

成核剂对聚左旋乳酸和聚右旋乳酸共混物 结晶性能的调控

杨 博 李 琦 李晓露 张瑞琪 董振峰 张秀芹*

(北京服装学院服装材料研究开发与评价北京市重点实验室,
北京市纺织纳米纤维工程技术研究中心,北京 100029)

摘 要 向聚左旋乳酸/聚右旋乳酸(PLLA/PDLA)共混物中添加成核剂苯基磷酸锌(TMC-210)来调控其结晶行为。采用差示扫描量热仪(DSC)和广角 X-ray 衍射仪系统表征不同结晶条件下成核剂对 PLLA/PDLA 共混物结晶行为的影响。结果表明:成核剂 TMC-210 对 PLLA/PDLA 共混物中的立构晶(SC 晶)有促进成核作用,最佳含量为 0.8%(wt,质量分数,下同);PLLA/PDLA 在高于 150℃ 条件下等温 10min,无晶体形成,0.8% TMC-210 的加入显著提高了 PLLA/PDLA 共混物在高温下 SC 晶的结晶速度,在 170℃ 等温时 SC 晶的半结晶时间为 0.84min;在升降温的结晶过程中,PLLA/PDLA/TMC 样品最终 SC 晶的含量高于 PLLA/PDL 样品,表明成核剂 TMC 在促进 PLLA/PDLA 共混物中 SC 晶的形成效果显著。

关键词 聚乳酸,成核剂,立构晶,结晶

Influence of nucleating agent on crystallization behavior of *L*-polylactic acid/*D*-polylactic acid

Yang Bo Li Qi Li Xiaolu Zhang Ruiqi Dong Zhenfeng Zhang Xiuqin

(Beijing Key Laboratory of Clothing Materials R&D and Assessment, Beijing Engineering
Research Center of Textile Nanofiber, Beijing Institute of Fashion Technology, Beijing 100029)

Abstract The crystallization behavior of PLLA/PDLA blends was regulated by adding phenyl zinc phosphate (TMC-210) nucleating agent. The effect of nucleating agent on the crystallization behavior of blends was studied by differential scanning calorimetry (DSC) and wide angle X-ray diffractometer (WAXD). The results showed that the TMC-210 had nucleation effect on the stereo complex crystals of blends, and the best content was 0.8wt%. There was no formation of crystals when PLLA/PDLA were isothermally crystallization above 150℃ for 10min. However, the addition of TMC-210 (0.8wt%) significantly increased the crystallization rate of stereo complex crystals of blends at high temperatures and the half-crystallization time of stereo complex crystals at 170℃ was 0.84min. Moreover, during the heating and cooling, the final content of stereo complex crystals of PLLA/PDLA/TMC sample was higher than that of PLLA/PDLA sample. The above results suggest that the TMC-210 nucleating agent can significantly prompted the formation of stereo complex crystals in PLLA/PDLA blend.

Key words polylactic acid, nucleating agent, stereo complex crystal, crystallization

聚乳酸(PLA)是一种具有生物可降解和生物相容性的环境友好材料^[1-3]。在通常结晶条件下,PLA 主要形成 α 晶。其旋光异构体聚左旋乳酸(PLLA)和聚右旋乳酸(PDLA)共混可形成新的晶型——立构晶(SC 晶),其熔点比 α 晶熔点高 50℃ 左右^[4],为耐热 PLA 的研制提供了一种途径。但是在结晶过程中,SC 晶和 α 晶的结晶存在竞争关系^[5],提高

PLLA/PDLA 共混物中 SC 晶的结晶速率成为研究者的关注重点。

添加成核剂是一种简单有效的提高聚合物结晶的方法,尤其是对 SC 晶有选择性成核的成核剂,是提高 PLLA/PDLA 共混物中 SC 晶的结晶速率和含量的有效方法。如 Urayama 等^[6]报道了一种有机磷酸酯铝盐类和水滑石的复合成核剂,加入 PLLA/

基金项目:国家自然科学基金(51673003,51628301);科技部重点基础材料技术提升与产业化重点专项(2017YFB0309300)

