

http://pmse.scu.edu.cn

## 聚乳酸的等温结晶调控方法及应用研究进展

贾仕奎, 闫宗莹, 张向阳, 朱艳, 赵中国, 陈立贵, 许磊

(陕西理工大学材料科学与工程学院 矿渣综合利用环保技术国家地方联合工程实验室, 陕西 汉中 723000)

**摘要:**聚乳酸(PLA)是目前合成生物可降解高分子材料中应用量最大的塑料品种, 可望逐渐部分取代石油基聚烯烃而更广泛应用于各个领域。但PLA链的手性结构决定的松弛特性和极低的结晶速率, 导致其加工过程中熔体强度低、成型工艺特性不稳定以及挤出和注射成型等快速成型加工条件下呈无定形态, 从而试样的耐热性、拉伸强度和模量较差。这些问题已成为PLA更大规模商品化和高性能化应用的瓶颈。文中从通过调控PLA及其共混物的等温结晶行为, 特别是等温结晶速率和晶体形貌而实现结晶调控出发, 综述了近年来国内外利用各类改性剂、链结构、加工流场和后处理对PLA等温结晶行为的调控及其应用方面的研究进展。

**关键词:**聚乳酸; 等温结晶; 改性剂; 链结构; 加工流场; 后处理

**中图分类号:**                      **文献标识码:** A              **文章编号:** 1000-7555(2022)09-000

聚乳酸(PLA)是目前合成生物可降解高分子材料中产量最大、应用范围最广、用量最大的品种。随着其工业化生产成本的进一步降低, 加工性能和物理力学性能的进一步改善, 可望逐渐部分取代聚烯烃而更广泛应用于国民经济和社会生活的各个领域<sup>[1-3]</sup>。

PLA属于热塑性材料, 理论上可用熔融挤出、注塑、吹塑、发泡及真空成型等方法加工成各种结构形状, 因此PLA可用于可生物降解包装材料、生物医用材料和3D打印复杂制件等方面<sup>[4-7]</sup>。虽然聚乳酸是一种较为理想的环保材料, 但其结构特征决定的松弛特性导致了加工过程特殊的黏弹响应, 使其熔体强度低, 进而使产品尺寸和性能不稳定。同时, PLA属于典型的半结晶聚合物, 其熔体结晶速率低; PLA低的结晶速率导致其制品结晶度低、加工成型周期长、取件困难、耐热性和阻隔性较差等问题<sup>[8-11]</sup>。因此, 提高PLA的结晶速率和实际加工条件下的结晶度是实现PLA的各种工业化应用所要重点解决的难题之一。

因此, 为了实现PLA的高性能化, 在成型加工过程中的前、后期对PLA的结晶行为(结晶速率、结晶度和结晶结构)进行调控显得极其重要。本文从

生物基聚合物和非生物基聚合物、无机或有机成核剂、自身链结构、加工流场、热处理等方面调控PLA的结晶速率与可加工性出发, 综述了近年来PLA成型加工过程中等温结晶行为调控及其应用的研究进展。

### 1. 聚合物对聚乳酸等温结晶的影响

#### 1.1 生物可降解聚合物对聚乳酸等温结晶的影响

Liu等<sup>[1]</sup>通过差示扫描量热仪(DSC)研究了纯聚乳酸(PLA)和PLA基共混物在95℃, 100℃, 105℃, 110℃和115℃时的等温结晶行为, PLA在115℃完全结晶需要65 min, 而聚对二氧环己酮(PPDO)改性的PLA共混物的完全结晶在115℃时仅约45 min, 其结晶速率提高了30.8%。由于聚乳酸的玻璃化转变温度( $T_g$ )较高, 通常在65℃左右, 而低的结晶速率导致其在成型过程中无法充分结晶, 故而在使用过程中, 当温度超过玻璃化转变温度时, 表现出明显的冷结晶行为。Zhang等<sup>[2]</sup>研究了PLA, PLA/聚己内酯(PCL)(质量比95/5)和PLA/PCL(质量比80/20)在不同温度时的等温冷结晶行为。通过观测结晶半衰期( $t_{1/2}$ )发现, 不同冷结

doi:10.16865/j.cnki.1000-7555.2022.0199

收稿日期: 2022-01-03

基金项目: 陕西省自然科学基金面上项目(2021JM-486); 国家自然科学基金资助项目(51703121)

