

成核剂的添加对可降解材料聚乳酸 结晶性影响的研究进展

张显勇 王 忠* 付 蕾 贾仕奎

(陕西理工大学材料科学与工程学院, 汉中 723000)

摘 要 可降解材料聚乳酸(PLA)具有良好的生物相容性、优异的力学性能,在生物、医药等众多领域得到运用,被称为最具发展潜力的新型材料,但由于其结晶速率慢,加工过程中易产生二次结晶,极大影响了 PLA 的性能。适量添加异相成核剂可提高 PLA 的结晶速率,消除二次结晶,有效提高 PLA 结晶度并改善其性能,综述了近年来用于改善 PLA 结晶性能三类成核剂,包括有机类、无机类和高分子类,并展望了可降解材料 PLA 未来的发展趋势。

关键词 聚乳酸,成核剂,结晶性

Research progress on influence of nucleating agent on crystallization of degradable PLA

Zhang Xianyong Wang Zhong Fu Lei Jia Shikui

(School of Materials Science and Engineering, Shaanxi Sci-Tech University, Hanzhong 723000)

Abstract Poly lactic acid (PLA), which is biodegradable, has good bio-compatibility and excellent mechanical properties. PLA is widely used in biology, medicine and many other fields, which is called “The most promising new material”. Because the crystallization rate of PLA is slow, and it is easy to appear secondary crystal in the process, which can greatly affect the property of PLA. The addition of appropriate nucleating agent can increase the crystallization rate of PLA, and partly remove the secondary crystal, the nucleating agent can effectively improve the crystallize property and performance of PLA. Three kinds of nucleating agents for improving the crystallization properties of PLA in recent years were reviewed. Including organic, inorganic and polymer, and putting forward the degradable material PLA in the future.

Key words poly lactic acid, nucleating agent, crystallization property

聚乳酸(PLA)是一种典型的生物可降解材料,属于 α -羟基酸衍生物^[1],具有良好的生物相容性。制备 PLA 的乳酸单体来源于丰富可再生的植物资源,由植物淀粉经糖化得到葡萄糖再经过菌种发酵制成^[2-3],乳酸分子中的羟基和羧基具有较强的活性,在一定条件下可直接脱水缩合形成高分子量的 PLA,或先合成丙交酯,再由丙交酯开环聚合得到 PLA^[4-5]。PLA 具有通用高分子材料的基本特性,有着良好的机械加工性能,收缩率低,能够胜任大多数合成塑料的用途,被广泛用于包装材料、3D 打印耗材以及医疗器械等。此外,PLA 具有良好的生物降解性,废弃后 6—12 个月内能够被土壤中的微生物完全分解,生成 CO₂ 和 H₂O,对环境不会造成污染,被称为 21 世纪最具发展前景的绿色塑料。但

是,由于其结晶速率慢,在加工过程中难以完全结晶,易产生二次结晶,降低了 PLA 的结晶度,影响了其制品的性能。同时,PLA 存在断裂伸长率低、抗冲击性差、降解速率与力学强度保持时间不匹配等问题,限制了 PLA 在更多领域的应用。因此,如何提高 PLA 的结晶速率和结晶度成为改善 PLA 性能的关键,添加成核剂是一种行之有效的方法,适量添加异相成核剂可提高 PLA 的结晶速率,消除二次结晶对材料带来的不利影响。成核剂对 PLA 性能的改善成为研究热点,受到研究者的广泛关注。

1 PLA 的结晶机理及过程

PLA 的结晶过程可分为成核和晶核生长两个阶段^[6-7],在成核阶段中,PLA 分子链会逐渐有序地

基金项目:陕西省自然科学基金研究计划项目(2017JQ5071)

作者简介:张显勇(1993-),男,硕士研究生,主要从事聚合物共混改性及其微观结构与性能研究。

联系人:王忠(1961-),男,教授,研究方向为高分子材料制备与改性。

堆砌,形成具有一定尺寸的聚集态链段,当尺寸到达成核的临界值便会形成一个热力学稳定的晶核。由于 PLA 分子链位阻较大, σ 键内旋转能垒高,使得这个过程非常缓慢^[8];晶体长大过程中,PLA 分子链以晶核为中心附着点向各个方向生长,起初形成微纤晶,然后紧密堆砌呈稻草束状^[9],最终成为球晶。PLA 在加工过程中难以完成分子链的有序化排列形成稳态结构,晶核难以形成导致结晶速率慢,结晶度低。因此,提高成核速率是提高 PLA 结晶速率的关键,添加适量异相成核剂有助于降低 PLA 成核位垒,缩短晶核形成周期,从而有效提高 PLA 的结晶速率。但成核剂过量或分散不均匀会对结晶过程产生阻碍。可作为 PLA 结晶成核剂的粒子种类众多,包括无机粒子、有机分子以及高分子聚合物等,笔者对近年来多种 PLA 成核剂对 PLA 性能的影响进行了系统的介绍和分析。

