

研究简报

复合锌盐和超临界流体诱导 PLLA/PDLA 共混物的复杂晶形结构研究

朱勋贤¹,高红祥¹,刘伟^{1*},苏向东²,吴显¹

(1. 贵州理工学院材料与能源工程学院, 贵阳 550003;

2. 贵州省轻金属材料制备技术重点实验室, 贵阳 550003)

摘要:将 PLLA 和 PDLA 熔融共混, 制备立构复合晶(Sc)和 α 晶的复杂结晶结构, 并利用复合锌盐(CNA)和两种超临界流体协同诱导和调控 Sc/ α 复杂晶形。研究发现: 首先, PDLA 含量是控制 Sc/ α 复杂晶形比例的直接方法。随着 PDLA 含量增加, Sc 结晶度由 0.4% 提高至 7.00%, 同时 α 晶被抑制, 结晶度由 17.19% 降低至 1.29%。其次, CNA 表现出高效的结晶促进和成核效果, 能够同时提高 α 和 Sc 晶的结晶度。此外, 超临界 N_2 和 CO_2 是一种增塑剂, 其中 CO_2 增塑效果更好, 超临界流体会促进 α 晶的生成并抑制 Sc 晶的产生。超临界流体与 CNA 协同改性 PLA 结晶性能时, 将有利于 α 结晶度大幅度提高。最终, Sc 和 α 结晶度最高可达到 8.07% 和 24.55%。

关键词:聚左旋乳酸; 聚右旋乳酸; 超临界流体; 立构复合晶; 苯基磷酸锌

引言

控制聚合物的结晶性能以设计高性能材料具有十分重要的实践意义, 如高模量材料、高耐热温度材料、高阻隔材料等。然而, 聚乳酸(PLA)是一种半结晶生物高分子材料, 其分子链柔性差, 排入晶格困难, 在传统成型过程中往往结晶度较低。迄今为止, 有许多研究期待提高 PLA 的结晶度或者结晶速率, 获得了良好的效果^[1,2]。

PLA 的结晶较特殊, 乳酸单体上存在一个手性碳原子, 因此聚合后会生成聚左旋乳酸(PLLA)和聚右旋乳酸(PDLA)旋光分子链。PLLA 和 PDLA 独立存在时形成均质结晶, 如 α 晶和 β 晶。当 PLLA 和 PDLA 在溶液中或熔融共混下会生成“共晶”, 即立构复合晶(Sc)。Sc 晶的熔点为 210℃, 比 α 晶的熔点高出约 60℃, 有文献报道这种共晶的形成机理^[3]。诱导复杂晶型, 即诱导 Sc/ α 多晶结构, 利用两者的熔点能够拓宽 PLA 材料成型的加工窗口, 如 PLA 发泡珠粒技术。发泡珠粒需要经过热熔结才能形成泡沫制品。此时, 热熔结温度介于两个熔点之间。低熔点结晶熔化提供粘接能力, 而高熔点结晶峰保持发泡珠粒在受热过程中的尺寸稳定性。

实现 PLA 复杂晶型的诱导, 有两个行之有效的方法: 环境影响和填加助剂。首先, 环境影响主要是依赖超临界流体的增塑效果, 增加自由体积提高分子链的运动能力, 从而改善结晶速率。在发泡材料的成型过程中, 超临界流体常常作为物理发泡剂使用, 合理地利用超临界流体。不仅可以起到辅助制备发泡材料的作用, 还能起到改善结晶性能的双重作用; 其次, 填加助剂较为常见。填料类结晶改性剂通常由结晶成核剂和结晶促进剂两部分组成。其中成核剂常见无机成核剂, 一般是具有某种特殊表面形貌的颗

10.14028/j.cnki.1003-3726.2020.09.005

收稿: 2019-12-12; 修回: 2020-07-29;

基金项目: 国家自然科学基金青年项目(51703039), 贵州理工学院学术新苗培养及创新探索专项项目(黔科合平台人才[2017]5789-03);

* 通讯联系人: 刘伟, 男, 博士, 研究方向为聚合物发泡材料。E-mail: lichipistol@126.com.

