

# 聚乳酸复合体系结晶行为的研究

李 楠, 史学涛\*, 张广成, 王建兴, 高 文

(西北工业大学理学院应用化学系, 西安 710129)

**摘要:**采用差示扫描量热仪(DSC)、偏光显微镜(POM)和 X 射线衍射仪(XRD)对聚乳酸/成核剂体系的结晶行为进行了研究。结果表明:四种不同的成核剂——无机粒子 Talc 和 LAK、聚合物右旋聚乳酸 PDLA(3.4)和 PDLA(6),都能在在一定程度上改善 PLA 的结晶行为。其中 LAK 的效果最好,能显著提高 PLA 的结晶速率和结晶度,添加 5%(wt)的 LAK,PLA 的半结晶时间可控制在 2min,结晶度提高到 33%;Avrami 方程理论结果表明,无机粒子的添加对其成核机理和生长方式无明显影响;PDLA 的添加可在体系中形成高熔点的立构复合体 SC,从而起到异相成核剂的作用;XRD 结果表明,成核剂填充体系对于聚乳酸的基本晶型没有影响,但 POM 结果显示,PDLA 的添加会影响 PLA 的晶体形貌。

**关键词:**聚乳酸;成核剂;结晶行为

## 引言

作为替代传统石油基高聚物最具潜力的材料之一,聚乳酸(PLA)因其完全生物降解性能而备受人们关注<sup>[1,2]</sup>,但是,PLA 脆性大、加工困难、耐热性不高等缺点使其应用受到限制。为此通过提高 PLA 的结晶性能来改善其力学性能和耐热性,成为其主要的改性手段之一。

本文通过添加无机粒子 LAK 和 Talc 以及两种不同分子质量的 PDLA 作为成核剂提高 PLA 的结晶性能,全面系统比较分析了无机粒子和聚合物对 PLA 结晶行为的影响规律。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料

聚乳酸,牌号为 Ingeo 4032D,重均分子量为 20 万,美国 Natureworks 公司;LAK 粒子,LAK-301(白色粉末,2~5 $\mu\text{m}$ ),日本 TAKEMOTO 公司;Talc 粒子(Jetfine<sup>®</sup> 1A,1~5 $\mu\text{m}$ ),Imerys Talc European, Belgium;PDLA 3.4 万,重均分子量为 3.4 万,济南岱罡生物科技有限公司;PDLA6 万,重均分子量为 6 万,长春圣博玛生物材料有限公司;三氯甲烷,西安化学试剂厂。

### 1.2 试样制备

本实验采用溶液成膜法,选取三氯甲烷作为有机溶剂,原料使用前在 60 $^{\circ}\text{C}$ 的烘箱中干燥 10h。将原料按不同配比加入三氯甲烷中,并在常温下密封搅拌,待其完全溶解,再将溶液倒至蒸发皿中成膜。

### 1.3 测试方法

**DSC 测试:**在氮气的保护下,将样品膜按照以下的 DSC 温度程序进行测试:从室温以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温到 200 $^{\circ}\text{C}$ ,在 200 $^{\circ}\text{C}$ 保持 5min 以消除其热历史,而后以 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的降温速度降至 0 $^{\circ}\text{C}$ 。针对聚乳酸及其复合体系的非等温 DSC 曲线,可以按照 Avrami 方程<sup>[3]</sup>进行其结晶过程主要参数的计算。

**POM 测试:**采用 HCS302-STC200 型号热台进行温度控制,利用 Nikon ECLIPSE E400 POL 显微镜进行聚乳酸及其复合体系等温条件下晶体生长过程的观测。实验将热台温度调至 200 $^{\circ}\text{C}$ 待其完全熔融

收稿:2013-06-01;修回:2013-07-31;

基金项目:西北工业大学校基础科研基金(JC20110231)资助项目;

作者简介:李楠(1989—),女,硕士生,主要从事聚乳酸结晶行为方面的研究;

\* 通讯联系人, E-mail: shixuetao@nwpu.edu.cn.

