

引用格式:庄卓欣,李甜甜,金婷婷,等. 木质素接枝右旋聚乳酸的结晶行为及对左旋聚乳酸的结晶促进作用[J]. 北京化工大学学报(自然科学版), 2021, 48(1): 34–40.

ZHUANG ZhuoXin, LI TianTian, JIN TingTing, et al. Crystallization behavior of lignin-grafted-poly(D-lactide) and its promotion effect on poly(L-lactide) crystallization[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural Science), 2021, 48(1): 34–40.

木质素接枝右旋聚乳酸的结晶行为及对左旋聚乳酸的结晶促进作用

庄卓欣 李甜甜 金婷婷 周紫薇 宁振勃* 蒋 妮 甘志华
(北京化工大学 生命科学与技术学院, 北京 100029)

摘 要: 木质素(lignin)作为仅次于纤维素的第二大可再生生物质资源,近年来受到广泛关注并已被应用于高分子材料的改性。本文在对碱木质素烷基化修饰的基础上,利用其丰富的羟基对右旋丙交酯进行开环聚合,制备了一系列不同分子量的烷基化木质素接枝右旋聚乳酸(LGPD)。通过对 LGPD 自身结晶行为的研究表明,木质素的存在能够促进右旋聚乳酸(PDLA)的结晶,提高其吸收紫外线的能力。相对于 4 臂右旋聚乳酸(4a-PDLA),将 LGPD 作为添加剂加入到左旋聚乳酸(PLLA)后更有利于立构复合晶的形成,从而进一步提高了共混材料的结晶能力。

关键词: 木质素; 聚乳酸; 结晶; 改性

中图分类号: V255 **DOI:** 10.13543/j.bhxbzr.2021.01.005

引 言

近年来,可降解聚合物,如聚乳酸(PLA)、聚己内酯(PCL)、聚羟基丁酸(PHB)、聚乙醇酸(PGA)等受到越来越多的关注。其中,PLA 作为极为重要的可生物降解聚合物之一,目前已被广泛研究,其应用范围包括食品包装、一次性家用物品、农业薄膜、药物递送系统和植入式生物医学设备等^[1-3]。同时,它也存在缺陷,如成本高、脆性大、热稳定性差、结晶速率慢等^[4]。物理共混是 PLA 改性的常用而经济的方法^[5],因此选用合适的改性剂就显得尤为重要^[6]。

木质素(lignin)是仅次于纤维素的第二大自然界聚合物,具有抗氧化性和可生物降解性^[7],能够吸收紫外辐射,并具有阻燃性^[8-9]。同时,木质素活性官能团的存在有利于进行化学改性^[10]。已有的研究表明,木质素作为 PLA 的添加剂能够提高其热稳

定性^[11]、弹性模量^[12]等。但由于木质素在聚合物基体中分散程度低^[13],容易出现聚集,影响复合材料的性能^[14]。常用的改良方法是对木质素表面修饰,能有效改善其在 PLA 中的分散性进而提升复合材料的整体性能^[15]。对木质素进行接枝聚合物改性是一种常用的化学修饰方法^[16],Chung 等^[17]的研究表明,对木质素进行接枝修饰后制备的 lignin-g-PLA 能有效增强 PLA 的力学性能及紫外线吸收能力。另外,如果所接枝的聚合物为右旋聚乳酸(PDLA),则该改性剂具备与左旋聚乳酸(PLLA)形成立构复合晶的潜力,从而可以进一步调控材料的性能。这是由于立构复合晶的存在能够提高聚合物的热稳定性^[18],并且它还能作为 PLLA 的结晶成核位点促进 PLLA 的结晶,因此立构晶的引入能够进一步拓宽 PLLA 的应用范围^[19-20]。Liu 等^[21]制备了木质素接枝 PDLA 并比较了接枝不同类型聚乳酸后对 PLLA 共混物性能的影响。但是木质素接枝 PDLA 材料自身的结晶行为还有待于进一步研究,尤其是当木质素所接枝的 PDLA 的分子量发生变化时,木质素结构的存在对其自身结晶行为的影响需要进一步明确。

为此,本文制备了一系列木质素接枝右旋聚乳

收稿日期: 2020-10-19

基金项目: 国家自然科学基金(51603005)

第一作者: 男,1997 年生,硕士生

* 通信联系人

E-mail: zbning@mail.buct.edu.cn

酸(LGPD),并通过调控接枝 PDLA 的分子量研究了 LGPD 自身的结晶行为,在此基础上观察了该改性剂对 PLLA 结晶性能的影响,为木质素的高值化利用以及聚乳酸的改性提供了依据。

