

多壁碳纳米管接枝聚己内酯对聚左旋乳酸 结晶行为和热稳定性的影响

罗春燕*, 唐凤, 李守佳, 杨敏燕, 陈卫星, 杨晶晶, 伏茅桥

(西安工业大学 材料与化工学院, 西安 710021)

摘要: 通过羟基化多壁碳纳米管(MWCNTs—OH)引发 ϵ -己内酯(ϵ -CL)开环聚合制备了聚己内酯(PCL)链接枝的 MWCNTs—OH (MWCNTs—OH-g-PCL)。利用溶液共混获得具有不同 MWCNTs—OH-g-PCL 含量的 MWCNTs—OH-g-PCL/聚左旋乳酸(PLLA)复合材料。通过 FTIR 测试发现, MWCNTs—OH-g-PCL 在 $1\,720\text{ cm}^{-1}$ 附近出现 PCL 中的羰基($\text{C}=\text{O}$)伸缩振动峰, 表明接枝产物合成成功。通过 DSC、偏光显微镜(POM)和 TGA 观察研究了 MWCNTs—OH-g-PCL 的加入对 PLLA 均聚物结晶行为和热稳定性的影响。结果表明, 由于 MWCNTs—OH-g-PCL 的异质成核作用及 PCL 的增塑作用, MWCNTs—OH-g-PCL/PLLA 复合材料的结晶度和最佳等温结晶温度增大。MWCNTs—OH-g-PCL 中 PCL 的接枝量为 66%, MWCNTs—OH-g-PCL/PLLA 复合材料的分解温度提高了约 30°C 。

关键词: 羟基化; 多壁碳纳米管; 接枝聚己内酯; 聚左旋乳酸; 异质成核; 增塑性; 结晶行为; 热稳定性

中图分类号: TB332 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2020)01-0074-08

Effects of multi-walled carbon nanotubes grafted polycaprolactone on crystallization behavior and thermal stability of poly(L-lactic acid)

LUO Chunyan*, TANG Feng, LI Shoujia, YANG Minrui, CHEN Weixing,
YANG Jingjing, FU Yuqiao

(School of Materials Science and Chemical Engineering, Xi'an Technological University, Xi'an 710021, China)

Abstract: The hydroxylated multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs—OH) initiated the ring-opening polymerization of ϵ -caprolactone (ϵ -CL), and polycaprolactone (PCL) grafted MWCNTs—OH (MWCNTs—OH-g-PCL) was prepared. The MWCNTs—OH-g-PCL/poly(L-lactic acid) (PLLA) composites were obtained by solution blending which had different contents of MWCNTs—OH-g-PCL. The grafted product was characterized by FTIR. It is found that MWCNTs—OH-g-PCL exhibits a carbonyl ($\text{C}=\text{O}$) stretching vibration peak in PCL at near $1\,720\text{ cm}^{-1}$, indicating that the grafted product is synthesized successfully. The effects of MWCNTs—OH-g-PCL on the crystallization behavior and thermal stability of PLLA homopolymers were investigated by DSC, polarized optical microscope (POM) and TGA. The results show that the crystallinity and the optimum temperature rate of isothermal crystallization of the MWCNTs—OH-g-PCL/PLLA composites increase by the heterogeneous nucleation of MWCNTs—OH-g-PCL and the plasticization of PCL. The results also show that the grafting amounts of PCL in the MWCNTs—OH-g-PCL is 66%, and the decomposition temperature of the MWCNTs—OH-g-PCL/PLLA composites increases by about 30°C .

Keywords: hydroxylated; multi-walled carbon nanotube; grafted polycaprolactone; poly(L-lactic acid); heterogeneous nucleation; plasticization; crystallization behavior; thermal stability

收稿日期: 2019-01-15; 录用日期: 2019-03-11; 网络出版时间: 2019-04-16 15:59

网络出版地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20190412.004>

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21506167); 陕西省教育厅科研计划项目(18JK0390); 西安工业大学校长基金(XAGDXJJ18007); 陕西省自然科学基金基础研究计划项目(2017JQ5099)

通讯作者: 罗春燕, 博士, 副教授, 研究方向为聚合物的制备及其结晶行为 E-mail: luochunyan@xatu.edu.cn.

引用格式: 罗春燕, 唐凤, 李守佳, 等. 多壁碳纳米管接枝聚己内酯对聚左旋乳酸结晶行为和热稳定性的影响[J]. 复合材料学报, 2020, 37(1): 74-81.

LUO Chunyan, TANG Feng, LI Shoujia, et al. Effects of multi-walled carbon nanotubes grafted polycaprolactone on crystallization behavior and thermal stability of poly(L-lactic acid)[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2020, 37(1): 74-81 (in Chinese).

近年来,生物基塑料的应用日益增多。与聚丙烯、聚苯乙烯等石油基塑料相比,生物基塑料生产需要的能量更少,生产过程中释放出更少量的 CO_2 ,且满足工业对可再生成分的需求^[1]。聚乳酸(PLA)是一种生物相容、可生物降解、可再生性的生物聚合物^[2]。然而,PLA的耐热性差,脆性和缓慢的结晶动力学对其商业可用性产生影响^[3]。因此,过去几年对PLA进行改性以获得合适的性能已成为主要研究工作^[4-5]。

将各种添加剂,如增韧剂、增塑剂、成核剂和增强填料加入PLA基质中,如 ZnO ^[6]、 SiO_2 ^[7]、石墨烯^[8]和笼型多面体低聚倍半硅氧烷^[9-10]增强了PLA的结晶性能和热稳定性。最近,由于碳纳米管(CNTs)具有高纵横比、高机械强度和导热性和导电性的不寻常特性,引起了研究人员的关注^[11-12]。因此,CNTs也被称为良好的成核剂和添加剂,可增强各种复合材料的结晶性能和力学强度^[13-15]。与滑石粉、蒙脱土等成核剂相比,CNTs的粒径小,与PLA的接触面较大,表面官能团较多,易与PLA相互作用形成网状结构,因而促进成核结晶的效果更显著。但CNTs巨大的表面能相比表面积及不溶解性,使其非常容易团聚,且难分散于溶液和聚合物基体中,阻碍了CNTs在聚合物复合材料领域的应用^[16-17]。研究发现,对CNTs进行表面化学改性,是使CNTs在溶液和聚合物基体中实现较好分散的有效途径^[18-20]。