后再保持 5min,消除热历史,而后快速降温至 130℃观测等温结晶过程并拍照记录不同时间的球晶生长状态。

XRD 测试:采用 Philips X'Pert Pro 型 X 射线衍射仪进行分析测试,射线源为 Cu K $\alpha$ ,电压为 40kV,电流为 35mA,2 $\theta$  的扫描范围为 10~45°,扫描速度为 2°/min。

## 2 结果与讨论

### 2.1 DSC 测试

图 1 为聚乳酸及其复合体系降温过程的 DSC 曲线,相关的数据记录于表 1 中。纯聚乳酸在 5℃/min 的降温速率下未出现熔融结晶峰( $T_{mc}$ ),这是由于聚乳酸较慢的结晶速率,一般当降温速率减小到 2℃/min 以下才会出现微小的结晶峰<sup>[4]</sup>。添加粒子后的 PLA 均出现了明显的  $T_{mc}$ ,这表明在相同降温速率下,两种粒子对聚乳酸结晶行为都有着优异的促进作用。添加了 Talc 粒子的 PLA 的熔融结晶温度约为 110℃,相比较而言,LAK 粒子的添加使得  $T_{mc}$  向更高温度移动,约为 123℃。这表明 LAK 粒子的成核效果在高温条件下更为明显。此外,表 1 中所示的聚乳酸及共混物熔融结晶热焓值( $\Delta H_{mc}$ )大小也略有差异,添加 LAK 粒子后的聚乳酸热焓值约为 29~31J/g,比填充 Talc 粒子后的热焓值略大。这表明在相同粒子质量含量条件下,LAK 粒子所达到的结晶度比 Talc 粒子的大。

表 1 聚乳酸及其复合体系的结晶行为参数

Table1 The melting crystal parameters of PLA and PLA/fillers composites

	PLA	3%LAK	5%LAK	3%Talc	5%Talc	5%PDLA(3.4)	5%PDLA(6)
$T_m/^\circ\text{C}$	169.7	167.2	168.2	168.5	168.6	169.9	166.8
$T_{mc}/^\circ\text{C}$	—	123.8	125.8	112.6	112.8	99.2	110.5
$\Delta T/^\circ\text{C}$	—	43.4	42.4	55.9	55.8	70.7	56.3
$\Delta H_{mc}/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	—	30.88	29.20	25.67	26.54	3.83	22.39
$W/^\circ\text{C}$	—	7.30	5.56	5.80	5.94	24.24	20.69
$X_c/\%$	—	34.2	33.01	28.4	30.0	4.3	25.3
$t_{1/2}/\text{min}$	—	2.4	2.0	2.0	1.9	5.2	4.6
$n$	—	4.70	4.40	4.27	4.31	2.70	3.04
$k$	—	0.054	0.011	0.030	0.027	0.009	0.006

$T_m$ —熔融温度; $T_{mc}$ —结晶温度; $\Delta T$ —过冷度; $\Delta H_{mc}$ —结晶热焓值; $W$ —半高宽; $X_c$ —结晶度,计算方法为  $X_c = 100 * (\Delta H_{mc}) / [93.1 * (1 - X)]$ 。其中 93.1J/g 为纯聚乳酸完整晶体熔融热焓值; $t_{1/2}$ —半结晶时间; $n$ —Avrami 指数; $k$ —结晶速率常数。

粒子含量对聚乳酸结晶行为的影响也有一定的影响,尽管聚乳酸共混物的熔融结晶温度变化不大,但是两者之间的差值  $\Delta T$  即过冷度的数据能够反应出不同含量对结晶行为的影响。不论是 LAK 还是 Talc 粒子,随着填充含量的增加, $\Delta T$  都随之减少。此外,由图 1 可以直观看出随着粒子含量的增加,结晶峰变窄,这和表 1 中的半高宽数值是吻合的。

近年来,有报道<sup>[5,6]</sup>称通过添加低含量共聚物作为成核剂,可以在改善结晶性能的同时也满足共混物的生物可降解性。本文筛选了两种不同分子量的 PDLA(3.4 万和 6 万)添加到 PLA 中,讨论其添加对 PLA 结晶行为的影响。

图 2(a)是 PLA 及 PLA/共聚物体系的 DSC 降温曲线,在此降温速率下,PLA 没有出现明显的熔融结晶峰,但

可以观测到添加了两种 PDLA 的 PLA 均出现了熔融结晶峰  $T_{mc}$ ,这就表明两种不同分子量的 PDLA 对

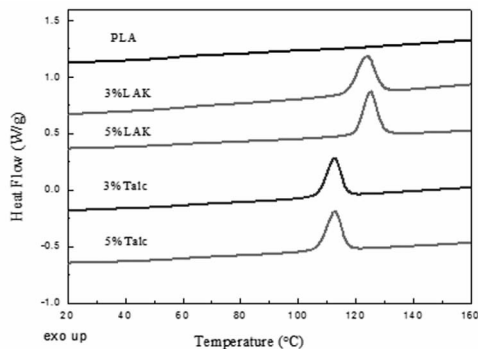


图 1 聚乳酸及其复合体系的 DSC 降温曲线  
Figure 1 DSC cooling traces of PLA and PLA/fillers composites

