

# Properties of Polylactic Acid/Polyethylene Oxide Thin Film

Qin Yuan, Haidong Li, Fengmei Cheng

College of Materials and Textile Engineering, Jiaying University, Jiaying Zhejiang  
Email: 1005113611@qq.com

Received: Nov. 2<sup>nd</sup>, 2016; accepted: Nov. 26<sup>th</sup>, 2016; published: Nov. 29<sup>th</sup>, 2016

Copyright © 2016 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## Abstract

The crystalline temperature and melt temperature of PEO were measured by DSC. PLA/PEO blend thin films of different composition were synthesized by solution blending, and the thin films were tested by Differential Scanning Calorimetry (DSC), Wide-Angle X-ray Diffraction (WAXD) and Polarized Optical Microscope (POM). The results demonstrate that the crystalline temperature and the melting temperature of PLA decrease when the content of PEO in blend materials increases. The range of the decrease of the melting temperature is smaller. Its melting temperature is lower than the melting temperature of PLA homopolymer. Crystalline morphology in blends is consistent with PLA homopolymer, but the crystal size is difference.

## Keywords

Poly(Lactic Acid), Poly(Ethylene Oxide), Thin Film, Blends, Crystalline

# 聚乳酸/聚氧乙烯薄膜的性能研究

袁 琴, 李海东, 程凤梅

嘉兴学院材料与纺织工程学院, 浙江 嘉兴  
Email: 1005113611@qq.com

收稿日期: 2016年11月2日; 录用日期: 2016年11月26日; 发布日期: 2016年11月29日

## 摘 要

本文采用DSC测试了聚氧乙烯(PEO)和聚乳酸(PLA)的结晶温度(TC)和熔融温度(Tm), 用溶液共混方法制

备了不同组成的PLA/PEO共混物薄膜, 并对其进行了差示扫描量热(DSC)、广角X射线衍射(WAXD)及偏光显微镜(POM)分析。结果表明: 共混物中薄膜PLA的结晶温度和熔融温度随PEO在共混物中含量的增加而减小; 而熔融温度降低的幅度较小, 但是都比PLA均聚物的熔融温度低; PLA在共混物薄膜中的结晶形态与PLA均聚物一致, 但结晶尺寸相差很大。

## 关键词

聚乳酸, 聚氧乙烯, 薄膜, 共混物, 结晶

## 1. 引言

高分子超薄膜的结晶是现今研究的热门和重点问题之一[1]。高分子薄膜(膜厚 < 500 nm)和超薄膜(膜厚 < 100 nm) [2]可应用在现代科技的很多领域, 如在传感器光刻蚀、液晶显示、防反射涂层等方面均发挥着不可替代的作用[3]。对于结晶性的高分子材料, 它的薄膜结晶形态对其物理和机械性能会产生很大的影响, 深入研究其结晶行为对聚合物材料的表征和生产工艺过程的制定具有重要的指导意义。

对结晶性高聚物而言, 在熔点温度至玻璃化转变温度之间的任何一个温度, 高聚物都可以结晶。聚氧乙烯(PEO)具有高度的柔顺性, 易于结晶, 常被大家选作研究聚合物结晶的常用体系。PEO 又称聚环氧乙烷, 是一种结晶性、热塑性的水溶性聚合物。不仅具有生物相容性而且分子量可在巨大的范围(约  $0.4\sim 5000 \times 10^4$ )内调控。PEO 具有可延伸性, 当温度高于树脂熔点时, 高分子量的 PEO 成为热塑性物质。聚乳酸(PLA)是一种来源于可再生资源, 具有良好生物降解性、生物相容性的环境友好型聚酯型高分子材料[4] [5] [6], 采用 PEO 与 PLA 共混, 两组分都是环境友好的材料, 这样可以在保持整个体系的生态友好的基础之上, 来改善材料性能。对于 PLA/PEO 共混物的研究, 国内外已有一些相关文献报道[7] [8] [9] [10], 适量的聚氧乙烯加入聚乳酸中可以明显提高 PLA 的柔韧性, 表现为玻璃化温度的降低和断裂伸长率的显著增大。但至今很少报道这一共混体系的热行为与结晶行为。本文利用溶液共混的方法制备出 PLA/PEO 共混物薄膜, 并对其进行了差示扫描量热(DSC)、广角 X 射线衍射(WAXD)及偏光显微镜(POM)分析, 为薄膜的产业化提供指导。