粒,比如滑石粉^[4]、碳纳米管^[5]、碳酸钙^[6]、蒙脱石^[7]等。这类无机成核剂能够有效地降低结晶半衰期,提高球晶数量。此外就是有机成核剂,一般是低分子量的芳香化合物。苯基磷酸锌(PPZn)是一种独特的有机成核剂,结构上,它的金属 Zn(II)形成一个内部片状层,两边由非极性的芳香环层所包围。这些非极性的层结构由范德华力的弱场作用维系,剪切作用下发生剥离,层状结构为结晶提供大量成核场所。与无机成核剂不同,PPZn 能够根据聚合物的特性调整成核点的基质形貌,适应聚合物的结晶过程;再次,短链的分子链运动能力远远超过长链,适当地降低分子量是提高结晶速率的办法。氧化锌(ZnO)容易对 PLA 分子链亲核进攻,导致酯键断裂,从而提高结晶生长的速率。将 PPZn 与 ZnO 复配使用,得到一种复合锌盐成核剂(CNA),将从促进结晶成核以及生长两个方面改善结晶性能^[8,9]。

通常,大量诱导 Sc 晶,或者可控诱导 Sc/ α 复杂晶型,是一项具有技术挑战的课题,前期相关研究较少。本研究将针对不同 PLLA/PDLA 共混物,在两种超临界流体和 CNA 协同辅助下,探索复杂晶型形成的机理,以及结晶度和熔点的影响规律,研究将为设计和开发绿色高性能 PLA 材料提供相关理论基础。

1 实验部分

1.1 主要原料

PLLA,2002D,美国 NatureWorks 公司,数均分子量约为 10,000g/mol;PDLA,PDLA-15,武汉海山科技有限公司,数均分子量约为 15,000g/mol;CNA,SJ000016,日产化学工业株式会社。其中,PPZn/ZnO 为 15/85(w/w)。

1.2 主要设备及仪器

精密鼓风干燥箱,BPG-9140A,上海一恒科学仪器有限公司;转矩密炼机,XSS-300,上海科创橡塑机械设备有限公司;高压差示扫描量热仪(HP-DSC),204 HP,德国耐驰仪器有限公司,热台偏光显微镜(POM),BX51,奥林巴斯光学仪器有限公司。

1.3 实验过程

将原料 PLLA、PDLA 和 CNA 放置在 60℃干燥 5h,去除原料表面水分。随后,依据表 1 中配方将原料在转矩密炼机中以 190℃,熔融共混 6min,制备 PLLA/PDLA 和 CNA-PDLA/PLLA 共混物。

表 1 PLA 共混物的实验配方
Table 1 The contents of various composition of PLA blends

实验编号	PLLA (phr)	PDLA (phr)	CNA(phr)
PLLA/PDLA1	99	1	—
PLLA/PDLA3	97	3	—
PLLA/PDLA5	95	5	—
PLLA/PDLA7	93	7	—
CNA-PLLA/PDLA1	99	1	0.5
CNA-PLLA/PDLA3	97	3	0.5
CNA-PLLA/PDLA5	95	5	0.5
CNA-PLLA/PDLA7	93	7	0.5

1.4 性能测试与表征

结晶行为:使用 HP-DSC 对不同 PLA 共混物的热性能进行表征。测试条件分别为常压氛围、10MPa 的 N₂ 氛围、5MPa 的 CO₂ 氛围。其中,常压氛围样品从 25℃以 10℃/min 的速率升温至 240℃。为模拟超临界加工过程,高压氛围样品首先使样品浸泡在 10MPa 气体中,样品从 25℃以 10℃/min 的速率升温

至 240℃,保持 5min 消除热历史,随后以 10℃/min 的速率降温至 25℃,最后,以 10℃/min 的速率升温至 240℃。通过公式(1)、(2)计算 α 晶和 Sc 晶的结晶度:

$$x_{\alpha} = \frac{\Delta H_m - \Delta H_{cc}}{\Delta H_c^0} \times 100\%$$

(1)

$$x_{sc} = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_c^0} \times 100\%$$

(2)

式中 ΔH_m 为共混物的熔融焓, x 为结晶度, ΔH_c^0 为标准熔融焓。α 晶和 Sc 晶的标准熔融焓分别为 93.6 和 142J/g^[10]。

结晶形态:利用热台偏光显微镜观察 PLA 共混物的结晶形态。以 30℃/min 升温至 190℃,保持 5min 以消除热历史。然后,以 10℃/min 降温至 120℃,等温结晶 30min,最后,以 10℃/min 降温至 30℃。偏光显微镜的放大倍率为 500 倍。

