



多臂聚乳酸对线型聚乳酸结晶的促进作用

程海波^{a,b} 陈学思^a 肖海华^{a,b} 胡秀丽^a 景遐斌^{a*}

(^a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; ^b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^[1],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^[2]、与其它生物降解高分子共混^[3-4]或接枝共聚^[5-6]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^[7-9]。

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^[10]。但很少见到用多臂聚乳酸共混改性线形聚乳酸的报道^[11]。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。N₂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 μL 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^[12],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 3.4×10^3 ,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^[10]。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 4.76×10^4 , 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 4.64×10^4 ,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。

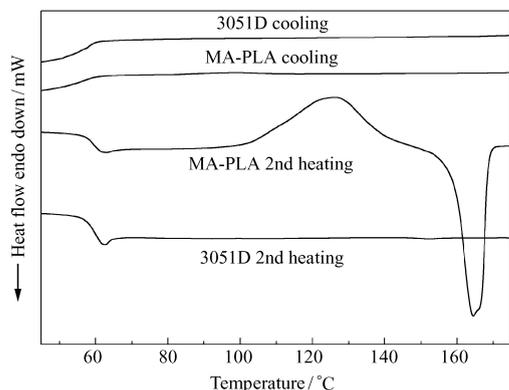


图 1 多臂聚乳酸 MA-PLA 和线型聚乳酸 3051D 的 DSC 首次降温和二次升温曲线

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

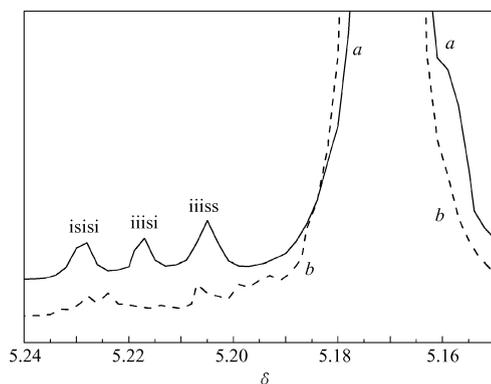


图 2 3051D(a)和 MA-PLA(b)的 600 MHz 核磁谱图

Fig. 2 ^1H 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(δ 5.1 ~ 5.3)对旋光单体序列的敏感性^[13-16],用同核去偶法测出氢谱(图 2),使用文献中对各子峰的归属^[13],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