作者简介:杨博(1995-),男,硕士研究生,主要研究方向为聚乳酸结晶性能的调控。

联系人:张秀芹。

PDLA 共混物后,能有效抑制共混物中 α 晶的形成,提高 SC 晶的含量。熊祖江等^[7-9]发现成核剂 TMB-5 能高效促进 PLLA/PDLA 共混物内 SC 晶的生成,当加入含量为 0.5% (wt, 质量分数,下同)时,PLLA/PDLA 共混物内只有 SC 晶生成。

本研究选用苯基磷酸锌(TMC-210)作为 PLLA/PDLA 共混物的成核剂,研究了成核剂的含量以及不同结晶条件对 PLLA/PDLA 共混物结晶性能尤其是对 SC 晶结晶的影响。

1 实验部分

1.1 原料与试剂

PLLA 树脂 [$M_w = 11.3 \times 10^4$ g/mol, $M_n = 4.7 \times 10^4$ g/mol, 聚合物分散性指数(PDI)=2.61], 浙江海正公司; PDLA ($M_w = 14 \times 10^4$ g/mol, $M_n = 9.5 \times 10^4$ g/mol, PDI=1.5), 济南岱罡生物工程有限公司; 三氯甲烷(分子量为 119.3 g/mol), 北京化工厂; 苯基磷酸锌(TMC-210), 山西化工研究院。

1.2 仪器

密炼机(Haake), Thermo Fisher Scientific; 压膜机(LP20-B), LABTECH; 差示热描量热仪(DSC Diamond), TA Instruments; 拉伸热台(TST350), Linkam; X-ray 衍射仪(D8 DISCOVER), Bruker。

1.3 样品制备

溶液共混:将 PLLA 和 PDLA 按照 50:50 的比例溶于 50℃ 氯仿溶液中,溶液浓度为 2 g/dL; 加入成核剂,快速搅拌 2 h 后将共混物溶液倒入培养皿中,在通风橱内室温放置 1 d,完全去除溶剂后获得 PLLA/PDLA 复合物膜样品。

熔融共混:将 PLLA 和 PDLA 按照 50:50 的比例与 0.8% 的成核剂 TMC-210 一起放入密炼机中,密炼温度设定为 200℃,转子转速为 50 r/min,密炼时间为 5 min。

拉伸样条的制备:样品先在 80℃ 的真空干燥箱里干燥 12 h,然后在压膜机(LP20-B LABTECH)上进行熔融压膜。上热板和下热板的加热温度均设置为 250℃,加热区压膜时间设为 3 min,冷却区压膜时间设置为 3 min; 使用钢板模具厚度为 0.5 mm。将制得的膜采用裁样机进行裁剪,裁成总长为 24.0 mm、中间长度为 4.0 mm、宽为 2.0 mm 的哑铃型拉伸样条。

1.4 测试与表征

非等温结晶测试:采用美国 TA 公司的差示扫描量热仪(DSC Q2000, TA Instruments)测试,样品

的质量约为 5~9 mg。在氮气气氛保护下,样品以 30℃/min 的速度升温至 250℃,等温 3 min,以 10℃/min 的降温速率降温至 30℃;再以 10℃/min 的升温速率升温至 250℃,记录样品的降温曲线和第二次升温曲线。

等温结晶测试:采用美国 PE 公司的差示热描量热仪(DSC Diamond, TA Instruments)进行。在氮气气氛下,样品以 60℃/min 的升温速率升温至 250℃,在 250℃ 等温 3 min;以 60℃/min 降温至等温结晶温度,等温结晶 10 min;再以 5℃/min 的升温速率升温至 250℃,记录样品的等温结晶曲线和熔融曲线。样品结晶度的计算公式见式(1)。

$$X_c = \frac{\Delta H_m - \Delta H_c}{\Delta H_m^0} \quad (1)$$

式中, X_c 为样品结晶度,%; ΔH_m 为试样熔融所需的热焓, J/g; ΔH_c 为冷结晶时释放的热焓, J/g; ΔH_m^0 为 PLA100% 结晶时熔融热焓, 为 93.7 J/g。