通讯联系人: 贾仕奎, 主要从事聚合物基复合材料先进制备、微观形态及性能研究, E-mail: shikuijiagd@163.com

晶温度( $T_{exp}$ )值下,所有材料的 $1/t_{1/2}$ 值随 $T_{exp}$ 值的增加先增大后减小。聚乳酸通常分为左旋聚乳酸(PLLA)、右旋聚乳酸(PDLA)和外消旋聚乳酸(PDLLA)。PLLA是目前商业化产品,PDLA由于合成工艺控制较难,其市场上价格较高,而PDLLA在合成过程中当温度高于 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时开始软化而不具有商业价值。Rahman等<sup>[8]</sup>用光学显微镜研究了纯PLLA和PDLA共混物的等温结晶行为。认为2条 $10^3$ 个螺旋构象的链被包装成一个尺寸为 $a=1.07\text{ nm}$ , $b=0.645\text{ nm}$ , $c$ (纤维轴) $=2.78\text{ nm}$ 的正交晶胞。PDLA的添加显著降低了PLLA的晶粒尺度,这归因于微米尺度的空间均匀分布的立构复合晶(SC)晶粒在降温过程中对PLLA结晶的促进作用。同时,Zhang等<sup>[10]</sup>通过实时IR光谱研究了50:50的PLLA/聚(3-羟基丁酯)(PHB)的等温结晶动力学。结果发现,在 $1759\text{ cm}^{-1}$ 和 $1723\text{ cm}^{-1}$ 的2个强大的特征条带适用于追踪PLLA和PHB中的混合物中的结晶过程,其混合物中的PHB和PLLA在相同的结晶温度( $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ )几乎同时发生结晶。可以发现,利用生物可降解的聚合物改性聚乳酸,均可以一定程度上缩短聚乳酸等温结晶的时间,且不影响聚乳酸的生物可降解特性。而其中PDLA不仅可以明显缩短PLLA的等温结晶时间,而且可以显著细化晶粒,为制备高耐热的聚乳酸制品提供了可能。如果进一步降低PDLA的合成工艺控制难度、提高产量而实现PDLA的价格市场化,其将可以作为调节PLLA结晶速率的重要改性剂。

## 1.2 非生物可降解聚合物对聚乳酸等温结晶的影响

Wu等<sup>[11]</sup>研究了PLA和不同嵌段对称比例的聚苯乙烯-聚甲基丙烯酸甲酯嵌段共聚物(PS-*b*-PMMA)改性的聚乳酸共混物的等温结晶行为。结果发现,在 $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,纯PLA的结晶时间为 $21.9\text{ min}$ ,当引入PS-*b*-MA(St与MMA嵌段比为4)时,PLA/PS-*b*-PMMA共混物结晶时间缩短到 $4.1\text{ min}$ ,表明PS-*b*-PMMA的加入大大提高了等温结晶速率。Guo等<sup>[12]</sup>在聚乳酸(PLA)中加入聚甲醛(POM)作为聚合物成核剂可显著加速PLA的结晶。同时,加入POM作为成核剂也提高了PLA的透明性,透明性的提高主要是由于PLA与POM的折射率几乎相同以及较小的球晶。为了获得高模量高耐热性的聚乳酸制品,一方面,需要考虑通过使用高分子量的聚乳酸(HMWPLLA)来提高力学性能;另一方面,聚乳酸分子链的尺寸对结晶有着明显的影响,

相对分子质量过高会进一步抑制聚乳酸分子链规整度,降低结晶速率,会导致其耐热性降低。因此,Xie等<sup>[13]</sup>研究了聚乙二醇(PEG)增塑剂对HMWPLLA/PDLA共混物的等温结晶动力学和同型结晶结构的强烈影响。研究发现,PEG的存在导致分级结晶动力学和在HMWPLLA/PDLA共混物中形成独特的 $\beta$ 均晶( $\beta$ -HCs),低等温结晶温度( $T_c$ : $80\sim 110\text{ }^{\circ}\text{C}$ )时,共混物存在立构复合晶+ $\beta$ 均晶+ $\alpha'$ 均晶(SCs+ $\beta$ -HCs+ $\alpha'$ -HCs),而在高等温结晶温度( $T_c$ : $110\sim 160\text{ }^{\circ}\text{C}$ )时存在SCs+ $\alpha$ -HCs。认为是,共混物中独特的亚稳态 $\beta$ -HCs的形成归因于在聚乙二醇的增塑作用下预先形成的SCs对后续同晶化的约束作用,且亚稳态的 $\beta$ -HCs在加热过程中转变为 $\alpha$ -HCs。

但是,低分子量增塑剂通常情况下会随着使用时间的延长而出现表面迁移,对聚乳酸制品使用的安全性和表面质量产生一定影响。基于大量的聚乳酸结晶性能调控研究报告,本课题组<sup>[14-16]</sup>研究了兼具硬段相和软段相的热塑性聚氨酯(TPU)与云母片(Mica)协同改性PLA共混体系的形态、结晶与力学性能。在等温结晶过程中,Mica的添加提高了PLA的成核点,同时,TPU硬段相也起到一定的异相成核作用,而软段相促进了PLA晶体的长大,链迁移率有关的晶体的生长速率随着TPU的添加而增大。同时,为了降低PEG增塑剂在聚乳酸制品中的迁移率,促使其更好地发挥改性聚乳酸结晶速率的功效,课题组研制了碳纳米管杂化氧化还原石墨烯(CNT-*d*-RGO)粒子,利用熔融混合将CNT-*d*-RGO、聚乙二醇(PEG)同步加入到PLA基体中。结果发现,CNT-*d*-RGO/PEG协同有效地将结晶半衰期缩短且结晶度提高,最佳结晶温度保持不变。这是因为PEG不仅提高了CNT-*d*-RGO在PLA基体中的分散性而且增强了等温结晶过程中PLA分子链的运动能力,促使CNT-*d*-RGO起到更好的成核作用,成核附着点增加;同时,PEG在杂化成核剂的阻隔作用下其表面迁移率得到抑制。总之,针对非生物可降解聚合物改性聚乳酸等温结晶方面。还需要考虑改性剂与聚乳酸之间的相容性,以及是否会明显影响聚乳酸制品的透明性、生物可降解性和生物相容性。因此,开发类似TPU这种嵌段共聚物、有机-无机粒子杂化改性剂均是有效的途径。

