

文章编号:1674-2869(2009)05-0060-04

聚乳酸/聚乙二醇共混材料的性能研究

吴选军¹, 袁继祖^{2*}, 余永富^{2,3}, 周月¹

(1. 武汉理工大学化学工程学院, 湖北 武汉 430070;

2. 武汉理工大学资源与环境工程学院, 湖北 武汉 430070; 3. 长沙矿冶研究院, 湖南 长沙 410012)

摘要:通过溶液共混法制备了 PLA/PEG 共混材料, 对其力学性能、热性能和生物降解性能等进行测试。结果表明, 随着 PEG 添加量的逐渐增加, PLA/PEG 共混材料的断裂伸长率均大幅度提高, 但拉伸强度逐渐降低, 弹性模量也呈下降趋势; 同时, PLA/PEG 共混材料的 T_g 逐渐下降, 聚乳酸分子链间作用力减弱, 常温塑性增强, 而 PEG 添加量对其熔点 T_m 影响不大, 熔融焓随之增大; 添加 PEG 能提高聚乳酸在土壤中的水解速率, 从而加快其降解速率。

关键词:聚乳酸; 聚乙二醇; 共混材料; 力学性能; 热性能; 生物降解性能

中图分类号: TQ322

文献标识码: A

聚乳酸(PLA)是由乳酸直接缩聚或乳酸二聚体丙交酯开环聚合而形成的线性热塑性高分子, 具有良好的机械性能、热塑性、生物相容性和生物降解性等, 因此被认为是二十一世纪最具开发应用价值的绿色高分子材料, 主要应用于可控释材料、生物医用材料、组织工程材料等领域, 另外在包装材料、合成纤维等领域极具潜在市场开发价值^[1-3]。

纯聚乳酸材料存在脆性大、耐冲击强度差、耐热变形温度低和高气体渗透性等方面的缺点, 只有通过物理或化学方法改性才能使其适应在薄膜、容器和瓶盖等包装材料方面的性能要求^[4]。聚乙二醇(PEG)是环氧乙烷经多相催化通过阴离子开环聚合生成的水溶性高分子, 分子中的端羟基能与聚乳酸中的羧基发生反应, 因此聚乙二醇与聚乳酸具有很好的相容性。低分子量的聚乙二醇与聚乳酸共混、共聚后, 能有效改善聚乳酸的亲水性, 提高其力学性能和热性能, 加快其生物降解速率^[5-8]。

本文通过溶液共混法制备了聚乳酸与聚乙二醇共混材料, 并对其力学性能、热性能和生物降解性能等进行研究, 探讨了聚乙二醇的添加量对 PLA/PEG 共混材料性能的影响规律。

1 实验部分

1.1 实验试剂与仪器

试剂: 聚乳酸(PLA)树脂颗粒(工业纯), 深圳

光华伟业实业有限公司提供; 聚乙二醇(PEG, 分析纯, 分子量 6000), 上海新高化学试剂有限公司; 氯仿(分析纯), 上海试一化学试剂有限公司。

仪器: 852 数量恒温磁力搅拌器, 金坛市环保仪器厂; DZX-3 型(6020B)真空干燥箱, 上海福玛实验设备有限公司; GZ-II 光电光泽计, 上海涂料机修厂; 7200 型可见光分光光度计, 上海光谱第三分析仪器厂; ECTOR-22 红外光谱仪, 日本岛津公司生产; XWW-20B 万能试验机, 深圳市新三思材料检测有限公司; STA409PC 热分析仪, 德国 NETZSCH 公司。

1.2 PLA/PEG 复合材料的制备

按一定质量配比分称取总量为 5 g 的聚乳酸和聚乙二醇, 混合均匀后, 逐步溶解在 50~70 mL 三氯甲烷溶剂中, 采用磁力搅拌, 开始加热并控制温度在 60℃左右, 保温 1 h 后, 形成 PLA/PEG 的透明溶液, 趁热将溶液均匀涂布于 10 cm × 10 cm 特制的硅烷化玻璃板上成膜, 静置 1 小时待溶剂挥发后, 置于 70℃真空干燥箱干燥 24 h, 得到 PLA/PEG 复合薄膜。按聚乳酸与聚乙二醇的质量配分别为 100:0、95:5、90:10 和 80:20 制备的 PLA/PEG 复合薄膜试样, 分别标记为代号 PLA100、PLA95EG、PLA90EG 和 PLA80EG, 置于干燥器中备用。

1.3 力学性能测试

将试样裁剪成 10 cm × 1 cm 长条, 按照国家

收稿日期: 2008-11-17

作者简介: 吴选军(1972-), 男, 湖北天门人, 在职博士研究生, 讲师, 研究方向: 矿物复合材料与化学工程。

* 袁继祖, 通信联系人。

标准 GB 13022-91 在万能试验机上测量其应力-应变曲线,拉伸速率为 10 mm/min,最大拉力不超过 50 N. 当材料发生较大形变时,材料的横截面积会发生较大变化,这时材料的真实应力 $\sigma_t = \sigma \cdot L/L_0$, L_0 和 L 分别是材料在发生形变前后的长度^[9].

