

橡塑助剂

离子液体 [bmim]PF₆ 对聚乳酸的增塑作用*

张普玉, 彭李超, 李文斌, 刘洋

(河南大学 化学化工学院 精细化学与工程研究所, 河南 开封 475004)

摘要:合成了离子液体 [bmim]PF₆ (1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐), 并对其进行了表征。用 TG、DSC 和偏光显微镜等手段研究了 [bmim]PF₆ 对聚乳酸的增塑作用, 并比较了它与聚乙二醇 300 (PEG₃₀₀) 的增塑效果。热重分析结果表明, PEG₃₀₀ 作增塑剂时, 由于其热降解温度较低, 聚乳酸热稳定性变差; 离子液体 [bmim]PF₆ 作增塑剂时, 由于其热失重温度高于聚乳酸热降解温度, 用其增塑的聚乳酸热稳定性变好。当 [bmim]PF₆ 的质量分数从 2% 增加到 10% 时, 聚乳酸材料的玻璃化转变温度 (T_g) 随之降低, 当加入质量分数为 10% 的 [bmim]PF₆ 时, 聚乳酸材料的 T_g 降至 40。偏光显微镜观察看出, 加入 [bmim]PF₆ 后聚乳酸分子链段的活动能力增强, 促进了聚乳酸的结晶, 且随其用量增加, 结晶度增加。该文报道工作的新颖性, 已为教育部科技查新工作站 (Z12) 于 2008 年 2 月 26 日出具的第 ZDT 2008017 号《科技查新报告》所证实。

关键词:离子液体; 聚乳酸; 增塑剂; 结晶

中图分类号: O631; TQ414.9 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214(2008)06-0587-04

The Effect of Ionic Liquid [bmim]PF₆ as Plasticizer for Polylactide

ZHANG Pu-yu, PENG Li-chao, LI Wen-bin, LIU Yang

(Institute of Fine Chemistry and Chemical Engineering, College of Chemistry and Chemical Engineering, Henan University, Kaifeng 475004, Henan, China)

Abstract: Ionic liquid [bmim]PF₆ (1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate) was synthesized, characterized and used as plasticizer of poly(L-lactide) (PLLA). TG results show that the thermal stability of PLLA plasticized with the ionic liquid was better than that plasticized with PEG₃₀₀. Glass transition temperature (T_g) of PLLA decreases with increasing mass fraction of ionic liquid [bmim]PF₆ from 2% to 10%. The T_g of PLLA can be reduced to 40 when the mass fraction of ionic liquid [bmim]PF₆ was 10%. Polarizing microscope shows that the segment of PLLA molecular is more active due to the plasticizing, and the crystallization property is enhanced by the plasticizer. The novelty of this work was confirmed by the report (No. ZDT2008017) provided by the science and technology searching workstation (No. Z12) of Ministry of Education on Feb 26, 2008.

Key words: ionic liquid; polylactide; plasticizer; crystallization

Foundation item: The science and technology key projects of Henan province (0424270068)

聚乳酸 (PLA) 是一种无毒, 可完全生物降解的高分子材料, 是高分子材料领域最为活跃的研究方向之一^[1]。目前 PLA 的研究主要集中在生物医用材料领域。由于其脆性和成本问题, 在日用品领域

如包装、食品用具等方面则受到较大制约。近年来, 随着生产技术的进步, 生产成本的下降, 将 PLA 大规模用于包装材料已成为可能, 但纯 PLA 的机械性能与聚苯乙烯 (PS) 相似, 比较脆硬, 力学强度较低,

* 收稿日期: 2008-01-09; 定用日期: 2008-03-10

基金项目: 河南省科技攻关项目 (0424270068)

作者简介: 张普玉 (1966-), 男, 河南开封人, 博士, 副教授, 研究方向为绿色化学和功能高分子, 电话: 13523786123, E-mail: zhangpuyu@henu.edu.cn

难于进行加工和应用,因此,必须对其进行改性^[2]。PLA 由于旋光性不同又分为 PLLA 和 PDLA,以及外消旋的 PDLLA。纯净的 PDLA 很难获得,其应用价值小;PDLLA 是无定形态,机械强度低,很难作为材料使用;PLLA 由于是半晶态聚合物,力学强度高,可作为材料使用。