## 2 粒子维度对聚乳酸等温结晶的影响

利用聚合物作为聚乳酸的成核剂或者晶体长大促进剂,可以实现聚乳酸制品等温结晶时间的缩短,并提高结晶度。但是,通常聚合物改性剂的使用成本相对于无机粒子高,对聚乳酸制品的模量和耐热性提升不显著,也无法实现更多的功能化。因此,借助不同维度(1 D, 2 D和3 D)的微米/纳米粒子进行聚乳酸的等温结晶改性,不仅可以降低成本,而且可以改善聚乳酸制品的模量和耐热性等。

### 2.1 3 D粒子对聚乳酸等温结晶的影响

Gong等<sup>[17]</sup>研究了四氧化三铁( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )/PLA纳米复合材料的等温结晶行为。结果表明,纯PLA的结晶温度为 $130.3\text{ }^\circ\text{C}$ ,当 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的质量分数为0.5%时, $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 对PLA的结晶有异相成核作用,导致冷结晶温度( $T_c$ )升高,改善了结晶度( $X_c$ )。同时, $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 质量分数小于1.5%时,在等温结晶过程中, $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /PLA复合膜与纯PLA相比,球晶尺寸较小。Bouzouita等<sup>[18]</sup>研究了纳米/微米级添加剂对PLA等温熔融结晶的影响。结果发现,与纯PLA的结晶半衰期相比( $t_{1/2}=18\text{ min}$ ),添加质量分数1%的纳米二氧化硅( $\text{SiO}_2$ )和1%的纳米黏土(CN)改性PLA复合材料的 $t_{1/2}$ 分别降至7.5 min和10 min。研究结果表明,3 D粒子可以提高PLA的结晶动力学。Okamoto等<sup>[19]</sup>也进行了黏土-有机杂化粒子对聚乳酸等温结晶的影响的研究。将质量分数2.9%的细粒有机黏土和1%的有机结晶促进剂(OCA)引入到PLA基体中,在 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 熔融等温DSC测试中,1.9 min时出现了与其结晶相对应的放热峰,而纯PLA在相同的过程中没有出现明显的放热峰,且当保温时间设定在90 s以上时,通过注射成型可以得到结晶良好的PLA纳米复合材料样品。表明无机-有机杂化粒子可以显著改善PLA的等温结晶行为。

### 2.2 2 D粒子对聚乳酸等温结晶的影响

Nofar等<sup>[20]</sup>和Refaa等<sup>[21]</sup>研究了纳米/微米级片状滑石粉对PLA等温熔融结晶的影响。通过POM研究表明,纳米滑石粉/PLA复合材料中的晶核密度高于微米滑石粉的,这很可能是由于纳米颗粒具有更多的晶核位置。但是,随着纳米颗粒的存在,成核晶体的生长速度似乎变得非常慢。这是因为分散的纳米颗粒本身增加了阻挡PLA分子的流动性(即增加黏度),从而降低了晶体生长速度。此外,由于相邻晶体数目越多,产生分子纠缠的几率

越高,纳米粒子的加入进一步降低了晶体的生长速率。相反,具有较少成核数的微米滑石粉/PLA体系的生长速率较高,其原因是PLA分子链段的流动性受影响较小、链迁移率较高。因此,微米级滑石粉/PLA体系的结晶成核速率较低,而生长速率较高。可以发现,为了获得较好的异相成核作用,2 D无机粒子需要在聚乳酸基体中产生较好的分散度。然而,由于纳米/微米无机粒子具有极大的比表面积和表面自由能导致其在与聚乳酸混合过程中极易发生团聚。因此,通过对无机粒子进行表面处理,不仅可以降低团聚,而且也可以改善与聚乳酸基体的相容性。Rosely等<sup>[22]</sup>以质量分数0.5%的氮化硼纳米片(BNNSs)与3种功能化BNNSs(羟基OH-BNNSs、氨基 $\text{NH}_2$ -BNNSs和聚乙二醇PEG-BNNSs)通过溶液共混的方法制备了高分散的PLLA基纳米复合材料。研究发现,在纯BNNSs和OH-BNNSs的存在下,PLA的总结晶速率显著提高,其样品中以纯 $\alpha$ 的形式结晶。但在PLLA/ $\text{NH}_2$ -BNNSs和PLLA/PEG-BNNSs纳米复合材料中,由于结晶速率适中,PLLA结晶成 $\alpha$ 和 $\alpha'$ 的混合物。Xu等<sup>[23]</sup>研究了氧化石墨烯纳米片(GONSs)和氧化石墨烯量子点(GOQDs)对PLA结晶动力学以及热和力学性能的改善。与纯PLA和GONSs0.05的低结晶度(5%)相比,GOQD0.05的结晶度显著增加,达到47.9%。采用等温结晶方案显示GONSs和GOQD诱导的潜在结晶。分别在 $130\text{ }^\circ\text{C}$ , $135\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $140\text{ }^\circ\text{C}$ 等温时,纯PLA中发育的细胞核密度分别为 $1.80\times 10^{-5}\text{ }\mu\text{ m}^{-2}$ , $1.0\times 10^{-5}\text{ }\mu\text{ m}^{-2}$ 和 $0.8\times 10^{-5}\text{ }\mu\text{ m}^{-2}$ ,GONSs0.05分别增加到 $3.0\times 10^{-5}\text{ }\mu\text{ m}^{-2}$ , $2.0\times 10^{-5}\text{ }\mu\text{ m}^{-2}$ 和 $1.6\times 10^{-5}\text{ }\mu\text{ m}^{-2}$ ,GOQD0.05进一步提高到 $6.1\times 10^{-5}\text{ }\mu\text{ m}^{-2}$ , $3.2\times 10^{-5}\text{ }\mu\text{ m}^{-2}$ 和 $2.8\times 10^{-5}\text{ }\mu\text{ m}^{-2}$ 。上述的研究表明,利用无机粒子的尺寸纳米化,保证其二维尺寸均小于100 nm从而发挥量子点效应,可以实现2 D无机粒子优异的异相成核点作用。开发低成本的量子点化2 D无机粒子也是未来有益的拓展方向。

