

# 聚乳酸 / 癸二酸二苯基二酰肼的制备及其性能

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2023.01.007

李玲<sup>1</sup> 胡灿<sup>2</sup>  
张靖倩<sup>1</sup> 郑和淇<sup>1</sup>  
曾广胜<sup>1,3</sup>

1. 湖南工业大学  
包装与材料工程学院  
湖南 株洲 412007
2. 湖南工业大学  
醴陵陶瓷学院  
湖南 株洲 412200
3. 长沙学院  
机电工程学院  
湖南 长沙 410022

**摘要:**为改善聚乳酸(PLA)的结晶性能,以癸二酸二苯基二酰肼(TMC)为成核剂,采用熔融共混法制备PLA/TMC共混物,研究成核剂TMC的含量对聚乳酸结晶性能、热性能及力学性能的影响。结果表明,成核剂TMC对PLA有良好的异相成核作用,纯PLA在以10℃/min的速率降温过程中没有结晶峰,而添加成核剂TMC后,PLA有明显的结晶峰,并且随着TMC含量的增加,PLA的冷结晶温度从117.03℃降低至110.60℃。成核剂的加入使得PLA球晶密度增加且尺寸减小。当添加TMC的质量分数为0.8%时,PLA的断裂伸长率提高了26.4%。

**关键词:**聚乳酸;成核剂;结晶;断裂伸长率

**中图分类号:** TQ323.4 **文献标志码:** A

**文章编号:** 1674-7100(2023)01-0055-07

**引文格式:** 李玲,胡灿,张靖倩,等.聚乳酸/癸二酸二苯基二酰肼的制备及其性能[J].包装学报,2023,15(1):55-61.

## 1 研究背景

传统石油基塑料滥用带来了严重的环境污染。为此,人们开始寻找新型材料。聚乳酸(poly-lactic acid, PLA)是一种环境友好型材料<sup>[1]</sup>,具有良好的生物相容性、力学性能、生物可降解性,在特定条件下能被自然界中的微生物完全降解,转化为二氧化碳和水。因此,PLA在生物医学、农业生产和绿色包装等领域被广泛应用,有望成为传统塑料的替代品<sup>[2-3]</sup>。

PLA结晶速率慢,导致PLA产品在注塑和挤出等快速冷却过程中通常是无定形的。在无定形形式中,PLA的应用受限于其玻璃化转变温度(大约61

℃)。此外,结晶慢使PLA成型周期更长,导致部件顶出困难。PLA结晶速率慢的主要原因是结晶过程中晶核难形成且晶粒生长慢。因此,通过促进晶核的形成和晶粒的生长来提高PLA的结晶性能,成为拓宽PLA应用领域的关键<sup>[4-7]</sup>。目前,添加成核剂是提高结晶性能的有效途径,成核剂可以起到异相成核的作用,能有效提高晶体生长过程中的晶核数量和结晶速率,进而改善聚乳酸的结晶性能。成核剂的种类有很多,如无机成核剂(碳酸钙<sup>[8]</sup>、滑石粉<sup>[9]</sup>、蒙脱土<sup>[10]</sup>)、有机成核剂(酰胺类化合物<sup>[11]</sup>、酰肼类化合物<sup>[12]</sup>)和高分子成核剂(聚乙二醇<sup>[13]</sup>、纤维素<sup>[14]</sup>、聚己内酯<sup>[15]</sup>)等。无机成核剂存在分散不均、用量大以及对最终制品外观产生不良影响等问题,有

收稿日期:2022-09-06

基金项目:国家自然科学基金资助项目(52173034,51973056);湖南省自然科学基金资助项目(2021JJ50031,2021JJ50009);湖南省科技创新计划基金资助项目(2020NK2035);湖南省教育厅科学研究基金资助项目(22C0306)

作者简介:李玲(1999-),女,湖南衡阳人,湖南工业大学硕士生,主要研究方向为聚合物成型加工,  
E-mail:3489750174@qq.com

通信作者:曾广胜(1975-),男,湖南邵阳人,长沙学院教授,博士,主要从事材料加工与设备研究,  
E-mail:guangsheng\_zeng@163.com