1.4 热性能测试

对试样进行 DSC 分析及热重分析, N_2 保护气氛,扫描速度 10 °C/min,扫描温度范围 30 至 220 °C.

1.5 红外光谱测试

红外光谱扫描范围为 400~4 000 cm^{-1} ,分辨率 4 cm^{-1} ,采用反射图谱.

1.6 生物降解性测试

将试样裁剪为 5 cm×3 cm,称取其质量.在苗圃中选择一块潮湿、松软和肥沃的土壤,将试样分两组、编号后填埋入地表以下 10 cm 左右深处.试样在自然环境中分别降解 30 天和 60 天后取出.降解后的试样干燥后称重,按下式计算试样降解后的失重率:

$$\text{试样失重率} = \frac{\text{降解前试样质量} - \text{降解后试样质量}}{\text{降解前试样质量}} \times 100\%$$

通过对照试样 PLA100、PLA95EG、PLA90EG 和 PLA80EG 在降解前后的形态变化和降解后的试样失重率,分析了聚乙二醇添加量对聚乳酸生物降解性的影响.

1.7 其它性能测试

光泽度测试:采用 GZ-II 光电光泽计测试试样在降解前后的光泽度变化.

透明度测试:采用 7200 型可见光分光光度计,以蒸馏水作为参比液,在波长为 500~750 nm 的范围对试样的透光度进行测试.

2 结果与讨论

2.1 PLA/PEG 共混材料的力学性能

图 1 显示了不同 PEG 添加量对 PLA/PEG 共混材料力学性能的影响.可以看出,PLA100 具有高弹性模量、高拉伸强度和低断裂伸长率,随着 PEG 添加量的逐渐增加,PLA/PEG 共混材料的断裂伸长率均大幅度提高,但拉伸强度逐渐降低,弹性模量也呈下降趋势.这说明与 PEG 共混后,PEG 分子进入 PLA 大分子之间,降低了 PLA 大分子之间的作用力,使其松弛过程延长,从而改善了 PLA 的柔韧性,但同时也使 PLA 拉伸强度降低.

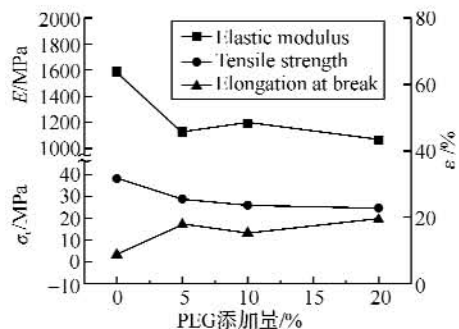


图 1 PEG 添加量对 PLA/PEG 共混材料力学性能的影响

Fig. 1 The effects of PEG content on the mechanical properties of PLA/PEG blends

2.2 PLA/PEG 共混材料的热性能

图 2 显示了 4 种不同 PEG 添加量的 PLA/PEG 共混材料的 DSC 热分析图谱.

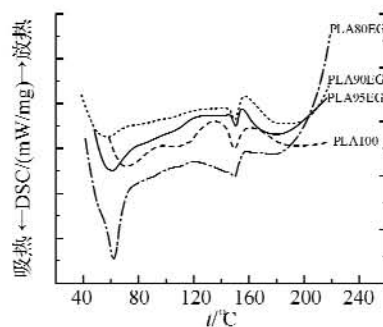


图 2 PLA/PEG 共混材料的 DSC 热分析图谱

Fig. 2 DSC thermograms of PLA/PEG blends

结果表明,随着 PEG 添加量的增加,PLA/PEG 共混材料的熔点 T_{m2} 出现轻微地增大,当 PEG 添加量达到 20% (质量分数) 时,熔点 T_{m2} 附近出现一定程度的峰形分裂,说明添加适量的 PEG 有利于提高 PLA 分子链的柔顺性,使 PLA 分子链段更容易向晶核表面扩散和排列,结晶能力得到增强.但 PEG 添加量过大,则 PLA 分子链的柔顺性太大,使其更易从晶格上脱落,反而不能结晶^[3].由于 PEG 分子中存在氢键,使 PLA 分子链在离开晶格时需要更多的能量,所以 PLA 的熔融焓出现增大;但因为 PLA 分子的柔顺性也同时增大,所以 PLA/PEG 共混材料的熔点 T_{m2} 只出现轻微地增加.反过来,PLA 分子链将 PEG 分子的空间距离扩大,削弱了 PEG 分子间的相互作用力,使 PEG 的熔融温度出现明显下降,当 PEG 添加量达到一定程度时,其熔融温度又开始回升.