2 结果与讨论

2.1 PLLA/PDLA 热性能

图 1 中虚线部分和表 2 分别是 PLLA/PDLA 共混物在常压条件下的 DSC 曲线及其对应的热性能参数。从图 1 可见,随着共混物中 PDLA 含量的增加,体系中冷结晶峰和 Sc 晶的熔融峰变化显著。首先,冷结晶峰温从 96.6℃升高至 110.6℃。由于分子链在冷却过程中,因降温速率过快未及时排入晶格。当再次升温时,分子链获得足够的运动能力而排入晶格。随着 PDLA 含量增加,冷结晶过程趋向于在更高的温度下发生,冷结晶峰的结晶焓从 0.528J/g 提高至 16.62J/g。PDLA 含量对 α/Sc 晶的影响较为显著,随着 PDLA 含量从 1%提高至 7%,α 结晶度从 17.19%大幅降低至 1.29%。Sc 结晶度呈准线性增加,最多提高 17.5 倍,达到 7.00%。

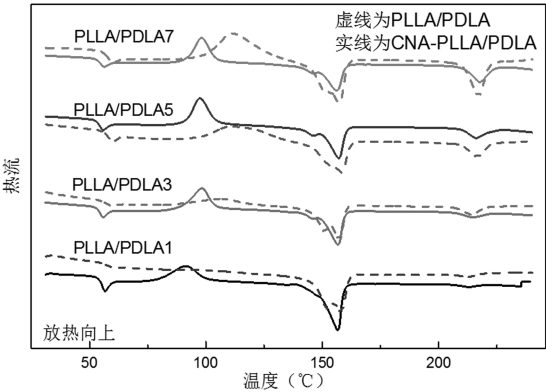


图 1 PLA 共混物的升温 DSC 曲线

Figure 1 The DSC heating curves of PLA blends under normal pressure

Tsuiji 等认为,PLLA 和 PDLA 在熔融共混过程中,产生“共晶”现象形成 Sc 晶。Sc 晶格中互为立构链之间存在氢键作用,链间堆积紧密,这种独特的结构使得 Sc 晶的熔点超过 210℃。随着 PDLA 含量增加,能够与 PLLA 配对形成“共晶”的概率也随之提高^[11]。然而,在 190℃的熔融共混过程后,体系在降温过程中先后形成 Sc 和 α 晶。此时,已有部分 PLLA 与 PDLA 形成 Sc 晶。换言之,PDLA 含量越多,剩下 PLLA 形成 α 晶的数量就越少,因此,α 结晶度逐渐降低。冷结晶峰温的变化是 Sc 晶影响的结果。虽然 α 结晶度逐渐降低,但是仍有部分 PLLA 分子链可以排入 α 晶区。再次加热时,这些分子链获得运动能力重新排入晶格,已经形成的 Sc 晶成为 α 晶的成核点。Sc 晶越多,α 晶成核点越多,冷结晶峰面积越大且尖锐。

图 1 中的实线部分是 CNA 改性 PLLA/PDLA 共混物的 DSC 曲线。从表 2 中可以看出,在 CNA 辅助条件下,PDLA 含量越高,PLA 的冷结晶温度越高, α 结晶度由 16.62%降低至 4.11%,Sc 结晶度由 1.64%提高至 8.07%。这种趋势与 PLLA/PDLA 共混物相似,区别在于 Sc/ α 晶的结晶度都比前者显著提高。如 PLLA/PDLA7,Sc 和 α 结晶度分别提高了 1.15 倍和 3.19 倍。这说明 CNA 能够有效地促进两种结晶。CNA 对 PLA 结晶性能改善的机理主要是两个方面:PPZn 提供结晶核和 ZnO 降低分子量。显然,结晶核有利于 α 结晶而对于需要配对分子链的 Sc 晶没有作用。然而,加入 ZnO 降低分子量将有利于提高 Sc 结晶度,Tsuij 等也验证了分子量与 Sc 结晶度的关系^[12]。CNA 对冷结晶温度影响较大,相同比例的 PLLA/PDLA 共混物冷结晶温度低 5~10℃,冷结晶能够在更低的温度下发生,而且冷结晶峰更加尖锐,表明 CNA 也具有促进冷结晶的效果。