机成核剂则具有易分散、添加量少以及不会对最终制品外观产生影响等优点, 高分子成核剂与聚合物相容性差。目前, 有机成核剂是 PLA 成核剂的研究热点。郑海明等<sup>[16]</sup>研究了自主合成的酰胺类成核剂(1, 6-二苯基己烷基脒, NA6)对 PLA 结晶行为的影响。实验结果表明, 该成核剂的成核效果优异。成核剂的加入降低了 PLA 冷结晶温度的同时, 使 PLA 结晶温度升高。当添加质量分数为 8% 的 NA6 时, PLA 的半结晶时间从 25.8 min 缩短至 1.8 min, 结晶度达到 65.5%。这表明 PLA 在较高温度下能快速完成结晶。成核剂为 PLA 提供晶核, 降低了 PLA 的结晶位垒, 使 PLA 结晶变得更容易, 从而提高结晶速率和结晶度。蔡艳华等<sup>[17]</sup>研究了成核剂己二酸二苯甲酰肼(N, N'-bis(benzoyl) adipic acid dihydrazide, ABB)对 PLA 结晶性能的影响。实验结果表明, ABB 对 PLA 具有良好的结晶成核效应。当添加质量分数为 3% 的 ABB 时, PLA 的结晶峰值温度从 94.5 °C 升高至 110.7 °C。ABB 的加入使得 PLA 分子链在较高温度下完成无序到有序的转变。此外, 当添加质量分数大于 1.5% 的 ABB 时, PLA 的熔体流动性提高, 进而显著改善 PLA 树脂的加工性能。丁芳生等<sup>[18]</sup>研究了己二酸二苯基二酰肼(TMC-306)对 PLLA 结晶及力学性能的影响。实验结果表明, 成核剂的胺基能有效提高 PLA 的成核效率, 进而提高 PLLA 的结晶速率。当添加 TMC-306 的质量分数为 0.4% 时, PLLA 的缺口冲击强度达到最大值, 较纯 PLLA 提高了 2.7 倍。适量的烷基有利于改善成核剂与 PLA 分子链的相容性。

癸二酸二苯基二酰肼(N, N'-bis(benzoyl) sebacic acid dihydrazide, TMC)是一种高熔点的粉末状成核剂, 由癸二酸经酰化和氨化反应合成。该成核剂结构中既含有胺基, 又含有烷基。本研究选用 TMC 为成核剂, 采用熔融共混法制备 PLA/TMC 共混物, 并用差示扫描量热仪(differential scanning calorimeter, DSC)、偏光显微镜(polarizing optical microscope, POM)、X 射线衍射仪(X-ray diffractometer, XRD)、热重分析仪(thermal gravimetric analyzer, TG)和万能电子试验机研究 TMC 成核剂对 PLA 的结晶行为、结晶形态、晶体结构, 以及热稳定性和力学性能的影响, 以期开发高效的有机成核剂提供参考, 进而拓宽 PLA 的应用领域。

## 2 实验

### 2.1 材料

PLA, 挤出级, 4032D, 重均分子量为 20 万, 美国 Nature Work 公司; TMC, 粉末状, 相对分子质量为 438, 东莞盛德新材料有限公司。

### 2.2 仪器与设备

双螺杆挤出机, TDS-35C 型, 南京诺达挤出装备有限公司; 注塑机, PL860-260 型, 无锡海天机械有限公司; 电子天平, ME104E/02 型, 分度值为 0.1 mg, 梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司; 电热恒温鼓风干燥箱, DHG-7090A 型, 常州金坛良友仪器有限公司; 差示扫描量热仪(Q20 型)、热重分析仪(Q50 型), 美国 TA 仪器公司; X 射线衍射仪, Ultima IV 型, 日本 Rigaku 公司; 偏光显微镜, DM2500 型, 德国徕卡公司; 万能电子试验机, CMT4104 型, 深圳市新三思材料检测有限公司。

### 2.3 试样制备

将 PLA 和成核剂 TMC 置于 60 °C 的鼓风干燥箱中干燥 12 h, 然后将干燥的 PLA 与粉末状 TMC 按照表 1 的配方进行称取, 混合均匀后加入到长径比为 36:1 的双螺杆挤出机中熔融挤出造粒, 其中, 挤出机 10 个熔融温区温度依次为 180, 200, 200, 200, 200, 200, 200, 195, 195 °C, 螺杆转速为 30 r/min, 喂料速度为 3.5 r/min。随后, 将挤出的料料在 60 °C 的鼓风干燥箱中干燥 8 h, 再经注塑机制成用于力学测试的标准样条, 注塑机 5 个熔融温区温度分别是 195, 215, 215, 215, 180 °C。为了使成核剂对 PLA 的影响更具对比性, 纯 PLA 的制备也采取相同的加工方法。

表 1 样品名与各组分含量表

Table 1 Sample name and content of each component %

样品名	PLA 质量分数	TMC 质量分数
PLA	100.0	0
PLA/0.2%TMC	99.8	0.2
PLA/0.4%TMC	99.6	0.4
PLA/0.6%TMC	99.4	0.6
PLA/0.8%TMC	99.2	0.8
PLA/1.0%TMC	99.0	1.0

