

外消旋聚乳酸/多壁碳纳米管复合材料的 制备及性能研究*

刘桂桢, 李江宇*, 谢淑红

(湘潭大学 材料与光电物理学院, 低维材料及其应用技术教育部重点实验室, 湖南 湘潭 411105)

[摘要] 采用溶液共混法制备了外消旋聚乳酸/多壁碳纳米管 (PDLLA/MWNT-COOH) 复合材料. 分别采用差示扫描量热仪 (DSC)、热重分析仪 (TGA)、扫描电镜 (SEM) 对复合材料进行了表征, 并借助纳米压痕测试系统和高阻计对复合材料进行了力学和电学性能测试. 结果显示, 复合材料的玻璃化温度都在 53 °C 左右; 热稳定性随着碳纳米管的加入而提高; 当碳纳米管的重量分数不高于 5% 时, 其团聚现象比较轻微; 弹性模量和硬度在碳纳米管重量分数为 5% 时达到最大值; 体积电导率随碳纳米管含量的增加不断提高, 当碳纳米管含量为 7% 时, 复合材料的体积电导率较纯的 PDLLA 增加了 8 个数量级.

关键词: 外消旋聚乳酸; 多壁碳纳米管; 热稳定性; 纳米压痕; 体积电导率

中图分类号: TB332

文献标识码: A

文章编号: 1000-5900(2012)01-0023-05

Preparation and Properties of Poly(D, L-lactide)/ Multi-Walled Carbon Nanotubes Composites

LIU Gui-zhen, LI Jiang-yu*, XIE Shu-hong

(Key Laboratory of Low Dimensional Materials and Application Technology of Ministry of Education,
Faculty of Materials, Optoelectronic and Physics, Xiangtan University, Xiangtan 411105 China)

[Abstract] Poly (D, L-lactide) (PDLLA) with different components multi-walled carbon nanotubes (MWNT-COOH) composites were prepared by solution co-blending method. Differential scanning calorimeter (DSC), thermo gravimetric analyzer (TGA), scanning electron microscopy (SEM) were used to characterize the composites, the mechanical and electrical properties of the composites were measured using a nanoindentation system and High Resistance Meter, respectively. The results indicated that the glass temperatures of the composites were all about 53 °C, the thermal stabilities were improved by the addition of the MWNT-COOH, and the agglomeration of MWNT-COOH was slight when its weight fraction was not more than 5%. Both the elastic modulus and hardness of the composites reached a maximum value when the weight fraction of MWNT-COOH was 5%. The volume electrical conductivities of the composites increased continuously with the increasing of MWNT-COOH, and it was almost 8 orders of magnitude improvement for composite with 7% MWNT-COOH compared with that of the pure PDLLA.

Key words: poly (D, L-lactide); MWNT-COOH; thermal stability; nanoindentation; volume electrical conductivity

聚乳酸属于脂肪族聚酯, 具有优异的生物相容性、生物降解性和生物可吸收性, 因而被广泛地用做医用生物材料, 如骨折内固定材料、手术缝合线、组织工程材料、药物控制释放材料、眼科植入材料等^[1]. 此外, 由于它的加工性能良好, 因此也可以作为通用塑料应用于工农业生产、生活等领域^[2,3].

聚乳酸的生产原料十分丰富, 可经玉米、小麦等可再生农作物中提取的淀粉发酵得到^[4]. 通常, 聚乳酸有多种异构体, 其中左旋聚乳酸 (PLLA) 和外消旋聚乳酸 (PDLLA) 较为常用. PDLLA 具有优异的形状记忆性能^[5,6], 并且其降解速度和生物相容性要优于 PLLA, 因而也越来越受到研究者的普遍关注. PDLLA 为无定形态固体, 玻璃化温度介于 50~60 °C 之间, 没有固定的熔点^[7].

* 收稿日期: 2011-05-26

基金项目: 国家自然科学基金重点项目 (10732100); 国家自然科学基金项目 (10972189, 10902095)

通信作者: 李江宇 (1972—), 男, 教授, 博士生导师, 湖南省“芙蓉学者”特聘教授并入选湖南省“百人计划”.