PLA 都具有一定的结晶促进效果。由表 1 可以看出,添加了 PDLA(6)的复合体系其结晶度为 25.3%,是添加了 PDLA(3.4)复合体系的 6 倍,半结晶时间较短,过冷度和半高宽也较小,对结晶的促进效果更为明显。

图 2(b)是 PDLA 及 PLA/PDLA 复合体系的升温 DSC 曲线,从图上可以看出,PLA/PDLA 复合体系在 225℃ 附近出现了一个平缓的吸热峰(图 2(b)方框区域),而纯 PDLA 和 PLA 都没有。结合文献报道<sup>[7]</sup>,该峰的出现是由于通过溶液成膜法制备 PLA/PDLA 过程中,形成了 PLA 的立构复合体 SC。也正是由于立构复合体 SC 的存在,在 DSC 升温过程中出现了位于 222℃ 的熔融峰,相对于纯 PLA 的熔融峰(170℃)或 PDLA 的熔融峰(180℃)要高出了 52 和 42℃。该现象的产生必然对 PLA 熔融结晶过程产生重要的影响。

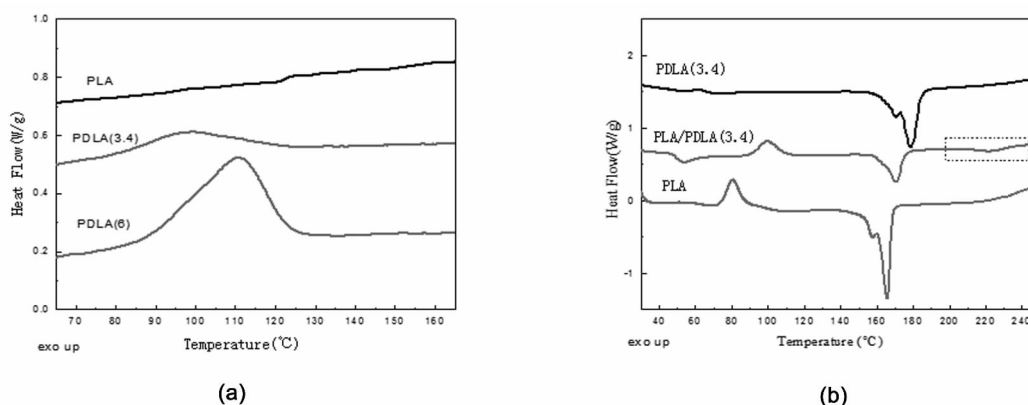


图 2 PLA 及 PLA/聚合物体系降温(a)和升温(b)DSC 曲线  
Figure 2 DSC traces of PLA and PLA/PDLA system

针对 PLA/PDLA 复合体系,结合在升温过程中 PLA/PDLA 在 222℃ 出现的熔融峰,可以将 PDLA 的结晶促进效应归纳为:PLA/PDLA 在加热到 200℃ 附近以后,PLA 完全达到了熔融状态,而立构复合体 SC 并未达到熔融温度,而是以微晶形式存在于 PLA 熔体中。也正是 SC 微晶的存在使得 PLA 在降温过程中以此为异相成核剂,并在 SC 表面聚集规整排列,改善了结晶效果。

图 3 是相对结晶度随时间变化的曲线,当相对结晶度达到 50% 时所需要的时间定义为半结晶时间( $t_{1/2}$ ),是用于表征聚合物结晶行为的重要参数。通过图 3 计算得到的聚乳酸复合体系的半结晶时间分别记录在表 1 中,添加 LAK 和 Talc 后的半结晶时间都控制在 2min 内,添加 PDLA 后的半结晶时间在 5min 左右。由于在相同的降温速率下(5℃/min),聚乳酸无法完成结晶过程,这也就意味着其半结晶时间无限大。有相关报道<sup>[8]</sup>称在等温结晶过程中(120℃),纯 PLA 的半结晶时间为 38min。由此可见以上成核剂的加入大大缩短了 PLA 的结晶时间,有效地改善了聚乳酸结晶行为。同时也不难看出相对于 PLA/无机粒子复合体系,PDLA 的添加对聚乳酸的结晶促进作用相对较差,其半结晶时间相对较长。此外,立构复合体 SC 的存在同样起到了异相成核剂的效果,PDLA(6)的促进效果明显优于 PDLA(3.4),这可能是因为分子量相近的 PLLA 和 PDLA 更容易形成立构复合体。