### 2.4 测试与表征

非等温结晶及熔融行为分析: 使用 DSC 分析样品的非等温结晶及熔融行为。取样品 3~5 mg, 在氮气氛围下, 以 10 °C/min 的速率将温度从 30 °C 升至

200 ℃, 保温 3 min 以消除热历史; 再以 10 ℃/min 的速率将温度降至 30 ℃, 最后以 10 ℃/min 的速率二次升温至 200 ℃, 记录全过程的数据。计算结晶度公式为

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

式中:  $\Delta H_m$  为样品的熔融焓;

$\Delta H_{cc}$  为样品的冷结晶焓;

$\Delta H_m^0$  为 PLA 完全结晶时的熔融焓, 焓值为 93.6 J/g<sup>[19]</sup>。

热稳定性分析: 使用 TG 分析样品的热稳定性。取样品 3~5 mg, 在氮气氛围下, 以 10 ℃/min 的速率将温度从 30 ℃升温到 600 ℃, 记录测试过程数据。

晶体结构分析: 使用 XRD 分析样品的晶体结构。将哑铃型样品裁剪成小方块, 然后平整地固定在衍射凹槽内, 衍射角  $2\theta$  为 5°~40°, 扫描速率为 2 (°)/min, 记录测试过程数据。

晶体形态分析: 使用 POM 分析样品的晶体形态。取少量样品置于干净的载玻片上, 并将载玻片放入热台中, 以 40 ℃/min 的速率升温至 200 ℃, 待样品熔融后盖上盖玻片并压实, 再以 40 ℃/min 的速率降温至 120 ℃恒温, 观察并记录晶体生长情况。

力学性能测试: 按照国家标准 GB/T 1040.2—2006《塑料 拉伸性能的测定 第 2 部分: 模塑和挤塑塑料的试验条件》对样品执行拉伸强度测试, 拉伸样品为哑铃型, 拉伸试验速度为 5 mm/min, 每组样品平行测试 5 次, 测试结果取平均值。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 非等温结晶及熔融行为分析

图 1 为在降温速率为 10 ℃/min 下不同含量成核剂改性 PLA 的降温 DSC 曲线, 其对应的结晶性能参

数如表 2 所示。

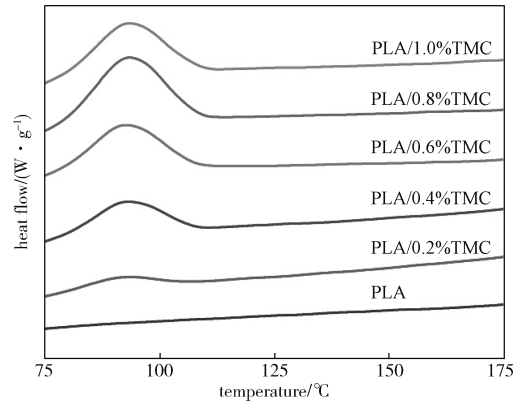


图 1 在降温速率为 10 ℃/min 下纯 PLA 及 PLA/TMC 共混物的非等温结晶 DSC 曲线

Fig. 1 DSC curves of nonisothermal crystallization for pure PLA and PLA/TMC blends at cooling rate of 10 ℃/min

由图 1 可知, 降温结晶过程中, 纯 PLA 曲线没有出现结晶峰, 这是因为纯 PLA 结晶速率慢, 晶核少。而加入成核剂 TMC 后, 各曲线呈现不同幅度的结晶峰, 且 TMC 添加量越多, 熔融结晶峰越明显。这是因为在 PLA 熔体冷却过程中, TMC 可以在一定温度下充当“杂质”晶核, 使 PLA 分子链依附在其周围进行有序的生长, 从而使得 PLA 结晶更容易。结合表 2 数据可知, 随着 TMC 添加量的增加, 样品结晶峰值逐渐增大, 说明 TMC 对 PLA 有很好的异相成核效果, 能加快 PLA 结晶。综上可知, 成核剂 TMC 的加入, 使 PLA 有明显的结晶峰, 并且结晶温度提高, 结晶速率加快, 这些充分说明了 TMC 是一种促进 PLA 结晶的有效成核剂。