## 2. 实验部分

### 2.1. 主要原料与仪器

聚乳酸(PLA): 牌号为 Naturework 4032D, 美国 Naturework 公司生产; 聚氧乙烯(PEO): 相对分子质量为  $5.0 \times 10^4$ , Polysciences 公司产品; 三氯甲烷( $\text{CHCl}_3$ ): 分析纯, 浙江增运贸易有限公司; 过氧化氢: 南京乐德鑫物资有限公司; 浓硫酸, 南京润华化工有限公司。

差示扫描量热仪(DSC): Modulated Q20, 美国 TA 公司; 真空干燥箱: 上海天呈实验仪器公司; 偏光显微镜(POM): DMRX 型, 德国 Leica 公司; 热台: THMSE600 型, 英国 Linkam 公司; D8X-射线衍射仪: ADVANCE 型, 德国布鲁克(Bruker)公司。

### 2.2. 实验过程

#### 2.2.1. PLA/PEO 共混物的制备

将一定质量的 PLA 溶于一定体积的三氯甲烷中, 搅拌至澄清透明溶液, 然后按照配比将一定量的 PEO 在室温下混合, 搅拌至二者完全互溶; 放置通风橱中开启排风使溶剂完全挥发掉, 得到干燥透明的 PLA/PEO 共混物薄膜。按上述步骤制备 PEO 含量(wt%)为 5%, 10%, 15%, 20%的 PLA/PEO 共混物薄

膜。原料配比如表 1。

### 2.2.2. POM 样品的制备

以三氯甲烷为溶剂将纯的 PLA 和 PLA/PEO 共混物配成浓度为 1% 的溶液，静置一段时间使溶质充分溶解，然后用移液枪将溶液滴在已经处理好的载玻片上，将样品放在真空干燥箱中真空干燥 24 h，让溶剂挥发至完全，备用。

载玻片的处理方法：首先将玻璃片放置于 90℃ 的浓硫酸与过氧化氢体积比为 3:1 的混合液中煮沸，待过氧化氢完全分解，用镊子取出去离子水清洗数次，最后小心用氮气吹干，制得的样品经处理后用于偏光显微镜观察。

### 2.2.3. 测试与分析

DSC 测试：样品质量在 5 mg 以内，在惰性气体(N<sub>2</sub>)保护下，采用二次升温，首先将样品从 10℃ 加热到 190℃，升温速率是 20℃/min，恒温 3 min，以消除热历史；然后将样品从 190℃ 降温至 20℃，降温速率为 20℃/min；降温后在将样品以 10℃/min 的升温速率加热至 190℃，记录升温曲线。

POM 观察：把处理好的样品放在热台上，加热至 100℃ 等温 5 min 以消除热历史，升温速率是 10℃/min，然后通入液氮将样品冷却至 44℃，降温速率是 5℃/min，等温结晶 60 min，然后将样品降至室温 25℃，温度波动范围为±1℃。

D8 XRD 测试：采用 Cu-K 射线(=1.54058Å)，所用狭缝为 DS (Goebel Mirror 出射狭缝) = 0.1 mm, SS(防散射狭缝) = 0.6 mm, RS (接收狭缝) = 0.1 mm，根据不同的测量情况在放置 Ni 滤片的位置放置 6.0 mm 狭缝加一片、两片或不加铜片，扫描速率为 4℃/min，扫描范围为 5℃~40℃管压 40 KV，管流 40 mA。

## 3. 结果与讨论

### 3.1. PEO 均聚物的 DSC 分析

图 1 为相对分子质量  $5 \times 10^4$  的 PEO 均聚物的 DSC 图，熔融峰值为 71.1℃，结晶峰值为 43.7℃。PEO 均聚物在很宽的温度范围内都能结晶，测试其熔融峰值及结晶峰值为后续实验中结晶温度的选择提供了理论依据。