1 实验部分

1.1 实验原料和仪器

1.1.1 实验原料

D-丙交酯,荷兰 PURAC 公司,单体在乙酸乙酯中重结晶提纯 3 次;1-溴代正十二烷($n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{Br}$)、辛酸亚锡($\text{Sn}(\text{Oct})_2$)、季戊四醇、乙酰丙酮、2-氯-1,3,2-二噁磷杂戊环,分析纯,Sigma-Aldrich 公司;PLLA(2002D),美国 Nature Works 公司;木质素(相对分子质量 1100,纯度 95%,醇羟基含量 4.625 mmol/g,酚羟基含量 2.673 mmol/g),经酸析法提纯后使用,Sigma-Aldrich 公司;二甲基甲酰胺(DMF)、氯仿、碳酸钾(K_2CO_3)、异丙醇(IPA)、环己醇、无水吡啶,分析纯,北京化工厂有限责任公司。

1.1.2 实验仪器

AVANCE III HD 型 400 MHz 核磁共振能谱仪(NMR),瑞士 Bruker 公司;1525 型凝胶渗透色谱仪(GPC),美国 Waters 公司;Thermo Scientific Multiskan FC 酶标仪,美国 Thermo Fisher 公司;Q2000 型差示扫

描量热仪(DSC),美国 TA Instruments 公司;Optihot 型偏光光学显微镜(POM),日本 Nikon 公司;Linkam THMS-600 型控温热台,德国 Leica 公司。

1.2 材料的制备

1.2.1 LGPD 和 4 臂右旋聚乳酸(4a-PDLA)的合成

首先将酸析法提纯的木质素在真空烘箱中干燥至恒重。称取一定量的 $n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{Br}$ 溶于异丙醇溶液,再称取适量木质素(与 $n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{Br}$ 等质量)和 K_2CO_3 加入反应瓶中,在 130 °C 加热回流 60 h。反应结束后,用去离子水冲洗去除异丙醇等溶剂,冻干后再用正己烷多次冲洗,除去未反应的 $n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{Br}$,烘干后得到烷基化木质素。

在氩气保护下,取一定量 D-丙交酯单体和 $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ 加入反应管,再称取一定量经甲苯共沸除水的烷基化木质素,在 110 °C 下反应 48 h(LGPD1、LGPD2、LGPD3 中丙交酯单体与烷基化木质素的投料质量比分别为 13.7:1、62.5:1 和 139.7:1)。反应结束后,用二氯甲烷/甲醇对产物洗提 3 次,最后将产物在真空烘箱中干燥至恒重(LGPD 的合成路线见图 1)。用于对比的 4a-PDLA 由季戊四醇作为引发剂引发开环反应(D-丙交酯单体和季戊四醇的投料质量比为 58.8:1),采用相同方法进行合成和后处理。

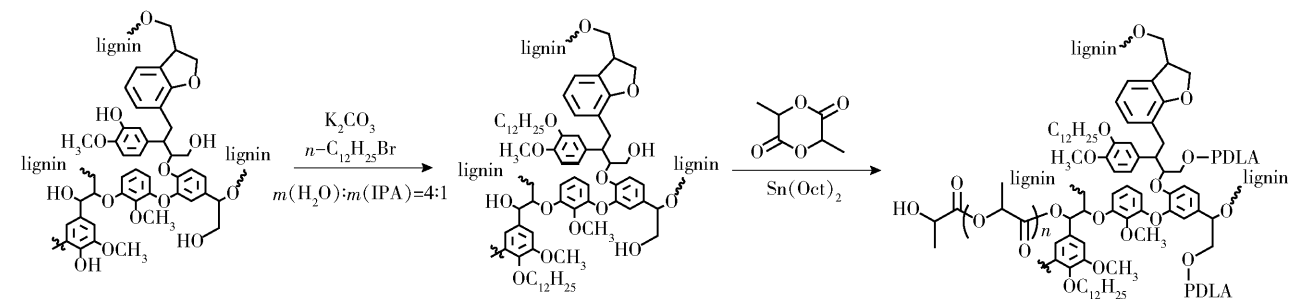


图 1 LGPD 的合成路线

Fig. 1 Synthesis route for LGPD

1.2.2 LGPD/PLLA 及 4a-PDLA/PLLA 共混物的制备

分别取不同分子量的 LGPD 与 PLLA 以 5:95、10:90、15:85、20:80 的质量比在氯仿中进行溶液共混,以上溶液的质量浓度均为 20 mg/mL,溶解搅拌 24 h 后,浇铸到培养皿中,过夜挥发溶剂后,在真空烘箱中干燥至恒重。4a-PDLA/PLLA 共混物按照与 LGPD/PLLA 共混物相同的方法制备。