原位广角 X-ray 衍射(WAXD)测试:采用美国 Bruker 公司 X-ray 衍射仪(D8 DISCOVER)进行测试,波长为 0.154 nm。将拉伸样条放入拉伸热台(Linkam TST350)中进行拉伸,拉伸温度为 60℃,拉伸倍数为 5 倍,拉伸速率为 150 μ m/s。拉伸结束后,热台以 30℃/min 升温速率升温至 210℃,等温 10 min,再以 10℃/min 降温速率降温至 60℃。在升降温过程中,对样品进行原位 WAXD 测试。衍射花样通过二维面探测器收集,分辨率为 2048 $\times$ 2048 pixels,曝光时间为 60 s,样品到探测器的距离为 85.6 mm。所有图像都扣除背景散射和空气散射的影响。

对一维广角 X 射线强度曲线进行分峰处理后,通过公式(2)~(4)计算各相相对含量(X)。

$$X_\alpha = \frac{I_\alpha}{I_\alpha + I_{SC} + I_a} \quad (2)$$

$$X_{SC} = \frac{I_{SC}}{I_\alpha + I_{SC} + I_a} \quad (3)$$

$$X_a = \frac{I_a}{I_\alpha + I_{SC} + I_a} \quad (4)$$

式中, X_α 、 X_{SC} 和 X_a 分别代表 α 晶的含量、SC 晶的含量和无定型的含量,%; I_α 、 I_{SC} 和 I_a 分别代表 α 晶、SC 晶和无定形区的峰的积分强度, a. u.。

2 结果与讨论

2.1 成核剂含量对 PLLA/PDLA 结晶性能的影响

成核剂的含量是影响聚合物结晶速率的主要因素。图 1 为 PLLA/PDLA 中加入不同含量成核剂

TMC-210 共混物的 DSC 曲线。结果显示,未加成核剂的 PLLA/PDLA 在降温和第二次升温过程中,结晶峰和 SC 晶的熔融峰小。当加入成核剂 TMC-210 后,共混物在降温过程中出现两个结晶峰[图 1(a)],并且随着成核剂 TMC-210 含量的增加,高温处的结晶峰强度和温度上升,最高达到 187℃ 左右。根据 SC 晶和 α 晶熔点的差异,高温处的结晶峰归于 SC 晶的结晶。成核剂 TMC-210 的加入大幅度提高了 PLLA/PDLA 共混物中 SC 晶的形成速度,具体结果如表 1 所示。当成核剂 TMC-210 含量为 0.5% 和 0.8% 时,共混物中 SC 晶的熔融峰焓值分别为 21.4 J/g 和 67.2 J/g; 进一步增加成核剂的含量,SC 晶的熔融焓值略微上升。综合考虑成核效率和成本,成核剂的含量选择为 0.8%,样品名称简写为 PLLA/PDLA/TMC。

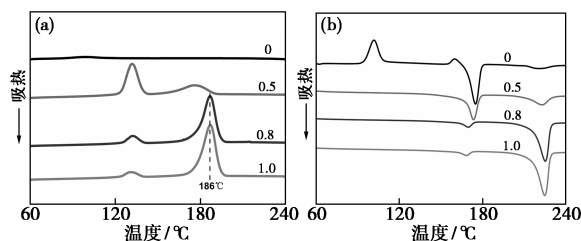


图 1 不同 TMC-210 含量的 PLLA/PDLA 共混物的 DSC 曲线图

[(a)降温曲线图;(b)第二次升温曲线图]

表 1 不同 TMC-210 含量的 PLLA/PDLA 样品 DSC 数据

TMC-210/%	降温		升温				
	$T_c/^\circ\text{C}$	$T_{m,\alpha}/^\circ\text{C}$	$\Delta H_{m,\alpha}/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$T_{m,SC}/^\circ\text{C}$	$\Delta H_{m,SC}/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$X_\alpha/\%$	$X_{SC}/\%$
0	98.0	168.1	20.5	221.3	7.7	22.1	5.4
0.5	131.8/175.8	173.3	38.6	222.9	21.4	41.5	15.0
0.8	131.9/186.7	169.7	6.9	225.1	67.2	7.4	47.0
1.0	130.5/187.0	168.5	4.9	224.7	71.5	5.3	50.0

