

L'ECOLE DOCTORALE MATIÈRE, MOLÉCULES ET MATÉRIAUX EN PAYS DE LOIRE

Année 2013

N° attribué par la bibliothèque

--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

Préparation, structure et stabilité des nanocomposites biodégradables à base de polylactide

THÈSE DE DOCTORAT

Discipline : Science des Matériaux

Spécialité : Physique

Présentée et soutenue publiquement par

Wei-Wei WANG

Le 27 Mai 2013, à L'Université de Sichuan (Chine) devant le jury ci-dessous

Président, Rapporteur	M. Zuowan ZHOU, Professeur, South West Jiaotong University, Chine
Rapporteur	M. Xiaobo LIU, Professeur, University of Electronic Science & Technology of China, Chine
Examineurs	M. Thien-Phap NGUYEN, Professeur, Université de Nantes, France
	M. Yi DAN, Professeur, Université de Sichuan, Chine
Invité	M. Bertrand GARNIER, Chargé de recherche, CNRS, Université de Nantes, France

Directeur de thèse: M. Thien-Phap NGUYEN, Professeur, Université de Nantes

Co-encadrant : Mme. Yi DAN, Professeur, Université de Sichuan

ED : (Uniquement pour STIM et SPIGA)

四川大學

博 士 学 位 论 文

题 目 聚乳酸基复合材料的制备、结构及
 紫外光稳定性的研究

作 者 王维维 完成日期 2013 年 5 月 日

培 养 单 位 四川大学高分子研究所

南特大学让·卢克塞尔材料研究所(法国)

指 导 教 师 淡 宜 教授

阮善法 教授

专 业 材 料 学

研 究 方 向 材料制备与机理

授予学位日期 2013 年 6 月 日

四川大学博士学位论文

聚乳酸基复合材料的制备、结构及紫外光稳



学位申请人 王 维 维

学 科 专 业 材 料 学

研 究 方 向 材料制备与机理

指 导 教 师 淡 宜 教授

Prof. Yi Dan

阮善法 教授

Prof. Thien-Phap Nguyen

高分子材料工程国家重点实验室·四川大学高分子研究所

南特大学让·卢克塞尔材料研究所(法国)

二〇一三年五月·成都

A Dissertation for the Degree of Doctor in Engineering

**Preparation, structure and UV-stability
of**



polylactide-based composites

Candidate	Wei-Wei Wang
Major	Material Science
Speciality	Materials Preparation & Mechanism
Supervisors	Prof. Yi Dan Prof. Thien-Phap Nguyen

State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering of China

Polymer Research Institute of Sichuan University

Institut des Matériaux Jean Rouxel, Université de Nantes, France

May 2013, Chengdu

聚乳酸基复合材料的制备、结构及紫外光稳定性的研究

材料学专业

博士生: 王维维 指导教师: 淡宜 教授, 阮善法 教授

摘要

聚乳酸来源于可再生资源, 力学性能优良, 可生物降解, 在绿色包装材料领域有广阔的应用前景。室外环境中的湿度、氧气、紫外线等因素会严重影响聚乳酸的性能, 缩短聚乳酸制品的使用寿命, 制约了聚乳酸的推广应用。研究聚乳酸的降解过程以及稳定化研究对于拓展聚乳酸在包装材料领域的实际深入的应用具有重要意义。因此, 本文提出研究聚乳酸基复合材料的制备、结构、热性能、结晶性能及紫外光稳定性。研究内容分为三个部分: 第一部分(本文第二章)基于共混法制备聚乳酸/二氧化钛(PLLA/TiO₂)复合材料, 研究复合材料的结构、热稳定性和紫外稳定性, 并且研究不同分子量的聚乳酸、不同结晶结构的 TiO₂ 粒子对复合材料紫外光稳定性的影响; 第二部分(本文第三章)基于原位聚合法制备 PLLA/TiO₂ 复合材料, 研究复合材料的结构、热稳定性和紫外稳定性以及不同结晶结构的二氧化钛粒子对复合材料紫外光稳定性的影响; 第三部分(本文第四章)基于溶液共混法制备聚乳酸/壳聚糖(PLLA/chitosan)共混材料, 研究共混材料的结构、紫外光稳定性以及不同组分构成对共混材料性能的影响。

在第一部分研究内容中, 我们首先通过丙交酯的开环聚合制备得到分子量从 2 200 到 436 000 g/mol 的一系列聚乳酸, 然后通过旋转涂膜和溶液浇铸成膜的方法制备得到聚乳酸/二氧化钛复合薄膜, 表征了聚乳酸的分子结构, 研究了聚乳酸分子量的调控方法以及 PLLA/TiO₂ 复合薄膜的结构及紫外光稳定性, 主要结果如下:

- 在聚乳酸的合成中, 反应时间、单体与引发剂的摩尔比对合成的聚乳酸

的数均分子量和分子量分布影响很大：反应时间过长，聚乳酸的分子量会由于发生副反应或发生降解过程而降低；聚乳酸的分子量可通过调节单体与引发剂的摩尔比来调控。聚乳酸的化学结构通过傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 和核磁共振波谱 $^1\text{H-NMR}$ 光谱证实。

➤ 在 PLLA/ TiO_2 复合薄膜中，我们采用了两种不同晶型的纳米 TiO_2 粒子 (金红石型与锐钛矿型)，纳米粒子的尺寸约 50 nm。我们利用了 FTIR、X-射线衍射 (XRD)、扫描电子显微镜 (SEM) 等测试手段研究了复合薄膜的化学结构、结晶结构和表面形貌。FTIR 结果显示，加入 TiO_2 粒子后，复合薄膜的吸收光谱中出现了 PLLA 与 TiO_2 的特征峰，但没有明显的新吸收峰，说明乳酸与 TiO_2 没有发生化学反应。XRD 结果表明，加入到聚乳酸基体中 TiO_2 晶型没有发生改变，并且 TiO_2 的加入对聚乳酸结晶的影响不明显。SEM 结果表明， TiO_2 粒子均匀分布于聚乳酸基体中，少量 TiO_2 的团聚体暴露在复合材料薄膜的表面，尺寸在数百纳米。

➤ 将 PLLA/ TiO_2 复合薄膜在 254 nm 紫外辐照下放置一定时间，进行人为加速紫外老化处理，然后通过 FTIR，SEM，XRD 和在紫外-可见吸收光谱 (UV-vis) 研究 TiO_2 的晶体结构及聚乳酸分子量对 PLLA/ TiO_2 复合材料紫外光稳定性的影响。UV-vis 结果表明，金红石型纳米 TiO_2 对聚乳酸具有良好的紫外光屏蔽效果，显著提高了聚乳酸的抗紫外线性能；然而锐钛型纳米 TiO_2 的加入，使复合材料在紫外光辐照下表现出比纯聚乳酸更快的降解过程。纳米 TiO_2 在紫外光辐照下对聚乳酸降解过程的作用效果差异性可以从纳米 TiO_2 粒子两种晶型在紫外光辐照下的光屏蔽/光催化作用的竞争得到解释。在紫外光辐照下，金红石型和锐钛矿型纳米 TiO_2 价带电子均会被激发而跃迁到导带，在价带形成光生空穴，但前者由于禁带宽度 (3.0 eV) 比后者的禁带宽度 (3.2 eV) 窄，光生电子与光生空穴的复合几率更大，从而可以将紫外光的能量以辐射的方式释放，起到光屏蔽效果；而锐钛矿型 TiO_2 中光生电子由于禁带宽度较大，则更容易迁移到纳米粒子表面，催化表面吸附物质的光化学反应，形成活泼的羟基自由基，催化聚合物降解。XRD 结果表明，紫外光辐照 10 小时后，PLLA/ TiO_2 复合薄膜中聚乳酸的特征衍射峰强度呈现出不同程度的增加，这可能是由两种因素引起的：第一种因素是紫外灯照射下，环境温度升高，而聚乳酸是一种半结晶聚合物，不完善的结晶及无定形区可能继续发生结晶过程；第二种原因是聚乳酸分子链断裂，生成的低分子量光解产物在复合材料基体中起到增塑剂的作用，导致聚乳酸结晶增强。

在第二部分的研究内容中，我们利用纳米 TiO_2 粒子表面的羟基作为丙交酯开环聚合的引发剂，通过原位聚合的方法制备了 PLLA/ TiO_2 复合材料。通过

FTIR、XRD、TGA、SEM、UV-vis 以及拉曼光谱 (Raman) 研究了复合材料的结构及紫外光稳定性，主要结果如下：

➤ 原位聚合法制备 PLLA/TiO₂ 复合材料的化学结构：在 TiO₂ 纳米粒子 FTIR 光谱中，在波数 3428 cm⁻¹ 处观察到羟基的吸收峰，纳米粒子表面的羟基为通过原位聚合的方法在 TiO₂ 粒子表面接枝聚乳酸提供了可行性。金红石型 TiO₂ 与锐钛矿型 TiO₂ 的 FTIR 光谱基本一致，但通过拉曼光谱可以观察到两者具有不同的吸收峰。PLLA/TiO₂ 复合材料的红外光谱中出现了 PLLA 和 TiO₂ 的特征吸收峰，表明丙交酯在 TiO₂ 纳米粒子表面羟基的作用下发生了开环聚合，生成了聚乳酸。XRD 图谱显示，复合材料中金红石型 TiO₂ 和锐钛矿型 TiO₂ 显示出不同的衍射峰，与聚合前的 TiO₂ 的衍射峰位置一致，表明 TiO₂ 晶型并未随着表面接枝上聚乳酸而发生改变；同时，复合材料中聚乳酸的结晶衍射峰也与纯聚乳酸基本一致，表明 TiO₂ 粒子表面接枝聚乳酸的结晶结构与纯聚乳酸相同。TGA 结果显示，PLLA/TiO₂ 复合材料的起始分解温度相较于纯聚乳酸从 232 °C 升高到 289 °C，并且复合材料最快分解温度也高于纯聚乳酸，表明纳米 TiO₂ 粒子有利于提高聚乳酸的热稳定性。SEM 结果显示，纳米 TiO₂ 粒子分散于聚乳酸基体中，粒子尺寸约为 50 nm，通过旋转涂膜法制备得到的薄膜的厚度大约 200 nm；然而在薄膜的表面分布有少量团聚的纳米粒子，粒子的团聚作用可能是纳米粒子表面的羟基作用所致。

➤ 原位聚合法制备 PLLA/TiO₂ 复合材料的紫外光稳定性：在复合材料的制备中使用了两种晶型的纳米 TiO₂ 粒子，锐钛矿型和金红石型，研究了紫外光辐照时间对纳米 TiO₂ 粒子与 PLLA/TiO₂ 复合材料的紫外光稳定性之间相关性的影响。FTIR 结果表明 PLLA/TiO₂ 复合材料与纯聚乳酸在紫外光作用下的降解过程中光解产物不同，聚乳酸主要生成羧酸及酸酐等光解（结构）产物，而复合材料的光解产物可能是羧酸酯，甚至进一步降解成一氧化碳等小分子，而含有锐钛矿型和金红石型的复合材料的 FTIR 类似，说明 TiO₂ 粒子在紫外光作用下可以催化周围包覆的聚乳酸。UV-vis、XRD 和 SEM 结果表明，金红石型 TiO₂ 粒子起到光屏蔽剂的作用，使材料紫外光稳定性提高，而锐钛矿 TiO₂ 粒子则作为光降解催化剂，加速聚乳酸紫外光降解。DSC 的结果显示，包埋在薄膜基体中的锐钛矿型 TiO₂ 与金红石型 TiO₂ 表现出同样的光屏蔽的效果。

在第三部分研究内容中，我们根据水-醋酸-氯仿三元溶剂体系的相图，在三元混合溶剂中通过两步法制备得到均匀的聚乳酸/壳聚糖 (PLLA/CHS) 共混物薄膜。通过 ATR-FTIR、UV-vis、XRD、TGA、DSC 和 SEM 等测试手段研究了共混物薄膜的结构、表面形貌及紫外光稳定性，主要结果如下：

➤ 纯聚乳酸及壳聚糖薄膜是均匀的，但由于两个组分之间的不相容性，共

混物薄膜中两个组分之间存在（微）相分离，影响到薄膜的透明度。在共混物薄膜的红外光谱中可以观察到纯壳聚糖和纯聚乳酸的特征峰，没有出现明显的新吸收峰，表明两种组分之间没有发生化学反应。将共混物薄膜置于 254 nm 的紫外光下照射不同时间，研究了共混物薄膜的紫外光稳定性，紫外吸收光谱结果表明聚乳酸的加入可以改善壳聚糖的紫外稳定性，通过调节聚乳酸壳聚糖不同的比例，可以调节在共混物在紫外光作用下的降解过程。

关键词：聚乳酸；二氧化钛；壳聚糖；复合材料；旋转涂膜；溶液共混；原位聚合；紫外光稳定性

Preparation, structure and stability of biodegradable polylactide-based composites

Major: Material Science **Graduate:** Wei-Wei Wang

Supervisor: Prof. Yi Dan, Prof. Thien-Phap Nguyen

ABSTRACT

Poly(*L*-lactide) (PLLA), which is produced from renewable agricultural resources, has good mechanical properties and biodegradability, making it to be a promising material in green packaging industry. Its degradation in natural conditions is an asset, but the degradation of PLLA is strongly accelerated by ultraviolet (UV) light, oxygen and moisture exposure, which deteriorates its properties, shortens the useful time of products, and restricts its potential application. It is of great significance to investigate the degradation and stability of PLLA under UV exposure for widening its application in packaging industry. The goals of this work are to investigate the preparation, characterization of polylactide-based composites with different components, and to investigate the effects of the second components on the crystallinity and UV-stability of composites. This study is divided into three parts. The first part (Chapter 2) is about the preparation of polylactide/titane dioxide (TiO₂) nanocomposites by solution blending, and the effects of molecular weight of PLLA and the polymorphs of TiO₂ on the UV-stability of PLLA; the second part (Chapter 3) is about the preparation of polylactide/TiO₂ nanocomposites by in situ polymerization, and the effects of the grafting of PLLA on the surface of TiO₂ on the thermal stability, crystallinity and UV-stability of PLLA; the third part (Chapter 4) is devoted to the preparation of polylactide/chitosan composites via solution blending, and the structure and UV-stability of composites.

