

DOI:10.3969/j.issn.1003-5060.2025.04.015

## 四(2-羟乙基)对苯二甲酰胺对聚乳酸 结晶性能的影响研究

李晴晴, 邓胜松, 杜俊, 何红波, 姚日生

(合肥工业大学 食品与生物工程学院, 安徽 合肥 230601)

**摘要:**文章以对二苯甲酸二乙酯、二乙醇胺为原料,以有机合成的多羟基酰胺类化合物 N,N,N',N'-四(2-羟乙基)对苯二甲酰胺(THPP)为聚乳酸(PLA)成核剂,将 THPP 与 PLA 在双螺杆挤出机中熔融挤出造粒得到改性聚乳酸 PLA/THPP。通过差示扫描量热仪(differential scanning calorimeter,DSC)、X 射线衍射仪(X-ray diffractometer,XRD)、偏光显微镜(polarizing microscope,POM)、维卡软化点测定仪以及万能材料试验机研究加入不同质量分数的 THPP 对 PLA 结晶性能和力学性能的影响。结果表明:添加 0.7% 的 THPP 使 PLA 结晶度从 20.34% 提高到 44.50%,添加 0.1% 的 THPP 使 PLA 断裂伸长率提高 3.1%,退火后添加 0.7% 的 THPP 使 PLA 的维卡软化点温度由 123.0 °C 提高到 161.3 °C;添加 THPP 的 PLA 在等温结晶相同时间内晶粒数目显著增加、晶粒更小,且 THPP 在 PLA 中以均匀相存在,但过高质量分数的 THPP 会使短链 PLA 增多,结晶性能变差。

**关键词:**聚乳酸(PLA);成核剂;结晶;多羟基化合物;力学性能

中图分类号:O636.9

文献标志码:A

文章编号:1003-5060(2025)04-0524-07

## Effect of tetrakis (2-hydroxyethyl) terephthalamide on crystallization properties of polylactic acid

LI Qingqing, DENG Shengsong, DU Jun, HE Hongbo, YAO Risheng

(School of Food and Biological Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230601, China)

**Abstract:** Using diethyl terephthalate and diethanol amine as raw materials, the polyhydroxy amide compound N,N,N',N'-tetrakis (2-hydroxyethyl) terephthalamide(THPP) obtained through organic synthesis as nucleating agent for polylactic acid(PLA), THPP and PLA were melt-extruded and pelletized in a twin-screw extruder to obtain modified PLA(PLA/THPP). Differential scanning calorimeter(DSC), X-ray diffractometer(XRD), polarizing microscope(POM), Vicat softening point tester and universal material testing machine were used to study the effect of adding different contents of THPP on the crystallization and mechanical properties of PLA. The results show that the addition of 0.7% THPP increases the crystallinity of PLA from 20.34% to 44.50%, 0.1% THPP increases the elongation at break of PLA by 3.1%, and 0.7% THPP increases its Vicat softening point after annealing from 123.0 °C to 161.3 °C. In addition, the hot-stage polarized light microscope observes that the number of grains in the PLA sample added with THPP increases significantly and the grains are smaller within the same time of isothermal crystallization, and THPP exists in a homogeneous phase in PLA. However, too high content of THPP will increase the short-chain PLA, and the crystallinity will be poor.

收稿日期:2022-03-03;修回日期:2022-06-08

基金项目:安徽省科技重大专项资助项目(202003a05020060);蚌埠市产业创新引导资金资助项目(JZ2020YDZJ0331)

作者简介:李晴晴(1995—),女,安徽阜阳人,合肥工业大学硕士生;

姚日生(1962—),男,安徽合肥人,博士,合肥工业大学教授,博士生导师,通信作者,E-mail:rishengyao@163.com.

**Key words:** polylactic acid(PLA); nucleating agent; crystallization; polyhydroxy compound; mechanical properties

## 0 引言

聚乳酸(PLA)是可完全降解的生物基高分子材料<sup>[1-4]</sup>,由于其全降解性、良好的生物相容性和加工特性成为目前研究以及应用广泛的热门高分子材料之一<sup>[5-7]</sup>。但 PLA 本身结晶度低、脆性大等缺点限制了其应用范围,因此改善 PLA 的结晶性能尤为重要。