表 2 PLA 共混物的热性能参数
Table 2 Thermal parameters of PLA blends under normal pressure

样品编号	$T_{cc}/^{\circ}\text{C}$	$T_a/^{\circ}\text{C}$	$\chi_a/\%$	$T_{sc}/^{\circ}\text{C}$	$\chi_{sc}/\%$
PLLA/PDLA1	96.6	157.6	17.19	212.6	0.40
PLLA/PDLA3	105.9	156.8	10.02	213.9	1.53
PLLA/PDLA5	109.5	157.7	4.73	216.5	3.08
PLLA/PDLA7	110.6	156.7	1.29	217.2	7.00
CNA-PLLA/PDLA1	91.3	156.7	16.62	212.9	1.64
CNA-PLLA/PDLA3	98.2	156.8	4.17	214.7	2.63
CNA-PLLA/PDLA5	97.3	157.1	3.88	216.1	4.85
CNA-PLLA/PDLA7	98.2	156.2	4.11	217.7	8.07

2.2 超临界氮气辅助 PLLA/PDLA 的热性能

图 2 中的虚线部分是在超临界 N₂ 氛围下,PLLA/PDLA 共混物的 DSC 曲线。由图 2 可见,超临界 N₂ 对 PLA 的热性能影响主要体现在三个方面。首先是熔点,PDLA 含量变化不会影响 Sc/ α 晶的熔点,分别保持在 156℃、210℃左右。其次是结晶度,从表 3 可以看出,当 PDLA 含量提高至 7%时,Sc 结晶度仅为 6.77%,少于常压时的结晶度。可见超临界 N₂ 对 Sc 结晶存在抑制作用。相反,超临界 N₂ 对于促进 α 晶有积极作用。例如 PLLA/PDLA7, α 结晶度由 1.29%提高至 5.33%。因为超临界 N₂ 可以增塑 PLA 分子链,提高分子链的运动能力,所以 α 结晶度提高。第三是超临界 N₂ 对冷结晶温度的影响,当有超临界 N₂ 存在时,PLA 的冷结晶峰由 110℃提高至 120℃。这种现象可能是 Sc/ α 晶综合影响的结果,因为超临界 N₂ 一定程度抑制了 Sc 晶的生成,所以对于冷结晶而言缺少了 Sc 晶成核效果的辅助作用,冷结晶需要在更高的温度下才能发生。

图 2 中的实线部分是超临界 N₂ 和 CNA 协同作用下,PLLA/PDLA 共混物的 DSC 曲线。有趣的是,PLLA/PDLA 共混物的冷结晶峰和 Sc 熔融峰完全消失。这一现象与两种条件对分子链的影响有关。从表 3 中可见, α 熔点下降。如 CNA-PLLA/PDLA1, α 熔点由 156.7℃降到 148.5℃,结晶度由 16.62%提高至 24.55%。如 CNA-PLLA/PDLA7, α 熔点由从 156.2℃降低至 140.7℃,结晶度由 4.11%提高至 18.07%。这种变化趋势首先来自 N₂ 分子的增塑效应,N₂ 常用于超临界流体辅助加工助剂,以提高填料的分散性,或者直接用作物理发泡剂。因为其增塑效应,PLA 的分子链的运动能力得到大幅度提升,自由体积显著增加,导致 PLA 结晶度提高,也常常伴随熔点降低的现象^[13]。然而,CNA 降低分子量并促进 PLA 结晶,分子量越低,熔点越低。基于这种结晶特性,在消除热历史时,Sc/ α 晶同时被熔融,降温过程中过冷度大导致更加适宜于 α 结晶,对于 Sc 晶而言温度过低。在降温过程中基本只形成 α 晶,同时也消耗了本应配对的 PLLA 和 PDLA 浓度,因此难以形成 Sc 晶和冷结晶。可以看出,超临界 N₂ 和 CNA

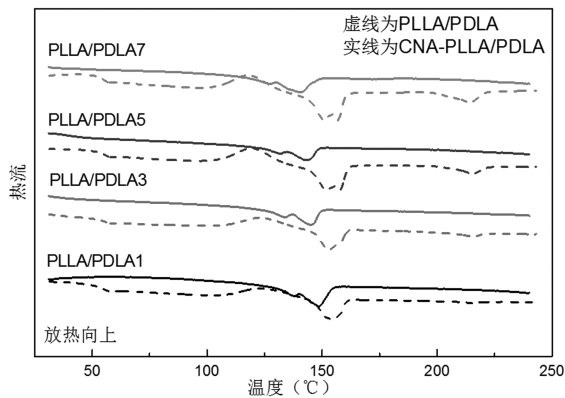


图 2 超临界氮气下 PLA 共混物的升温 DSC 曲线

Figure 2 The DSC heating curves of PLA blends under supercritical nitrogen

对于 α 结晶的促进具有高效性,然而, Sc/α 结晶是一对竞争过程,结晶条件促进其中一种晶型将会抑制另一种晶型。在该测试条件下, α 结晶度将大幅度提高,也导致不同旋光性的分子链配对的概率降低,抑制 Sc 晶形成。

