

高耐热 PLLA/PDLA 共混物的热性能和结晶结构研究^{*}

陈 璐 唐颂超^{**} 夏 季 蒲文亮 李 瑞

(华东理工大学材料科学与工程学院 上海市先进聚合物材料重点实验室 上海 200237)

摘 要 通过熔融共混法制备了一系列等比例聚左旋乳酸 (PLLA)/聚右旋乳酸 (PDLA) 共混试样,采用差示扫描量热法 (DSC)、核磁共振 (¹³C-NMR) 及广角 X 射线衍射 (WAXD) 等方法对共混产物进行了表征和研究分析. 结果表明,等比例 PLLA 和 PDLA 熔融共混生成了立构复合物 (stereocomplex, sc), 同时部分均聚物发生酯交换反应,生成了立体嵌段物 (stereoblock, sb), 从而在 DSC 升温曲线上 sc 晶体处出现特殊的熔融双峰现象; 随着熔融共混温度升高,sc 晶体的生成率和结晶度逐渐下降;聚乳酸立构复合物的加工稳定性较好,二次加工后,sc 晶体熔点基本不变,生成率和结晶度提高;由于 sc 晶体的存在,PLLA/PDLA 共混物的耐热性能提高,退火热处理后耐热性能得到进一步提高. 这对于开发高耐热聚乳酸及其加工应用具有重要的应用价值.

关键词 聚乳酸, 立构复合物, 立体嵌段物, 熔融共混

聚乳酸 (PLA) 是被认为最有研究价值和应用前景的生物可降解高分子材料,同时具有很好的加工性能,适用于注塑、吹塑及挤出等多种加工方式,然而纯 PLA 较差的耐热性和热稳定性却限制了其应用范围^[1]. PLLA 与其对映异构体 PDLA 经过溶液共混或熔融共混会形成立构复合物,相对于纯均聚物,熔点提高了 50 °C 左右,成为耐热型 PLA 研究领域的热点之一^[2, 3].

在 PLLA/PDLA 共混物体系中均聚物和立构复合物晶体的结晶存在一个竞争的过程. Tsuji 等^[4-6]采用溶液共混方法制备 PLLA/PDLA 共混物,研究发现当 PLLA 与 PDLA 的分子量较低,立构规整度较高,且比例相等时,共混物中只生成立构复合晶体. Fukushima 等^[7, 8]通过固相聚合制备 sb-PLA,研究表明 sb-PLA 既容易形成 sc-PLA,又能具有较高的分子量. 在以往的研究中,制备 sc-PLA 多采用溶液共混方法^[9-11],而关于熔融共混方法的报道较少,且熔融共混温度对 sc-PLA 的热性能和结晶结构如何影响尚不完全清楚. 与其它热塑性材料一样,PLA 的耐热性能受加工后的晶体类型和结晶度的影响. 本文采用转矩流变仪和平板压机对 PLLA 和 PDLA 进行熔融共混和模压成型,并进行二次熔融共混,获得一系列存在复杂晶体结构的共混物,研究了熔融温度和二次加工

对共混物的热性能和结晶结构的影响.

1 实验部分

1.1 原料及主要设备

PLLA, $M_w = 1.74 \times 10^5$, 分子量分布指数 (PDI) = 1.96, $T_m = 160$ °C, $T_g = 53$ °C, 光学纯度为 99%, 美国 natureworks 公司; PDLA, $M_w = 1.98 \times 10^5$, PDI = 3.70, $T_m = 167$ °C, $T_g = 50$ °C, 光学纯度为 99%, 上海科院生物材料有限公司. 转矩流变仪 (HAAKE-40), 德国哈克公司; 平板压机 (BL-6170-A), 广州市宝轮精密检测仪器有限公司.

1.2 共混物制备

将 PLLA 和 PDLA 粒料置于 80 °C 的烘箱中真空干燥 12 h; 将 PLLA 和 PDLA 按质量分数为 1:1 进行预混合后,采用转矩流变仪进行熔融共混,转速为 60 r/min,时间为 5 min. 为了考察熔融温度对 PLLA/PDLA 共混物的结构及其热性能的影响,熔融温度分别设置为 210, 215, 220, 225 和 230 °C, 共混试样取出后在室温条件下自然冷却.