E-mail: jjli@u. washington. edu

虽然 PDLLA 的应用领域极为广泛,但它在实际应用中却受到了一些限制,这主要是因为它完全绝缘、力学性能偏低、热稳定性较差.为克服上述缺点,研究人员使用不同的填充物对 PDLLA 进行了改性,目前已发现的较为理想的填充材料有 Fe_3O_4 ^[6]、聚吡咯 (PPy)^[8]、蒙脱土 (MMT)^[9]、羟基磷灰石 (HA)^[10]、双相磷酸钙 (BCP)^[11]等.除上述物质外,碳纳米管因其具有较大的长径比^[12]和比表面积^[13]、良好的热稳定性^[14]、超高的力学性能^[14]以及特殊的电学性能^[15],也可广泛的用于聚合物的力学^[16]、电学^[17]以及热稳定性^[14,18]的改性研究中.此外,碳纳米管被证实具有良好的生物相容性^[19],并且它还能促进成骨细胞的生长^[20],这就使其在生物医疗领域同样具有很好的应用前景.基于以上原因,本文选用羧基化多壁碳纳米管 (MWNT-COOH)作为 PDLLA 的填充物,通过溶液共混法制备出热学、力学、电学性能更加优异的复合材料,使其更具应用价值.

1 实验部分

1.1 实验原料

外消旋聚乳酸 (PDLLA),山东济南岱罡生物科技有限公司生产,医用级,平均分子量为 20×10^4 g/mol;多壁碳纳米管 (MWNT-COOH),深圳纳米港有限公司生产,直径 10~20 nm,长度 5~15 μm ;N,N-二甲基甲酰胺 (DMF),广东光华化学厂有限公司生产,分析纯.

1.2 PDLLA/MWNT-COOH 复合材料的制备

首先把 4 份等重量的 PDLLA 溶解在 DMF 中,与此同时,称取 4 份不同重量分数 (1%,3%,5%,7%)的 MWNT-COOH,并超声分散在 DMF 中.然后将碳纳米管分散液滴加到 PDLLA 溶液里,通过搅拌和再次超声分散可得到分散性良好的混合液,随后使混合液在 80 $^{\circ}\text{C}$ 的条件下真空干燥,所得的固态复合材料最终在平板硫化机里压制成型.纯的 PDLLA 则直接在平板硫化机中压制成型.

1.3 实验表征

采用型号为 DSC Q10 的差示扫描量热仪测定试样的玻璃化温度 (T_g),样品在氮气保护下,以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速度从室温加热到 80 $^{\circ}\text{C}$.采用型号为 TGA Q50 的热重分析仪测定试样的热分解温度,样品在氮气保护下,以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速度从室温加热到 500 $^{\circ}\text{C}$.采用型号为 JEOL JSM-6700F 的扫描电子显微镜观察 MWNT-COOH 在试样中的分散情况,样品在液氮下脆断,经喷金后进行观察.采用 Hysitron TriboIndenter 纳米压痕测试系统测定试样的力学性能,测试过程包含 3 部分,首先以 0.2 mN/s 的加载速度使力达到 6 mN,然后保载 10 s,最后以 0.2 mN/s 的卸载速度将力卸载到零.采用型号为 ZC36 的高阻计测定试样的体积电导率,计算公式为: $\sigma = \frac{l}{R \times w \times d}$,其中 l 、 w 、 d 、 R 分别为样品的长度、宽度、厚度和电阻.