注: T_c 为降温过程的结晶温度; $T_{m,\alpha}$ 为 α 晶体的熔融温度; $\Delta H_{m,\alpha}$ 为 α 晶体熔融峰的焓值; $T_{m,SC}$ 为 SC 晶晶体熔融的温度; $\Delta H_{m,SC}$ 为 SC 晶晶体熔融峰的焓值。

2.2 PLLA/PDLA 共混物的等温结晶行为研究

成核剂的加入对 PLLA/PDLA 等温结晶行为的影响如图 2 和表 2 所示。PLLA/PDLA 样品在 160~170℃ 范围内等温结晶,无明显等温结晶峰。结合图 2(b) 发现,PLLA/PDLA 样品在 160~170℃ 温度区间,无晶体形成。降低等温结晶温度至 150℃ 或者低于 150℃ 时,在随后的 DSC 升温曲线中,出现 α 晶和 SC 晶的熔融峰,但是 SC 晶的熔融

焓值低。对于 PLLA/PDLA/TMC 样品,图 2(d) 的结果显示,在等温结晶温度为 200℃ 时,共混物中仍有 SC 晶的形成。表明成核剂的加入提高了 PLLA/PDLA 共混物的结晶温度,对共混物中 SC 晶的形成具有促进作用。

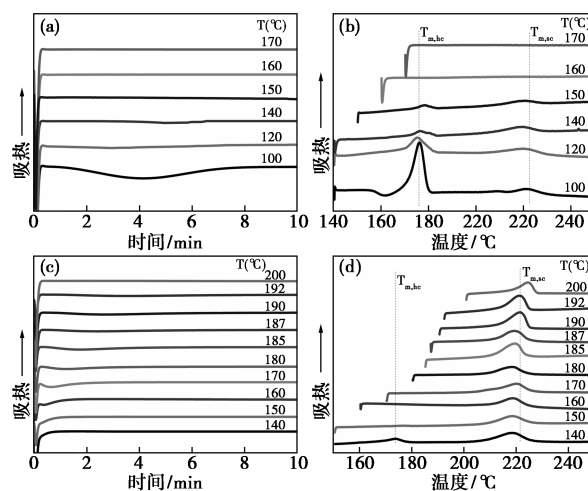


图 2 PLLA/PDLA 和 PLLA/PDLA/TMC 的等温曲线图

[(a)、(c)为 PLLA/PDLA、PLLA/PDLA/TMC 在不同温度下等温结晶 10min 曲线图;(b)、(d)为 PLLA/PDLA、PLLA/PDLA/TMC 在不同温度下等温 10min 后的升温曲线图]

表 2 PLLA/PDLA/TMC 样品在不同温度下等温结晶后升温曲线的 DSC 数据和半结晶时间

等温温度/ ℃	10℃/min 升温			
	$t_{1/2}/\text{min}$	$T_{m,SC}/^\circ\text{C}$	$\Delta H_{m,SC}/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$X_{SC}/\%$
140	—	218.54	28.97	20.25
150	—	218.56	27.00	18.88
160	—	218.91	26.29	18.38
170	0.84	220.15	26.68	18.66
180	1.60	218.46	28.18	19.71
185	2.16	219.50	30.71	21.48
187	2.71	219.58	29.87	20.89
190	2.75	221.08	33.69	23.56
192	3.81	221.08	32.26	23.26
200	—	224.54	23.94	23.94

等温结晶过程中的相对结晶度(X_t)可以通过 t 时间放热峰的面积与整个放热峰面积之比得到,见公式(5)。

$$X_t = \frac{\int_0^t \left(\frac{dH}{dt}\right) dt}{\int_0^\infty \left(\frac{dH}{dt}\right) dt} \quad (5)$$