为了考察二次加工对 PLLA/PDLA 共混物的结构及其热性能的影响,同样的,将上述得到的共混试样经过粉碎、干燥后加入转矩流变仪中进行第二次熔融共混,熔融温度分别对应共混物的一

^{*} 2012-10-30 收稿, 2013-01-21 修稿; 国家自然科学基金 (基金号 51173041) 和国家科技支撑计划 (项目号 2012BAD32B01) 资助项目.

^{**} 通讯联系人, E-mail: schtang@ecust.edu.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2013.12339

次加工时的熔融温度,转速为 60 r/min.

采用平板硫化机对上述经过一次和二次加工的共混物进行模压成型,分别制得 1 mm 和 4 mm 的试样用于测试,模压温度设置为 230 ℃,采用 25 ℃ 的循环冷却水进行冷压成型.

1.3 表征

DSC 测试采用美国 Perkin-Elmer 公司 Dimond 差示扫描量热仪,取各试样 8~10 mg 于铝坩埚中在 20 mL/min 氮气保护下,以 10 K/min 的升温速率进行测试.

¹³C-NMR 采用德国 BRUKER 公司 ADVANCE III 型核磁共振波谱仪测定共混物的结构.以含有 10 vol% 六氟异丙醇的氘代三氯甲烷作为溶剂,碳谱共振频率为 400 MHz,在室温 25 ℃ 条件下进行测试.

WAXD 测试采用日本 Rigaku 公司 X 射线衍射仪,选用 CuKα 辐射源,辐射管电压为 40 kV,管电流为 100 mA,扫描速度为 3(°)/min,扫描范围 2θ=3°~50°.

维卡软化点的测定采用深圳新三思材料检测有限公司的 ZWK-4 维卡试验机.测试砝码为 5 kg,升温速率为 120 K/h.此外,共混物试样分别在 60,80,100 和 120 ℃ 下等温退火 12 h 后再进行测试.

2 结果与讨论

2.1 PLLA/PDLA 共混物的热性能

图 1 为纯 PLLA 和 PDLA 以及在不同熔融温度下共混得到的 PLLA/PDLA 共混物的 DSC 升温曲线.从图中可以看出,温度由低到高依次出现的放热峰和吸热峰可分别归因于聚乳酸均聚物的冷结晶峰、均聚物晶体(homocrystallites, hc)和 sc 晶体的熔融峰,同时共混物均出现单一的玻璃化转变台阶.对于熔融温度为 210 和 215 ℃ 的共混物, DSC 曲线上尚未出现冷结晶峰.纯 PLA 本身结晶速度慢,在自然冷却条件下不能完全结晶,因此在升温过程中结晶.而冷结晶现象的消失说明分子链的结晶速度加快,sc 促进了 PLA 的结晶.此外,随着加工温度的提高,冷结晶峰向低温方向移动,表明共混后生成的 sc 对升温过程中发生的均聚物晶体的冷结晶行为产生了显著影响.

结合纯 PLLA 和 PDLA 的 DSC 升温曲线, PLLA/PDLA 共混物在 159 ℃ 和 169 ℃ 附近出现的熔融峰分别是由于 PLLA 和 PDLA 均聚物晶体

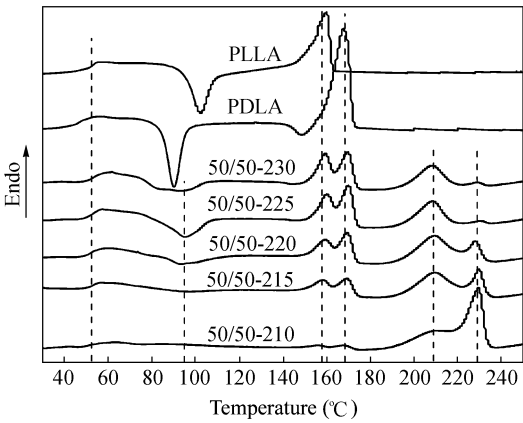


Fig. 1 DSC heating curves of pure PLLA and PDLA and equimolar PLLA/PDLA blends after first processing at different temperatures of 210, 215, 220, 225 and 230 ℃

hc 的熔融引起的.链结构中含有对映异构体的 PLLA 和 PDLA 共混后并未达到分子级别上的完全相容,存在一定的微观相分离行为.同时本实验所采用的 PLLA 和 PDLA 的熔点不同,结晶行为出现差异,在 hc 处出现 2 个熔融峰.