增塑是聚合物改性的常用方法,目前人们常用聚乙二醇(PEG)等对 PLA 进行增塑改性^[1,2,12,13],并取得较好增塑效果,然而 PEG 的加入使 PLA 的热稳定性变差,缩小了 PLA 的温度使用范围。离子液体挥发性低,呈液态的温度区间大,溶解范围广,热稳定性较好,一直被作为绿色溶剂、反应介质等使用^[3,4]。近年来,已有文献报道离子液体可作为聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)及聚氯乙烯(PVC)的增塑剂使用^[5~8],改善了原有高分子材料的性能。但有关离子液体作为聚乳酸增塑剂的研究,尚未见文献报道。聚乳酸是具有良好发展前景的生物降解材料,研究新兴的离子液体作为聚乳酸的增塑剂具有一定学术和应用价值。

本文以离子液体 [bmim]PF₆ (L) 作为增塑剂,研究了其对 PLLA 的增塑效果,本工作的新颖性,已为教育部科技查新工作站(Z12)于 2008 年 2 月 26 日出具的第 ZDT 2008017 号《科技查新报告》所证实。

1 实验部分

1.1 离子液体的合成

离子液体 [bmim]PF₆ 按文献 [9,10] 报道的方法合成(产率 75%),其分子结构如图 1 所示。

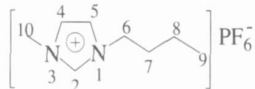


图 1 离子液体 [bmim]PF₆ 的分子结构

Fig 1 Molecular structure of ionic liquid [bmim]PF₆

1.2 离子液体 [bmim]PF₆ 增塑 PLA

将合成的离子液体 [bmim]PF₆ 和 PLLA (购自山东岱罡生物科技有限公司,相对分子质量为 8×10^4) 按离子液体所占质量分数分别为 2%、4%、6%、8%、10% 混合后,溶解到四氢呋喃(THF)中,稀释至质量浓度为 20 g/L,在室温下搅拌溶解 12 h,浇铸成膜,干燥备用。

1.3 样品表征

离子液体 [bmim]PF₆ 的结构鉴定用 AVATAR-360 型傅里叶变换红外光谱仪(美国 Nicolet 公司)和 AVANCE 400 型核磁共振波谱仪(瑞士 Bruker 公司)。

热失重实验用 TGA/SDTA851° 型热重分析仪(瑞士 Mettler 公司)。仪器使用前用金属铂和铝进行校准,实验在 N₂ 保护下进行,N₂ 气流量 10 mL/s,设定测试温度为 0~500,以 10 /min 的速度升温。

差热扫描用 DSC822° 型差示扫描量热仪(瑞士 Mettler 公司)。仪器使用前用金属铂进行校准,实验在 N₂ 保护下进行,N₂ 气流量 10 mL/s。将样品置于铝坩埚中,以空的铝坩埚作参比,先由 0 升到 250 以消除热历史,快速冷却后,再以 10 /min 的速率加热至 250。

结晶形貌观察用 LEICA DMLP 型偏光显微镜(德国 Leica 公司),仪器的热台采用数显温度表精确控制升降温,实验在空气环境中进行,选取放大倍数 20×20,在 120 观察样品的等温结晶变化。

2 结果与讨论

2.1 离子液体 [bmim]PF₆ 的结构鉴定

图 2 为离子液体 [bmim]PF₆ 的红外谱图,其特征峰包括 3 171.7、3 125.3 cm⁻¹ (C-H 芳环); 2 966.2、2 878.4 cm⁻¹ (C-H 脂肪链), 838.7 cm⁻¹ (P-F), 1 576. 和 1 466.8 cm⁻¹ (C=C)。