式中, X_t 为相对结晶度,%; dH/dt 为热流率, W。

根据图2的等温结晶曲线和公式(5),可以得出不同等温结晶温度下 PLLA/PDLA/TMC 相对结晶度随时间的变化曲线,如图3所示。

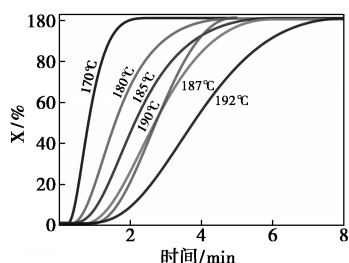


图3 PLLA/PDLA/TMC 共混物相对结晶度随等温结晶时间的变化曲线图

表2是由图2中的等温图经过数据分析得到,由表2可知,在可测定的温度范围内,等温结晶温度为170℃时,PLLA/PDLA/TMC 共混物中 SC 晶的半结晶时间($t_{1/2}$)降低至0.84min,进一步表明成核剂 TMC-210 的加入可有效促进 PLLA/PDLA 在高温下结晶,从而可使共混物中只形成 SC 晶,抑制 α 晶的生成。

2.3 PLLA/PDLA 共混物升降温过程中的结晶行为研究

聚合物在使用过程中,常常需要对其进行拉伸取向。在取向条件下,成核剂如何影响 PLLA/PDLA 共混物的结晶行为需要予以关注。将 PLLA/PDLA 和 PLLA/PDLA/TMC 样品分别在60℃下拉伸至5倍,获得取向样品,研究取向样品在升降温过程中的结晶行为,结果如图4和图5所示。

由图4可见,在初始条件下,样条内部均为无定形区,没有结晶。拉伸5倍结束后,无定形区取向,样品中仍然没有晶体的形成。在样品快速升温至210℃时,两种样品形成的晶体存在明显差异:对于 PLLA/PDLA/TMC 样品,在升温过程中,由于结晶速度快,形成的是取向的晶体;而 PLLA/PDLA 的样品,由于结晶速度慢,在升温过程中,解取向,形成的是无取向的晶体。当温度升到210℃时, α 晶熔融,剩余或者生成的 SC 晶的晶体无取向。这是因为 α 晶向 SC 晶的转化属于 α 晶的熔融再形成 SC 晶的过程^[10]。因此,即使初始的 α 晶具有高取向,随着温度的升高, α 晶体发生熔融和解取向,从而形成无取向的 SC 晶。

