

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2021.06.030

自组装成核剂改性聚乳酸研究进展

张电子, 曹应民, 魏东

(中国平煤神马能源化工集团有限责任公司, 河南平顶山 467000)

摘要: 添加成核剂是提高聚乳酸 (PLA) 结晶速率的简便方法。介绍了 PLA 用自组装成核剂的类型, 简述了 PLA / 自组装成核剂体系的结晶形貌, 分析了影响自组装成核剂对 PLA 成核能力的因素, 阐述了自组装成核剂促进 PLA 结晶的机理、回顾了自组装成核剂对 PLA 性能的影响, 指出酰肼类、酰胺类及乙二酰胺类自组装成核剂能够溶解在 PLA 熔体中, 在降温过程中自组装成各种超分子骨架, 均匀分散在 PLA 基体中, 诱导 PLA 形成有趣的串晶、锥形、针状等结晶形貌, 促进 PLA 结晶, 并提高其力学、氧气阻隔等性能。分析表明, 自组装成核剂是很有前景的 PLA 结晶成核剂, 但现有的自组装成核剂对 PLA 结晶速率的提升还不能满足注塑成型等实际工业生产的需求。最后, 对 PLA 用自组装成核剂今后的研发重点提出了建议。

关键词: 聚乳酸; 自组装成核剂; 结晶

中图分类号: TQ32 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2021)06-0169-06

Research Progress of Self-Assembled Nucleating Agent Modified Polylactic Acid

Zhang Dianzi, Cao Yingmin, Wei Dong

(China Pingmei Shenma Energy Chemical Group Co., Ltd., Pingdingshan 467000, China)

Abstract : Adding nucleating agent is a simple way to increase the crystallization rate of poly(lactic acid) (PLA). The types of self-assembly nucleating agents for PLA were introduced ; the crystal morphology of PLA / selfassembly nucleating agent system was briefly described ; the factors influencing the nucleation ability of self-assembly nucleating agents for PLA were analyzed ; the mechanism of self-assembly nucleating agents promoting PLA crystallization was expounded ; and the influence of self-assembly nucleating agents on PLA performance was reviewed. It is pointed out that self-assembly nucleating agents like hydrazide, amide and oxalamide derivatives can be dissolved into the melt of PLA. Various supramolecular skeletons are self-assembled during the cooling process, which are uniformly dispersed in the PLA matrix, and induce PLA to form interesting crisscross, cone-shaped, needle like crystalline morphology, promote PLA crystallization, and improve its mechanical and oxygen barrier properties. The analysis shows that the self-assembly nucleating agent is a promising nucleating agent for PLA crystallization, but the existing self-assembly nucleating agent can not meet the needs of the actual industrial production such as injection molding. Finally, some suggestions for the future research and development of self-assembled nucleating agents for PLA are proposed.

Keywords : poly(lactic acid) ; self-assembly nucleator ; crystallization

聚乳酸 (PLA) 是已实现大规模工业化生产的重要的生物基可降解塑料。PLA 目前主要是由玉米淀粉发酵生成的乳酸合成的。由于直接从乳酸聚合很难得到高分子量 PLA, 工业上通常是先从乳酸形成中间体丙交酯, 然后, 开环聚合而成。根据单体的不同 (L- 乳酸, D- 乳酸), PLA 可分为左旋聚乳酸 (PLLA) 和右旋聚乳酸 (PDLA)。工业上大量应用的 PLA 是以占主导的 L- 乳酸单元和少量 D- 乳酸单元的

共聚物。PLA 具有和传统塑料聚丙烯和聚苯乙烯相当的高模量和强度, 其应用范围已从最初的生物医用领域拓展到日用塑料^[1]。然而, 和其它结晶性塑料相比, PLA 的结晶能力弱。由于传统的成型加工 (比如注塑成型) 冷却速度较快, PLA 通常得到非晶制品, 导致顶出困难、注塑周期长, 从而限制了其广泛应用^[2]。

添加成核剂是提高 PLA 结晶速率的简便方法^[3-10]。近

通信作者: 魏东, 工程师, 主要研究方向为高分子材料合成及改性

收稿日期: 2021-03-15

引用格式: 张电子, 曹应民, 魏东. 自组装成核剂改性聚乳酸研究进展 [J]. 工程塑料应用, 2021, 49(6) : 169-174.