### 3.2. PLA/PEO 共混物的 DSC 分析

图 2 所示为 PLA/PEO 共混物薄膜的二次升温曲线。纯 PLA 及其共混物在升温过程中表现出相似的热行为，首先是发生 PLA 冷结晶，然后 PLA 晶体熔融。表 2 列出了 PLA/PEO 共混物的结晶温度、结晶焓、熔融温度和熔融焓。随着 PEO 组分含量的增加，结晶焓逐渐降低，熔融焓逐渐增大，共混物的冷结晶温度和熔融温度都有所降低，尤其是冷结晶温度降低明显。这是由于柔性 PEO 分子的加入提高 PLA 链段的移动能力，因而降低了 PLA 的冷结晶所需要的温度。不同组成的共混物的熔点降低幅度不大，但是都比 PCL 均聚物的熔点要低得多。PLA 在共混物中分子链运动和结晶行为都受到 PEO 的限制，导致

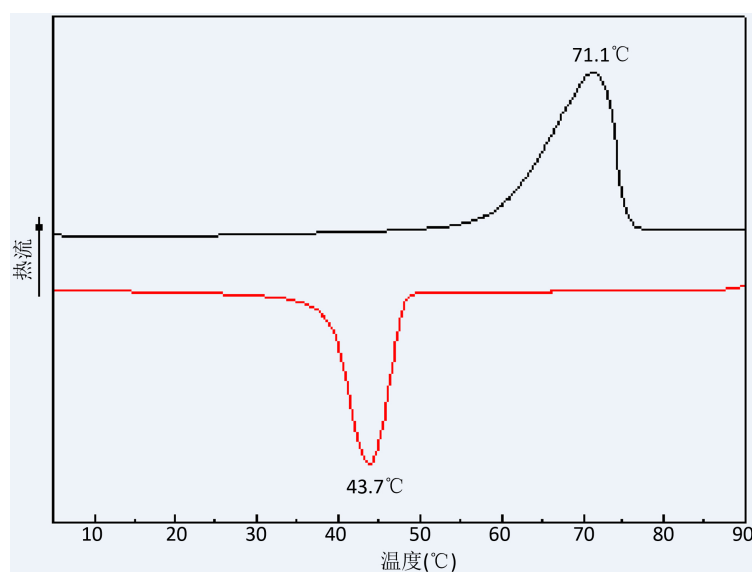
Table 1. PLA/PEO blends composition formula

表 1. PLA/PEO 共混物组成配方

PEO 含量(wt%)%	PLA/g	PEO/g	CHCl <sub>3</sub> /mL
5	0.363	0.018	40
10	0.364	0.036	40
15	0.374	0.056	40
20	0.374	0.075	40

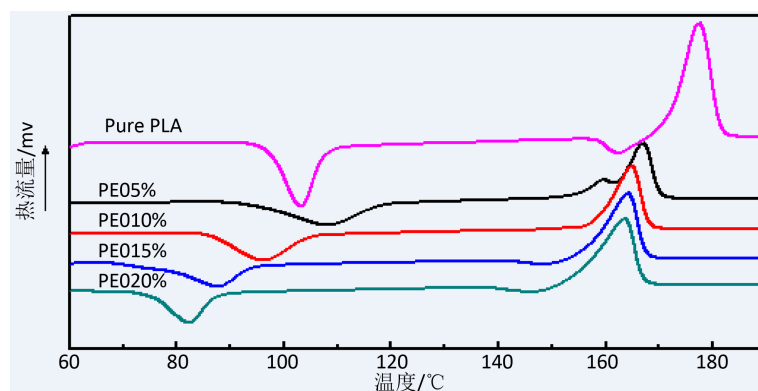
**Table 2.** Thermal properties of PLA/PEO thin films  
**表 2.** PLA/PEO 薄膜的热性质

PEO(wt%)	Tc(°C)	$\Delta H_c$ (J/g)	Tm(°C)	$\Delta H_m$ (J/g)
0	103.02	34.15	177.48	63.12
5	108.61	30.63	167.0	35.05
10	95.97	25.03	164.87	35.85
15	87.64	19.49	164.10	38.50
20	82.22	16.49	163.40	42.05



**Figure 1.** DSC curves of PEO homopolymer

**图 1.** PEO 均聚物的 DSC 曲线



**Figure 2.** DSC curves of PLA/PEO films

**图 2.** 不同组成的 PLA/PEO 薄膜 DSC 曲线

PLA 的结晶尺寸减小且结晶不完善, 所以共混物的熔点低于 PLA 均聚物的熔点, 同时 PEO 含量为 5%、10%、15% 和 20% 的共混物的熔点差别不大, 说明在不同组成的共混物中 PLA 能结晶的部分的结晶行为是一样的。

