

快速增压制备非晶聚乳酸的等温冷结晶行为研究*

张瑞静¹ 邵春光^{1**} 李 倩^{1**} 王明友² 张豆豆² 张 阳¹
刘成刚¹ 洪时明² 申长雨¹

(¹ 国家橡塑模具工程研究中心 郑州大学材料科学与工程学院 郑州 450002)

(² 西南交通大学高温高压试验室 成都 610031)

摘 要 通过快速增压法(RC)和自然冷却法(CN)分别制备出完全非晶的聚乳酸(PLA)样品,利用差示扫描量热仪(DSC)、偏光显微红外光谱仪(FTIR)和广角 X-ray(WAXD)研究了 2 种非晶样品的初始结构、不同结晶温度下的等温冷结晶行为及最终的微观结构.结果表明,在温度为 110、115、125、130、135 及 140 ℃ 下等温结晶时,RC 样品的结晶速率明显高于 CN 样品;WAXD 数据显示,结晶完成后 RC 样品的结晶度明显高于 CN 样品,但两者最终的晶粒尺寸大小相近,说明 RC 样品结晶过程中具有较高的成核密度;实验发现,PLA 熔体在快速增压过程中很可能形成了某些类似物理老化样品中存在的局部有序结构,这些局部有序结构促进了晶核的形成,使冷结晶速率明显加快,结晶度提高.

关键词 非晶聚乳酸,快速增压,等温冷结晶,局部有序

长期以来,由于非晶材料具有特殊的结构和优异的物理性能,人们对于该类型材料的研究从未间断^[1,2].最常用的制备非晶材料方法是淬冷法,即通过熔体的快速冷却来获得非晶样品^[3,4].但对于热传导率较低的材料来说,利用淬火法很难制得大块的结构均一的制品.最近,很多研究表明快速增压法是制备大块非晶制品的有效途径,这是因为快压法可以摆脱样品热传导率的限制,通过高压快速固化熔体制得结构均一的制品^[5-7].事实上,快压法和淬火法是两种不同的物理过程,所制备的样品很有可能具有不同的微观结构和宏观性能.如洪时明等利用快速增压技术制备的 PET 亚稳相包含两种不同的非晶结构^[7],Yu 等发现快压法制备的非晶硫相对于淬火法得到的样品具有较好的热稳定性^[8]等.而至今为止,快压法制备完全非晶高分子材料的报道很少,定量分析快速增压对非晶聚合物结构及其结晶行为的影响的研究更少,而作为一种制备大块非晶材料的新方法,这一方面急需进一步深入研究.

聚乳酸(PLA)是一种生物可降解材料,被广泛应用于载药装置、生物支架和组织再生等领

域^[9,10].但是由于 PLA 材料结晶速率慢,加工过程中无法获得结晶度较高的制品,使制品表现出力学性能和热稳定性差等问题,大大限制了该材料的工业应用^[11,12].为此,人们广泛研究了 PLA 的结晶行为,希望通过深入了解其在各种条件下的结晶过程和晶体结构来解决这一问题,其中非晶 PLA 的冷结晶行为研究是一大热点.Nadarajah 等发现加入纳米蒙脱土对 PLA 冷结晶的影响很小^[13];Ou 和 Yang 等证实了拉伸可以降低非晶 PLA 分子链的构象熵从而促进其结晶^[14-16];Na 和 Pan 等通过物理老化方法促进玻璃态 PLA 的冷结晶速率^[17,18].但是迄今为止,还未有人通过快速增压法制备非晶 PLA 材料并研究其冷结晶行为.

本文通过快速增压法制备出块状的非晶 PLA 材料,并和自然冷却法制备的非晶 PLA 材料进行了对比,利用差示扫描量热仪和偏光显微红外光谱仪研究了两者的冷结晶行为,通过广角 X-ray 研究了两种非晶材料最终的结晶形态,从结晶动力学和最终微观结构差异两个方面研究了快速增压法制备的 PLA 的冷结晶特性.

* 2012-11-30 收稿,2013-01-14 修稿;国家自然科学基金(基金号 51103138,11272291)和国家重点基础研究发展计划(973 项目,项目号 2012CB626809)资助.

** 通讯联系人,E-mail:shaochunguang2008@yahoo.com.cn; qianli@zzu.edu.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2013.12377

1 实验部分

1.1 原料

PLA 粒料,美国 Nature Works 公司生产,型号为 4032D,重均分子量(M_w)约为 223000,数均分子量(M_n)约为 106000,密度为 1.24 g/cm^3 .