值得注意的是,经过上述不同熔融温度共混得到的试样, DSC 测定曲线上 sc 晶体的熔融峰均出现了双峰.对于熔融共混制备的等比例 PLLA/PDLA 共混物中 sc 晶体出现的熔融双峰行为,目前国内外的文献报道中并不多见.熔融双峰存在两种不同的解释:共混物中形成了具有不同晶型或者不同片晶厚度的晶体;二是归因于熔融-再结晶机理^[12, 13].结合后面¹³C-NMR 测试结果,较低温度处(210 ℃ 附近)出现的熔融峰可部分归因于共混过程中立体嵌段共聚晶体的生成.原因可能是本实验在较高熔融温度的混炼过程中, PLLA 和 PDLA 分子链经历了热降解和酯交换反应过程,生成了呈现立体嵌段共聚结构的 sc-PLA,即 sb-PLA.而在较高温度处(229 ℃ 附近)出现的熔融峰可归因于 PLLA 和 PDLA 均聚物分子链之间的紧密堆砌形成的具有更加完善程度的 sc 晶体引起的,图 2 显示了此过程.

随着共混温度的提高,hc 熔融峰面积逐渐增大,sc 晶体位于较高温度处的熔融峰面积逐渐减小,表明在较低共混温度下,具有较高熔点的 sc 晶体含量更多,体系中生成了具有较高结晶度和完善结构的 sc 晶体.在 210 或 215 ℃ 进行熔融共混时, PLLA 和 PDLA 呈现熔融状态,而温度低于体系中不断生成的 sc-PLA 的熔融温度,因此 PLLA 和 PDLA 分子链生成的 sc-PLA 呈现不熔融

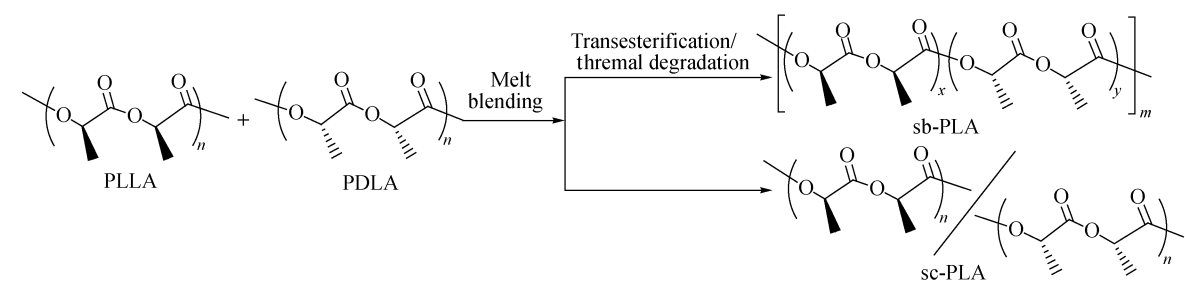


Fig. 2 Synthesis of sc-PLA and sb-PLA

的固相形态. 而随着 PLLA 和 PDLA 熔体在剪切作用下发生进一步混合, 呈现出不可逆的均聚物熔体向 sc-PLA 的转化过程, 从而 sc-PLA 的结晶度不断增大. 当熔融共混温度提高之后, 生成的具有较低结晶完善程度的 sc-PLA 可以发生部分熔融行为, 体系中也出现了均聚物分子链的热降解和酯交换反应过程^[14], 最终不仅生成了 sc-PLA, 同时具有立体嵌段结构的 sb-PLA 也不断形成. 另一方面, 熔融共混温度越高, 酯交换反应越容易发生, sb-PLA 的生成率不断增大, 而 sc 和 hc 的形成之间也存在竞争关系, 使得生成的 sc-PLA 含量减少. 因此较低的熔融共混温度有利于高熔点的具有更高完善程度的 sc-PLA 生成. 体系中生成的 sc-PLA 类似于物理交联网络限制了均聚物分子链的运动能力, 限制程度依赖于生成 sc-PLA 的结构完善程度. 而对于熔融温度为 210 和 215 ℃ 的共混物, sc 生成率较高, sc 本身可以作为成核剂, 促进了 PLA 的结晶. 这也进一步印证了在本实验的 DSC 升温条件下, 较低熔融温度共混后生成的 sc 使得均聚物发生的冷结晶和熔融行为变得不明显.