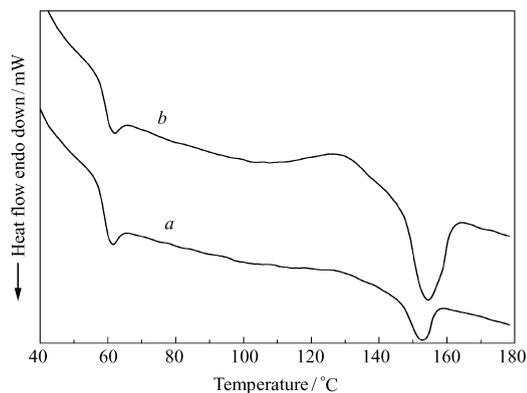


图 3 3051D(a) 和 3051D/6% MA-PLA 共混物(b) 的二次升温曲线

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

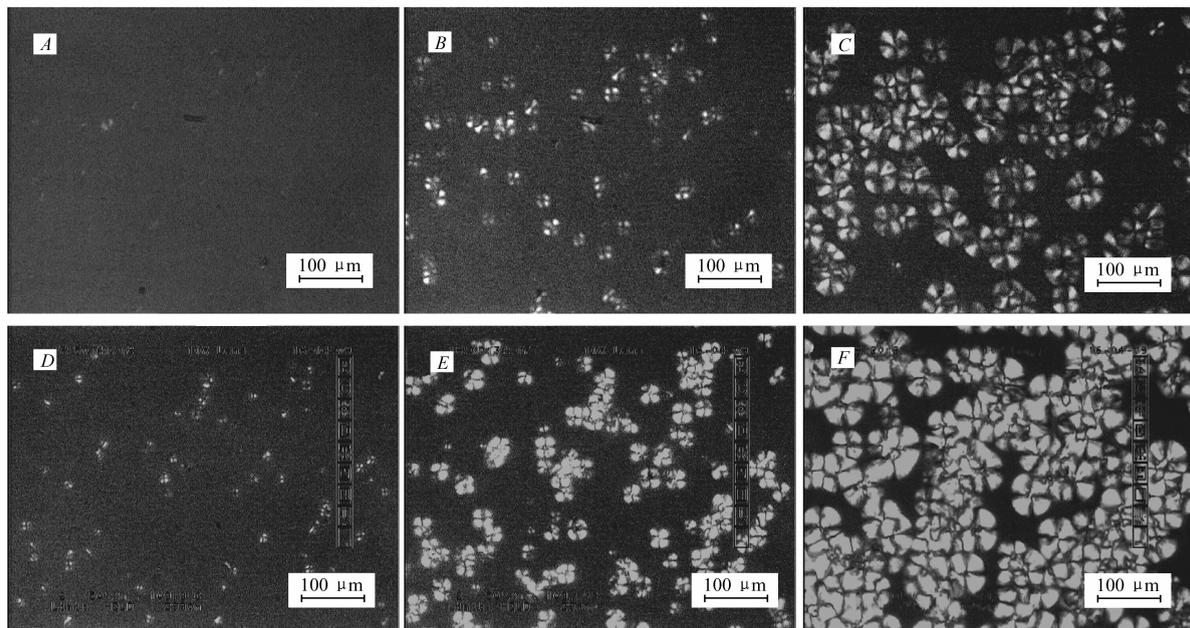


图 4 3051D(A, B, C) 和 3051D/6% MA-PLA(D, E, F) 在 110 °C 下等温结晶的偏光显微镜照片
Fig. 4 POM micrographs of neat PLLA (A, B, C) 3051D and (D, E, F) 3051D/6% MA-PLA blend isothermally crystallized at 110 °C from quenched melt for different time

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 4.6×10^4)。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。

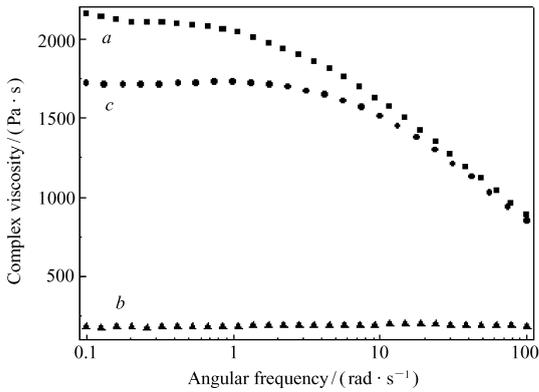


图 6 3051D(a)、MA-PLA(b) 和 3051D/6% MA-PLA 共混物(c) 熔体粘度曲线
Fig. 6 Viscosities of melted 3051D(a), MA-PLA(b) and 3051D/6% MA-PLA blend melts(c)

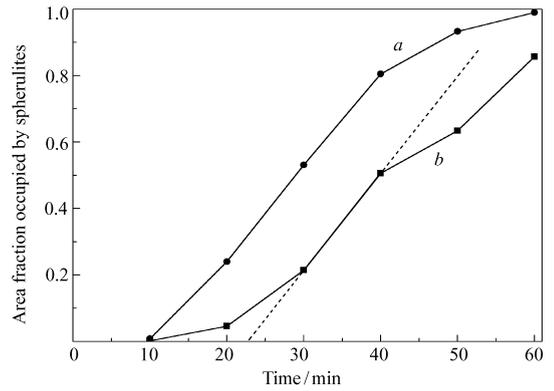


图 5 3051D(a) 和 3051D/6% MA-PLA(b) 球晶所占视野面积分数随时间的变化
Fig. 5 Area fraction occupied by spherulites as a function of time
a. 3051D; b. 3051D/6% MA-PLA

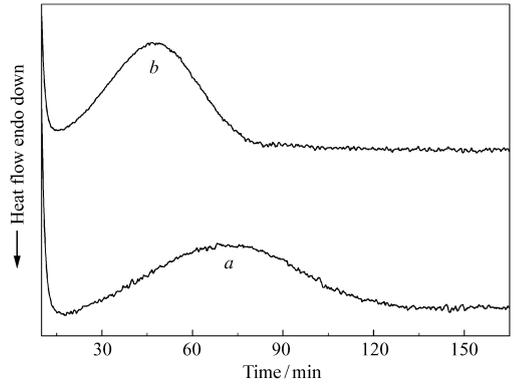


图 7 3051D(a) 和 3051D/6% MA-PLA(b) 的等温结晶 DSC 曲线(结晶温度 110 °C)
Fig. 7 DSC curves of 3051D(a) and 3051D/6% MA-PLA(b) during their isothermal crystallization at 110 °C

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^{a,b}, CHEN Xue-Si^a, XIAO Hai-Hua^{a,b}, HU Xiu-Li^a, JING Xia-Bin^{a*}

(^aState Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022;

^bGraduate 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