In the first part, polylactides of different molecular weight ranging from 2 200 to 436 000 g/mol were synthesized by ring opening polymerization of lactide (LLA); then films of PLLA/TiO₂ composites were prepared by spin coating and solution

casting; the structure and properties were studied.

➤ The effects of the reaction time and the mole ratio of monomer to initiator on the number average molecular weight and the dispersity of molecular weight of obtained polylactide, were investigated. The molecular weight of PLLA would decrease because of the side reaction during the polymerization or the degradation of PLLA if the reaction time was too long, and the molecular weight of PLLA could be controlled by changing the mole ratio of LLA to initiator. The chemical structure of polylactide was confirmed by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and $^1\text{H-NMR}$ spectroscopy. The DSC results show that polylactide is semi-crystalline polymer, and the crystallinity of PLLA decreases when the molecular weight of PLLA increases; the glass transition temperature of PLLA increases with the increase in molecular weight of PLLA, and finally stabilizes at about 62 °C; the temperature of crystallization increased first and then decreased when the molecular weight increased. TGA results show a trend that the initial decomposition temperature increased and the termination decomposition temperature increased first and then decreased, when the molecular weight of PLLA increases.

➤ Two polymorphs of TiO_2 nanoparticles, were employed into PLLA/ TiO_2 composites, and the size of the particles is about 50 nm. The chemical structure, crystallinity, and morphology of composite thin films were analyzed by FTIR, X-ray diffraction (XRD), and scanning electron microscopy (SEM). FTIR results indicate that there is no reaction between the two components because no new band is observed on the FTIR spectra of composites compared with that of pure PLLA and pure TiO_2 . XRD results indicate that the crystal structure of PLLA is not influenced by the corporation with TiO_2 particles. SEM photos show that TiO_2 particles are dispersed in the bulk of composites and a few aggregations of TiO_2 were also observed on the surface of composite films with the size of several hundred of nanometres.

➤ The PLLA/ TiO_2 composite films were exposed to UV light for different periods, and the effects of molecular weight of PLLA and the crystal structure of TiO_2 on the stability of PLLA were studied by FTIR, SEM, XRD and UV absorption spectra. UV absorption results indicate that when rutile TiO_2 was added into PLA matrix resin, the composites exhibit good light shielding effects, and anti-UV performance of PLLA is significantly improved; when anatase TiO_2 was added into matrix resin, the composites show strong instability and quickly degrade. The

difference can be explained by the competition of the photocatalytic and photo-screening effects of the different polymorphs of TiO_2 under UV exposure. when exposed to UV light, TiO_2 absorbs a photon having energy equal to or higher than its band gap, and the energy of UV light can be transferred to electrons (e^-) in the valence band (VB). The electron will be excited to the conduction band (CB), leaving a free hole (h^+) in the VB. Since the band gap of rutile TiO_2 is narrower than that of anatase TiO_2 , the photo-generated electrons and holes can recombine on the surface or in bulk, and release energy in the form of heat or photons, playing a photo-screening role in the composites. As for anatase TiO_2 , these charge carriers can also migrate randomly to the surface and react with adsorbed acceptor or donor molecules, respectively, and the formation of hydroxyl radicals from oxygen or water u results in chain scission leading to the polymer degradation. Various types of titania have different photocatalytic activities, and anatase TiO_2 is usually considered to be more active than rutile TiO_2 . XRD results reveal that the X-ray diffraction peak intensity increases after UV irradiation for 10 h, it can be attributed to the fact that some polymer chains are cleaved and some low-molecular weight photoproducts are generated, which improves the crystallization process; the increase of the environment temperature due to the UV irradiation may also attribute to the crystallization of PLLA.

In the second part, PLLA/ TiO_2 hybrid nanocomposites were synthesized by *in situ* polymerization on the surface of TiO_2 nanoparticles through ring-opening polymerization of lactide. The chemical structure and the UV-stability of composites were investigated by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD), thermogravimetric analysis (TGA) and scanning electron microscopy (SEM) and UV–vis absorption spectroscopy (UV-vis).

➤ On the FTIR spectrum of TiO_2 particles before the polymerization, the stretching vibration band of hydroxyl groups at 3428 cm^{-1} was observed. The existence of the hydroxyl groups on the surface of TiO_2 particles suggests the possibility of the polymerization of LLA on the surface of TiO_2 particles. The two different polymorphs of TiO_2 particles (rutile and anatase) exhibit similar IR spectra. FTIR spectra of the *in situ* prepared composites show the characteristic bands of PLLA and TiO_2 , suggesting that LLA polymerized on the surface of TiO_2 . Rutile and anatase TiO_2 have different diffraction peaks due to the difference in crystal forms. XRD patterns of composites exhibit characteristic diffraction peaks of PLLA and

TiO₂, indicating that the composites of PLLA and TiO₂ were obtained by *in situ* polymerization. From XRD patterns, we concluded that the structure of PLLA is not affected by the incorporation of nanoparticles. The decomposition temperature at 10 % weight loss of pure PLLA is 232 °C, and that of PLLA/rutile TiO₂ and PLLA/anatase TiO₂ composites are 289 and 274 °C, respectively. The maximum decomposition rate temperature of composites is increased as compared with that of pure PLLA. Consequently, the thermal stability of PLLA/TiO₂ is improved as compared with that of pure PLLA. SEM results show that TiO₂ nanoparticles are dispersed and embedded in the PLLA matrix although the TiO₂ nanoparticles were used without any surface modification. The size of TiO₂ nanoparticles is ca. 50 nm, and the thickness of the composite thin films prepared by spin coating is about 200 nm.

➤ Two types of TiO₂ nanoparticles, anatase and rutile, were used in the *in situ* preparation of composites, and the effects of TiO₂ on the stability of the nanocomposites under UV irradiation as a function of time were investigated. FTIR results indicate that the photoproducts of PLLA and PLLA/TiO₂ composites are different, saturated aliphatic acid anhydride and dimers of saturated aliphatic carboxylic acids are the main photoproducts of PLLA. As for PLLA/TiO₂ composite, the photoproducts are acetate or propionate, which can be further degraded into volatile photoproducts, for example CO. FTIR spectra of PLLA/anatase TiO₂ and PLLA/rutile TiO₂ composites after UV irradiation are similar, which means that the photoproducts of PLLA/rutile TiO₂ and PLLA/anatase TiO₂ are probably the same although rutile TiO₂ acts as UV-screening agents. UV-vis, XRD and SEM results indicate that rutile TiO₂ particles have a screening effect while anatase TiO₂ acts as photocatalyst. Both the influence of rutile and anatase TiO₂ on the UV-stability of PLLA are enhanced compared with that of PLLA/TiO₂ composites prepared by solution blending. It can be explained by the improvement of the interaction between PLLA and TiO₂ in the *in situ* synthesized PLLA/TiO₂ composites. DSC results reveal that anatase TiO₂ embedded in bulk of the thin films exhibit the same effect as rutile TiO₂, making possible its use in time flexible protective coating technology.

In the third part, blends of chitosan and PLLA were prepared by a two-step process using a ternary-solvent system according to a phase diagram of water–acetic acid–chloroform ternary solvent system. The structure, and the UV-stability of the PLLA/chitosan composites were investigated by ATR-FTIR, UV-vis, XRD, DSC and

SEM.

➤ Thin film of pure PLLA and pure chitosan are both transparent, while the transparency of the PLLA/chitosan films was decreased due to the immiscibility of the two components, leading to a phase separation. In the ATR-FTIR spectra of PLLA/chitosan composites, the characteristic bands of chitosan and PLLA are present, while no new absorption band was observed. It is evident that there is no chemical reaction between the two components. The blend thin films were prepared by spin coating and solution casting and treated under UV irradiation at 254 nm. The variation of the IR spectra of the blend films after UV irradiation for 50 hours is not obvious. The results indicate that The UV stability of PLLA/chitosan is improved compared with pure PLLA and chitosan, and the content of PLLA in the blends has a great influence on their UV stability.

Key words: poly(*L*-lactide); titanium dioxide (TiO₂); chitosan; nano-composite; solution blending; in situ polymerization; crystallinity; ultraviolet stability

RÉSUMÉ

INTRODUCTION GENERALE

Dans le contexte actuel de progrès scientifique et d'activités humaines, la question de la préservation de l'environnement est devenue une priorité pour de nombreux pays et en particulier en Europe. Gérer les ressources naturelles pour assurer les besoins économiques et en même temps respecter la nature en limitant les pollutions créées par les déchets industriels est un dilemme pour les gouvernements. Parmi les produits industriels les plus répandus, les matières plastiques sont particulièrement intéressantes parce qu'elles sont pratiques, stables, légères et peuvent être facilement mises en forme. Cependant, les produits plastiques en fin de vie posent un problème préoccupant car les déchets d'origine plastique sont particulièrement stables et nécessitent une durée importante pour être éliminés. La pollution des mers par les bouteilles plastiques est un problème bien connu. Pour remédier à ces inconvénients, des matériaux organiques appelés biodégradables peuvent être une solution pour diminuer la pollution de l'environnement. Ces matériaux sont décomposés par les systèmes biologiques selon les processus physico-chimiques naturels après avoir été exposés dans la nature pendant une durée variable selon leur nature chimique. Ces processus peuvent être optiques, thermiques ou chimiques ou une combinaison de processus d'origines différentes. La biodégradabilité des plastiques dépend de la structure chimique du matériau et de la constitution du produit industriel, celui-ci étant fabriqué à partir des matières premières qui peuvent être dégradables ou non.

Le polylactide (PLA) est un polyester aliphatique biodégradable, comportant des liaisons ester qui sont potentiellement hydrolysables. L'avantage essentiel de ce polymère comparé aux autres polyesters réside dans le fait qu'il est possible de le produire en masse par fermentation des sous-produits agricoles, ce qui présente un potentiel économique considérable en plus de la biodégradabilité du matériau. La production du polymère peut ainsi s'appuyer sur des ressources renouvelables et constitue une source de matière écologique. Par ailleurs, le polymère possède de nombreuses propriétés physiques intéressantes qui ont permis son emploi dans de nombreuses applications. A l'opposé, les inconvénients qui limitent ses performances sont : la faible tenue mécanique et thermique, la faible résistance à

l'eau et le difficile contrôle de la dégradabilité du matériau. Pour pallier ces faiblesses, il a été suggéré d'incorporer des matériaux organiques ou inorganiques dans la matrice polymère de façon à obtenir des composites ayant les propriétés essentielles du PLA et des caractéristiques renforcées sur les inconvénients énumérés. Plusieurs composites à base de PLA ont été ainsi synthétisés et étudiés. Les charges incorporées dans la matrice polymères sont généralement de taille nanométrique et le terme nanocomposites est employé pour désigner ces matériaux. La préparation des nanocomposites consiste à disperser les nanoparticules dans la solution de polymère et déposer cette solution sur des substrats choisis par la technique de la tournette (spin coating) ou par simple dépôt (casting). Le chloroforme est un solvant très efficace pour dissoudre le PLA. Une autre technique de préparation de composites à base de PLA est l'extrusion qui est utilisée pour mélanger en continu les constituants de viscosités différentes. Après fusion et mélange des granulés, ils sont refroidis puis les films sont obtenus par calandrage. Le choix de la technique de préparation dépend de la nature des charges ainsi que de l'emploi auquel est destiné le composite.

Une des applications courantes de composites à base de PLA est celle utilisant le mélange PLA et argile. Ces matériaux possèdent des propriétés mécaniques bien supérieures à celles du polymère avec un faible pourcentage de charge (< 5% en poids). D'autres applications des composites visent le domaine médical grâce à la bio-compatibilité du polymère. Le terme biocompatible implique que le PLA est non toxique, non cancérigène, non allergique et ne contenant pas de contaminant pour l'organisme vivant. Dans ce domaine, les polymères, copolymères remplissant une fonction spécifique, sont mélangés avec les charges pour être implantés dans les organes. La dégradation du polymère après une durée donnée permettra l'organisme de l'éliminer tout en conservant les charges pour accomplir la fonction définie.

L'oxyde de titane (TiO_2) sous forme de nanoparticules est très employé comme charges dans les composites. Les qualités principales de TiO_2 sont : grande stabilité chimique et transparence élevée. Les particules peuvent être mélangées en grande quantité au matériau sans engendrer d'interactions notables, et par conséquent, préservent la structure d'origine du polymère. Il existe deux polymorphes de TiO_2 qui sont l'anatase (a- TiO_2) et le rutile (r- TiO_2). L'anatase est surtout employé pour ses propriétés photo-catalytiques dans les applications anti-pollutions tandis que le rutile est plutôt destiné aux applications d'écran aux irradiations ultraviolettes (UV).

La chitine et le chitosane sont des polymères produits principalement par les

squelettes de crustacés. Ils sont biocompatibles et par conséquent, destinés aux applications médicales sous forme de composites. Principalement, il s'agit de la libération contrôlée de médicaments dont la technique consiste à utiliser les polymères ou copolymères biocompatibles pour former des particules. L'élément actif sera libéré par diffusion ou par érosion progressive de la particule libérant ainsi l'élément actif dans le corps humain ; La distinction entre les deux formes de polymère se base sur le taux de modification par désacétylation chimique de la chitine qui la transforme graduellement en chitosane. Si ce taux dépasse 50%, la chitine devient le chitosane. Le chitosane possède des propriétés antibactériennes et est également employé dans l'alimentation industrielle.

Cette thèse porte sur l'étude de certaines propriétés optiques des composites à base de PLA et leur évolution après dégradation.