图5为样条从210℃降温(每隔15℃扫描一次)过程中的一维 WAXS 曲线图。由图可见,在210℃条件下,两种样品均显示出 SC 晶的衍射峰。随着

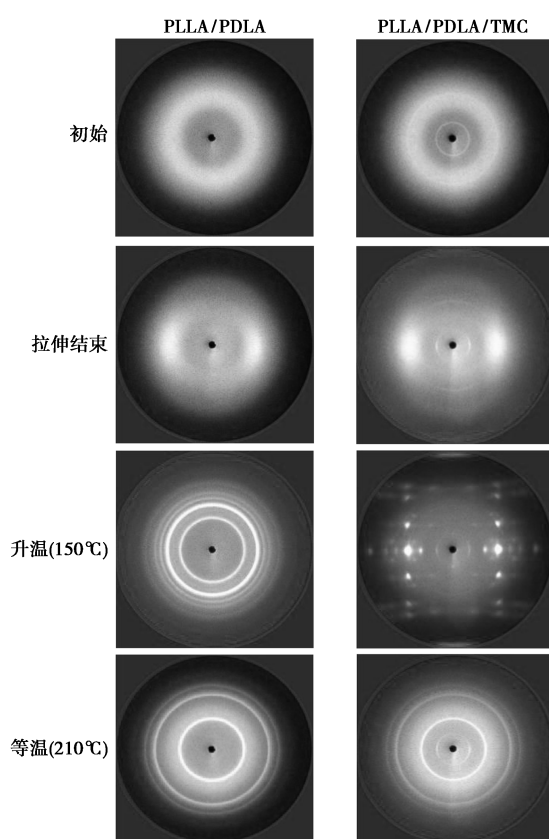


图4 在温度60℃下拉伸5倍的样条在不同阶段的二维 WAXS 图

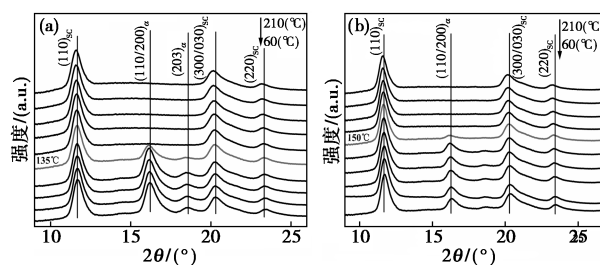


图5 在60℃下拉伸5倍的样条从210℃降温的一维原位 WAXS 曲线图

[(a) PLLA/PDLA; (b) PLLA/PDLA/TMC]

温度的下降,两种样品的 SC 晶的衍射峰均增强。并且,PLLA/PDLA/TMC 样条在降温至150℃时,出现 α 晶的(110/200)晶面衍射峰,比 PLLA/PDLA 共混物出现 α 晶体的温度高15℃,这源于 SC 晶对 α 晶的成核作用。当样品降至室温60℃时,不同晶体的含量如表3所示。由表3可见,PLLA/PDLA/TMC 共混物的 SC 晶的含量达到35.37%,比 PLLA/PDLA 样品高出10%。由于 PLLA/PDLA/TMC 共混物中 SC 晶含量高,虽然其出现 α 晶早,但是 α 晶的结晶度低。由此可见,成核剂 TMC-210 的加入,可促进 PLLA/PDLA 共混物优先形成 SC

晶,提高 SC 晶的形成速度。

表 3 温度降至 60℃ 的样条内部不同晶体的含量

样品	$X_{sc}/\%$	$X_a/\%$
PLLA/PDLA	25.95	13.66
PLLA/PDLA/TMC	35.37	5.47

3 结论

成核剂 TMC-210 对 PLLA/PDLA 共混物中的 SC 晶有明显成核作用,最佳含量为 0.8%。在该含量条件下,PLLA/PDLA/TMC 在降温过程中,在 186.7℃ 出现 SC 晶的结晶峰,而 PLLA/PDLA 在降温过程中基本不结晶。PLLA/PDLA 在高于 150℃ 条件下等温 10min,无晶体形成,0.8% TMC-210 的加入显著提高了 PLLA/PDLA 共混物在高温下 SC 晶的结晶速度,在 170℃ 等温时 SC 晶的半结晶时间为 0.84min。在升降温的结晶过程中,PLLA/PDLA/TMC 样品最终 SC 晶的含量高于 PLLA/PDLA 样品,表明成核剂 TMC-210 在促进 PLLA/PDLA 共混物中 SC 晶的形成效果显著。

参考文献

- [1] Auras R, Harte B, Selke S. An overview of polylactides as packaging materials[J]. Macromolecular Bioscience, 2004, 4(9):835-861.
- [2] 李文飞,刘军海.聚乳酸改性的研究进展[J].化工新材料,

2011,39(1):25-27.

