



# 多臂聚乳酸对线型聚乳酸结晶的促进作用

程海波<sup>a,b</sup> 陈学思<sup>a</sup> 肖海华<sup>a,b</sup> 胡秀丽<sup>a</sup> 景遐斌<sup>a\*</sup>

(<sup>a</sup>中国科学院长春应用化学研究所高分子物理与化学国家重点实验室 长春 130022; <sup>b</sup>中国科学院研究生院 北京)

**摘要** 以多端羟基聚酯为引发剂,经丙交酯开环聚合得到多臂聚乳酸(MA-PLA)。MA-PLA在DSC二次升温过程中,出现明显的冷结晶峰(41.5 J/g)和熔融峰(42.5 J/g),而工业产品聚乳酸 PLLA 3051D 没有这2个峰,确认该多臂聚乳酸的结晶能力优于3051D。MA-PLA多臂聚乳酸的左旋乳酸单元含量为97%,高于3051D的91%。将MA-PLA与PLLA 3051D共混后,在DSC二次升温过程中出现了熔融峰和冷结晶峰。偏光显微镜观察表明,共混物的成核速率和初期球晶生长速度加快。等温结晶动力学数据表明,110℃等温结晶的半结晶时间由空白样品的53.6 min缩短至共混物的31.7 min,Avrami指数 $n$ 由空白样品的2.25增加至共混物的2.60,可见多臂聚乳酸对线形聚乳酸结晶性能的改善,主要是加快了成核速率。

**关键词** 多臂聚乳酸,结晶,球晶,成核

中图分类号:O631.2

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2010)07-0754-05

DOI:10.3724/SP.J.1095.2010.90720

聚乳酸(PLLA)具有良好的生物相容性和可降解性<sup>[1]</sup>,是可循环再生的绿色环保塑料。它具有与聚丙烯、聚乙烯等通用塑料相似的加工性能和机械物理性能,具有广泛的用途和巨大的市场潜力。

但是聚乳酸有明显的缺点:热稳定性差;脆性较强(断裂伸长率较低);结晶较慢,注射成型困难;熔体强度很低,不能吹塑成膜,更不能发泡成型。这些缺点限制了聚乳酸的实际应用范围。为此对之进行了一系列的改进研究,如添加增塑剂<sup>[2]</sup>、与其它生物降解高分子共混<sup>[3-4]</sup>或接枝共聚<sup>[5-6]</sup>等。工业产品PLLA 3051D作为注射规格的产品,结晶度低,结晶速度慢,很难满足快速注射成型的要求,往往通过添加成核剂提高其成核和晶体增长速度<sup>[7-9]</sup>。

由于树形和超支化聚合物合成技术的发展,多羟基聚酯的合成成为可能,进而有多臂聚乳酸的报道<sup>[10]</sup>。但很少见到用多臂聚乳酸共混改性线形聚乳酸的报道<sup>[11]</sup>。本工作用自制的多臂聚乳酸与市售线形聚乳酸共混,观察多臂聚乳酸对线形聚乳酸结晶的影响。由于多臂聚乳酸和线形聚乳酸分子链结构相同,此共混体系应当有很好的相容性,可能表现出长链支化聚合物的特性,如流体力学体积减少,粘度降低,熔体强度增加等。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂和仪器

聚乳酸(PLLA),规格3051D(美国NatureWorks公司)。季戊四醇、2,2-二羟甲基丙酸和辛酸亚锡(美国Aldrich),分析纯。丙交酯,聚合前用乙酸乙酯重结晶3次。氯仿和甲醇均为分析纯。

DSC Q100型示差扫描量热仪(美国),样品用量4~6 mg,温度范围20~200℃,升温速率5℃/min或者10℃/min。等温结晶条件:从室温以50℃/min升温至180℃,保温3 min,以50℃/min降温至110℃,保持恒温,记录DSC曲线。N<sub>2</sub>气氛,流速50 mL/min。

Microphoto Linkam TM600型偏光显微镜(POM,德国)。薄膜样品置热台上,从室温以50℃/min升

温至 180 °C,保温 3 min,以 50 °C/min 降温至 110 °C 并保持 1 h。样品制备方法:配成质量分数 1% 的聚合物氯仿溶液,取 50  $\mu$ L 溶液滴于直径为 25 mm 的盖玻片上,放置 3 d,脱去全部氯仿。刻取 POM 照片中球晶部分称重,得到球晶所占整个视野的面积百分比,作为结晶度的度量。

装有 Waters Styragel HT6E 柱子和折射检测器的 Waters 410 型 GPC 系统(美国),测量温度 35 °C,溶剂为氯仿,流速 1.0 mL/min,分子量以聚乳酸为标准物。