La thèse est divisée en quatre parties. La première partie résume les propriétés physiques du PLA, du TiO_2 et du chitosane. La deuxième partie décrit la préparation et l'étude des composites PLA / TiO_2 préparés par mélange en solution du polymère et des nanoparticules. La troisième partie concerne la préparation et l'étude des composites PLA / TiO_2 préparés par une polymérisation *in situ* et compare les matériaux obtenus par des méthodes différentes. Les points forts et faibles de chaque méthode seront discutés en détails.

La quatrième partie portera sur la préparation et l'étude des composites PLA/Chitosan. La mise en forme des films a rencontré un certain nombre de problèmes et a limité le champ d'investigation de ces matériaux.

La dernière partie de la thèse comporte la conclusion du travail mené ainsi que l'énoncé de quelques perspectives envisageables dans un futur proche.

CHAPITRE 1 : PROPRIETES DES MATERIAUX

1. LE POLYLACTIDE

1.1. Généralités

Le polylactide est un polymère biodégradable qui peut avoir une structure semi-cristalline ou amorphe selon la nature du squelette. La structure du polymère est donnée dans le schéma 1.1. Il est synthétisé par deux méthodes. La première méthode utilise la polycondensation d'un hydroxy - acide (acide lactique) qui existe sous deux formes stéréoisomères (L et D). Le dimère se présente sous trois formes énantiomériques : L-lactide, D-Lactide et Méso-lactide (ou DL-Lactide), et le polymère obtenu a une masse molaire faible. La seconde méthode est une polymérisation par ouverture de cycle utilisant le lactide qui est un monomère cyclique en présence d'un catalyseur qui est en général un complexe ionique. Cette méthode fournit un polymère de masse molaire plus élevée.

1.2. Propriétés générales

1.2.1. Propriétés mécaniques

D'une façon générale, les propriétés mécaniques du PLA sont similaires à celles du polystyrène (PS) ou poly(éthylène téréphtalate) (PET). Le matériau est relativement friable avec une contrainte de cisaillement d'environ 32 MPa et un module de Young de l'ordre de 2,3 GPa. L'élongation à la rupture est également faible ($\sim 5\%$) et la tenue au choc est mauvaise. Par contre, le polymère a un coefficient de perméabilité à l'oxygène faible ($\sim 4.10^{-18}$ kg/m/(m²/s/Pa)) et comparable à celui du PET, ce qui permet de l'employer comme couche de barrière pour certaines applications.

Pour rendre flexible le PLA, il est nécessaire de le plastifier par divers matériaux plastifiants en réalisant des mélanges. C'est une méthode simple pour moduler les propriétés mécaniques du PLA. On emploie pour cela, des polymères à faible module de Young qui sont compatibles avec le PLA (pour les solvants). L'ajout des nanoparticules augmente l'énergie dissipée lors d'un choc et permet une redistribution des contraintes dans le matériau, favorisant ainsi une déformation à la place d'une rupture. La température de transition vitreuse T_G du PLA décroît de 55,7 °C à environ 30°C lorsque que l'on ajoute 12.5 % en poids de PEG dans le polymère.

En même temps, l'élongation à la rupture passe de 5% à ~600% montrant une flexibilité tout à fait remarquable.

1.2.2. Propriétés thermiques

Les L-lactide et D-lactide sont cristallins avec une température de fusion ~ 180°C. Le méso-lactide est amorphe et sa température de fusion est ~ 50-57 °C. La tenue thermique du polymère dépend grandement de la distribution des isomères et la masse molaire moyenne M_N .

La dégradation du PLA a lieu dans une plage de température entre 239 à 260°C. Elle dépend de plusieurs facteurs parmi lesquels la distribution des isomères, le taux de cristallinité, les résidus de catalyseurs etc. La liaison simple carbone-oxygène est la liaison la plus fragile qui peut être facilement rompue dans le processus de dégradation. Plusieurs expériences ont démontré que la masse molaire influence significativement les températures de fusion et de transition du PLA et ce quelle que soit la nature de l'isomère considéré. La valeur de l'enthalpie de fusion augmente également avec M_N .

1.2.3. Propriétés de biodégradabilité

Le PLA est biodégradable et sa dégradation comporte trois étapes : la fragmentation, la bio-assimilation et la minéralisation. La fragmentation est due à l'effet de l'oxydation ou hydrolyse du polymère lors de son exposition à l'air ambiant. Les chaînes se fragmentent en des segments de courte longueur. La bio-assimilation est l'action des organismes vivants sur les segments produits qui sont transformés en nutriments. La minéralisation est la transformation des nutriments par les organismes en de l'eau et dioxyde de carbone ou méthane.

La vitesse de dégradation du PLA dépend de plusieurs facteurs (température, rayonnement, exposition) et le contrôle du taux de dégradation reste aléatoire. Pour pouvoir contrôler cette dégradation, il sera nécessaire de synthétiser des mélanges polymères de composition déterminée qui permettront de déclencher des réactions après une durée donnée conduisant à la fragmentation initialisant ainsi le processus de dégradation.

1.3. Modifications des propriétés du PLA pour améliorer la biodégradabilité

Les difficultés rencontrées dans les applications du PLA proviennent des facteurs inhérents au polymère notamment le manque de contrôle de la durée de vie, de l'état de la surface et de la morphologie des films. Pour pallier ces points faibles, des modifications de propriétés du volume et de la surface du polymère ont été envisagées par diverses techniques

- Modifications des propriétés de volume du PLA :

Il s'agit des modifications chimiques obtenues soit par copolymérisation du PLA avec d'autres monomères (avec ou sans groupes fonctionnels) ou par mélanges du PLA avec d'autres matériaux.

Différents types de copolymères à base de lactide peuvent ainsi être obtenus par polycondensation ou par ouverture de cycle avec des propriétés mécaniques améliorées. Le copolymère PGCL employant trois composantes PLA, PGA (glycolide) et CL (caprolactone) possède une bonne flexibilité associée à une durée de vie relativement courte. La durée de vie peut être en plus contrôlée en ajustant la composition du copolymère, ce qui permet de modifier la cinétique d'hydrolyse et par suite, d'accélérer le vieillissement. Un autre copolymère à blocs très étudié est poly(lactide co poly(éthylène glycole) ou PLE. L'avantage de ces copolymères est le contrôle amélioré de la durée de vie mais on observe fréquemment une séparation des phases qui a lieu lorsque la masse molaire du PLA est élevé. On peut également former des copolymères à trois composantes (PCEL) en ajoutant du caprolactone au PLA et PLE. Le taux de dégradation de ce dernier est élevé en raison d' une morphologie poreuse des films.

Une autre approche pour modifier les propriétés du volume du PLA sans altérer sa biodégradabilité consiste à le mélanger avec des matériaux biodégradables. Le mélange PLA-dextrane peut être obtenu en solution en utilisant le chloroforme comme solvant. Les films déposés par casting sont poreux et plus hydrophiles que le PLA pur. D'autres polymères tels que le chitosane qui possède d'excellentes propriétés médicales (anti-coagulant, anti-tumeur) mais mécaniquement instable peuvent être associés au PLA pour modifier ses propriétés. Cette partie sera développée dans la description des mélanges utilisés dans ce manuscrit.

- Modifications des propriétés de surface du PLA :

Il s'agit des modifications de surface du polymère afin de favoriser l'adhésion soit des organismes vivants ou d'un film fonctionnel pour faciliter la dégradation du PLA. Les techniques souvent utilisées pour ces modifications sont le revêtement de surface, traitement chimique ou traitement plasma. Dans le revêtement de surface, une matrice extra cellulaire (ECM) formée de fibronectine ou collagène est employée pour fournir une interface adhésive entre la surface du polymère et le milieu cellulaire. Le traitement chimique consiste à créer des groupes hydroxyles ou carboxyles à la surface du PLA qui permettent aux molécules bioactives de s'accrocher au film polymère. Le traitement plasma emploie un gaz permettant d'induire le groupe fonctionnel désiré sur la surface du film polymère sans affecter le volume. L'avantage supplémentaire de cette technique est la modification de la morphologie du film qui peut être importante en fonction de la nature du gaz employé.

1.4. Les applications du PLA

Le PLA est principalement un thermoplastique qui possède des qualités nécessaires pour l'emploi comme matériau d'emballage. En le plastifiant avec ses propres monomères, le PLA devient flexible et permet de réaliser des produits similaires au polyvinyle de chlorure (PVC), polystyrène (PS) ou polypropylène (PP). De plus, étant biodégradable, le PLA est potentiellement plus intéressant pour les produits jetables (alimentaires, vaisselles) y compris des produits d'hygiène ou vestimentaires lorsqu'il est fabriqué sous forme de fibres

Dans le domaine médical, on emploie le PLA dans les produits ou matériau pour la suture, pour la fixation et réparation osseuse, pour la libération contrôlée de médicament ou l'ingénierie tissulaire. L'emploi des copolymères PLE s'avère le procédé le plus efficace pour la libération des médicaments par microsphères sans effets secondaires. En effet, le PLA est hydrophobe et le PEG est hydrophile et l'association des blocs de polymère permet d'éviter des contacts directs entre le polymère et les protéines et par conséquent, l'adsorption de ces organismes sur la surface du polymère. Dans le domaine agricole, des travaux récents ont démontré que le PLA peut être employé comme encapsulation pour les herbicides pour limiter la pollution du sol. En même temps, il stimule la croissance de certains légumes par libération des oligomères ou monomères d'acide lactide lors de sa dégradation.

2. LE DIOXYDE DE TITANE (TiO₂)

Les oxydes de titane par leurs propriétés physiques intéressantes sont utilisés dans diverses applications : comme pigments dans les peintures, papiers, plastiques et comme excipient dans les médicaments. Dans le domaine d'énergie, des applications photoactives utilisent cet oxyde pour la purification de l'air, la dépollution de l'eau et la production d'énergie avec le photovoltaïque.

2.1. Propriétés de l'oxyde

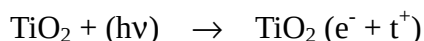
L'oxyde de titane cristallise sous plusieurs formes dont les plus utilisées sont l'anatase et le rutile. Les structures diffèrent principalement par les modes d'association des octaèdres TiO₆ qui peuvent être reliés entre eux par des arêtes et/ou des sommets. Dans ces octaèdres, chaque ion Ti⁴⁺ est entouré de six ions O²⁻. Ces différences sont à l'origine des écarts des caractéristiques physiques des variétés de TiO₂.

Du point de vue électrique, le TiO₂ est un isolant à température ambiante. Cependant, l'oxyde peut présenter une conductivité moyenne aux basses températures et en présence de l'oxygène.

Du point de vue optique, le TiO₂ possède un large gap et par conséquent il est transparent. La valeur du gap est 3.0 eV pour le rutile et 3.2 à 3.4 pour l'anatase.. L'absorption d'un photon d'énergie supérieure à celle du gap crée une paire électron-trou dont la recombinaison radiative ou non est à l'origine des applications du matériau. Dans le processus de photocatalyse, la dissociation des charges se produit à la surface de l'oxyde et les charges libérées entrent en réaction par transfert de charge avec les donneurs ou accepteurs adsorbés permettant la décomposition des molécules à la surface.

2.2. Applications des nanoparticules de TiO₂

L'oxyde de titane est utilisé dans de diverses applications exploitant notamment ses propriétés optiques. En photocatalyse, il est incorporé dans des matrices appropriées, notamment des polymères conjugués pour augmenter la gamme de longueurs d'ondes absorbées, pour les applications de purification de l'eau ou de l'air. Le mécanisme de création d'exciton est le suivant :



La séparation des charges suivie du transfert à la surface de l'oxyde permet les

réactions chimiques pour éliminer les composés indésirables. La charge positive des trous est récupérée par les groupes hydroxyles créant des radicaux $\text{OH}^{\bullet+}$ qui oxyderont les espèces adsorbées. La décomposition de ces espèces peut être réalisée par contact direct avec les charges des trous selon le milieu à traiter. La charge négative des électrons sert à réduire l'oxygène, créant des radicaux $\text{O}^{\bullet-}$ qui décomposeront les espèces.

Dans les cellules photovoltaïques à colorants, l'absorption du photon incident par le colorant est suivie de la création d'une paire électron-trou et le transfert de l'électron du colorant vers l'oxyde aura lieu si le niveau bas de la bande de conduction du colorant est supérieure à celui du TiO_2 . Les nanoparticules de TiO_2 sont utilisées comme couche intermédiaire entre l'électrode et le colorant car elles permettent d'obtenir une grande surface de contact avec le colorant, ce qui augmente le transfert de charge (électrons) à l'électrode transparent via la bande de conduction du TiO_2 . Le rendement de conversion d'énergie peut être amélioré par l'emploi des films de TiO_2 ordonnés sous forme de nanotubes orientés ou de films de nanocristallites ordonnées.

3. LE CHITOSANE ET LA CHITINE (schéma 1.4)

Ces polymères font partie des polymères biodégradables d'origine renouvelable, de la famille des polysaccharides. Ils peuvent être dégradé par l'attaque enzymatique de la structure chimique pendant l'exposition à l'air ou à l'eau.

La chitine est un polymère naturel issue du squelette des crustacés. Elle est constituée de chaînes linéaires de groupes N-acétylglucosamine reliées entre elles et sa structure chimique est similaire à celle de la cellulose. La chitine est transparente et non soluble dans les solvants usuels. Le chitosane est obtenu à partir de la chitine par désatcétylation chimique (élimination de groupes acétyles $\text{CH}_3\text{-CO}$) de chitine. Cette modification rend le chitosane soluble dans les acides dilués. Selon le degré d'acétylation, différents grades de chitosane de propriétés physico-chimiques sont disponibles et employés dans les applications médicales ou industrielles. Le chitosane et ses dérivés sont biodégradables et biocompatibles et sont utilisés dans comme encapsulation des médicaments, dans la comestique et l'alimentaire (emballage)

CHAPITRE 2 : PREPARATION ET PROPRIETES DES COMPOSITES PLLA/TiO₂ OBTENUS PAR MELANGE

21. Introduction

Un composite est constitué par l'association de plusieurs matériaux possédant des caractéristiques différentes et/ou complémentaires. Par cette association, le matériau composite est supposé d'avoir des propriétés particulières, différentes ou améliorées en comparaison avec celles des composantes. D'une manière générale, un composite comporte une matrice servant de support et des charges incorporées à la matrice par des techniques adaptées. Pour qu'un matériau composite soit efficace, sa structure doit être homogène et sa fabrication doit être reproductible.

