

文章编号:1671-6833(2018)06-0083-05

聚乳酸立构复合晶体的表面形貌及其力学性能

刘艳萍^{1,2}, 魏航航^{1,2}, 李 倩^{1,2}

(1. 郑州大学 力学与工程科学学院,河南 郑州 450001; 2. 郑州大学 微纳成型技术国家级国际联合研究中心,河南 郑州 450001)

摘 要:采用溶液共混法制备了相同质量比的左旋聚乳酸(PLLA)和右旋聚乳酸(PDLA)的立构复合物.采用差示扫描量热仪、偏光显微镜、原子力显微镜、共聚焦显微镜和纳米压痕仪研究了聚乳酸立构复合物晶体的表面形貌及其力学性能的变化.结果表明,样品质量比为 1:1 时能够形成立构规整度较高的立构复合晶体;晶体表面出现比较明显的凹陷现象,这是由于结晶后分子链的收缩导致的;样品晶区的硬度和模量相比非晶区有所提升.

关键词:聚乳酸;立构复合晶体;表面形貌;力学性能

中图分类号: TB332 **文献标志码:** A **doi:**10.13705/j.issn.1671-6833.2017.06.017

0 引言

近年来,聚乳酸(PLA)因其优异的生物相容性,可生物降解性及良好的力学性能而受到广泛关注. Drumright^[1]通过聚乳酸的水解和降解实验,研究了聚乳酸的降解机理以及在替代塑料制品和石油方面的应用. Zhang 等^[2]对聚乳酸的合成、性能、共聚改性等方面的研究进展做了综述,并且讨论了聚乳酸在生物医学方面的应用. 据其聚合物分子链旋光性的不同,可分为左旋聚乳酸(PLLA)、右旋聚乳酸(PDLA)以及消旋聚乳酸(PDLLA). 当 PLLA 与 PDLA 以一定比例共混时,可形成一种立构复合体^[3]. 它不同于 PLLA 和 PDLA 各自的均聚物,主要体现在以下 3 个方面^[4]:①共混物具有较高的熔融温度,比 PLLA 和 PDLA 各自均聚物的熔点高出近 50 ℃;②立构复合晶体是以 3₁ 螺旋构象堆积的三斜晶体,属于 β 晶型;③相比于 PLLA 和 PDLA 各自的均聚物,它具有更加优异的冲击性能和力学性能.

Tsuiji H 等^[5-6]研究了 PLLA 和 PDLA 的配比、相对分子质量、结晶温度及时间等因素对立构复合物的影响,结果表明:当相对分子质量较小的 PLLA 和 PDLA ($M_w < 50\,000$) 等量混合时能形成比较完全的立构复合体. Sun 等^[7]研究了左右旋

聚乳酸混合物的结晶行为,发现立构复合晶体可以作为成核剂促进单一均聚物的成核. 但是对于立构复合晶体的表面形貌研究较少,而晶体的表面形貌是反映材料性能的重要因素. 基于此,笔者研究了相同配比情况下,分子量相同的 PLLA 和 PDLA 共混所形成的共混物在不同温度下的结晶速率,并在此基础上研究了晶体的表面形貌以及材料晶区与非晶区力学性能的差异.

1 试验方案

1.1 试验原材料

PLLA:重均相对分子质量为 50 000,长春圣博玛生物材料有限公司;PDLA:重均相对分子质量为 50 000,长春圣博玛生物材料有限公司;二氯甲烷:分析纯,天津市富宇精细化工有限公司;甲醇:分析纯,天津市富宇精细化工有限公司.

1.2 样品制备

采用溶液共混法,选取二氯甲烷为溶剂,原料在 50 ℃ 的烘箱中干燥 24 h. 将 PLLA 与 PDLA 按相同质量比例充分溶解在二氯甲烷中,浓度为 2 g/dL,再用大量的甲醇作为沉淀剂,经絮凝沉淀后,将其置于真空干燥箱中 50 ℃ 干燥 24 h,得到相同比例的共混物;热压薄膜样品在真空压膜机中制得,控制薄膜厚度为 100 μm.

1.3 试验内容

1.3.1 差示扫描量热仪(DSC)测试

使用美国 TA 公司的 DSC(Q2000),称取5 mg 的混合物,在 10 mL/min 的氮气保护下,将混合物样品按照以下的 DSC 温度流程进行测试:从室温以 10 ℃/min 升温到 250 ℃,恒温 5 min 消除热历史,而后以 10 ℃/min 的降温速度降至室温,最后再以 10 ℃/min 升温到 250 ℃.单一的左、右旋聚乳酸的 DSC 测试流程为:从室温以 10 ℃/min 升温到 200 ℃,恒温 5 min 消除热历史,而后以 10 ℃/min 的降温速度降至室温,最后再以 10 ℃/min 升温到 200 ℃.