表 3 超临界氮气下 PLA 共混物的热性能参数

Table 3 Thermal parameters of PLA blends under supercritical nitrogen

样品编号	$T_{cc}/^{\circ}C$	$T_a/^{\circ}C$	$\chi_a/\%$	$T_{sc}/^{\circ}C$	$\chi_{sc}/\%$
PLLA/PDLA1	123.5	156.9	3.94	212.8	0.37
PLLA/PDLA3	124.7	155.1	3.05	213.6	1.06
PLLA/PDLA5	120.4	157.4	3.89	213.2	3.30
PLLA/PDLA7	118.7	156.9	5.33	212.2	6.77
CNA-PLLA/PDLA1	—	148.5	24.55	—	—
CNA-PLLA/PDLA3	—	145.1	16.88	—	—
CNA-PLLA/PDLA5	—	143.7	16.14	—	—
CNA-PLLA/PDLA7	—	140.7	18.07	—	—

2.3 超临界二氧化碳辅助 PLLA/PDLA 的热性能

图 3 中虚线部分和表 4 是超临界 CO_2 条件下,PLLA/PDLA 共混物的 DSC 曲线及其对应的热性能参数。从 DSC 曲线可以看出,PLA 共混物具有冷结晶、 α 熔融峰和 Sc 熔融峰的热行为特征。随着 PDLA 含量从 1% 增加到 7%, α 结晶度维持在较高的 10%~14% 范围内,但是, Sc 结晶度低于常压和超临界 N_2 条件。如 PLLA/PDLA7,其 Sc 结晶度由 7% 降低至 5.28%。同时,也出现 Sc/α 晶熔点降低的现象。超临界 CO_2 和 N_2 一样具有很强的增塑效应,其增塑能力甚至高于 N_2 。这主要是因为 N_2 在 PLA 中的溶解度很低,增大压力后不像 CO_2 有继续提高自由体积的增塑作用,反而产生静压力,增加链段的运动难度。根据研究结果, Sc 和 α 结晶在非等温的降温过程中是一对竞争的结晶过程,两种结晶都需要 PLLA 参与。在超临界 CO_2 的作用下,分子链的运动能力更强,PLA 分子链更容易与同类分子链形成均质 α 晶。有相关研究确定 CO_2 对 PLA 结晶的影响,如 Takada 发现,超临界 CO_2 对高分子结晶速率在低温下(成核控制区域)具有促进作用,但是在高温下(生长控制区域)具有抑制作用^[14]。Nofar 等发现, CO_2 压力条件对 PLA 结晶有复杂影响效应。当 CO_2 压力低于 1.5MPa 时,有利于提高 PLA 分子链运动能力,并且创造出更多堆砌紧密的片晶结构,提高结晶度。但是 CO_2 压力超过 1.5MPa 时,PLA 的结晶度反而受到负面影响,此时结晶成核数量大,体系大部分能量消耗于结晶成核,生长部分反而降低^[15]。

Mihai 等在利用 CO₂ 的挤出加工中发现,CO₂ 对于提高 PLA 的结晶度效果明显,加入 9%(wt)的 CO₂, PLA 的结晶度将提高至 30%^[16]。Kim 等发现在超临界 CO₂ 改性的条件下,溶剂法制备 PLLA 和 PDLA 共混生成的 Sc 结晶度更高^[17]。