Burker Av 600 MHz 型核磁共振波谱仪(德国),溶剂为氘代氯仿,采用同核去偶方法记谱。

## 1.2 多臂聚乳酸的制备

采用准一步法<sup>[12]</sup>,以季戊四醇为核,2,2-二羟甲基丙酸为支化单体,合成第三代末端多羟基的超支化聚酯分子。由聚合物收率估算,分子量约  $3.4 \times 10^3$ ,理论端羟基 16 个。在辛酸亚锡催化下,以此超支化分子引发丙交酯开环聚合<sup>[10]</sup>。聚合物用氯仿溶解,在甲醇中沉淀,60 °C 真空干燥,得多臂聚乳酸 MA-PLA ( $M_n$   $4.76 \times 10^4$ , PDI 1.51)。

## 1.3 多臂聚乳酸和线型聚乳酸的共混

用 GPC 方法实测商品 PLLA 3051D(以下简称 3051D)的分子量为  $4.64 \times 10^4$ ,分散指数 PDI = 1.31。将 3051D 和自制多臂聚乳酸 MA-PLA 在 60 °C 真空干燥 8 h,在 XSS-300 密炼机上共混,共混温度为 180 °C,每次密炼量为 60 g。先在 15 r/min 的转速下添加样品,3 min 后调至 30 r/min,捏合 3 min,取出共混物熔体,冷却,进行相关测试。多臂聚乳酸 MA-PLA 在共混物中的质量分数为 6%,所得到的共混物记作“3051D/6% MA-PLA”。空白样品 3051D 同样密炼,以便与 3051D/6% MA-PLA 有相同的热历史。

# 2 结果与讨论

## 2.1 多臂聚乳酸 MA-PLA 和线型聚乳酸 3051D 的结晶性能

图 1 给出首次降温和二次升温的 DSC 曲线。从图 1 可以看到,在升温速率为 10 °C/min 时,MA-PLA 和 3051D 在首次降温过程中均没有出现结晶峰。二次升温过程中,3051D 除了在 60 °C 附近的玻璃化转变以外,没有其它的热效应;MA-PLA 则有明显的冷结晶峰(在 100 ~ 150 °C,峰温 125 °C,结晶热焓 41.5 J/g)和熔融峰(峰温 165 °C,熔融热焓 42.5 J/g)。可见 MA-PLA 的结晶能力优于 3051D。

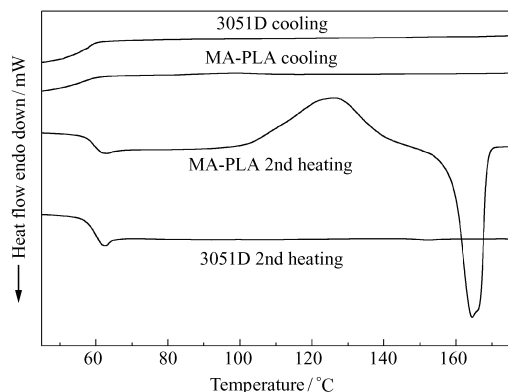


图 1 多臂聚乳酸 MA-PLA 和线型聚乳酸 3051D 的 DSC 首次降温和二次升温曲线

Fig. 1 DSC curves of first cooling and second heating of MA-PLA and 3051D

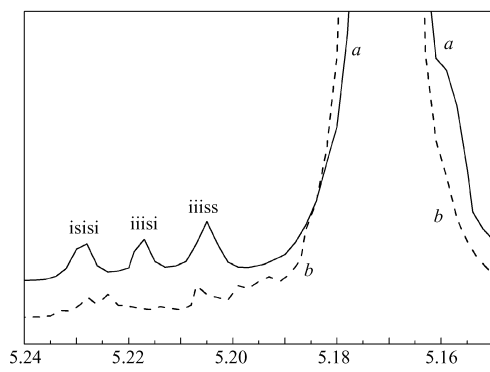


图 2 3051D(a)和 MA-PLA(b)的 600 MHz 核磁谱图

Fig. 2  $^1\text{H}$  NMR spectra(600 MHz) of 3051D(a) and MA-PLA(b)

基于聚乳酸单元中次甲基中质子的核磁信号( $\delta$  5.1 ~ 5.3)对旋光单体序列的敏感性<sup>[13-16]</sup>,用同核去偶法测出氢谱(图 2),使用文献中对各子峰的归属<sup>[13]</sup>,测得 3051D 和 MA-PLA 中左旋乳酸单元的含量分别为 91% 和 97%。据此可以认为,MA-PLA 中左旋乳酸单元的含量高,分子链结构规整,因而结晶能力强。