1.2 样品制备

1.2.1 自然冷却法制备非晶 PLA

首先将 PLA 粒料在 80°C 下真空干燥 8 h,然后在内径为 20 mm 厚度为 2 mm 的铝盒内将 PLA 粒料熔融,在 200°C 下保持 5 min,随后立即投入空气中冷却,8 min 后在空气中自然冷却至 25°C ,得到直径为 20 mm 厚度为 1 mm 的常压自然冷却样品(CN).

1.2.2 快速增压法制备非晶 PLA

快速增压试验在活塞圆孔式压机上进行,传压介质为自制的封闭式铝盒.首先将 PLA 粒料在 80°C 下真空干燥 8 h,之后将装有 PLA 的内径为 20 mm 厚度为 2 mm 的铝盒安装到快压装置内(详细组装过程见文献[19]),然后将压力预压到 0.1 GPa.将样品加热至 200°C 保持 5 min,使 PLA 完全熔融,随后在 20 ms 内将样品的压强从 0.1 GPa 快速增压至 2.0 GPa.保持压强不变并停止加热,用风扇进行降温,10 min 后降温至 25°C ,最后卸压取出样品,得到直径为 20 mm 厚度为 1 mm 的快压样品(RC).

1.3 材料表征方法

热重分析(TG)实验在美国 Perkin Elmer 公司 Pyris 1 型热重分析仪上进行,氛围为氮气,升温速率为 10 K/min ,样品的质量为 10 mg,温度扫描范围为 $50 \sim 700^\circ\text{C}$.

示差扫描量热(DSC)实验在 DSC 2920 (TA Instruments, USA)上进行,氮气保护,用钢校正温度和热流量.取 7 mg 左右的样品,以 10 K/min 的速率由室温升温至 200°C .

偏光显微红外光谱(FTIR)在附有 Linkam 热台的 Nicolet 6700 型红外显微镜上进行.从原始样品上沿厚度方向用冷冻切片机制取 $10 \mu\text{m}$ 厚的薄片,切片温度为 -20°C ,随后放入热台中以 100 K/min 的速率从室温升温至各结晶温度(T_c),保持 30 min 使样品充分结晶.升温完成后开始记录,每 1 min 扫描一次谱图,扫描范围 $650 \sim 1500 \text{ cm}^{-1}$,分辨率 4 cm^{-1} ,扫描次数为 32.此外,利用偏振红外光分别测得初始非晶样品垂直和平行于

样品厚度方向的红外光谱,分辨率 4 cm^{-1} ,扫描次数为 32.

二维广角 X 射线衍射(WAXD)利用合肥同步辐射光源(NSRL),波长为 0.154 nm ,Mar 345 为探测器,曝光时间 10 min/张 .利用 Fit 2D 软件将二维广角图片转换成一维曲线,利用高斯曲线对其进行拟合,并计算最终等温结晶完成样品的结晶度,计算公式如下:

$$F_x = C/A$$

其中 F_x 为结晶度, C 和 A 分别为布拉格衍射角在 $9^\circ \sim 30^\circ$ 范围内晶体衍射峰积分强度和整体的积分强度.

利用谢乐公式计算(hkl)晶面方向上的晶粒尺寸,计算公式如下:

$$L_{hkl} = \frac{k\lambda}{(\beta_{hkl} \cos \theta_{hkl})}$$

其中 L_{hkl} 是垂直于(hkl)晶面的平均微晶尺寸, λ 为 0.154 nm , θ_{hkl} 为衍射角, β_{hkl} 为衍射峰半峰宽; k 为 Scherrer 形状因子,为 0.89.

2 结果与讨论

2.1 初始结构表征

图 1 为 CN 和 RC 非晶样品在氮气氛围下的 TG 曲线.从图中可以看出,2 种样品的初始降解温度和热降解速率都基本相同,即两者的热稳定性相近,说明快压制备的 PLA 并未发生降解.