图 3 为经过二次熔融共混后的 PLLA/PDLA 共混物的 DSC 升温曲线. 从图中可以看出, 除共混温度为 210 ℃ 得到的样品, 其它温度下加工的共混物的升温曲线上均出现 hc 和 sc 的熔融峰. 对比图 1, 不难发现, 在相同共混温度下, 经过二次熔融加工后的共混物中 hc 的熔融峰面积有所减小, 而 sc 的熔融峰面积有所增大. 在 210 ℃ 下经过二次熔融共混, 只出现 sc 晶体的熔融峰, sc 晶体相对含量为 100%. 这说明在第二次加工过程中, 之前体系中存在的 PLLA 和 PDLA 链段在熔融态下继续发生立构复合作用, 生成了更多的 sc-PLA. 与一次加工时的趋势相同, 较低的熔融共混温度有利于具有更高结晶度的 sc-PLA 生成.

本文使用体系中 sc 晶体的相对含量表示为

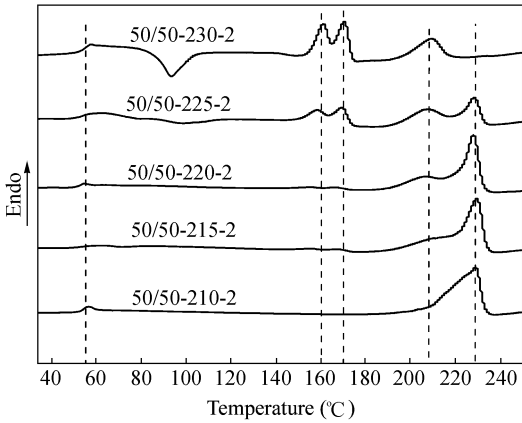


Fig. 3 DSC heating curves of equimolar PLLA/PDLA blends after second processing at different temperatures of 210, 215, 220, 225 and 230 ℃

sc 晶体的生成率 f_{sc} , 非等温结晶条件下 f_{sc} 可通过式 (1) 进行计算, 其中的 ΔH_{m1} 和 ΔH_{m2} 分别为 hc 的 α 晶体和 sc 的 β 晶体的熔融焓. 体系中 sc 晶体的结晶度 X_{sc} 可通过式 (2) 进行计算, 其中的 142 J/g 为 sc 晶体的理论熔融焓^[15]. 以上计算结果在表 1 中列出.

$$f_{sc} = \frac{\Delta H_{m2}}{\Delta H_{m1} + \Delta H_{m2}}$$

(1)

$$X_{sc} = \frac{\Delta H_{m2}}{142 \text{ J/g}}$$

(2)

表 1 为一次加工和二次加工后的 PLLA/PDLA 共混物的 DSC 测定数据, 其中 T_{mh1} 和 T_{mh2} 分别表示 hc 晶体在低温和高温处的熔融温度; T_{ms1} 和 T_{ms2} 分别表示 sc 晶体在低温和高温处的熔融温度. 从表 1 得出, hc 和 sc 晶体的熔融温度基本保持不变, 不随共混温度的改变而改变. 二次加工后, 熔融温度也基本没有降低. sc 晶体的生成率和结晶度均随着共混温度提高而逐渐下降, 同样共混温度下, 生成率和结晶度均有所提高. 在 210 ℃ 共混下的样品的 sc 晶体生成率高达 98.1%, 二次加工后, 增加至 100%.

Table 1 Thermal properties of the PLLA/PDLA blends after first and second processing

Sample	T_g ($^{\circ}\text{C}$)	T_{mh1} ($^{\circ}\text{C}$)	T_{mh2} ($^{\circ}\text{C}$)	T_{ms1} ($^{\circ}\text{C}$)	T_{ms2} ($^{\circ}\text{C}$)	ΔH_{m1} (J/g)	ΔH_{m2} (J/g)	ΔH_c (J/g)	f_{sc} (%)	X_{sc} (%)	X_{sc}' (%)
50L/50D-210	51.5	157.7	168.4	210.6	229.6	0.7	35.9	—	98.1	25.3	18.1
50L/50D-215	52.8	157.9	168.9	209.3	229.4	10.4	25.4	2.2	71.0	17.9	16.6
50L/50D-220	52.5	159.5	169.6	209.5	228.1	16.4	22.4	10.2	57.7	15.8	10.9
50L/50D-225	52.2	160.2	170.1	208.7	230.0	23.7	13.9	20.5	37.0	9.8	8.0
50L/50D-230	52.5	159.5	169.8	208.5	229.3	24.2	12.0	18.5	33.1	8.4	6.8
50L/50D-210-2	52.8	—	—	—	229.1	—	49.0	—	100	34.5	23.4
50L/50D-215-2	51.7	157.9	167.8	210.9	229.8	0.3	45.6	—	99.3	32.1	22.1
50L/50D-220-2	51.6	158.3	168.4	208.9	228.1	0.9	42.5	—	97.9	29.9	19.2
50L/50D-225-2	53.3	158.7	169.6	208.3	228.6	14.2	25.4	6.91	64.1	17.9	15.1
50L/50D-230-2	53.7	159.3	170.6	209.7	229.1	28.7	14.4	21.09	33.4	10.1	9.0