Zhang Dianzi, Cao Yingmin, Wei Dong. Research progress of self-assembled nucleating agent modified polylactic acid[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(6) : 169-174.

年来,自组装成核剂呈现出有趣的促进 PLA 结晶的效果,得到学术界和工业界越来越多的关注^[11-30]。自组装成核剂能够溶解到 PLA 熔体中,在随后的降温过程中,自组装成各种超分子骨架,诱导 PLA 形成各种有趣的结晶形貌,促进 PLA 结晶并影响其性能。笔者综述了自组装成核剂对 PLA 结晶行为及性能影响的研究进展。

1 自组装成核剂

PLA 的自组装成核剂主要有酰肼类、酰胺类及乙二酰胺类。

1.1 酰肼类成核剂

酰肼类成核剂的结构式为 $R_1-CO-NH-NH-R_2$ 。山西省化工研究院研发的 TMC-306(己二酸二苯甲酰肼)和 TMC-300(癸二酸二苯甲酰肼)两种酰肼类化合物的化学结构见图 1 和图 2。

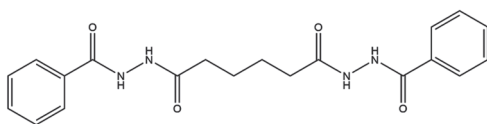


图 1 TMC-306 的化学结构

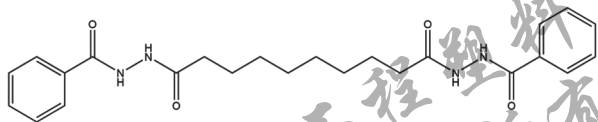


图 2 TMC-300 的化学结构

Xu Ting 等^[11]采用溶液浇铸法制备了添加 TMC-306 的 PLA 体系,详细研究了纯 PLA 和 TMC-306 成核 PLA 的结晶行为、结晶动力学、球晶形态和晶体结构。研究发现,添加 0.05% TMC-306, PLA 在 130℃ 的半结晶时间从 26.06 min 缩短到 6.13 min,在 2℃/min 降温速率下结晶温度从 99.1℃ 提高到 121.5℃。等温结晶结果表明, TMC-306 成核 PLA 的总结晶速率明显快于纯 PLA,且随 TMC 添加量的增加而增加。采用 Avrami 模型对等温结晶数据做了进一步分析,结果表明, PLA/TMC-306 的 Avrami 指数与纯 PLA 相当,表明 TMC-306 的存在并没有改变 PLA 的结晶机理。PLA/TMC-306 共混物中 PLA 球晶的成核密度明显大于纯 PLA,从而为 PLA 的结晶提供了更多的成核位点。以上结果表明 TMC-306 是 PLA 的一种有效成核剂。

李向阳等^[12]研究发现,添加 0.8% 的 TMC-300,在 110℃ 等温结晶时,半结晶时间从纯 PLA 的 150 s 缩短到 40 s,表明 TMC-300 是 PLA 的有效成核剂。

N. Kawamoto 等^[13]制备了一系列具有酰肼基的化合物,并用差示扫描量热 (DSC) 法对其作为 PLA 成核剂进行了评价。这些化合物包括衍生自苯甲酸、2-羟基苯甲酸、3-叔丁基苯甲酸和 2-氨基苯甲酸的酰肼化合物(其中两个酰肼化

合物被四个亚甲基链连接起来)。结果发现苯甲酰肼型对 PLA 的结晶有较好的促进作用。考察了苯甲酰肼分子间亚甲基链数的连接长度对成核能力的影响,结果表明含有 10 个亚甲基的苯甲酰肼类化合物,即脱碳亚甲基二羧基二苯甲酰肼,显示出优异的成核能力。成核剂质量分数为 1% 的 PLA 的结晶温度和结晶焓分别为 131℃ 和 46 J/g,比添加传统成核剂滑石粉和亚乙基二(12-羟基硬脂酰胺)的 PLA 的结晶温度和结晶焓高 10℃ 以上和 10 J/g 以上。因此,建议使用癸亚甲基二羧基二苯甲酰肼作为成核剂来改善 PLA 的加工性能、生产率和耐热性。