### 2.3 1 D粒子对聚乳酸等温结晶的影响

Vu等<sup>[24]</sup>利用一维碳纳米管(CNTs)作为聚乳酸的结晶成核剂,为了获得更有效的分散性,将偶氮橙类染料( $\text{DO}_3$ )与CNTs进行复配。发现,与纯PLA和未经处理的CNTs/PLA复合材料相比,用 $\text{DO}_3$ 处理的CNTs不仅提高了复合材料的非等温和等温结晶速率,也提高了其弹性模量和硬度。相比于一维的无机粒子,利用生物质类的纤维改性聚乳



酸不仅可以发挥植物纤维的异相成核和高模量作用,还可以实现复合材料的全生物降解特性。Wen等<sup>[25]</sup>研究表明,微晶纤维素(MCC)的加入影响了等温结晶条件下球晶的规整性和球晶的生长速度,发现MCC/PLA的球晶生长速率高于纯PLA。

为了进一步产生协同诱导结晶效果,通常会引入不同类型的纤维材料或纤维混杂有机塑化剂。Chen等<sup>[26]</sup>研究采用红麻纤维(KF)和多壁碳纳米管(MWCNTs)来提高PLA基复合材料的结晶度、力学性能和耐热性。功能化的KF和MWCNTs与PLA基体表现出良好的相容性,且在KF和MWCNTs周围形成串晶结构;同时,功能化KF可以加速晶体生长,提高了结晶度。Clarkson等<sup>[27]</sup>研究了以聚乙二醇(PEG)为增塑剂、纤维素纤维(CNF)为成核剂,制备了PLA基纳米复合材料,并与滑石粉进行了对比。使用Avrami和Lauritzen-Hoffman公式作为非均相成核剂,在高温下,含CNF/PLA复合材料的等温结晶速率比滑石粉更快。Lauritzen-Hoffman分析表明,聚乳酸的成核常数( $K_g$ )减小、折叠表面能( $\sigma_c$ )降低,表明在很小的浓度下,CNF是很好的成核剂。

### 3 聚乳酸链结构对其等温结晶的影响

Pan等<sup>[28]</sup>用DSC研究了不同相对分子质量的PLLA/PDLA共混物的结晶动力学和熔融行为。PLLA/PDLA共混物的结晶动力学和熔融行为强烈依赖于相对分子质量。当PLLA和PDLA的相对分子质量小于 $40 \times 10^3$ 时,共混物的结晶速度较快,PLLA/PDLA共混物的结晶速率随着相对分子质量的增加而降低。Ding等<sup>[29]</sup>用DSC研究了聚醋酸乙烯酯接枝左旋聚乳酸(PVAc-g-PLLA)的等温冷结晶。研究发现,与线型PLLA相比,PVA-g-PLLA接枝共聚物表现出支化结晶的延迟。接枝PLLA共聚物等温过程中结晶时间较长。然而,Li等<sup>[30]</sup>精心设计了一种简单有效的固态酯交换反应(SST),在少量 $\text{SnCl}_2$ 催化剂的帮助下,通过线型高分子量PLLA和PDLA的一锅反应熔融共混制备独特的多立体嵌段PLA。在等温熔融态结晶过程中,共聚物只能形成立构复合晶(SC),显示出极好的熔体稳定性。更有趣的是,独特的嵌段微结构使共聚物具有出乎意料的强结晶性。