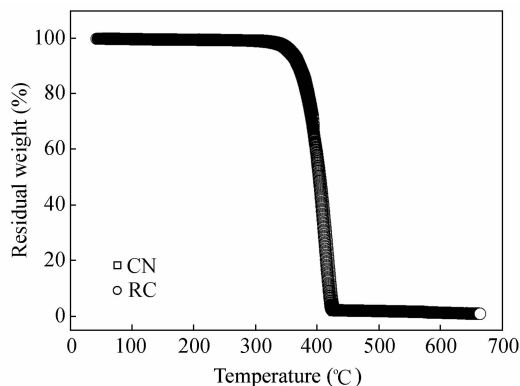


Fig. 1 TG profiles for samples CN and RC under nitrogen

利用 WAXD 和 FTIR 检测 CN 和 RC 非晶样品的微观结构,如图 2 所示. WAXD 检测结果显示,两者均没有明显的晶体衍射峰出现(图 2(a)中插入部分为 CN 样品的二维谱图).但是有报道称,由于受灵敏度的限制,WAXD 很可能无法检测到非晶 PLA 样品中存在的一些不完善的晶体

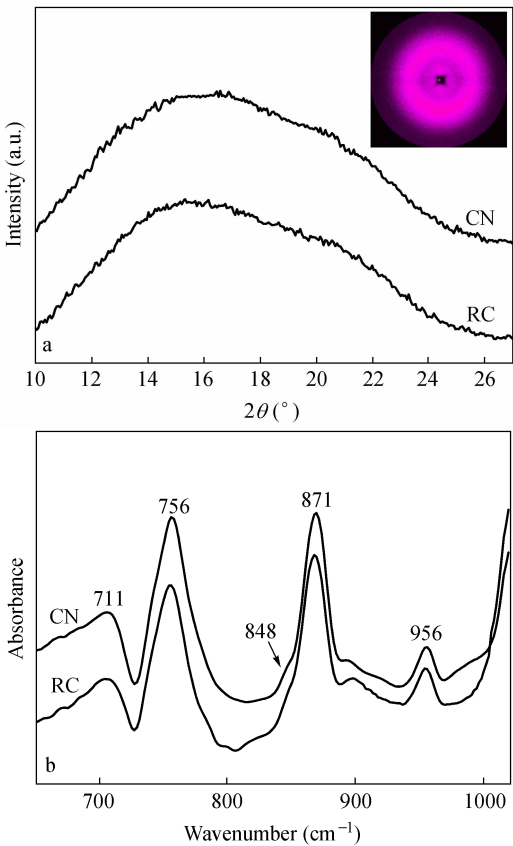


Fig. 2 (a) X-ray diffraction profiles and (b) FTIR spectra of the amorphous samples
The inset shows the 2D-WAXD pattern of CN sample.

或者局部有序结构^[20],而红外光谱对高分子的构象和排列堆砌非常敏感,被广泛的应用于高分子结晶研究领域^[21,22]. 本实验中,我们还利用红外光谱对初始样品结构进行分析,如图 2 (b) 所示,从图中可以看出两者的分子链构象没有明显差别,此外,CN 和 RC 样品均为非晶,同 WAXD 结果一致.

2.2 热学特性表征

非晶样品的 DSC 扫描曲线如图 3 所示,升温过程中 2 种样品都有明显的玻璃化转变行为,不同的是在低于玻璃化转变温度区域内 RC 样品出现一个吸热峰(P_{en}),CN 样品只出现了阶梯型的玻璃化转变. 吸热峰 P_{en} 通常在物理老化样品中出现,一般归因于在玻璃化转变区域内自由体积的明显恢复^[23],然而越来越多的人把这种现象认为是老化过程中形成的局部有序区域的熔融^[24]. 因此可以推断,快速增压过程中样品内形成了一些局部有序结构,在加热的过程中这种局部有序的熔融破坏产生了吸热峰 P_{en} . 这些有序结构的存在会降低成核需要的能量势垒,从而促进聚合物的

结晶. 另外,如表 1 所示,RC 样品经过非等温冷结晶以后的结晶度明显高于 CN 样品,说明通过快速增压得到的非晶样品的结晶能力有了很大的提高.