1.2 酰胺类成核剂

最具代表性的酰胺类成核剂是 1,3,5-三苯甲酰胺衍生物^[14]。山西省化工研究院研发的 TMC-328 (N, N', N''-三环己基-1,3,5-苯三甲酰胺)的化学结构见图 3。Xu Ting 等^[15]研究了添加 0.3% TMC-328 对 PLA 非等温结晶行为的影响。结果表明,在 5℃/min 的速率降温时,成核剂使 PLA 的结晶温度从 95.2℃ 提高到 126.0℃。纯 PLA 结晶速率低,在以 10℃/min 的速率降温时观察不到结晶发生,而当降温速率从 5℃/min 降低到 1℃/min 时, PLA 的结晶度从 6% 升高到 47%;而对于 PLA/TMC-328 体系,在 2.5~10℃/min 的降温速率范围, PLA 的结晶度几乎保持不变,为 45%~51%。

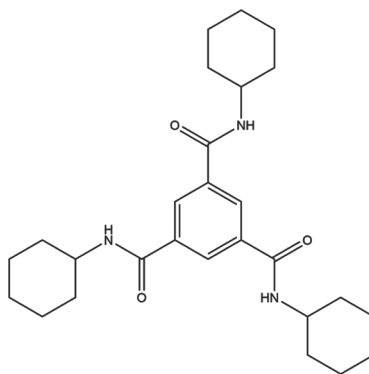


图 3 TMC-328 的化学结构

Song Ping 等^[16]采用熔融共混法制备了添加不同含量 (0.25%~1%) TMC-328 的 PLA 体系,详细研究了 TMC-328 对 PLA 结晶行为及结晶成核能力的影响。熔融态快速冷却后二次升温的 DSC 结果表明, TMC 的加入有利于 PLA 冷结晶的进行,并显著提高了 PLA 的总结晶度。在 120℃,纯 PLA 的半结晶时间为 60.92 min,而添加成核剂后降低为 2.87 min。TMC-328 对 PLA 的成核效率很显著,0.25% 的添加量可使成核效率达到 61.3%,而继续增大 TMC-328 含量,成核效率的增大则不明显,1% 添加量对应的成核效率为 66.0%。相比之下, S. C. Schmidt 等^[10]报道的添加 6% 滑

石粉的 PLA,其成核效率仅为 32%,这充分说明 TMC-328 是 PLA 的高效成核剂。偏光显微镜观察结果表明,TMC-328 的加入能显著提高 PLA 球晶的密度并缩小其直径。