3051D 及其与 6% MA-PLA 的熔融共混物在降温过程中均不结晶;在 5 °C/min 的升温速率下,二者均有冷结晶(110 ~ 145 °C)和熔融(145 ~ 165 °C)的过程,如图 3 所示。从图 3 可以看出,其中 3051D 的冷结晶热焓 1.7 J/g, 熔融温度 152.5 °C, 熔融热焓 2.7 J/g, 3051D/6% 4A-PLA 的冷结晶热焓 7.7 J/g, 熔融温度 154 °C, 熔融热焓 8.5 J/g。可见与 MA-PLA 的共混使 3051D 的结晶性能有显著提高。

## 2.2 3051D 和 3051D/6% MA-PLA 的等温结晶行为

图 4 为 3051D 和 3051D/6% MA-PLA 等温结晶的偏光显微镜照片。图中可见,等温结晶 10 min 后,共混物熔体中出现较多晶核(图中亮点),而 3051D

熔体中则数量较少。20 min 时,共混物中有 20% 左右的区域被球晶占据,而 3051D 中只有 5%。40 min 时,共混物中球晶占据 80% 左右的面积,而 3051D 中只有大约 50%。以上球晶所占面积随时间的变化见图 5。将球晶面积外推到零,可认为是结晶的诱导期或成核需要的时间,共混物约为 10 min, 3051D 则为 22 min。面积增长曲线的最大斜率可认为是最大结晶速度,二者几乎相同,均约为 2.7% /min。可见二者结晶速度上的差别主要表现在成核速度上。这是由于 MA-PLA 中各臂的交点是与 PLLA 截然不同的“超支化聚酯”,起到“异相成核剂”的作用,加快了成核过程。另外,共混物在 10 min 后迅速达到最大生长速度,而 3051D 的初期生长速度较慢。这是由于共混物是异相成核,而 3051D 则仅靠密度涨落形成晶核,成核的时间参差不齐。而且 MA-PLA 中的 PLA 多臂是“长”在晶核上的,分子链扩散到晶核表面

