

成核剂 TMC-306 增强聚乳酸性能及其机理研究

黄春梅, 吴仁君, 胡肖荣健, 王 静, 郑进辉, 叶良声, 邓嘉瑶, 刘锦杭*

(惠州城市职业学院智能制造学院, 广东 惠州 516025)

摘要: 聚乳酸(PLA)是一种具有巨大发展潜力的生物基可降解高分子材料。然而,其结晶速率过慢,限制其应用范围。为此,研究通过引入四亚甲基二苯甲酰肼(TMC-306)有机小分子成核剂,改善PLA的结晶行为,进而优化其力学性能,并深入分析性能优化的机制。结果表明,加入TMC-306后,PLA的冲击强度、拉伸强度和断裂伸长率显著提高。这是因为TMC-306能够在PLA熔体中发生自组装行为,诱导PLA结晶形成类似糖葫芦、串晶和针状晶体的结构。在注塑过程中,这些晶体形成高度取向的结晶结构,从而同时提升PLA的力学性能。

关键词: 聚乳酸;成核剂;结晶;取向;力学性能

中图分类号: TQ320.6

文献标志码: A

文章编号: 1005-3360(2026)01-0149-04

DOI: 10.15925/j.cnki.issn1005-3360.2026.01.028

Study on Performance and Mechanism of Nucleating Agent TMC-306 Reinforced Polylactic Acid

HUANG Chunmei, WU Renjun, HU Xiaorongjian, WANG Jing,

ZHENG Jinhui, YE Liangsheng, DENG Jiayao, LIU Jinhang*

(College of Intelligent Manufacturing, Huizhou City College, Huizhou 516025, China)

Abstract: Polylactic acid (PLA) is a bio-based degradable polymer material with great development potential. However, its slow crystallization rate limits its application scope. To address this issue, the study introduced an organic small molecule nucleating agent, tetramethylene-dibenzoylhydrazine (TMC-306), to improve the crystallization behavior of PLA, thereby optimizing its mechanical properties and elucidating the mechanism of property enhancement. The results showed that after the addition of TMC-306, the impact strength, tensile strength, and elongation at break of PLA were significantly increased, because TMC-306 could self-assemble in the PLA melt, inducing the formation of PLA crystals with structures resembling sugar-coated haws, shish kebab-like crystals, and needle-like crystals. During the injection molding process, these crystals form highly oriented crystalline structures, thereby simultaneously enhancing the mechanical properties of PLA.

Keywords: PLA; Nucleating agent; Crystallization; Orientation; Mechanical properties

近年来,可替代石油基聚合物的环境友好型聚合物受到广泛关注^[1-2]。其中,聚乳酸(PLA)因其可再生性、可生物降解性、加工性良好、生物相容性好、透明性高、力学性能优异^[3-4],被广泛应用于工业包装材料、医疗器械和日常生活用品中^[5-6]。然而,尽管PLA是一种可结晶聚合物,但由于其结晶速率较慢,采用传统加工方式得到的PLA制品通常呈非晶态,因而抗热变形温度低^[7],限制了PLA的应用范围。添加成核剂是加速PLA结晶的一种最简单有效的

方法,可降低成核位垒,使结晶在较高温度下发生^[8-9]。为了有效诱导PLA结晶,研究人员研发了多种成核剂,包括无机成核剂、大分子成核剂和小分子有机成核剂^[10-12]。小分子成核剂不仅具有更高的成核效率,还能有效调控PLA的结晶形态^[13-15]。半结晶聚合物的力学性能在很大程度上取决于其结晶结构,包括结晶度(X_c)、结晶晶型和结晶形态。有研究表明,取向的串晶结构的形成能够显著改善聚合物的力学性能,尤其是高取向的串晶结构,可以大幅

收稿日期 Submitted date 2025-02-21; 修回日期 Revised date 2025-03-25; 录用日期 Accepted date 2025-04-30

基金项目: 广东省普通高校青年创新人才项目(2024KQNCX204); 惠州市城市职业学院锂电池智能切叠设备仿真及调试横向项目(HZC2024H115F)

*联系人, liujinhang@tm.hzc.edu.cn

引用本文: 黄春梅, 吴仁君, 胡肖荣健, 等. 成核剂 TMC-306 增强聚乳酸性能及其机理研究[J]. 塑料科技, 2026, 54(1): 149-152.

