AT2.5、AT15 与 PLAN 较高,约为 420.85 K,其他试样相比 PLAN 略低.

DSC-4 曲线所示的是经过淬火后矿物填料对 PLA 升温过程中冷结晶和熔融行为的影响. 样品 CA2.5、MMT2.5、AT2.5 的 H_{mL}/H_m 相比 PLAN 分别出现 6.5%、12.8% 和 9.0% 的降低,但 T_{mL} 和 T_{mh} 几乎不变,说明较低含量矿物填料在 PLA 冷结晶过程中可以起到一定成核作用,其中 MMT 的成核效果较好,这与以往研究相符合^[2]. 矿物填料含量较高时试样的 H_{mL}/H_m 表现出多样化差异,CA15 和 CA30 相比 CA2.5 降低约 15%,其中 CA30 略高于 CA15 约 2%;随着 MMT 用量增加 H_{mL}/H_m 降低,但 MMT15 仅比 MMT2.5 降低约 5%,而 MMT30 比 MMT2.5 降低约 19%,达到最低的 38.55%;AT15 不降反升,达到最高的 79.53%,大大高于 PLAN 的 69.88%. CA15 和 CA30 试样的 T_{mL} 相比 PLAN 均降低约 2 K,而 T_{mh}

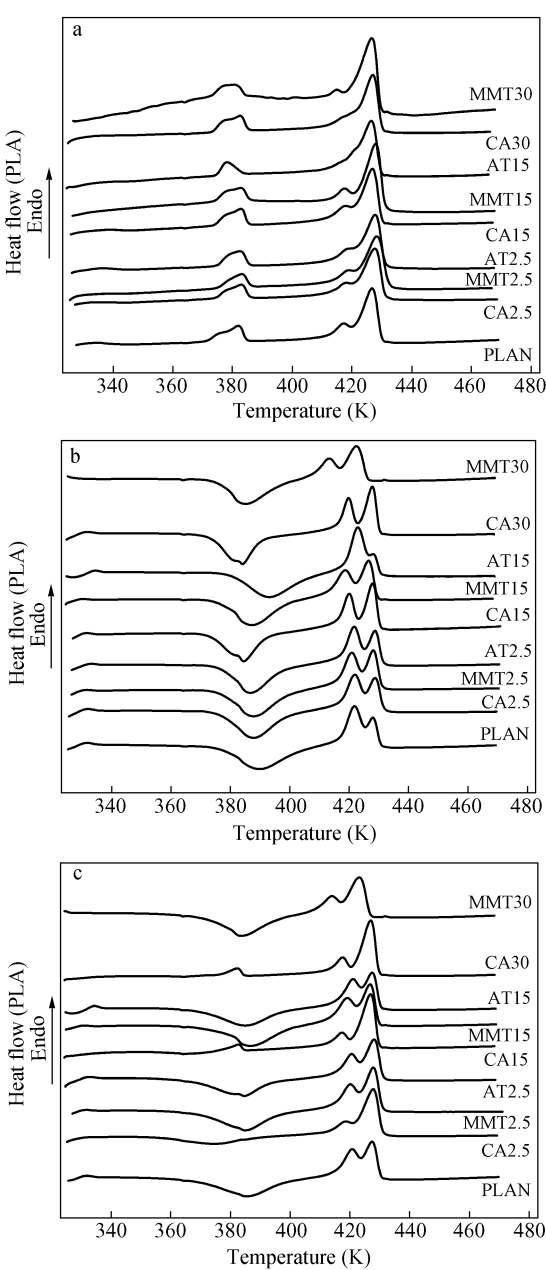


Fig. 4 Melting curves of PLA/mineral filler composites with different thermal histories: annealing, (a) DSC-1, quenching, (b) DSC-4 and slow cooling, (c) DSC-3

基本与 PLAN 持平. MMT15 和 MMT30 试样 T_{mL} 和 T_{mh} 随 MMT 含量的增加而降低, MMT30 分别达到最低的 413.23 K 和 422.48 K. AT15 是唯一 T_{mL} 相比 PLAN 升高了大于 1 K 的试样, T_{mh} 则几乎与之相同.

