

可生物降解高分子 PLLA/PHB 混合薄膜 结晶性的研究*

葛 骏¹, 李志兵¹, 高橋功²

(1. 中山大学物理科学与工程技术学院//光电材料与技术国家重点实验室, 广东 广州 510275;
2. 関西学院大学理工学部物理学研究科, 日本兵庫県三田市 6691337)

摘 要: 利用掠入射 X 射线衍射法 (GIXD) 对 PLLA 和 PHB 混合制成的薄膜进行研究。通过改变两者的混合比、分子量、膜厚等参数, 观察 PHB 的加入对混合薄膜中 PLLA 的结晶性的影响, 并与相同条件下可以近似视为本体的滴膜进行对比。实验发现在升温结晶的过程中, PHB 的加入明显地提高了混合薄膜中 PLLA 的结晶性, 同时还降低了 PLLA 的结晶温度并提高了熔融温度。但是在本体中却没有观察到这一现象。相对于分子量较大的 PLLA, 分子量较小的 PLLA 与 PHB 混合后结晶性的提升更为显著。

关键词: 聚乳酸; 聚羟基丁酸酯; 高分子混合薄膜; 结晶性

中图分类号: O631.1+3 **文献标志码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2011) 05-0044-06

The Study of Crystallinity of Biodegradable Polymer Poly(L-lactide) and Polyhydroxybutyrate Blend Film

GE Jun¹, LI Zhibing¹, TAKAHASHI Isao²

(1. School of Physics and Engineering//State Key Lab of Optoelectronic Materials and Technologies,
Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China;

2. Department of Physics, Faculty of Science and Technology, Kwansai Gakuin University,
Sanda, Hyogo 6691337, Japan)

Abstract: PLLA and PHB blend film and cast film were studied by grazing incidence X-ray diffraction. In order to investigate the impact of the addition of PHB on the crystallinity of PLLA of the blend film, blend films of various mixture ratios, molecular weights of PLLA, and thicknesses were prepared. The results were compared with the cast film. It is found that the crystallinity of PLLA in the blend film is increasing sharply with the addition of PHB during thermosetting. The crystallization temperature is lowered dramatically and the melting temperature is raised simultaneously. However this phenomenon was not observed in the bulk, i. e. cast film. Comparing with the PLLA with higher molecular weight, the crystallinity of lower ones is increasing more significantly after blending with PHB.

Key words: PLLA; PHB; polymer blend film; crystallinity

聚乳酸 (PLLA) 是一种以农作物为原材料生产的可生物降解的高分子材料^[1]。提高 PLLA 的结晶性可以提高 PLLA 的热稳定性和耐热性, 并扩大其在工业领域和商业领域上的用途^[2]。已见文献

报道的研究中, 有使用包括无机物^[3-10], 小分子有机化合物^[11-12], 以及可生物降解的高分子等作为 PLLA 的结晶添加剂^[13-16]。

本研究利用掠入射 X 射线衍射法 (GIXD) 观

* 收稿日期: 2011-04-08

基金项目: 科技部重大科学研究计划资助项目 (2007CB935501); 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目 (20100470974)

作者简介: 葛骏 (1986 年生), 男, 硕士; 通讯作者: 李志兵; E-mail: stslzb@mail.sysu.edu.cn

察聚羟基丁酸酯 (PHB) 的加入对 PLLA 超薄膜结晶性的影响。我们考察了混合比、分子量、膜厚等参数变化对合成物性能的影响, 并与相同条件的可以近似视为本体的滴膜进行对比。

1 实验部分

1.1 原料

实验所使用的 PLLA 样品为加拿大的 Polymer Source, Inc. 所制, 相对分子质量分别为 13 500 (P8940-LA) 和 29 000 (P5757-LA), 回转半径分别为 20 nm 和 30 nm, 表 1 为厂商所提供的对 PLLA 样品的 DSC 热分析结果。所使用的 PHB 样品为日本関西学院大学工学部尾崎研究组所制, $M_n = 290\,000$, 回转半径为 60 nm。溶液配制中所使用的氯仿由日本小倉理化株式会社提供, 纯度为 99.99%。