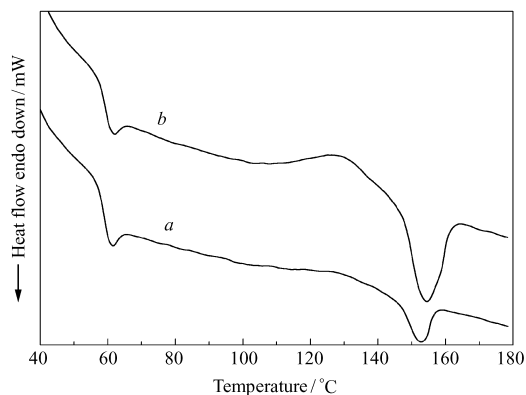


图 3 3051D(a) 和 3051D/6% MA-PLA 共混物(b) 的二次升温曲线

Fig. 3 DSC curves of 3051D(a) and 3051D/6% MA-PLA(b) on 2nd heating

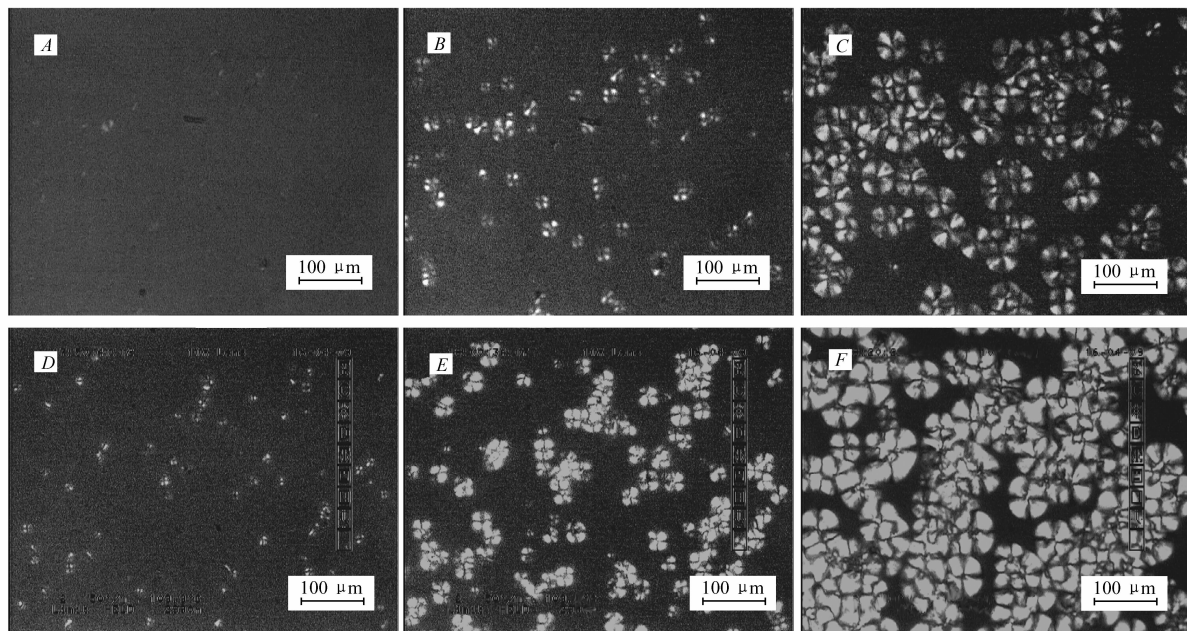


图 4 3051D(A, B, C) 和 3051D/6% MA-PLA(D, E, F) 在 110 °C 下等温结晶的偏光显微镜照片  
Fig. 4 POM micrographs of neat PLLA (A, B, C) 3051D and (D, E, F) 3051D/6% MA-PLA blend isothermally crystallized at 110 °C from quenched melt for different time

Isothermal crystallization time/min: A, D, 10; B, F, 20; C, F, 40

的距离短,阻力小,一旦成核就很快生长。同时 MA-PLA 的引入也降低了体系的熔体粘度。图 6 为 3051D、MA-PLA 和 3051D/6% MA-PLA 共混物熔体复数粘度曲线。从图 6 可以看出,MA-PLA 的多臂结构使它的熔体粘度远低于 3051D,虽然它们的分子量很相近(约  $4.6 \times 10^4$ )。熔体粘度的降低,有利于分子链的扩散和晶体生长,因而共混物熔体的初始生长速度很大。

图 7 给出了 110 °C 等温结晶的 DSC 曲线。空白样和共混物的 Avrami 常数  $\lg K$ , 分别为 -4.03 和 -3.99; 等温结晶的半结晶期( $t_{1/2}$ ) 分别为 53.6 和 31.7 min, 表明混入 MA-PLA 后, 共混物的等温结晶速率加快。Avrami 指数  $n$  分别为 2.25 和 2.60, 表明共混物更趋向于异相成核。

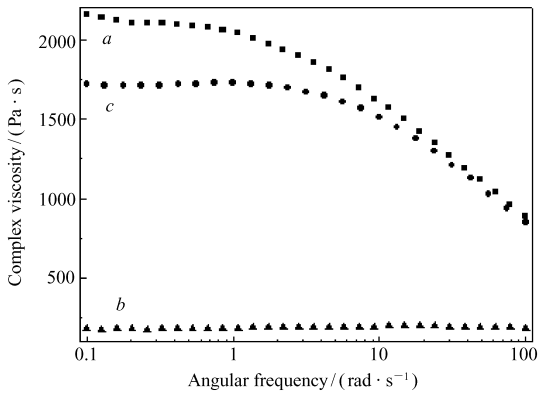


图 6 3051D(a)、MA-PLA(b) 和 3051D/6% MA-PLA 共混物(c) 熔体粘度曲线  
Fig. 6 Viscosities of melted 3051D(a), MA-PLA(b) and 3051D/6% MA-PLA blend melts(c)

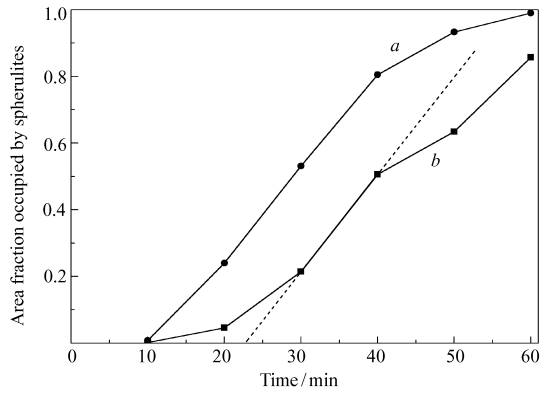


图 5 3051D(a) 和 3051D/6% MA-PLA(b) 球晶所占视野面积分数随时间的变化  
Fig. 5 Area fraction occupied by spherulites as a function of time  
a. 3051D; b. 3051D/6% MA-PLA

