

氯仿混合溶剂对聚乳酸薄膜性能的影响

万家明, 曹杏, 崔莉*

(武汉纺织大学 生物质纤维及生态染整湖北省重点实验室, 湖北 武汉 430073)

摘要: 在聚乳酸 (PLA) 良溶剂氯仿中分别添加不良溶剂乙醇、丙酮及非溶剂己烷, 配成系列混合溶剂, 将 PLA 溶于系列氯仿混合溶剂中, 通过溶剂浇铸法制备 PLA 膜, 研究氯仿混合溶剂对 PLA 膜性能的影响。结果表明, PLA 溶于各种混合溶剂制备出来的 PLA 膜具有不同的结晶度, PLA 溶于氯仿/己烷混合溶剂所铸造的膜结晶度 (47.5%) 略高于 PLA 溶于氯仿/丙酮的膜结晶度 (44.2%) 和氯仿/丙酮所铸造的膜的结晶度 (43.5%), 明显高于 PLA 溶于纯氯仿的膜结晶度 (24.8%)。力学性能测试表明, PLA 溶于氯仿/己烷、氯仿/丙酮、氯仿/乙醇与溶于纯氯仿相比断裂拉伸强度得提高了, 断裂伸长率减小了。光学性能表明, PLA 溶于氯仿/乙醇混合溶剂所铸造的膜亮度最高, PLA 溶于各种混合溶剂的膜泛红和泛黄程度几乎相同, 膜的颜色差异小。

关键词: 聚乳酸; 混合溶剂; 结晶度

中图分类号: TQ317

文献标识码: A

文章编号: 2095-414X(2019)02-0044-04

1 前言

聚乳酸 (PLA) 是由玉米, 甜菜和甘蔗等含淀粉作物制成的一种可再生, 可堆肥和生物相容性聚合物, 作为生物材料已被广泛研究和应用^[1], 它已被用于生物医学领域的伤口闭合, 假体植入物, 骨外科^[2], 在新技术和大规模生产的帮助下, PLA 正在用于其他商品领域, 如包装、纺织品和复合材料。但是, 它在包装行业的应用^[3], 有一定的局限性。断裂变形小, 高模量, 亲水性和低耐热性限制了其用于刚性热成型包装^[1]。溶剂浇铸法已应用于生物聚合物薄膜的制备, 这项技术涉及溶解、铸造和干燥。已知 PLA 高度溶于溶剂如二氯甲烷、苯、氯仿和乙酸乙酯中^[4,5]。每种溶剂都会影响薄膜性能。例如, 氯仿引起聚合物更大的链移动性, 乙酸乙酯由于其缓慢的蒸发速率, 导致膜的粗糙表面。PLA 在甲苯、丙酮、乙腈、甲醇和乙酸乙酯等溶剂中的溶解度较低。用这类溶剂浇铸的 PLA 膜表现出疏水性和表面分离^[6]。PLA 结晶是基于分子内相互作用而不是分子间相互作用。PLA 在氯仿中溶解形成溶液导致分子的无规构象, 由于 PLA 和溶剂之间的强相互作用, 当 PLA 溶解在氯仿中时发生均相结晶。当 PLA 溶解在不良溶剂中时, 膜表面上存在溶胀和构象变化, 当用氯仿和乙醇混合处理 PLA 时, 增加了膜的结晶度。基于以前的研究, 显而易见的是, 溶剂可以通过改变结晶度来改变 PLA 膜的性质。该研究的主要目的是选用溶剂混合物来制备 PLA 薄膜, 并研究溶剂对薄膜性能的影响, 如薄膜结晶度, 机械性能, 光学性能和热性能。

2 实验

2.1 实验材料及试剂

聚乳酸 (PLA) 牌号为 REVODE 190, 分子量为 2.1×10^5 g/mol, 熔点 178 °C, (浙江海正生物材料有限公司); 氯仿, 乙醇, 丙酮, 己烷 (以上试剂均为国药集团化学试剂有限公司生产)。