根据共混物中 LGPD 或 4a-PDLA 质量分数的不同,将共混物简写为 $y\%$ LGPD/PLLA 或 $y\%$ 4a-

PDLA/PLLA,其中 $y\%$ 为 LGPD 或 4a-PDLA 的质量分数。

1.3 材料的测试及表征

1.3.1 NMR 测试

^{31}P NMR 用无水吡啶和氘代氯仿的混合液作为溶剂,环己醇作为内标,含有乙酰丙酮的溶剂作为弛豫溶液,2-氯-1,3,2-二噁磷杂戊环作为磷化试剂,进行磷化反应后半小时内测定 ^{31}P NMR。

^1H NMR 称取 5 mg 样品,用氘代二甲基亚砜(DMSO)充分溶解后测定 ^1H NMR。

1.3.2 GPC 测试

分别称取 5 mg 不同分子量的 LGPD 和 4a-PD-LA, 加入到 1 mL 色谱级四氢呋喃流动相中, 柱温为 40 ℃, 流速为 1 mL/min, 以窄分布聚苯乙烯作为分子量标准物质, 计算样品的相对分子质量及其分布。

1.3.3 紫外-可见光吸收分析

使用多功能酶标仪进行紫外吸收测试, 配制样品(木质素、烷基化木质素、不同分子量的 LGPD 和 PLA)的 DMF 溶液或悬浮液(1 mol/L), 设置波长范围为 100 ~ 800 nm, 记录所得曲线。

1.3.4 DSC 分析

非等温结晶的热历史为: 首先以 40 ℃/min 升温至 200 ℃ 并等温 3 min 消除热历史, 然后以 5 ℃/min 降温至 30 ℃, 最后以 10 ℃/min 升温至 230 ℃, 记录降温及最后的升温曲线。

1.3.5 球晶形貌观察

通过 POM 观察不同分子量 LGPD 和 4a-PDLA 的球晶形貌: 首先以 30 ℃/min 升温至 200 ℃ 并等温 3 min 消除热历史, 然后以 30 ℃/min 降温至 120 ℃ 并等温结晶一定时间。

2 结果与讨论

2.1 不同分子量 LGPD 的合成

图 2(a) 为木质素和烷基化木质素的 ^{31}P NMR 谱图, 可以看到木质素的醇羟基和酚羟基的核磁共振吸收峰分别出现在 150.6 ~ 145、144.6 ~ 137 处, 相对而言, 烷基化木质素的酚羟基的共振吸收峰消失, 说明木质素成功进行了烷基化修饰。从图 2(b) LGPD 的 ^1H NMR 谱图中可以进一步观察到接枝产物在 3.71 (a. 木质素甲氧基)、6.85 (e. 木质素苯环)、4.2 (f. 聚乳酸端基次甲基)、5.1 (g. 聚乳酸重复单元次甲基) 及 1.5 (h. 聚乳酸重复单元甲基) 处的核磁氢谱共振吸收, 证实了 LGPD 制备成功。

从图 3(a) 中 GPC 曲线及表 1 的相关数据可以看出, 3 种 LGPD 的相对分子质量大小顺序为: LGPD3 > LGPD2 > LGPD1; GPC 曲线均为单峰, PDI 均小于 1.6, 说明合成的聚合物的单分散性较好。LGPD 在有机溶剂中的分散实验结果(图 3(b))表明所有接枝聚合物在氯仿中的分散性良好, 相对而言, 纯木质素在氯仿中静置 24 h 后出现明显的沉淀。以上结果进一步证实了接枝聚合物制备成功。