图 4 是 PLA 共混体系的 Avrami 方程拟合曲线。从图中看出两条添加无机粒子的曲线基本平行,斜率  $n$  大小接近,保持在 4~5 之间,和 Miyata 和 Masuko<sup>[9]</sup>在 110~132.5℃ 内观测时 PLLA 的  $n$  数值接近,说明添加两种无机粒子后成核机理和成核方式基本相同。而添加了不同分子量的 PDLA 的曲线斜率  $n$  分别为 2.70 和 3.04,与前两种粒子有一定的差异,说明成核机理和生长方式可能不同,因此在后续的研究过程中会继续讨论 PDLA 和 LAK(Talc)的不同结晶促进效果。

## 2.2 POM 测试

为了更直观地观察复合体系的结晶行为,我们利用 POM 进行进一步的研究。由于两种无机粒子以及两种 PDLA 聚合物的球晶生长过程各自相似,故本文仅对其中的 Talc 和过程中不同时刻的 POM 图像。图 5(a)所示的纯 PLA 在 120s 时开始出现球晶,这时的球晶尺寸小,数量少;360s 时一些区域已经

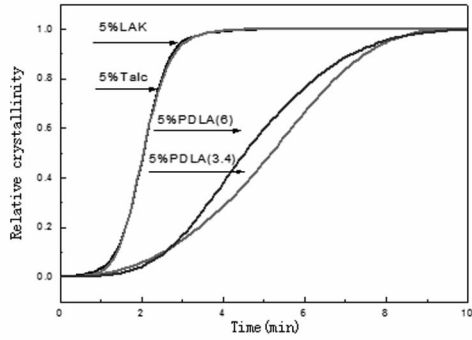


图 3 PLA 复合体系的熔融结晶时  $X$  与  $t$  的关系曲线  
Figure 3 Plots of relative crystallinity of PLA/filler composites versus time

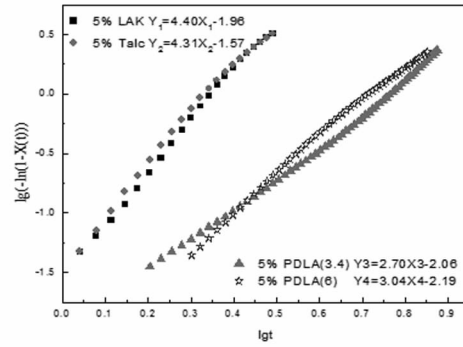


图 4 PLA 共混体系的 Avrami 方程拟合曲线  
Figure 4 Avrami plots of  $\lg(-\ln [1-X(t)])$  versus  $\lg t$  of PLA composites

出现球晶碰撞,而有些区域球晶仍未生长,推测球晶较为密集的区域是因为气泡、灰尘等杂质作为晶核促进了结晶行为;600s 时球晶继续生长,图中原本未接触的区域也出现不同程度的碰撞;840s 时结晶过程基本完成,大部分球晶碰撞、挤压,并生长的较大。图 5(b)是 PLA/5%Talc 的等温结晶过程,60s 时开始出现球晶,150s 时结晶过程基本完成,与纯的 PLA 相比结晶速度明显快了很多,而且添加粒子后成核剂的增多也使得球晶数目增加,球晶尺寸减小。图 5(c)是 PLA/5%PDLA(6)的等温结晶过程,150s 时开始出现球晶,840s 时结晶过程基本完成。和纯 PLA 的结晶过程相比,它的晶核生长变快,球晶生长速度变小,证明 PDLA 的添加在一定程度上可以增强 PLA 的结晶能力。

总的来说,粒子和聚合物的添加都能在一定程度上提高 PLA 的结晶性能,但相比于无机粒子,聚合物的效果就不是很明显了。这与 DSC 分析得到的结论是一致的。

图 5(a)是纯 PLA 球晶生长不同时期的图像,球晶结构边缘规则明显,即便在后期相互碰撞后依然可以辨别其球晶个数。图 5(c)是 PLA/5%PDLA 球晶生长不同时期的图像,图中出现的球晶结构模糊,很难辨别单个球晶。这可能是因为,在熔融结晶过程中,SC 作为成核剂,PLA 分子链扩散并在其表面的缠绕粘附,从而扰乱了 PLA 的规整排列和球晶生长方式,进而影响其形貌。