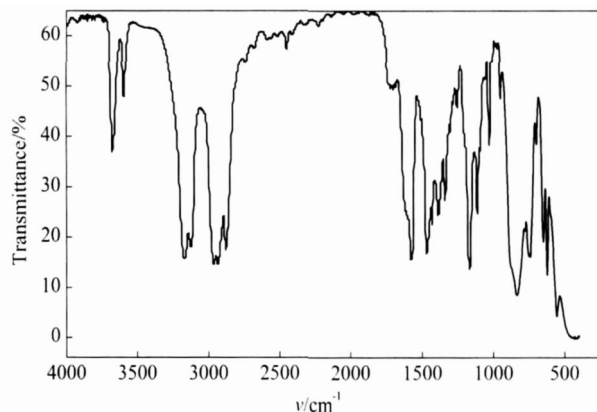


图 2 [bmim]PF₆ 的红外谱图

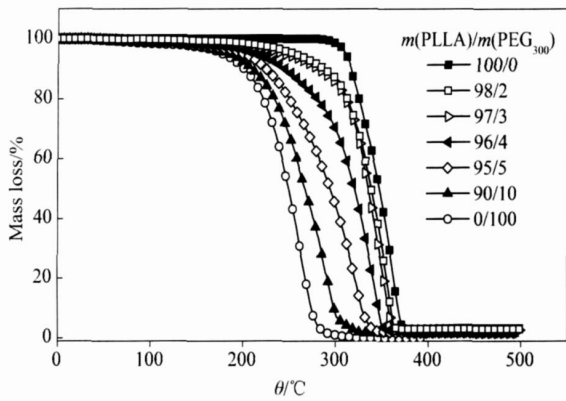
Fig 2 IR spectrum of [bmim]PF₆

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃), δ: 8.440 (s, 1H, CH); 7.100 (s, 1H, CH); 7.011 (s, 1H, CH); 3.896 (t, 2H, CH₂); 3.624 (t, 3H, CH₃); 1.652 (m, 2H, CH₂); 1.158 (m, 2H, CH₂); 0.661 (t, 3H, CH₃)。以上特征均与文献 [11] 报道的特征吻合。

2.2 热稳定性分析

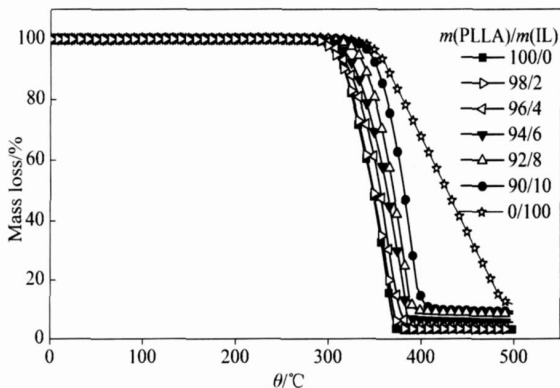
为考察离子液体 [bmim]PF₆ 对 PLLA 的增塑效果,作者以常见的 PLLA 增塑剂 PEG 作为参照物进行对比。

PEG₅₀₀ 增塑 PLLA 的 TG 热稳定性能如图 3 所示。

图 3 PEG₃₀₀增塑 PLLA 的热稳定性Fig 3 Thermal stability of PLLA plasticized with PEG₃₀₀

纯 PEG₃₀₀ 在 200 时即有明显的降解,至 300 时完全分解;纯 PLLA 在 300 开始降解,345 时降解 50%,至 410 以上完全分解。PEG₃₀₀ 的质量分数分别为 2%、3%、4%、5%和 10%的 PLLA,分解 50%时的温度分别为 337、334、319、293、266,随着 PEG₃₀₀ 质量分数的增大,PLLA 的分解温度逐渐降低。PEG₃₀₀ 增塑 PLLA 后,由于 PEG₃₀₀ 的分解温度较低,使 PEG₃₀₀ 增塑的 PLLA 的热稳定性明显变差,降低了 PLLA 的使用温度上限。

离子液体 [bmim]PF₆ 增塑 PLLA 的 TG 热稳定性性能如图 4 所示。

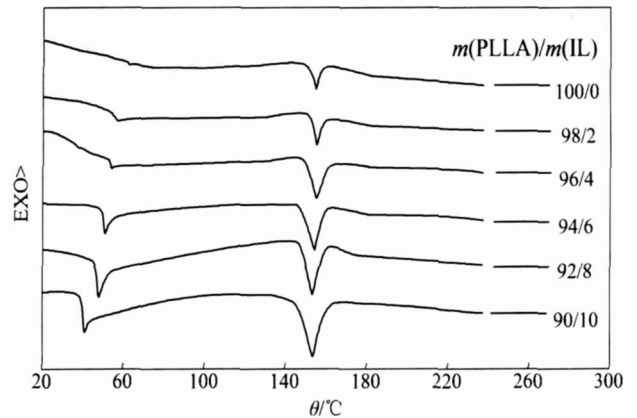
图 4 [bmim]PF₆ 增塑 PLLA 的热稳定性Fig 4 Thermal stability of PLA plasticized with [bmim]PF₆

可以看出,离子液体 [bmim]PF₆ 具有很好的热稳定性,在 350 之前几乎无质量损失。[bmim]PF₆ 增塑的 PLLA 的分解温度明显高于纯 PLLA 的分解温度,说明在 PLLA 的分解过程中,除了 PLLA 的裂解外,还有一个离子液体的分解过程。离子液体 [bmim]PF₆ 的质量分数分别为 2%、4%、6%、8%和 10%的 PLLA 分解 50%时的温度分别为 347.6、355、362、369 和 380,随着离子液体 [bmim]PF₆ 质量分数的增大,PLLA 的分解温度也相应提高。所以离子液体 [bmim]PF₆ 加入 PLLA 后,提高了 PLLA 的使用温度上限。