目前,添加成核剂是一种非常普遍的快速提高 PLA 结晶度的方法<sup>[8-11]</sup>,根据成核剂在 PLA 中的作用机理和存在状态将成核剂分为异相成核剂和均相成核剂。异相成核剂主要包括滑石粉<sup>[12]</sup>、高岭土<sup>[13-14]</sup>、碳纳米管等无机材料<sup>[15]</sup>和纳米纤维素<sup>[16]</sup>、淀粉<sup>[13]</sup>等高分子材料;均相成核剂包括山梨醇<sup>[17]</sup>、酰胺<sup>[18]</sup>和酰肼类<sup>[19-20]</sup>等有机小分子。异相成核剂能够产生更多的结晶位点来大幅度提高 PLA 的结晶度,但是一般需要大量的异相成核剂才能达到提高 PLA 结晶的目的,并且大多数异相成核剂 PLA 的相容性较差,需要先对其进行表面改性后再与 PLA 聚合<sup>[21]</sup>,异相成核产生的晶胞大小不均匀导致材料均匀性不如均相成核。

目前研究比较多的 PLA 成核剂大多为小分子均相成核剂。文献<sup>[17]</sup>发现小分子成核剂 D-山梨醇(DS)与聚 L-乳酸(PLLA)熔融共混后能够提高 PLLA 的结晶度与耐热性能,90 °C 预热模具,样品注入模具后冷却成型,差示扫描量热仪(differential scanning calorimeter, DSC)曲线显示在加热过程中,聚 L-乳酸-山梨醇复合材料的冷结晶峰消失,PLLA 的结晶度超过 50%,PLLA 的热变形温度从 56 °C 提高到 132 °C;扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)观察到加入 DS 后的 PLA 晶粒不仅存在球晶,还出现了类六边形晶体,该晶体形成了更有序、更致密的分子堆栈,为 PLA 晶体提供了良好的化学稳定性。通过对 D-山梨醇提高 PLA 结晶度机理分析,推测是 D-山梨醇分子中的羟基与 PLLA 的羰基存在氢键作用,可以有效诱导 PLLA 链段的扭转和折叠,促进 PLLA 链的有序堆积,从而有利于整体成核和晶体生长。文献<sup>[18]</sup>使用 N,N-乙炔双(12-羟基硬脂酰胺)(EBHSA)对 D-丙交酯质量分数为 0.8% 的 PLLA 进行性能检测,凝胶

渗透色谱(gel permeation chromatography, GPC)检测结果显示 EBHSA 的加入降低了 PLA 分子量,偏光显微镜(polarizing microscope, POM)观察到加入 EBHSA 后的 PLA 晶粒尺寸减小,在 5 °C/min 的加热下,冷结晶温度( $t_{cc}$ )从 100.7 °C 降低到 79.7 °C,表明 EBHSA 能够在 PLA 结晶过程起到成核作用。文献<sup>[19]</sup>研究发现,添加适量十甲基二羧基二苯甲酰肼的 PLA 具有较高的结晶温度和结晶焓。文献<sup>[22]</sup>通过合成的新型 PLA 成核剂 N,N,N'-三(苯甲酰)三甲胺(TTAD)加速了 PLA 结晶,并使 PLA 在 110 °C 的半结晶时间由 2 997.2 s 降低至 108.9 s。

小分子均相成核剂虽然能够提高 PLA 的结晶度,但是一些酰肼类基团毒性较高,PLA 材料用在食品包装方面存在一定的安全性问题,降解时也会对人体及环境产生危害,与环境友好型材料 PLA 相违背,因此寻找一种不仅能够提高 PLA 结晶度,而且还能对人体、对环境友好的均相成核剂非常重要。

酰胺成核剂作用于 PLA 时,能够在 PLA 中产生自组装成核效应<sup>[23]</sup>,山梨醇作为多糖类化合物具有低毒性的优点,单一成核剂对 PLA 作用的影响研究较多,而多基团拼合成核剂研究较少。因此,本研究参考酰胺小分子化合物和多羟基化合物山梨醇的分子结构,设计并合成了新型多羟基酰胺化合物 N,N,N',N'-四(2-羟乙基)对苯二甲酰胺 (THPP),并考察其对 PLA 结晶性能的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 主要试剂及仪器

聚乳酸 FY201 购于安徽丰原福泰来聚乳酸有限公司, $M_n$  为 70 000~80 000;二乙醇胺、对苯二甲酸二乙酯、甲醇钠、二氯甲烷均为分析纯,均购于上海阿拉丁生化科技股份有限公司;N,N,N',N'-四(2-羟乙基)对苯二甲酰胺为本实验自制。

所用仪器有:HT-30 双螺杆挤出机(南京橡塑机械厂有限公司);DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器(巩义市予华仪器有限责任公司);DHG-9240A 电热恒温鼓风干燥箱(上海精宏实验设备有限公司);WRX-4 显微熔点仪(上海易测