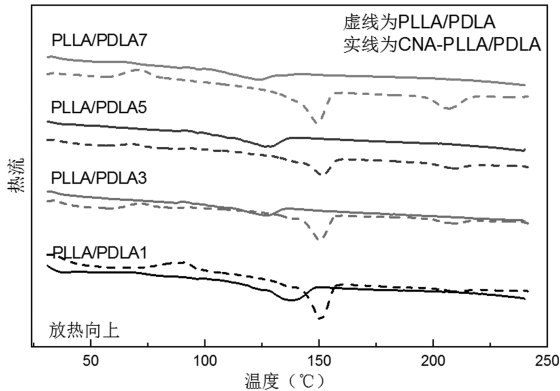


图 3 超临界二氧化碳下 PLA 共混物的升温 DSC 曲线

Figure 3 The DSC heating curves of PLA blends under supercritical carbon dioxide

图 3 中的实线部分是 CNA 和超临界 CO₂ 协同改性条件下,PLLA/PDLA 共混物的 DSC 曲线。在 CNA 和 CO₂ 两个结晶促进条件的作用下,PLA 表现出更加单一的热行为特征:冷结晶峰和 Sc 熔融峰消失,只剩下 α 熔融峰,这与超临界 N₂ 条件相似,不同在于此时的熔融峰为单熔融峰,而非双熔融峰。从表 4 中可看出 α 熔点非常低,仅为 124.5℃,相比常压条件下低 20~30℃。而此时, α 结晶度也出现较为有趣的趋势,当超临界 CO₂ 和 CNA 同时存在时, α 结晶度会出现更大幅度降低。但是最低值高于常压 PLLA/PDLA 共混物和 CNA 改性的 PLLA/PDLA 共混物。可能是由于 CO₂ 是极性分子,而 N₂ 是非极性分子,CO₂ 与 Zn(II)发生极性吸附,增塑效应或成核作用点数量降低,结晶度下降。然而,部分未吸附的 CO₂ 分子起到有限的增塑作用,因此,PLA 结晶度仍然高于常压体系。

表 4 超临界二氧化碳下 PLA 共混物的热性能参数

Table 4 Thermal parameters of PLA blends under supercritical carbon dioxide

样品编号	$T_{cc}/^{\circ}\text{C}$	$T_a/^{\circ}\text{C}$	$\chi_a/\%$	$T_{sc}/^{\circ}\text{C}$	$\chi_{sc}/\%$
PLLA/PDLA 1	89.9	150.0	13.64	209.2	0.73
PLLA/PDLA 3	71.2	149.6	12.40	208.4	1.18
PLLA/PDLA 5	67.5	150.7	10.26	208.4	1.98
PLLA/PDLA 7	70.3	148.5	12.39	205.5	5.28
CNA-PLLA/PDLA1	—	138.0	17.14	—	—
CNA-PLLA/PDLA3	—	127.0	8.66	—	—
CNA-PLLA/PDLA5	—	128.7	8.14	—	—
CNA-PLLA/PDLA7	—	124.5	5.91	—	—

2.4 PLA 的结晶形态

聚合物的结晶性能最直观的观察手段是结晶形态的变化,结晶形态能够提供成核方式、结晶度、球晶尺寸和数量等信息。图 4 是 PLLA/PDLA 共混物的偏光显微镜照片。图中的球形花纹是 α 球晶形态,在球晶中能观察到清晰的马耳他十字纹路,这种纹路分子链垂直于球晶径向排列的光学特征,即说明在结晶过程中,晶片的堆砌较为整齐,没有发生扭转而形成环带球晶。对于 PLLA/PDLA 共混物而言,随着 PDLA 含量增加,球晶数量明显减少,球晶半径小幅度降低。这一现象说明 α 结晶度降低,与 DSC 研究结果一致。