1.1 无机类成核剂对 PLA 性能的影响

甄卫军等^[10]采用熔融共混法,以纳米氧化石墨烯(GO)为成核剂,制备了 PLA/GO 纳米复合材料,并对其结晶性能和微观结构进行了表征。结果表明,添加 0.5%(wt,质量分数,下同)GO 使得 PLA 纳米复合材料结晶速率明显变快,原因是 GO 在 PLA 基体中起到了良好的异相成核作用,GO 的加入使 PLA 分子链有序化排列变得容易,诱导 PLA 产生结晶,提高结晶速率的同时消除了 PLA 的冷结晶。与纯 PLA 相比,PLA/GO 复合材料的球晶数量明显增多,同时球晶尺寸减小,结晶度提高了 35%。此外,力学性能测试结果表明 1% GO 的加入有效地提高了 PLA 复合材料的断裂伸长率,使 PLA 复合材料呈现明显的韧性。兰江等^[11]同样采用熔融共混法制备了聚乙二醇(PEG)、聚乳酸-聚乙二醇嵌段共聚物(PLA-PEG)插层的有机蒙脱土(OMMT)两类成核剂,来改善 PLA 的性能。结果表明,随着成核剂 OMMT 含量的增加,PLA/OMMT 复合材料的拉伸强度出现先增大后减小的趋势。因为,当 OMMT 含量较少时,能够在 PLA 基体中均匀分散,为 PLA 分子链提供异相成核点,降低了临界成核功,随着 OMMT 含量的增加成核点随之增多,进一步完善了 PLA 的结晶,PLA/OMMT 复合材料的拉伸强度增大;但当 OMMT 的含量过大时,OMMT 在 PLA 基体中发生了团聚,阻碍了 PLA 分子链的热运动,使成核过程耗费更长的时间和能量,此时过量的 OMMT 相当于杂质,降低了 PLA 的结晶度,因此 PLA/OMMT 复合材料

拉伸强度降低。用 PLA-PEG 处理的 OMMT 对 PLA 断裂伸长率的提高效果最为显著,这是因为 PEG 具有良好的流动性,可充当 PLA 分子链的润滑剂,加快 PLA 分子链的运动,PLA-PEG 共聚物与 MMT 进行络合反应,产生强相互作用,因此增韧效果最好。此外,PLA 的复数黏度有所提高。

王劲好等^[12]为探究纳米碳管(CNTs)作为成核剂对 CNTs/PLA 复合材料性能的影响,采用溶液共混法制备酸化 CNTs/PLA 复合膜,并对其结晶性进行了研究。结果表明,加入酸化 CNTs 后 PLA 球晶晶粒的尺寸显著下降。这是因为经过酸化的 CNTs,表面接上了大量官能团,使 CNTs 具有了极性,从而更容易被浸润,能自发地均匀分散到 PLA 基体之中,没有发生团聚,起到了成核剂的作用,且由于酸化的 CNTs 分散均匀,孔隙数目多且密集,使得 CNTs/PLA 复合材料的降解性能大幅度提升。颜克福等^[13]通过双螺杆挤出机将 PLA、PEG 和滑石粉(Talc)熔融共混挤出造粒,再经吹塑成型制备 PLA/PEG/Talc 薄膜,研究了 PEG、PEG/Talc 对 PLA 结晶性能的影响。PEG 作为分子链润滑剂可加快 PLA 分子链的热运动,缩短了 PLA 分子链从无序非稳态到有序稳态的时间,从而有效提高了 PLA 的结晶速率,且 PEG 与 PLA 有着极好的相容性,随着其含量的增加,共混改性 PLA 的结晶度随之提高;加入成核剂 Talc 后,结晶速率进一步提高,原因是 Talc 作为 PLA 的成核剂,与 PEG 起到了良好的协同作用,在加快分子链运动的同时为其提供异相成核点,从成核和晶核长大两个阶段来提高结晶速率。PLA/PEG/Talc 薄膜的结晶度显著提高,结晶度最高可达 49.32%;但 PEG 的加入使得 PLA 复合薄膜材料的拉伸强度和拉伸模量逐渐下降,断裂伸长率有所上升,PEG 用量为 15%时,PLA 复合薄膜材料的纵向/横向断裂伸长率分别提高至 245.27%和 272.11%,韧性明显提升,力学性能得到改善。