表 1 PLLA 样品的热分析结果
Table 1 Thermal analysis data of PLLA

样品 (编号)	玻璃化转变 温度 $T_g/^\circ\text{C}$	结晶 温度 $T_c/^\circ\text{C}$	熔融 温度 $T_m/^\circ\text{C}$
PLLA(P8940-LA)	46	104	151
PLLA(P5757-LA)	54	106	174

1.2 样品制作

以氯仿为溶剂将 PLLA 和 PHB 分别配制为不同浓度的溶液。薄膜样品使用旋涂法制作。镀膜所使用的基板为 (100) 晶面的硅片, 旋转涂布机的旋转时间为 45 s, 旋转速率为 4 500 r/min。滴膜样品使用溶剂蒸发法制作, 将铺满溶液的硅基板放置在通风橱中, 待溶剂挥发后形成滴膜。

1.3 实验流程

实验所使用的测试装置为日本 Rigaku 株式会社制全自动水平型多目的 X 线回折装置 SmartLab, X 射线波长为 $\lambda = 0.154\,01\text{ nm}$ 。实验中对每块样品的测定分为升温 and 降温两个阶段。升温阶段中, 样品以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率向上升温, 直到到达 PLLA 的熔融温度 T_m 为止。降温阶段中, 样品以 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率向下降温, 直到回复至室温为止。两个过程中, 在包括 PLLA 的玻璃化转变温度 T_g 、结晶温度 T_c 以及熔融温度 T_m 在内的数个具有代表性的特征温度对样品进行 GIXD 的扫描。

1.4 数据处理

在更为宽广的角度范围下的 GIXD 测定表明,

薄膜和滴膜的升温和降温的过程当中, $(020)_\alpha$ 和 $(110)_\alpha$ 晶面的复合衍射峰要远远大于所出现的其它任何 Bragg 衍射峰^[17-18], 因此本研究利用 $(020)_\alpha$ 和 $(110)_\alpha$ 晶面复合衍射峰的归一化积分强度来表征 PLLA 结晶性的变化。

2 结果与讨论

2.1 实验结果

图 1 是 $M_n = 13\,500$ 的 PLLA 混合了 0%、1%、5%、10%、20% 的 PHB 后制成的 3 种不同厚度的膜在升温结晶和降温结晶时, $(200)_\alpha$ 和 $(110)_\alpha$ 晶面 Bragg 复合衍射峰的归一化积分强度。

从图 1 (a) 和图 1 (c) 可以看出, 在升温过程中, 整体而言混合了 PHB 的 60 nm 和 20 nm 的混合薄膜中 PLLA 的归一化积分强度很明显比纯 PLLA 样品的归一化积分强度更大, 在 PHB 混合比为 10% 和 20% 时最为明显。在靠近玻璃化转变温度的 $T_g = 50^\circ\text{C}$ 、结晶温度 $T_c = 110^\circ\text{C}$ 以及 $T_c = 130^\circ\text{C}$, 样品的归一化积分强度基本均随着 PHB 的加入而增大。这说明升温结晶时, PHB 的加入确实提高了 $M_n = 13\,500$ 的 PLLA 的混合薄膜中 PLLA 的结晶性。特别是在玻璃化转变温度 $T_g = 50^\circ\text{C}$ 时, 和纯 PLLA 的薄膜相比, PHB 混合比为 10% 以上的样品的归一化积分强度明显提高。这说明了 PHB 的加入大幅降低了薄膜样品中 PLLA 的结晶温度 T_c 。在 $M_n = 13\,500$ 的 PLLA 的熔融温度 $T_m = 150^\circ\text{C}$, 与结晶温度 $T_c = 110^\circ\text{C}$ 时相比, 纯 PLLA 以及混合了少量 PHB 的薄膜样品 (1%、5%) 的归一化积分强度大幅降低, 而混合了更多的 PHB 的薄膜样品 (10%、20%) 的归一化积分强度则变化较小。这说明了 PHB 的混入提高了混合薄膜中 PLLA 结晶时结晶的质量, 使得 PLLA 结晶更加不容易因为高温而融化, 也即是提高了混合薄膜中 PLLA 的熔点 T_m 。然而对于滴膜样品则情况相反。从图 1 (e) 中可看出, 在升温过程中, 混合了 PHB 的滴膜样品的归一化积分强度均小于纯 PLLA 样品, 并且归一化积分强度随着 PHB 混合比的增加而减小。同时混合了 PHB 的滴膜样品在玻璃化转变温度并没有观察到结晶的出现, 并且在熔融温度归一化积分强度也要小于纯 PLLA 样品。这说明了 PHB 的混入降低了升温时 $M_n = 13\,500$ 的 PLLA 的混合滴膜中 PLLA 的结晶性。