1.3 乙二酰胺类成核剂

乙二酰胺 (OXA) 衍生物作为 PLA 的成核剂,代表性化学结构如图 4 所示。

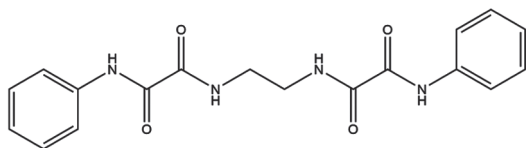


图 4 乙二酰胺 (OXA) 衍生物的代表性化学结构

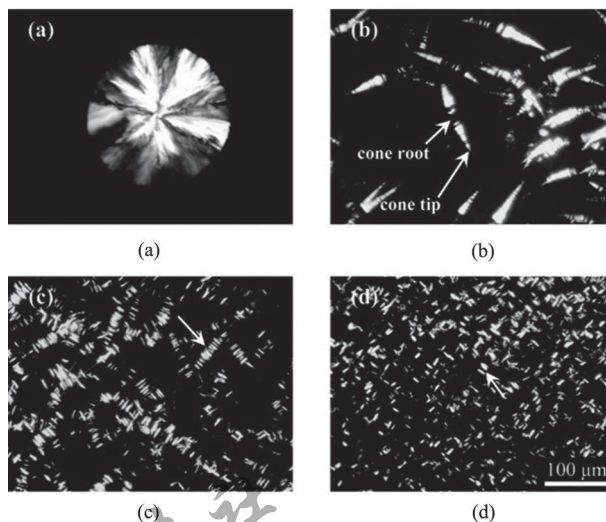
Ma Piming 等^[17]通过一步反应成功合成了两种 OXA 衍生物,这些衍生物对 PLA 基体呈现较高的成核效率。OXA 衍生物能够可溶于 PLA 熔体中,并在冷却过程中能够自组装成微纤。这些微纤作为有效成核位点诱导 PLA 快速结晶,形成串状结构。在以 10℃/min 从熔融态降温时,纯 PLA 观察不到结晶发生,而含 0.75% OXA 衍生物的 PLA,结晶度可达 38.1%。纯 PLA 在 120~135℃等温结晶的半结晶时间在 10~40 min,温度越高,时间越长;而对应的 PLA/OXA 衍生物体系则在 0.9~3 min 的范围。作为参比,添加 0.75% 滑石粉的 PLA 在 135℃等温结晶的半结晶时间为 21 min。这表明 OXA 衍生物是 PLA 的有效成核剂。

Ma Piming 等^[18]还研究了改变 OXA 衍生物的末端结构(环己基、苄基和苯基)对 PLA 结晶行为的影响。通过流变测量发现,它们在 PLA 熔体中发生自组装的温度次序为环己基>苄基>苯基,而成核能力则相反。因此,苯基封端的 OXA 衍生物成核效率最高。草酰胺 PLLA 熔体中的化合物表现出不同程度的结晶和溶解抑制温度,显示出可设计的混溶性。借助苯基封端的 OXA 化合物(例如 0.75% 的添加量),即使快速冷却(20℃/min),PLA 在 108℃发生结晶,结晶度达到了 35%,而在较宽的温度范围内,半结晶时间显著缩短了 95%。

2 自组装成核剂体系的结晶形貌

Bai Hongwei 等^[19]利用偏光显微镜观察了 PLA/TMC-328 体系的结晶形貌,见图 5。纯 PLA 呈现典型的球晶形貌,而添加成核剂的 PLA 的结晶形貌和纯 PLA 截然不同,并依赖于成核剂浓度。含 0.3% TMC-328 的 PLA 呈现宏观的类似 shish-kebab(串晶)结构,盘状的类 kebab 结构均匀修饰在几百微米长的细纤维(起 shish 晶作用)的表面(图 5c)。偏光显微镜观察和流变测试证明细纤维是通过 TMC-328 自组装形成的。当 TMC-328 的浓度增大到 0.5%,shish 晶变短,呈现针状形貌(图 5d)。有趣的是,对于含 0.2%

TMC-328 的 PLA,盘状的类 kebab 结构的尺寸沿着 shish 晶的长轴方向逐渐从大变小,形成独特的宏观上看呈类锥形的结构(图 5b)。



TMC-328 质量分数: a—0; b—0.2%; c—0.3%; d—0.5%

图 5 在 130℃等温结晶得到结晶形貌的偏光显微镜图片

Fan Yingqing 等^[20]利用偏光显微镜观察了含 1% TMC-306 的 PLA 体系的结晶形貌。在加热过程中,在 200℃时可以看到很多针状的 TMC-306 晶体,这意味着在这个温度下,TMC-306 的浓度远远超过其饱和溶解度。随着温度升高,针状的 TMC-306 晶体将减少。当温度超过 220℃时,可以看到液相分离。在 230℃时,几乎所有 TMC-306 针状晶体消失。在冷却过程中,TMC-306 开始结晶。有趣的是,TMC-306 的晶体形态变成了树枝状结构。TMC-306 在 PLA 中的溶解度受温度的影响很大,这意味着 PLA 和 TMC-306 之间有一个复杂的二元相行为。