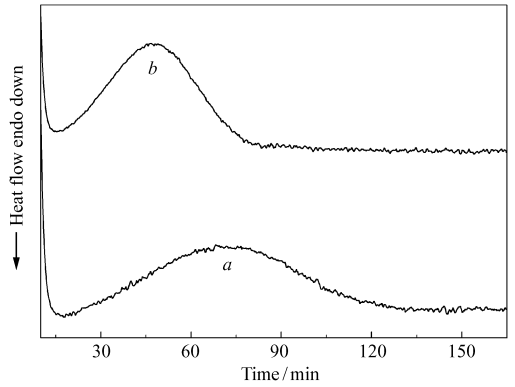


图 7 3051D(a) 和 3051D/6% MA-PLA(b) 的等温结晶 DSC 曲线(结晶温度 110 °C)  
Fig. 7 DSC curves of 3051D(a) and 3051D/6% MA-PLA(b) during their isothermal crystallization at 110 °C

### 参 考 文 献

- 1 Kikkawa Y, Abe H, Iwata T, Doi Y. *Biomacromolecules*[J], 2001, **2**:940
- 2 Urayama H, Kananmori T, Fukushima K, Kimura Y. *Polymer*[J], 2003, **44**:5635
- 3 Koyama N, Doi Y. *Polymer*[J], 1997, **38**:1589
- 4 Park J W, Im S S. *J Appl Polym Sci*[J], 2002, **86**:647
- 5 Choi N S, Kim C H, Cho K Y, Park J K. *J Appl Polym Sci*[J], 2002, **86**:1892
- 6 Shibata M, Inoue Y, Miyoshi M. *Polymer*[J], 2006, **47**:3557
- 7 Lin Y, Zhang K Y, Dong Z M, Dong L S, Li Y S. *Macromolecules*[J], 2007, **40**:6257
- 8 Hu X, An H N, Li Z M, Geng Y, Li L B, Yang C L. *Macromolecules*[J], 2009, **42**:3215
- 9 Liu A X, Hong Z K, Zhuang X L, Chen X S, Cui Y, Liu Y, Jing X B. *Acta Biomater*[J], 2008, **4**:1005
- 10 Zhao Y L, Shuai X T, Chen C F, Xi F. *Chem Mater*[J], 2003, **15**:2836
- 11 Zuideveld M, Gottschalk C, Kropfingher H, Thomann R, Rusu M, Frey H. *Polymer*[J], 2006, **47**:3740
- 12 Malmström E, Johansson M, Hult A. *Macromolecules*[J], 1995, **28**:1698
- 13 Thakur K A M, Kean R T, Hall E S, Kolstad J J, Lindgren T A. *Macromolecules*[J], 1997, **30**:2422
- 14 He P H, Wu Y, Wu R F. *Curr Appl Phys*[J], 2007, **7**:63

15 Thakur K A M, Kean R T, Hall E S, Doscotch M A, Munson E J. *Anal Chem*[J], 1997, **69**:4303

16 Thakur K A M, Kean R T, Hall E S, Kolstad J J, Munson E J. *Macromolecules*[J], 1998, **31**:1487

## Promotion of Crystallization in Linear Polylactide by Multiarm-polylactide

CHENG Hai-Bo<sup>a,b</sup>, CHEN Xue-Si<sup>a</sup>, XIAO Hai-Hua<sup>a,b</sup>, HU Xiu-Li<sup>a</sup>, JING Xia-Bin<sup>a\*</sup>

(<sup>a</sup>State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022;

<sup>b</sup>Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing)

**Abstract** Multi-arm polylactide (MA-PLA) was melt-blended with commercial polylactide (PLLA) to improve its crystallinity. MA-PLA was prepared by the ring-opening polymerization of *L*-lactide using multi-hydroxy-terminated polyester as initiator. The DSC curve during the 2nd heating shows an apparent cold crystallization peak (41.5 J/g) and a melting peak (42.5 J/g) for MA-PLA, which could not be observed for commercial PLLA 3051D and indicated a better crystallinity of MA-PLA than that of 3051D. The *L*-lactic acid unit content in MA-PLA was 97% and was higher than that in 3051D (91%). After blending with 6% MA-PLA, the blend showed an obvious cold crystallization peak and a melting peak. Polarized optical microscopy (POM) observation revealed a faster nucleation rate and an early-stage spherulite growth rate in the blend than those in neat 3051D. The isothermal crystallization gave a half crystallization time of 53.6 min for neat 3051D and 31.7 min for the blend. In addition, the Avrami indexes ( $n$ ) are 2.25 and 2.60 for 3051D and the blend, respectively. The improvement in crystallinity was ascribed to the heterophase nucleation effect caused by the multi-arm polylactide.

**Keywords** multi-arm polylactide, crystallization, spherulites, nucleation