图 2 为在升温速率为 10 ℃/min 下不同含量成核剂改性 PLA 的第二次升温 DSC 曲线, 其对应的冷结晶和熔融参数如表 2 所示。

表 2 样品的结晶性能数据

Table 2 Thermal performance parameters of the sample

样本	$T_p/^\circ\text{C}$	$T_{cc}/^\circ\text{C}$	$\Delta H_{cc}/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$T_m/^\circ\text{C}$	$\Delta H_m/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$X_c/\%$
PLA		117.03	24.58	168.76	29.33	5.07
PLA/0.2%TMC	91.56	116.55	28.41	168.73	34.62	6.63
PLA/0.4%TMC	92.21	113.14	25.11	168.42	36.72	12.39
PLA/0.6%TMC	92.47	112.66	22.74	168.73	36.31	14.48
PLA/0.8%TMC	92.79	111.68	21.93	168.18	37.77	16.91
PLA/1.0%TMC	93.05	110.60	24.11	168.34	38.57	15.43

注:  $T_p$  为结晶峰温度;  $T_{cc}$  为冷结晶温度;  $T_m$  为熔融温度。

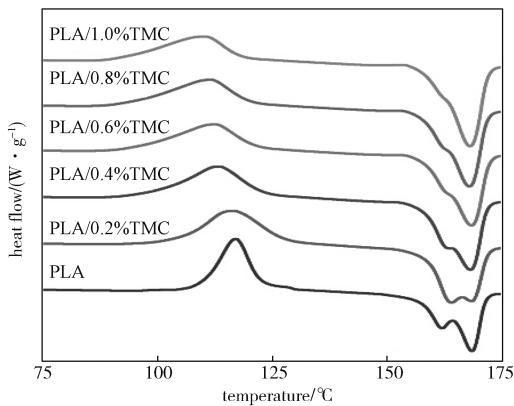


图2 在升温速率为  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  下纯 PLA 及 PLA/TMC 共混物的冷结晶及熔融 DSC 曲线

Fig. 2 DSC curves of cold crystallization and subsequent melting for pure PLA and PLA/TMC blends at heating rate of  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$

由图 2 可知, 纯 PLA 曲线出现了熔融双峰, 这是由 PLA 的结晶速率慢造成结晶不充分导致的。而加入成核剂 TMC 后, 熔融双峰逐渐转变成单峰, 且 TMC 添加量越多, 低温熔融峰越小直至消失。成核剂 TMC 提供晶核使 PLA 结晶更加充分, 因而在第二次升温过程中体系发生二次结晶的能力减弱。同时, 容易观察到的是, 纯 PLA 和不同含量 TMC 改性的 PLA 曲线的玻璃化转变峰和高温熔融峰没有明显的变化, 而冷结晶峰随 TMC 含量的增加向低温方向偏移, 表明成核剂 TMC 可以提高 PLA 的结晶能力。另外, 由表 2 可知, 纯 PLA 的冷结晶焓为  $24.58\text{ J/g}$ , 熔融焓为  $29.33\text{ J/g}$ , 两者的差值较小, 表明其结晶度较低, 为  $5.07\%$ 。PLA 的结晶度随 TMC 含量的增加而呈现先增大后减小的趋势。当加入质量分数为  $0.8\%$  的成核剂 TMC 时, PLA 的结晶度达到最大值  $16.91\%$ , 表明成核剂 TMC 的添加量是有额度的, 超过这个额度, 就不能继续促进 PLA 的结晶, 甚至会降低 PLA 的结晶程度。一方面, 过多的成核剂会阻碍 PLA 分子链的热运动; 另一方面, 添加量过多可能会发生团聚或分散不均, 而不利于 PLA 分子链的生长, 最终使其结晶度减小。

### 3.2 热稳定性分析

热重分析是研究聚合物热稳定性的重要方法, 其中失重曲线上的温度值常用来比较材料的热稳定性。图 3 为不同含量成核剂改性 PLA 的热失重曲线图。

由图 3 可知, 所有样品在  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  以内均表现出良好的热稳定性, 在  $300\sim 380\text{ }^{\circ}\text{C}$  范围内发生一步降解,

且所有样品都可以完全分解为挥发性物质, 而没有残留物。纯 PLA 的热分解温度为  $330\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 而 PLA/TMC 共混物的热分解温度较纯 PLA 略高, 说明 TMC 可以提高 PLA 的热稳定性。TMC 胺基中的 H 原子与 PLA 酯键中的 O 原子会发生氢键作用, 使聚合物内部能量升高, 从而抑制了 PLA 的热分解。