因此,本研究在羟基化多壁碳纳米管(MWCNTs—OH)表面接枝聚己内酯(PCL)(MWCNTs—OH-g-PCL);然后以MWCNTs—OH-g-PCL为增强体,以相对分子质量为48 000的聚左旋乳酸(PLLA_{48k})为聚合物基体,通过溶液混合法制备MWCNTs—OH-g-PCL/PLLA_{48k}复合材料,研究MWCNTs—OH-g-PCL对PLLA_{48k}基体结晶性能及热稳定性的影响。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

羟基化多壁碳纳米管(MWCNTs—OH)(>95%,外径为8~15 nm,内径为3~5 nm,长度为50 μm ,—OH含量约为3.70wt%),中国科学院成都有机化学有限公司;相对分子质量为48 000的聚左旋乳酸(PLLA_{48k})(数均分子量 $M_n=48\text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$,重均分子量 $M_w=89\text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$,多分散系数 $M_w/M_n=1.66$),济南岱罡生物工程有限公司;ε-己内酯(ε-CL),上海阿拉丁生化科技股份有限公司;辛酸亚锡($\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{O}_4\text{Sn}$),萨恩化学技术(上海)有限公司。所有药品和试剂均按原样使用。

1.2 MWCNTs—OH 表面接枝聚己内酯(PCL)(MWCNTs—OH-g-PCL)的制备

$\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{O}_4\text{Sn}$ 作为催化剂,在 N_2 保护下,通过MWCNTs—OH表面的一OH引发ε-CL开环聚合制备MWCNTs—OH-g-PCL。先将MWCNTs—OH和ε-CL装入三颈烧瓶超声1 h,然后在110℃下加入 $\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{O}_4\text{Sn}$ (催化剂的用量为ε-CL的0.14wt%)。再将混合物在 N_2 气氛下搅拌24 h。待反应体系降至室温时,加入氯仿(CHCl_3)以分散预产物,然后通过0.22 μm 聚偏四氟乙烯膜过滤,用过量 CHCl_3 洗涤,并以8 000 r/min离心。重复过滤、洗涤和离心过程至少3次以除去未反应的ε-CL单体、MWCNTs—OH和未接枝到MWCNTs—OH表面的游离PCL。最后将产物在40℃下真空干燥至恒重。

1.3 MWCNTs—OH-g-PCL/PLLA_{48k}的制备

以二氯甲烷(CH_2Cl_2)为溶剂,分别将不同质量分数的MWCNTs—OH-g-PCL加入到 CH_2Cl_2 中,超声混合1 h。同时将PLLA_{48k}搅拌溶于 CH_2Cl_2 中。然后将两种 CH_2Cl_2 溶液混合,获得MWCNTs—OH-g-PCL- CH_2Cl_2 /PLLA_{48k}溶液。以300 r/min的速率,将MWCNTs—OH-g-PCL- CH_2Cl_2 /PLLA_{48k}搅拌至 CH_2Cl_2 完全挥发后,放入40℃的真空干燥箱干燥至恒重。

1.4 测试与表征

采用德国布鲁克 VERTEX70 型光谱仪对样品在400~4 000 cm^{-1} 范围内进行FTIR-ATR分析,分辨率为2 cm^{-1} 。通过日本岛津的XRD-6000型XRD测试样品衍射峰的位置,扫描范围 2θ 为5°~35°,扫描速率为4.0°/min。采用瑞士梅特勒·托利多的DSC-823e差示扫描量热仪表征结晶行为,第一次扫描以20℃/min的升温速度从室温升至200℃,保持3 min,以消除热历史;再以10℃/min的降温速率从200℃降到0℃恒温1 min;最后仍以10℃/min升温速率从0℃升至200℃。采用美国PerkinElmer公司的DSC8500差示扫描量热仪进行等温结晶动力学表征,以20℃/min的升温速度从室温升至200℃,保持3 min;再以500℃/min的降温速率从200℃降到不同结晶温度恒温10 min。采

用德国徕卡的 DM250 偏光显微镜观察样品的结晶形貌,将样品从熔融状态分别冷却降至 140℃、145℃、150℃和 155℃恒温,观察不同温度下等温结晶形貌。采用瑞士梅特勒·托利多的 TGA/DSC 热重分析仪观察热失重率的大小和热分解温度(T_d),温度范围是 30 ~ 600℃,升温速率为 20℃/min。

2 结果与讨论

MWCNTs—OH 和 MWCNTs—OH-g-PCL 的 FTIR 图谱和 XRD 图谱如图 1 所示。由图 1(a)可知, MWCNTs—OH 在 1 540 cm^{-1} 处是典型碳纳米管(CNTs)的 $\text{C}=\text{C}$ 伸缩振动吸收峰。3 429 cm^{-1} 左右出现的峰是—OH 小分子醇伸缩振动引起的。1 648 cm^{-1} 处对应 $\text{C}=\text{OH}$ 的伸缩振动峰。与 MWCNTs—OH 相比, MWCNTs—OH-g-PCL 表现出 PCL 的特征吸收峰。其中, 2 936 cm^{-1}

和 2 857 cm^{-1} 处的双峰对应于 PCL 中 $\text{C}-\text{CH}_2$ 带的 $\text{C}-\text{H}$ 振动。1 720 cm^{-1} 附近的峰是由 PCL 中 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动引起的,在 1 163 cm^{-1} 附近出现的峰归因于酯基对称的 $\text{C}-\text{O}$ 的伸缩振动。因此可以证明 PCL 链在 MWCNTs—OH 上成功接枝。由图 1(b)可知, MWCNTs—OH 在 25.9°处出现其特征衍射峰。MWCNTs—OH-g-PCL 在 21.4°和 23.8°处出现结晶衍射峰,与相关文献[21]中 PCL 的出峰位置一致。MWCNTs—OH-g-PCL 既体现了 PCL 也显示出了 MWCNTs—OH,进一步证明 PCL 成功地接枝到 MWCNTs—OH 上。