2.3 [bmim]PF₆ 对 PLLA 的增塑效果分析

增塑剂对高分子材料的增塑效果可以从增塑后高分子材料的玻璃化转变温度 (T_g) 的变化来考察。有关 PEG 增塑 PLLA 的研究已有文献报道^[12,13], PEG 加入 PLLA 后,有效降低了 PLLA 的 T_g ,并且随着 PEG 用量的加大,PLLA 的 T_g 随之降低,当加入质量分数为 10%的 PEG₃₀₀ 时,PLLA 的 T_g 降至 45 附近^[12]。

图 5 为离子液体 [bmim]PF₆ 增塑 PLLA 的 DSC 曲线图。

图 5 [bmim]PF₆ 增塑 PLLA 的 DSC 结果图Fig 5 DSC results of PLA plasticized with [bmim]PF₆

可以看出,离子液体加入 PLLA 后也有效降低了 PLLA 的 T_g 而且随着离子液体加入量的增多,玻璃化转变温度不断下降,当加入质量分数为 10%的离子液体时,PLLA 的 T_g 降至 40 附近,与常用的 PEG 相比,增塑效果更好一些。离子液体 [bmim]PF₆ 增塑 PLLA 后,样品的玻璃化转变均为单峰,说明了 [bmim]PF₆ 与 PLLA 的相容性良好;并且离子液体 [bmim]PF₆ 增塑的 PLLA 膜透明性较好,也进一步证明了 [bmim]PF₆ 与 PLLA 有良好的相容性。

离子液体 [bmim]PF₆ 对 PLLA 的增塑机理除了具有传统增塑剂增大树脂分子间距离,减弱树脂分子间的次价键(即范德华力)等作用外,具有极性的离子液体也会与 PLLA 的酯键相互作用,从而进一步削弱 PLLA 分子间的作用力,并导致熵有序,使高分子链的缠结减少,进一步增加了分子的移动性。此外,由于离子液体有一定的润滑作用^[14],减弱了树脂与液体润滑剂的界面能,促进了大分子间的相互移动。

2.4 偏光显微镜扫描结果分析

图 6 为 PLLA 的偏光显微镜图。可以看出,半晶态的 PLLA 在加入增塑剂后晶核密度基本没有改变,同样在 120 等温结晶, [bmim]PF₆ 增塑后的 PLLA 结晶速率随着增塑剂的增多而变快,结晶度逐渐变大。通常在结晶聚合物/非晶聚合物相容的共混体系中,由于非晶组分的稀释作用,结晶组分的晶体生长速度受到抑制。从 DSC 的结果也可以看出,随着离子液体加入量的提高,结晶熔融峰不断变