大量矿物填料除作为晶核外,还在其他方面影响了结晶,但这种影响与其在 PLA 降温结晶中的影响不尽相同. AT 的细棒结构可能会插入 PLA 结晶从而会影响结晶结构的完善程度,所以在较高含量下其 H_{mL}/H_m 提高,改变趋势不同于另外 2 种

填料,但是结晶结构内的刚性支撑却在一定程度上可以提高小范围晶体的热稳定性,故而 T_{mL} 略微上升. PLA 在 MMT 表面成核后继续生长,但是由于 MMT 的片状结构,结晶生长方向受限而无

法得到良好的密实结晶,所以随 MMT 含量增加 T_{mL} 和 T_{mH} 逐渐降低. 碳酸钙对 PLA 升温过程中的成核效果并不理想,但较高碳酸钙含量试样既得到较低的 H_{mL}/H_m , T_{mL} 和 T_{mH} 也没有明显的降低.

Table 3 Area ratios and temperatures of PLA/mineral filler composites in double melting

		PLAN	CA2.5	CA15	CA30	MMT2.5	MMT15	MMT30	AT2.5	AT15
DSC-3	H_{mL}/H_m	52.69%	23.49%	22.33%	25.68%	43.10%	51.33%	33.63%	45.27%	54.56%
	T_{mL} (K)	420.79	418.84	417.42	417.51	420.16	419.24	413.96	420.76	421.02
	T_{mH} (K)	427.47	427.84	426.92	427.01	427.91	426.74	423.21	428.26	427.52
DSC-4	H_{mL}/H_m	69.88%	63.38%	46.75%	48.32%	57.13%	52.46%	38.55%	60.81%	79.53%
	T_{mL} (K)	421.81	421.86	419.93	419.77	420.93	418.75	413.23	421.8	423.04
	T_{mH} (K)	428.06	428.86	427.93	427.77	428.18	426.5	422.48	428.8	428.04

3 结论

本研究对 PLA/矿物填料复合材料的慢速降温结晶和熔融热行为进行了研究. 研究发现, PLAN 在慢速冷却过程中几乎不结晶,升温过程中会在 283 K 附近出现较剧烈的冷结晶现象,继续升温则会在 413 ~ 423 K 处出现双峰熔融现象. PLA 的冷结晶和双峰熔融与升温起始状态试样中分子有序程度有关,随着试样起始状态分子越来越有序,冷结晶现象越弱, T_{cc} , T_{mL} 和 H_{mL}/H_m 越低,但 T_{mH} 几乎不变.

以往研究中被认为具有良好结晶促进作用的 MMT 和 AT 对 PLA 的慢速降温结晶无明显影响,而碳酸钙在慢速降温过程中能够有效促进 PLA 结晶, CA2.5、CA15 和 CA30 3 试样在 2.5 K/min 的降温速率下 ΔH_c 分别达到 11.67、19.40 和 23.22 J/g,这种现象的产生可能与碳酸钙粗糙的表面形态有关.

填料种类和含量会影响 PLA/矿物填料复合材料升温过程的熔融和结晶,同种填料对 PLA 降

温结晶和冷结晶的影响有明显不同. DSC-4 表明了各矿物填料对 PLA 冷结晶和熔融的影响,低含量下矿物填料主要对 PLA 起成核作用, CA2.5、MMT2.5、AT2.5 3 试样的 T_{mL} 和 T_{mH} 几乎相同但 H_{mL}/H_m 有一定差别,最低为 MMT2.5 的 57.13%,最高为 CA2.5 的 63.38%,均低于 PLAN 的 69.88%. 较高含量下不同填料可能会对 PLA 晶体形态产生影响,AT 的细棒结构会插入结晶之中从而降低结晶的完善程度,故 AT15 的 H_{mL}/H_m 相比 PLAN69.88% 上升了约 10%,但 T_{mL} 和 T_{mL} 几乎不变. MMT 在 PLA 升温结晶中的成核作用较好,但其较大的面积厚度比会降低结晶的完善程度,使得 T_{mL} 和 T_{mH} 随 MMT 含量增加而明显降低. 碳酸钙的表现介于 MMT 和 AT 之间,既得到较低的 H_{mL}/H_m , T_{mL} 和 T_{mH} 也没有明显的降低.