仪器设备有限公司)。

## 1.2 THPP 及 PLA/THPP 复合材料的制备

### 1.2.1 THPP 的合成与表征

THPP 的合成路线如图 1 所示。

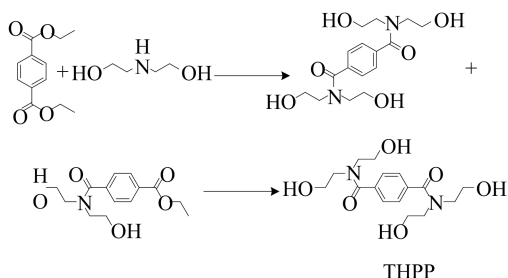


图 1 成核剂 THPP 的合成路线

在 100 mL 单口烧瓶中加入对苯二甲酸二乙酯(2.22 g, 10.0 mmol)、乙二醇胺(2.10 g, 20.0 mmol)、甲醇钠(1.62 g, 30 mmol)和二氯甲烷 50 mL, 回流反应 12 h 后出现大量白色固体, 反应结束, 冷却至室温, 过滤。滤饼溶解在 40 mL 甲醇中, 然后加热至 60 °C 后缓慢滴加 40 mL 丙酮, 滴加完毕后降至室温后, 过滤干燥得到 2.59 g 白色固体, 收率 75.6% (以对苯二甲酸二乙酯计)。产物熔点  $\geq 290$  °C, PLA 的熔点小于 290 °C。核磁共振氢谱 (proton nuclear magnetic resonance,  $^1\text{H}$  NMR) (600 MHz, DMSO- $d_6$ ) 结果为:  $\delta$ 7.42( $\times 10^{-6}$  (s, 4H, H—Ar), 4.82(dd,  $J = 9.9$ 、5.1 Hz, 4H, OH), C: 3.61(d,  $J = 4.8$  Hz, 4H,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ), 3.52(s, 4H,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ), 3.46(d,  $J = 4.6$  Hz, 4H,  $\text{NCH}_2$ ), 3.31(s, 4H,  $\text{NCH}_2$ )。

### 1.2.2 PLA/THPP 复合材料的制备

所有材料在 60 °C 鼓风干燥箱干燥 12 h 后取出进行实验。双螺杆挤出机提前升温预热: 1 区温度 175 °C, 2 区 180 °C, 3 区 185 °C, 4 区 190 °C, 5 区 190 °C, 6 区 190 °C, 7 区 185 °C, 机头温度 185 °C。每份 PLA 颗粒分别加入 0.1%、0.3%、0.5%、0.7%、0.9%、2.0% 的 THPP, 均匀混合后, 加入双螺杆挤出机进料口熔融共混, 挤出造粒。进料转速设置为 4 r/min, 螺杆转速设置为 150 r/min。挤出的颗粒在 60 °C 干燥 12 h 后进行后续注塑成型或模压成型。

## 1.3 结构表征与性能测试

### 1.3.1 结晶性能的测试

采用 DSC200 差示扫描量热分析仪 (美国 TA 公司) 对样品的等温结晶行为进行测试。称取每份样品 5~10 mg,  $\text{N}_2$  保护下消除热历史后

以 5 °C/min 的速率由 25 °C 升温至 200 °C, 保温 10 min 后以 10 °C/min 降温至 25 °C, 记录升温过程中的 DSC 曲线。

样品在平板硫化仪中压制成 1 mm 厚的薄膜, 取一部分薄膜在 110 °C 烘箱保持 5 min 进行退火处理。分别将退火与未退火的薄膜在 PANalytical X-Pert PRO MPD 固定靶 X 射线衍射仪 (X-ray diffractometer, XRD) (荷兰帕纳科) 上进行测定。

样品颗粒在 UDIAN 恒温加热台 (深圳市鑫诚电子设备有限公司) 中加热融化后转移至 Nikon ECLIPSE LV100POL 偏光显微镜 (上海衡浩仪器有限公司) 下观察等温结晶过程。

### 1.3.2 耐热性测试

按照 GB 1633—79《热塑性塑料软化点 (维卡) 试验方法》, 样品注塑为底面直径 10 mm、高 30 mm 的圆柱体, 采用 XRW-300HA-3 维卡软化点测定仪 (承德鑫马测试仪器有限公司) 测定样品的维卡软化点, 环境温度为 15 °C, 湿度为 45%, 硅油为传导介质, 升温速率为 50 °C/h, 样品变形量为 1 mm。

### 1.3.3 力学性能测试

在 Min Jet pro 微量注射仪 (东莞市宝轮精密检测仪器有限公司) 中选择长、宽、高分别为 75、10、2 mm 的模具制备哑铃型样条。注塑加热温度为 185~195 °C, 压力为 35 MPa, 持续时间为 10 s。使用 Instron5967 电子万能材料试验机 (美国英斯特朗公司) 按照 GB/T 1040—2006《塑料拉伸性能试验方法》对材料的力学性能进行测试, 拉伸速率为 20 mm/min。