Concernant le PLA, l'obtention des composites l'utilisant comme matrice peut se réaliser par deux méthodes. La première est le mélange du polymère avec les charges (en l'occurrence les nanoparticules d'oxyde de titane TiO₂ ou le chitosane dans ce travail) et la seconde est la polymérisation *in situ* (pour les nanoparticules de TiO₂).

Chaque méthode possède des avantages mais également des inconvénients qui influent sur les propriétés du composite. Globalement, la méthode de mélange est simple à réaliser et efficace si la concentration des charges est faible. Elle pose des problèmes d'inhomogénéité du matériau s'il y a une faible interaction entre les composantes (tendance à s'agglomérer) ou si la dispersion des charges est mauvaise, défaut apparaissant souvent due aux concentrations élevées. La polymérisation *in-situ* des nanoparticules permet de réaliser l'interaction matrice-charge au niveau moléculaire et par conséquent, d'obtenir des composites homogènes et de concentration élevée. La méthode est complexe et n'est pas applicable à tout type de matériau.

Nous avons étudié les composites à base de PLA avec deux types de charges différentes : les nanoparticules de TiO₂ et le chitosane. Les composites utilisant le TiO₂ ont été synthétisés par mélange et par polymérisation *in-situ* et ceux utilisant le chitosane ont été synthétisés uniquement par mélange.

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats obtenus des études des composites PLA/ TiO₂ préparés par mélange des matériaux et leur dégradation sous irradiations UV.

2.2 Matériaux et méthodes d'analyse

Le polymère étudié est le L-lactide (PLLA) et est synthétisé par polymérisation par ouverture de cycle. La masse moléculaire des polymères utilisés varie de 2200 à 436 g/mole. Les oxydes de TiO_2 sont des produits commerciaux de deux variétés : anatase et rutile.

Pour réaliser les composites, on mélange le PLLA avec les particules de TiO_2 (rutile et anatase) dans une solution de chloroforme. La concentration des particules est constante pour tous les composites (3% en masse). Les films ont été obtenus par dépôt de la solution sur des substrats (en quartz ou verre) par spin-coating (couches minces d'épaisseur ~ 200 nm) et par casting (couches épaisses d'épaisseur ~ 1 μm). La dégradation des films a été réalisée en les exposant sous atmosphère ambiante aux radiations UV ($\lambda = 254$ nm) pendant des durées variables jusqu'à 146 heures. Les analyses spectroscopiques ont été réalisées sur les films composites fraîchement déposés et après vieillissement pour étudier les transformations dues aux dégradations. Les techniques et appareils employés sont :

- spectroscopie IR (appareil Bruker Vertex 70)
- spectroscopie d'absorption UV (appareil perkin Elmer Lambda 19 UV/Vis/NIR)
- spectroscopie de rayons X (appareil Siemens D5000)
- analyse thermique différentielle (DSC) (appareil Setaram DSC121RS)
- analyse thermogravimétrique (ATG) (appareil Setaram TG-ATG 92)
- microscopie à balayage (SEM) (appareil Jeol JSM-7600F)

2.3 Résultats et discussion

- *Caractérisations des matériaux et composites et effets de la dégradation*

Six types de PLA ont été synthétisés avec des masses moléculaires de 2200 (P1) , 7800 (P2) , 14300 (P3) , 38000 (P4) , 103000 (P5) et 436000 (P6) g/mol. Leurs caractéristiques sont résumées dans le tableau 2.1.

♦ Spectres d'absorption :

© Les spectres d'absorption des films de PLLA fraîchement préparés présentent une bande centrée à ~ 210 nm, quelle que soit la masse moléculaire M_N . L'absorbance correspondante à cette bande augmente avec la masse M_N . Dans les

films dégradés, on observe que l'intensité du spectre augmente avec la durée d'irradiation jusqu'à 20 heures (effet hyperchrome) en même temps qu'un décalage dans le bleu du pic d'absorption. Au-delà de cette durée, l'absorbance diminue avec le temps d'exposition. Dans la figure 2.8, nous montrons la variation de l'intensité des absorbances aux longueurs d'ondes respectives $\lambda_1 = 207 \text{ nm}$ et $\lambda_2 = 400 \text{ nm}$ en fonction de la durée d'exposition. La longueur d'onde λ_2 ne montre aucune évolution notable lors la dégradation du PLLA .

Pour interpréter les variations observées, nous exprimons l'absorbance du film utilisant la loi de Lambert-Beer :

$$A_0 = \varepsilon_E \cdot b \cdot c_{E,0} \quad (2.1)$$

où ε_E est le coefficient d'extinction molaire des groupes absorbants (probablement les groupes esters), b est l'épaisseur du film et $c_{E,0}$ est la concentration des groupes esters avant dégradation.

Lorsqu'une espèce A de coefficient d'extinction molaire ε_A et de concentration $c_{A,t}$ est formée, l'absorbance du film devient :

$$A_t = \varepsilon_E \cdot b \cdot c_{E,t} + \varepsilon_A \cdot b \cdot c_{A,t} \quad (2.2)$$

Sous irradiations UV, les groupes esters sont décomposés en hydroxyle et carbonyle. On peut donc écrire : $c_{E,0} = c_{E,t} + c_{A,t}$ (2.3)

$$\text{On déduit : } A_t = \varepsilon_E \cdot b \cdot (c_{E,0} - c_{A,t}) + \varepsilon_A \cdot b \cdot c_{A,t} \quad (2.4)$$

$$\text{et } A_t = b \cdot [\varepsilon_E \cdot c_{E,0} + c_{A,t} \cdot (\varepsilon_A - \varepsilon_E)] \quad (2.5)$$

Par conséquent, l'absorbance des films PLLA augmente quand les films sont dégradés avec la contribution des groupes carbonyles produits par la décomposition des groupes esters ($\varepsilon_A > \varepsilon_E$). Ce qui a été effectivement observé pour les films de PLLA.

Par ailleurs, nous pouvons estimer l'effet de dégradation en évaluant la variation relative de l'absorbance par la relation :

$$\begin{aligned} \frac{A_t - A_0}{A_0} &= \frac{\varepsilon_E \cdot b \cdot (c_{E,0} - c_{A,t}) + \varepsilon_A \cdot b \cdot c_{A,t} - \varepsilon_E \cdot b \cdot c_{E,0}}{\varepsilon_E \cdot b \cdot c_{E,0}} \\ &= \frac{c_{A,t} \cdot (\varepsilon_A - \varepsilon_E)}{\varepsilon_E \cdot c_{E,0}} \end{aligned}$$

Les mêmes groupes carbonyles sont à l'origine de la diminution de l'absorbance des films après une exposition de longue durée aux radiations UV. Une explication

possible de cette observation serait que les sous-produits créés par photo-dégradation et photo-oxidation du polymère ont des masses moléculaires faibles et se décomposeront sous irradiation prolongée en CO, CO₂ ou H₂O, ce qui diminue la concentration de carbonyles et donc l'absorbance.

◎ L'intensité des spectres d'absorption des films de composites PLLA/anatase fraîchement préparés est plus importante que celle obtenue dans les films polymères. Ce résultat est attendu car les nanoparticules contribuent significativement à l'absorption du matériau. D'autre part, on constate que l'absorbance des films composites augmente en fonction de la masse moléculaire. Nous attributions ces variations aux différentes valeurs de l'épaisseur des films qui dépendrait de la viscosité des solutions : les films de grande masse molaire seraient plus absorbants par leur épaisseur plus grande en utilisant la même quantité de solution pour le dépôt des films. Sous l'effet des radiations UV, les composites se dégradent et leur absorbance augmente. On note une nouvelle bande de faible intensité qui est centrée autour de 400 nm. Comme cette bande est éloignée de la bande d'absorption de TiO₂, sa présence ne serait pas due à ces particules mais plutôt aux produits libérés par la dégradation du polymère. Pour la bande centrée en 207 nm, on remarque une valeur seuil correspondante à la masse $M_N(\text{PA3}) = 14000$ g/mol qui présente un maximum d'absorption après 20 heures d'exposition. La variation relative de l'absorbance des composites utilisant une masse moléculaire plus faible que $M_N(\text{PA3})$ augmente alors que celle des composites utilisant une masse moléculaire plus grande que $M_N(\text{PA3})$ diminue. L'intensité de la bande centrée à 400 nm montre une évolution similaire à celle trouvée à 207 nm, à savoir, le maximum d'absorbance est observé après 20 heures d'exposition et la masse molaire $M_N(\text{PA3})$ constitue également un repère pour les variations de l'absorbance.

◎ L'intensité des spectres d'absorption des films de composites PLLA/rutile montre une évolution semblable à celle des films PLLA/anatase mais les variations sont plus faibles indiquant que la dégradation est moins sévère pour la même durée d'exposition. Ce résultat suggère que le rutile joue un rôle de protection du polymère dans le composite alors que l'anatase joue celui de photocatalyseur ce qui tend à favoriser la dégradation du polymère.

◆ Diagrammes de diffraction de rayons X :

Dans cette partie, nous avons étudié la cristallinité du PLLA pour différentes des masses moléculaires et également celles des composites, avant et après exposition aux radiations UV pour des durées déterminées.

◎ Nous observons avec les diagrammes de diffraction que la masse moléculaire influe sur la cristallinité des polymères. Ici également, on observe que la masse moléculaire $M_N(\text{PA3}) = 14000 \text{ g/mol}$ représente une valeur seuil, au-delà de laquelle la cristallinité du polymère décroît. Un polymère de faible masse moléculaire est plus cristallin que celui possédant une grande masse. Nous expliquons cette observation par le fait qu'une masse moléculaire importante empêcherait l'arrangement ordonné des chaînes dans le polymère et conduirait à une diminution de cristallinité.

Au fur à mesure de l'exposition aux radiations UV, les raies du diagramme augmentent en intensité indiquant une cristallisation du polymère, ceci pendant le processus de vieillissement et pour toutes les masses moléculaires. Nous attribuons cette variation à la formation de sous-produits pendant la dégradation qui amélioreraient le processus de cristallisation.

◎ Pour les films de composites PLLA/anatase fraîchement préparés, les diagrammes de rayons X restent similaires à ceux du polymère pur, quelle que soit la masse moléculaire utilisée. L'incorporation des nanoparticules n'a apparemment pas modifié la structure cristalline du PLLA ce qui s'explique par le fait que les films ayant été réalisés par casting, la dynamique de cristallisation des chaînes de polymère s'organise sans que les particules interviennent. Ceci s'avère confirmé à la dégradation des composites dont les diagrammes montrent la même évolution que celle des polymères purs. On note une augmentation plus faible des intensités des raies dues à la dégradation en comparaison avec le PLLA pur et ceci serait dû aux activités catalytiques de l'anatase qui altéreraient les phases (amorphe et cristalline) du polymère.

Pour les films de composite PLLA/rutile fraîchement préparés, l'intensité des raies est plus faible que celle du polymère pur pour les petites masses moléculaires, et suggère la cristallinité du polymère a été modifiée par les nanoparticules. Pour les polymères de masse moléculaire plus élevée, il n'a pas été observé de changement notable dans l'évolution des intensités. Il se peut que la taille plus petite des particules ait favorisé leur insertion dans les chaînes et modifie ainsi la cristallinité des chaînes

de faible masse moléculaire. Après dégradation de même durée, on observe une augmentation significative de l'intensité des raies en comparaison avec celle des composites utilisant l'anatase, ce qui indique une cristallisation prononcée du polymère. Ce résultat est en accord avec celui de l'absorption optique et montre que le rutile protégera le polymère des radiations UV et atténue les effets de ces radiations sur la structure cristalline.

◆ Microscopie à balayage:

Dans cette partie, nous avons examiné la morphologie des films polymères et composites et suivi leur évolution après irradiation pour une durée de 40 heures.

◎ Pour les films polymère PLLA, la surface des films se densifie et apparaît plus lisse lorsque la masse moléculaire augmente.

La surface des films composites montre une évolution différente de la morphologie après dégradation par les irradiations UV. Les films à masse moléculaire élevée présentent une morphologie pratiquement inchangée par rapport aux films non-dégradés. Les films à faible masse moléculaire présentent une morphologie rugueuse et modifiée par l'apparition de structures poreuses à la surface issues des inclusions.

• *Discussion sur le rôle des nanoparticules et la masse moléculaire du polymère.*

Les composites étudiés ont été synthétisés par mélange en solution des nanoparticules et le PLLA pour une concentration constante (3% en masse) pour concentrer les investigations sur les deux paramètres caractéristiques : la nature des particules (anatase et rutile) ainsi que la masse moléculaires du PLLA.

Comme conséquence, les films obtenus sont homogènes et il n'a pas été constaté d'agglomération des particules sur la surface ou dans la section du film, et ce quelles que soient la variété de nanoparticules et leur taille.

Sur les variétés de TiO_2 employées, les résultats d'analyse ont montré clairement que l'anatase par ses activités photocatalytiques joue un rôle d'accélérateur de vieillissement du polymère sous irradiation UV. En créant des porteurs de charges libres dans le composite, il favoriserait les réactions de dégradation des chaînes polymères qui se traduisent par une forte absorption optique dans le visible (~ 400 nm) ainsi qu'une cristallinité accrue après vieillissement.

Le rutile en général produit un effet de protection du polymère et par conséquent, retarde le vieillissement du composite.