Citation: HUANG C M, WU R J, HU X R J, et al. Study on performance and mechanism of nucleating agent TMC-306 reinforced polylactic acid[J]. Plastics Science and Technology, 2026, 54(1): 149-152.

提升聚合物制品的力学性能^[16-17]。

为了改善PLA性能,本文采用一种具有自组装能力的有机成核剂四亚甲基-二苯甲酰肼(TMC-306)作为成核模板来调控PLA结晶速率、结晶形态和片晶取向,期望在注塑成型过程中TMC-306微纤能够沿着流动方向发生取向,并在随后的加热模具中等温结晶诱导PLA片晶发生取向,获得高取向的注塑样条。研究提供了一种通过采用纤维状成核剂作为模板来调控结晶形态和片晶取向,进而达到有效优化PLA的思路和方法。

1 实验部分

1.1 主要原料

PLA, 4032D, 右旋异构体质量分数1.2%~1.6%, 重分子量207 kDa, 分散指数1.74, 美国Natureworks公司; 成核剂, TMC-306, 中国山西化学研究所。图1为TMC-306的化学结构式^[18]。

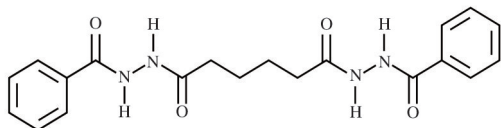


图1 TMC-306的化学结构式

Fig.1 Chemical structural formula of TMC-306

1.2 仪器与设备

哈克密炼机, HAAKE PolyLab OS, 美国赛默飞世尔科技公司; 哈克微型注塑机, HAAKE MiniJet Pro, 美国赛默飞世尔科技公司; 差示扫描量热仪(DSC), Pyris-1, 珀金埃尔默股份有限公司; 冲击试验机, XJU-5.5, 北京哈科试验仪器厂; SANS品牌拉力测试机, CMT2000系列, 深圳新三思材料试验机有限公司; 热台, Linkam THMS 600, 英国Linkam公司; 偏光显微镜(POM), Leica DMLP, 德国徕卡公司; 电子扫描电镜(SEM), Inspect F, 美国FEI公司; 配置Vantec 500探测器的X射线衍射仪, Bruker D8 Discover, 德国布鲁克AXS有限公司。

1.3 样品制备

1.3.1 不同TMC-306含量的PLA共混物的制备

由于少量的TMC-306难以在PLA基体中均匀分散, 故先制备TMC-306质量分数为5%的母料, 再用PLA稀释母料得到TMC-306含量不同的共混物。母料和共混物都采用相同的制备方法: 在哈克密炼机中熔融共混, 共混温度为190℃, 以60 r/min的转速密炼6 min, 所有的材料在共混前均在60℃真空烘箱中干燥12 h以上。

采用上述方法将制备的母料与PLA熔融共混, 稀释母料得到TMC-306含量不同的共混物, PLA与TMC-306共混物被标记为PLA-*x*, 其中*x*代表共混物中TMC-306的质量分数(0.1%、0.2%、0.3%、0.5%)。

1.3.2 力学测试样条制备

熔融共混后, 使用哈克微型注塑机注塑成型, 制备力学性能测试样条。注塑时, 料温设置200℃, 模温设置

130℃。所有样品先在200℃下熔融处理, 随后注入130℃的加热模具中, 等温一段时间, 以实现PLA的结晶最大化, 分别制备力学性能测试样条。

1.4 性能测试与表征

DSC测试: 取质量约为5 mg的试样, 先在200℃下恒温5 min, 随后以2℃/min的速率降温至室温, 得到结晶温度(t_c)。等温结晶过程程序如下: 试样先以100℃/min的速率从200℃降温至某一特定温度(130~148℃), 然后在此温度恒温, 直至PLA结晶最大化。