2.3 PLA/PEG 共混材料的红外光谱分析

图 3 显示了 PLA/PEG 共混材料的红外分析光谱图.可以看出,随着 PEG 分子的加入,PLA 分子主链中 1 755 cm^{-1} 处的 C=O 伸缩振动峰的强度出现增大,峰形变得更加尖锐,1 800 cm^{-1} 处 CH—O—基团中的—C—O—伸缩振动峰和

1 128 cm^{-1} , 1 090 cm^{-1} , 1 040 cm^{-1} 处 —O—C=O 基团中的 C—O 伸缩振动峰也表现出类似的变化, 但这些峰的位置基本没有发生移动, 说明在与 PEG 共混前后 PLA 分子主链的结构保持基本不变, 二者之间的相互作用力表现为物理相互作用. 868 cm^{-1} , 752 cm^{-1} 处的特征峰与 PLA 晶相及非晶相有关, 加入 PEG 后, 这两个特征峰的位置出现移动, 说明在 PLA 大分子链间引入短链的 PEG 分子链后, 使 PLA 分子链间作用力减弱, 结晶性能变差^[4].

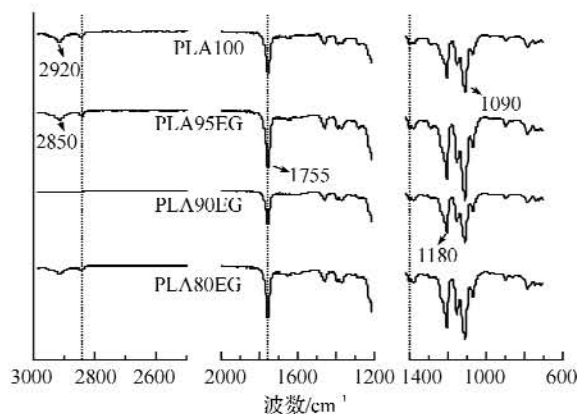


图 3 聚乳酸/聚乙二醇共混材料的红外光谱图

Fig. 3 FTIR spectra of PLA/PEG blends

2.4 PLA/PEG 共混材料的生物降解性能

图 4、5 分别为试样 PLA100、PLA95EG 降解前后的形貌照片. 对比发现, 加入 PEG 能使聚乳酸的降解速率加快. 表 1 为 PLA/PEG 共混材料降解失重率及降解前后透光度和光泽度测试结果, 也证实加入 PEG 能使聚乳酸的降解速率加快.



图 4 PLA100 降解前后的形貌(从左至右:降解前→30 天后→60 天后)

Fig. 4 morphology of PLA100 before and after biodegradation(before→after 30days→60days)



图 5 PLA95EG 降解前后的形貌(从左至右:降解前→30 天后→60 天后)

Fig. 5 morphology of PLA95EG before and after biodegradation(before→after 30days→60days)

PLA/PEG 共混材料被填埋入土壤中, 先是在水分子的“侵蚀”作用下将聚乳酸大分子链断裂为

小分子量的链段, 小分子量链段的聚乳酸然后又被土壤中的微生物进一步分解为 CO_2 和 H_2O . 因为 PEG 为亲水性强的聚合物, 与 PLA 共混后改善了聚乳酸的亲水性, 使 PLA/PEG 共混材料在填埋入土壤后更易吸收土壤中的水分, 提高了聚乳酸的水解速度, 使其在土壤中更容易被微生物进一步降解.

表 1 聚乳酸/聚乙二醇共混材料降解失重率及降解前后透光度、光泽度变化

Table 1 Weight loss, transmittance and gloss results of PLA/PEG blends before and after biodegradation

PLA/PEG	PLA100	PLA95EG	PLA90EG	PLA80EG
30 天后的失重率/%	1.5	7.1	0.8	9.2
60 天后的失重率/%	4.4	6.3	3.7	25.8
降解前的透光度	63.13	25.02	41.57	33.1
30 天后的透光度	55.34	20.15	30.16	27.33
降解前的光泽度/%	4.9	6.5	16.9	9.1
30 天后的光泽度/%	2.9	5.1	3.9	7.5

3 结 语

通过溶液共混法制备了 PLA/PEG 共混材料, 对其力学性能、热性能和生物降解性能等进行测试. 结果表明, 随着 PEG 添加量的逐渐增加, PLA/PEG 共混材料的断裂伸长率均大幅度提高, 但拉伸强度逐渐降低, 弹性模量也呈下降趋势; 同时, PLA/PEG 共混材料的 T_g 逐渐下降, 聚乳酸分子链间作用力减弱, 常温塑性增强, 而 PEG 添加量对其熔点 T_m 影响不大, 熔融焓却随之增大; PLA/PEG 共混材料的生物降解性能测试及其它相关测试结果均表明, 添加 PEG 能提高聚乳酸在土壤中的水解速率, 从而加快其降解速率.