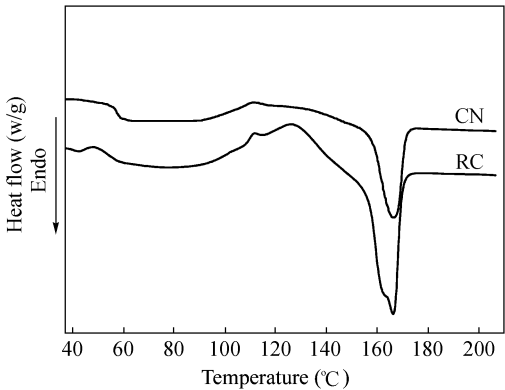


Fig. 3 DSC heating curves of amorphous CN and RC samples at a heating rate of 10 K/min

Table 1 Melting temperature, melting enthalpy and the degree of crystallinity of CN and RC samples derived from the DSC curves

	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	X_c (%)
CN	166.4	31.28	33.6
RC	166.3	51.85	55.8

2.3 等温冷结晶动力学

如前文所述,相比于 X-ray 检测,红外光谱在研究 PLA 结晶行为时会更加灵敏,因此,本文选用原位红外光谱检测研究非晶 PLA 材料的等温冷结晶动力学. 图 4 为 CN 和 RC 样品在 110 °C 下等温结晶过程中的红外光谱曲线,所取范围为 830 ~ 970 cm^{-1} . 从图中可以看出 956、922 和 871 cm^{-1} 处的 3 个谱带随时间变化明显. 956 和 922 cm^{-1} 处的谱带对应 C—C 主链伸缩振动和 CH_3 基团的摆动峰,其中 956 cm^{-1} 为样品中无定形相的特征谱带,而 922 cm^{-1} 为结晶特征谱带. 等温实验开始时,两者均为非晶样品没有 922 cm^{-1} 出现,随着时间的延长 922 cm^{-1} 光谱出现且其强度逐渐增强,无定形相对应的 956 cm^{-1} 光谱的强度则逐渐降低. 871 cm^{-1} 的强度和位置反映晶体中分子链间的相互作用产生,随着时间延长其向高波数处移动且强度提高,说明分子链间的排列在不断的趋于有序.

为了定量分析 2 种样品的等温冷结晶行为,利用晶体特征谱带 922 cm^{-1} 处的峰强变化速率 $(H_t - H_0) / (H_\infty - H_0)$ 来表征各样品在不同结晶温度下的等温结晶过程^[25],如图 5 所示. CN 和

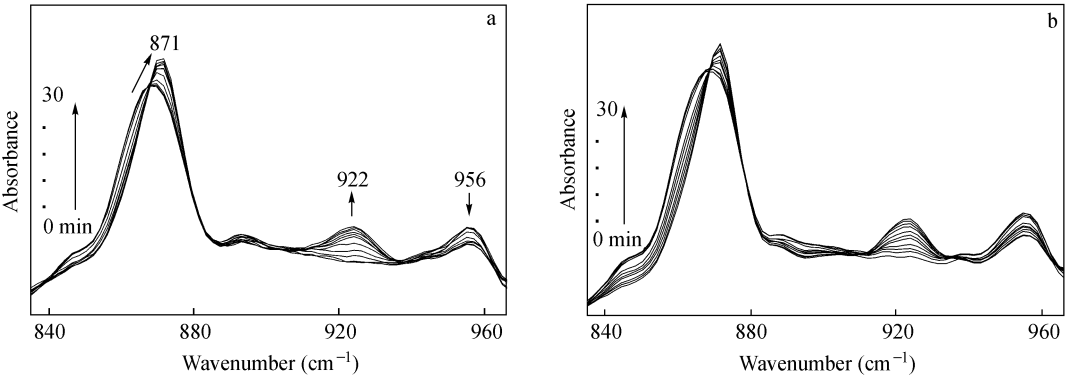


Fig. 4 Temperature dependence of the FTIR spectra of all samples during cold crystallization at 110 °C : (a) RC sample and (b) CN sample