图 2 是 MWCNTs—OH-g-PCL、PLLA_{48k} 和 MWCNTs—OH-g-PCL/PLLA_{48k} 复合材料的非等温结晶 DSC 曲线。可以看出, MWCNTs—OH-g-PCL 的结晶温度(T_c)和熔融温度(T_m)分别为 38.1℃和 62.6℃。降温过程中 PLLA_{48k} 在 104.4℃

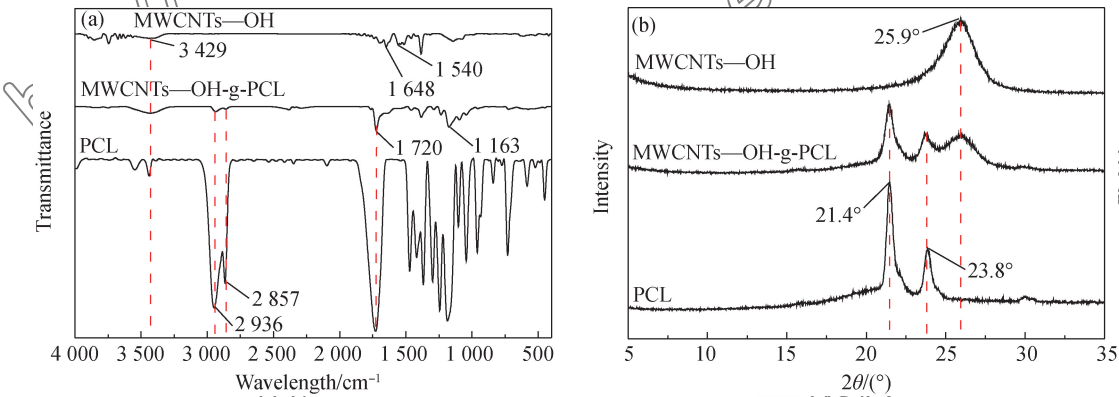


图 1 羟基化多壁碳纳米管(MWCNTs—OH)和MWCNTs—OH接枝聚己内酯(MWCNTs—OH-g-PCL)的 FTIR(a)和 XRD 图谱(b)
Fig. 1 FTIR spectra (a) and XRD patterns (b) of hydroxylated multi-walled carbon nanotubes(MWCNTs—OH) and polycaprolactone grafted MWCNTs—OH(MWCNTs—OH-g-PCL)

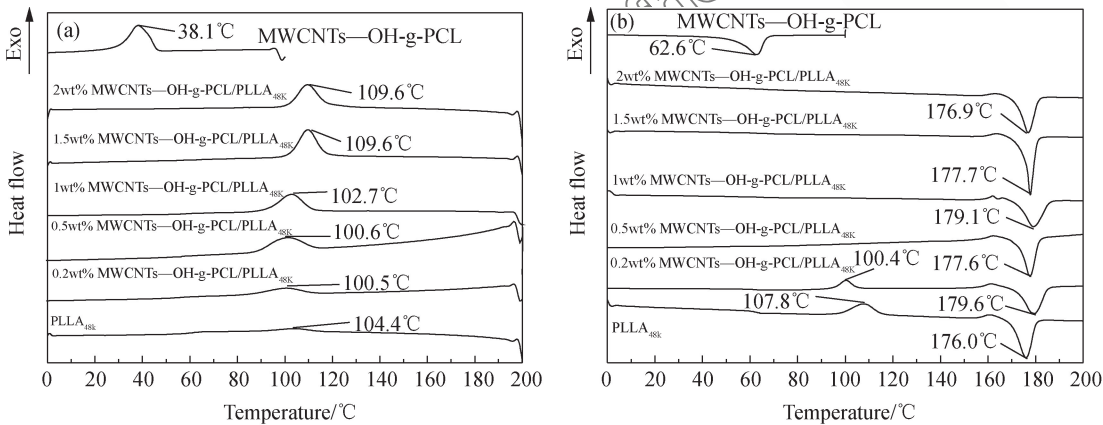


图 2 MWCNTs—OH-g-PCL、相对分子质量为 48 000 的聚左旋乳酸(PLLA_{48k})和不同MWCNTs—OH-g-PCL 含量的 MWCNTs—OH-g-PCL/PLLA_{48k}复合材料的 DSC 冷却曲线(a)和第二次升温曲线(b)
Fig. 2 DSC cooling curves (a) and the second heating curves (b) of MWCNTs—OH-g-PCL, poly(L-lactic acid) with a molecular weight of 48 000(PLLA_{48k}) and MWCNTs—OH-g-PCL/PLLA_{48k} composites with different contents of MWCNTs—OH-g-PCL

处出现了冷却结晶峰, 第二次升温过程中在 107.8℃ 处出现了冷结晶峰。该峰的出现说明 PLLA_{48k} 的结晶能力差。由图 2(a) 可知, 加入 MWCNTs—OH-g-PCL 后, PLLA_{48k} 的 T_c 在 MWCNTs—OH-g-PCL 含量较低时略微降低, MWCNTs—OH-g-PCL 含量较高时稍有提高。说明 MWCNTs—OH-g-PCL 低含量时, MWCNTs—OH-g-PCL 的成核作用更显著, 促进了 PLLA_{48k} 结晶, 因此 PLLA_{48k} 在较低的温度下就可结晶, 导致 T_c 降低。由图 2(b) 可见, 当 MWCNTs—OH-g-PCL 的含量为 0.2wt% 时, MWCNTs—OH-g-PCL/PLLA_{48k} 复合材料在 100.4℃ 处仍出现冷结晶峰, 说明此含量下 PLLA_{48k} 的结晶能力差。但 0.2wt% MWCNTs—OH-g-PCL/PLLA_{48k} 复合材料的冷结晶温度 (T_{cc}) 降低, 说明 MWCNTs—OH-g-PCL 中 PCL 起到了一定的增塑作用, 增强了 PLLA_{48k} 的冷结晶速率, 从而降低了 T_{cc} 。且随着 MWCNTs—OH-g-PCL 含量的增加, MWCNTs—OH-g-PCL/PLLA_{48k} 复合材料的冷结晶峰消失, 表明 MWCNTs—OH-g-PCL 改善了 PLLA_{48k} 的结晶能力。这是由于 MWCNTs—OH-g-PCL 中 PCL 的增塑作用更显著, 增加了 PLLA_{48k} 的流动性, 从而提高了 PLLA_{48k} 的结晶性能。