## 2 结果与讨论

### 2.1 THPP 对 PLA 结晶性能的影响

PLA、THPP 的等温结晶曲线如图 2 所示。从图 2 可以看出, 随着 THPP 质量分数从 0.1% 逐渐增加到 0.7%, PLA/THPP 复合材料的冷结晶峰和熔融峰逐渐向低温方向移动, 并且冷结晶峰变宽、结晶焓降低、熔融焓增加。表明 THPP 的加入促进了 PLA 链段在加热过程的运动, 使 PLA 在低温时便具有足够的动力进行链段间的规整排列, 并且使 PLA 结晶更加充分。但是升温过程中仍存在冷结晶峰, 说明 PLA/THPP 复合材料结晶并不完全, 仍需要退火对其进行处理。DSC 升温曲线在样品熔融阶段只出现 1 个熔融峰, 说明 THPP 的加入并没有改变 PLA 的晶型,

为了验证这一现象,对 PLA/THPP 复合材料进行 XRD 检测。

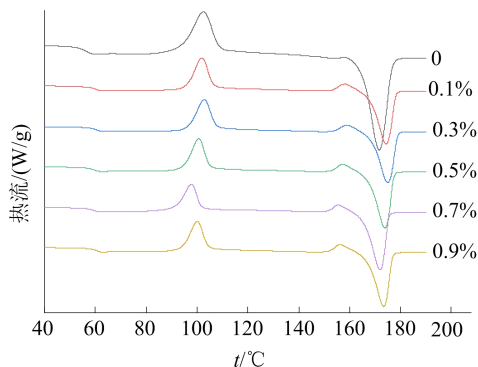


图2 不同质量分数 THPP 的 PLA/THPP 的 DSC 曲线

由 PLA/THPP 复合材料的 DSC 曲线计算出的结晶度  $X_c$  见表 1 所列,结晶度  $X_c$  计算公式为:

$$X_c = \frac{\Delta H_m - \Delta H_{cc}}{\Delta H_m^0} \times 100\% \quad (1)$$

其中: $\Delta H_m$  为所测样品中 PLA/THPP 复合材料的结晶熔融焓; $\Delta H_{cc}$  为所测样品中 PLA 的冷结晶焓; $\Delta H_m^0$  为 PLA 结晶度为 100% 时的结晶熔融焓,为 93.7 J/g<sup>[24]</sup>。

表 1 不同质量分数 THPP 加入 PLA 后的热力学参数

$w(\text{THPP})/\%$	$t_c/^\circ\text{C}$	$t_m/^\circ\text{C}$	$\Delta H_c/(\text{J/g})$	$\Delta H_m/(\text{J/g})$	$X_c/\%$
0	102.53	171.63	34.04	53.10	20.34
0.1	102.85	174.87	32.37	60.71	30.25
0.3	101.89	174.33	33.11	62.87	31.76
0.5	100.64	173.79	30.87	65.63	37.10
0.7	97.79	171.89	25.4	67.07	44.50
0.9	100.24	173.38	29.18	63.77	36.92
2.0	101.75	174.01	35.74	63.67	29.59

从表 1 可以看出,PLA/THPP 复合材料结晶度显著提高,随着 THPP 质量分数由 0.1% 增加到 0.7%,PLA/THPP 复合材料的结晶度由 30.25% 增加到 44.50%,相比于纯 PLA 的 20.34% 提高了 24.16%,但是随着 THPP 质量分数继续增加至 0.9% 时,PLA/THPP 结晶度开始下降,为了探究这种下降趋势是否是因 THPP 过量导致的,补加了 THPP 质量分数为 2.0% 的 PLA/THPP 复合材料进行对比,发现当 THPP 质量分数为 2.0% 时,THPP 的结晶度出现大幅度下降,说明 THPP 作为 PLA 成核剂在微量条件下可以提高 PLA 的结晶度,若 THPP 质量分

数过高,则 PLA 在结晶时过多的成核位点抑制了 PLA 链段的蠕动或者 THPP 与 PLA 发生了化学反应切断了长链 PLA,加快 PLA 链段移动,使 PLA 结晶度降低。

PLA/THPP 复合材料退火前和退火后的 XRD 图谱如图 3 所示。从图 3 可以看出:PLA 与 PLA/THPP 在退火前的结晶衍射峰均为漫射峰,但是 PLA/THPP 在  $2\theta = 16.69^\circ$  处出现了 PLA(200)/(110) 晶面的结晶衍射峰,进一步说明 THPP 在低温条件下促进了 PLA 结晶;退火后的 PLA 与 PLA/THPP 复合材料在  $2\theta = 14.81^\circ$  处出现了对应 PLA(300)/(030) 晶面的特征峰, $2\theta = 16.64^\circ$  处出现了对应 PLA(200)/(110) 晶面的特征峰, $2\theta = 18.95^\circ$  处出现了对应 PLA(203) 晶面的特征峰, $2\theta = 22.28^\circ$  处出现了对应 PLA(205) 晶面的特征衍射峰, $2\theta = 29.00^\circ$  处出现了对应于  $\beta$  晶型的特征峰,并且 PLA/THPP 整体峰强度大于 PLA,对照化合物 THPP 的 XRD 图谱,PLA/THPP 复合材料未出现新的衍射峰,说明 THPP 的加入并不影响 PLA 晶型的改变。