2.2 LGPD 的紫外吸收能力

从图 4 中可以发现 PLA 的最大吸收波长为

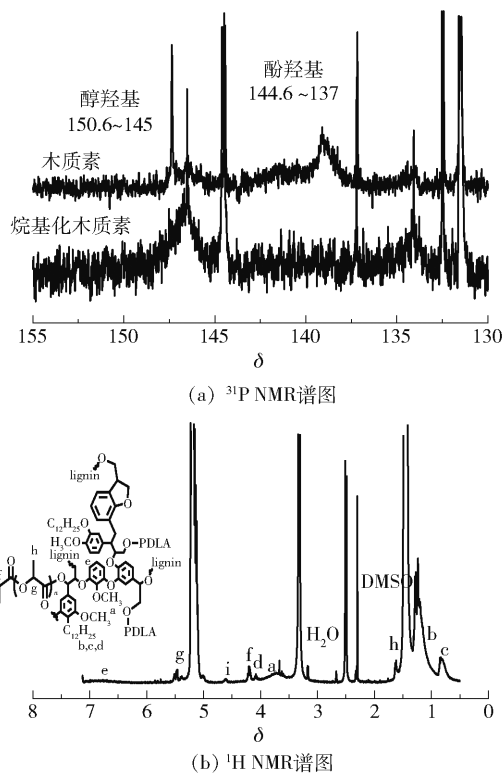
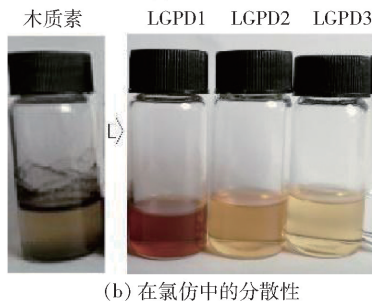
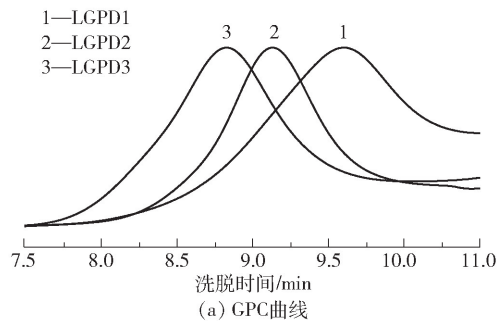


图 2 木质素和烷基化木质素的 ^{31}P NMR 谱图以及 LGPD 的 ^1H NMR 谱图

Fig. 2 ^{31}P NMR spectra of lignin and alkylated lignin, and ^1H NMR spectrum of LGPD



(b) 在氯仿中的分散性

图 3 不同分子量 LGPD 的 GPC 曲线和在氯仿中的分散性

Fig. 3 GPC curves and dispersibility in chloroform of LGPD with different molecular weights

264 nm; 木质素的最大吸收波长在 270 ~ 330 nm 范围内; 烷基化木质素的最大吸收波长范围改变, 在

表 1 不同分子量 LGPD 和 4a-PDLA 的相关参数

Table 1 Related parameters of LGPD with different molecular weights and 4a-PDLA					
样品	$M_n^a)$	$M_w^b)$	PDI ^{c)}	$M_n^d)$	产率/%
LGPD1	5 600	8 800	1. 56	1 300	66
LGPD2	15 000	17 500	1. 17	2 000	91
LGPD3	18 500	24 700	1. 33	2 300	98
4a-PDLA	10 430	15 382	1. 47	2 000	96

a—GPC 分析得出的数均相对分子质量;b—GPC 分析得出的重均相对分子质量;c—聚合物分散性指数;d—¹H NMR 谱图分析得出的每个臂上的 PDLA 嵌段分子量。

277 ~ 305 nm 之间;LGPD 相对于 PLA 的最大吸收波长范围扩大(263 ~ 283 nm),同时随着 LGPD 分子量的减少,聚乳酸在 LGPD 中的含量减少,紫外吸收的强度逐渐增强。以上结果说明 PDLA 接枝到烷基化木质素后提升了 PDLA 材料的紫外吸收能力。

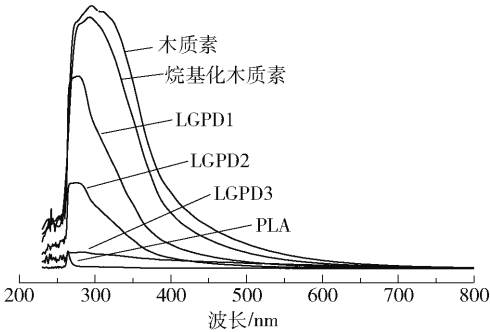


图 4 木质素、烷基化木质素、不同分子量 LGPD 和 PLA 的紫外-可见吸收光谱

Fig. 4 UV-visible absorption spectra of lignin, alkylated lignin, LGPD with different molecular weights, and PLA