结合后面的 WAXD 测试结果,利用 MDI Jade5.0 软件对样品的 WAXD 谱图进行分峰并计算了 sc 晶体的结晶度 X'_{sc} . 计算结果在表 1 中列出. 对比表 1 中两种方法所得的 sc 结晶度,可以看出随着熔融共混温度的提高,sc 的结晶度均呈现逐渐减小的趋势. 在相同熔融共混温度下,由 WAXD 谱图分峰所得的 sc 结晶度 X'_{sc} 小于由 DSC 测定结果所得的 sc 结晶度 X_{sc} . 原因可归因为用于 WAXD 测试的 PLLA/PDLA 共混物薄膜在模压成型时采用循环冷却水进行冷却,而用于 DSC 测试的 PLLA/PDLA 共混物在室温条件下自然冷却. 自然冷却的冷却速率较低,有利于 sc-PLA 分子链结构向有序结构过渡,增加了分子链重排堆砌的几率,从而 sc 晶体含量增加,结晶度提高.

2.2 PLLA/PDLA 共混物的结构与结晶行为

图 4 为一次加工的 PLLA/PDLA 共混物的羰基碳的 ^{13}C -NMR 谱图. 谱图中 a 峰为聚乳酸碳骨架羰基碳的特征峰,化学位移 170.0 附近的 b 峰的存在表明形成了 L 单元重复序列与 D 单元重复序列的嵌段结构^[16]. 如图所示,各个熔融温度下的共混物均存在 b 峰,证实了共混物存在立体嵌段结构. 由于 sc 的形成很难与嵌段共聚物区分开来,同时聚合物序列中含有 PLLA 和 PDLA 链段的 sb-PLA,其邻近效应增加了链段间的相互作用,使得立构复合作用大大提高^[17],因此,本实验中共混物试样的 ^{13}C -NMR 谱图上出现的嵌段结构特征峰并不明显而尖锐.

PLLA 和 PDLA 的晶体为 α 晶型,其分子链通过 10_3 螺旋堆积形成一种准正交晶系,晶胞参数 $a = 1.07\text{ nm}$, $b = 0.595\text{ nm}$, $c = 2.78\text{ nm}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^{\circ}$,每个晶胞内含有 20 个单体单元. 而经过立构复合作用,sc-PLA 的晶体转变为 β 晶型, $a = 0.916\text{ nm}$, $b = 0.916\text{ nm}$, $c = 0.87\text{ nm}$, $\alpha = \beta =$

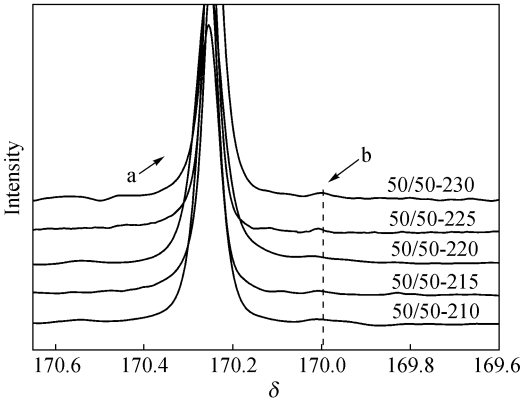


Fig. 4 ^{13}C -NMR spectra of PLLA/PDLA blends after first processing at different temperatures of 210, 215, 220, 225 and 230 $^{\circ}\text{C}$

109.2° , $\gamma = 109.8^{\circ}$ ^[18]. 在这种 3_1 螺旋构成的 β 晶型堆积中,左旋和右旋的分子链间隔排列形成互补结构,使得链堆积更加紧密,晶胞尺寸较小^[19]. sc 晶体特征衍射峰出现在 $2\theta = 12^{\circ}, 21^{\circ}$ 和 24° ,分别对应于 sc 晶体 β 晶型的 (110), (300) 和 (220) 生长面^[20].