1.3.2 偏光显微镜(POM)测试

采用日本 Olympus 公司 BX51 型偏光显微镜以及 Linkam 热台研究球晶的生长过程,观察淬火后的结晶形态.经熔融压片薄膜样品放入热台中,实验条件设定为:20 ℃/min 的升温速率从室温加热至 250 ℃,恒温 5 min 后,以 40 ℃/min 快速降

温至 187 ℃,等温 60 min,跟踪观察此条件下结晶形貌,并记录球晶生长直径.

1.3.3 原子力显微镜(AFM)测试

采用美国 Agilent 公司 7500 型原子力显微镜观察球晶的表面形貌,选用接触模式,扫描区域为 80 μm×80 μm.

1.3.4 共聚焦显微镜(LSCM)测试

采用日本 Olympus 公司的 OLS4100 型激光共聚焦显微镜观察球晶表面形貌,与 AFM 的测试结果形成对比,进而说明立构复合晶体表面形貌的特殊性.

1.3.5 纳米压痕测试

采用美国 Agilent 公司 G200 型纳米压痕仪进行力学性能的测试,应用连续刚度法(CSM)及 Berkovich 三棱锥形的金刚石压头对试样不同位置进行压入测试.以球晶中心为圆心,沿着半径生长方向以 15 μm 为间隔依次向外打点,为了对比,在非晶区也以 15 μm 为间隔依次打点进行压痕测试.所用纳米压痕仪参数如表 1 所示.

表 1 纳米压痕实验参数

Tab.1 Nanoindentation experiment parameters

表面接触速率/(nm·s ⁻¹)	压入深度/nm	应变速率/s ⁻¹	连续位移/nm	频率/Hz	表面接触距离/nm	泊松比
10	2 000	0.05	2	45	1 000	0.4

2 结果与讨论

2.1 温度对立构复合体熔融与结晶行为的影响

图 1 是 PLLA 和 PDLA 及其相同质量比的共混物的二次升温曲线图.从图 1 可以看出,PLLA、PDLA 在 165~170 ℃有一个强的熔融峰,其峰值分别为 165 ℃、170 ℃;共混物在 210 ℃左右有一个强的熔融峰,比单一组分的熔融温度高 45~50 ℃.此图可作为共混物在结晶实验中设定热台温度及等温结晶温度的依据.

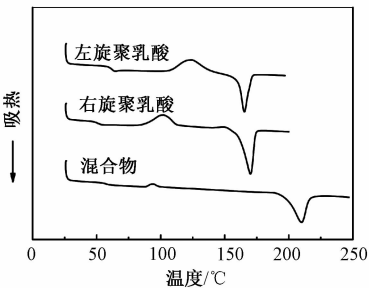


图 1 PLLA,PDLA 与两种聚合物等质量混合的共混物的 DSC 曲线

Fig.1 DSC melting trace of the PLLA,PDLA and their blends with the weight ratio 1:1

将薄膜样品以 20 ℃/min 的速度升温至

250 ℃熔融完全后,以 40 ℃/min 快速降温至高出单一均聚物熔点的温度充分结晶,因为结晶温度在均聚物熔点之上,故此时得到的晶体为立构复合晶体,没有均聚物晶体生成.图 2 是相同配比的 PLLA 和 PDLA 共混物晶体在不同温度下的生长速率图.从图 2 可以看出,随着温度的升高,晶体的生长速率逐渐降低,当晶体培养温度较低时,晶体生长速率过快,不利于得到直径确定的单一晶体.

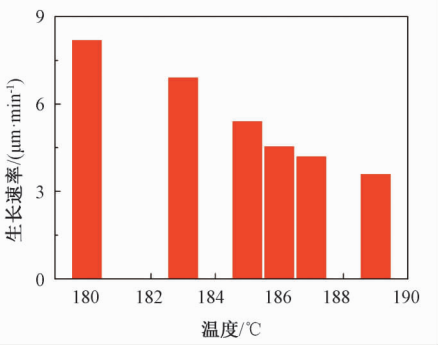


图 2 不同温度下晶体的生长速率

Fig.2 The growth rate of crystal under different temperature

选取 187 ℃作为晶体生长的温度,此时生长速率为 4.0 μm/min,图 3 分别代表结晶时间为 20、40、60 min 时晶体形貌图.从图 3 可以明显地