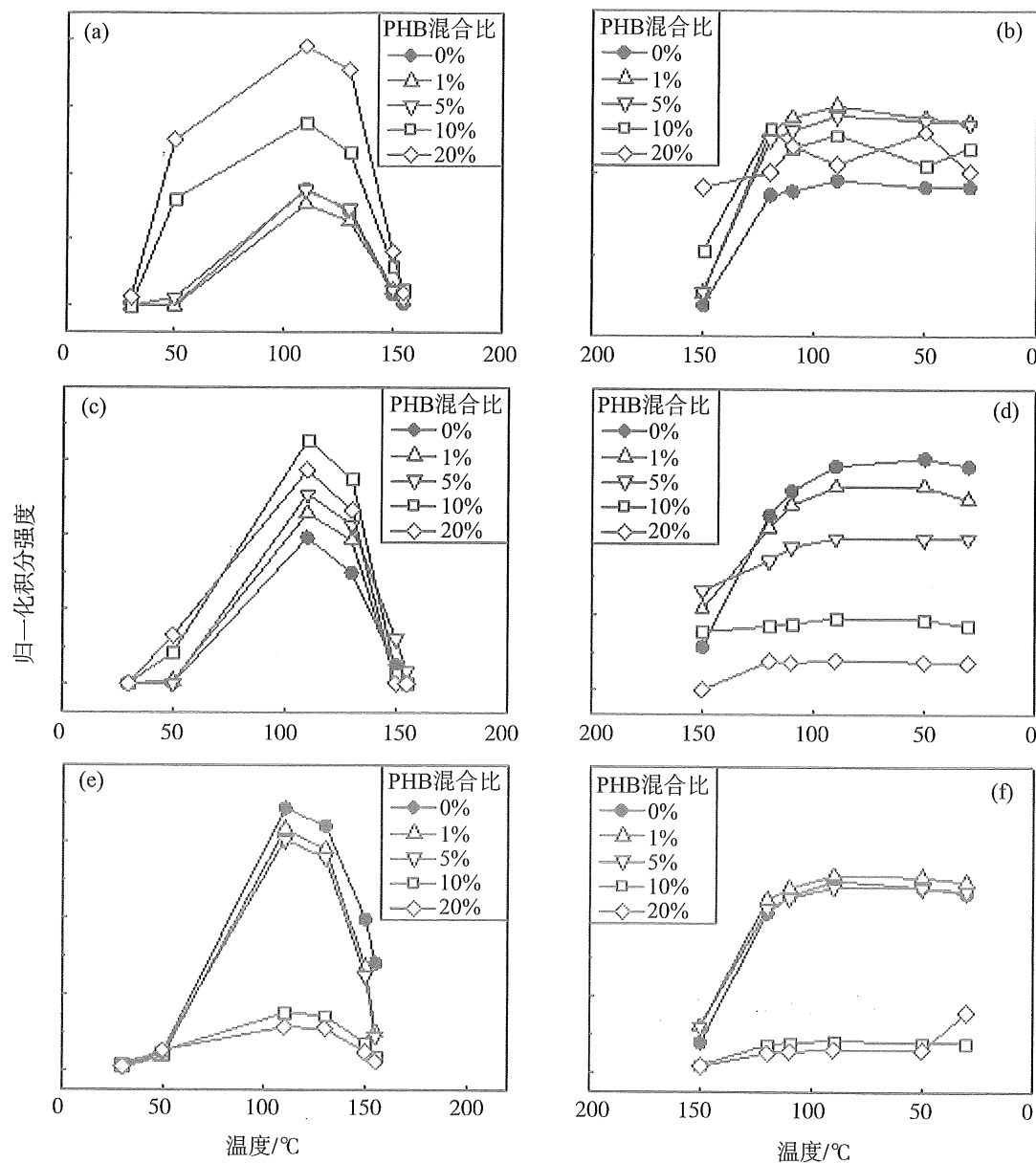


图 1 不同 PHB 混合比 $M_n = 13\ 500$ 的 PLLA 所制成的 60 nm 和 20 nm 的 PLLA/PHB 混合薄膜和滴膜在升温 and 降温结晶过程中 $(200)_\alpha$ 和 $(110)_\alpha$ 晶面 Bragg 复合衍射峰的归一化积分强度

Fig. 1 Normalized integrated intensity of $(200)_\alpha$ and $(110)_\alpha$ Bragg diffraction in heating and cooling crystallization of PLLA/PHB 60 nm and 20 nm blend film and cast film made by $M_n = 13\ 500$ PLLA with different PHB ratio

(a) 60 nm 薄膜的升温过程; (b) 60 nm 薄膜的降温过程; (c) 20 nm 薄膜的升温过程;
(d) 20 nm 薄膜的降温过程; (e) 滴膜的升温过程; (f) 滴膜的降温过程

从图 1 (b) 可以看出, 对于 60 nm 的薄膜, 在降温过程中混合了 PHB 的样品的归一化积分强度仍然比纯 PLLA 样品的归一化积分强度要大。在混合了 PHB 的样品中, 混合了少量 PHB (1%、5%) 的样品的归一化积分强度要比混合了更多 PHB 的样品 (10%、20%) 的归一化积分强度更大。但是从图 1 (d) 和图 1 (f) 可以看出, 对于 20 nm 的薄膜和滴膜, 混合了少量 PHB (1%、

5%) 的样品的归一化积分强度与纯 PLLA 样品相比并没有任何明显的提升, 而混合了更多 PHB 的样品 (10%、20%) 的归一化积分强度则急剧减小。这说明了在降温结晶时, PHB 的混入能够提升 60 nm 薄膜中 PLLA 的结晶性, 但是却无法提升, 甚至会降低 20 nm 薄膜和滴膜中 PLLA 结晶性。