同时,Brüster等<sup>[31]</sup>通过等温DSC实验确定了PLA与聚乙二醇接枝聚乳酸(PPLA)的一次成核和晶体生长在内的整个结晶动力学。接枝和交联点的存在中断了PLA链的可结晶线型序列。Palacios等<sup>[32]</sup>研究了左旋聚乳酸-聚环氧乙烷-聚己内酯三嵌段共聚物(PEO-b-PCL-b-PLLA)和左旋聚乳酸-聚己内酯两嵌段共聚物(PCL-b-PLLA)的自组装结构与等温结晶行为。与未处理的PLLA相比,等温结晶形成了由PEO,PCL和PLLA晶片组成的纳米晶3层结构,且该3层结构由不同厚度的PEO,PCL和PLLA交替的片层组成,中间有无定形的混合层。此外,Wang等<sup>[33]</sup>通过调控PLA预聚物的一OH与六亚甲基二异氰酸酯(HDI)的一NCO的摩尔比,利用偶联反应合成了不同支化度的长链支化聚乳酸(LCB-PLA)。发现支链结构导致等温结晶过程中的诱导期短、结晶速率高,但结晶度较低。综合发现,聚乳酸链结构,如相对分子质量、嵌段结构(多嵌段)、接枝链结构(支链长度和支化度)是影响其等温结晶的内部因素。因此,为了获得较高等温结晶速率和结晶度的聚乳酸制品,需要合成和选择合适相对分子质量的聚乳酸,其接枝类型和支链长度等均需综合考虑。

### 4 加工方法对聚乳酸等温结晶的影响

#### 4.1 加工流场的影响

Shahnooshi等<sup>[34]</sup>研究了原位纳米纤维结构的聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBTNFs)对聚乳酸基质结晶形态的影响。在剪切和拉伸流动作用下,稳定的PBT椭圆变成了直径和长宽比与多壁碳纳米管(MWCNT)相当的纳米原纤维。结果表明,PBT纳米纤维周围形成了PLA晶相的2D纳米杂化烤肉串超结构。Avrami模型的实验表明,在加工流动作用下,PBTNFs在所有组分比下都强烈地诱导PLA基质成核。Bai等<sup>[35]</sup>采用偏光显微镜和旋转流变仪研究了不对称PLLA/PDLA共混物,其中PDLA质量分数不超过10%,在160℃高温下的剪切结晶动力学。流变学表明,即使在PDLA质量分数为0.5%时,共混物中也会形成SC微晶网络。SC晶可以作为非均相成核剂,通过增强成核密度,加速PLLA的结晶动力学。不同剪切条件下,随着剪切速率、剪切时间和PDLA组成的增加,PLLA/PDLA共混物的等温结晶动力学进一步加快。在实验等温剪切条件下,观察到增强的点状晶核,而没有观察到锡状或定向行状核。傅强等<sup>[36]</sup>利用哈克旋转流变仪

在一定的温度和压力条件下对PLA熔体施加应变为正弦变化的振荡剪切场,从而对PLA分子链进行高效的降黏解缠,结果发现,经过振荡剪切处理的解缠效果最佳的PLA样品相比于未经处理的样品呈现出更低的玻璃化转变温度和较高的结晶度。工欲善其事,必先利其器。通过调控成型加工过程中的流场类型、流场作用强度和ación等工艺参数,不仅可以改善聚乳酸的结晶速率和结晶度,还可以促使聚乳酸共混物形成杂化结晶,如羊肉串晶、均晶和立构复合晶并存等。

#### 4.2 后处理的影响

李忠明等<sup>[37]</sup>研究了不同凝胶含量的PLA结晶行为,发现随着凝胶含量的增加,聚乳酸的结晶能力下降。同时,在65℃固相拉伸作用下,PLA交联网络不能运动,未交联的PLA表现出更好的拉伸取向和诱导结晶能力,拉伸性能更好。在105℃拉伸作用下,未交联PLA容易滑移解缠,不利于拉伸取向和结晶,而PLA交联网络更利于沿拉伸方向取向排列成为结晶前驱体并诱导结晶,表现出更好的应变硬化,断裂强度提高。Coates等<sup>[38, 39]</sup>利用自行开发的固相拉伸设备对不同改性剂(如,碳纳米管、热塑性聚氨酯等)改性的PLA试样进行后处理。结果发现,固相拉伸温度为75℃,随着固相拉伸速率的增加,PLA基体共混物表现出明显的应力诱导结晶行为,其结晶度提高、晶粒得到细化。经固相拉伸处理后,试样的拉伸强度和拉伸模量显著提高;同时,由于固相拉伸促使PLA基试样产生明显的取向结构和大量的微纤导槽,改善了血液相容性,提高了组织工程应用的可靠性。

Zhang等<sup>[40]</sup>研究了PLLA在熔融状态和玻璃态的等温结晶行为。结果表明,低温退火的PLLA样品的晶体结构不如高温退火的PLLA样品稳定,且低温退火后PLLA样品无 $\beta$ 晶生成。同时,Woottikanokkhan等<sup>[41]</sup>研究了红麻纤维(Kenaf Fiber)、蒙脱土30B纳米黏土(Cloisite30B)对PLA基复合材料的结晶、热与力学性能的影响。将注射成型制备的样品在100℃的烘箱中进行不同时间的退火处理。结果发现,KF/PLA复合材料的结晶度在退火10 min后从7.5%迅速增加到32.0%,其耐热变形温度增加至120℃以上。于此同时,Zhang等<sup>[42]</sup>过简单的热处理工艺可以成功地实现具有高立构复合晶(SC)含量并具有极高耐热性的注塑PLA样品。通过调节注塑速率制备一系列PLLA/PDLA试样,接着在190℃下进行等温结