图 5 为一次加工和二次加工后的 PLLA/PDLA 共混物的 WAXD 谱图. 从图 5 可以看出,一次和二次加工后,共混物特征峰的位置没有变化,表明共混温度和二次加工没有对共混物的晶型产生影响. 作为对比,图 5(a) 中给出了相同条件下模压成型的纯 PLLA 的 WAXD 谱图. 可以看出纯 PLLA 的衍射峰为宽弥散峰,观察不到明显的特征峰,说明模压温度较高,制得的样品是无定形态的,或者样品的结晶度很低而无法测量其特征峰. 共混物在谱图的 1, 2, 3 处分别对应 2θ 角为 $11.9^{\circ}, 20.7^{\circ}$ 和 23.9° 的特征峰,表明体系中存在高熔点的 sc 晶体. 随着共混温度的升高,共混物的 sc 特征衍射峰的峰高均有所降低,衍射强度下

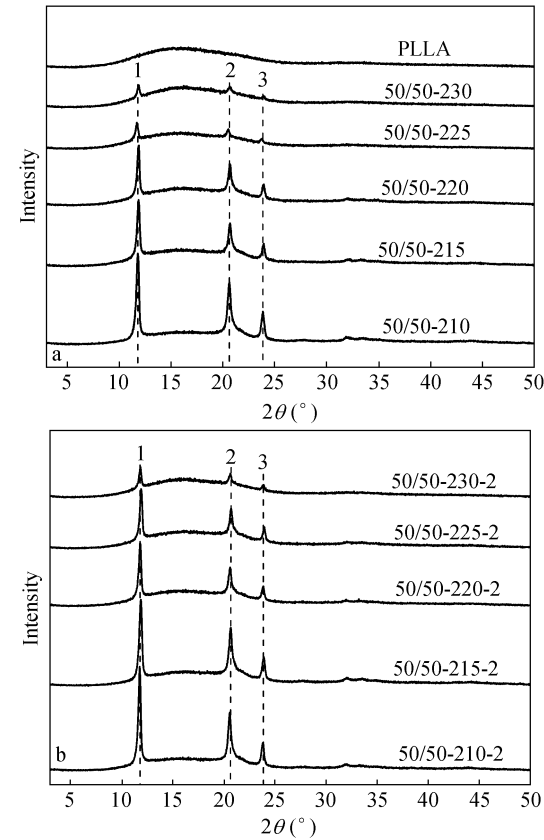


Fig. 5 WAXD spectra of the PLLA/PDLA blends after (a) first and (b) second processing at different temperatures of 210, 215, 220, 225 and 230 °C

降,表明共混物的 sc 晶体含量减少,同时随 16.5° 处的均相晶体的特征峰逐渐明显,表明 hc 晶体含量增加.二次加工后,210 ~ 230 °C 共混下的样品也都存在立体复合物的特征衍射峰,相同温度下,比起一次加工的共混物,衍射峰更加尖锐,衍射强度提高.这些趋势都与 DSC 分析结果相吻合.

2.3 PLLA/PDLA 共混物的耐热性能

图 6 为 50L/50D-210 样品在不同条件下退火的维卡软化点.如图所示,210 °C 下熔融共混的 PLLA/PDLA 共混物的维卡软化点较高,未退火样品的软化点为 101.8 °C,退火后提高至 120 °C 左右.随着退火温度的提升,相同熔融温度下加工的

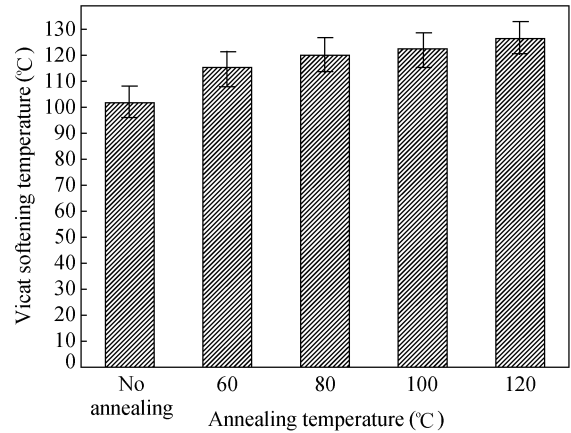


Fig. 6 Vicat softening temperature of the 50L/50D-210 sample after annealing under different conditions

共混物的维卡软化点逐渐增大,增大的趋势逐渐减弱.文献报道中,纯 PLA 的维卡软化点为 55 ~ 60 °C^[21],而 PLLA/PDLA 共混物中 sc-PLA 的存在大大提高了 PLA 的耐热性能.