2.3 不同分子量 LGPD 的结晶行为

图 5(a)为 4a-PDLA 和不同分子量 LGPD 的非等温结晶 DSC 曲线,结合表 2 可知,不同分子量 LGPD 的结晶温度和结晶焓值不同, LGPD 分子量越大,则结晶温度和结晶焓值越高,结晶速率越快,结晶能力提升;值得注意的是与 LGPD2 分子量相近的 4a-PDLA 在降温过程中难以观察到结晶峰,说明木质素结构的存在相对于四臂结构更能促进 PDLA 的结晶。从图 5(b)中可以看出,随着 LGPD 分子量的增大,其熔点升高,并且 LGPD2 的熔点和熔融焓值都明显高于 4a-PDLA,再次说明木质素结构的存在更有利于 PDLA 的结晶。

为进一步对不同分子量 LGPD 的结晶行为进行研究,通过 POM 观察了球晶形貌。从图 6 中可以看

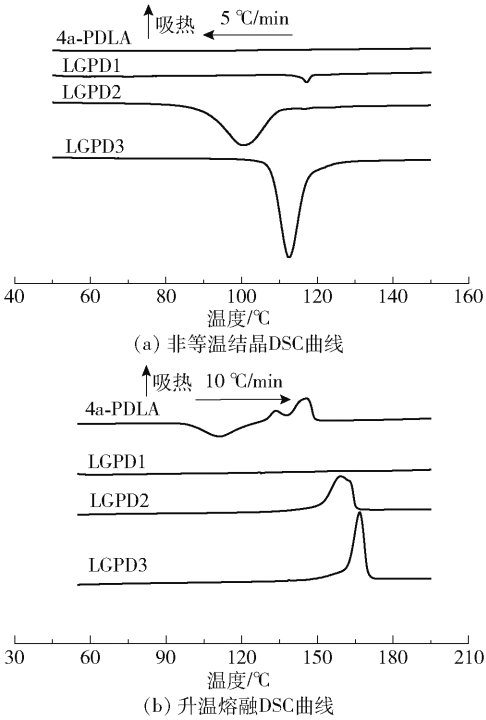


图 5 4a-PDLA 和不同分子量 LGPD 的非等温结晶和升温熔融 DSC 曲线

Fig. 5 DSC curves of non-isothermal crystallization and melting of 4a-PDLA and LGPD with different molecular weights

表 2 4a-PDLA 和不同分子量 LGPD 的非等温结晶及升温熔融 DSC 特征参数

Table 2 DSC characteristic parameters for non-isothermal crystallization and melting of 4a-PDLA and LGPD with different molecular weights						
样品	$T_c^a) / ^\circ\text{C}$	$T_{cc}^b) / ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{cc}^c) / (\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$\Delta H_c^d) / (\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$T_m^e) / ^\circ\text{C}$	$\Delta H_m^f) / (\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$
4a-PDLA	-	111. 7	37. 7	-	133. 2	27. 9
LGPD1	-	-	-	-	157. 4	1. 6
LGPD2	100. 4	-	-	53. 4	159. 3	66. 8
LGPD3	112. 5	-	-	64. 0	166. 8	75. 9

a—在非等温结晶过程中形成均质晶的结晶温度;b—在升温过程中形成均质晶的结晶温度;c—在升温过程中冷结晶的放热焓;d—在非等温结晶过程中形成均质晶的放热焓;e—均质晶的熔点;f—均质晶的熔融焓;- 为无数据。

出, LGPD1 样品难以结晶,经过 100 min 的等温后观察不到球晶形貌。LGPD2 和 LGPD3 样品均呈现出球晶形貌,相对于 4a-PDLA,这 2 个样品球晶的数目明显增加,即成核点数量明显增加。以上结果说明木质素的存在能够促进 PDLA 的结晶成核,从而加快结晶速率。