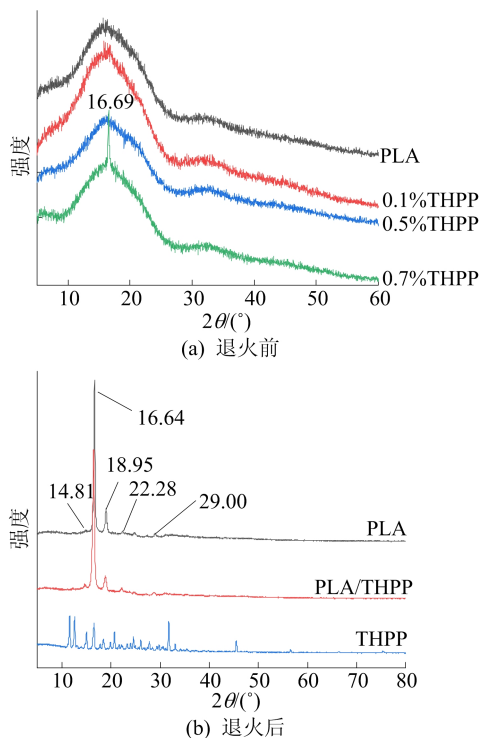


图3 PLA、THPP 及 PLA/THPP 退火前、后的 XRD 图谱

## 2.2 PLA/THPP 复合材料结晶行为

不同质量分数 THPP 加入 PLA 后的 PLA/THPP 复合材料及纯 PLA 在 110 °C 下等温结晶的 POM 图如图 4 所示。由图 4 可知:PLA 晶体

主要是以十字消光的球晶形态存在,晶粒尺寸均匀性较差,整个观察时间内,晶粒大小随时间增加不断变大,但是晶粒数目未发生明显变化;与纯 PLA 相比,添加 THPP 后的 PLA/THPP 复合材料晶粒数目增多,随着 THPP 质量分数的增加,最开始结晶时出现的晶核数目也在不断增加;当 THPP 质量分数为 0.9% 时,3 min 时整个观察期已经布满了 PLA 球晶,5 min 时晶粒变大,但是继续延长观察时间,则晶粒尺寸无明显变化,说明 0.9% THPP 的 PLA/THPP 复合材料在 5 min 时已经完成结晶过程。结果表明,THPP 通过增加 PLA 结晶过程的晶体数目,降低晶粒尺寸,提高结晶速率,使 PLA 在较短的时间内充分结晶,从而提高 PLA 结晶度。虽然成核剂能加快结晶速率,但过多成核剂会因自身集聚或产生的不完整小晶粒堆积体成为结构缺陷,并由此导致 PLA 材料的物理、力学性能劣化。

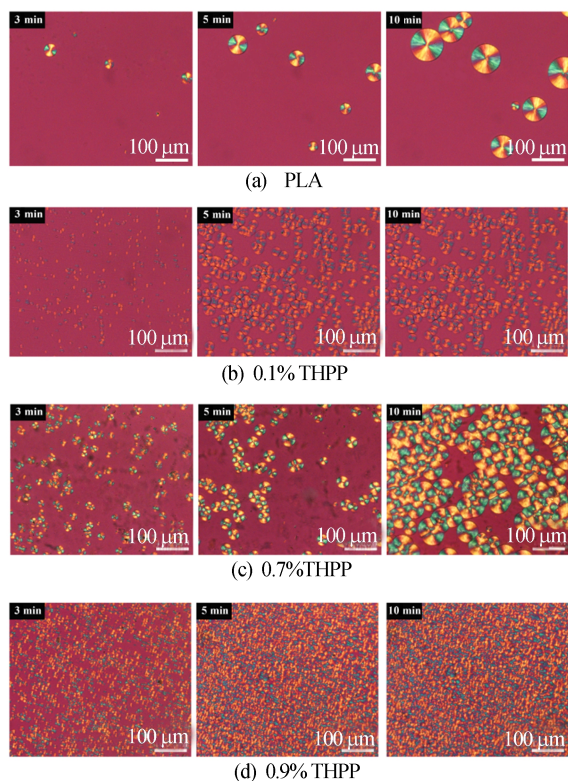


图 4 复合材料在 110 °C 等温结晶 10 min 的 POM 图

利用 POM 观察复合材料过程中没有发现固体 THPP 颗粒,说明 THPP 在 PLA 中完全溶解。通过傅里叶变换红外光谱(Fourier transform infrared, FTIR)分析 THPP 提高 PLA 结晶性能。将 40% 的 THPP 固体粉末分别加入 130、195 °C 聚乳酸热流体中,130 °C 时 THPP 未完全溶解,在透明