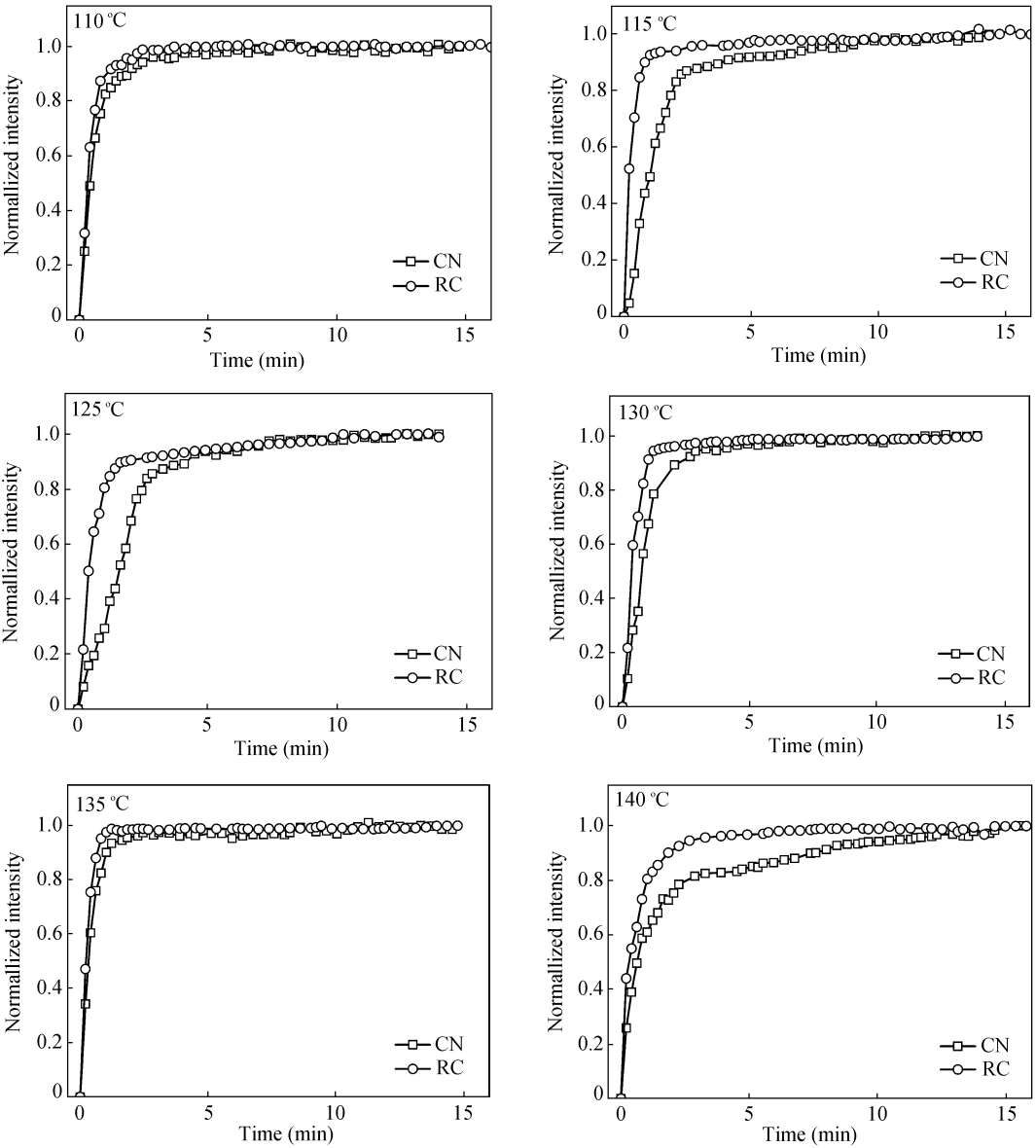


Fig. 5 Time dependence of normalized intensity of the crystallization-sensitive 922 cm⁻¹ band measured in the isothermal crystallization processes at the various T_c for CN and RC samples

RC 样品的等温结晶动力学可以用 Avrami 方程描述:

$$1 - \chi_t = \exp(-kt^n)$$

其中 χ_t 为 t 时刻样品的结晶度, n 为 Avrami 指数, k 为结晶速率常数, t 为结晶时间.

结晶速率常数 k 随结晶温度的变化曲线如图 6 所示. 从图中可以看出, 2 种样品的结晶速率常数 k 随结晶温度变化趋势一致, 自 110 ℃ 开始, 随着温度的升高 k 值不断减小, 到 120 ~ 130 ℃ 之间变化较小, 温度高于 130 ℃ 时又开始下降. k 值的变化情况和 PLA 的多晶型有关, 在 110 ~ 115 ℃ 范围内下冷结晶时, 通常生成不完善的晶型 α' 相, 温度高于 115 ℃ 时则生成结构较完善的 α 相, 导致冷结晶的结晶速率降低^[26]. 当温度高于 130 ℃ 时, 为成核控制区, 温度升高导致材料成核能力大大降低, 整体的结晶速率下降. 有意思的是, 在整个实验温度范围内, RC 样品的结晶速率均明显大于 CN 样品.