2.2 实验仪器

本实验中所采用的主要仪器有 FA 2004 型电子天平 (上海舜宇恒平科学仪器有限公司), 85-2 型恒温磁力搅拌器 (巩义市予华仪器有限责任公司), H-S2 型电热恒温鼓风干燥箱 (江苏省金坛市金城国胜实验仪器厂), 204 F1 Phoenix 型差示扫描量热仪 (德国耐驰公司), CTM 2100 型微机控制电子万能材料试验机 (协强仪器制造 (上海) 有限公司), Color Eye 7000A Data color 测色仪 (广州理宝实验室检测仪器有限公司)。

*通讯作者: 崔莉 (1980-), 女, 教授, 博士, 研究方向: 生物质材料。

司)。

2.3 PLA 膜的制备

(1) 将 PLA 树脂在 60℃ 的干燥箱中预处理 48h 以降低使用前的水分含量。

(2) 配备混合溶剂, 分别按照氯仿/乙醇、氯仿/丙酮、氯仿/己烷体积比 15:1 配成混合溶剂。

(3) 将利用干燥后的 PLA 与混合溶剂, 在室温下配备浓度为 6% 的 PLA 溶液, 用恒温磁力搅拌器搅拌 2h。

(4) 将搅拌好的 PLA 溶液浇铸在玻璃板上, 并在 25℃ 下蒸发, 制得薄膜后从玻璃板上小心剥离。将 PLA 溶于氯仿/己烷混合溶剂所铸造的膜记为 PLA-CH, PLA 溶于氯仿/丙酮混合溶剂所铸造的膜记为 PLA-CA, PLA 溶于氯仿/乙醇混合溶剂所铸造的膜记为 PLA-CE, PLA 溶于纯氯仿溶剂所铸造的膜记为 PLA-C。

2.4 PLA 膜的分析与性能测试

2.4.1 溶度参数分析

在二元互溶体系中, 判断互溶溶剂对某聚合物的溶解度, 可比较聚合物的溶度参数 δ_p 与两个互溶溶剂的 δ_m 值, δ_p 与 δ_m 的值越接近, 则说明此互溶溶剂对聚合物的溶解度越好。PLA 的溶度参数为 $20.3(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ ^[7] 并按照式 (1) 计算混合溶剂的溶度参数值。

$$\delta_m = \delta_1 \Phi_1 + \delta_2 \Phi_2 \quad (1)$$

式 (1) 中: δ_1 , δ_2 分别为两种互溶溶剂的溶度参数值, Φ_1 , Φ_2 分别为两种互溶溶剂的体积分数。

2.4.2 热性能

用差式扫描量热仪分析 PLA 薄膜的热性质。使用密封在铝盘中的约 5mg 样品, 在氮气氛中从 25℃ 到 250℃ 以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率进行升温。运用如下结晶度的计算公式 (2) 求得 PLA 膜的结晶度 X_c 。

$$X_c(\%) = (\Delta H_m - \Delta H_c) / \Delta H \quad (2)$$

式 (2) 中 ΔH_m 是 PLA 膜测试出的熔融焓, ΔH_c 是样品冷结晶时的焓值, ΔH 是 PLA 100% 结晶时的熔融峰面积为 $106\text{J}/\text{g}$ ^[8]。

2.4.3 光学性能

用 Data color 测色仪测量 PLA 膜的 L, a, b 值, 分别为亮度 (L), 发红 (a) 和发黄 (b), 一个样品测量三次并求其平均值。

2.4.4 机械性能

使用微机控制电子万能材料试验机测量 PLA 膜的拉伸强度和断裂伸长率。样品规格为 $10\text{cm} \times 1\text{cm}$, 拉伸部分的最初间隔为 7cm, 以 $60\text{mm}/\text{min}$ 的速度拉伸, 测量五次并求平均值。