1.2 有机类成核剂对 PLA 性能的影响

蔡艳华等^[14]将己二酸酐氨化得到熔点高达 240℃的酰肼类化合物己二酸二苯甲酰(ABB),以其为成核剂制备了 ABB/PLA 复合材料。胺基能有效改善 PLA 的结晶成核,适量的烷基链有助于提高成核剂与 PLA 分子链的相容性^[15]。结果表明,ABB 能够起到异相成核剂的作用,提高 PLA 的结晶速率和起始结晶温度,3% ABB 的加入使其结晶温度从 104.4℃提高至 117.6℃,表明 ABB 的加入降低了

PLA 的结晶成核功,使其在较高温度下就可以完成结晶。此外,当 ABB 的质量分数大于 1.5% 时,能够提高 PLA 的熔融流动性,显著降低了加工成型周期。李向阳等^[16]通过添加 PLA 专用成核剂酰肼类 TMC-300 来提高 PLA 的结晶速率和结晶度。结果表明,较高温度下成核剂难以有效附着在具有高运动性的 PLA 分子链上,而在较低温度下分子链运动缓慢不能有效排入晶格,纯 PLA 在 110℃ 时结晶速率最快,在此温度下等温结晶的半结晶时间仍较长约为 150s,添加 TMC-300 使得半结晶时间逐渐变短,添加 0.8% TMC-300 使得 PLA 半结晶时间缩短为 40s,有效提高了 PLA 的结晶速率。这是因为 TMC-300 是一种磷酸盐,其结构中含有苯环,能够提高成核剂的效果。成核剂均匀分散在 PLA 基体中,起到了促进结晶的效果,对 PLA 的初始分解温度未产生影响。

郑海明等^[17]利用自主合成的酰胺基有机分子 1,6-二苯基己烷基脲(NA6)作为成核剂,研究 NA6 含量对 PLA 结晶行为的影响。结果表明,NA6 熔点为 213℃,起始分解为 221.1℃,高于 PLA 的结晶温度,添加 2% NA6 使得 PLA 的冷结晶温度从 106.2℃ 降低至 88℃,分子链运动变得容易,添加 8% NA6 使其结晶温度从 106.2℃ 升至 127.1℃,使得 PLA 分子链在较高温度下就可以完成无序向有序的转变,半结晶时间从 25.8min 缩短至 1.8min,在提高结晶速率的同时使结晶度到达 65.5%,提高了 500%。原因是 NA6 能够为 PLA 结晶提供成核点,降低了 PLA 的结晶势垒和临界成核功,使 PLA 分子链获得较少的能量就可以开始运动,有效提高了 PLA/NA6 复合材料的结晶速率和结晶度。此外,PLA/NA6 复合材料的球晶尺寸显著降低,晶粒细化有利于提高 PLA 的热稳定性及力学性能。杨媛媛等^[18]将通过种子乳液聚合法制备的纳米软核/硬壳聚甲基硅氧烷/聚甲基丙烯酸甲酯粒子(PDMS/PMMA)作为成核剂,诱导 PLA 结晶。结果表明,PMMA 成功接枝到了 PDMS 表面,PDMS/PMMA 作为成核剂显著改善了 PLA 的结晶性。因为聚硅氧烷主链化学键较长且位阻小,具有良好的链段柔韧性,而具有良好的机械强度及生物相容性的 PMMA 壳层能够起到过渡的作用,增强 PDMS 和 PLA 基体的相容性,PDMS/PMMA 核壳纳米粒子能够均匀分散在 PLA 基体中,有效提高 PLA 的结晶速率,9% PDMS/PMMA 使得 PLA 复合材料的结晶度达到 39.5%,同时其拉伸强度从