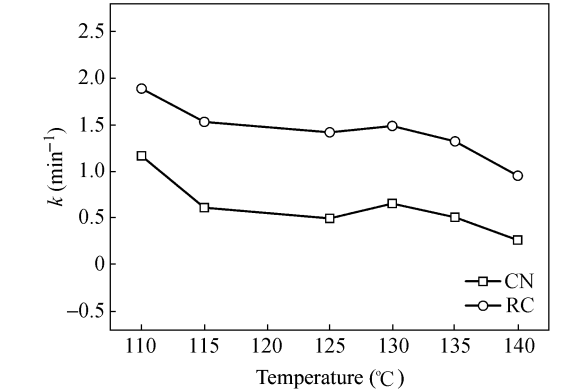


Fig. 6 Crystallization temperature dependence of crystallization rate constant k estimated for the CN and RC samples in the cold crystallization processes

2.4 局部有序结构对非晶 PLA 的冷结晶的促进作用

高分子材料的结晶过程包括成核和生长两个方面, 在此, 有必要澄清两者在促进 RC 样品结晶过程中的作用. 利用同步辐射光源对在各结晶温度下结晶完全的样品进行检测, 各样品的一维 WAXD 曲线如图 7 所示. 从图中可以看出随着结晶温度的升高, CN 和 RC 样品的衍射峰逐渐增强增多, 表明晶体结构随着结晶温度的升高而更完善.

利用高斯方程对图 7 中各个样品的 X-ray 曲线进行拟合, 记录各个样品在不同结晶温度下的衍射角 (2θ) 和半峰宽等信息. 利用得到的峰强较

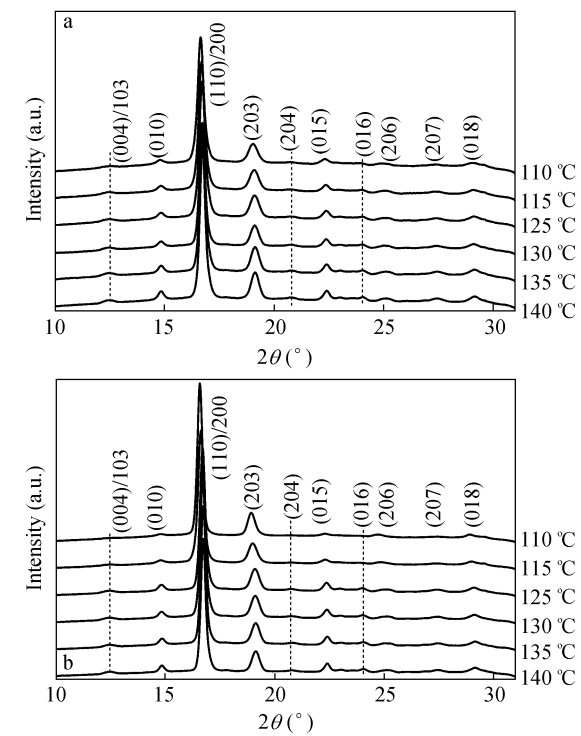


Fig. 7 WAXD patterns of CN and RC samples isothermally cold-crystallized at 110 ~ 140 ℃ : (a) CN sample and (b) RC sample

强的 (110)/(200) 和 (203) 晶面衍射峰对应的的半峰宽, 通过谢乐公式计算得各样品在不同结晶温度下的晶粒大小如图 8 所示, CN 和 RC 样品 2 个晶面随对应的晶粒尺寸随结晶温度的升高都略有增大. 此外, 在相同的结晶温度下, 2 种样品的晶粒尺寸相近, 尤其是 [203] 方向上的两样品晶粒尺寸几乎完全相同, 由于样品的结晶时间一致, 说明 RC 样品冷结晶过程中晶体的生长速度与 CN 样品几乎没有差别. 图 9 为计算所得结晶度随结晶温度的变化曲线, 从图中可以看出, 虽然 RC 和 CN 样品的晶粒尺寸基本相当, 但是 RC 的结晶