3 结果与讨论

3.1 混合溶剂的溶度参数

PLA 的良溶剂与不良溶剂共混的氯仿/乙醇, 氯仿/丙酮混合溶剂, 良溶剂与非溶剂己烷共混的氯仿/己烷混合溶剂的溶度参数与 PLA 的溶度参数列于表 1。从表 1 中可见, 氯仿/乙醇与 PLA 的溶度参数最为接近, 对 PLA 的溶解性最好, 氯仿, 氯仿/丙酮, 氯仿/己烷的溶度参数与 PLA 的溶度参数值相差也在 $\delta_p \pm 1$ 的范围内。

表 1 混合溶剂与 PLA 溶度参数

溶剂种类	混合溶剂溶度参数 $\delta_m((\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2})$ ^[7]	PLA 溶度参数 $\delta_p((\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2})$
氯仿	19.85	20.3
氯仿/乙醇	20.25	20.3
氯仿/丙酮	19.87	20.3
氯仿/己烷	19.53	20.3

3.2 混合溶剂对 PLA 膜结晶性能的影响

从图 1 可知, PLA 溶于氯仿及其混合溶剂并浇铸成膜后, PLA-CH 吸热焓最大, PLA-C, 吸热焓最小, PLA-CE 与 PLA-CA 的相差不大。从图 2 可知, PLA-CH 结晶度最大, 而 PLA-CE 与 PLA-CA 结晶度接近。

PLA 膜在形成的过程中是缓慢形成结晶的过程。结晶的形成在溶液达到一定的浓度时发生,即结晶的临界结晶浓度。溶剂在挥发过程中,能让结晶的形成保持的时间越长,则形成膜的过程中,PLA 膜的结晶度越大。所使用的试剂蒸发速度分别为乙醇(1.7)>苯(3.5)>丙酮(5.7)>己烷(7.8),相对蒸发速率是以室温下(26.5℃)的乙酸丁酯的挥发速率 100 为标准,相对挥发速率值越小,则表示此物质挥发越快,氯仿的蒸发速度是乙醇的十倍左右^[9],说明 PLA 在氯仿/己烷中能保持形成 PLA 结晶浓度的时间最长,形成的结晶最多,结晶度最大。从表 1 知 PLA 在氯仿/乙醇中溶解性最好,形成结晶时能保持临界结晶浓度时间长,其挥发速度比在氯仿/丙酮中快,PLA 在氯仿/丙酮中也能保持临界结晶浓度时间,虽然氯仿/乙醇,氯仿/丙酮挥发速度不同,但由于溶解度的影响,使 PLA 溶解在两种溶剂中的结晶度相差不大。