65.45MPa 提高至 79.33MPa,与纯 PLA 相比拉伸强度提升了 21.2%。

1.3 高分子类成核剂对 PLA 性能的影响

张书洋等^[19]制备了四壁聚乳酸与线性聚乳酸共混物,利用四壁聚乳酸与线性聚乳酸的熔点差,当温度升高至线性聚乳酸完全熔化时,以未完全熔化的四壁聚乳酸为成核剂。结果表明,线性聚乳酸的结晶度显著提高。原因是四臂聚乳酸与线性聚乳酸具有良好的相容性,四壁聚乳酸的支链结构能够形成均匀的结晶成核点,从而促进四臂聚乳酸/线性聚乳酸共混物的结晶,加快了结晶速率,并有效抑制了二次结晶的产生,0.5% 四壁聚乳酸的加入使得线性聚乳酸的结晶度提高 1.5 倍。此外,共混物结晶的完善使得其熔点较线性聚乳酸有所提高。张荣荣等^[20]以玉米淀粉制备的淀粉纳米晶(SNC)为成核剂,通过马来酸酐和丙烯酸甲酯熔融接枝改性 PLA 作为分散助剂(mPLA),采用溶液浇注法制备了 PLA 复合材料。结果发现,仅添加 SNC 并没有起到成核的作用,反而降低了 PLA 的结晶度,增大了晶粒尺寸,加入 mPLA 使 PLA 的结晶度增大而晶粒尺寸则减小,优化了 PLA 的力学性能并提高了其热稳定性。原因是 SNC 在 PLA 基体中团聚现象较为严重,没有起到成核剂的作用,相反充当了杂质阻碍了 PLA 分子链的运动,使 PLA 复合材料结晶度降低;马来酸酐基团具有较强的极性,将马来酸酐和丙烯酸甲酯成功接枝到 PLA 分子链上,能够提高 SNC 在 PLA 基体中的分散性,并有效增强了 SNC 与 PLA 之间的结合力,加入 mPLA 使得 SNC 细化并分散均匀,有效提高了 PLA 复合材料的结晶速率和结晶度。SNC/PLA 复合材料的拉伸强度随着 mPLA 含量的增加呈先上升后下降的趋势,与未添加 mPLA 时相比,mPLA 含量为 12% 时,其拉伸强度提高了 32.1%。

刘保健等^[21]以具有柔性链段强结晶能力的聚己内酯(PCL)为成核剂,采用流延法制备消旋聚乳酸(*D,L*-PLA)和聚己内酯(PCL)共混膜。结果表明,PCL 的加入没有改变 *D,L*-PLA 的玻璃化转变温度,*D,L*-PLA 和 PCL 两者的相容性较差,随着 PCL 含量的增加,*D,L*-PLA 的结晶度先增大后减小,但均高于纯 PLA,共混膜结晶度的峰值在 PCL 含量为 0.1% 取得,此时结晶度由 4.84% 提高到 44.9%,PCL 作为异相成核剂有效诱导 *D,L*-PLA 分子链有序化排列;当 PCL 含量大于 0.1% 时,随着其含量的增大,PCL 无法均匀分散在 *D,L*-PLA

基体中,阻碍了其分子链的热运动,共混膜结晶度降低。李红月等^[22]制备了细菌纤维素/PLA(BC/PLA)互穿网络复合材料,BC是一种与植物纤维具有相同网状结构的生物高分子材料,由细菌在特定条件下合成,具有良好的生物相容性和降解性。BC作为异相成核剂,其网状结构为PLA提供了良好的缠绕骨架,显著提高了BC/PLA互穿网络复合材料的结晶成核密度,在加快结晶速率的同时细化了球晶尺寸,添加0.1%BC得到的球晶尺寸最小。此外,对BC/PLA互穿网络复合材料非等温结晶过程的研究表明,随着降温速率的增加,PLA分子链来不及排入晶格,结晶焓随之降低,当再次升温时,PLA分子链继续开始运动,完成有序化排列,产生二次结晶,降低了BC/PLA互穿网络复合材料的结晶度。

2 结论与展望

经济发展对环境造成的危害日益严重,汽车尾气的过度排放以及“白色污染”成为可持续发展的最大障碍,如何应对石油、天然气等不可再生能源的枯竭、遏制有毒有害气体的排放、减少不可降解污染物的产生成为当今时代最重要的研究课题之一。非石油基可降解材料PLA取材于绿色植物,具有良好的生物相容性、优异的机械性能和较好的力学性能,被广泛运用于医药领域、包装领域、一次性制品以及纺织领域等,其制品废弃物在土壤中被微生物完全分解,不会对环境造成污染。但PLA的结构决定其存在结晶速率慢、结晶不完善、硬度较大而韧性不足的缺点,限制了PLA在更多领域的应用。添加成核剂能够快速、有效地提高PLA的结晶速率和结晶度,显著改善PLA的力学性能以及热稳定性,使PLA制品具有更广阔的应用领域。因此,无论从能源方面还是环境方面来说,PLA的发展都具有重要意义和广阔前景。