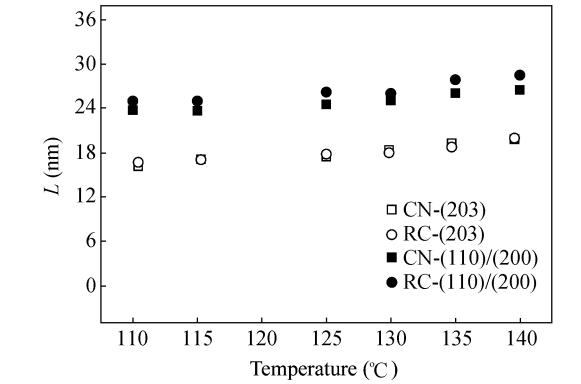


Fig. 8 Crystallite sizes as a function of T_c for CN and RC samples

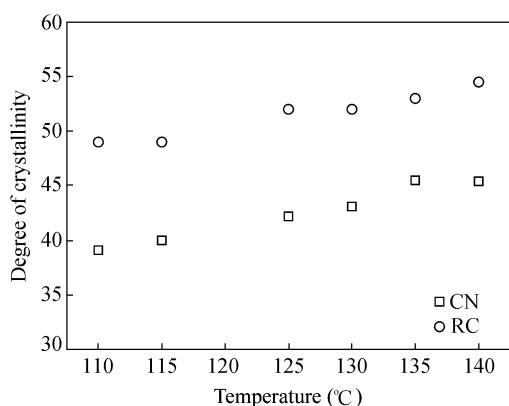


Fig. 9 Crystallinity as a function of T_c for CN and RC samples

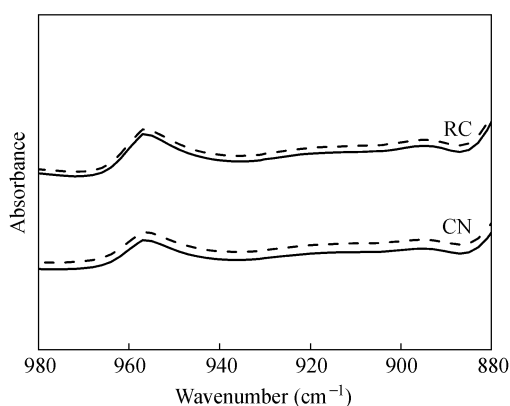


Fig. 10 Polarized FTIR spectra, parallel (solid lines) and perpendicular (dashed lines) to the thickness direction of RC and CN samples

度明显高于 CN 样品,该结果同 DSC 实验中的结果一致,由此可以推断 RC 样品在等温结晶过程中具有较高的晶核密度。

众所周知,流动场诱导分子链的预取向和物理老化引起的局部有序结构都可以提高 PLA 的结晶速率,促进其结晶. 为了进一步确定促进 RC 样品的结晶的原因,本文对 RC 和 CN 样品进行偏光红外光谱测试,如图 10 所示,从图中可以看出,RC 和 CN 样品中分子链均未发生取向. 结合 DSC 的实验结果,我们认为快速增压技术对 PLA 结晶行为的影响类似于物理老化,即快速增压法制备的非晶 PLA 材料中具有一定程度的局部有序结构,该结构促

进了晶核的生成,提高了 PLA 的结晶性能。

3 结论

本文通过快速增压技术制备了非晶 PLA 样品,并对它们的等温冷结晶行为和结晶形态进行研究. 结果表明,与 CN 样品相比,RC 样品等温冷结晶速率较快且最终结晶度明显提高. FTIR 和 WAXD 结果显示这种结晶性能的提高来源于 RC 样品中较高的成核密度. 这可能是由于快速增压诱导非晶 PLA 样品形成了较完善的局部有序结构,从而提高了结晶过程中的成核密度。