Concernant la masse moléculaire M_N du polymère, les analyses ont clairement montré qu'elle constitue le facteur clé de la cristallinité des chaînes de PLLA. Dans les polymères de faible M_N , l'arrangement des chaînes est facilité par l'espace disponible pour leur mouvement, conduisant à une cristallinité supérieure par rapport à celle des polymères à M_N élevée. Dans les composites PLLA/TiO₂, l'incorporation des particules dans les chaînes est possible dans le cas des polymères à faible masse moléculaire et n'a pas été constatée dans ceux ayant une masse élevée dont l'empilement des chaînes est plus dense. Cette incorporation modifie la structure du PLLA. Par conséquent, la stabilité des composites serait améliorée avec l'utilisation d'un polymère à haut M_N . Il faut cependant noter que la technique de mélange des matériaux en solution utilisée et le dépôt en films minces des composites pourraient induire une séparation de phases locale et la formation d'amas isolés de particules, comme cela a été observé sur certaines images de microscopie électronique. Ces inhomogénéités bien que localisées pourraient modifier les propriétés des composites ainsi que leur stabilité à long terme.

2.4 Conclusion de l'étude

Dans cette partie, nous avons présenté la synthèse des composites de PLLA/TiO₂ par mélange des matériaux en solution et les caractérisations des films minces obtenus par spin-coating et casting. Nous avons examiné l'influence de deux paramètres liés au polymère (masse moléculaire) et aux nanoparticules (variétés allotropiques : anatase et rutile) sur les propriétés des composites et sur le processus de dégradation de ces matériaux.

Les analyses en rayons X dans les films PLLA ont montré que la masse moléculaire M_N influe sur la cristallinité du polymère. Plus la masse moléculaire est élevée moins le polymère est cristallin, ce qui peut s'expliquer par la structure dense du matériau qui ne facilite pas un arrangement ordonné des chaînes. Les films fabriqués avec un polymère de masse moléculaire élevée sont plus absorbants que ceux obtenus avec une masse M_N faible. Dans les composites, l'effet de la masse moléculaire du PLLA sur les propriétés physiques du matériau n'a pas été explicite à partir des résultats obtenus. Concernant les nanoparticules de TiO₂, les composites synthétisés avec l'anatase sont dégradés par irradiations UV après 20 heures

d'exposition avec formation de sous-produits de photodécomposition. L'emploi des nanoparticules de rutile à la place d'anatase permet d'atténuer la dégradation du composite dans les mêmes conditions d'expériences.

Ces résultats permettent d'envisager la possibilité de fabriquer des composites avec une dégradation contrôlable dans le temps lors de l'exposition aux rayonnements solaires. Il sera important d'évaluer l'influence de la concentration des particules sur la tenue des films composites exposées aux radiations UV. Le contrôle de ce paramètre paraît nécessaire pour s'assurer du contrôle de la durée de vie des films étudiés.

CHAPITRE 3 : PREPARATION ET PROPRIETES DES COMPOSITES PLLA/TiO₂ OBTENUS PAR POLYMERISATION *IN SITU*

3.1. Introduction

Dans cette partie, nous sommes intéressés aux composites obtenus avec le poly(L lactide) (PLLA) et les nanoparticules de TiO₂. En effet, le PLLA est un des bio-polymères les plus prometteurs par ses propriétés biologiques telles que la biodégradabilité, la biocompatibilité, la bioabsorbibilité et trouve de nombreuses applications dans les domaines médicaux, d'emballage et produits de consommation. Cependant, pour être efficace la dégradation de ce polymère doit être contrôlée, et un des facteurs clés qui conditionne la dégradation de PLLA est l'exposition sous irradiation UV, qui provoque une décomposition rapide et incontrôlable du polymère lorsqu'il est employé dans les applications extérieures. Pour pallier ce défaut, une solution possible est l'utilisation d'agents chimiques incorporés dans le polymère pour le protéger en transformant l'énergie UV absorbée en chaleur. Cette solution est efficace mais pose un problème de contamination possible à l'environnement car ils sont toxiques pour la plupart. L'emploi des nanoparticules de TiO₂ offre une solution à la fois économique et écologique et convient au concept des matériaux biodégradable. Comme nous l'avons vu précédemment, sous forme l'anatase, le TiO₂ est employé principalement comme un matériau photocatalyseur dans les cellules solaires ou dans les biomatériaux. Il est par contre utilisé comme matériau écran pour la protection contre les radiations UV sous forme de rutil. Les deux formes de TiO₂ ont été étudiées dans les composites employant le PLLA comme polymère. Nous avons étudié le processus de dégradation des composites sous radiations UV pendant une période d'exposition de 39 jours.

3.2 Matériaux et méthodes d'analyse

La méthode de polymérisation par ouverture de cycle du PLLA a été employée pour la synthèse des composites avec les nanoparticules de TiO₂ (de taille < 100 nm pour le rutil et < 25 nm pour l'anatase). Les produits ont été mélangés pendant 22 heures dans un tube scellé sous vide et porté à 120°C. Ensuite, ils ont été dissous dans du chloroforme et précipités dans l'éthanol et finalement séché sous vide à 39°C pendant 48 heures. Pour les films, le composite est dissous dans le chloroforme et la solution est employée pour déposer des couches d'épaisseur de 200 nm par

spin-coating. L'expérience de dégradation a été réalisée en exposant les films sous atmosphère ambiante aux radiations UV ($\lambda = 254 \text{ nm}$) pendant une durée de 39 heures. Les analyses optiques, microscopiques, de rayons X (XRD), thermogravimétrique (ATG) et thermique différentielle (DSC) ont été réalisées sur les polymères, les particules d'oxyde, les films composites fraîchement déposés et après vieillissement pour étudier les transformations dues aux dégradations.

3.3 Résultats et discussion

- *Caractérisations des matériaux et composites*

Tout d'abord, nous avons examiné les spectres IR des matériaux et composites. On observe que le spectre du composite fraîchement préparés contient les bandes vibrationnelles du polymère et des particules quelle que soit la nature de celles-ci. Cette observation indique que le PLLA a été polymérisé sur la surface des particules. La bande centrée à 3428 cm^{-1} obtenue sur les TiO_2 avant polymérisation et correspondants aux groupes hydroxyles a diminué en intensité après polymérisation, suggérant que les groupes en question ont joué le rôle d'initiateur dans la réaction.

Ensuite, nous avons comparé les diagrammes de rayons X des matériaux et des composites. Les diagrammes de TiO_2 pour l'anatase et le rutile sont différents et serviront de base pour examiner ceux des composites. Ici également, les diagrammes correspondants aux composites contient tous les pics de diffraction du polymère et ceux des particules. Nous concluons que la structure du PLLA n'a pas été modifiée par les particules sur lesquelles est déposé le polymère.

Les mesures d'ATG sur les polymères composites apportent des précisions sur la stabilité thermiques des matériaux. La température de décomposition à 10% de perte de masse du polymère est déterminée à 232°C et atteint 289°C dans les composites à base de rutile et 274°C dans ceux à base d'anatase. On constate que les composites sont plus stables thermiquement que le polymère pur quel que soit le type d'oxyde de TiO_2 employé. Ce résultat contredit celui obtenu par Nakayama et al. qui observent une dégradation rapide des composites. Nous tentons d'expliquer cette différence par la méthode employée de cette équipe pour réaliser les composites. En effet, un agent chimique a été employé pour modifier la surface des particules avant la polymérisation et cet agent pourrait être décomposé à haute température entraînant la décomposition du polymère dans les composites.

L'examen de la morphologie des films au microscope à balayage a révélé une surface rugueuse et ondulée du PLLA pur, qui peut résulter de l'agrégation des chaînes. Dans les films composites, la distribution des nanoparticules relativement est relativement uniforme sur la surface et dans l'épaisseur des films. Quelques agrégats sont formés sur et dans les films, probablement par des liaisons hydrogènes générées par les groupes hydroxyles existants sur la surface des nanoparticules avant la polymérisation.

- *Rôle des nanoparticules dans la stabilité des composites*

Dans un premier temps, les films vieillis artificiellement ont été analysés par la spectroscopie d'IR selon le protocole suivant. Après avoir été exposé aux radiations UV pendant une durée D(heures), l'échantillon (polymère et composites) a été placé dans le spectromètre IR et on enregistre le spectre dans les mêmes conditions de mesures effectuées avant le vieillissement. On compare les spectres IR avant et après vieillissement en soustrayant les spectres de façon à faire apparaître les modifications spectrales, qui seront dues à la dégradation du composite.

Dans le PLLA, l'effet du vieillissement se traduit par l'élargissement de la bande située à 1759 cm^{-1} (groupe carbonyle C=O) sans modifier sa fréquence. La soustraction des spectres montre l'apparition des deux bandes à 1800 et 1733 cm^{-1} qui sont attribuées aux elongations dissymétriques et symétriques de C=O. D'autre part, de nouvelles bandes sont formées après vieillissement du polymère et correspondent aux modes vibrationnels de C=O ($513, 694\text{ cm}^{-1}$) et C-O (1237 cm^{-1}).

Dans les composites, les modifications observées dans les spectres IR après vieillissement concernent notamment les bandes dans la gamme ($1830\text{-}2200\text{ cm}^{-1}$). Les deux bandes principales sont détectées à 2030 et 1933 cm^{-1} qui sont attribuées au groupe CO, un produit adsorbé sur la surface du TiO_2 . On note que les bandes vibrationnelles varient selon la nature de l'oxyde. Ainsi, pour l'anatase les bandes des groupes (COO) sont centrées en 1521 et 1420 cm^{-1} alors qu'elles sont positionnées en 1543 et 1425 cm^{-1} . D'autre part, une modification remarquable des spectres IR concerne les bandes dans la gamme ($1620\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$). Ces bandes sont en général associées à la formation des liaisons doubles C=C ou des molécules d'eau adsorbées à la surface des films. On remarque que la bande située à 1621 cm^{-1} est présente avant et après le vieillissement, elle est attribuable aux molécules d'eau. Quant à la bande située à 1649 cm^{-1} , elle apparaît après la dégradation et est attribuée

aux liaisons C=C dans les groupes cétones.

L'analyse des spectres d'absorption optiques des films apporte par ailleurs des renseignements complémentaires sur les mécanismes de vieillissement. Le pic du spectre d'absorption du film polymère est observé à 210 nm, probablement dû aux groupes carbonyles. Le vieillissement provoque un décalage dans le bleu et l'intensité du pic augment en fonction de la durée d'exposition aux radiations UV (effet hyperchrome). L'explication possible de cette variation sera la formation progressive des groupes carboxyles par la photodégradation du polymère sous l'effet des UV. Dans les films composites avant dégradation, la bande d'absorption de forte intensité est observée dans la gamme ($139\text{-}390\text{ cm}^{-1}$). Elle correspond à l'absorbance du TiO_2 . Après vieillissement, l'absorbance des films PLLA/anatase augmente de façon significative tandis que celle de PLLA/rutile a très peu varié. Ce résultat suggère que pendant l'irradiation UV, l'anatase joue un rôle de catalyseur et le rutile celui d'écran dans les composites. Le schéma classique du processus physique qui se produit dans les particules de TiO_2 peut être résumé comme suit (schéma 3.3). L'absorption d'un photon hautement énergétique permet le transfert d'un électron de valence du TiO_2 dans la bande de conduction et crée un trou dans la bande de valence. La paire électron-trou peut soit recombiner sur la surface (voie A) ou dans le volume (voie B) en émettant un phonon. Les porteurs de charge (électrons et trous) peuvent aussi se séparer et migrer vers la surface de l'oxyde où ils recombinent avec des molécules-accepteurs (voie C) ou molécules-donneurs (voie D). C'est l'effet catalytique de l'oxyde TiO_2 . Il a été démontré par plusieurs études que l'activité catalytique est plus importante dans l'anatase que dans le rutile. Les résultats obtenus de l'étude du vieillissement des différents composites à base de TiO_2 sont en bon accord avec cette observation.

Après cette analyse, nous avons effectué une étude de morphologie des films par observation au microscope à balayage pour comprendre l'origine de certaines interactions produites entre les matériaux durant les radiations UV. L'analyse des clichés obtenus au microscope à balayage montre que la surface des films composites irradiés pendant 6 heures est quasi-lisse pour le PLLA/rutile et légèrement poreuse autour des particules pour le PLLA/anatase. Après 39 heures d'exposition, la surface des films PLLA/rutile n'est pratiquement pas modifiée tandis que celle des films PLLA/anatase est devenue rugueuse avec la formation d'amas. Cette observation est de nouveau en accord avec les résultats déjà obtenus,

à savoir le rutile protège le polymère contre les radiations UV alors que l'anatase accélère le processus de décomposition dans les mêmes conditions.

Pour comprendre les modifications structurales du polymère et des composites nous analysons ensuite les spectres de diffraction de rayons X enregistrés en fonction de la durée d'irradiation. Deux raies d'intensité élevée aux faibles angles de diffraction ont été identifiées aux plans (100/200) et (203) du polymère. On observe que l'intensité de ces raies décroît au bout de 21 heures d'exposition indiquant la structure cristalline du polymère a été endommagée.