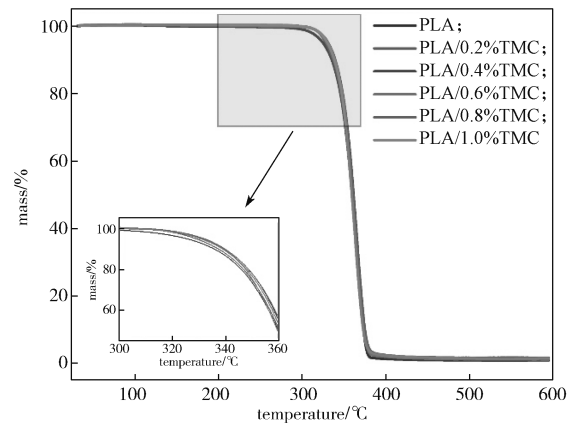


图3 纯 PLA 及 PLA/TMC 共混物的 TG 曲线

Fig. 3 Thermo-gravimetric curves of pure PLA and PLA/TMC blends

### 3.3 晶体结构分析

研究成核剂 TMC 对 PLA 晶体结构的影响是十分必要的, 因为不同的结晶条件下, PLA 可以生成  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$  三种晶型结构, 其中  $\alpha$  晶型是最容易得到的结构。图 4 为纯 PLA、PLA/ $0.4\%$ TMC、PLA/ $0.8\%$ TMC 和 PLA/ $1.0\%$ TMC 的 X 射线衍射图。

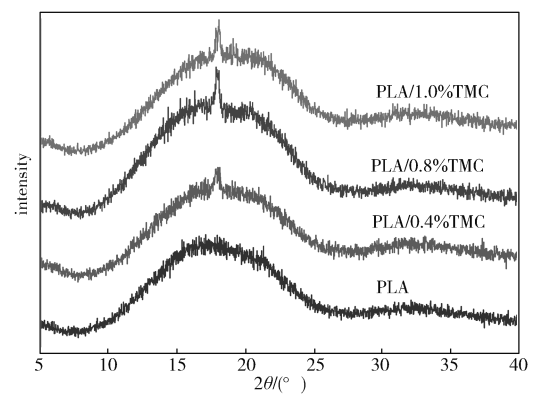


图4 纯 PLA 及 PLA/TMC 共混物的 XRD 曲线

Fig. 4 XRD curves of pure PLA and PLA/TMC blends

由图 4 可知, 纯 PLA 和不同含量 TMC 的 PLA 曲线都只在  $2\theta=17.2^{\circ}$  处出现代表  $\alpha$  晶型的特征衍射峰, 其对应晶面 (110)。同时, 还可以看到, 衍射

峰的位置不随成核剂添加量的增加而改变, 但峰的面积随成核剂添加量的增加而呈现先增大后减小的趋势, 说明了成核剂的加入对 PLA 的晶体结构没有影响, 但可以改变 PLA 的结晶度, 且结晶度在添加质量分数为 0.8% 时达到最大值, 这与前面 DSC 数据相一致。

### 3.4 结晶形态分析

以 40 °C /min 的降温速率降至 120 °C 后恒温 10 min, 采用 POM 观察纯 PLA、PLA/0.4%TMC 和 PLA/0.8%TMC 结晶形态, 偏光显微镜图如图 5 所示。

由图 5 可知, 1) 在 120 °C 恒温结晶 1 min 时, 纯 PLA 没有晶体生成, 而加了成核剂 TMC 的 PLA 均生长出了晶体。纯 PLA 成核中心少且晶核形成慢, 而加入的 TMC 可以在样品中充当晶核, 使 PLA 附生在其周围结晶而降低结晶所需的活化能, 所以混合

样品的结晶时间缩短, 更早出现晶体。2) 在 120 °C 恒温结晶 4 min 时, 纯 PLA 随着恒温时间的延长开始形成晶核并生长, 但只有零散分布的几个, 而含有成核剂的 PLA 球晶数量多且均匀平铺在视野中, 球晶密度增加使其相互之间碰撞的概率增大, 导致球晶尺寸变小。3) 在 120 °C 恒温结晶 8 min 时, 纯 PLA 呈现完整的球晶形态, 且晶界清晰, 而添加成核剂的 PLA 球晶随着恒温时间的延长已经长满整个视野, 球晶数量庞大导致其体积大大缩小, 且晶界模糊。综上, 成核剂 TMC 的添加可以使 PLA 的球晶成核密度增加, 为 PLA 的结晶提供更多的成核位点, 同时, TMC 的添加使 PLA 的球晶尺寸减小, 结晶速率加快。因此, TMC 对 PLA 异相成核作用显著, 能够促进 PLA 结晶, 从而改善 PLA 的结晶性能。