在图 5 是熔融态的样品的 CNA 的分散形态以及 CNA 改性的 PLLA/PDLA 共混物偏光显微镜照

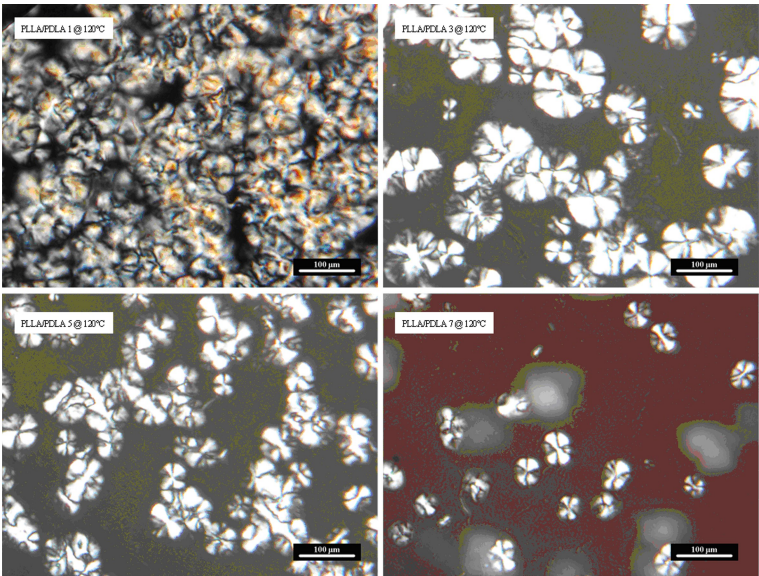


图 4 PLLA/PDLA 共混物的偏光显微镜照片
Figure 4 The POM photos of PLLA/PDLA blends

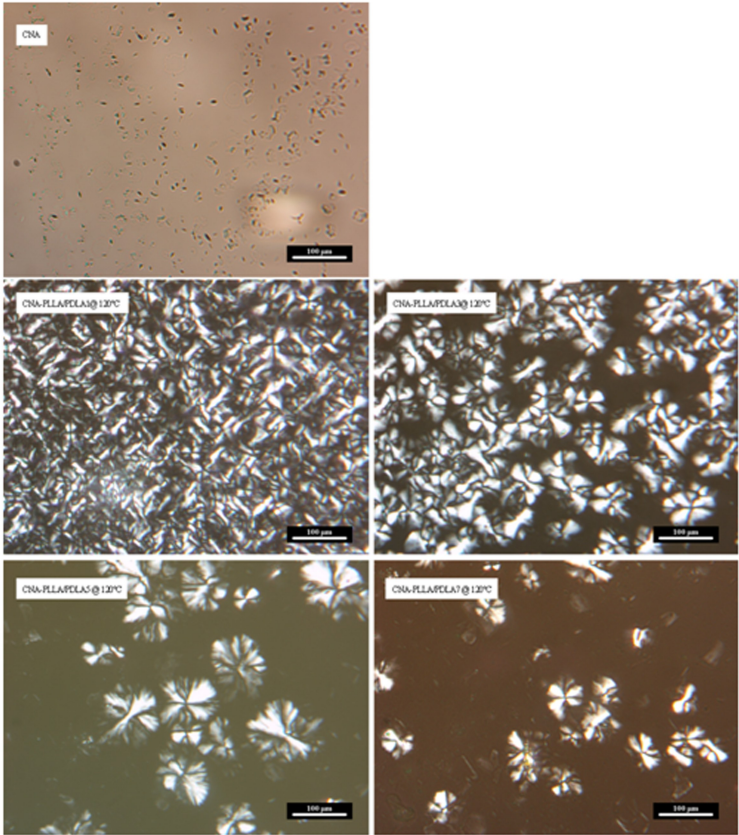


图 5 CNA 和 CNA-PLLA/PDLA 的偏光显微镜照片
Figure 5 The POM photos of CNA and CNA-PLLA/PDLA blends

片。图中黑色的颗粒状物质为 CNA,其尺寸约为 $1\sim5\mu\text{m}$,分散较为均匀。CNA 既有利于促进 Sc 晶和 α 晶的成核,又有利于提高 PLA 分子链的运动能力。因此,对比图 4 和图 5,在相同比例下,含有 CNA 的

球晶数量明显更多,同时球晶尺寸降低,这是 CNA 诱导产生了小尺寸的球晶。此外,由图可见 CNA-PLLA/PDLA 共混物的球晶中心,都有一个黑色的 CNA 成核点,这是异相成核的典型现象,且球晶的外围呈现支状,具有环带球晶特征,这是因为体系中含有 CNA 时,晶片在生长过程中要不断排出 CNA,晶片变宽,容易干扰晶片间排列的规整性和紧密性,形成图示的结晶形态。