图 2 是 $M_n = 29\ 000$ 的 PLLA 混合了 0% ~ 50%

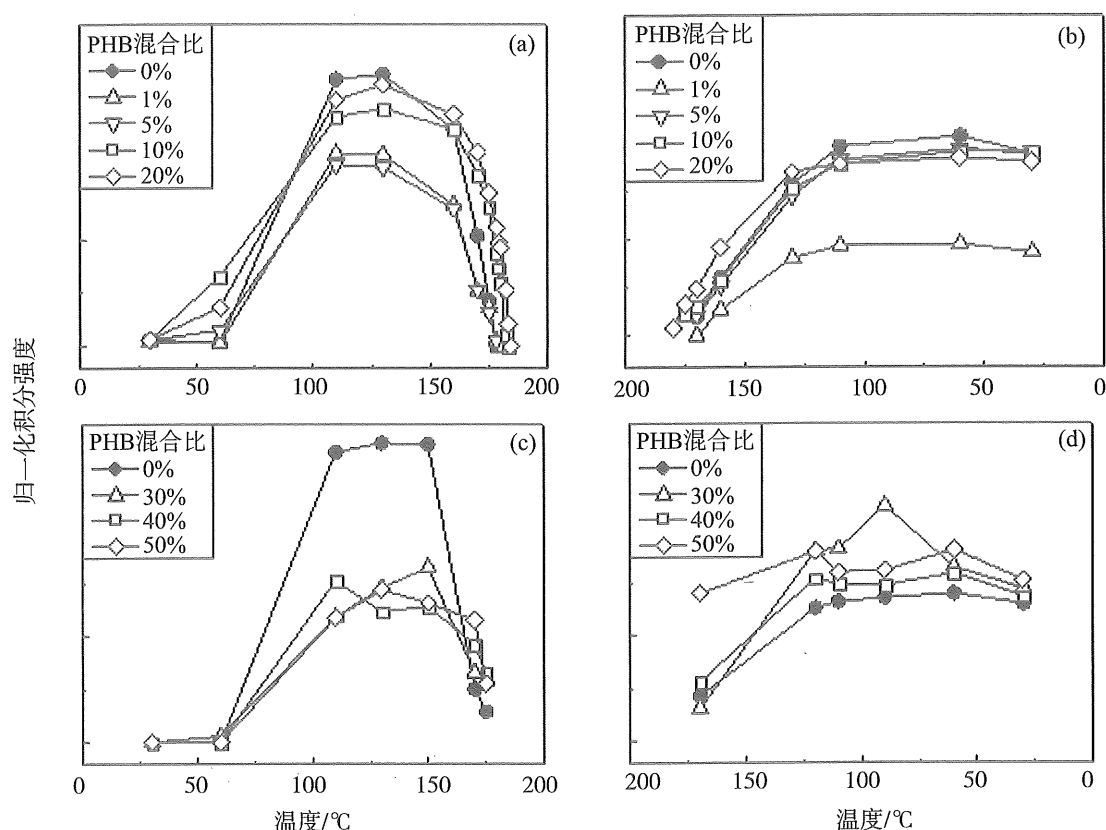


图2 不同 PHB 混合比 $M_n = 29\ 000$ 的 PLLA 所制成的 60 nm 的 PLLA/PHB 混合薄膜在升温 and 降温结晶过程中 $(200)_\alpha$ 和 $(110)_\alpha$ 晶面 Bragg 复合衍射峰的归一化积分强度

Fig. 2 Normalized integrated intensity of $(200)_\alpha$ and $(110)_\alpha$ Bragg diffraction in heating and cooling crystallization of PLLA/PHB 60 nm blend film made by $M_n = 29\ 000$ PLLA with different PHB ratio

(a) 60 nm 薄膜的升温过程; (b) 60 nm 薄膜的降温过程; (c) 60 nm 薄膜的升温过程; (d) 60 nm 薄膜的降温过程

的 PHB 后制成的 60 nm 薄膜在升温结晶和降温结晶时, $(200)_\alpha$ 和 $(110)_\alpha$ 晶面 Bragg 复合衍射峰的归一化积分强度。

从图 2 (a) 中可以看出, 在升温过程中, 在结晶温度 $T_c = 110\ ^\circ\text{C}$ 以及 $T_c = 130\ ^\circ\text{C}$ 纯 PLLA 样品的归一化积分强度要大于所有混合了 PHB 的样品的归一化积分强度。在 $M_n = 29\ 000$ 的 PLLA 的玻璃化转变点 $T_g = 50\ ^\circ\text{C}$, 混合了 PHB 的样品的归一化积分强度相对于纯 PLLA 样品有明显上升, 在熔融温度 $T_m = 175\ ^\circ\text{C}$, 其归一化积分强度相对于纯 PLLA 样品减小得更为缓慢。而从图 2 (b) 中可以看出, 在降温过程中, 和 $M_n = 13\ 500$ 的 PLLA 制成的 60 nm 薄膜样品不同的是, 混合了 PHB 的样品的归一化积分强度均接近或小于纯 PLLA 样品的归一化积分强度。