3 影响自组装成核剂对 PLA 成核能力的因素

3.1 熔融温度和成核剂浓度的影响

熔融温度和成核剂浓度是影响自组装成核剂成核能力的关键因素。Li Chunhai 等^[21]报道了 PLA/TMC-300 体系在升温(溶解)和降温(自组装)的温度/组分相图。结果表明,TMC-300 在 PLA 基体中的溶解和自组装行为依赖于它的含量。当 TMC-300 的含量从 0.5% 增大到 2%,其溶解温度从 177.3℃升高到 207℃;而当 TMC-300 的含量超过 2%,其溶解温度则稳定在 210℃。从熔融态冷却时,TMC-300 发生自组装的温度跟其含量有关。当 TMC-300 的含量在 0.5%~2% 区间时,发生自组装的温度随含量增大而急剧升高;而在 2%~5% 区间时,发生自组装的温度缓慢上升。当 TMC-300 的含量低于 0.5%,TMC-300 在冷却时不能从 PLA 基体析出,因此,不存在溶解和自组装温度,并且,观察到的 PLA 结晶温度比纯 PLA 略微低一点。这表明

完全溶解的 TMC-300 起增塑作用,削弱了 PLA 链的缠结。

Fan Yinqing 等^[20]构建了 PLA/TMC-306 的温度/组分相图。TMC-306 浓度低于 0.2% 时, TMC-306 完全溶解在 PLA 基体中,在这个区域, TMC-306 不能有效地使 PLA 成核。TMC-306 浓度介于 0.2%~0.5% 时,当温度升高, TMC-306 会溶解在 PLA 中;在冷却过程中, TMC-306 能够与基体分离而先行结晶,同时, PLA 在 TMC-306 晶体表面结晶。当 TMC-306 浓度高于 0.5% 时,大部分 TMC-306 不溶于 PLA。当温度增加,一些 TMC-306 会溶解在 PLA 基质中,剩下的就变为液态,然后在 PLA 和 TMC-306 之间进行液相分离。在冷却过程中, TMC-306 在远早于 PLA 结晶的时间发生分离和结晶。

3.2 降温速率的影响

除了熔融温度和成核剂浓度,成核剂的成核能力还强烈依赖于降温速率。Fan Yinqing 等^[20]用 DSC 研究了含 0.1%~2% TMC-306 的 PLA 在 200℃ 熔融 5 min 后,以不同速率 (2.5~20℃/min) 降温时的结晶行为。与纯 PLA 相比,含成核剂的样品具有更高的结晶峰温度 (T_c),表明 TMC-306 对 PLA 优异的成核能力。众所周知,聚合物结晶有两种成核机理:均相成核和异相成核。对于纯聚合物,均相成核占主导地位。然而,在含成核剂聚合物中,异相成核起主要作用。在这种情况下,聚合物的结晶速率 (或 T_c) 会随成核剂的浓度增加直至饱和。然而,对于 TMC-306 来说,情况却大不相同。首先,PLA 的 T_c 随着 TMC-306 浓度的增加而升高。当 TMC-306 超过 0.4% 时,PLA 的 T_c 却意外下降。

Kong Weili 等^[22]用 DSC 研究了含 0.1%~0.5% TMC-328 的 PLA 在不同温度 (190~240℃) 熔融 5 min 后,以不同速率 (2.5~20℃/min) 降温时的结晶行为。结果发现,在每个给定的降温速率,熔融温度为 190~230℃ 和 240℃ 的情况下,成核剂含量对 T_c 的影响有很大不同。当熔融温度为 190~230℃ 时, T_c 先随成核剂含量增大而增大,而成核剂含量增大到一定值, T_c 则几乎保持不变;而当熔融温度为 240℃ 时, T_c 最大值对应的成核剂浓度随降温速率增大而增大。这表明,在较高降温速率下,需要较高的成核剂含量以达到最佳成核效果。

3.3 剪切流动的影响

注塑成型、挤出成型等实际加工中总是伴有流动发生,这会对聚合物的结晶速率和结晶形貌产生显著影响。Ma Piming 等^[23]利用流变仪研究了剪切流动和自组装成核剂 OXA 衍生物对 PLA 结晶的影响。结果表明,在 155℃,单独添加 OXA 衍生物或施加剪切都没有明显加速 PLA 结晶,在 70~100 min 仅得到很低的结晶度;而添加 OXA 衍生物和施加剪切共同作用时,结晶开始的时间可降低至 3 min