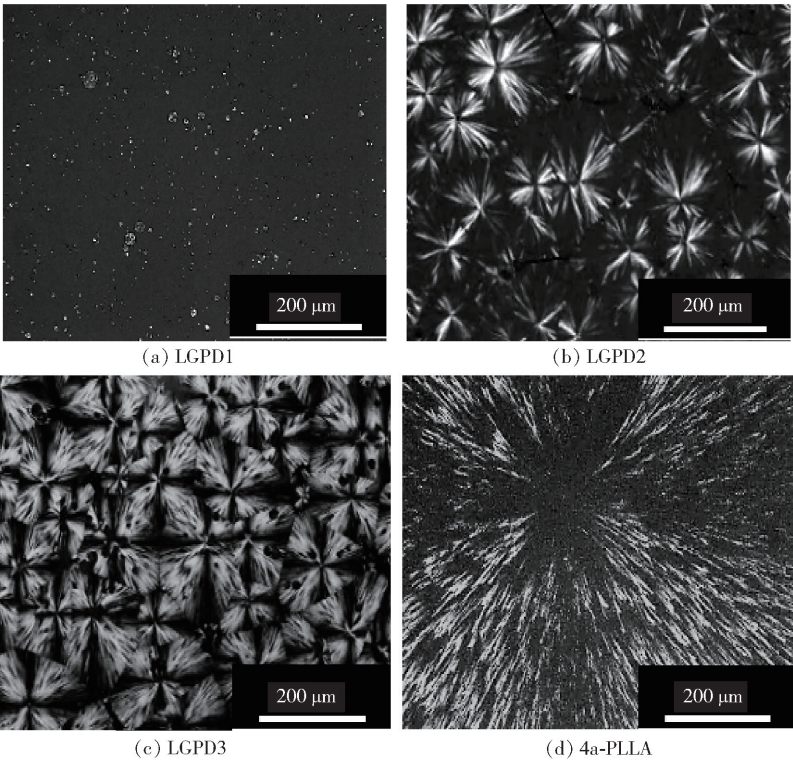


图6 不同分子量 LGPD 和 4a-PDLA 的等温结晶球晶形貌

Fig.6 Spherulitic morphologies of isothermal crystallization of LGPD with different molecular weights and 4a-PDLA

2.4 LGPD/PLLA 共混物的结晶行为

为了研究木质素化学结构的存在对立构复合晶形成的影响,比较了不同分子量 LGPD 和 4a-PDLA 分别与 PLLA 按照不同比例混合形成的共混物的非等温结晶行为。虽然 LGPD1 自身的结晶能力低于 4a-PDLA(图 5(b)中 LGPD1 没有明显的熔融峰,

图 6(a)中难以观察到球晶形貌),但是从图 7(a)中可以看出, LGPD1/PLLA 共混物在非等温结晶过程中,立构晶的结晶温度明显高于 4a-PDLA/PLLA 共混物的结晶温度。而 LGPD2/PLLA 和 LGPD3/PLLA 的共混物在非等温结晶过程中立构晶的结晶温度也明显高于 4a-PDLA/PLLA 共混物的结晶温度。这

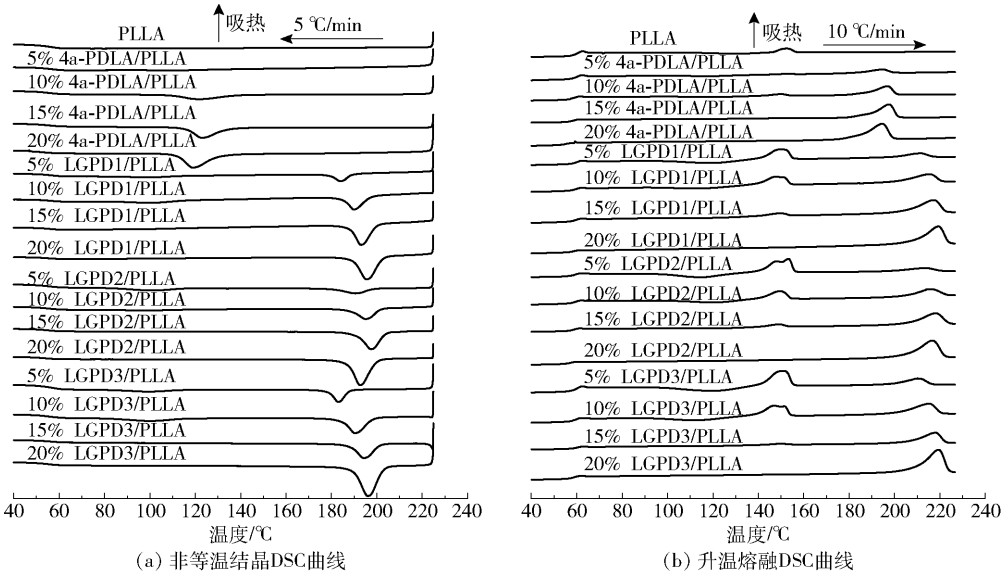


图7 4a-PDLA/PLLA 和 LGPD/PLLA 共混物的非等温结晶和升温熔融 DSC 曲线

Fig.7 DSC curves of non-isothermal crystallization and melting of 4a-PDLA/PLLA and LGPD/PLLA blends