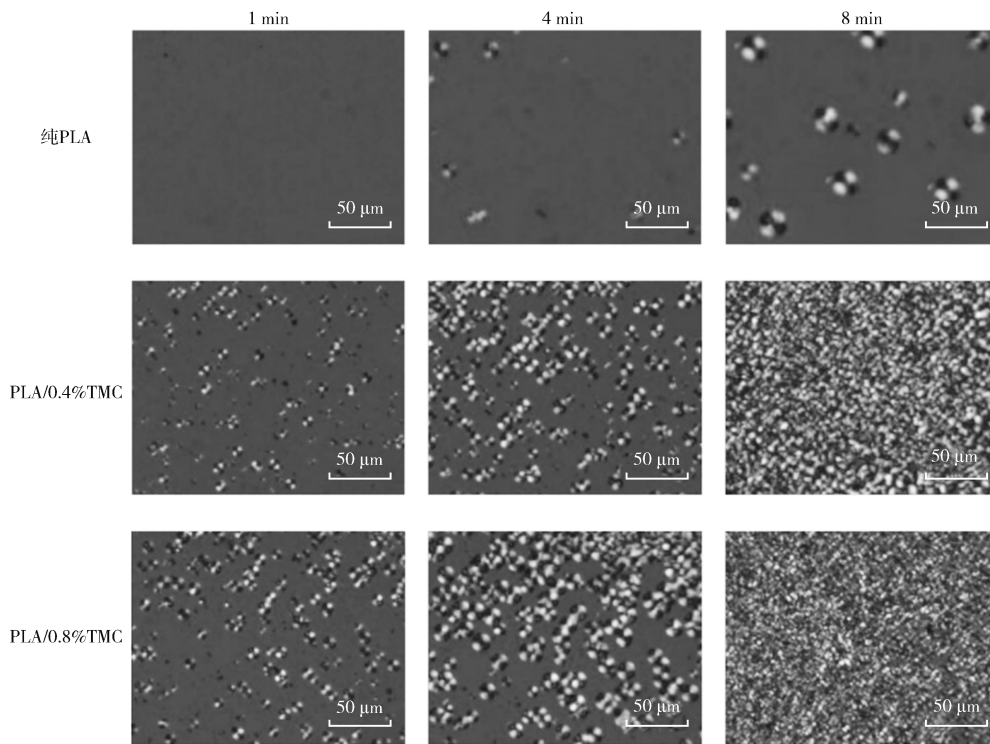


图 5 纯 PLA 及 PLA/TMC 共混物在 120 °C 等温结晶的偏光显微镜图

Fig. 5 POMs of isothermal crystallization for pure PLA and PLA/TMC blends at 120 °C

### 3.5 力学性能分析

图 6 为不同含量成核剂改性 PLA 的拉伸性能柱状图。由图 6 可知, 随着成核剂 TMC 添加量的增加, PLA 的拉伸强度呈现逐渐降低的趋势, 且添加质量分数大于 0.8% 后, 降幅趋于平缓。成核剂的添加使 PLA 拉伸强度降低, 说明 TMC 使 PLA 刚性降低,

原因是 TMC 是有机物, 加入到 PLA 中会降低其强度。同时, 随着成核剂添加量的增加, PLA 的断裂伸长率呈现先增加后减少的趋势, 当 TMC 添加质量分数为 0.8% 时, 断裂伸长率提高了 26.4%, 达到最大值 6.46%。这是因为添加过多的成核剂会在 PLA 内部中发生聚集, 从而发生应力集中缺陷, 使韧性

下降。显而易见的是,含有成核剂的PLA断裂伸长率较纯PLA是增加的,表明TMC使PLA韧性提高,原因是成核剂的添加使晶区密度增加,当外力施加在PLA时,晶区可以承受一部分力,使样品在断裂的过程中能够消散掉更多的能量。