Dans les films PLLA/anatase, l'intensité des raies correspondantes aux plans (100/200) et (203) diminuent progressivement avec l'exposition aux UV jusqu'à 12 heures. Ensuite, l'évolution est devenue aléatoire. En effet, on observe une augmentation d'intensité après 21 heures puis une diminution après 30 heures et de nouveau une augmentation après 39 heures. La procédure expérimentale a été respectée pour chaque mesure et ne peut pas être mise en cause car aucune erreur de positionnement de l'échantillon dans l'appareil n'a été constatée et les conditions expérimentales ont été soigneusement vérifiées. Par conséquent, les fluctuations de l'intensité ne peuvent être expliquées que par la structure des composites. Nous avons deux explications possibles des observations. Premièrement, l'augmentation de l'intensité des raies après 21 et 39 heures pourraient provenir des produits de dégradation du PLLA, qui se dégradent après 21 heures d'exposition. Ceux-ci ayant une masse moléculaire faible pourraient augmenter la mobilité des chaînes polymères et leur arrangement conduisant à une meilleure cristallinité de l'ensemble. La seconde hypothèse se base sur l'observation de la surface des films au microscope à balayage. Nous avons signalé la rugosité des films PLLA/anatase et la formation des amas de particules à la surface après vieillissement. Ces inhomogénéités pourraient modifier la pénétration des rayons X dans le film et la distribution aléatoire des amas pourrait changer l'intensité diffractée même si l'échantillon a été parfaitement positionné lors des mesures. Ces explications semblent être confirmées en examinant les diagrammes obtenus dans les composites PLLA/rutile. En effet, on observe dans ces films une augmentation de l'intensité des raies au bout de 21 heures d'exposition, ce qui correspond au début de la dégradation du polymère. Cette diminution continue jusqu'à la fin de l'expérience sans changement de tendance. Nous rappelons que la surface de ces composites est quasi-lisse et par conséquent, aucune modification de surface ne pourrait affecter

l'exposition de l'échantillon aux rayons X lors des mesures. La diminution de la cristallinité du composite proviendrait uniquement à l'endommagement du polymère mais avec un taux inférieur puisque le rutilé produit un effet de protection du film comme nous l'avons souligné.

- *Comportement thermique des composites*

Nous étudions le comportement thermique des composites par l'analyse thermique différentielle (DSC) dont le protocole adopté est le suivant. Tout d'abord, on effectue un premier cycle de chauffage/refroidissement pour effacer l'historique thermique de l'échantillon testé. Le spectre de refroidissement fournit la température de cristallisation T_C . Ensuite, on enregistre le spectre pour une montée en température (2^{ème} chauffage) pour déterminer la température de fusion T_M . La cristallisation et la fusion des polymères sont des phénomènes liés à l'organisation des chaînes à l'intérieur du matériau et les températures correspondantes sont supérieures à la température de transition vitreuse.

Tout d'abord, nous examinons la température de cristallisation T_C du polymère et l'effet de vieillissement par l'irradiation aux UV sur cette température. La gamme de températures de cristallisation du PLLA et ses composites est située entre 100 et 120°C. La température de début du processus est pratiquement la même pour tous les films (frais ou vieillis) et la température de fin diminue quand la durée d'exposition augmente. Cette variation se traduit par un élargissement de la gamme de températures mesurées et une diminution de T_C au fur et à mesure que le polymère se dégrade. Elle indique une amélioration dans l'arrangement des chaînes de polymères dans les films, induite soit par une diminution du poids moléculaire du PLLA ou par des sous-produits formés lors de la dégradation par les radiations.

Ensuite, au cours du second chauffage du polymère, on enregistre deux pics exothermiques situés entre 90-125°C et 140-160°C qui sont caractéristiques de phénomènes de cristallisation. Le premier pic (C_1) peut être attribué à la cristallisation à froid de la partie vitreuse du polymère. Le deuxième pic (C_2) est observé aux températures légèrement inférieures à la température de fusion T_M (153°C). Ce processus correspond à une transition entre la phase désordonnée (α') et la phase ordonnée (α). Ces phases ont été formées au cours du refroidissement (1^{er} cycle) du polymère : la phase α' est formée aux températures $< 100^\circ\text{C}$ et la phase α aux températures $> 120^\circ\text{C}$.

Lorsque le polymère est dégradé, la température de fusion T_{M1} décroît et le spectre s'élargit. En même temps, un second pic de température apparaît sous forme d'un épaulement à $T_{M2} < T_{M1}$. En observant que le polymère présentait deux pics de cristallisation lors de son évolution (un lors de son refroidissement et un lors de son second chauffage), nous concluons que la température T_{M1} correspond à la fusion des cristallites formés avant le chauffage du film et celle T_{M2} correspond à la fusion des cristallites formés par la cristallisation froide.

Dans les composites, la cristallisation a lieu dans la gamme de températures (100-130°C). La température de début du pic exothermique est pratiquement constante (130°C) pour tous les films et suggère que la phase principale présente dans ces films est la phase ordonnée (α). D'autre part, les pics de fusion sont symétriques par rapport à T_M et la variation de celle-ci est faible en comparaison avec celle observée dans le polymère pur. Ces observations suggèrent que le TiO_2 introduit dans le polymère sous forme de rutil ou d'anatase affectera la structure cristalline des composites de façon similaire dans le processus de vieillissement. Ce comportement est à l'opposé des résultats obtenus en étude d'absorption UV mais peut s'expliquer par le fait que les mesures de DSC ont été effectuées sur des films épais ($\sim$ plusieurs μm) contrairement aux films minces utilisés dans les mesures optiques. Les particules de TiO_2 ont été dispersées dans le volume en grande partie et de ce fait, ont été moins affectées par l'effet photocatalytique comme dans les films minces. En d'autres termes, les particules d'anatase ont joué un rôle d'écrantage aux radiations UV de la même manière que le rutil dans cette expérience.

34. Conclusion de l'étude

Dans cette partie, nous avons présenté la synthèse des composites utilisant le PLLA avec les nanoparticules de TiO_2 sous forme d'anatase et de rutil. La méthode employée ici est la polymérisation par ouverture de cycle et les mesures de caractérisation ont démontré que les composites obtenus présentent les caractéristiques du polymère et de TiO_2 .

D'une façon générale, la structure du polymère n'a pas été modifiée par les nanoparticules introduites. L'ajout de TiO_2 améliore la stabilité thermique du PLLA en augmentant la température de décomposition de celui-ci. Les modifications les plus significatives ont été enregistrées dans le processus de dégradation sous

irradiation UV. Les processus physiques associés à la dégradation des films ont été analysés et des conclusions ont été formulées. L'anatase joue le rôle d'un catalyseur dans le polymère et de ce fait, accélère sa dégradation. Le rutil se comporte comme un écran vis-à-vis des radiations et prolonge la durée de vie de PLLA. Lorsque les films sont épais, l'anatase immergé dans le polymère pourra se comporter comme le rutil et de ce fait, n'aura qu'un effet photocatalytique très limité.

Ces résultats permettent d'envisager la possibilité de fabriquer des composites avec une dégradation contrôlable dans le temps lors de l'exposition aux rayonnements solaires. D'autres facteurs importants qui interviennent dans le processus de dégradation et qui n'ont pas été étudiés dans ce travail sont la masse molaire du polymère et la concentration des particules. Il est à signaler que le contrôle du dépôt des films paraît essentiel car l'état de surface influe clairement sur le comportement thermique de ces films.

CHAPITRE 4 : PREPARATION ET PROPRIETES DES COMPOSITES PLLA/CHITOSANE OBTENUS PAR MELANGE EN SOLUTION

431. Introduction

Parmi les composites à base de polylactide, ceux qui emploient le chitosane sont prometteurs pour les applications dans le domaine médical. En effet, le chitosane est un polymère biodégradable et biocompatible comme le PLLA et l'association des deux matériaux compatibles fournira des composites ayant des applications potentiellement intéressantes. On peut envisager la réalisation d'emballages alimentaires antibactériens à dégradation contrôlée exploitant les propriétés mécaniques du PLLA et celles bactéricides du chitosane. D'autres applications de ces composites en chirurgie réparatrice ou pour la libération retardée des médicaments sont également envisageables.

L'objectif de ce travail a été la synthèse des composites PLLA/en solution pour obtenir des films homogènes afin d'envisager la fabrication de films mécaniquement robustes pour les emballages alimentaires. Les polymères PLLA et chitosane sont solubles mais pas dans les mêmes solvants et il a fallu trouver une technique adaptée pour réaliser les solutions de polymère utilisées pour déposer les films. Nous avons également commencé une étude de caractérisations des films composites et étudié leurs processus de dégradation sous irradiation UV.

42. Synthèse des composites

Le mélange par voie de solution est la méthode habituelle pour préparer des composites de polymère. Cependant, comme les polymères étudiés ont des polarités très éloignées, ils ne sont pas solubles dans les mêmes solvants. Comme nous l'avons signalé, le PLLA est soluble dans de nombreux solvants dont le chloroforme tandis que le chitosane n'est soluble que dans des solutions d'acide, par exemple acide acétique. Nous avons donc utilisé préparé deux solutions distinctes pour dissoudre les polymères puis nous les avons mélangées et homogénéisées. Le chitosane est dissous dans une solution aqueuse d'acide acétique (1% en masse) et le PLLA dans du chloroforme (1% en masse). Pour réaliser les mélanges, nous avons établi le diagramme de phase ternaire des solvants (eau-acide acétique-chloroforme) et déterminé les domaines de séparation de phase qui nous ont permis ensuite de définir les conditions pour réaliser les mélanges homogènes de solutions (qui sont

transparents). Les mélanges avec les compositions PLLA/chitosane suivantes : 100/0 ; 10/90 ; 40/60 ; 50/50 et 0/100 ont été fabriqués et utilisés pour le dépôt des films. Les composites ont été obtenus par spin-coating et casting des solutions sur des substrats de verre ou quartz. L'expérience de dégradation a été réalisée par exposition des films à l'irradiation UV pendant des durées déterminées, jusqu'à 50 heures. Après chaque exposition, les films ont été analysés et remis dans l'enceinte pour continuer l'expérience.

4.3 Résultats et discussion

- *Caractérisations des matériaux et composites*

Les films déposés ont été analysés par les spectroscopies infrarouge, d'absorption optique et par analyse thermique différentielle.

Les spectres infrarouges des polymères et composites ont été enregistrés et analysés. Pour le chitosane, on identifie les bandes de fréquences de 869-1150 cm^{-1} correspondants à la structure des saccharides. D'autres bandes caractéristiques sont observées à 1400 et 1540 –1590 cm^{-1} qui sont attribuées aux bandes d'amine et la bande centrée à 3400 cm^{-1} est identifiée comme la bande des groupes hydroxyles et amines. Les bandes propres au PLLA ont été examinées dans les études précédentes, notamment la bande due aux groupes esters localisée à 1755 cm^{-1} . Dans les composites les bandes relatives au chitosane et au PLLA sont présentes et leurs fréquences sont identiques à celles trouvées dans les matériaux d'origine. Par conséquent, les structures électroniques des matériaux n'ont pas été modifiées dans les composites. On note que l'intensité des bandes du PLLA et du chitosane varie en fonction de leur concentration mais nous n'avons pas observé de décalage notable des positions des bandes. Cette absence de décalage suggère que les interactions entre les chaînes polymères des matériaux sont faibles ou négligeables.

Les spectres IR des films de chitosane dégradés montrent une diminution significative de l'intensité des bandes après 50 heures d'exposition. En particulier, les liaisons ester de la structure (bande centrée à 1200 cm^{-1}) sont largement affectées. Cette altération indique une rupture des liaisons glycosidiques entre groupes hydroxyles dans les chaînes de chitosane. Par conséquent, la distribution et le nombre de liaisons glycosidiques a été modifié par les radiations. Les effets de la dégradation sur la structure du PLLA ont été décrits précédemment. Pour les composites, on observe que les bandes les plus affectées par la dégradation

correspondent à celles du chitosane, et l'augmentation de la concentration de PLLA dans le composite permet d'atténuer les modifications de la structure. Cependant, avec des concentrations élevées de PLLA, la dégradation du polymère se substitue à celle du chitosane avec la formation des groupes carbonyles (bande située à 1650 cm^{-1}).

Nous avons ensuite étudié les spectres d'absorption des films de chitosane, PLLA et composites avant et après dégradation. Pour les films de chitosane, une bande d'absorption centrée à 200 nm est observée. Son intensité augmente en fonction de la durée d'exposition de l'échantillon aux radiations UV. Parallèlement, une nouvelle bande centrée vers 300 nm apparaît dans le spectre après 5 heures d'exposition, et son intensité croît de façon continue. La première bande d'absorption est relative aux groupes amide dans le chitosane et la seconde bande est attribuée aux groupes carbonyles ou carboxyles. L'augmentation de l'intensité de ces bandes au cours du vieillissement du polymère indique une décomposition du chitosane, créant des sous-produits dont la quantité augmente avec l'exposition. Ces produits en s'accumulant augmentent l'absorbance. Dans les composites, la même tendance a été observée pour les échantillons contenant une concentration élevée de chitosane. On note que l'augmentation de l'intensité de la bande centrée à 300 nm (sous-produits de photodécomposition) est pratiquement nulle lorsque la proportion de PLLA atteint 50%. Par conséquent, la dégradation du chitosane par irradiation UV peut être atténuée en augmentant la concentration de PLLA dans le composite.

Nous avons effectué des analyses DSC des composites pour vérifier les modifications éventuelles de structure du chitosane et du PLLA. Les résultats indiquent une température de fusion $T_M \sim 157^\circ\text{C}$ pour le PLLA mais la température de transition T_G n'a pas pu être déterminée. Pour le chitosane et comme pour les composites nous n'avons pas pu déterminer précisément sa température de fusion expérimentalement. D'après la littérature, la température de décomposition du chitosane pur est supérieure à 200°C mais aucun pic n'a pu être observé dans les spectres enregistrés. Par ailleurs, les pics de cristallisation du PLLA ont fortement diminué en intensité avec la concentration de chitosane, suggérant la perte partielle de la cristallinité des chaînes de polymère.

• *Discussion* .

La synthèse des composites PLLA/chitosane a été réalisée dans le cadre de ce travail avec beaucoup de difficultés en raison du problème de miscibilité des solvants. Bien qu'ayant réussi à obtenir des solutions homogènes contenant du PLLA et du chitosane, la qualité des films déposés n'a pas été parfaite et un contrôle plus poussé des conditions de synthèse devrait conduire à une meilleure qualité des produits. Ce contrôle n'a pas pu être mis en place dans le temps imparti et ce qui expliquerait des écarts dans les résultats expérimentaux obtenus dans ces composites.