表 1 为 MWCNTs—OH-g-PCL/PLLA_{48k} 复合材料和 PLLA_{48k} 均聚物的 T_{cc} 、 T_c 、 T_m 和冷结晶焓 (ΔH_{cc})、结晶焓 (ΔH_c)、熔融焓 (ΔH_m)。可见, 加入 MWCNTs—OH-g-PCL 后, MWCNTs—OH-g-PCL/PLLA_{48k} 复合材料的 ΔH_c 和 ΔH_m 均大于 PLLA_{48k}。这是由于 MWCNTs—OH-g-PCL 作为成核剂和增塑剂, 提高了 PLLA_{48k} 的结晶度。且 MWCNTs—OH-g-PCL/PLLA_{48k} 复合材料的 ΔH_c 和 ΔH_m 先增大后减小, 最大值均对应于 1.5wt% MWCNTs—OH-g-PCL/PLLA_{48k} 复合材料。说明在

MWCNTs—OH-g-PCL 的含量在 0.2wt%~2wt% 范围内 MWCNTs—OH-g-PCL/PLLA_{48k} 复合材料结晶度存在最大值。这是由于 MWCNTs—OH-g-PCL 含量较低时, MWCNTs 充当 PLLA_{48k} 链的成核位点, 且 PCL 作为增塑剂促进结晶, 但当 MWCNTs—OH-g-PCL 含量过高时, MWCNTs 的流动性差会抑制 PLLA_{48k} 链的移动。

图 3 为 PLLA_{48k} 和不同 MWCNTs—OH-g-PCL 含量 MWCNTs—OH-g-PCL/PLLA_{48k} 复合材料的等温结晶曲线。测量过程中发现, PLLA_{48k} 在 120℃ 等温时, 未出现结晶峰, 因此其温度测量范围为 90~115℃。从图 3(a) 可以看到, 均聚物 PLLA_{48k} 在 95℃ 时等温结晶所需时间最短, 在 115℃ 时对应的等温结晶所需时间最长。当加入 MWCNTs—OH-g-PCL 后, MWCNTs—OH-g-PCL/PLLA_{48k} 复合材料在 105℃ 和 110℃ 时, 对应的等温结晶所需时间较短, 在 120℃ 和 90℃ 时, 对应的等温结晶所需时间较长。对比图 3(b)~3(d) 发现, 随着 MWCNTs—OH-g-PCL 的含量逐渐增大, 相同温度下等温结晶所需时间逐渐缩短。证明当 MWCNTs—OH-g-PCL 含量为 0.2wt%~1.5wt% 时, MWCNTs—OH-g-PCL 含量越高, MWCNTs—OH-g-PCL/PLLA_{48k} 复合材料的等温结晶速率越快。

表 2 为 PLLA_{48k} 均聚物和 MWCNTs—OH-g-PCL/PLLA_{48k} 复合材料不同温度对应的 Avrami 指数、结晶速率常数和结晶速率。可以看到, 均聚物 PLLA_{48k} 和 MWCNTs—OH-g-PCL/PLLA_{48k} 复合材料等温结晶的 Avrami 指数均在 2~3 左右, 说明加入 MWCNTs—OH-g-PCL 后 PLLA_{48k} 结晶机制未发生变化。

图 4 为 PLLA_{48k} 和 MWCNTs—OH-g-PCL/PLLA_{48k} 复合材料的结晶速率-温度曲线。可以得到, PLLA_{48k} 均聚物和 MWCNTs—OH-g-PCL/

表 1 降温 and 第二次升温过程中的 MWCNTs—OH-g-PCL/PLLA_{48k} 复合材料 DSC 数据

Table 1 DSC data during cooling and the second heating procedures of MWCNTs—OH-g-PCL/PLLA_{48k} composites

Samples	Cooling process		The second heating process			
	$T_c/^\circ\text{C}$	$\Delta H_c/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$T_{cc}/^\circ\text{C}$	$\Delta H_{cc}/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$T_m/^\circ\text{C}$	$\Delta H_m/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$
PLLA _{48k}	104.4	9.8	107.8	29.6	176.0	37.6
0.2wt% MWCNTs—OH-g-PCL/PLLA _{48k}	100.5	15.5	100.4	14.0	179.7	45.4
0.5wt% MWCNTs—OH-g-PCL/PLLA _{48k}	100.6	28.8	—	—	177.6	46.4
1wt% MWCNTs—OH-g-PCL/PLLA _{48k}	102.7	32.4	—	—	179.1	50.5
1.5wt% MWCNTs—OH-g-PCL/PLLA _{48k}	109.6	45.8	—	—	177.7	51.4
2wt% MWCNTs—OH-g-PCL/PLLA _{48k}	109.6	38.9	—	—	176.9	45.8

Notes: T_c —Crystallization temperature; T_{cc} —Cooling crystallization temperature; T_m —Melting temperature; ΔH_c —Crystallization enthalpy; ΔH_{cc} —Cooling crystallization enthalpy; ΔH_m —Melting enthalpy.