观测到,随着结晶时间的延长,晶体逐渐变大,60 min时晶体直径达到 400 μm 左右,而且球晶出现了非常明显的十字消光现象。

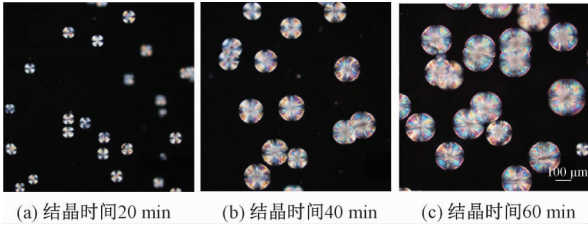


图 3 不同直径的立构复合晶体的偏光图片

Fig.3 POM photographs of the stereocomplex crystal with different diameter

2.2 立构复合晶体的表面形貌

图 4 为利用原子力显微镜观察得到的球晶表面形貌图. 采用接触模式,受限于原子力显微镜的最大扫描量程为 80 $\mu\text{m} \times 80 \mu\text{m}$,因此选取直径为 80 μm 的球晶进行扫描. 从图 4(b)可以明显地看到,球晶中心凹陷,凹陷程度沿半径方向逐渐降低,到边缘处达到最小,球晶边缘处为整个晶体的地势最高点. 在二维拓扑图上,也可以从颜色深浅区别判断球晶的大致形貌,中间颜色比较暗,证明是凹陷的;边缘处颜色比较亮,证明相对于中心区域是凸出的。

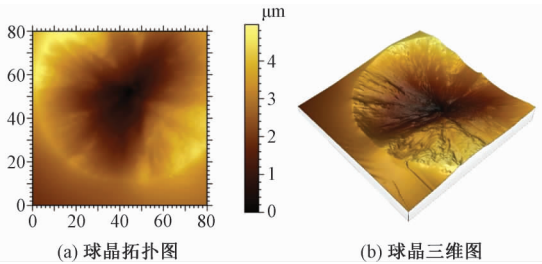


图 4 晶体的 AFM 拓扑图和三维形貌图

Fig.4 The AFM topological photograph and three-dimensional topography of the crystal

图 5 是利用奥林巴斯共聚焦显微镜观察到的球晶表面形貌图以及三维图像,可以作为原子力显微镜观察到图像的佐证. 从图 5 可以明显地看到球晶的凹陷现象,此次测量的球晶直径在 200 μm 左右,也进一步表明凹陷现象不会因为球晶的生长而消失. 球晶发生凹陷是由于立构复合晶体的链构象为 3_1 构象,单一均聚物晶体的链构象为 10_3 构象,立构复合晶体的分子链排布较为密实^[8],因此得到的立构复合晶体表面存在凹陷结构。

2.3 立构复合晶体晶区与非晶区的力学性能

图 6(a)是利用纳米压痕检测仪器,采用 Berkovich 压头连续地设置一系列压痕点,分别以球晶

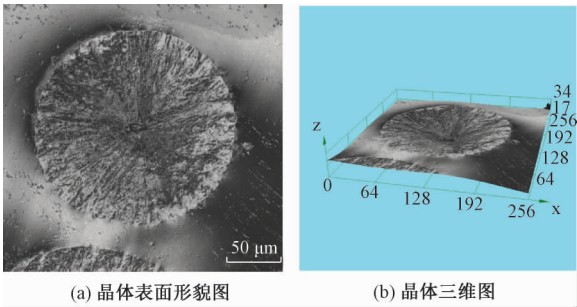


图 5 奥林巴斯共聚焦显微镜得到的晶体表面形貌图和三维图

Fig.5 The surface and three-dimensional photographs of the crystal with Olympus confocal microscopy

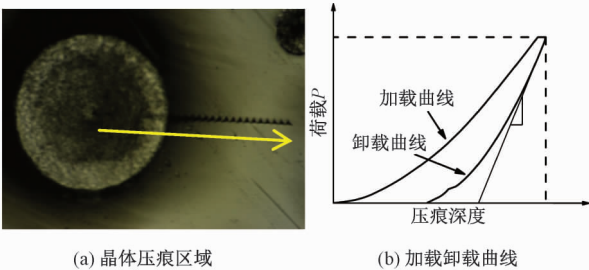


图 6 晶体的纳米压痕区域以及典型的纳米压痕测试加载卸载曲线

Fig.6 Nanoindentation area of the crystal and the curves of typical loading and unloading in nanoindentation test^[9]

中心为原点,沿径向以 15 μm 为间隔依次打点. 作为对比,在非晶区沿一直线打相同个数的点,每两点之间间隔也为 15 μm ,压痕最大深度为设备默认的 2 000 nm,检测打点位置的硬度和弹性. 图 6(b)显示了纳米压痕典型的加载和卸载曲线. 通过该曲线的卸载曲线,可以测量材料的弹性模量 E 和硬度 H . 其中,硬度可由公式(1)计算得出:

$$H = P_{\max} / A, \tag{1}$$

式中: P_{\max} 为最大负载; A 为最大负载时的接触面积.