之内,最终达到大于 40% 的结晶度,表现出协同作用。在 155℃, PLA/OXA 衍生物体系实现快速结晶的临界条件是以 0.4 rad/s 的转速施加剪切 10~15 s。降低剪切温度会进一步提升结晶速率。OXA 衍生物微纤网络及一定程度取向的 PLA 分子链显著加速了成核和总的结晶动力学。

Shen Tianfeng 等^[24]在两个熔融温度 (200℃ 和 240℃) 下将 OXA 衍生物和剪切流动共同应用于促进 PLA 结晶,研究了熔融温度和剪切流动对 PLA/OXA 在 155℃ 结晶的影响。结果表明,在熔融温度为 240℃ 的情况,即便是施加很温和的剪切, PLA/OXA 样品的结晶速度会明显加快。比如,施加小于 0.4 rad 的剪切流动, PLA 的起始结晶时间可减少约 90%,结晶度达到 40%。在相同的剪切条件下 (总剪切角为 2 rad),和熔融温度 200℃ 相比,熔融温度 240℃ 时 PLA/OXA 的起始结晶时间缩短 60%~80%。这可归因于在 240℃ 时, OXA 能完全溶解在 PLA 基质中,但在 200℃ 时,仅部分溶解。由于 OXA 完全预溶解在 PLA 基体中及随后的剪切和振荡处理,可以实现 OXA 超级结构的更好组织和均匀性。在 240℃ 情况下,分散良好的 OXA 微纤和剪切流诱导的 PLA 链取向是 PLA/OXA 样品快速结晶的原因。

4 自组装成核剂促进 PLA 结晶的机理

添加自组装成核剂能显著促进 PLA 结晶,这可归因于成核剂和 PLA 之间很强的分子间相互作用。为了进一步揭示这些相互作用的分子机理,实时傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 被用来研究自组装成核剂对 PLA 结晶行为影响。FTIR 是监测聚合物构象和堆砌密度的有用手段,有助于理解 PLA 熔体在结晶初期的构象变化及分子内和分子间相互作用。Zhang Huanhuan 等^[25]利用 FTIR 和 WAXD 研究了添加自组装成核剂 TMC-328 的 PLA 在结晶过程中的结构演化。结果表明,对于纯 PLA 及含 0.1% 和 0.3% TMC-328 的 PLA,在结晶初期,特征谱带的强度变化的次序分别是: $1458\text{ cm}^{-1} > 1210\text{ cm}^{-1} > 921\text{ cm}^{-1}$, $1458\text{ cm}^{-1} \approx 1210\text{ cm}^{-1} > 921\text{ cm}^{-1}$, $1458\text{ cm}^{-1} \approx 1210\text{ cm}^{-1} \approx 921\text{ cm}^{-1}$ 。这意味着 TMC-328 能够同时加速骨架构象有序结构,特别是 103 螺旋结构的形成。TMC-328 的存在改变了 PLA 的结晶机理,但并未影响 PLA 的晶型。

Li Chunhai 等^[21]选择在 PLA 基体中具有较高溶解度的自组装成核剂 TMC-300,利用 FTIR 研究了在分子尺度 TMC-300 和 PLA 如何相互作用而促进 PLA 结晶。结果表明, TMC-300 不仅起异相成核的作用,还具有构象调节的作用,从而促进了 PLA 结晶。

5 自组装成核剂对 PLA 性能的影响

5.1 力学性能

结晶聚合物的性能是由它的结晶形貌和片晶取向决定

的。Bai Hongwei 等^[26]研究了含自组装成核剂 TMC-306 的 PLA 体系的结晶形貌和力学性能。结果发现 TMC-306 能够溶解在 PLA 熔体中,并在冷却过程中重结晶成微纤。这些微纤起成核位点的作用,诱导 PLA 在其表面结晶,提升 PLA 的结晶速率。PLA 片晶垂直于 TMC-306 微纤的轴向生长,形成串晶或针状结构。由于注塑成型施加的剪切流动,TMC-306 微纤在 PLA 熔体中倾向于沿流动方向排列,导致注塑制品中形成高度取向的 PLA 片晶,实现了同时提升 PLA 的冲击韧性、拉伸强度及断裂伸长率。