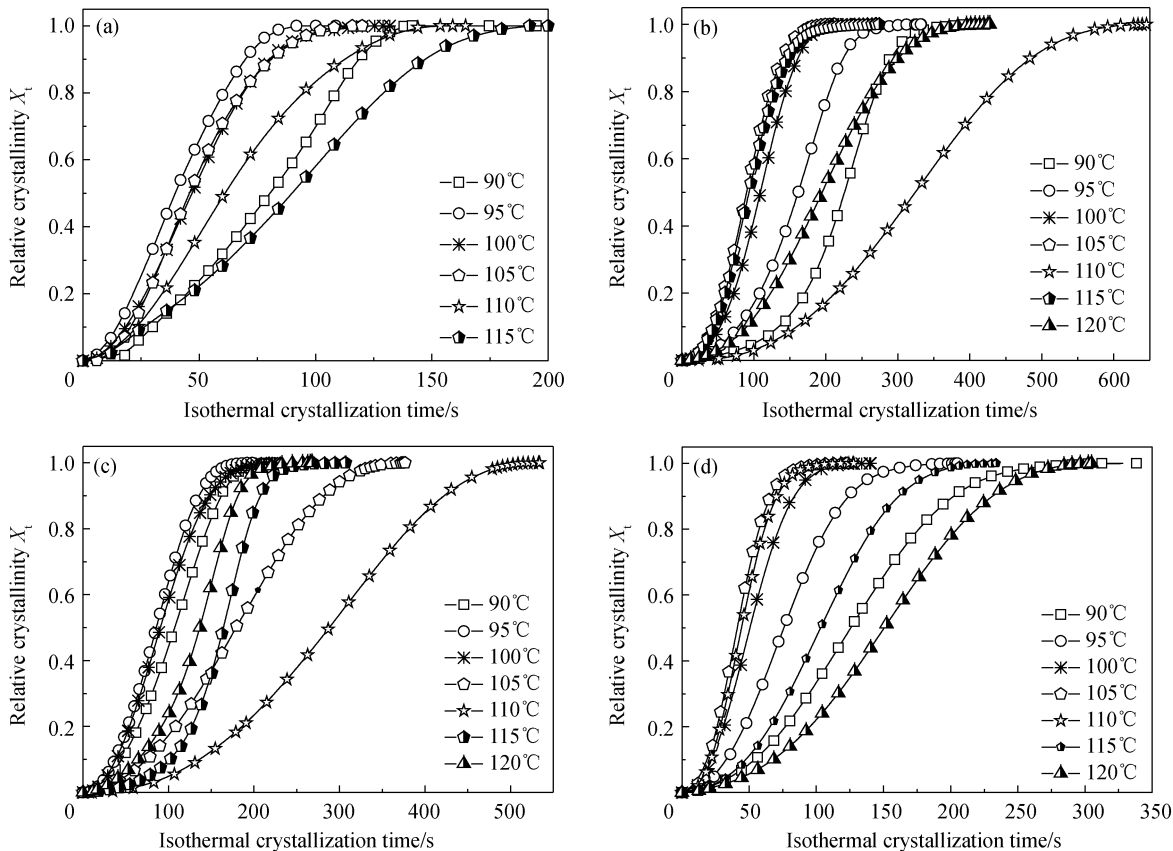


图3 PLLA_{48k} (a)、0.2wt%MWCNTs—OH-g-PCL/PLLA_{48k} (b)、1wt%MWCNTs—OH-g-PCL/PLLA_{48k} (c)和1.5wt%MWCNTs—OH-g-PCL/PLLA_{48k}复合材料(d)不同温度的等温结晶曲线

Fig. 3 Isothermal crystallization curves of PLLA_{48k} (a), 0.2wt%MWCNTs—OH-g-PCL/PLLA_{48k} (b), 1wt%MWCNTs—OH-g-PCL/PLLA_{48k} (c) and 1.5wt%MWCNTs—OH-g-PCL/PLLA_{48k} (d) composites at different temperatures

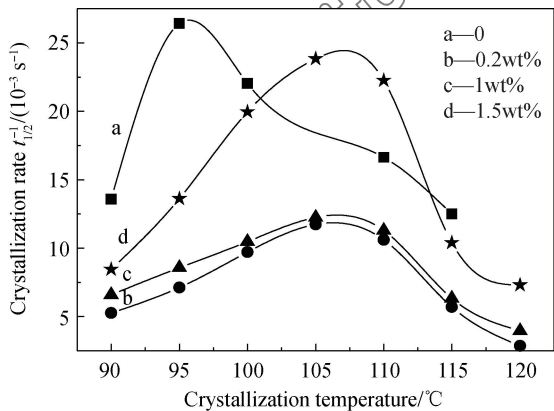


图4 PLLA_{48k}和不同MWCNTs—OH-g-PCL含量的MWCNTs—OH-g-PCL/PLLA_{48k}复合材料结晶速率-温度曲线

Fig. 4 Crystallization rate-temperature curves of PLLA_{48k} and MWCNTs—OH-g-PCL/PLLA_{48k} composites with different mass fraction of MWCNTs—OH-g-PCL

约为 $26.42 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 。MWCNTs—OH-g-PCL/PLLA_{48k} 复合材料对应的温度在 105~110℃ 之间。说明 MWCNTs—OH-g-PCL 使 PLLA_{48k} 基体的最佳结晶温度升高。且在测量范围内，随着 MWCNTs—OH-g-PCL 含量的增加，MWCNTs—OH-g-PCL/PLLA_{48k} 复合材料结晶速率增大。与图 3 分析结果一致。

图 5 和图 6 分别为 PLLA_{48k} 和 MWCNTs—OH-g-PCL/PLLA_{48k} 复合材料在 140℃、145℃、150℃ 和 155℃ 下等温结晶 20 min 的偏光显微镜 (POM) 图像，其中球晶显示典型的黑十字消光图案，少数有环带出现。

由图 5 可知，PLLA_{48k} 均聚物具有单纯的球晶结构。随着 T_c 升高，出现球晶所需的时间 (诱导时间) 增加，该现象表明较高的 T_c 对 PLLA_{48k} 成核是不利的，因此球晶的密度随着 T_c 的升高而降低。