PLA 流体中仍存在部分肉眼可见的 THPP 固体粉末,命名为 PLA/THPP130;195 °C 时 THPP 已完全溶解在 PLA 中,命名为 PLA/THPP195。PLA、PLA/THPP130、PLA/THPP195、THPP 的 FTIR 谱图如图 5 所示。

从图 5 可以看出:波数在 3 600~3 200  $\text{cm}^{-1}$  范围内出现了 PLA、PLA/THPP130、THPP 的羟基伸缩振动峰,PLA/THPP130 峰形与 THPP 羟基峰一致,但强度较弱;2 952  $\text{cm}^{-1}$  处为亚甲基—C—H 伸缩振动峰;PLA/THPP130 和 PLA/THPP195 在 1 746  $\text{cm}^{-1}$  处出现酯羰基—C=O 伸缩振动峰,而 THPP 在 1 158  $\text{cm}^{-1}$  处醇的—C—O 伸缩振动峰消失,说明加热熔融时,THPP 中的醇羟基与 PLA 发生了酯交换反应,得到部分四螯爪状的超支化 PLA 链段,这种螯爪支链促进了 PLA 在高温条件下的流动,因此能够快速结晶,并且酯化反应使 PLA 链段增长,在等温结晶时产生更多结晶位点,从而提高了 PLA 结晶度。

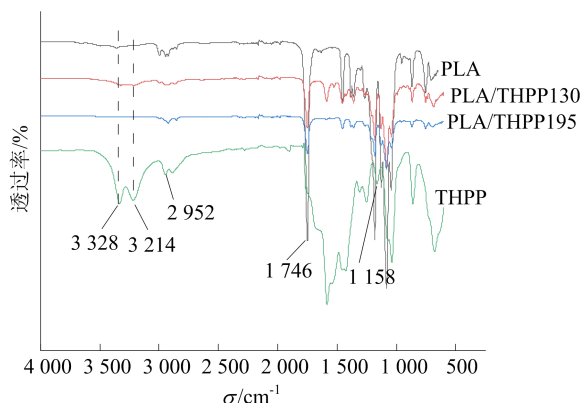


图 5 复合材料的 FTIR 谱图

### 2.3 耐热性能测试

结晶度和结晶形态会影响材料的耐热性<sup>[25]</sup>,对 PLA/THPP 复合材料及其 110 °C 退火 5 min 后的材料分别进行维卡软化点温度测试,结果如图 6 所示。

从图 6 可以看出:PLA/THPP 复合材料在退火前和退火处理后,随着 THPP 质量分数的增加,PLA/THPP 复合材料的维卡软化点温度也逐渐升高,退火前、后 PLA 维卡软化点温度分别为 51.4、123.2 °C,加入 0.7% 的 THPP 能够将退火前、后的 PLA 维卡软化点温度分别提高至 61.3、166.0 °C,比纯 PLA 维卡软化点温度有明显的提高,说明 PLA 结晶度的提高有利于耐热性

能的改善;继续提高 THPP 的质量分数,PLA/THPP 复合材料的维卡软化点温度出现下降,这是由于过高质量分数的 THPP 加速了 PLA 结晶过程的速率,降低了 PLA 晶粒大小。POM 观察结果显示 THPP 质量分数为 0.9% 时,复合材料出现了晶粒的拥挤堆砌,虽然结晶度提高但晶粒间拥挤现象降低了结晶质量,较差的晶粒质量也会使复合材料耐热性能变差。

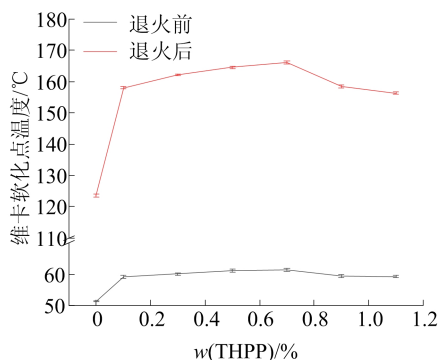


图 6 PLA/THPP 复合材料的维卡软化点温度

#### 2.4 拉伸性能测试结果分析

本文对材料的拉伸性能进行测试,结果如图 7 所示。由图 7 可知,加入 THPP 后,仅 0.1% 的 THPP 对 PLA 力学性能有所改善,出现了韧性断裂,而纯 PLA 和加入不同质量分数 THPP 的 PLA/THPP 复合材料均为脆性断裂。