说明木质素结构的存在相对于 4 臂结构更能促进共混物中立构晶的形成。图 7(b) 和表 3 表明 LGPD1/PLLA 共混物体系形成的立构晶的熔点 (211.4 ~ 219.1 °C) 高于 4a-PDLA/PLLA 共混物中立构晶的

熔点 (194.6 ~ 197.6 °C)。在相同分子量 LGPD/PLLA 共混体系中,随着 LGPD 质量分数的增加,形成的立构晶的量增加 (见表 3 中 ΔH_{m2} 值)。

表 3 4a-PDLA/PLLA 和 LGPD/PLLA 共混物的非等温结晶和升温熔融 DSC 特征参数
Table 3 DSC characteristic parameters for non-isothermal crystallization and heat melting of 4a-PDLA/PLLA and LGPD/PLLA blends

样品	$T_{c1}^a/^\circ\text{C}$	$T_{c2}^b/^\circ\text{C}$	$T_{m1}^c/^\circ\text{C}$	$T_{m2}^d/^\circ\text{C}$	$\Delta H_{m1}^e/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$\Delta H_{m2}^f/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$
PLLA	131.1	—	152.6	—	4.6	—
5% 4a-PDLA/PLLA	112.8	—	152.2	194.7	0.7	6.5
10% 4a-PDLA/PLLA	121.9	—	150.0	196.8	2.5	15.6
15% 4a-PDLA/PLLA	123.1	—	148.3	197.6	0.4	22.9
20% 4a-PDLA/PLLA	118.9	—	148.8	194.6	0.5	29.0
5% LGPD1/PLLA	99.9	184.1	149.3	211.4	17.3	9.5
10% LGPD1/PLLA	102.4	189.9	147.7	215.7	15.2	18.5
15% LGPD1/PLLA	—	193.8	149.2	217.4	5.3	27.0
20% LGPD1/PLLA	—	195.5	—	219.1	—	32.4
5% LGPD2/PLLA	101.1	190.4	153.1	213.7	24.7	8.2
10% LGPD2/PLLA	99.0	195.2	150.4	214.1	13.5	16.5
15% LGPD2/PLLA	—	197.5	149.3	218.0	4.1	23.4
20% LGPD2/PLLA	—	192.6	—	217.7	—	36.7
5% LGPD3/PLLA	99.9	182.9	149.4	210.2	17.3	9.5
10% LGPD3/PLLA	102.4	190.5	148.3	215.5	15.2	18.5
15% LGPD3/PLLA	—	194.4	148.8	218.0	5.3	27.0
20% LGPD3/PLLA	—	196.1	—	219.4	—	32.4

a—在非等温结晶过程中均质晶的结晶温度;b—在非等温结晶过程中立构晶的结晶温度;c—均质晶的熔点;d—立构晶的熔点;e—均质晶的熔融焓;f—立构晶的熔融焓;—为无数据。

3 结论

本文利用烷基化木质素表面羟基作为引发位点对 D-丙交酯进行开环聚合,合成一系列不同分子量的 LGPD;通过对其自身结晶行为的研究表明,在 PDLA 中化学键合的木质素的存在能够促进 PDLA 的结晶,主要发挥成核点的作用,同时提高了聚乳酸吸收紫外线的能力;LGPD 作为添加剂加入到 PLLA 中,有利于立构复合晶的形成,从而提高了材料的结晶能力。

参考文献:

[1] YANG W J, WENG Y X, PUGLIA D, et al. Poly(lactic acid)/lignin films with enhanced toughness and anti-oxidation performance for active food packaging[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 144: 102 – 110.

[2] DA SILVA D, KADURI M, POLEY M, et al. Biocompatibility, biodegradation and excretion of polylactic acid (PLA) in medical implants and theranostic systems[J].

Chemical Engineering Journal, 2018, 340: 9 – 14.

[3] SHARMA R, JAFARI S M, SHARMA S. Antimicrobial bio-nanocomposites and their potential applications in food packaging[J]. Food Control, 2020, 112: 107086.

[4] NOFAR M, SACLIGIL D, CARREAU P J, et al. Poly (lactic acid) blends: processing, properties and applications[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2019, 125: 307 – 360.