由于本研究采用了工业成品进行试验,没有考虑产品中的低聚物对材料的影响,虽然实验事实在一定程度上证明其影响有限,但仍有待进一步研究.

REFERENCES

1 Maiti P, Yamada K, Okamoto M, Ueda K, Okamoto K. Chem Mater, 2002, 14(11): 4654 ~ 4661
2 Ray S S, Okamoto M. Prog Polym Sci, 2003, 28(11): 1539 ~ 1641
3 Ray S S, Yamada K, Okamoto M, Fujimoto Y, Ogami A, Ueda K. Polymer, 2003, 44(21): 6633 ~ 6646
4 Ray S S, Yamada K, Okamoto M, Ueda K. Polymer, 2003, 44(3): 857 ~ 866
5 Li H, Huneault M A. Polymer, 2007, 48(23): 6855 ~ 6866
6 Wu Liang(吴亮), Wu Defeng(吴德峰), Wu Lanfeng(吴兰峰), Zhang Ming(张明). Polymer Materials Science and Engineering(高分子材料科学与工程), 2007, 23(5): 124 ~ 127
7 Lim L T, Auras R, Rubino M. Prog Polym Sci, 2008, 33(8): 820 ~ 852
8 Papageorgiou G Z, Achilias D S, Nanaki S, Beslikas T, Bikiaris D. Thermochim Acta, 2010, 511(1-2): 129 ~ 139
9 Shan G F, Yang W, Tang X G, Fu Qiang, Mai Y W. Polym Test, 2010, 29: 273 ~ 280
10 Wang X, Zhou J, Li L. Eur Polym J, 2007, 43: 3163 ~ 3170
11 Ling X, Spruiell J E. J Polym Sci Part B: Polym Phys, 2006, 44: 3200 ~ 3214

12 Ling X, Spruiell J E. J Polym Sci Part B: Polym Phys, 2006, 44: 3378 ~ 3391

13 Dong Yanming (董炎明), Zhu Pingping (朱平平), Xu Shiai (徐世爱). The Structure and Properties of Polymer (高分子结构与性能). Shanghai (上海): East China University of Science and Technology Press (华东理工大学出版社), 2010. 166 ~ 174

EFFECT OF MINERAL FILLERS ON CRYSTALLIZATION
AND MELTING BEHAVIOR OF POLY(LACTID ACID)/
MINERAL FILLER COMPOSITES

Guo-xiang Zou, Xin Zhang, Bing-jian Li, Cai-xia Zhao, Jin-chun Li
(School of Materials Science and Engineering, Changzhou Key Laboratory of Polymeric Materials;
Changzhou University, Changzhou 213164)

Abstract A series of poly(lactid acid) (PLA)/mineral filler composites have been prepared by melt blending. Crystallization and melting behaviors of PLA composites containing calcium carbonate (CaCO_3), montmorillonite (MMT) and attapulgite (AT) have been studied by differential scanning calorimetry (DSC), respectively. The results exhibited that MMT and AT did not obviously influence the slow-cooling crystallization of PLA, whereas CaCO_3 effectively facilitated the crystallization of PLA in this process. The crystallization enthalpy (ΔH_c) increased with increasing the content of CaCO_3 at a cooling rate of 2.5 K/min. Moreover, the type and content of the fillers played an important role in the cold crystallization and melting remarkably. Low-content mineral fillers would promote the nucleation in the cold crystallization of PLA, among which MMT was the best effective. Meanwhile, different mineral fillers with relatively high contents would affect the crystal structures of PLA, yielding various types of DSC curves.

Keywords PLA, Mineral fillers, Differential scanning calorimeter, Crystallization, Double melting