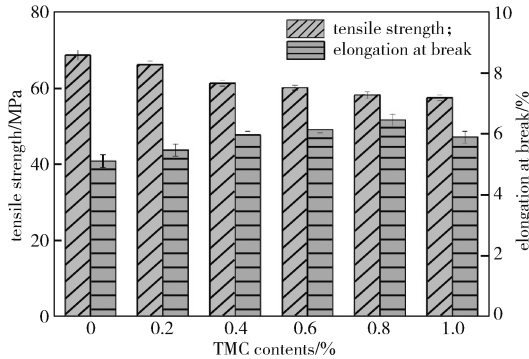


图6 纯PLA及PLA/TMC共混物的拉伸强度与断裂伸长率

Fig. 6 Tensile strength and elongation at break of pure PLA and PLA/TMC blends

## 4 结论

本研究选用成核剂TMC对PLA进行熔融共混改性,详细研究了纯PLA和TMC改性PLA的非等温结晶行为、球晶形貌、晶体结构、热稳定性和力学性能。结果表明:1)TMC对PLA的结晶性能影响显著,但对其热稳定性影响不大。2)TMC的加入没有对PLA的晶型和起始分解温度产生明显的改变。3)TMC的加入可以很好地促进PLA结晶,使PLA结晶速率加快,结晶时间缩短,在以10℃/min的速率降温过程中有明显的结晶峰,冷结晶温度随TMC添加量的增加而降低,并且TMC的加入使PLA的球晶密度增加且晶核尺寸减小。4)TMC的加入使PLA的韧性增加,经TMC改性后PLA的断裂伸长率较纯PLA大,并且当TMC添加质量分数为0.8%时,达到最大值。因此,TMC是一种能够促进PLA结晶和增韧的有效成核剂,添加TMC可以扩展PLA的应用领域。

### 参考文献:

[1] HAMAD K, KASEEM M, AYYOUB M, et al. Poly(lactic Acid) Blends: The Future of Green, Light and Tough[J]. Progress in Polymer Science, 2018, 85: 83-127.

- [2] 欧亚梅. 绿色塑料的制备及其在包装领域的应用[J]. 食品工业, 2020, 41(11): 250-252.  
OU Yamei. Preparation of Green Plastics and Its Application in Packaging[J]. The Food Industry, 2020, 41(11): 250-252.
- [3] SIKHOSANA S T, GUMEDE T, MALEBO N J, et al. Poly(Lactic Acid) and Its Composites as Functional Materials for 3-D Scaffolds in Biomedical Applications: A Mini-Review of Recent Trends[J]. Express Polymer Letters, 2021, 15(6): 568-580.
- [4] 赵中国, 张鑫, 程少华, 等. 高熔体强度聚乳酸的结晶和发泡性能[J]. 材料导报, 2020, 34(20): 20182-20186.  
ZHAO Zhongguo, ZHANG Xin, CHENG Shaohua, et al. Crystallization and Foaming Properties of High-Melt-Strength Poly(Lactic Acid)[J]. Materials Reports, 2020, 34(20): 20182-20186.
- [5] 沈华艳, 刘海露, 李发勇, 等. 注塑成型工艺调控聚乳酸结晶及其力学性能[J]. 塑料工业, 2020, 48(10): 83-86, 107.  
SHEN Huayan, LIU Hailu, LI Fayong, et al. Effect of Injection Molding Process on Crystallization and Mechanical Properties of PLA[J]. China Plastics Industry, 2020, 48(10): 83-86, 107.
- [6] LIU Y F, JIANG S Y, YAN W, et al. Crystallization Morphology Regulation on Enhancing Heat Resistance of Poly(lactic Acid)[J]. Polymers, 2020, 12(7): 1563.
- [7] ERYILDIZ M, ALTAN M. Fabrication of Poly(lactic Acid)/Halloysite Nanotube Scaffolds by Foam Injection Molding for Tissue Engineering[J]. Polymer Composites, 2020, 41(2): 757-767.
- [8] 王晓茹, 陈支泽. 乳酸低聚物改性的纳米碳酸钙对聚乳酸性能的影响[J]. 复合材料学报, 2021, 38(9): 2779-2787.  
WANG Xiaoru, CHEN Zhize. Effect of Nano-Calcium Carbonate Modified by Lactic Acid Oligomers on the Properties of Poly(lactic Acid)[J]. Acta Materialiae Compositae Sinica, 2021, 38(9): 2779-2787.
- [9] 王艳宁, 陈启早, 陶阳, 等. 不同目数滑石粉对聚乳酸性能的影响[J]. 黑龙江科学, 2021, 12(6): 12-15.  
WANG Yanning, CHEN Qizao, TAO Yang, et al. Influence of Different Mesh Talcum Powder on the Properties of Poly(lactic Acid)[J]. Heilongjiang Science, 2021, 12(6): 12-15.
- [10] 邢剑, 叶争, 徐珍珍, 等. 聚乳酸/蒙脱土纳米复合材料的制备与热学性能研究[J]. 安徽工程大学学报, 2019, 34(6): 16-22, 27.  
XING Jian, YE Zheng, XU Zhenzhen, et al. Preparation and Thermal Properties of Poly(lactic Acid)/