为考察退火处理对样品耐热性能变化的内在原因,使用 DSC 分析了 50L/50D-210 样品分别在不同温度下退火后的升温曲线,如图 7 所示.对应的 DSC 测定数值列于表 2.从图 7 可以看出,退火前后的 50L/50D-210 样品存在玻璃化转变台阶以及 hc 和 sc 晶体的熔融峰,而均没有冷结晶峰出

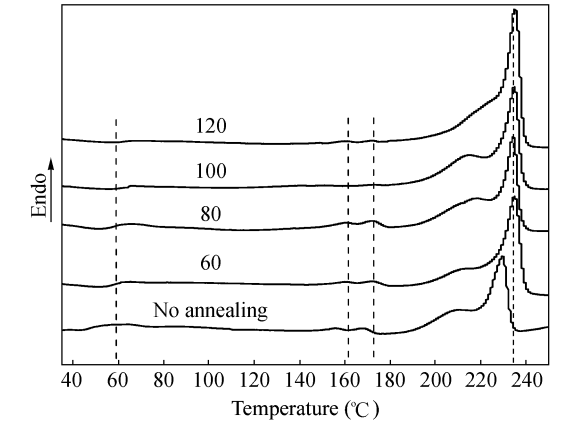


Fig. 7 DSC heating curves of the 50L/50D-210 sample after annealing under different conditions

Table 2 Thermal properties of the 50L/50D-210 sample after annealing under different conditions

Annealing temperature(°C)	T_g (°C)	T_{mh1} (°C)	T_{mh2} (°C)	T_{ms1} (°C)	T_{ms2} (°C)	ΔH_{m1} (J/g)	ΔH_{m2} (J/g)	f_{sc} (%)	X_{sc} (%)
No annealing	51.5	157.7	168.4	210.6	229.6	0.7	35.9	98.1	25.3
60	57.5	160.6	172.1	218.5	234.2	1.1	53.3	98.0	37.5
80	58.9	161.1	173.1	218.1	234.8	1.7	54.1	96.9	38.1
100	60.9	161.4	173.3	214.4	234.8	0.2	61.6	99.7	43.4
120	63.3	161.4	173.4	—	235.2	0.5	66.2	99.2	46.6

现. 结合图 7 和表 2 可以看出,退火热处理后,样品的 T_g 以及 sc 晶体的 T_m 均较退火前有所提高,并且均随着退火温度的增加而逐渐提高. 这表明 sc-PLA 分子链结构在退火热处理过程中从热力学不稳定的无序状态向局部有序的链结构过渡^[22],退火使得 sc 晶片的厚度有所增加,完善程度有所提高. 同时 sc 晶体的结晶度也随着退火温度的提升而逐渐增大. 这与样品的维卡软化点的变化趋势相符合,退火热处理使得 sc 的 T_g , T_m 和 X_{sc} 提高,从而 PLLA/PDLA 共混物的耐热性能得以提高.

3 结论

等比例 PLLA/PDLA 熔融共混生成了 sc-

PLA,sc 晶体的生成率与共混温度密切相关,随共混温度升高,sc 晶体生成率逐渐下降. 210 ℃ 下熔融共混的样品的 sc 晶体的熔点高达 229 ℃,生成率高达 98.1%,经 120 ℃ 等温退火后的样品的维卡软化点高达 126.4 ℃.

在 DSC 升温过程中,PLLA/PDLA 共混物 sc 晶体熔融处出现熔融双峰现象. 对于 sc 出现的熔融双峰行为,在较高温度处出现的熔融峰是由完善程度较高的 sc-PLA 晶体引起的,而较低温度处出现的熔融峰可归因于共混过程中 sb-PLA 晶体的生成.

sc-PLA 的加工稳定性较好,二次加工后,共混物的 sc 晶体熔点基本保持不变,相同共混温度下的样品的 sc 晶体生成率和结晶度提高.