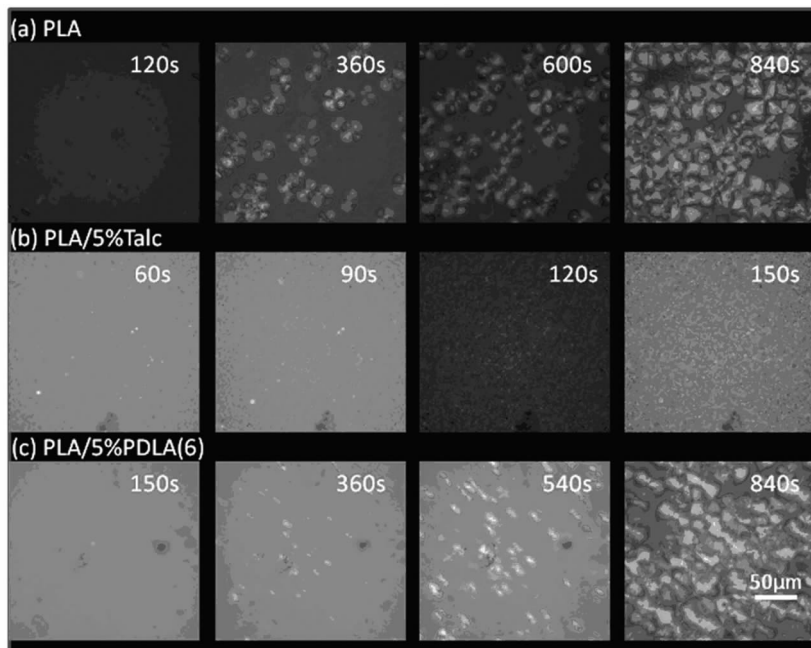


图 5 PLA 及其复合体系等温结晶过程的 POM 图像  
Figure 5 Polarized optical photomicrographs of PLA and PLA/fillers composites

### 2.3 XRD 测试

本文通过 XRD 测试方法对聚乳酸及其复合体系薄膜的晶体结构进行了分析。在测试之前,首先将试样在 90℃ 抽真空保持 4h,目的是在较高的温度下使试样完善结晶过程。

图 6 为添加了 LAK、Talc 和两种不同分子量的 PDLA 后聚乳酸体系的 XRD 图谱比较。可以发现通过溶液法制备的聚乳酸具备典型的  $\alpha$  晶型特征峰,分别是图 6(a)所示的位于 12.74°、14.87°、16.79°、19.79° 和 22.45° 的特征峰。添加了 LAK 粒子之后的 PLA 复合体系薄膜出现了相同的特征峰,除此之外的衍射峰都属于粒子自身的衍射峰。这就表明无机粒子的添加对聚乳酸的晶体类型没有改变,特别是采用溶液成膜法制备的复合体系中聚乳酸依旧以  $\alpha$  晶型存在。经过比对,Talc 和两种不同分子量的 PDLA 的添加也不会影响聚乳酸的晶型结构。由此,也可以看出,立构复合体 SC 作为晶核对 PLA 分子链的规整排列和球晶的生长方式产生影响,但并未影响聚乳酸的球晶类型。