晶。研究发现,在退火过程中,SC结晶进一步增强和氢键形成等。这意味对传统的注塑成型PDLA/PLLA共混物热处理可成功实现高含量SC。此外,本课题组<sup>[43]</sup>采用模拟自然加速老化聚乳酸时发现,湿热环境(75℃)并紫外老化处理72 h后,PLA试样表面的结晶度显著提高,从1.3%增大至35.2%,PLA试样内部结晶度增加至32.6%;相比于老化前,老化72 h的PLA拉伸强度、冲击强度、弹性模量分别提高了11.49%,38.8%和43.2%。这表明在高于PLA玻璃化转变温度的湿热条件下,老化初期PLA内部大量的碎晶将逐步长大,结晶度和力学性能提高。可以发现,后处理虽然增加了聚乳酸制品的成型周期和影响了制品的尺寸稳定性,但是,固相拉伸和退火等后处理对于改善聚乳酸制品的结晶度具有显著的效果。因此,为了提高聚乳酸制品的耐热变形温度,在尺寸收缩允许范围内,通过短时间的退火处理是行之有效的策略。

## 5 结论

针对聚乳酸基复合材料结晶行为的调控方法,本文主要探究了第二相粒子形态、生物基聚合物和非生物基聚合物、自身链结构、加工方法以及后处理等对聚乳酸的等温结晶行为的影响。可以看到,第二相粒子形态、生物基聚合物和非生物基聚合物、链结构、加工流场以及后处理等对聚乳酸的等温结晶调控方面的研究取得了不错的进展,但还存在诸多亟需解决的难题,比如,加入的非生物基第二相粒子影响了聚乳酸的生物相容性和可降解性,可加工性变差、第二相粒子添加量增多导致聚乳酸基复合材料的其他性能下降,特别是韧性不足等。后期的研究亟需考虑:(1)在不影响PLA的生物可降解性条件下,改变PLA链结构以实现其较高的熔体强度、高结晶速率和可加工性;(2)寻找简单易行的加工成型技术并配合常规的物理改性,调控PLA的结晶速率和结晶结构;(3)利用多孔的纳米粒子对PLA晶体长大促进剂进行封装,如利用介孔SiO<sub>2</sub>封装PEG、石墨烯微片封装PDLA等,在成型过程中,这种杂化粒子将发挥极好的成核和促进晶体长大效应,从而为实现生物可降解高分子材料的高性能化提供可能和理论支撑。

#### 参考文献:

- [1] Liu L B, Xu Y, Di Y F, *et al.* Simultaneously enhancing the fire retardancy and crystallization rate of biodegradable polylactic