力学性能测试: 冲击强度依据GB/T 1843—2008进行测试, 测试样条尺寸80 mm×10 mm×4 mm; 拉伸性能依据GB/T 1040.2—2022进行测试, 哑铃形拉伸测试样条总长75 mm, 窄部宽4 mm, 厚2 mm, 试验速度5 mm/min。每组样品测量5次, 取平均值, 试验温度(23±2)℃, 相对湿度(50±10)%, 测量精度为±1%。

POM表征: 采用与热台连接的偏光显微镜观察PLA等温结晶过程的结晶形态演变过程。

SEM表征: 通过电子扫描电镜观察PLA的结晶形态, 加速电压为5 kV。在观察之前, 将等温结晶之后的薄膜(厚100 μm)先在液氮中脆断, 随后用NaOH浓度为0.025 mol/L的甲醇-水(体积比2:1)溶液刻蚀去掉非晶区。PLA注塑样条的结晶形态也采用SEM观察, 试样是沿着注塑剪切方向脆断得到的。

二维广角衍射(2D-WAXS)测试: 采用配置Vantec 500探测器的X射线衍射仪来测试二维广角衍射实验。样品与探测器之间的距离设置83 mm。样品是从注塑样条沿着平行注塑方向切下得到的, 并垂直于扫描光束放置。取向参数(f)和晶体平面与注塑方向之间的夹角(ϕ)通过Hermans方程计算得到。

2 结果与讨论

2.1 PLA共混物DSC分析

t_c 和半结晶时间($t_{1/2}$)是用于衡量成核剂对半结晶聚合物成核效率最直观的两个参数^[19-21]。图1为PLA共混物的DSC降温曲线和 $t_{1/2}$ 曲线。从图1可以看出, 纯PLA在103℃附近出现一个宽的结晶峰。而对于成核剂诱导的PLA试样, 当TMC-306的质量分数仅为0.1%时, PLA的结晶峰即发生移动。随着TMC-306的质量分数增加至0.2%, 结晶峰变得更加陡峭且向高温方向移动(132℃), 这表明TMC-306可作为有效的PLA结晶成核剂, 且效果显著。与纯PLA相比, 添加成核剂后, PLA的结晶诱导时间大幅缩短。

2.2 PLA共混物力学性能分析

图2为PLA共混物的力学性能。从图2可以看出, 冲击强度随着TMC-306含量增加大大提高, 加入质量分数为0.5%的TMC-306后, PLA的冲击强度提高了50%左右。此外, 加入TMC-306后, 拉伸强度和断裂伸长率也会明显改善。当TMC-306质量分数在0.2%~0.3%时, PLA的拉伸

强度和断裂伸长率最高,分别可达69 MPa和5.7%。

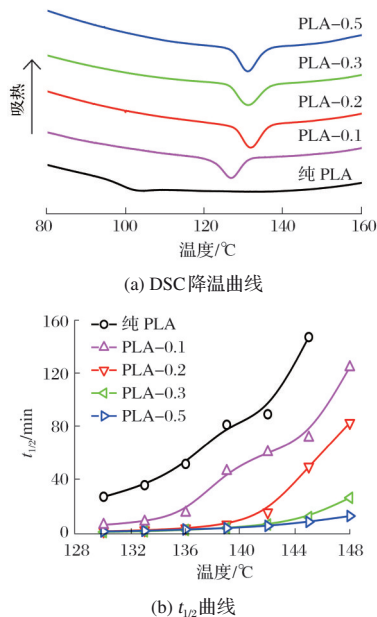


图1 PLA共混物的DSC降温曲线和 $t_{1/2}$ 曲线
Fig.1 DSC cooling curves and $t_{1/2}$ curves of PLA blends