大,说明聚合物的结晶度在不断增加。总之,加入增塑剂后促进了 PLLA 的结晶,并且随着增塑剂的增

加,结晶度增加,主要是由于增塑剂的加入增强了 PLLA 链段的活动性,增强了其结晶能力。

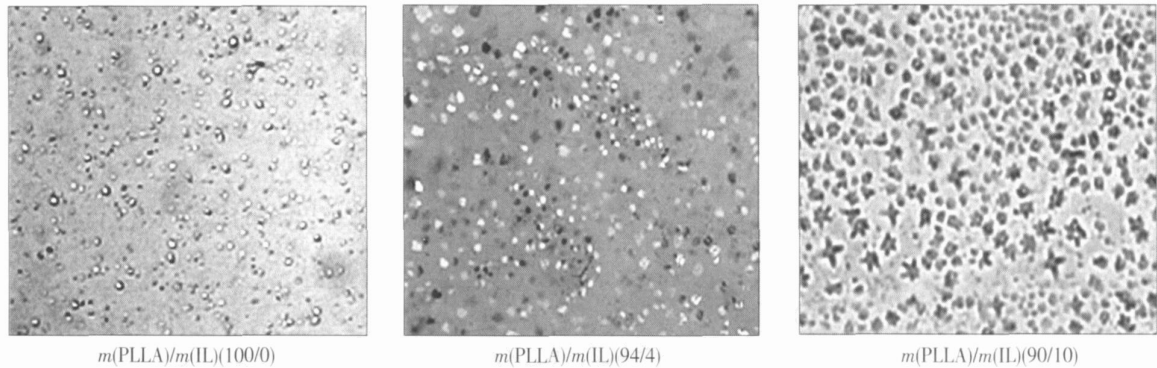


图 6 [bmim]PF₆ 增塑 PLLA 的偏光显微镜图

Fig 6 Polarized optical micrographs of wide range PLLA / L samples

3 结论

从热失重分析结果可以看出,离子液体 [bmim]PF₆ 加入 PLLA 后,由于其分解温度比 PLA 高,使增塑后的 PLLA 热稳定性变好。DSC 结果表明,离子液体 [bmim]PF₆ 的加入有效降低了 PLLA 的 T_g,对 PLLA 有较好的增塑作用。结合 DSC 与偏光显微镜的分析结果可以看出,加入离子液体 [bmim]PF₆ 后促进了 PLLA 的结晶,并且随着 [bmim]PF₆ 质量分数的增加,PLLA 结晶度增加,结晶能力有所增强。

参考文献:

[1] Kulinski Z, Piorkowska E, Gadzinowska K, *et al* Plasticization of poly (L-lactide) with poly (propylene glycol) [J]. *Biomacromolecules*, 2006, 7: 2128 - 2135.

[2] Massimo B, Giovanna F, Mariastella S, *et al* Thermal and mechanical properties of plasticized poly (L-lactic acid) [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2003, 90 (7): 1731 - 1738.

[3] Rogers R D, Seddon K R. Ionic liquids-solvents of the future[J]. *Science*, 2003, 302 (5646): 792 - 793.

[4] 张普玉, 娄 帅, 金邻豫, 等. 离子液体应用研究进展 [J]. *精细化工*, 2005, 22 (5): 324 - 327.

[5] Scott M P, Rahman M, Brazel C S Application of ionic liquids as low-volatility plasticizers for PMMA [J]. *European Polymer Journal*, 2003, 39: 1947 - 1953.

[6] 娄 帅, 刘晓霞, 李文斌, 等. 离子液体对 PMMA 绿色增塑性能 [J]. *应用化学*, 2006, 23 (8): 930 - 932.

[7] Rahman M, Brazel C S Ionic liquids: new generation stable plasticizers for poly (vinyl chloride) [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2006, 91: 3371 - 3382.

[8] Rahman M, Brazel C S The plasticizer market: an assessment of traditional plasticizers and research trends to meet new challenges [J]. *Progress in Polymer Science*, 2004, 29: 1223 - 1248.

[9] Wei G T, Yang Z, Chen C J Room temperature ionic liquid as a novel medium for liquid/liquid extraction of metal ions [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2003, 488: 183 - 192.

[10] Weyershausen B, Lehmann K Industrial application of ionic liquids as performance additives [J]. *Green Chemistry*, 2005, 7 (1): 15 - 19.

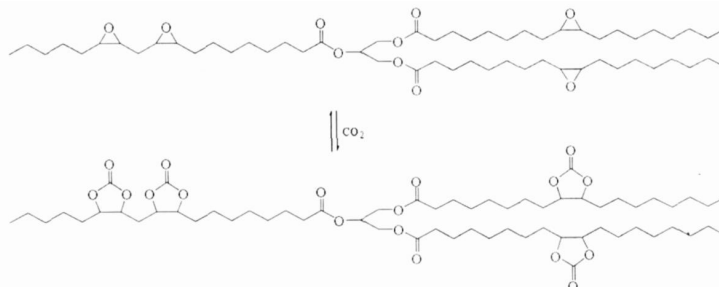
[11] Carda Broch S, Berthod A, Armstrong D W. Solvent properties of the 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate ionic liquid [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2003, 375: 191 - 199.

[12] Kulinski Z, Piorkowska E Crystallization, structure and properties of plasticized poly (L-lactide) [J]. *Polymer*, 2005, 46: 10290 - 10300.

[13] Mihir S, Ananda K R, Vipul D, *et al* Biodegradable polymer blends of poly (lactic acid) and poly (ethylene glycol) [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1997, 66 (8): 1495 - 1505.

[14] 王海忠, 叶承峰, 刘维民. 1-甲基-3-丁基咪唑六氟磷酸盐离子液的摩擦学性能 [J]. *摩擦学学报*, 2003, 23 (1): 38 - 41.

更正:精细化工 2008年第 25卷第 5期第 512页中“大豆油与 CO₂ 合成五元环状碳酸酯”一文中,图 1 环氧大豆油与 CO₂ 生成五元环状碳酸酯结构式错误,更正为下式:



特向读者致歉!

李振荣等七位作者
《精细化工》编辑部
2008年 5月 28日