由图 6 可知，MWCNTs—OH-g-PCL/PLLA_{48k} 复合材料的大多数球晶球心含 MWCNTs—

PLLA_{48k} 复合材料的结晶速率-温度曲线均呈单峰形。PLLA_{48k} 在 95℃ 左右时，出现结晶速率最大值，

表 2 PLLA_{48k} 和不同 MWCNTs—OH-g-PCL 含量 MWCNTs—OH-g-PCL/PLLA_{48k} 复合材料等温结晶动力学参数

Table 2 Kinetic parameters of isothermal crystallization of PLLA_{48k} and MWCNTs—OH-g-PCL/PLLA_{48k} composites with different mass fraction of MWCNTs—OH-g-PCL

Samples	T _c /℃	n	k/10 ⁻⁵	t _{1/2} ⁻¹ /(10 ⁻³ s ⁻¹)
0	90	2.45	1.85	13.58
	95	2.02	44.98	26.42
	100	2.14	19.73	22.04
	105	2.74	1.62	20.40
	110	2.09	13.28	16.64
	115	1.87	19.13	12.50
0.2 wt%	90	2.87	0.02	5.26
	95	2.72	0.10	7.02
	100	2.56	0.48	9.71
	105	2.65	0.53	11.73
	110	2.48	0.88	10.61
	115	2.35	0.37	5.71
1 wt%	90	2.69	0.01	2.86
	95	2.65	0.11	6.60
	95	2.54	0.39	8.57
	100	2.58	0.54	10.47
	105	2.61	0.71	12.25
	110	2.51	0.90	11.30
1.5 wt%	115	2.23	0.87	6.34
	120	2.65	0.03	3.96
	90	2.22	1.73	8.45
	95	2.39	2.41	13.63
	100	2.43	5.13	15.96
	105	2.46	7.11	23.84
	110	2.56	4.06	22.26
	115	2.49	6.80	10.40
	120	2.31	9.81	7.32

Notes: n—Avrami index; k—Crystallization rate constant; t_{1/2}⁻¹—Crystallization rate.

OH-g-PCL, 表明MWCNTs—OH-g-PCL 在结晶过程中起成核作用。且与 PLLA_{48k} 相比, MWCNTs—OH-g-PCL/PLLA_{48k} 复合材料的球晶密度更大, 更加明确MWCNTs—OH-g-PCL 的成核剂作用。随着MWCNTs—OH-g-PCL 含量的增加, 球晶密度增大, 球晶半径减小。

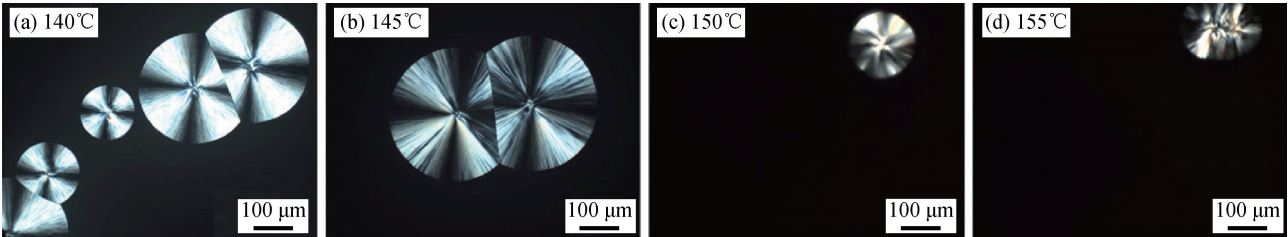


图 5 PLLA_{48k} 不同温度下结晶 20 min 的偏光显微(POM)图像

Fig. 5 Polarized optical microscope(POM) images of PLLA_{48k} crystallized for 20 min at different temperatures

图 7(a)为MWCNTs—OH 和MWCNTs—OH-g-PCL 的 TGA 曲线。由图 7(a)可大体评估接枝 PCL 的含量, 由于MWCNTs—OH 具有高的热稳定性而几乎不分解, 在温度为 50~600℃ 范围内未观察到任何重量损失, 因此 600℃ 下的残余物含量几乎为 100%。由于接枝 PCL 链的热降解, MWCNTs—OH-g-PCL 在 300℃ 左右表现出显着的重量损失, 其中MWCNTs—OH-g-PCL 的残留物为 34%。可以大体估计出 MWCNTs—OH-g-PCL 中 PCL 的接枝量为 66%。

图 7(b)为MWCNTs—OH-g-PCL、MWCNTs—OH-g-PCL/PLLA_{48k} 复合材料和均聚物 PLLA_{48k} 的 DTG 曲线。可以看到, MWCNTs—OH-g-PCL 的分解温度(T_d)为 316.9℃, 50~600℃ 范围内的分解是由于接枝到MWCNTs—OH 上的 PCL 降解引起的。PLLA_{48k} 的热分解温度为 300.1℃, 加入 MWCNTs—OH-g-PCL 后, 复合材料的热分解温度出现在 330~350℃ 之间, 提高了约 30℃, 是由于 MWCNTs—OH 自身具有优异的热稳定性, 加入 MWCNTs—OH-g-PCL 后改善了 PLLA_{48k} 聚合物的热稳定性。另外, 1.5wt% MWCNTs—OH-g-PCL/PLLA_{48k} 复合材料对应的 T_d 最大。与表 1 对比发现, MWCNTs—OH-g-PCL 含量为 1.5wt% 时, MWCNTs—OH-g-PCL/PLLA_{48k} 复合材料的结晶度也是最大。表明通过MWCNTs—OH-g-PCL 提高了 PLLA_{48k} 基体的结晶能力, 从而使其热稳定性也得到了改善。