- acid with piperazine-1,4-diylbis(diphenylphosphine oxide)[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2020, 202: 108407-108418.
- [2] Zhang C M, Zhai T L, Turng L S, *et al.* Morphological, mechanical, and crystallization behavior of polylactide/polycaprolactone blends compatibilized by Lactide/caprolactone copolymer[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2015, 54: 9505-9511.
- [3] Raquez J M, Habibi Y, Murariu M, *et al.* Polylactide (PLA)-based nanocomposites[J]. *Progress in Polymer Science*, 2013, 38: 1504-1542.
- [4] Zhang B Q, Wang L, Song P, *et al.* 3D printed bone tissue regenerative PLA/HA scaffolds with comprehensive performance optimizations[J]. *Materials & Design*, 2021, 201: 109490-109499.
- [5] 李冲, 何子伟, 吴颖岚, 等. 增容剂改性 PLA/PBAT 共混物的制备及性能研究[J]. *塑料工业*, 2018, 46(1): 24-28.
- Li C, He Z W, Wu Y L, *et al.* Preparation and performance study of capacitor-modified PLA/PBAT blends[J]. *China Plastics Industry*, 2018, 46(1): 24-28.
- [6] Murariu M, Dechief A L, Ramy-Ratiarison R, *et al.* Recent advances in production of poly(lactic acid) (PLA) nanocomposites: a versatile method to tune crystallization properties of PLA[J]. *Nanocomposites*, 2015, 1: 71-82.
- [7] Najafi N, Heuzey M C, Carreau P J. Crystallization behavior and morphology of polylactide and PLA/clay nanocomposites in the presence of chain extenders[J]. *Polymer Engineering and Science*, 2013, 53: 1053-1064.
- [8] Kawai T, Rahman N, Matsuba G, *et al.* Crystallization and melting behavior of poly(L-lactic acid)[J]. *Macromolecules*, 2007, 40: 9463-9469.
- [9] 刘旭冉, 王洪坤, 吴敏, 等. 芦苇秸秆纤维改性及与聚乳酸的共混[J]. *高分子材料科学与工程*, 2021, 37(1): 43-50.
- Liu X R, Wang H K, Wu M, *et al.* Application of modified reed straw in polylactic acid composite material[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2021, 37(1): 43-50.
- [10] Zhang J M, Sato H, Furukawa T, *et al.* Crystallization behaviors of poly(3-hydroxybutyrate) and poly(L-lactic acid) in their immiscible and miscible blends[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2006, 110: 24463-24471.
- [11] Wu C P, Wang C C, Chen C Y. Enhancing the PLA crystallization rate by incorporating a polystyrene-block-poly(methyl methacrylate) block copolymer: synergy of polystyrene and poly(methyl methacrylate) segments[J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2014, 52: 823-832.
- [12] Guo X J, Liu H Z, Zhang J W, *et al.* Effects of polyoxymethylene as a polymeric nucleating agent on the isothermal crystallization and visible transmittance of poly(lactic acid)[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, 53: 16754-16762.
- [13] Xie Q, Han L L, Zhou J, *et al.* Homocrystalline mesophase formation and multistage structural transitions in stereocomplexable racemic blends of block copolymers[J]. *Polymer*, 2020, 189: 122180-122195.
- [14] Jia S K, Yu D M, Zhu Y, *et al.* A feasible strategy to constructing hybrid conductive networks in PLA-based composites modified by CNT-d-RGO particles and PEG for mechanical and electrical properties[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2020, 31: 699-712.
- [15] Jia S K, Wang Z, Zhu Y, *et al.* Composites of poly(lactic acid)/thermoplastic polyurethane/mica with compatibilizer: morphology, miscibility and interphase[J]. *RSC Advances*, 2015, 5: 98915-98924.
- [16] 贾仕奎, 王忠, 朱艳, 等. 杂化纳米 HNTs-d-RGO/聚乳酸复合材料的制备及热性能[J]. *高分子材料科学与工程*, 2019, 35(5): 136-142.
- Jia S K, Wang Z, Zhu Y, *et al.* Preparation and thermal properties of hybrid halloysite nanotubes-d-graphene oxide/poly(lactic acid) composites[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2019, 35(5): 136-142.
- [17] Gong X H, Cheng C, Tang C Y, *et al.* Crystallization behavior of polylactide matrix under the influence of nano-magnetite[J]. *Polymer Engineering & Science*, 2018, 59: 608-615.
- [18] Bouzouita A, Cédric S, Notta-Cuvier D, *et al.* Design of highly tough

- poly(l-lactide)-based ternary blends for automotive applications[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2016, 133: 1-14.
- [19] Okamoto H, Nakano M, Ouchi M, *et al.* Improvement of crystallization and mechanical properties of PLA by means of clay nanocomposite[J]. *MRS Online Proceeding Library Archive*, 2003, 791: 33-44.
- [20] Nofar M, Zhu W, Park C B, *et al.* Crystallization kinetics of linear and long- chain- branched polylactide[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2011, 50: 13789-13798.
- [21] Refaa Z, Boutaous M, Xin S, *et al.* Thermophysical analysis and modeling of the crystallization and melting behavior of PLA with talc[J]. *Journal of Thermal Analysis & Calorimetry*, 2016, 128: 1-12.
- [22] Rosely C V S, Shaiju P, Gowd E B. Poly(L-lactic acid)/boron nitride nanocomposites: influence of boron nitride functionalization on the properties of poly(L- lactic acid) [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2019, 123: 8599-8609.
- [23] Xu H, Adolfsson K H, Xie L, *et al.* Zero- dimensional and highly oxygenated graphene oxide for multifunctional poly (lactic acid) bionanocomposites[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2016, 4: 5618-5631.
- [24] Vu T, Nikaeen P, Akobi M, *et al.* Enhanced nucleation and crystallization in PLA/CNT composites via disperse orange 3 with corresponding improvement in nanomechanical properties [J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2020, 31: 415-424.
- [25] Wen H Y, Wang Y L, Wang D, *et al.* Evaluation of relationship between crystallization structure and thermal- mechanical performance of PLA with MCC addition[J]. *Chemistry Select*, 2019, 4: 10174-10180.
- [26] Chen P Y, Lian H Y, Shi Y F, *et al.* Preparation, characterization and crystallization kinetics of Kenaf fiber/multi- walled carbon nanotube/poly(lactic acid) (PLA) green composites[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2017, 196: 249-255.
- [27] Clarkson C M, Azrak S M E A, Schueneman G T, *et al.* Crystallization kinetics and morphology of small concentrations of cellulose nanofibrils (CNFs) and cellulose nanocrystals (CNCs) melt- compounded into poly(lactic acid) (PLA) with plasticizer[J]. *Polymer*, 2020, 187: 122101-122116.
- [28] Pan P J, Han L L, Bao J N, *et al.* Competitive stereocomplexation, homocrystallization, and polymorphic crystalline transition in poly (l-lactic acid)/poly(d-lactic acid) racemic blends: molecular weight effects[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2015, 119: 6462-6470.
- [29] Ding N, Shentu B Q, Pan P J, *et al.* Synthesis and crystallization of poly(vinyl acetate)- g- poly(l- lactide) graft copolymer with controllable graft density[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2013, 52: 12897-12905.
- [30] Li X L, Yang D S, Zhao Y B, *et al.* Toward all stereocomplex- type polylactide with outstanding melt stability and crystallizability via solid- state transesterification between enantiomeric poly( l- lactide) and poly( d -lactide)[J]. *Polymer*, 2020, 205: 122850-122864.
- [31] Brüster B, Montesinos A, Reumaux P, *et al.* Crystallization kinetics of polylactide: reactive plasticization and reprocessing effects[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2018, 148: 56-66.
- [32] Palacios J K, Tercjak A, Liu G, *et al.* Trilayered morphology of an ABC triple crystalline triblock terpolymer[J]. *Macromolecules*, 2017, 50: 7268-7281.
- [33] Wang L Y, Jing X B, Cheng H B, *et al.* Rheology and crystallization of long- chain branched poly(L- lactide)s with controlled branch length[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2012, 51: 10731-10741.
- [34] Shahnooshi M, Javadi A, Nazockdast H, *et al.* Development of in situ nanofibrillar poly (lactic acid)/poly (butylene terephthalate) composites: non- isothermal crystallization and crystal morphology[J]. *European Polymer Journal*, 2020, 125: 109489-109499.
- [35] Bai J, Wang J Y, Wang W T, *et al.* Stereocomplex crystallite- assisted shear- induced crystallization kinetics at a high temperature for asymmetric biodegradable PLLA/ PDLA blends [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2016, 4: 273-283.
- [36] 刘天宇, 蒋维娇, 杨卫星, 等. 振荡剪切对聚乳酸熔体分子链解缠结的研究[J]. *高分子学报*, 2018(8): 1107-1115.