在此基础上进一步增加 PHB 的混合比。从图 2 (c) 中可以看出, 在升温过程中, 纯 PLLA 样品的归一化积分强度仍然要明显大于所有混合了 PHB 的样品的归一化积分强度。但是从图 2 (d) 中可

以看出, 在降温过程中, 混合了更多 PHB 的样品的归一化积分强度均大于纯 PLLA 样品的归一化积分强度。这说明在降温结晶时, 进一步提高 PHB 的混合比确实能够提高 $M_n = 29\ 000$ 的 PLLA 的 60 nm 混合薄膜中 PLLA 的结晶性。

2.2 结果与讨论

通过以上对 GIXD 实验结果的分析, 可以得到以下结论:

- 1) PHB 对 PLLA 结晶性的增强作用在样品为薄膜时比在样品为近似本体的滴膜时效果更为显著。
- 2) PHB 对 PLLA 结晶性的增强作用在 PLLA 相对分子质量较小时比在 PLLA 相对分子质量较大时效果更为显著。
- 3) 在升温过程中, PHB 的加入可以降低混合薄膜中 PLLA 的结晶温度 T_c 并提高熔点 T_m 。但是此现象在滴膜中未出现。
- 4) $M_n = 13\ 500$ 的 PLLA 所制成的样品在降温结晶的过程中, 当 PHB 的混合比提高到 $w = 10\%$

以上时, 预期膜厚为 20 nm 的混合薄膜和滴膜均出现了 PLLA 结晶性大幅减弱的现象。而这种现象在预期膜厚为 60 nm 的混合薄膜中则未出现。

从过去的研究中可以得知, PHB 对 PLLA 结晶性的增强作用主要表现在 PHB 对 PLLA 球晶半径的生长加速作用^[2]。因此, 产生这些结果的原因可以从 PHB 对 PLLA 球晶半径的生长加速作用、PLLA 与 PHB 分子的混合性以及薄膜中分子的运动性这几个方面来综合考虑。

对于样品为薄膜的情况, 由于薄膜可以被近似视为二维的表面, 处于表面的分子所受到周围分子的作用力比处于物质内部三维空间中的分子所受到的作用力更小, 因此在薄膜中的分子具有更强的流动性, 这就导致了在薄膜中 PHB 对 PLLA 的结晶性的增强作用比在本体中更为显著。由此可以解释在升温结晶时, 混合薄膜中可以明显地观察到 PLLA 结晶性增强的现象。并且同理可知, 由于 PHB 对 PLLA 球晶半径的生长加速作用被加强, PLLA 可以更容易地形成体积更大的, 质量更好的晶粒。这就解释了在混合薄膜中 PLLA 的结晶温度 T_c 下降, 同时熔点 T_m 升高的现象。

另一方面, PLLA 与 PHB 分子的混合性也会影响到 PHB 对 PLLA 的结晶性的增强作用。一般而言, 高分子的相对分子质量越小则混合性越高。因此增加 PLLA 的相对分子质量会使得 PLLA 与 PHB 的混合性降低, 由此导致 PHB 对 PLLA 的结晶性的增强作用减弱。这就解释了相对分子质量较小的 PLLA 所制成的混合薄膜在 PHB 混合比较低时, 即可以在升温和降温结晶中明显地观察到 PLLA 结晶性的增强, 而相对分子质量较大的 PLLA 所制成的混合薄膜则只有在 PHB 混合比更高的情况下, 才可以在降温结晶中观察到 PLLA 结晶性的增强的现象。