Concernant les composites chitosane/PLLA, les analyses indiquent que la structure électronique des polymères n'a pas été affectée à la formation du composite et ce quelle que soit la proportion de PLLA. Le chitosane a été bien incorporé au PLLA sans interactions notables entre les deux matériaux.

L'étude de dégradation de chitosane et ses composites montre que les radiations UV décomposent le polymère en rompant les liaisons glycosidiques, permettant la formation de groupes carbonyles et amines. Ces groupements augmentent en nombre au fur et à mesure de l'exposition du matériau et on observe une augmentation de l'absorbance avec la durée d'irradiation. Ces variations sont cependant atténuées lorsque la proportion de PLLA augmente montrant que le chitosane est stabilisé par l'ajout de PLLA. Il serait intéressant d'approfondir ces mécanismes par une étude des propriétés thermiques des composites mais les résultats des expériences réalisées n'ont pas pu nous permettre d'avoir une interprétation cohérente jusqu'à maintenant. Il sera nécessaire de reprendre ces investigations dans le futur.

4.4. *Conclusion de l'étude*

Dans cette partie, nous avons présenté la synthèse des composites utilisant le PLLA et le chitosane. Ces matériaux offrent des applications potentiellement intéressantes dans les domaines médical ou d'emballage alimentaire et constituent des matériaux verts pour la protection de l'environnement. La synthèse des composites reste un travail important à améliorer, bien qu'il ait été démontré que des films homogènes ont pu être réalisés. L'amélioration consistera à contrôler avec précision les paramètres permettant d'optimiser les mélanges et d'éviter ainsi les séparations de phases dans les films composites. Nous pensons que les écarts constatés dans les résultats expérimentaux sont liés à l'existence de micro-phases formées pendant la synthèse des films.

L'étude du processus de dégradation des composites sous irradiation UV a montré que le chitosane est fortement affecté par les radiations et la décomposition se produit aux liaisons glycosidiques de la chaînes. Elle conduit à la formation de groupes carbonyles de façon similaire à la dégradation du PLLA. La quantité de PLLA dans les composites joue le rôle de stabilisateur, qui atténue ou arrête cette décomposition. Cette étude n'a pas été complète car plusieurs facteurs influençant la qualité des composites n'ont pas pu être examinés et de futurs travaux sont nécessaires pour comprendre le comportement des matériaux sous irradiation et surtout pour contrôler la qualité de ces matériaux.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Dans ce travail de thèse, une série de matériaux composites à base de polylactide ont été synthétisés avec succès par des méthodes différentes et adaptées aux matériaux composants, qui comprennent les nanoparticules de dioxyde de titane et le polymère chitosane. Les techniques d'analyse spectroscopiques optiques, thermiques et morphologiques ont été employées pour la caractérisation des échantillons et des expériences de dégradation artificielle par irradiation UV ont été menées pour tester la stabilité des matériaux et également pour comprendre les processus de vieillissement des composites.

Les composites hybrides PLLA/TiO₂ ont été préparés par mélange de particules dans une solution de polymère et par polymérisation *in situ* par ouverture de cycle. Les deux méthodes sont complémentaires et nous ont permis d'examiner plusieurs paramètres importants et relatifs au polymère et à l'oxyde, ce que l'emploi d'une seule méthode n'aurait pas autorisé. Ainsi avons nous pu mettre en évidence l'effet de la masse moléculaire sur la cristallinité des chaînes de PLLA. Elle influe également sur l'absorbance des films composites ainsi que leur morphologie, ce qui conditionne la stabilité de ces matériaux. De même, il a été démontré que la nature des nanoparticules est un facteur déterminant pour la dégradation des composites. Nous avons pu montrer que la variété anatase de TiO₂ favorise la décomposition du polymère en jouant un rôle de catalyseur lors de l'exposition du composites aux radiations UV. Au contraire, la variété rutile a un effet protecteur et atténue la réaction de décomposition dans le composite. Pour les deux types de TiO₂, la dégradation consisterait en la destruction de certaines liaisons de la chaîne polymère et la formation des sous-produits rendant les films plus ou moins cristallins. Chaque méthode de préparation possède des avantages et inconvénients propres. La méthode du mélange est simple à mettre en œuvre et convient à la production de masse avec un faible coût. Elle nécessite cependant des contrôles stricts pour obtenir une répartition homogène des particules dans la matrice polymère. La méthode de polymérisation *in situ* est plus complexe et plus longue mais elle permet d'obtenir des matériaux plus homogènes et uniformes que ceux préparés par mélange.

Le deuxième type de composites étudiés est le chitosane/PLLA dont la synthèse a été réalisée par mélange à deux étapes. Cette synthèse consiste à établir un diagramme ternaire acide acétique/eau/chloroforme et à déterminer les domaines

de miscibilité des solvants. Les solutions contenant le PLLA et le chitosane ont été ensuite obtenues en les mélangeant dans les conditions définies par les domaines pré-déterminés. Nous avons pu réaliser les solutions comportant différentes concentrations de chitosane et ensuite déposer les films composites.

Nous avons étudié les propriétés optiques de ces composites et leur évolution après dégradation. Nous avons constaté que dans les composites, le chitosane se dégrade par les mêmes mécanismes que ceux qui ont lieu dans le polymère seul. Cette dégradation se situe au niveau des liaisons glycosidiques qui, lors de leur rupture, créent des groupements carbonyles et augmentent l'absorbance des films. Le mélange avec le PLLA permet d'atténuer l'effet des radiations et rend le composite plus stable.

La durée limitée du travail de thèse cotutelle (18 mois en France) ne nous a pas permis d'exploiter tous les aspects physico-chimiques des composites étudiés. Nous avons néanmoins réussi à réaliser d'une part la synthèse des composites par des techniques diverses et complexes. D'autre part, les propriétés physiques fondamentales pour les applications de ces composites biodégradables ont été examinées et interprétées. Les perspectives de ce travail concerneront une amélioration de la qualité des matériaux par des méthodes de synthèse plus adaptées et mieux contrôlées. De plus, il sera important de tester les matériaux dans des conditions de dégradation naturelles pour pouvoir maîtriser leur stabilité à long terme, conduisant à une amélioration réelle de l'environnement dans le futur.

目 录

摘要.....	i
ABSTRACT	v
RÉSUMÉ	a
第一章 绪论.....	1
1.1 聚乳酸概述.....	1
1.1.1 引言.....	1
1.1.2 聚乳酸的结构与性能.....	2
1.1.2.1 聚乳酸的结构.....	2
1.1.2.2 聚乳酸的合成.....	3
1.1.2.3 聚乳酸的溶解性.....	4
1.1.2.4 聚乳酸的力学性能.....	5
1.1.2.5 聚乳酸的热性能.....	6
1.1.2.6 聚乳酸的生物降解性.....	7
1.1.2.7 聚乳酸的稳定性.....	7
1.1.3 聚乳酸的改性.....	9
1.1.3.1 物理改性.....	9
1.1.3.2 化学改性.....	10
1.1.4 聚乳酸的应用.....	11
1.2 二氧化钛概述.....	11
1.2.1 二氧化钛的结构与性能.....	12
1.2.2 二氧化钛的主要应用.....	14

1.3 壳聚糖的概述	15
1.3.1 壳聚糖的结构与性能	15
1.3.2 壳聚糖的主要应用	17
1.4 聚乳酸基共混/复合材料的研究进展	18
1.4.1 聚乳酸合金	18
1.4.2 聚乳酸复合材料	20
1.5 本文研究意义及主要研究内容	21
1.5.1 研究意义	21
1.5.2 研究思路及研究目标	21
1.5.3 研究内容	22
第二章 共混法制备聚乳酸/二氧化钛复合材料	24
2.1 引言	24
2.2 实验部分	25
2.2.1 实验原料	25
2.2.2 不同分子量聚乳酸的合成	25
2.2.2.1 丙交酯的提纯	25
2.2.2.2 聚乳酸的合成	26
2.2.3 溶液共混法制备聚乳酸/二氧化钛复合材料	27
2.2.3.1 旋转涂膜法	27
2.2.3.2 溶液浇铸法	27
2.2.4 紫外辐照	27
2.2.5 测试与表征	28

2.2.5.1 凝胶渗透色谱测试.....	28
2.2.5.2 傅立叶变换红外光谱测试.....	28
2.2.5.3 核磁共振波谱测试.....	28
2.2.5.4 紫外-可见吸收光谱测试.....	28
2.2.5.5 扫描电子显微镜测试.....	28
2.2.5.6 X 射线衍射测试.....	28
2.3 结果与讨论.....	29
2.3.1 聚乳酸分子结构的确认.....	29
2.3.2 分子量对紫外辐照下聚乳酸分子结构的影响.....	31
2.3.3 分子量对紫外光辐照下聚乳酸结晶的影响.....	44
2.3.4 分子量对紫外辐照下形貌影响.....	50
2.4 小结.....	53
第三章 原位聚合法制备聚乳酸/二氧化钛复合材料	54
3.1 引言.....	54
3.2 实验部分.....	55
3.2.1 实验原料.....	55
3.2.2 原位聚合法制备聚乳酸/二氧化钛复合材料.....	55
3.2.3 制备复合材料薄膜.....	56
3.2.3.1 旋转涂膜法.....	56
3.2.3.2 溶液浇铸法.....	57
3.2.4 紫外辐照.....	57
3.2.5 测试与表征.....	57

3.2.5.1 傅立叶变换红外光谱测试.....	57
3.2.5.2 差示扫描量热法.....	57
3.2.5.3 热失重分析.....	57
3.2.5.4 紫外-可见吸收光谱测试.....	57
3.2.5.5 扫描电子显微镜测试.....	58
3.2.5.6 X 射线衍射测试.....	58
3.3 结果与讨论.....	58
3.3.1 复合材料的合成.....	58
3.3.1 复合材料的结构表征.....	60
3.3.2 复合材料的热稳定性.....	62
3.3.3 复合材料薄膜的表面形貌.....	63
3.3.4 二氧化钛晶型对聚乳酸紫外光稳定性影响.....	64
3.3.4.1 红外吸收光谱分析.....	64
3.3.4.2 紫外-可见吸收光谱分析.....	66
3.3.4.3 扫描电镜分析.....	68
3.3.4.4 X-射线衍射分析.....	70
3.3.4.5 差示扫描量热分析.....	72
3.5 小结.....	75
第四章 聚乳酸/壳聚糖复合材料的制备及性能研究	77
4.1 引言.....	77
4.2 实验材料.....	78
4.3 实验过程.....	78

4.3.1 绘制混合溶剂的三元相图.....	78
4.3.2 制备聚乳酸/壳聚糖共混薄膜.....	79
4.3.3 紫外辐照.....	79
4.4 测试与表征.....	79
4.4.1 衰减全反射-傅立叶变换红外光谱测试.....	79
4.4.2 差示扫描量热法.....	79
4.4.3 热失重分析.....	80
4.4.4 紫外-可见吸收光谱测试	80
4.4.5 扫描电子显微镜测试.....	80
4.4.6 X 射线衍射测试.....	80
4.5 结果与讨论.....	80
4.5.1 样品制备.....	80
4.5.2 聚乳酸/壳聚糖共混物的结构.....	81
4.5.3 聚乳酸/壳聚糖共混物的紫外光稳定性.....	83
4.5.3.1 衰减全反射-傅立叶变换红外光谱分析.....	83
4.5.3.2 紫外-可见吸收光谱分析.....	86
4.5.3.3 差示扫描量热分析.....	88
4.6 小结.....	89
第五章 主要结论.....	90
参考文献.....	93
附录一 发表和待发表的学术论文	106

附录二 声 明.....	108
--------------	-----

致 谢.....	109
----------	-----

第一章 绪论

1.1 聚乳酸概述

1.1.1 引言

材料在人类文明的演进过程中扮演着重要角色，是人类赖以生存和发展的物质基础。高分子材料性能优良，易于加工，广泛应用于生产、生活的各个领域，成为材料行业重要组成部分。传统合成高分子材料来源于石油等不可再生资源，然而石油资源的日益枯竭给高分子材料发展面临“无源之水”的困境。另外，石油基高分子材料化学性能稳定，在自然环境中的降解周期较长，废弃高分子制品造成的“白色污染”已经成为现代社会发展的一个亟待解决的问题。随着石油价格的不断上涨、社会对环保问题的日益关注、政府的治理污染的投入加大，生物降解高分子材料成为高分子材料领域的研究热点^[1,2]。生物降解高分子材料是相对于传统合成高分子而言，一般是指在自然环境中的微生物(细菌、真菌、藻类等)的物理、化学、及生物作用下可以发生降解的高分子材料^[1,2]。生物降解高分子材料材料包括聚乳酸、聚 ϵ -己内酯、聚羟基丁酸酯等以及淀粉掺混聚苯乙烯、聚烯烃等^[1]。生物降解高分子的主要应用可以分为使用以后回收利用困难的领域、环境中使用的领域、可以有效进行但无力回收的领域以及其他领域。据报道，2008 年北京奥运会中使用的 7 个品种的全生物降解塑料袋共计 500 多万个^[3]，其中全降解材料的成分占 92%以上，降解性能符合全世界最严格的降解塑料材料标准-欧盟 EN13432 膜类认证标准，使用性能达到了优质普通塑料袋的标准^[3]。

生物降解高分子在生物塑料中的比重约为 90%^[4]。2008 年，全球生物塑料的需求大概在 20 万吨，其中西欧和北美地区占据主要市场，需求占世界总量的 67%，生产约占世界产量的 62%。西欧是世界最大的生物塑料市场，约占全球总需求的 40%^[4]。目前，亚太地区的生物塑料需求增长迅速，中国和巴西将成为生物塑料的主要生产地。根据 European Bioplastics 的统计(Figure 1.1)，2011 年亚洲和南美地区已经成为世界上最重要的两个生产地，占全球产量的 60%以上，预计 2016 年这一比重将达到 90%以上^[5]。据美国市场调查机构 Freedonia 集团公布的一份研究报告 2015 年全球生物塑料的市场需求量将超过 100 万吨，市场规模约为 29 亿美元^[4]。中国的生物塑料需求将以每年 28%的速度增长，到