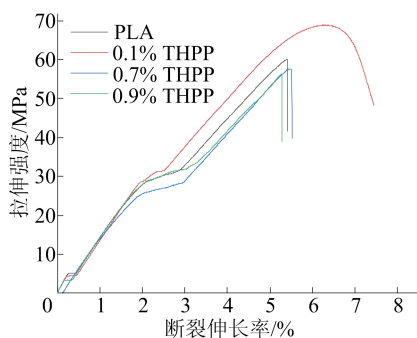


图 7 PLA 和 PLA/THPP 复合材料的拉伸性能

PLA/THPP 复合材料拉伸力学性能见表 3 所列。

由表 3 可知:PLA 的断裂伸长率为 4.55%,拉伸强度为 49.64 MPa;当 THPP 质量分数为 0.1% 时,材料断裂伸长率为 7.44%,拉伸强度为 68.82 MPa,较纯 PLA 有所提升;继续增加 THPP 质量分数,则断裂伸长率和拉伸强度均出现下降,这是由于 THPP 的加入改善了 PLA 的

结晶性能,使得 PLA 由性能较差的大球晶减小为小晶粒,但是 THPP 质量分数过高时,出现了晶粒间的拥挤,结晶质量变差,从而影响了材料的力学性能。

表 3 PLA/THPP 复合材料拉伸性能参数

$w(\text{THPP})/\%$	弹性模量/MPa	断裂伸长率/ $\%$	拉伸强度/MPa
0	1 914.65	4.55	49.64
0.1	1 641.72	7.44	68.82
0.3	1 624.93	6.90	66.54
0.5	1 529.62	6.01	63.39
0.7	1 622.72	5.51	57.58
0.9	1 589.66	5.27	56.34

结晶度的增加可以提高材料拉伸强度,但是如果结晶度太高,那么会导致材料的力学性能变差,聚合物变脆;并且 THPP 质量分数的增加,导致更多 PLA 链段与 THPP 发生酯化反应,产生了大量的四螯爪 PLA-THPP 链段,同时会将原 PLA 长链切断,而短链 PLA 分子间流动性大,由此导致材料拉伸强度降低。这也说明了添加质量分数为 0.1% THPP 的 PLA 结晶过程的晶体质量具有改善材料力学性能的作用。

### 3 结 论

本文通过有机合成制备了化合物 THPP,其工艺步骤简便、可操作性强,转化率高,能够达到 78%。化合物经  $^1\text{H NMR}$  确定结构正确。THPP 加入 PLA 熔融挤出后,得到 PLA/THPP 复合材料,经 DSC、XRD、POM 分析表征复合材料的结晶性能。

结果表明,微量 THPP 的加入增加了 PLA 的结晶度,降低了材料的冷结晶温度,使复合材料在低温条件下迅速结晶,晶粒尺寸较小,短时间内结晶充分,并且不改变聚乳酸的晶型,在提高 PLA 结晶度的同时对材料耐热性能、力学性能也有所提升;但是 THPP 质量分数过高会使 PLA 结晶速率过快,晶粒数目较多,导致晶体间的拥挤,晶粒生长过程受难以长大,结晶质量变差,从而对 PLA 的耐热性能、力学性能等方面产生不良影响。因此 THPP 在作为 PLA 成核剂使用时最适添加量在 0.1%~0.9% 之间,符合均相成核剂在微质量分数条件下提高 PLA 结晶度的特点。FTIR 检测表明,THPP 能够在热的 PLA 熔流体中溶解后与 PLA 发生酯化反应产生超支化的四螯爪状 PLA 分子链段,同时,部分 PLA 原本单一