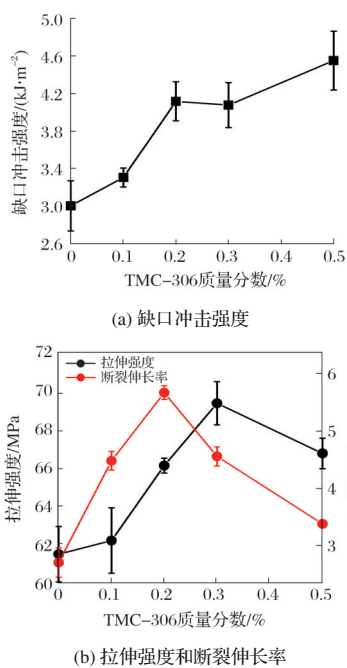


图2 PLA共混物的力学性能
Fig.2 Mechanical properties of PLA blends

2.3 TMC-306改善PLA力学性能机理分析

为了清晰地观察结晶过程,所有样品均在145 °C下进行等温结晶。图3为PLA共混物等温结晶后的POM照片。从图3可以看出,对于PLA-0.1样品,尽管加入TMC-306显著提高了PLA的结晶速率,但由于低含量的TMC-306可能在PLA熔体中完全溶解,在PLA结晶之前无法观测到TMC-306的自组装结构。因此,在PLA结晶过程中仅形成了典型的球晶结构。然而,当TMC-306质量分数增加至0.2%时,TMC-306分子能在PLA熔体中自组装,并诱导PLA结晶形成一种特殊的类糖葫芦晶结构。当

TMC-306质量分数增加至0.3%时,TMC-306仍能溶解在PLA熔体中。此时,TMC-306的自组装速率远高于其在PLA-0.2中的速率。在以100 °C/min的速率从熔体降温至145 °C的过程中,TMC-306微纤便已完全析出,而此时PLA尚未开始结晶。PLA片晶沿着垂直于微纤轴向的方向生长。与PLA-0.2不同,此时PLA片晶的密度更大,沿着微纤轴向生长的片晶受到彼此限制,从而形成了美观的类串晶结构。进一步将TMC-306质量分数增加至0.5%时,PLA-0.5中TMC-306微纤的数量显著增加,但微纤的长径比却减小。在这种情况下,PLA形成了类针状的结晶形态。因此,结晶形态的变化是导致PLA力学性能优化的一个重要因素^[22-24]。

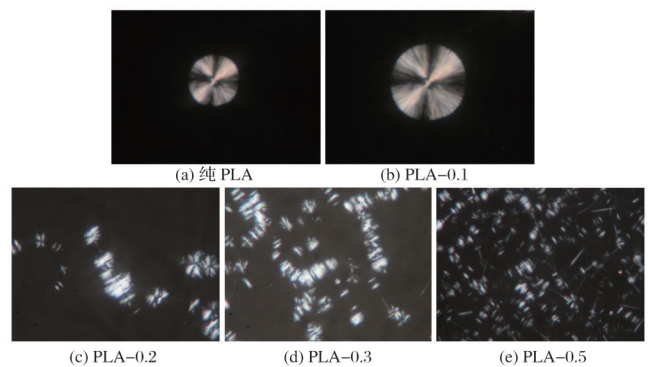


图3 PLA共混物等温结晶后的POM照片
Fig.3 POM images of PLA blends after isothermal crystallization

2.4 PLA共混物结构表征

图4为PLA共混物的SEM照片。从图4可以看出,在纯PLA和PLA-0.1中观察到的是各向同性的球晶结构,而在PLA-0.2和PLA-0.3中,则出现了沿着流动方向取向的类杂化串晶结构。尤其是在PLA-0.3中,TMC-306微纤有较好取向,进而诱导PLA片晶的取向。然而,当TMC-306质量分数增加至0.5%时,TMC-306微纤和PLA片晶的取向均有所下降。这是由于高含量的TMC-306自组装形成的微纤相对较短,在注塑成型过程中,较弱的剪切力不足以使这些微纤沿着流动方向发生取向。