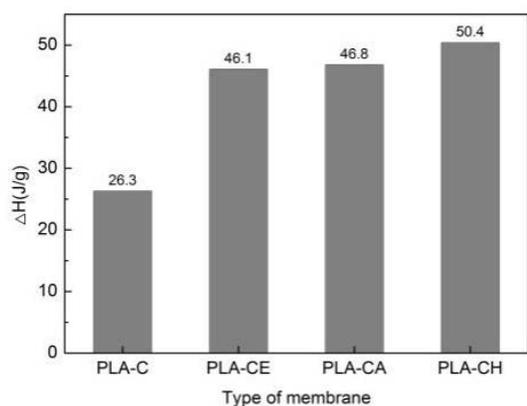


图 1 四种不同 PLA 膜的吸热焓

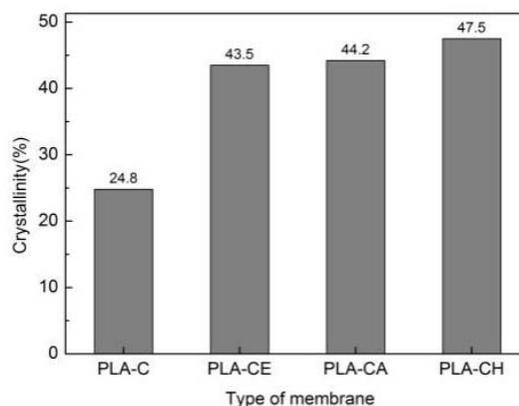


图 2 四种不同 PLA 膜的结晶度

3.3 混合溶剂对 PLA 膜光学性能的影响

从表 2 中可见,PLA 溶于氯仿/乙醇所制备出的膜亮度最高,其原因可能是氯仿/乙醇对 PLA 溶解度大,在形成膜的过程中,PLA 结晶排列的规整性较好,从而使得 PLA 膜的亮度比 PLA 溶于其他混合溶剂的膜亮度稍高。四种 PLA 膜的泛黄和泛红的程度差别较小,说明四种 PLA 膜的颜色差异小,溶剂对膜的颜色影响小。

表 2 四种不同 PLA 膜的 L、a、b 值

膜的种类	L	a	b
PLA-C	91.45 ± 0.21	-0.45 ± 0.07	4.79 ± 0.08
PLA-CE	91.80 ± 0.12	-0.47 ± 0.11	4.87 ± 0.14
PLA-CA	91.53 ± 0.32	-0.47 ± 0.09	4.82 ± 0.42
PLA-CH	91.39 ± 0.55	-0.42 ± 0.14	4.60 ± 0.19

3.4 混合溶剂对 PLA 膜机械性能的影响

由图 3 可见,PLA-CH 断裂拉伸强度最高,达到 38.5MPa,但是其断裂伸长率最小,为 3.6%。PLA-CE 与 PLA-CA 的断裂拉伸强度差异不明显,PLA-CA 的值为 33.7MPa,稍大于 PLA-CE 的 32.3MPa,PLA-C 断裂拉伸强度最小为 23.1MPa,但其断裂伸长率最高为 6.2%。从 PLA 溶于混合溶剂的膜机械性能的特点分析,可以看出,溶于不同混合溶剂的膜断裂拉伸强度与膜的结晶度趋势一致,这是由于膜形成过程中,其结晶度越大,膜内部 PLA 分子内相互作用力越强,膜的硬度与脆性也会越大,脆性大的膜在拉伸过程中起弹性形变量小,从而导致其断裂伸长率小。

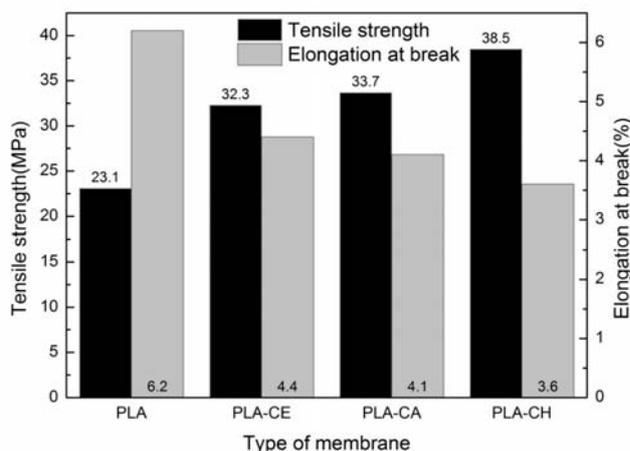


图 3 四种不同 PLA 膜的机械性能图

4 结论

本文探究了 PLA 溶于良溶剂氯仿及氯仿与不良溶剂乙醇、丙酮, 氯仿于非溶剂己烷的混合溶剂中, 探究混合溶剂对 PLA 成膜性能的影响。结果表明:

(1) PLA 溶于氯仿混合溶剂比溶于纯氯仿所形成的膜具有较高的结晶度。

(2) PLA 的良溶剂与不良溶剂混合, 良溶剂与非溶剂混合对聚乳酸 (PLA) 膜的机械性能有较大的影响, 氯仿/己烷混合溶剂铸造的 PLA 膜对比纯氯仿铸造的 PLA 膜断裂拉伸强度提高了 15.4MPa, 断裂伸长率减小了 2.6%。