弹性模量可以通过式(2)计算得出:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1 - \nu^2}{E} + \frac{1 - \nu_i^2}{E_i}, \tag{2}$$

式中: E_r 为压痕过程减小的弹性模量; ν 为泊松比,PLLA 的泊松比为 0.4.

对于金刚石压痕仪,其弹性模量为 $E_i = 114 \text{ GPa}$,泊松比 $\nu_i = 0.07$. 压痕过程中,弹性模量 E_r 的减少,由方法 Oliver-Pharr 可知,通过卸载曲线的数据,由公式(3)计算得出:

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \cdot \frac{dp}{dh} \cdot \frac{1}{\sqrt{A}}, \tag{3}$$

式中: $\frac{dp}{dh}$ 为卸载曲线的斜率。

图 7 是选取压入深度趋于稳定的阶段 100 ~ 200 nm 的实验值,分别计算出球晶区和非晶区在 100 ~ 200 nm 硬度和模量的平均值为纵坐标,横坐标为其打点位置距圆心的距离,最后得到每个压痕点硬度值与模量值.从图 7 可以明显地看到,由晶区至非晶区的过渡区域,材料的模量和硬度逐渐趋于稳定,并且低于晶区的模量和硬度,这是由于结晶后分子链有序排列,一定程度上提升了材料的模量和硬度^[10].

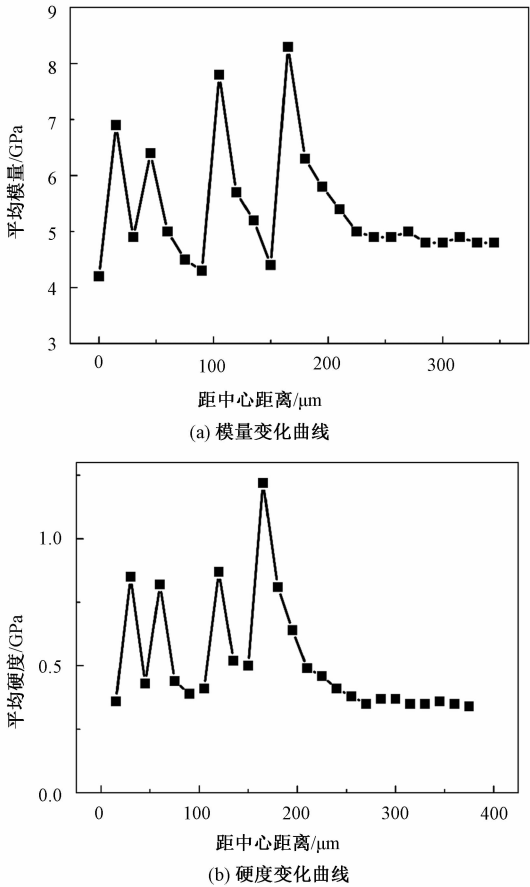


图 7 沿晶体半径方向的平均模量和硬度变化趋势图,晶体半径为 200 μm

Fig.7 The trend of average hardness and modulus in the radial direction of the crystal, the radial was 200 μm

3 结论

(1)DSC 研究结果表明,溶液成膜法制备的相同配比的 PLLA 和 PDLA 共混物能形成立构度比较高的聚乳酸立构复合物,没有单一的均聚物晶体生成.

(2)原子力显微镜和奥林巴斯激光共聚焦显微镜研究结果表明,球晶表面有凹陷结构,是由于立构复合的分子链结晶后收缩率较大导致的,DSC 结果上可以看出样品没有分相.

(3)纳米压痕数据表示,晶区模量和硬度相对于非晶区有一定程度的提升,并且从晶区到非晶区的过渡区域,模量和硬度呈现一定程度的下降趋势,这是由于样品发生结晶行为之后,分子链的排列从无序变为有序,材料的模量和硬度随着分子链排布的规整性有一定的提升.