### 3.3. PLA/PEO 薄膜的 WAXD 分析

为了深入了解共混物中 PLA 的结晶部分的结晶行为, 对各组成不同的共混物进行了 WAXD 检测如图 3 所示。从图中可以看出, 随着共混物中 PEO 含量的增加, 共混物的衍射峰的位置保持不变且与 PLA 均聚物的衍射峰位置基本相同, 但是衍射峰的强度略有变弱; 这与 3.2DSC 的测试结果相符, 说明共混物中能结晶部分 PLA 的结晶晶型没有发生改变只是随 PEO 含量的增加, 这部分 PLA 的结晶度降低。说明该体系中 PLA 结晶部分相对于不同组成而言是相对“无扰部分”, 也就是说共混物中 PLA 的结晶行为是相对自由的。这就使得不同组成的共混体系中 PLA 的熔点基本相同。

### 3.4. PLA/PEO 共混物的 POM 观察

图 4 为 PLA 均聚物及 PLA 在 PLA/PEO 共混物中在 100°C 等温结晶的 POM 图, 从图的对比中可以清晰的发现 PLA 均聚物的结晶形态为典型的球晶并且结晶尺寸较大, 而 PLA 在 PLA/PEO 共混物中结晶时, 结晶形态虽呈典型的球晶, 但是结晶的尺寸大大减小。这是由于在 100°C 下, PLA 在 PLA/PEO 体系中结晶时, 受到熔融 PEO 的限制, 致使 PLA 的晶片伸展受限, 结晶尺寸大大减小。这说明对于 PLA/PEO 共混物来说, PEO 的加入不会影响 PLA 的结晶形态但会影响其结晶尺寸。

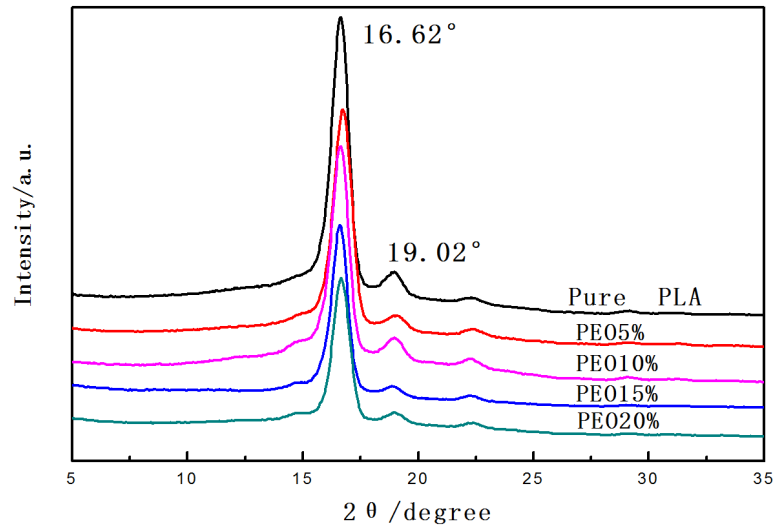
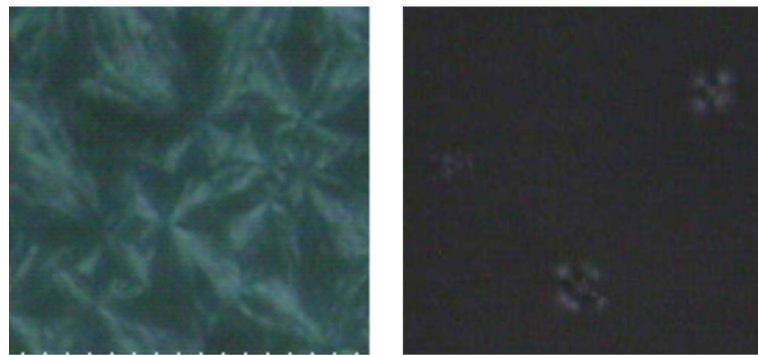