(3) 氯仿/乙醇混合溶剂使聚乳酸 (PLA) 膜具有较高的亮度, 混合溶剂对 PLA 膜的颜色影响小。

参考文献:

- [1] Mohamed A, Finkenstadt V L, Rayas-Duarte P, et al. Thermal Properties of Extruded and Injection-Molded Poly(lactic Acid)-Based Cuphea and Lesquerella Bio-Composites[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, 111(1): 114-124.
- [2] Mano J F, Ribelles J L G, Alves N M, et al. Glass transition dynamics and structural relaxation of PLLA studied by DSC: Influence of crystallinity[J]. *Polymer*, 2005, 46(19): 8258-8265.
- [3] Delpouve N, Stoclet G, Saiter A, et al. Water Barrier Properties in Biaxially Drawn Poly(lactic acid) Films[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2012, 116(15): 4615-4625.
- [4] Pillin I, Montrelay N, Grohens Y. Thermo-mechanical characterization of plasticized PLA: Is the miscibility the only significant factor?[J]. *Polymer*, 2006, 47(13): 4676-4682.
- [5] Zaman H U, Song J C, Park L S, et al. Poly(lactic acid) blends with desired end-use properties by addition of thermoplastic polyester elastomer and MDI[J]. *Polymer Bulletin*, 2011, 67(1): 187-198.
- [6] Pezzin A P T, Van Ekenstein G O R A, Zavaglia C A C, et al. Poly(para - dioxanone) and poly(L - lactic acid) blends: thermal, mechanical, and morphological properties[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, 88(12): 2744-2755.
- [7] Furuhashi Y, Yoshie N. Stereocomplexation of solvent-cast poly(lactic acid) by addition of non-solvents[J]. *Polymer International*, 2012, 61(2): 301-306.
- [8] Sarasua J R, Arraiza A L, Balerdi P, et al. Crystallinity and mechanical properties of optically pure polylactides and their blends[J]. *Polymer Engineering & Science*, 2005, 45(5): 745-753.
- [9] Karst D, Yang Y. Using the solubility parameter to explain disperse dye sorption on polylactide[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2005, 96(2): 416-422.

Effect of Chloroform Mixed Solvent on Properties of Polylactic Acid Films

WAN Jia-ming, CAO Xing, CUI Li

(Hubei Biomass Fibers and Eco -dyeing & Finishing Key Laboratory, Wuhan Textile University, Wuhan Hubei 430073, China)

Abstract: In a polylactic acid (PLA) good solvent chloroform, a poor solvent ethanol, acetone and non-solvent hexane were added to prepare a series of mixed solvents, PLA was dissolved in a series of chloroform mixed solvents, and a PLA film was prepared by solvent casting to study chloroform mixing. The effect of solvent on the properties of PLA membranes. The results show that the PLA film prepared by dissolving PLA in various mixed solvents has different crystallinity. The film crystallinity (47.5%) of PLA dissolved in chloroform/hexane mixed solvent is slightly higher than that of PLA dissolved in chloroform/acetone. The crystallinity of the film (44.2%) and the crystallinity of the film cast by chloroform/acetone (43.5%) were significantly higher than those of PLA film dissolved in pure chloroform (24.8%). The mechanical properties test showed that PLA dissolved in chloroform/hexane, chloroform/acetone, and chloroform/ethanol had higher tensile strength at break and less elongation at break than chloroform/ethanol. The optical properties show that the film cast by PLA dissolved in chloroform/ethanol mixed solvent has the highest brightness, and the degree of redness and yellowing of PLA in various mixed solvents is almost the same, and the color difference of the film is small.

Key words: polylactic acid; mixed solvent; crystallinity