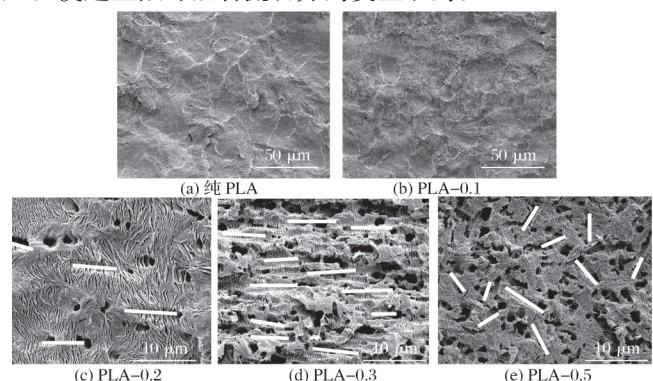


图4 PLA共混物的SEM照片
Fig.4 SEM images of PLA blends

图5为PLA共混物的2D-WAXD谱图。从图5可以看出,纯PLA注塑样条,其结晶结构为球晶,得到的衍射图呈现出各向同性的圆环结构,这表明其形成了由无规排列的

片晶组成的球晶结构。PLA-0.1的衍射图与纯PLA相同,未进行展示。TMC-306质量分数为0.2%~0.5%的PLA共混物2D-WAXD谱图中出现各向异性的散射弧线,这再次证实PLA片晶沿着流动方向发生了取向。

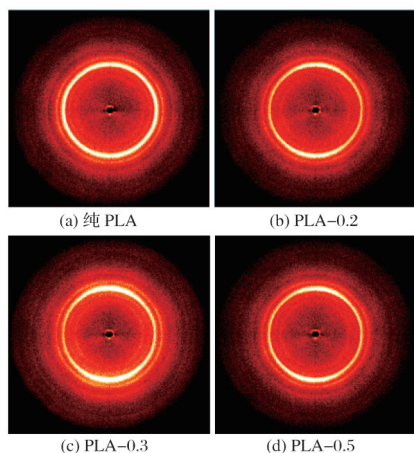


图5 PLA共混物的2D-WAXD谱图
Fig.5 2D-WAXD spectra of PLA blends

表1为样品的取向参数。从表1中可以看出,PLA-0.3的取向度最高,这与图4中SEM观察到的结果吻合。

表1 样品的取向参数

Tab.1 Orientation parameter of samples

样品	f	$\cos^2\varphi$
纯PLA	0.003	0.335
PLA-0.1	-0.006	0.323
PLA-0.2	0.091	0.394
PLA-0.3	0.148	0.432
PLA-0.5	0.077	0.385

3 结论

TMC-306可作为PLA结晶的高效成核剂,加入少量TMC-306即可显著提高PLA的结晶速率。TMC-306能够溶解于PLA熔体中,并在冷却过程中自组装形成微纤,诱导PLA片晶沿微纤长轴生长,调控PLA的结晶形态。根据TMC-306含量的不同,等温结晶后可形成3种不同的结晶形态:类糖葫芦晶、类串晶和类针状晶体。在普通注塑成型的剪切力场作用下,PLA熔体中形成的TMC-306微纤会沿流动方向取向,从而使制品中的PLA片晶高度取向,显著提升其冲击强度、拉伸强度和断裂伸长率。