Figure 3. WAXD curves of PLA/PEO thin films  
图 3. 不同组成的 PLA/PEO 薄膜的 WAXD 图



纯 PLAPLA/PEO 共混物(PEO 10%)

Figure 4. POM images of PLA homopolymer and PLA/PEO blend (200×)  
图 4. PLA 均聚物及 PLA/PEO 共混物的 POM 图(200×)

## 4. 结论

通过溶液共混方法制备了不同组成的 PLA/PEO 薄膜, 并对共混物进行了 DSC、WAXD 及 POM 测试分析。结果表明: 薄膜中 PLA 的结晶温度和熔融温度均随 PEO 在共混物中含量的增加而减小; 薄膜熔融温度降低的幅度较小, 但是都比 PLA 均聚物的熔融温度低; PLA 在共混体系中的结晶形态与 PLA 均聚物一致, 但结晶尺寸相差很大。

## 参考文献 (References)

- [1] Chiu, F.C., Wang, Q., Cheng, S.Z.D., *et al.* (2000) Structural and Morphological Inhomogeneity of Short-Chain Branched Polyethylenes in Multi-Step Crystallization. *Journal of Macromolecular Science, Part B*, **39**, 317-331. <https://doi.org/10.1081/MB-100100388>
- [2] Frank, C.W., Rao, V., Despotopoulou, M.M., *et al.* (1996) Ructure in Thin and Ultrathin Spin-Cast Polymer Film. *Science*, **273**, 912-923. <https://doi.org/10.1126/science.273.5277.912>
- [3] 于翔, 王延伟, 顾彩虹, 等. 聚氧乙烯超薄膜晶体形貌研究[J]. 塑料科技, 2013, 42(4): 47-50.
- [4] Auras, R., Harte, B. and Selke, S. (2004) An Overview of Polylactides as Packaging Materials. *Macromolecular Bioscience*, **4**, 835-864. <https://doi.org/10.1002/mabi.200400043>
- [5] Sodergard A. and Stolt M. (2002) Properties of Lactic Acid Based Polymers and Their Correlation with Composition. *Progress in Polymer Science*, **27**, 1123-1163. [https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(02\)00012-6](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(02)00012-6)
- [6] Drumright, R.E., Gruber, P.R. and Henton, D.E. (2000) Polylactic Acid Technology. *Advanced Materials*, **12**, 1841-1846. [https://doi.org/10.1002/1521-4095\(200012\)12:23<1841::AID-ADMA1841>3.0.CO;2-E](https://doi.org/10.1002/1521-4095(200012)12:23<1841::AID-ADMA1841>3.0.CO;2-E)
- [7] Martin, O. and Averous, L. (2001) Poly(Lactic Acid): Plasticization and Properties of Biodegradable Multiphase Systems. *Polymer*, **42**, 6209-6219. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(01\)00086-6](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(01)00086-6)
- [8] Sheth, M., Kumar, R.A., Dave, V., *et al.* (1997) Biodegradable Polymer Blends of Poly(Lactic Acid) and Poly(Ethylene Glycol). *Journal of Applied Polymer Science*, **21**, 1495-1505. [https://doi.org/10.1002/\(sici\)1097-4628\(19971121\)66:8<1495::aid-app10>3.0.co;2-3](https://doi.org/10.1002/(sici)1097-4628(19971121)66:8<1495::aid-app10>3.0.co;2-3)
- [9] Ralardo, M., Frisoni, G., Scandela, M., *et al.* (2003) Thermal and Mechanical Properties of Plasticized Poly(L-Lactic Acid). *Journal of Applied Polymer Science*, **90**, 1731-1738.
- [10] Hu, Y., Hu, Y.S., Topolkaev, V., *et al.* (2003) Crystallization and Phase Separation in Blends of High Stereoregular Poly(Lactide) with Poly(Ethylene Glycol). *Polymer*, **44**, 5681-5689. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(03\)00609-8](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(03)00609-8)

期刊投稿者将享受如下服务:

1. 投稿前咨询服务 (QQ、微信、邮箱皆可)
2. 为您匹配最合适的期刊
3. 24 小时以内解答您的所有疑问
4. 友好的在线投稿界面
5. 专业的同行评审
6. 知网检索
7. 全网络覆盖式推广您的研究

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: [ms@hanspub.org](mailto:ms@hanspub.org)