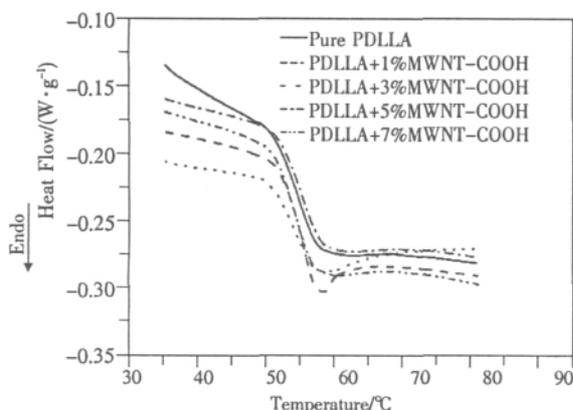


图1 PDLLA 及 PDLLA/MWNT-COOH 复合材料的 DSC 曲线

Fig.1 DSC thermograms of PDLLA and PDLLA/MWNT-COOH composites

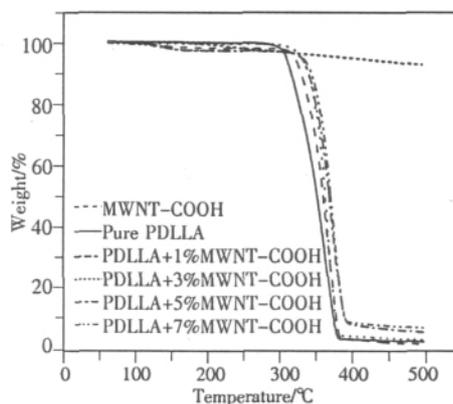


图2 两种原料 PDLLA、MWNT-COOH 以及它们的复合材料的 TGA 曲线

Fig.2 TGA thermograms of PDLLA, MWNT-COOH and their composites

2 结果与讨论

2.1 DSC 分析

PDLLA 具有良好的形状记忆性能,其转变温度 T_{trans} 为玻璃化转变温度 (T_g)^[5,6],因此我们对 PDLLA 及不同成分的 PDLLA/MWNT-COOH 复合材料进行了 DSC 测试,从而测定它们的 T_g ,结果如图 1 所示. PDLLA 的 T_g 为 52.8 °C,这和文献报道的结果相一致^[7]. 当碳纳米管含量为 1%,3%,5%,7%时,所对应复合材料的 T_g 分别为 53.6 °C,52.5 °C,53.7 °C,52.8 °C. 以上结果显示,PDLLA 及 PDLLA/MWNT-COOH 复合材料的 T_g 都在 53 °C 左右.

2.2 TGA 分析

碳纳米管能有效地提高聚合物的热稳定性,进而改善其加工性能. 因而我们通过热重分析(TGA),研究了 MWNT-COOH 加入量对 PDLLA/MWNT-COOH 复合材料热稳定性的影响. 测试结果如图 2 所示. 图中结果显示,MWNT-COOH 在整个升温过程中重量损失只有 7.2%,这说明它在 500 °C 的温度范围内热稳定性较好. PDLLA 的分解温度为 324.1 °C,当碳纳米管含量为 1%,3%,5%,7%时,复合材料的分解温度分别为 338.0 °C,344.6 °C,344.9 °C,349.7 °C. 复合材料的分解温度随着碳纳米管含量的增加而不断提高,其中碳纳米管含量为 7%时提高最多,这时复合材料的分解温度较 PDLLA 提高了 25.6 °C.

以上结果表明,MWNT-COOH 的加入可一定程度上提高 PDLLA 的热稳定性,从而可以缓解它在加工过程中的热降解问题,进而使其更具应用价值.

2.3 SEM 分析

通常,碳纳米管的分散程度对复合材料的力学性能有着重要的影响. 如果碳纳米管在聚合物中分散性太差,不但起不了增强作用,反而会因其与聚合物结合性不好,进而引起聚合物力学性能下降. 因此,我们对复合材料的断面进行了扫描电镜观察,结果如图 3 所示. 从图中我们可以看出,当碳纳米管含量为 1%时,碳纳米管分散性最好,它与 PDLLA 的结合性也比较好;当碳纳米管含量增加至 3%和 5%时,碳纳米管的分散性有所减弱,出现了轻度团聚现象,碳纳米管与 PDLLA 的结合性也有所减弱;当碳纳米管含量继续增加到 7%时,碳纳米管团聚现象非常明显,碳纳米管和 PDLLA 的结合性也大大减弱.