长链段也被切断成短链,以致于 THPP 质量分数过高时超支化 PLA 链段运动受阻,晶粒生长不够完整,短链的 PLA 链段仍处在非晶区,结晶困难。

### [参 考 文 献]

- [1] NAIR L S, LAURENCIN C T. Biodegradable polymers as biomaterials[J]. *Progress in Polymer Science*, 2007, 32(8): 762-798.
- [2] 黄晓兰, 李彩玲, 刘幸琪, 等. 绿色可降解生物高分子聚乳酸改性及应用研究进展[J]. *工程塑料应用*, 2021, 49(7): 162-166.
- [3] 张宁, 张俊杰. 生物高分子材料聚乳酸研究新进展[J]. *河北理工大学学报(自然科学版)*, 2010, 32(3): 116-120.
- [4] 高伟娜, 赵雄燕, 孙占英, 等. 聚乳酸复合材料的研究进展[J]. *塑料*, 2014, 43(5): 39-41, 63.
- [5] 姚逸, 王超军, 欧阳春平, 等. 生物降解塑料聚乳酸研究进展[J]. *广东化工*, 2021, 48(17): 75-76.
- [6] 马喜峰. 聚乳酸的改性及应用研究进展[J]. *化学与粘合*, 2021, 43(6): 473-476, 484.
- [7] 杨菊香, 曾莎, 贾园, 等. 聚乳酸改性及其应用进展[J]. *塑料*, 2020, 49(5): 102-107.
- [8] AKAI H, SAHA S K. Isothermal and nonisothermal crystallization behavior of poly(L-lactic acid): effects of stereo complex as nucleating agent[J]. *Polymer*, 2006, 47(11): 3826-3837.
- [9] TSUJI H, TAKAI H, FUKUDA N, et al. Non-Isothermal crystallization behavior of poly(L-lactic acid) in the presence of various additives[J]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2006, 291(4): 325-335.
- [10] SHRESTHA R G, SANDEEP S N, WANG S, et al. Recent progress on starch maleate/poly(lactic acid) blends for compostable food packaging applications[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2022, 10(1): 3-15.
- [11] SAEIDLIOU S, MICHEL A H, LI H B, et al. Poly(lactic) crystallization[J]. *Progress in Polymer Science*, 2012, 37(12): 1657-1677.
- [12] 余凤涓, 刘涛, 赵秀丽, 等. 滑石粉改性聚乳酸及其增强增韧机理研究[C]//中国化学会第 28 届学术年会第 7 分会场摘要集. [出版地不详: 出版者不详], 2012: 108.
- [13] KE T Y, SUN X Z. Melting behavior and crystallization kinetics of starch and poly(lactic acid) composites[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2003, 89(5): 1203-1210.
- [14] OGATE N, JIMENEZ G, HIDEKAZU K, et al. Structure and thermal/mechanical properties of poly(L-lactide)-clay blend[J]. *Journal of Polymer Science Part B Polymer Physics*, 2015, 35(2): 389-396.
- [15] NAM J Y, RAY S S, OKAMOTO M. Crystallization behavior and morphology of biodegradable poly(lactide)/layered silicate nanocomposite[J]. *Macromolecules*, 2003, 36(19): 7126-7131.
- [16] LU F F, YU H Y, YAN C F, et al. Poly(lactic acid) nanocomposite films with spherical nanocelluloses as efficient nucleation agents: effects on crystallization, mechanical and thermal properties[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(51): 46008-46018.
- [17] ZHANG X, YANG B, FAN B, et al. Enhanced nonisothermal crystallization and heat resistance of poly(L-lactic acid) by D-sorbitol as a homogeneous nucleating agent[J]. *ACS Macro Letters*, 2021, 10(1): 154-160.
- [18] NAM J Y, OKAMOTO M, OKAMOTO H, et al. Morphology and crystallization kinetics in a mixture of low molecular weight aliphatic amide and poly(lactide)[J]. *Polymer*, 2006, 47(4): 1340-1347.
- [19] KAWAMOTO N, SAKAI A, HORIKOSHI T, et al. Nucleating agent for poly(L-lactic acid): an optimization of chemical structure of hydrazide compound for advanced nucleation ability[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2007, 103(1): 198-203.
- [20] 丁生芳, 罗发亮, 王克智, 等. 成核剂 TMC-306 对聚乳酸结晶及力学性能的影响[J]. *塑料工业*, 2016, 44(9): 49-54, 86.
- [21] BARLETTA M, PIZZI E, PUOPOLO M, et al. Design and manufacture of degradable polymers: biocomposites of micro-lamellar talc and poly(lactic acid)[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2017, 196: 62-74.
- [22] CAI Y H, ZHANG Y H. The crystallization, melting behavior, and thermal stability of poly(L-lactic acid) induced by N,N,N'-tris(benzoyl) trimesic acid hydrazide as an organic nucleating agent[J]. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2014, 2014: 1-8.
- [23] ZHANG H H, WANG S J, ZHANG S Y, et al. Crystallization behavior of poly(lactic acid) with a self-assembly aryl amide nucleating agent probed by real-time infrared spectroscopy and X-ray diffraction[J]. *Polymer Testing*, 2017, 64: 12-19.
- [24] LIU Y F, JIANG S Y, YAN W, et al. Crystallization morphology regulation on enhancing heat resistance of poly(lactic acid)[J]. *Polymers*, 2020, 12(7): 1563.
- [25] TANG Z B, ZHANG C Z, LIU X Q, et al. The crystallization behavior and mechanical properties of poly(lactic acid) in the presence of a crystal nucleating agent[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, 125(2): 1108-1115.

(责任编辑 闫杏丽)