参考文献:

- [1] Wang Y, Hillmyer M A. Polyethylene-Poly (L-lactide) Diblock Copolymers: Synthesis and Compatibilization of Poly (L-lactide)/ Polyethylene Blends[J]. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 2001, 39:2755-2766.
- [2] Ljungberg N, Wesslen B. Preparation and Properties of Plasticized Poly (lactic acid) Films [J]. Biomacromolecules, 2005, (6):1789-1796.
- [3] Shibata M, Inoue Y, Miyoshi Y. Mechanical properties, morphology, and crystallization behavior of blends of poly (L-lactide) with poly (butylene succinate-co-L-lactate) and poly (butylene succinate) [J]. Polymer, 2006, (47):3557-3564.
- [4] Wan Ying, Wu Hua, Yu Aixi, et al. Biodegradable Polylactide/Chitosan Blend Membranes[J]. Biomacromolecules, 2006, (7):1362-1372.

- [5] 唐文睿, 缪培凯, 曾科, 等. 低能电子束辐射改性聚乳酸-聚乙二醇共聚物及其力学性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2008, (24): 92-95.
- [6] 王彬, 潘君, 刘颖, 等. 聚乙二醇接枝聚乳酸的自组装纳米微球的制备及性能[J]. 化学学报, 2008, (66): 487-491.
- [7] Li Suming, Vert M. Synthesis, Characterization, and Stereocomplex-Induced Gelation of Block Copolymers Prepared by Ring-Opening Polymerization of L-(D)-Lactide in the Presence of Poly(ethylene glycol)[J]. *Macromolecules*, 2003, 36 (21), 8008-8014.
- [8] Zhang K, Simon C G, Washburn Jr N R, et al. In Situ Formation of Blends by Photopolymerization of Poly(ethylene glycol) Dimethacrylate and Polylactide[J]. *Biomacromolecules*, 2005, 6 (3): 1615-1622.
- [9] Yu Jiahui, Ai Fujin, Dufresne A, et al. Structure and Mechanical Properties of Poly(lactic acid) Filled with (Starch nanocrystal)-graft-poly(ϵ -caprolactone)[J]. *Macromol Mater Eng*, 2008, 293: 763-770.

Study on the properties of poly(lactic acid)/poly(ethylene glycol) blends

WU Xuan-jun¹, YUAN Ji-zu², YU Yong-fu^{2,3}, ZHOU Yue¹

(1. School of Chemical Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China;

2. School of Natural Resources and Environmental Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China;

3. Changsha Research Institute of Mining and Metallurgy, Changsha 410012, China)

Abstract: PLA/PEG blends were prepared by solution blending. Their mechanical properties, thermal properties and biodegradability were investigated. The results showed that their elongation at break gradually increased with the addition of PEG, but that their tensile strength and their modulus of elasticity gradually reduce with the addition of PEG. At the same time, T_g of PLA / PEG blends decreased, the interaction between macromolecular chains of poly(lactic acid) weakened, their plasticities at room temperature increased. The content of PEG took almost no effect on their melting points. But their melting enthalpy increased with the amount of PEG. Their biodegradation rate would speed up with the addition of PEG because PEG could improve the hydrolysis rate of poly(lactic acid) in the soil.

Key words: poly(lactic acid); polyethylene glycol; blend; mechanical property; thermal property; biodegradability

本文编辑: 萧 宁



(上接第6页)

Succinic dehydrogenase activity of Sf9 cells in different cell cycle phases

ZHANG You-hong, CHEN Long, JING Zhi-qiang, ZHENG Wei, CHEN Lin, QIN Qin

(Key Laboratory for Green Chemical Process of Ministry of Education, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: To investigate that the cell cycle phase might play a role in the succinic dehydrogenase activity, we firstly blocked Sf9 cells at G_1/S phase boundary. The cells in S, G_1 and G_2/M phase could be obtained after those cells are released. Succinic dehydrogenase activity of Sf9 cells in different cell cycle phases was tested by MTT assay. We noted that Sf9 cells in G_1 phase has strongest succinic dehydrogenase activity compared to Sf9 cells in S and G_2/M phase, stronger in S phase but smallest in G_2/M phase. Secondly, to test the succinic dehydrogenase activity of Sf9 cells by MTT assay as cells growth was proceeding. We noted that the succinic dehydrogenase activity was also biggest when Sf9 cells entered into the exponential growth phase by 24 hour cell, i. e. 48 hour of post inoculation in this experiment. And we also found that the sum of the percentage of cells in G_1 and S phase was biggest.

Key words: cell cycle; succinic dehydrogenase; MTT assay

本文编辑: 张 瑞