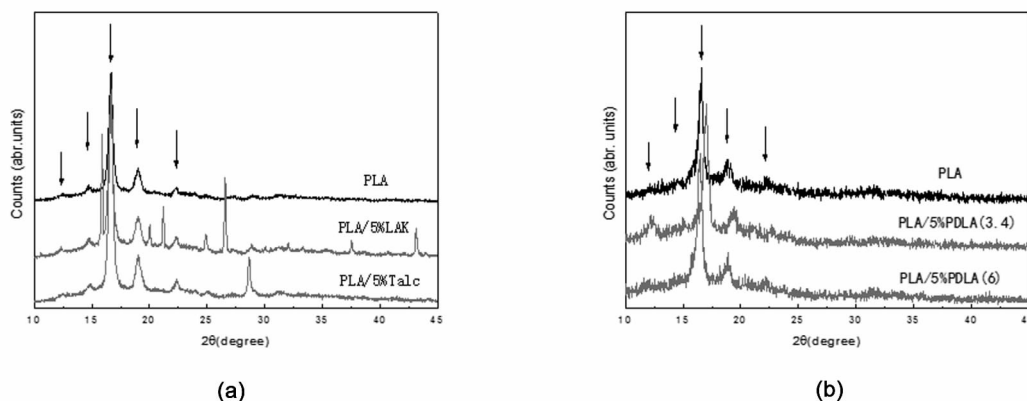


图 6 PLA、PLA/LAK 和 PLA/Talc 薄膜 XRD 测试

Figure 6 X-ray diffractograms of crystallized PLA and PLA/fillers composites

归纳上述 XRD 测试结果,无论是 LAK、Talc 还是 PDLA 的添加,通过溶液法制备的聚乳酸以及聚乳酸复合体系薄膜都以  $\alpha$  晶型存在。

## 3 结论

(1) 四种粒子(Talc、LAK、PDLA(3.4)、PDLA(6))的添加都对 PLA 的结晶行为起到一定程度的促进作用。但在相同的条件下,无机粒子 Talc 和 LAK 的结晶促进效果明显优于聚合物 PDLA 的结晶促进效果;

(2) 选择生物可降解的 PDLA 作为结晶促进剂添加到聚乳酸基体中,发现两种不同分子量的 PDLA 均有一定程度的结晶促进作用,PDLA(6)的效果优于 PDLA(3.4),但都不如无机粒子的成核效果优异。DSC 测试结果发现,PDLA 的添加促使了立构复合体 SC 在 PLA 复合体系中的形成,SC 具有较高的熔融温度(225℃),也正是由于 SC 的存在,聚乳酸复合体系在降温过程中以此为晶核,提高了整体的结晶效果;

(3) 偏光显微镜 POM 测试结果表明,无机粒子成核效果优异。通过 POM 观测到的球晶形貌比较,PLA/PDLA 体系中聚乳酸球晶形貌明显不同于其它条件下的晶体。这说明 SC 的形成不仅仅起到了成核剂的作用,同时也影响到晶体的形貌;

(4) X 射线衍射测试表明,粒子填充体系对于聚乳酸的基本晶型没有影响。通过溶液法制备的聚乳酸晶体均属于  $\alpha$  晶型。

### 参考文献:

- [1] Drumright R E, Gruber P R, Henton D E. Adv Mater, 2000, 12(23): 1841~1846.
- [2] 钮金芬,姚秉华,闫焯. 工程塑料应用, 2010, 38(4): 89~92.

- [ 3 ] 殷敬华, 莫志深. 现代高分子物理学. 北京: 科学出版社, 2001, 101~104.
- [ 4 ] 任杰, 杨军, 任天斌. 高分子通报, 2006, (12): 51~56.
- [ 5 ] Tsuji H, Sawada M, Bouapao L. Appl Mater Inter, 2009, 1(8): 1719~1730.
- [ 6 ] Sun J R, Yu H Y, Zhuang X L, Chen X S, Jing X B. J Phys Chem, 2011, 115(12): 2864~2869.
- [ 7 ] Tsuji H, Ikada Y. Macromolecules, 1991, 24(10): 5651~5662.
- [ 8 ] Harris A M, Lee E C. J Appl Polym Sci, 2008, 107(4): 2246~2255.
- [ 9 ] Miyata T, Masuko T. Polymer, 1998, 39(22): 5515~5521.

## Study on the Crystallization Behaviors of PLA and its Composites

LI Nan, SHI Xue-tao, ZHANG Guang-cheng, WANG Jian-xing, GAO Wen

(Department of Applied Chemistry, School of Science, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710129, China)

**Abstract:** In this study, the crystallization behaviors of polylactide (PLA) and its composites with different nucleating agents were investigated by differential scanning calorimetry (DSC), polarizing optical microscope (POM) and X-ray diffraction (XRD). Four different types of nucleating agents, including inorganic fillers (LAK and talc) and poly(D-lactide) (PDLA3.4 and PDLA6), can effectively enhance the crystallization behavior of PLA. Furthermore, LAK was confirmed to be the most effective one, which significantly accelerated crystallization rate and increased the crystallinity. With the addition of 5wt% LAK into PLA, the half crystallization time ( $t_{1/2}$ ) can be decreased into two minutes and the crystallinity was increased to be 33%. Based on the Avrami's equation, the inorganic fillers have no influence on the nucleation mechanism and geometry of crystal growth of PLA. However, with the addition of PDLA into the PLA matrix, the enhanced crystallization can be explained by the formation of PLA stereocomplex (PLA-SC), which was found to have a much higher melting temperature and then acted as heterogeneous nucleating agents. XRD results indicated that the addition of nucleating agents had no influence on the crystalline structure, while the addition of PDLA significantly changed the crystal morphology according to the POM investigation.

**Key words:** PLA; Nucleating agents; Crystallization behavior