参考文献

- [1] Fan Y Q, Yu Z Y, Cai H Y, et al. Crystallization behavior and crystallize morphology control of poly (*L*-lactic acid) through *N*, *N'*-bis(benzoyl) sebacic acid dihydrazide[J]. *Polymer Int*, 2013, 62(8): 647-657.
- [2] Shive M S, Anderson J M. Biodegradation and biocompatibility of PLA and PLGA microspheres[J]. *Adv Drug Deliv Rev*, 2012, 64(1): 5-24.
- [3] Zhou L. Research on flow behaviors and mechanisms of PLLA and PCL nano-composite mel[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2012.
- [4] Rasal R M, Janorkar A V, Hirt D E. Poly (lactic acid) modifications[J]. *Prog Polym Sci*, 2010, 35(3): 338-356.
- [5] Georgakilas V, Otyepka M, Bourlinos A B, et al. Functional of graphene: covalent and non-covalent approaches, derivatives and applications[J]. *Chem Rev*, 2012, 112(11): 6156-6214.
- [6] Bai H W, Zhang W Y, Deng H, et al. Control of crystal morphology in poly(*L*-lactic acid) by adding nucleating agent[J]. *Macro molecules*, 2011, 44(6): 1233-1237.
- [7] Mallet B, Lamnawar K, Maazouz A. Improvement of blown film extrusion of poly (lactic acid): structure processing-properties relationships[J]. *Polym Eng Sci*, 2014, 54(4): 840-857.
- [8] Chen X, Zhao B W, Han P, et al. Temperature and pH-sensitive membrane formed from blends of poly (vinylidene fluoride)-graft-poly (*N*-isopropylacrylamide) and poly (acrylic acid) microgels[J]. *React Funct Polym*, 2014, 84(5): 10-20.
- [9] Rathi S, Kalish J P, Coughlin B. Utilization of oligo (lactic acid) for studies of chain conformation and chain packing in poly (lactic acid) [J]. *Macro molecules*, 2011, 44(9): 3410-3415.
- [10] 甄卫军, 王文涛, 李进. 聚乳酸/氧化石墨烯纳米复合材料的结构与性能[J]. *高分子材料科学与工程*, 2015, 31(4): 152-157.
- [11] 兰江, 陈金耀, 曹亚, 等. 聚乳酸/蒙脱土纳米复合材料的力学性能和流变性能[J]. *高分子材料科学与工程*, 2009, 25(7): 87-93.
- [12] 王劲好, 石坚, 郑来云. 碳纳米管/PLA 复合材料制备及性能[J]. *复合材料学报*, 2012, 29(6): 50-54.
- [13] 颜克福, 何继敏, 李珊珊, 等. 聚乙二醇/滑石粉共混改性聚乳酸及吹塑薄膜性能的研究[J]. *塑料工业*, 2015, 43(5): 98-101.
- [14] 蔡艳华, 任莉平. 成核剂己二酸二苯甲酰胺对聚乳酸性能的影响[J]. *高分子材料科学与工程*, 2016, 32(8): 59-68.
- [15] Cai Y H, Tang Y, Zhao L S. Poly(*L*-lactic acid) with organic nucleating agent *N*, *N*, *N'*-tris (1*h*-benzotriazole) trimesinic acid ac-ethydrizide: crystallization and melting behavior[J]. *J Appl Polym Sci*, 2015, 132(32): 1-9.
- [16] 李向阳, 高向华, 毛晨曦, 等. 成核剂 TMC-300 对聚乳酸结晶的影响[J]. *塑料工业*, 2014, 42(6): 108-111.
- [17] 郑海明, 马猛, 郑期强, 等. 一种酰胺类成核剂对聚乳酸结晶行为的影响[J]. *材料科学与工程学报*, 2016, 34(6): 941-946.
- [18] 杨媛媛, 王新龙. 核/壳结构 PDMS/PMMA 纳米粒子改性聚乳酸[J]. *塑料*, 2015, 44(1): 22-25.
- [19] 张书洋, 陈哲峰, 吴枫, 等. 四臂聚乳酸/线性聚乳酸共混物的结晶行为及机理研究[J]. *高分子学报*, 2016, 5(5): 680-684.
- [20] 张荣荣, 曹兴罗, 卫华, 等. 淀粉纳米晶/聚乳酸复合材料的制备与性能研究[J]. *功能材料*, 2016, 41(11): 11173-11181.
- [21] 刘保健, 范洁, 王海花. 聚乳酸/聚己内酯共混膜的结晶机理[J]. *高分子材料科学与工程*, 2016, 36(1): 74-78.
- [22] 李红月, 卢秀萍, 杨华, 等. 细菌纤维素/聚乳酸互穿网络复合材料的结晶与熔融[J]. *复合材料学报*, 2015, 32(5): 1294-1330.

收稿日期: 2017-07-03

修稿日期: 2017-08-23