参考文献

- [1] 孙曦月, 孟德安, 王苗苗, 等. 生物基聚乳酸塑料热解研究进展[J]. 塑料科技, 2025, 53(2): 168-173.
- [2] HUANG C M, BAI H W, XIU H, et al. Matrix crystallization induced simultaneous enhancement of electrical conductivity and mechanical performance in poly (*L*-lactide)/multiwalled carbon nanotubes (PLLA/MWCNTs) nanocomposites[J]. Composites Science and Technology, 2014, 102: 20-27.
- [3] 陈荣源, 张福鹏, 郭欢, 等. 可降解材料增韧聚乳酸的研究进展[J]. 塑料科技, 2025, 53(1): 167-172.
- [4] 明璐, 赵武学, 康凯尔, 等. 聚乳酸材料增韧改性的研究进展[J]. 塑料科技, 2023, 51(7): 116-120.
- [5] 李鑫榕, 梁诗滢, 胥菲菲, 等. 新型生物可降解材料聚乳酸的研究进展[J]. 广州化工, 2024, 52(22): 10-12.
- [6] 郑海燕, 韩丽娜, 封严, 等. 聚乳酸卫生材料的研究进展及应用[J]. 产业用纺织品, 2024, 42(12): 1-7, 19.
- [7] 明璐, 赵武学, 康凯尔, 等. 聚乳酸塑料耐热改性研究进展[J]. 化工新型材料, 2023, 51(增刊2): 97-100.
- [8] MI M M, YU J, LI X Y, et al. Exclusive stereocomplex crystallization of high-molecular-weight poly(*L*-lactide)/poly(*D*-lactide) blends enabled by nucleating agent[J]. Polymer, 2023, 288: 126451.
- [9] LI T Y, GAO Y S, SUN X L, et al. Significantly enhanced crystallization of polylactide Ingeo 4032D by polyethylene ionomer[J]. Polymer, 2024, 290: 126557.
- [10] 罗柏深. 成核剂与增塑剂协同调控聚乳酸结晶行为及机理研究[D]. 广州: 广东工业大学, 2025.
- [11] 肖文昊. 聚乳酸成核剂分子结构设计及其成核机理研究[D]. 广州: 广东工业大学, 2025.
- [12] SEBEK F F G, NGUON O J, BARTOS A, et al. Crystallization of poly (lactic acid) nucleated with the sorbitol TBPMN[J]. Polymer Testing, 2024, 131: 108322.
- [13] 岳军锋, 张洋洋. 异山梨醇基增塑剂与聚乳酸相容性对其结晶形态的影响初探[J]. 塑料科技, 2023, 51(4): 50-53.
- [14] 杨康杰, 周文娟, 方华高. 增韧改性聚乳酸的结晶形态与动力学[J]. 塑料, 2022, 51(3): 7-12.
- [15] CHANG Z H, WANG D F, XU Y Y, et al. Structure and morphology of poly(ϵ -caprolactone) heterogeneous shish-kebab structure induced by poly(lactic acid) nanofibers[J]. Chinese Journal of Polymer Science, 2022, 40(10): 1223-1232.
- [16] 黄巍. 聚乳酸杂化晶体的调控及其性能研究[D]. 福州: 福建工程学院, 2023.
- [17] 李桂丽. 聚乳酸及其可降解复合材料结晶行为与力学性能研究[D]. 郑州: 郑州大学, 2021.
- [18] KUANG T R, JU J J, CHEN F, et al. Coupled effect of self-assembled nucleating agent, Ni-CNTs and pressure-driven flow on the electrical, electromagnetic interference shielding and thermal conductive properties of poly(lactic acid) composite foams[J]. Composites Science and Technology, 2022, 230: 109736.
- [19] FENG Y Q, MA P M, XU P W, et al. The crystallization behavior of poly(lactic acid) with different types of nucleating agents[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2018, 106: 955-962.
- [20] SAEIDLLOU S, HUNEAULT M A, LI H, et al. Poly(lactic acid) crystallization[J]. Progress in Polymer Science, 2012, 37(12): 1657-1677.
- [21] SRITHEP Y, NEALEY P, TURNG L S. Effects of annealing time and temperature on the crystallinity and heat resistance behavior of injection-molded poly(lactic acid)[J]. Polymer Engineering & Science, 2013, 53(3): 580-588.
- [22] GAO P, MASATO D. The effects of nucleating agents and processing on the crystallization and mechanical properties of polylactic acid: A review[J]. Micromachines, 2024, 15(6): 776.
- [23] BAI H W, ZHANG W Y, DENG H, et al. Control of crystal morphology in poly (*L*-lactide) by adding nucleating agent[J]. Macromolecules, 2011, 44(6): 1233-1237.
- [24] LIANG S, WANG K, YANG H, et al. Crystal morphology and tensile properties of LLDPE containing PP fibers as obtained via dynamic packing injection molding[J]. Polymer, 2006, 47(20): 7115-7122.