REFERENCES

- Wang W H. Prog Mater Sci, 2007, 52(4): 540 ~ 596
- Turnbull D. Metall, Trans A, 1981, 12(2): 217 ~ 230
- Lv R H, Na B, Tian N N, Zou S F, Li Z J, Jiang S C. Polymer, 2011, 52(21): 4979 ~ 4984
- Chuah H H. Macromolecules, 2001, 34(20): 6985 ~ 6993
- Jia R, Shao C G, Su L, Huang D H, Liu X R, Hong S M. J Phys D: Appl Phys, 2007, 40(12): 3763
- Shao C G, An H N, Wang X, Jia R, Zhao B J, Ma Z, Li X Y, Pan G Q, Li L B, Hong S M. Macromolecules, 2007, 40(26): 9475 ~ 9481
- Hong S M, Liu X R, Su L. J Phys D: Appl Phys, 2006, 39(16): 3684 ~ 3688
- Yu P, Wang W H, Wang R J, Lin S X, Liu X R, Hong S M, Bai H Y. Appl Phys Lett, 2009, 94(1): 011910
- Nostrum C V, Veldhuis F J, Bos G W, Hennink W E. Polymer, 2004, 45(20): 6779 ~ 6787
- Meredith J C, Sormanai J L, Keselowsky B G, García A J, Tona A, Karim A, Amis E J. Biomed Mater Res, 2003 66(3): 483 ~ 490
- Li H, Huneault M A. Polymer, 2007, 48(23): 6855 ~ 6866
- Zou Guoxiang(邹国享), Zhang Xin(张鑫), Li Bingjian(李炳健), Zhao Caixia(赵彩霞), Li Jinchun(李锦春). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2012, (9): 952 ~ 957
- Vasanthan N, Ly H, Ghosh S. J Phys Chem B, 2011, 115(31): 9556 ~ 9563
- Ou X, Cakmak M. Polymer, 2008, 49(24): 5344 ~ 5352
- Yang X, Kang S, Yang Y, Aou K, Hsu S L. Polymer, 2004, 45(12): 4241 ~ 4248
- Keum J K, Jeon H J, Song H H, Choi J I, Son Y K. Polymer, 2008, 49(22): 4882 ~ 4888
- Na B, Zou S F, Lv R H, Luo M B, Pan H Y, Yin Q. J Phys Chem B, 2011, 115(37): 10844 ~ 10848
- Pan P J, Liang Z C, Zhu B, Dong T, Inoue Y. Macromolecules, 2008, 41(18): 8011 ~ 8019
- Hong S M, Chen L Y, Liu X R, Wu X H, Su L. Rev Sci Instrum, 2005, 76(5): 053905

20 Mano J F, Wang Y, Viana J C, Denchev Z, Oliveira M J. *Macromol Mater Eng*, 2004, 289(10) : 910 ~ 915
21 Krikorian V, Pochan D J. *Macromolecules*, 2005, 38(15) : 6520 ~ 6527
22 Krikorian V, Pochan D J. *Macromolecules* 2004, 37(17) : 6480 ~ 6491
23 Pyda M, Wunderlich B. *Macromolecules*, 2005, 38(25) : 10472 ~ 10479
24 Pan P J, Zhu B, Dong T, Yazawa K. , Shimizu T, Tansho M, Inoue Y. *J Chem Phys*, 2008, 129(18) : 184902
25 Meaurio E, L E. Meaurio, López-Rodríguez N, Sarasua J R. *Macromolecules*, 2006, 39(26) : 9291 ~ 9301
26 Wasanasuk K, Tashiro K. *Macromolecules*, 2011, 44(24) : 9650 ~ 9660

ISOTHERMAL COLD CRYSTALLIZATION BEHAVIOR OF AMORPHOUS
POLYLACTIC ACID PREPARED BY RAPID COMPRESSION

Rui-jing Zhang¹, Chun-guang Shao¹, Ming-you Wang², Dou-dou Zhang², Yang Zhang¹,
Cheng-gang Liu¹, Qian Li¹, Shi-ming Hong², Chang-yu Shen¹

(¹ *National Engineering Research Center For Advanced Polymer Processing Technology,
School of Materials Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450002*)
(² *Laboratory of High Pressure Physics, Southwest Jiaotong University, Chengdu 610031*)

Abstract The melts of poly(lactic acid) underwent two different treatments (naturally cooling (CN) and rapidly compressing respectively). For the first time, amorphous PLA samples have been successfully prepared by rapidly compressing (RC) process, and its isothermal cold crystallization behavior and the corresponding crystalline structure were studied by using differential scanning calorimetry (DSC), Fourier transform infrared (FTIR), and wide angle X-ray diffraction (WAXD). It was found that RC samples possessed a faster crystallization rate and higher final crystallinity than those of CN samples at all selected cold crystallization temperatures (110, 115, 125, 130, 135 and 140 °C, respectively) according to the FTIR and WAXD data. However, there was almost no difference of the crystallize size between RC and CN samples. With the FTIR and WAXD results, it could be concluded that the crystal nucleation density was higher in RC samples. Besides, polarized FTIR results exhibited that there was no orientation of molecular chains in the raw RC samples, thus the impact of molecular orientation on crystallization behavior of RC samples could be excluded. As a result, the unique crystallization behavior of RC samples could be attributed to the higher crystal nucleation density, which was caused by local order domains formed during the rapid compression process, accelerating the crystallization rate and increasing the final crystallinity of RC samples.

Keywords Amorphous polylactic acid, Rapid compression, Isothermal cold crystallization, Local order domains