- Montmorillonite Nanocomposites[J]. Journal of Anhui Polytechnic University, 2019, 34(6): 16-22, 27.
- [11] 沈田丰. 多酰胺类成核剂诱导聚乳酸结晶行为的研究[D]. 无锡: 江南大学, 2017.  
SHEN Tianfeng. Study on Crystallization Behavior of Poly(Lactic Acid) Induced by Multi-Amide Nucleators[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2017.
- [12] 李向阳. 成核剂 TMC-200 对聚乳酸结晶的影响[J]. 塑料工业, 2018, 46(8): 116-118.  
LI Xiangyang. Influence of Nucleating Agent TMC-200 on Crystallization of PLA[J]. China Plastics Industry, 2018, 46(8): 116-118.
- [13] 张矿生, 唐梅荣, 薛小佳, 等. 聚乳酸 / 聚乙二醇共混物的结晶与降解行为[J]. 化工学报, 2021, 72(2): 1181-1190.  
ZHANG Kuangsheng, TANG Meirong, XUE Xiaojia, et al. Crystallization and Degradation Behavior of Poly(Lactic Acid)/Poly(Ethylene Glycol) Blends[J]. CIESC Journal, 2021, 72(2): 1181-1190.
- [14] 吴宇博. 纳米纤维素 / PLA 复合材料的制备与表征[D]. 天津: 天津科技大学, 2017.  
WU Yubo. Preparation and Characterization of MFC/PLA Composites[D]. Tianjin: Tianjin University of Science & Technology, 2017.
- [15] 刘保健, 范洁, 王海花. 聚乳酸 / 聚己内酯共混膜的结晶机理[J]. 高分子材料科学与工程, 2016, 32(1): 74-78.  
LIU Baojian, FAN Jie, WANG Haihua. Crystallization Mechanism of Poly-DL-Lactic Acid/Polycaprolactone Blend Films[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2016, 32(1): 74-78.
- [16] 郑海明, 马猛, 郑期强, 等. 一种酰胺类成核剂对聚乳酸结晶行为的影响[J]. 材料科学与工程学报, 2016, 34(6): 941-946.  
ZHENG Haiming, MA Meng, ZHENG Qiqiang, et al. Effect of Acylamino Nucleating Agent on Crystallization Behavior of Poly(L-Lactic Acid)[J]. Journal of Materials Science and Engineering, 2016, 34(6): 941-946.
- [17] 蔡艳华, 任莉平. 成核剂己二酸二苯甲酰肼对聚乳酸性能的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2016, 32(8): 59-62, 68.  
CAI Yanhua, REN Liping. Effect of Nucleating Agent N, N'-Bis(Benzoyl) Adipic Acid Dihydrazide on Performance of Poly(L-Lactic Acid)[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2016, 32(8): 59-62, 68.
- [18] 丁生芳, 罗发亮, 王克智, 等. 成核剂 TMC-306 对聚乳酸结晶及力学性能的影响[J]. 塑料工业, 2016, 44(9): 49-54, 86.  
DING Shengfang, LUO Faliang, WANG Kezhi, et al. Influence of Nucleator TMC-306 on Crystallization and Mechanical Properties of PLLA[J]. China Plastics Industry, 2016, 44(9): 49-54, 86.
- [19] WANG X D, ZHANG Y X, LIU B G, et al. Crystallization Behavior and Crystal Morphology of Linear/Long Chain Branching Polypropylene Blends[J]. Polymer Journal, 2008, 40(5): 450-454.

(责任编辑: 邓彬)

## Preparation and Properties of PLA/TMC

LI Ling<sup>1</sup>, HU Can<sup>2</sup>, ZHANG Jingqian<sup>1</sup>, ZHENG Heqi<sup>1</sup>, ZENG Guangsheng<sup>1,3</sup>

(1. College of Packaging and Materials Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China;

2. Liling Ceramic College, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412200, China;

3. Department of Mechanical and Engineering, Changsha University, Changsha 410022, China)

**Abstract:** To improve the crystallization properties of poly(lactic acid) (PLA), PLA/TMC blends were prepared by melt blending method using sebacic acid diphenyl dihydrazide (TMC) as nucleating agent, and the effects of the content of nucleating agent TMC on the crystallization properties, thermal properties and mechanical properties of PLA were investigated. The results showed that the nucleating agent TMC had a good heterogeneous nucleation effect on PLA, and pure PLA had no crystallization peaks during the cooling process at 10 °C /min, while PLA had obvious crystallization peaks after the addition of nucleating agent TMC, and the cold crystallization temperature of PLA decreased from 117.03 °C to 110.60 °C with the increase of TMC content. In addition, the addition of nucleating agent increased the spherical crystal density and decreased the size of PLA, while the elongation at break of PLA increased by 26.4% with the addition of TMC at a mass fraction of 0.8%.

**Keywords:** PLA; nucleating agent; crystallization; elongation at break