- Liu T Y, Jiang W J, Yang W X, *et al.* Disentanglement of polylactide melt by oscillatory shear stress field[J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2018(8): 1107-1115.
- [37] 刘春燕, 唐虎, 钟淦基, 等. 交联聚乳酸在静态和拉伸应力下的结晶行为研究[J]. *塑料工业*, 2013, 41(9): 44-47.
- Liu C Y, Tang H, Zhong G J, *et al.* Study of crystallization behavior of cross-linked PLA under quiescent and tensile-stress conditions[J]. *China Plastics Industry*, 2013, 41(9): 44-47.
- [38] Li Z Q, Ye L, Zhao X W, *et al.* Structure and biocompatibility of highly oriented poly(lactic acid) film produced by biaxial solid hot stretching[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2017, 52: 338-348.
- [39] Li Z Q, Zhao X W, Ye L, *et al.* Structure and blood compatibility of highly oriented PLA/MWNTs composites produced by solid hot drawing[J]. *Journal of Biomaterials Applications*, 2013, 28: 978-989.
- [40] Zhang J M, Duan Y X, Sato H, *et al.* Crystal modifications and thermal behavior of poly(L-lactic acid) revealed by infrared spectroscopy[J]. *Macromolecules*, 2005, 38: 8012-8021.
- [41] Wootthikanokkhan J, Cheachun T, Sombatsompop N, *et al.* Crystallization and thermomechanical properties of PLA composites: effects of additive types and heat treatment[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2013, 129: 215-223.
- [42] Zhang Z C, Gao X R, Hu Z J, *et al.* Inducing stereocomplex crystals by template effect of residual stereocomplex crystals during thermal annealing of injection-molded polylactide[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2016, 55: 10896-10905.
- [43] 曹乐, 贾仕奎, 张奇锋, 等. 紫外老化对聚乳酸结晶及力学性能的影响[J]. *高分子材料科学与工程*, 2020, 36(7): 60-66.
- Cao L, Jia S K, Zhang Q F, *et al.* Effect of ultraviolet aging on crystallization and mechanical properties of polylactic acid[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2020, 36(7): 60-66.

## Progress in Regulation Methods and Its Application of Isothermal Crystallization for Polylactic Acid

Shikui Jia, Zongying Yan, Xiangyang Zhang, Yan Zhu, Zhongguo Zhao, Ligui Chen, Lei Xu  
*(School of Materials Science and Engineering, National & Local Joint Engineering Laboratory for Slag Comprehensive Utilization and Environmental Technology, Shaanxi University of Technology, Hanzhong 723000, China)*

**ABSTRACT:** Polylactic acid (PLA) is currently the largest application of synthetic biodegradable polymer materials, so it is expected to gradually partially replace petroleum-based polyolefins and more widely used in various fields. However, the relaxation characteristics and very low crystallization rate determined by the hand-structure of PLA chains result in low melt strength and unstable molding process characteristics; meanwhile, under rapid molding conditions such as extrusion and injection molding result in poor heat resistance, tensile strength and modulus of the specimens. These problems have become the bottleneck of PLA for its larger commercialization and high-performance applications. Based on the regulation of isothermal crystallization behavior of PLA and its blends, especially the rate of isothermal crystallization and crystal morphology, the progress in the regulation and its application of isothermal crystallization behavior for PLA using various modifiers, such as chain-construct, processing flow fields and post-treatment, was summarized.

**Keywords:** poly (lactic acid); isothermal crystallization; modifiers; chain-construct; processing flow fields; post-treatment