REFERENCES

1 Lim L T, Auras R, Rubino M. Prog Polym Sci, 2008, 33(8): 820 ~ 852

2 Tsuji H. Macromol Biosci, 2005, 5(7): 569 ~ 597

3 Xu H, Tang S, Chen J, Yin P, Pu W, Lu Y. Polym bull, 2012, 68(4): 1135 ~ 1151

4 Tsuji H, Tezuka Y. Biomacromolecules, 2004, 5(4): 1181 ~ 1186

5 Tsuji H, Ikada Y. Macromolecules, 1993, 26(25): 6918 ~ 6926

6 Tsuji H, Ikada Y. Polymer, 1999, 40(24): 6699 ~ 6708

7 Fukushima K, Hirata M, Kimura Y. Macromolecules, 2007, 40(9): 3049 ~ 3055

8 Fukushima K, Kimura Y. J Polym Sci Pol Chem, 2008, 46(11): 3714 ~ 3722

9 Sun J, Shao J, Huang S, Zhang B, Li G, Wang X, Chen X. Mater Lett, 2012, 89: 169 ~ 171

10 Shin E J, Jones A E, Waymouth R M. Macromolecules, 2012, 45(1): 595 ~ 598

11 Zhang J, Tashiro K, Tsuji H, Domb A J. Macromolecules, 2007, 40(4): 1049 ~ 1054

12 Uehara H, Karaki Y, Wada S, Yamanobe T. ACS Appl Mater Inter, 2010, 2(10): 2707 ~ 2710

13 Tang Z, Zhang C, Liu X, Zhu J. J Appl Polym Sci, 2012, 125(2): 1108 ~ 1115

14 He Y, Xu Y, Wei J, Fan Z, Li S. Polymer, 2008, 49(26): 5670 ~ 5675

15 Sarasua J R, Arraiza A L, Balerdi P, Maiza I. Polym Eng Sci, 2005, 45(5): 745 ~ 753

16 Fukushima K, Furuhashi Y, Sogo K, Miura S, Kimura Y. Macromol Biosci, 2005, 5(1): 21 ~ 29

17 Fukushima K, Kimura Y. Polym Int, 2006, 55(6): 626 ~ 642

18 Tsuji H, Nakano M, Hashimoto M, Takashima K, Katsura S, Mizuno A. Biomacromolecules, 2006, 7(12): 3316 ~ 3320

19 Zhao Chenyang(赵辰阳), Shi Wenpeng(石文鹏), Ma Yan(马艳), Li Suming(李速明), Fan Zhongyong(范仲勇). Acta Chimica Sinica (化学学报), 2012, 70(7): 881 ~ 888

20 Woo E M, Chang L. Polymer, 2011, 52(26): 6080 ~ 6089

21 Carrasco F, Pages P, Gamez-Perez J, Santana O O, MasPOCH M L. Polym Degrad Stabil, 2010, 95(2): 116 ~ 125

22 Na B, Zou S, Lv R, Luo M, Pan H, Yin Q. J Phys Chem B, 2011, 115(37): 10844 ~ 10848

CRYSTALLIZATION STRUCTURES AND THERMAL PROPERTIES OF HIGH HEAT-RESISTANCE PLLA/PDLA BLENDS

Lu Chen, Song-chao Tang, Ji Xia, Wen-liang Pu, Rui Li

(Key Laboratory for Advanced Polymer Materials of Shanghai, School of Materials Science and Engineering,
East China University of Science and Technology, Shanghai 200237)

Abstract A series of equimolar blends of poly(L-lactic acid)/poly(D-lactic acid) (PLLA/PDLA) were prepared by melt mixing and the blends were investigated by means of differential scanning calorimetry (DSC), nuclear magnetic resonance (^{13}C -NMR), wide angle X-ray diffraction (WAXD), etc. It was found that when the blending temperature was 210 °C, the stereocomplex (sc) formed from equimolar PLLA/PDLA blends exhibited a high melting temperature at 229 °C and showed 98.1% crystallinity degree. As for the sample after isothermal annealing up to 120 °C, the Vicat softening temperature approached to 126.4 °C. It was indicated that double melting endotherms were characteristic for the sc crystals in the DSC thermograms, where formation of the stereoblock (sb) occurred at high processing temperatures. The high-temperature-side (230 °C) endotherm and the low-temperature-side (210 °C) endotherm resulted from the melting of sc and sb crystals respectively. As the blending temperature increased, the high-temperature-side endotherm was reduced and the low-temperature-side endotherm was emphasized. The relative amounts and crystallinity degree of sc crystals decreased significantly with the increase of blending temperature. The sc-PLA had good processing stability. The melting temperature of sc crystals stayed constantly after second blending. Moreover, the relative amounts of sc crystals increased slightly. The PLLA/PDLA blends composed of networks of sc might be applicable to the heat-resistant materials, and this paper provided a new method of improving thermal stability and processing property of PLA.

Keywords PLA, Stereocomplex, Stereoblock, Melting blending