3 结 论

通过 CNA 和两种超临界流体对 PLA 复杂晶形的诱导研究可以发现,在 PLLA/PDLA 共混物中,PDLA 含量对于提高 Sc 结晶度有明显作用,其结晶度由 0.4% 提高至 7.00%,同时也会抑制 α 晶的产生, α 结晶度由 17.19% 降低至 1.29%。另外,CNA 是一种有效的结晶促进剂和成核剂,它不能调控 Sc 晶和 α 晶的形成比例,但是能够显著提高 Sc/ α 结晶度。超临界 CO₂ 和 N₂ 是两种有效的增塑剂。在超临界流体作用下,Sc 晶的产生受到抑制,但是有利于提高 α 结晶度。在 CNA 和超临界流体的协同作用下,Sc 晶和冷结晶被完全抑制, α 结晶度大幅度提高,如超临界 N₂ 和 CO₂ 协同 CNA 改性的 PLLA/PDLA7 体系, α 结晶度分别提高了 4.40 倍和 1.44 倍。但是 CNA 和超临界 CO₂ 可能存在极性吸附作用,相互消耗减弱结晶。

参考文献:

- [1] Ashabi L, Jafari S H, Khonakdar H A. *Thermochim Acta*, 2013, 565:102~113.
- [2] Bojda J, Piorkowska E. *Polym Testing*, 2016, 50:172~181.
- [3] Kakuta M, Hirata M, Kimura Y. *Polym Rev*, 2009, 49:107~140.
- [4] Santis F, Pantani R. *Polym Res*, 2015, 22:1~9.
- [5] Papageorgiou G Z, Achilias D S, Nanaki S, Beslikas T, Bikiaris D. *Thermochim Acta*, 2010, 511: 129~139.
- [6] Zou G X, Zhang X, Li B J. *Acta Polym Sinica*, 2012, 12: 952~957.
- [7] Shi X, Zhang G, Phuong T V, Lazzeri A. *Molecules*, 2015, 20: 1579~1593.
- [8] Bao R Y, Yang W, Jiang W R. *Polymer*, 2012, 53: 5449~5454.
- [9] Han L, Pan P, Shan G. *Polymer*, 2015, 63:144~153.
- [10] He Y., Xu Y., Wei J.. *Polymer*, 2008, 49:5670~5675.
- [11] Tsuji H, Ikada Y. *Macromol Chem Phys*, 1996, 197: 3483~3499.
- [12] Tsuji H, Hyon S H, Ikada Y. *Macromolecules*, 1991, 24: 5651~5656.
- [13] Nofar M, Tabatabaei A, Ameli A, Park C B. *Polymer*, 2013, 54: 6471~6478.
- [14] Takada M, Hasegawa S, Ohshima M. *Polym Eng Sci*, 2004, 44: 186~196.
- [15] Nofar M, Zhu W, Park C B. *Polymer*, 2012, 53: 3341~3353.
- [16] Mihai M, Huneault M A, Favis B D. *J Appl Polym Sci*, 2009, 113: 2920~2932.
- [17] Min K K, Jung Y, Kim S H. *Macromol Res*, 2013, 21: 1036~1041.

Study on the Crystallization Behavior of PLLA/PDLA Blends Assist by Compound Zinc Salt and Supercritical Fluids

ZHU Xun-xian¹, GAO Hong-xiang¹, LIU Wei^{1*}, SU Xiang-dong², WU Xian¹

(1. School of Materials and Energy Engineering, Guizhou Institute of Technology, Guiyang, Guizhou 550003, China; 2. Key Laboratory of Light Metal Materials Processing Technology of Guizhou Province, Guizhou Institute of Technology, Guiyang 550003, China)

Abstract: The complex polycrystalline systems consisted of stereocomplex (Sc) and α crystals were prepared by melt-mixing PLLA with PDLA. The mechanism of inducing and forming the complex crystalline structure was studied under compound phenylphosphonic acid zinc salt (CNA) and two supercritical fluids. The results shown that increase PDLA content was a useful way to control the Sc/ α polycrystalline structure. With the PDLA content increase, the crystallinity of Sc increase from 0.4% to 7.00%, but the crystallinity of α decrease from 17.19% to 1.29%. Meanwhile, CNA is an efficient crystal promoter and nucleator agent. With the adding of CNA, the crystallinity of both Sc and α increased. The supercritical N₂ and CO₂ are plasticizers. And the plasticization effect of CO₂ is more obvious than that of N₂. Under the two supercritical fluids, the Sc crystallization was suppressed, whereas the α crystallization was promoted. The co-existing of CAN and the two supercritical fluids could suppress the Sc crystallization. And, the α crystallinity was greatly increased. Eventually, the crystallinity of Sc and α could reach the maximum of 8.07% and 24.55%, respectively.

Key words: PLLA; PDLA; Supercritical fluid; Stereocomplex; PPZn