3 结 论

(1) 对羟基化多壁碳纳米管接枝聚己内酯/相对分子质量为 48 000 的聚左旋乳酸(MWCNTs—OH-g-PCL/PLLA_{48k}) 复合材料的结晶行为研究表明, MWCNTs—OH-g-PCL 在 PLLA_{48k} 结晶行为中起成核剂和增塑剂的作用, 提高了 PLLA_{48k} 结晶度, 当MWCNTs—OH-g-PCL 含量为 1.5wt% 时,

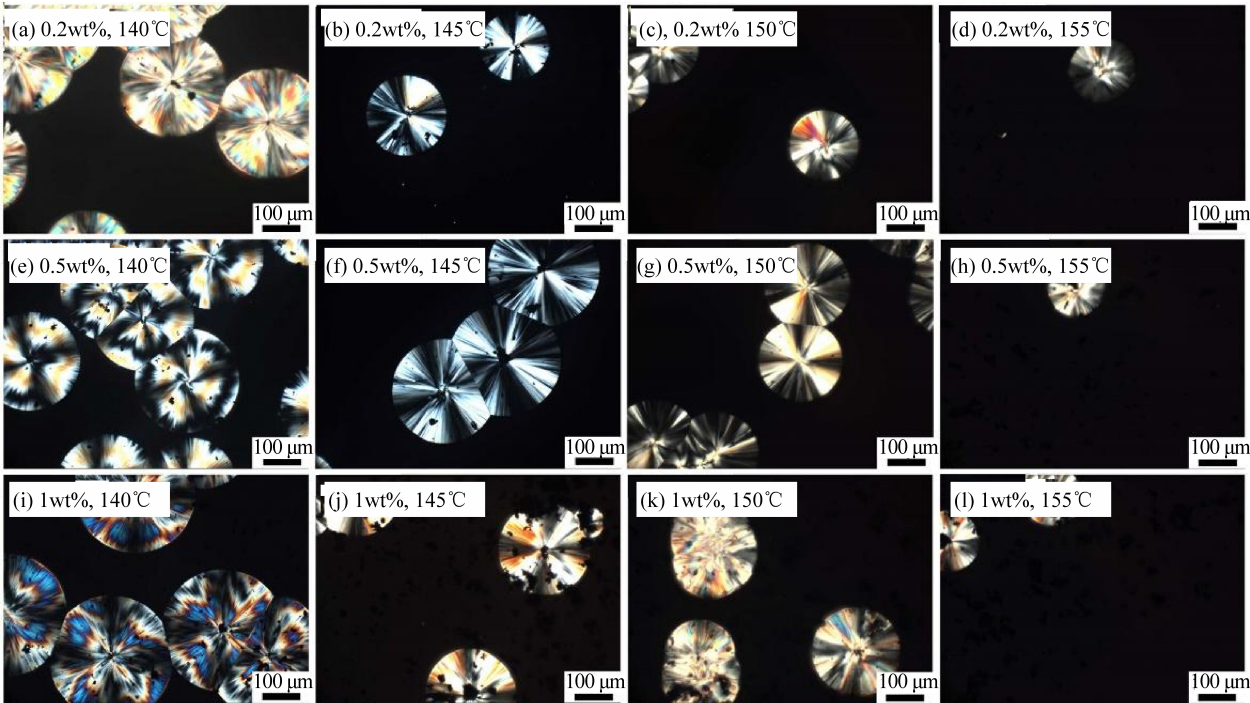


图 6 MWCNTs—OH-g-PCL/PLLA_{48k} 复合材料不同温度下结晶 20 min 的 POM 图像

Fig. 6 POM images of MWCNTs—OH-g-PCL/PLLA_{48k} composites crystallized for 20 min at different temperatures

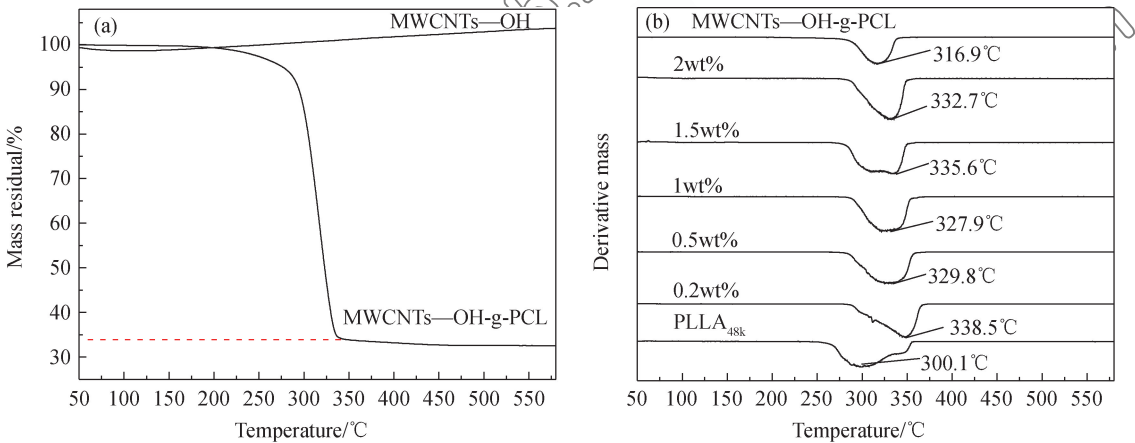


图 7 MWCNTs—OH、MWCNTs—OH-g-PCL 的 TGA 曲线(a)和 MWCNTs—OH-g-PCL、MWCNTs—OH-g-PCL/PLLA_{48k} 复合材料的 DTG 曲线(b)

Fig. 7 TGA curves(a) of MWCNTs—OH, MWCNTs—OH-g-PCL and DTG curves(b) of MWCNTs—OH-g-PCL, MWCNTs—OH-g-PCL/PLLA_{48k} composites

MWCNTs—OH-g-PCL/PLLA_{48k} 复合材料的结晶度最大。且在 0.2wt% ~ 1.5wt% 范围内，随着 MWCNTs—OH-g-PCL 含量的增加，MWCNTs—OH-g-PCL/PLLA_{48k} 复合材料的等温结晶速率增大。

(2) 对 MWCNTs—OH-g-PCL/PLLA_{48k} 复合材料的热稳定性研究表明，MWCNTs—OH-g-PCL 的加入提高了 PLLA_{48k} 的热稳定性。与 PLLA_{48k} 基体相比，MWCNTs—OH-g-PCL/PLLA_{48k} 复合材

料的分解温度(T_d)提高了约 30℃。

参考文献：

[1] IWATA T. Biodegradable and bio-based polymers: Future prospects of eco-friendly plastics[J]. Angewandte Chemie, 2015, 46(18): 3210-3215.