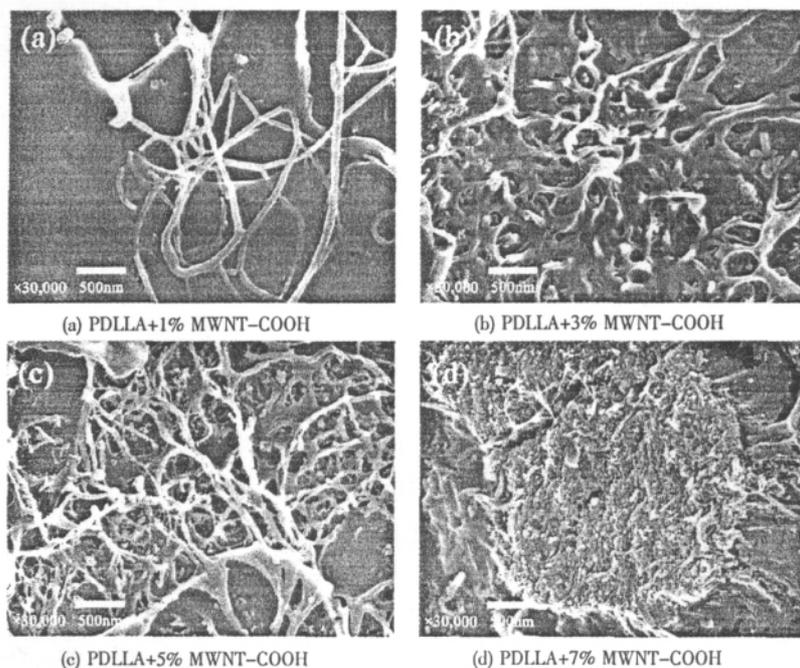


图 3 不同碳纳米管含量的复合材料断裂面的 SEM 观察

Fig.3 SEM images of the fracture surface of the composites with different weight fraction of MWNT-COOH

2.4 纳米压痕测试

纳米压痕 (nanoindentation) 可用于测定材料的弹性模量、硬度等机械性能. 图 4 是复合材料弹性模量和硬度随碳纳米管重量分数变化图. 从该图我们发现, 复合材料的弹性模量随着 MWNT-COOH 含量的增加呈现出先增加后减小的规律; 硬度则在 MWNT-COOH 含量低于 5% 时保持基本不变, 之后随着 MWNT-COOH 含量进一步增加, 也呈现先增加后减小的规律. 并且复合材料的弹性模量和硬度在碳纳米管含量为 5% 时同时达到最大值, 其值分别为 5.958 GPa 和 248.81 MPa.

碳纳米管对聚合物的增强作用主要受以下多方面因素的影响: 碳纳米管在聚合物中的分散性、取向性以及碳纳米管与聚合物的界面相互作用等, 其中通过碳纳米管在聚合物中的分散性来分析它对聚合物的增强作用是一种比较有效的方法^[21~23]. 当碳纳米管含量不高于 5% 时, 团聚现象较轻微, 如图 3(a)、(b)、(c) 所示. 这时碳纳米管的加入, 对复合材料的力学性能起到了有效的增强作用; 当碳纳米管含量进一步增加到 7% 时, 碳纳米管的分散性明显减弱, 产生了严重的团聚, 如图 3(d) 所示. 碳纳米管的聚集使得它在聚乳酸中容易形成缺陷, 并明显地降低了增强相的长径比, 同时容易造成管与管之间的滑移, 以上因素的影响最终导致了复合材料力学性能下降^[21, 24].

2.5 电学性能测试

图 5 是复合材料体积电导率(σ)随 MWNT-COOH 重量分数变化图. 结果显示随着碳纳米管含量的增加, 复合材料的体积电导率不断增加. 对于 PDLLA 纯样, 其体积电导率为 3.30×10^{-13} S/cm, 表现为绝缘性; 在 PDLLA 中加入 1% 碳纳米管后, 体系的体积电导率达到 3.04×10^{-11} S/cm, 较 PDLLA 增加了 2 个数量级; 当复合材料中碳纳米管含量为 3% 时, 体系的体积电导率可提高到 5.99×10^{-7} S/cm, 较 PDLLA 增加了 6 个数量级; 随着复合材料中碳纳米管含量的进一步增加, 体系的体积电导率继续增加, 但增加幅度减小. 碳纳米管含量为 5% 与 7% 时, 复合材料的体积电导率分别为 2.41×10^{-6} S/cm 和 1.10×10^{-5} S/cm, 较 PDLLA 分别增加了 7 个和 8 个数量级.