Zhang Huixian 等^[27]研究了含自组装成核剂 TMC-306 的 PLA 纤维的结晶形貌和力学性能。由于熔融纺丝所施加的很强的拉伸流动场,沿流动方向取向的 TMC-306 微纤诱导 PLA 片晶垂直于 TMC-306 微纤的轴向生长而形成串晶。与纯 PLA 纤维相比,添加 0.3% 的 TMC-306 使其拉伸强度提升 78%,在沸水中的收缩率降低 1 069%。

彭爽娟等^[28]发现多级拉伸复合应力场能够诱导 TMC-300 沿流动方向取向分布,继而诱导 PLA 片晶垂直其轴向方向生长,实现 PLA 片晶沿流动方向的高度取向。多级拉伸对 TMC-300 的定向诱导作用能够显著提高 PLA 的结晶度及力学性能。在 PLA/1% TMC-300 体系中,PLA 的结晶度达到了 38%,强度及断裂伸长率分别达 92 MPa 和 32%。

5.2 氧气阻隔性能

Bai Hongwei 等^[29]将少量成核剂 TMC-328 (0.2%~0.5%) 和 PLA 熔融共混,模压成片状试样。分散在 PLA 熔体中的成核剂纤维晶具有 shish-kebab(串晶)结构中 shish 晶的作用,诱导 PLA 的结晶习性从各向同性的球晶转变成 shish-kebab 结构。模压时的剪切流动使成核剂纤维晶沿流动方向高度有序排列,诱导 PLA 垂直生长形成 kebab 片晶,和片状试样的表面平行。这些 shish-kebab 晶片互穿互锁,形成紧密堆砌的纳米砖墙结构,阻止气体渗透,赋予 PLA 很低的氧气渗透性。这种结构和通常使用的非晶 PLA 相比,其最小透氧系数降低了三个量级。

Li Chunhai 等^[30]将石墨烯选择性地分布在 PLA/TMC-300 基体的特定区域,通过微层共挤的方法形成不同层数的 PT (PLA+TMC-300) 交替 PTG (PLA+TMC-300+石墨烯) 的多层膜。当在 140℃ 等温处理时,由于石墨烯的诱导效应,TMC-300 首先在垂直于 PT/PTG 层间的界面自组装。随后,自组装 TMC-300 纤维诱导 PLA 在与纤维近似正交的方向生长片层。这导致了 PLA 片层密集堆积成不透水的薄层屏障防止气体渗透的面内排列。与片层随机排列的对照样品相比,多层膜的氧渗透系数锐减 85.4%。

6 结语与展望

酰胺类、酰胺类及乙二酰胺类自组装成核剂能够溶解

在 PLA 熔体中,在降温过程中自组装成各种超分子骨架,均匀分散在 PLA 基体中,诱导 PLA 形成有趣的串晶、锥形、针状等结晶形貌,促进 PLA 结晶,并提高其力学、氧气阻隔等性能。因此,自组装成核剂是很有前景的 PLA 结晶成核剂。尽管如此,现有的自组装成核剂对 PLA 结晶速率的提升还不能满足注塑成型等实际工业生产的需求。今后的研发重点应集中在:①利用 FTIR、小角和广角 X-射线衍射等原位技术,结合计算机模拟手段,进一步理解自组装成核剂对 PLA 的成核机理;②为了模拟实际加工条件,有关自组装成核剂对 PLA 结晶行为的影响研究应该在流动、高压、快速冷却等复杂外场条件下进行;③开发更高效的自组装成核剂,减少用量,降低成本。