- [3] 高翠丽,夏延致,纪全,等.聚乳酸的改性研究[J].材料导报, 2006,20(5):372-374.
- [4] Ikada Y, Jamshidi K, Tsuji H, et al. Stereocomplex formation between enantiomeric poly(lactides)[J]. Macromolecules, 1987,20:904-906.
- [5] He Y, Xu Y, Wei J, et al. Unique crystallization behavior of poly(l-lactide)/poly(d-lactide) stereocomplex depending on initial melt states[J]. Polymer, 2008, 49(26):5670-5675.
- [6] Urayama H, Kanamori T, Fukushima K, et al. Controlled crystal nucleation in the melt-crystallization of poly(l-lactide) and poly(l-lactide)/poly(d-lactide) stereocomplex[J]. Polymer, 2003, 44(19):5635-5641.
- [7] Xiong Z, Zhang X, Wang R, et al. Favorable formation of stereocomplex crystals in poly(l-lactide)/poly(d-lactide) blends by selective nucleation[J]. Polymer, 2015, 76:98-104.
- [8] Han L, Pan P, Shan G, et al. Stereocomplex crystallization of high-molecular-weight poly(l-lactic acid)/poly(d-lactic acid) racemic blends promoted by a selective nucleator[J]. Polymer, 2015, 63:144-153.
- [9] Urayama H, Kanamori T, Fukushima K, et al. Controlled crystal nucleation in the melt-crystallization of poly(l-lactide) and poly(l-lactide)/poly(d-lactide) stereocomplex[J]. Polymer, 2003, 44(19):5635-5641.
- [10] Zhang J, Tashiro K, Tsuji H, et al. Investigation of phase transitional behavior of poly(l-lactide)/poly(d-lactide) blend used to prepare the highly-oriented stereocomplex[J]. Macromolecules, 2007, 40(4):1049-1054.

收稿日期:2017-09-14

修稿日期:2017-12-05

宁波材料所在柔性氧化物神经形态晶体管研究方面取得进展

近年来,基于器件层面构建人工生物神经系统,也正在成为 AI 领域的一个重要分支。突触作为人脑认知行为的基本单元,是神经元间发生联系的关键部位,是构建人工神经网络的重要出发点。在突触仿生电子学方面,目前的研究主要包括两端阻变器件和三端晶体管,这类器件已经模仿了一些从简单到复杂的各种突触功能和神经元功能,有着潜在的应用前景。

近日,中国科学院宁波材料技术与工程研究所功能材料界面物理与器件应用团队在柔性神经形态器件研究方面取得了新的进展,其在未来柔性神经形态平台构筑上有着潜在的应用。他们在柔性 PET 衬底上制备了以壳聚糖薄膜作为栅介质的、具有学习行为的 ITO 突触晶体管,其在机械弯曲应力作用 1000 次后,器件各项性能参数保持稳定;在栅极偏压应力作用 8000s 后,发现器件阈值电压呈现一定的漂移,说明研制的晶体管具备学习能力。

随后,在研制的柔性 ITO 薄膜晶体管上模拟了三种突触功能:突触后兴奋电流(EPSC)、双脉冲易化(PPF)和尖峰时序依赖可塑性(STDP)。1968 年,Atkinson 和 Shiffrin 从心理学层面提出了“人脑多重记忆模型”:感知记忆(SM)到短时程记忆(STM)以及短程记忆到长时程记忆(LTM)的转化过程。该团队通过栅脉冲刺激频率和栅脉冲刺激强

度的设计,在单一突触晶体管上实现了对“人脑多重记忆模型”的模仿。

生理学上著名的“巴普洛夫狗条件反射”(即经典条件反射实验)是一类重要的联想学习行为,其反映了条件刺激和非条件刺激先后关系对神经元活性的影响行为,在单一器件上实现这一联想学习行为的模仿是类脑神经形态器件的重要研究内容。值得指出的是,STDP 学习法则是重要的突触学习行为,对神经系统认知行为具有重要作用,反映了前、后突触刺激对突触权重的影响规律,是调节高级神经活动的重要突触学习机制。

可以看出,条件反射与 STDP 学习法则具有一定的相似性,受此启发,该团队研制了可重复粘贴的氧化物神经形态晶体管,采用透明聚酰亚胺(PI)胶带作为衬底,随后设计了不同波形的突触刺激,成功在单一器件上模仿了生物突触中的四类 STDP 学习行为,包括 Hebbian STDP,反 Hebbian STDP,对称 STDP 及视觉 STDP。Hebbian STDP 的测试曲线拟合参数与生物突触上实测的参数相近,表明该种神经形态晶体管具有类脑操作特性。基于 STDP 学习法则,无需外加复杂电路和元器件,即可在单一神经形态晶体管上实现对经典条件反射行为的模仿,包括信息的获取、消退和恢复。(新型)