[5] LIM L T, AURAS R, RUBINO M. Processing technologies for poly(lactic acid) [J]. Progress in Polymer Science, 2008, 33(8): 820 – 852.

[6] NAMPOOTHIRI K M, NAIR N R, JOHN R P. An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research[J]. Bioresource Technology, 2010, 101 (22): 8493 – 8501.

[7] THAKUR V K, THAKUR M K. Recent advances in green hydrogels from lignin: a review[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2015, 72: 834 – 847.

[8] TOH K, NAKANO S, YOKOYAMA H, et al. Anti-deterioration effect of lignin as an ultraviolet absorbent in polypropylene and polyethylene[J]. Polymer Journal, 2005,

- 37(8): 633–635.
- [9] RÉTI C, CASETTA M, DUQUESNE S, et al. Flammability properties of intumescent PLA including starch and lignin[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2008, 19(6): 628–635.
- [10] NORGRÉN M, EDLUND H. Lignin: recent advances and emerging applications[J]. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2014, 19(5): 409–416.
- [11] GORDOBIL O, DELUCIS R, EGÜÉS I, et al. Kraft lignin as filler in PLA to improve ductility and thermal properties[J]. *Industrial Crops and Products*, 2015, 72: 46–53.
- [12] KUMAR A, TUMU V R, CHOWDHURY S R, et al. A green physical approach to compatibilize a bio-based poly(lactic acid)/lignin blend for better mechanical, thermal and degradation properties[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2019, 121: 588–600.
- [13] DA SILVA T F, MENEZES F, MONTAGNA L S, et al. Effect of lignin as accelerator of the biodegradation process of poly(lactic acid)/lignin composites[J]. *Materials Science & Engineering B*, 2019, 251: 114441.
- [14] SUN Y, YANG L P, LU X H, et al. Biodegradable and renewable poly(lactide)-lignin composites: synthesis, interface and toughening mechanism[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(7): 3699–3709.
- [15] KAI D, TAN M J, CHEE P L, et al. Towards lignin-based functional materials in a sustainable world[J]. *Green Chemistry*, 2016, 18(5): 1175–1200.
- [16] SUN Y Q, MA Z W, XU X D, et al. Grafting lignin with bioderived polyacrylates for low-cost, ductile, and fully biobased poly(lactic acid) composites[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8(5): 2267–2276.
- [17] CHUNG Y L, OLSSON J V, LI R J, et al. A renewable lignin-lactide copolymer and application in biobased composites[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2013, 1(10): 1231–1238.
- [18] LEE S, KIMOTO M, TANAKA M, et al. Crystal modulus of poly(lactic acid)s, and their stereocomplex[J]. *Polymer*, 2018, 138: 124–131.
- [19] ZHU Y Q, ROMAIN C, WILLIAMS C K. Sustainable polymers from renewable resources[J]. *Nature*, 2016, 540(7633): 354–362.
- [20] ZHOU C B, LI H F, ZHANG W Y, et al. Thermal strain-induced cold crystallization of amorphous poly(lactic acid)[J]. *CrystEngComm*, 2016, 18(18): 3237–3246.
- [21] LIU R, DAI L, HU L Q, et al. Fabrication of high-performance poly(L-lactic acid)/lignin-graft-poly(D-lactic acid) stereocomplex films[J]. *Materials Science & Engineering C*, 2017, 80: 397–403.

Crystallization behavior of lignin-grafted-poly(D-lactide) and its promotion effect on poly(L-lactide) crystallization

ZHUANG ZhuoXin LI TianTian JIN TingTing ZHOU ZiWei NING ZhenBo*
JIANG Ni GAN ZhiHua

(College of Life Science and Technology, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: As the second most plentiful renewable biomass resource after cellulose, lignin has received extensive recent attention and has been used in the modification of polymer materials. In this work, lignin-grafted-poly(D-lactide) (LGPD) materials with different molecular weights have been synthesized by D-lactide ring-opening polymerization using a modified alkaline lignin alkylation process. The crystallization behavior of the products was studied by differential scanning calorimetry (DSC). The results showed that the presence of lignin accelerated the crystallization of PDLA and enhanced its UV-absorbing ability. Compared with a four-arm poly(D-lactide) (4a-PDLA), LGPD was better able to promote the formation of stereocomplex crystallites (SC) with poly(L-lactide) (PLLA) and thus improved the crystallizing ability of the material.

Key words: lignin; poly(lactic acid); crystallization; modification

(责任编辑: 于少云)