参考文献

- [1] Castro-Aguirre E, et al. Advanced Drug Delivery Reviews, 2016, 107:333-366.
- [2] Lim L T, et al. Progress in Polymer Science, 2008, 33:820-852.
- [3] Saaidlou S, et al. Progress in Polymer Science, 2012, 37:1 657-1 677.
- [4] Liu Guoming, et al. Advanced Materials, 2014, 26:6 905-6 911.
- [5] Wang Yaming, et al. Polymer Crystallization, 2020, doi:10.1002/pcr2.10171.
- [6] 李向阳. 塑料工业, 2018, 46(8):116-118.
Li Xiangyang. China Plastics Industry, 2018, 46(8):116-118.
- [7] 曹齐茗,等. 中国塑料, 2020, 34(6):110-117.
Cao Qiming, et al. China Plastics, 2020, 34(6):110-117.
- [8] 吴保钧,等. 中国塑料, 2020, 34(8):113-120.
Wu Baogou, et al. China Plastics, 2020, 34(8):113-120.
- [9] 刘志阳,等. 生物工程学报, 2016, 32(6):798-806.
Liu Zhiyang, et al. Chinese Journal of Biotechnology, 2016, 32(6):798-806.
- [10] Schmidt S C, et al. Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics, 2001, 39:300-313.
- [11] Xu Ting, et al. Polymer Testing, 2015, 45:101-106.
- [12] 李向阳,等. 塑料工业, 2014, 42(6):108-111.
Li Xiangyang, et al. China Plastics Industry, 2014, 42(6):108-111.
- [13] Kawamoto N, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2007, 103:198-203.
- [14] Nakajima H, et al. Macromolecular Materials and Engineering, 2010, 295:460-468.
- [15] Xu Ting, et al. Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics, 2014, 53:1 680-1 694.
- [16] Song Ping, et al. Polymer Engineering Science, 2012, 52:1 058-

- 1068.
- [17] Ma Piming, et al. *Industrial & Engineering Chemical Research*, 2014, 53:12 888–12 892.
- [18] Ma Piming, et al. *European Polymer Journal*, 2015, 70:400–411.
- [19] Bai Hongwei, et al. *Macromolecules*, 2011, 44:1 233–1 237.
- [20] Fan Yinqing, et al. *Polymer*, 2015, 67:63–71.
- [21] Li Chunhai, et al. *Biomacromolecules*, 2017, 18:1 440–1 448.
- [22] Kong Weili, et al. *Polymer*, 2019, 168:77–85.
- [23] Ma Piming, et al. *European Polymer Journal*, 2017, 87:221–230.
- [24] Shen Tianfeng, et al. *Polymers*, 2016, 8:431.
- [25] Zhang Huanhuan, et al. *Polymer Testing*, 2017, 64:12–19.
- [26] Bai Hongwei, et al. *Polymer*, 2014, 55:6 924–6 934.
- [27] Zhang Huixian, et al. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2016, 4:3 939–3 947.
- [28] 彭爽娟, 等. *高分子材料科学与工程*, 2019, 35(9):109–113.
- Peng Shuangjuan, et al. *Polymeric Materials Science and Engineering*, 2019, 35(9):109–113.
- [29] Bai Hongwei, et al. *Biomacromolecules*, 2014, 15:1 507–1 514.
- [30] Li Chunhai, et al. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6:6 247–6 255.

(上接第 168 页)

- [35] Shen Bin, et al. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5(21):11 383–11 391.
- [36] Yang Hongli, et al. *Applied Surface Science*, 2018, 434:318–325.
- [37] Zhang Hongming, et al. *Composites Part A:Applied Science and Manufacturing*, 2020.doi:10.1016/j.compositesa.2020.105773.
- [38] Fan Xun, et al. *Composites Part A:Applied Science and Manufacturing*, 2019, 121:64–73.
- [39] Zhao Yishen, et al. *Composites Part A:Applied Science and Manufacturing*, 2020.doi:10.1016/j.compositesa.2020.106095.
- [40] Song Weili, et al. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(41):36 119–36 129.
- [41] Biswas S, et al. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(3):3 030–3 039.
- [42] 赵文鹏, 等. *塑料工业*, 2014, 42(7):93–96.
- Zhao Wenpeng, et al. *China Plastics Industry*, 2014, 42(7):93–96.
- [43] Lu Zhengang, et al. *Nanoscale*, 2016, 8(37):16 684–16 693.
- [44] Pande S, et al. *Nanoscale Research Letters*, 2009, 4(4):327–334.
- [45] Liu Yanju, et al. *Composites Part B:Engineering*, 2014, 63:34–40.
- [46] Zhang Liangqing, et al. *Journal of Materials Chemistry C:Materials for Optical and Electronic Devices*, 2017, 5(12):3 130–3 138.