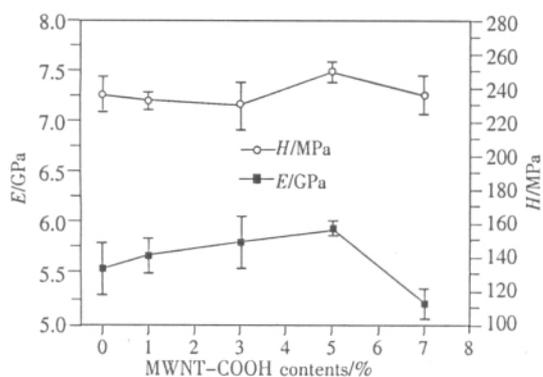


图 4 复合材料弹性模量和硬度随碳纳米管重量分数变化图
Fig.4 The elastic modulus and hardness of the composites as a function of weight fraction of MWNT-COOH

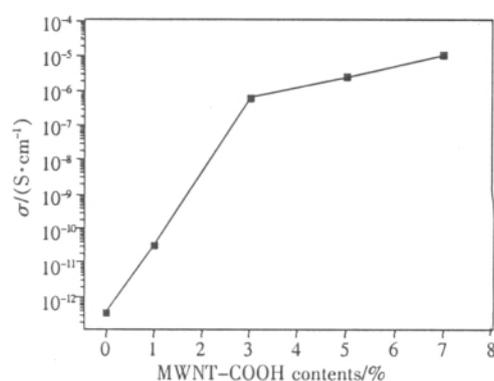


图 5 复合材料体积电导率随碳纳米管重量分数变化图
Fig.5 The volume electrical conductivity of the composites as a function of weight fraction of MWNT-COOH

3 结论

(1) 通过溶液共混法制备了 PDLLA/MWNT-COOH 复合材料. 当 MWNT-COOH 含量不高于 5% 时, 其分散性较好; 当其含量增加到 7% 后, 团聚现象则较为严重.

(2) 通过 DSC 测试发现复合材料的玻璃化温度 T_g 接近 53 °C.

(3) 复合材料的热稳定性随着碳纳米管含量的增加不断提高, 当碳纳米管含量为 7% 时, 复合材料的分解温度较纯的 PDLLA 提高了 25.6 °C.

(4) 复合材料的弹性模量和硬度在 MWNT-COOH 含量为 5% 时同时达到最大值.

(5) 复合材料的体积电导率随碳纳米管含量的增加而不断提高, 当 MWNT-COOH 加入量为 7% 时, 复合材料的体积电导率较纯的 PDLLA 增加了 8 个数量级.