[2] DRUMRIGHT R E, GRUBER P R, HENTON D E. Polylactic acid technology[J]. Advanced Materials, 2000, 12

- (23): 1841-1846.
- [3] SAEIDLOU S, HUNEAULT M A, LI H, et al. Poly(lactic acid) crystallization[J]. *Progress in Polymer Science*, 2012, 37(12): 1657-1677.
- [4] 夏宇驰, 熊成浩, 刘煜. 聚乳酸的合成及其修饰的研究进展[J]. *药物生物技术*, 2015, 22(6): 535-539.
- XIA Y C, XIONG C H, LIU Y. Research advances in production and modification of polylactic acid[J]. *Chinese Journal of Pharmaceutical Biotechnology*, 2015, 22(6): 535-539 (in Chinese).
- [5] LUO C, YANG M R, XIAO W, et al. Relationship between the crystallization behavior of poly(ethylene glycol) and stereocomplex crystallization of poly(L-lactic acid)/poly(D-lactic acid)[J]. *Polymer International*, 2018, 67(3): 313-321.
- [6] BENALI S, AOUADI S, DECHIER A L, et al. Key factors for tuning hydrolytic degradation of polylactide/zinc oxide nanocomposites[J]. *Nanocomposites*, 2015, 1(1): 51-61.
- [7] ZHANG Y, DENG B Y, LIU Q S, et al. Nonisothermal crystallization kinetics of poly(lactic acid)/nanosilica composites[J]. *Journal of Macromolecular Science Part B: Physics*, 2013, 52(2): 334-343.
- [8] SUN Y, HE C. Synthesis and stereocomplex crystallization of poly(lactide)-graphene oxide nanocomposites[J]. *ACS Macro Letters*, 2012, 1(6): 709-713.
- [9] 唐凤, 罗春燕, 杨敏蕊, 等. 苯基-低聚倍半硅氧烷和氨基-低聚倍半硅氧烷对左旋聚乳酸结晶行为及热稳定性的影响[J]. *复合材料学报*, 2018, 35(11): 3051-3061.
- TANG F, LUO C Y, YANG M R, et al. Effect of phenyl-polyhedral oligomeric silsesquioxane and amino-polyhedral oligomeric silsesquioxane on crystallization behavior and thermal stability of poly(L-lactic acid)[J]. *Acta Materialiae Compositae Sinica*, 2018, 35(11): 3051-3061 (in Chinese).
- [10] 杨敏蕊, 陈卫星, 罗春燕, 等. 接枝改性多面体齐聚倍半硅氧烷对左旋聚乳酸结晶行为的影响[J]. *化学通报*, 2018, 81(10): 951-956.
- YANG M R, CHEN W X, LUO C Y, et al. Effect of graft modified polyhedral oligomeric silsesquioxane on the crystallization behavior of poly(L-lactic acid)[J]. *Chemistry*, 2018, 81(10): 951-956 (in Chinese).
- [11] BAUGHMAN R H, ZAKHIDOV A A, DE-HEER W A. Carbon nanotubes-the route toward applications[J]. *Science*, 2002, 297(5582): 787-792.
- [12] YU M F, FILES B S, AREPALLI S, et al. Tensile loading of ropes of single wall carbon nanotubes and their mechanical properties[J]. *Physical Review Letters*, 2014, 84(3-4): 5552-55.
- [13] ZHU Z, WANG R, DONG Z, et al. Morphology, crystallization, and mechanical properties of poly(ethylene terephthalate)/multiwalled carbon nanotubes composites[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2015, 120(6): 3460-3468.
- [14] LIANG J Z, ZHOU T Y, ZOU S Y. Non-isothermal crystallization properties of polypropylene composites filled with multi-walled carbon nanotubes [J]. *Polymer Testing*, 2016, 55: 184-189.
- [15] SUN Y, HE C. Synthesis, stereocomplex crystallization, morphology and mechanical property of poly(lactide)-carbon nanotube nanocomposites[J]. *RSC Advances*, 2013, 3(7): 2219-2226.
- [16] WANG S, LIANG R, WANG B, et al. Dispersion and thermal conductivity of carbon nanotube composites[J]. *Carbon*, 2009, 47(1): 53-57.
- [17] FAGAN J A, LANDI B J, MANDELBAUM I, et al. Comparative measures of single-wall carbon nanotube dispersion [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2006, 110(47): 23801-23805.
- [18] HUA L, KAI W, YANG J J, et al. A new poly(L-lactide)-grafted graphite oxide composite: Facile synthesis, electrical properties and crystallization behaviors[J]. *Polymer Degradation & Stability*, 2010, 95(12): 2619-2627.
- [19] CAO Z Q, SUN X R, BAO R Y, et al. Carbon nanotube grafted poly(L-lactide)-block-poly(D-lactide) and its stereocomplexation with poly(lactide)s: The nucleation effect of carbon nanotube[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2016, 4(5): 2660-2669.
- [20] CHEN G X, SHIMIZU H. Multiwalled carbon nanotubes grafted with polyhedral oligomeric silsesquioxane and its dispersion in poly(L-lactide) matrix[J]. *Polymer*, 2008, 49(4): 943-951.
- [21] MONTEIRO M S S B, FABIÁN V C, PEDRO J S, et al. ¹H-NMR relaxometry and X-ray study of PCL/nevirapine hybrids[J]. *Polymer Testing*, 2013, 32(3): 553-566.