$M_n = 13\ 500$ 的 PLLA 的回转半径约为 20 nm。当薄膜的预期膜厚为 20 nm 时, 由于膜厚接近于或小于 PLLA 的回转半径, 这就在很大程度上限制了 PLLA 分子的移动性, 而在本体中对 PLLA 移动性的约束则来源于三维空间中分子之间的相互作用力。但是当薄膜的预期膜厚为 60 nm 时, 由于膜厚大于两倍的 PLLA 的回转半径, 并且同时 PLLA 分子也不受三维空间中分子之间作用力的束缚, 这就使得在预期膜厚为 60 nm 薄膜中的 PLLA 分子具有较强的移动性。由此可以说明在降温结晶过程中, 当 PHB 混合比增大到 10% 以上时, 预期膜厚为 20 nm 的混合薄膜和滴膜中 PLLA 的结晶性均急剧降

低, 而预期膜厚为 60 nm 的混合薄膜则不受影响。

3 结 语

本文利用掠入射 X 射线衍射法对 PLLA 和 PHB 混合所制成的薄膜进行研究^[19]。实验发现在升温结晶的过程中, PHB 和 PLLA 的混合明显地提升了混合薄膜中 PLLA 的结晶性, 同时降低了 PLLA 的结晶温度并提高了熔点, 而在本体中则观察不到这一现象。推测原因是在薄膜中 PLLA 分子具有更高的活动性。相对于相对分子质量较大的 PLLA, 相对分子质量较小的 PLLA 与 PHB 混合后结晶性的提高更为显著, 推测原因是相对分子质量较小的 PLLA 分子与 PHB 分子的混合性更高。除此之外, 薄膜的膜厚和分子的数密度也会对 PLLA 的结晶性产生影响。

但是目前还仍然存在一些有待解决的问题, 如 PHB 对 PLLA 结晶性的作用在升温结晶和降温结晶的过程中表现出的不同。因此需要综合考虑 PHB 对 PLLA 球晶半径的生长加速作用、PLLA 分子的数密度、PLLA 与 PHB 分子的混合性、薄膜和本体中分子运动性的区别、基板和高分子的相互作用、升温结晶和降温结晶机制的不同等各方面因素的影响, 以及更进一步的实验和研究。

致谢: 日本関西学院大学工学部物理学科高橋功研究室及日本豊橋技術科学大学辻秀人教授。

参考文献:

- [1] 辻秀人. 聚乳酸植物制塑料的基础和运用 [M]. 东京: 米田出版, 2008: 1-23.
- [2] TSUJI H, SAWADA M, BOUAPAO L. Biodegradable polyesters as crystallization-accelerating agents of poly(L-lactide) [J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2009, 1 (8): 1719-1730
- [3] KOLSTAD J J. Crystallization kinetics of poly(L-lactide-co-meso-lactide) [J]. J Appl Polym Sci, 1996, 62: 1079-1091.
- [4] NAM J Y, RAY S S, OKAMOTO M. Crystallization behavior and morphology of biodegradable polylactide/layered silicate nanocomposite [J]. Macromolecules, 2003, 36: 7126-7131.
- [5] TSUJI H, TAKAI H, FUKUDA N, et al. Non-isothermal crystallization behavior of poly(L-lactic acid) in the presence of various additives [J]. Macromol Mater Eng, 2006, 291: 325-335.
- [6] TSUJI H, KAWASHIMA Y, TAKIKAWA H. Poly(L-lactide)/C60 nanocomposites: Effects of C60 on crystallization of poly(L-lactide) [J]. J Polym Sci, Part B:

- Polym Phys, 2007, 45: 2167 - 2176.
- [7] LIAO R, YANG B, YU W, et al. Isothermal cold crystallization kinetics of polylactide/nucleating agents [J]. J Appl Polym Sci, 2007, 104: 310 - 317.
- [8] TSUJI H, KAWASHIMA Y, TAKIKAWA H, et al. Poly (*L*-lactide)/nano-structured carbon composites: Conductivity, thermal properties, crystallization, and biodegradation [J]. Polymer, 2007, 48: 4213 - 4225.
- [9] PAN P, ZHU B, DONG T, et al. Poly (*L*-lactide)/layered double hydroxides nanocomposites: preparation and crystallization behavior [J]. J Polym Sci Part B: Polym Phys, 2008, 46: 2222 - 2233.
- [10] PAN P, LIANG Z, CAO A, et al. Layered metal phosphonate reinforced poly (*L*-lactide) composites with a highly enhanced crystallization rate [J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2009, 1: 402 - 411.
- [11] NAM J Y, OKAMOTO M, OKAMOTO H, et al. Morphology and crystallization kinetics in a mixture of low-molecular weight aliphatic amide and polylactide [J]. Polymer, 2006, 47: 1340 - 1347.
- [12] KAWAMOTO N, SAKAI A, HÖRIKOSHI T, et al. Nucleating agent for poly (*L*-lactic acid) - An optimization of chemical structure of hydrazide compound for advanced nucleation ability [J]. J Appl Polym Sci, 2007, 103: 198 - 203.
- [13] SCHMIDT S C, HILLMYER M A. Polylactide stereocomplex crystallites as nucleating agents for isotactic polylactide [J]. J Polym Sci Part B: Polym Phys, 2001, 39: 300 - 313.
- [14] YAMANE H, SASAI K. Effect of the addition of poly (*D*-lactic acid) on the thermal property of poly (*L*-lactic acid) [J]. Polymer, 2003, 44: 2569 - 2575.
- [15] ANDERSON K S, HILLMYER M A. Melt preparation and nucleation efficiency of polylactide stereocomplex crystallites [J]. Polymer, 2006, 47: 2030 - 2035.
- [16] TSUJI H, TAKAI H, SAHA S K. Isothermal and non-isothermal crystallization behavior of poly (*L*-lactic acid): Effects of stereocomplex as nucleating agent [J]. Polymer, 2006, 47: 3826 - 3837.
- [17] JOÃO F M. Structural evolution of the amorphous phase during crystallization of poly (*L*-lactic acid): A synchrotron wide-angle X-ray scattering study [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2007, 353 (26): 2567 - 2572.
- [18] SAWAI D, TAKAHASHI K, SASASHIGE A, et al. Preparation of oriented β - form poly (*L*-lactic acid) by solid-state coextrusion: effect of extrusion variables [J]. Macromolecules, 2003, 36 (10): 3601 - 3605.
- [19] 葛骏. 可生物降解高分子 PLLA/PHB 混合薄膜的结晶性及表面粗糙度的研究 [D]. 广州: 中山大学物理科学与工程技术学院, 2011.

(上接第 38 页)

- [13] 刘祚秋, 温少荣, 周翠英, 等. 桩、土、刚性承台相互作用下桩基内力计算新方法 [J]. 中山大学学报: 自然科学版, 2004, 43(4): 33 - 37.
- [14] 张泽鹏, 朱凤贤, 黄放军, 等. 复杂地质条件下高边坡加固设计与综合治理研究——以梅河高速公路某高边坡治理为例 [J]. 中山大学学报: 自然科学版, 2006, 45(4): 44 - 48.
- [15] RIMOLDI P, RICCIUTI A. Design method for three-dimensional geocells on slope [C] // Fifth International Conference on Geotextiles, Geomem-branes and Related Products. Singapore: [s. n.], 1994: 999 - 1002.
- [16] 晏长根, 杨晓华, 谢永利, 等. 土工格室对黄土路堤边坡抗冲刷的试验研究 [J]. 岩土力学, 2005, 26(8): 1342 - 1344, 1348.
- [17] 杨晓华, 王文生. 土工格室生态护坡在黄土地区公路边坡防护中的应用 [J]. 公路, 2004, 8: 179 - 182.
- [18] 谢永利, 俞永华, 杨晓华. 土工格室在处治路基不均匀沉降中的应用研究 [J]. 中国公路学报, 2004, 17(4): 7 - 10.