参考文献:

[1] DRUMRIGHT R E, GRUBER P R, HENTON D E. Polylactic acid technology [J]. Advanced materials, 2000, 12(23):1841-1846.

[2] ZHANG G, YANG J, FENG X, et al. Progress in study of polylactides [J]. Progress in chemistry, 2000, 12(1): 89-102.

[3] TSUJI H. Poly(lactide) stereocomplexes: formation, structure, properties, degradation, and applications [J]. Macromolecular bioscience, 2007, 5(12): 569-597.

[4] WOO E M, CHANG L. Crystallization and morphology of stereocomplexes in nonequimolar mixtures of poly(l-lactic acid) with excess poly(d-lactic acid) [J]. Polymer, 2011, 52(26):6080-6089.

[5] TSUJI H, IKADA Y. Stereocomplex formation between enantiomeric poly(lactic acid)s. XI. mechanical properties and morphology of solution-cast films [J]. Polymer, 1999, 40(24):6699-6708.

[6] TSUJI H, HYON S H, IKADA Y. Stereocomplex formation between enantiomeric poly(lactic acid)s. 3. calorimetric studies on blend films cast from dilute solution [J]. Macromolecules, 1991, 24(20):5651-5656.

[7] SUN J, YU H, ZHUANG X, et al. Crystallization behavior of asymmetric plla/pdla blends. [J]. Journal of physical chemistry b, 2011, 115(12):2864-2869.

[8] ZHANG J, SATO H, TSUJI H, et al. Infrared spectroscopic study of $ch_3 \cdots oc$ interaction during poly(l-lactide)/poly(d-lactide) stereocomplex formation. [J]. Macromolecules, 2005, 38(5): 1822-1828.

[9] OLIVER W C, PHARR G M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments [J]. Journal of materials research home, 2011, 7(6):1564-1583.

[10] 石素宇,王利娜,许文仲,等.微注射成型 HDPE 制品的结构和力学性能 [J]. 郑州大学学报(工学版),2016, 37(6):24-27.

The Morphology and Mechanical Properties of Poly(Lactic Acid)
Stereocomplex Crystal

LIU Yanping^{1,2}, WEI Hanghang^{1,2}, LI Qian^{1,2}

(1. School of Mechanics&Engineering Science, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China; 2. Micro-nano Moulding Technology National Center for International Joint Research, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: The surface morphology and the difference in mechanical properties between crystalline region and amorphous region of the stereocomplex crystal were studied in this paper. The same mass ratio of Poly(L-lactic acid) (PLLA) and poly(D-lactic acid) (PDLA) stereocomplex was prepared by solution blending. Differential Scanning Calorimeter, Polarizing Microscope, Atomic Force Microscope, Confocal Laser Scanning Microscope and Nano Indentation Tester were used to list the surface morphology of PLA stereocomplex crystal and the diversification of mechanical properties. The result showed that a high degree of stereo-tacticity of PLLA/ PDLA blend could be achieved from the mass ratio of 1/1 for sample. The research also showed that obviously depression phenomenon on the surface of crystal was formed due to the contraction of the molecular chain. Furthermore, the hardness and modulus of crystalline region were improved compared to the amorphous region.

Key words: poly(lactic acid) ; stereocomplex crystal; surface morphology; mechanical properties

(上接第 63 页)

与工程学院,2009.

[11] 何铁芳. 基于改进广义粒子群优化的开放式车间调度方法研究[D]. 武汉:华中科技大学机械科学

[12] 程适,陈俊风,孙奕菲,等. 数据驱动的发展式头脑风暴优化算法综述[J]. 郑州大学学报(工学版), 2018,39(3): 22 – 28.

Research on Process Planning Problems Based on General Particle
Swarm Optimization Model

WEN Xiaoyu, LUO Guofu, LI Hao, XIAO Yanqiu, QIAO Dongping, LI Xiaoke

(Henan Key Laboratory of Intelligent Manufacturing of Mechanical Equipment,Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450002, China)

Abstract: An Improved General Particle Swarm Optimization (IGPSO) algorithm was proposed for process planning problem based on the GPSO model and the characteristics of process planning problem. Crossover operations were utilized to achieve the particles to obtain updated information from individual extreme library and population extreme library. Variable Neighborhood Search algorithm was introduced as a local search strategy for particles. A set of instances have been conducted to examine the proposed algorithm and the comparisons among other algorithms appeared in current literature were also presented. The experimental results showed the proposed algorithm had higher efficiency and better stability in solving process planning problems.

Key words: general particle swarm optimization; process planning; variable neighborhood search; combination optimization