参 考 文 献

- [1] 舒晓军,杨青芳,杜江华,等. 聚乳酸的改性及应用[J]. 合成纤维工业, 2006, 29(006):44—47.
- [2] VINK E T H, RABAGO K R, GLASSNER D A, et al. Applications of life cycle assessment to NatureWorks (TM) polylactide (PLA) production[J]. Polymer degradation and stability, 2003, 80(3):403—419.
- [3] MARTIN O, AVEROUS L. Poly(lactic acid): plasticization and properties of biodegradable multiphase systems[J]. Polymer, 2001, 42(14):6 209—6 219.
- [4] DRUMRIGHT R E, GRUBER P R, HENTOND E. Polylactic acid technology[J]. Advanced Materials, 2000, 12(23):1 841—1 846.
- [5] ZHENG X T, ZHOU S B, LI X H, et al. Shape memory properties of poly(D,L-lactide)/hydroxyapatite composites[J]. Biomaterials, 2006, 27(24):4 288—4 295.
- [6] ZHENG X T, ZHOU S B, XIAO Y, et al. Shape memory effect of poly(D,L-lactide)/Fe₃O₄ nanocomposites by inductive heating of magnetite particles[J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2009, 71(1):67—72.
- [7] WAN Y, WU H, YU A, et al. Biodegradable polylactide/chitosan blend membranes[J]. Biomacromolecules, 2006, 7(4):1 362—1 372.
- [8] SHI G, ROUABHIA M, WANG Z, et al. A novel electrically conductive and biodegradable composite made of polypyrrole nanoparticles and polylactide[J]. Biomaterials, 2004, 25(13):2 477—2 488.
- [9] 孙广平,贾树盛,姚军,等. 聚消旋乳酸/蒙脱土纳米复合材料热稳定性的研究[J]. 化学与粘合, 2004(004):187—190.
- [10] 全大萍,卢泽俭,李世普,等. 聚DL-丙交酯/羟基磷灰石(PDLLA/HA)复合材料(I),制备及力学性能[J]. 中国生物医学工程学报, 2001, 20(6):485—485.
- [11] ZHANG L F, SUN R, XU L, et al. Hydrophilic poly(ethylene glycol) coating on PDLLA/BCP bone scaffold for drug delivery and cell culture[J]. Materials Science and Engineering: C, 2008, 28(1):141—149.
- [12] UGARTE D, STCKLI T, BONARD J M, et al. Filling carbon nanotubes[J]. Applied Physics A: Materials Science & Processing, 1998, 67(1):101—105.
- [13] PEIGNEY A, LAURENT C, FLAHAUT E, et al. Specific surface area of carbon nanotubes and bundles of carbon nanotubes[J]. Carbon, 2001, 39(4):507—514.
- [14] KUAN H C, MA C C M, CHANG W P, et al. Synthesis, thermal, mechanical and rheological properties of multiwall carbon nanotube/waterborne polyurethane nanocomposite[J]. Composites Science and Technology, 2005, 65(11—12):1 703—1 710.
- [15] ZHANG D H, KANDADAI M A, CECH J, et al. Poly(L-lactide) (PLLA)/multiwalled carbon nanotube (MWCNT) composite: characterization and biocompatibility evaluation[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2006, 110(26):12 910—12 915.
- [16] KUAN C F, KUAN H C, MA C C M, et al. Mechanical and electrical properties of multi-wall carbon nanotube/poly(lactic acid) composites[J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2008, 69(5—6):1 395—1 398.
- [17] KIM H S, HYUN PARK B, YOON J S, et al. Thermal and electrical properties of poly(L-lactide)-graft-multiwalled carbon nanotube composites[J]. European Polymer Journal, 2007, 43(5):1 729—1 735.
- [18] XIONG J W, ZHENG Z, QIN X M, et al. The thermal and mechanical properties of a polyurethane/multi-walled carbon nanotube composite[J]. Carbon, 2006, 44(13):2 701—2 707.
- [19] MEI F, ZHONG J S, YANG X P, et al. Improved biological characteristics of poly(L-lactic acid) electrospun membrane by incorporation of multiwalled carbon nanotubes/hydroxyapatite nanoparticles[J]. Biomacromolecules, 2007, 8(12):3 729—3 735.
- [20] 龚华俊,杨小平,隋刚,等. PLA/MWNTs/HA 复合材料的制备和性能研究[J]. 功能高分子学报, 2005, 18(001):99—104.
- [21] 梁叔全,贾春燕,唐艳. 碳纳米管/环氧树脂复合材料力学性能的研究[J]. 矿冶工程, 2008, 28(5):94—96.
- [22] 伍金奎,王峰,夏和生. 聚氨酯弹性体/碳纳米管复合材料的制备与性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2009, 25(1):111—114.
- [23] 刘则安,王平华,刘春华,等. PBT/碳纳米管复合材料结构与性能研究[J]. 塑料工业, 2008, 36(12):54—56.
- [24] SALVETAT J P, BRIGGS G A D, BONARD J M, et al. Elastic and shear moduli of single-walled carbon nanotube ropes[J]. Physical Review Letters, 1999, 82(5):944—947.

责任编辑:罗 联