2015 年达到近 10 万吨。淀粉基树脂与聚乳酸是两类最重要的生物降解高分子，其中聚乳酸由于聚合工艺的改进以及相对较低的生产成本而尤为引人关注。

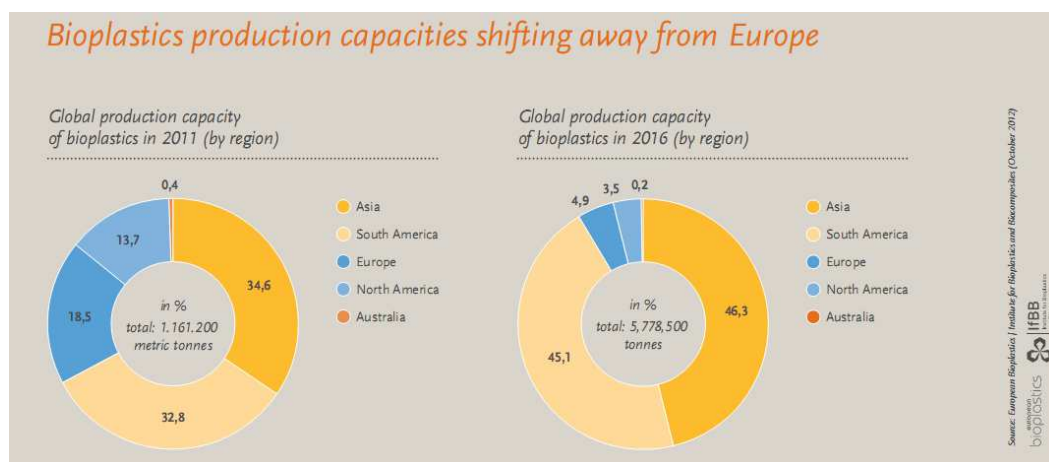
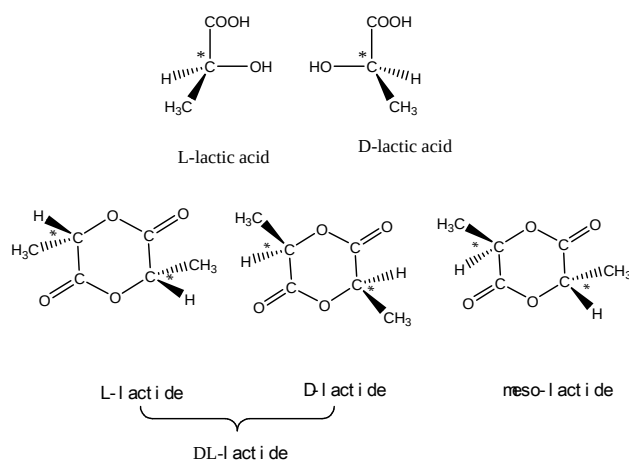


Figure 1.1 Global production capacity of bio plastics in 2011 and 2016 ^[5]

1.1.2 聚乳酸的结构与性能

1.1.2.1 聚乳酸的结构

聚乳酸，也可称为聚丙交酯，是一种人工化学合成线型聚酯。合成聚乳酸的原料是乳酸，即“2-羟基丙酸”，可通过淀粉发酵、提纯获得。乳酸的化学机构中含有羟基与羧基两个官能团，在适当条件下分子间可以发生缩合聚合反应得到聚乳酸。乳酸是一种手性分子，有L-(+)型和D-(-)型两种光学异构体。乳酸的环状二聚体-丙交酯中含有两个手性碳原子，产生四种光学异构体：L,L-丙交酯(L-LA)、D,D-丙交酯(D-LA)、外消旋D,L-丙交酯(D,L-LA)和meso-丙交酯^[2] (Scheme 1. 1)。



Scheme 1.1 Optical isomers of lactic acid and lactide

通过乳酸/丙交酯各种光学异构体，可以合成四种构型的聚乳酸，即聚-L-乳酸(PLLA)、聚-D-乳酸(PDLA)、聚-(D,L)-乳酸(PDLLA)以及meso-聚乳酸，其中meso-聚乳酸属于内消旋，较少使用^[6]。由于聚乳酸的分子链形态不同，其在聚集态的微观结构上也存在显著差异，从而导致其降解速率、力学强度、加工性能等方面存在很大差异。全同立构的聚乳酸 (PDLA , PLLA) 为半结晶聚合物，玻璃化转变温度为60~65℃，熔点为175~185℃，力学强度高且降解速率较慢；PDLLA为无定形结构，玻璃化转变温度为55~60℃，降解速率较快，分子量半衰期为3~12周^[7]。

1.1.2.2 聚乳酸的合成

聚乳酸的合成常用的有两种途径，即乳酸的缩合聚合与丙交酯的开环聚合。

(1) 缩合聚合法

乳酸的缩合聚合(Scheme 1.2)，是一种将乳酸在加热、催化剂条件下逐步减压脱水聚合成高分子的本体聚合^[8]。反应体系在反应过程中始终处于熔融状态，生成的水等低沸物依靠真空排除。该法操作简单，产率较高，得到的聚合物纯净，无需提纯^[8]。但随着转化率提高，体系粘度增大、水分难以排出、反应趋于平衡以及副反应加剧等导致产物相对分子质量不高^[8]。近些年，为了获得较高分子量的聚乳酸，研究者对常规的熔融缩聚作了一些改进，如熔融-扩链法^[9,10]、固相聚合法^[11,12]、反应挤出法^[13]等。另外，在乳酸的缩聚体系中加入高沸点的惰性溶剂，可以降低体系的粘度和改善热传导，使反应较为平稳，并且反应生成的水容易排出，某些溶剂还能降低副反应的发生^[14,15,16,17]。直接聚合法虽然工艺简单、化学原料及试剂用量少，但聚乳酸相对分子质量仍偏低，可应用于生物医用领域，但包装、化纤等领域则要求更高分子量的聚乳酸，乳酸的环状二聚体-丙交酯的开环聚合可以制备较高分子量的聚乳酸。

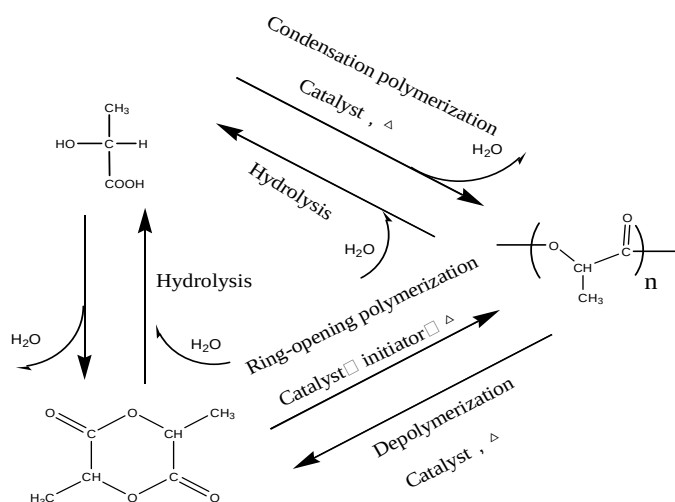
(2) 丙交酯开环聚合法

丙交酯开环聚合(Scheme 1.2)是先将乳酸制成丙交酯，然后丙交酯在催化剂存在下进行开环聚合合成聚乳酸。此法通过改变催化剂的种类及单体浓度可制得分子量达到上百万甚至更高的聚乳酸。迄今为止，针对不同的催化体系人们提出了不同的开环聚合机理：阳离子机理、阴离子机理、配位插入机理、酶催化机理^[18]等。丙交酯的配位插入型开环聚合研究最深，应用最广。根据催化

活性中心不同，配位型催化剂一般可以分为有机铝类化合物、锡盐类化合物、过渡金属有机化合物和氧化物、稀土类化合物等。

锡盐类催化剂应用的最为广泛^[19,20,21]，如辛酸亚锡、 Bu_3SnOMe 等。由于辛酸亚锡 ($\text{Sn}(\text{Oct})_2$) 无毒，且已通过美国食品和药品管理局检验，被认为是丙交酯开环聚合应用最广、效率较高的催化剂之一。它不仅活性高，而且用量少，可制得高分子量聚乳酸，缺点是只能进行高温本体聚合。

丙交酯也可进行酶促开环聚合^[22]，获得较高分子量、较高结晶度的聚乳酸。酶催化开环聚合机理比较复杂，尚待进一步深入研究，但酶促开环聚合具有不同于其他类型催化剂的优点。酶促开环聚合的反应温度较低，副反应少，选择性高；可在多种不同的介质中进行反应，不需要除水和隔绝空气；传统的催化剂催化聚合的聚合产物中一般残留金属，因此作为医用材料时必须事先除去催化剂残留物，而酶催化无毒无害^[22]。



Scheme 1.2 The polymerization of polylactide^[23]

1.1.2.3 聚乳酸的溶解性

聚乳酸是一种聚酯，可以溶于苯、二氧六环、乙腈、氯仿、二氯甲烷、二氯乙酸、1,1,2-三氯乙烷等^[2,7]。丙酮、苯、甲苯、乙苯和四氢呋喃等在常温下只能部分溶解聚乳酸，升温后可以提高对聚乳酸的溶解性，结晶的聚乳酸不溶于丙酮和四氢呋喃^[2]。所有的聚乳酸均不溶于脂肪烃等非极性溶剂和水、乙醇、甲醇等质子型溶剂，因此甲醇、乙醇等常用来作为聚乳酸的沉淀剂^[2,7]。

1.1.2.4 聚乳酸的力学性能

聚乳酸是一种热塑性高分子，其力学性能与相对分子质量、立构规整性、结晶度等因素有关。PLLA 和 PDLA 属于半结晶高分子，聚合物链排列比较规整，有较高的结晶度和机械强度，适合用于那些需要高机械强度的地方，如用作医用缝合线、外科矫正材料等。PDLLA 是无定形高分子，力学强度较低，很难直接作为材料使用，一般用作药物控释载体等。聚乳酸分子量提高，在一定范围内机械强度也相应提高。Table 1.1 给出了 PLLA、退火处理 PLLA 和 PDLLA 的力学性能^[24]。由 Table 1.1 可知，立构规整性好的材料强度较高，而退火处理能使材料的拉伸强度和冲击强度明显提高。

Table 1.2 则给出了聚乳酸与几种通用塑料及淀粉基生物降解材料的性能比较。从中可以看出聚乳酸抗冲击性较差，在室温下是一种较脆的热塑性塑料，断裂伸长率比较低，比较接近于通用聚苯乙烯^[2]。通过在聚乳酸基体中加入成核剂、无机填料，或者与其他生物降解高分子共混可以提高聚乳酸的抗冲击性和耐热性。通过拉伸提高取向度及结晶度可以提高聚乳酸薄膜的抗冲击性，达到与取向聚丙烯或者聚酯(PET)相近的强度，同时保持较高的透明性，因此聚乳酸有望作为石油基合成高分子材料的替代材料^[2]。

Table 1.1 Mechanical properties of polylactide^[24]

Mechanical properties	PLLA ($M_v=66\ 000$)	Annealed PLLA ($M_v=66\ 000$)	PDLLA ($M_v=114\ 000$)
Tensile strength(MPa)	59	66	44
Elongation at break(%)	7	4	5.4
Modulus of elasticity(MPa)	3750	150	3900
Yield strength(MPa)	70	70	53
Flexural strength(MPa)	106	119	88
Unnotched izod impact($J\cdot m^{-1}$)	195	350	150
Notched izod impact($J\cdot m^{-1}$)	26	66	18
Rockwell hardness	88	88	76
Heat deflection temperature ($^{\circ}C$)	55	61	50
Vicat penetration($^{\circ}C$)	59	165	52

1.1.2.5 聚乳酸的热性能

聚乳酸的玻璃化转变温度 (T_g) 和熔点 (T_m) 在较低分子量时, 随着分子量的增大而升高。当分子量增大到一定程度后, T_g 、 T_m 基本恒定。PLLA 是半结晶性的, 玻璃化转变温度 (T_g) 为 $60 \sim 65\text{ }^{\circ}\text{C}$, PDLLA 属于无定形, T_g 约为 $50 \sim 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ^[25,26,27,28,29]。立构规整性对聚乳酸的熔点影响较大, 一般而言由纯的 L-丙交酯聚合而成的 PLLA 的平衡熔点为 $207\text{ }^{\circ}\text{C}$, 玻璃化转变温度为 60°C , 而实际 PLLA 的熔点则在 $170 \sim 183\text{ }^{\circ}\text{C}$, 这是由于分子链中含有一定比例的 D 型或者内消旋型, 使聚乳酸分子链规整度下降, 结晶度降低, 导致熔点降低。内消旋组分含量越高, 熔点降低越多, 当 D 型或者内消旋型组分含量超过 15% 时, 聚合物则基本无法结晶^[2,25,26,27,28]。PLLA 和 PDLA 共混时形成外消旋的立体络合结晶, 其 T_g 、 T_m 高于 PLLA 或者 PDLA^[30]。聚乳酸的初始热分解温度约在 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, 比熔点稍高, 因此聚乳酸熔融加工的窗口比较窄。

Table 1.2 The contrast between bioplastics and general-purpose plastics in mechanical properties

Mechanical properties	LDPE ^a	PP ^b	PS ^c	PLA ^d	PLA ^e	Starch-based ^f	Starch-based ^g
Specific gravity (g/cm^3)	< 0.920	0.910	1.05	1.25	1.21	1.33	1.12
Tensile strength (MPa)	10	30	47	53	48	26	30
Yield strength (MPa)	9	30	—	60	—	—	12
Tensile modulus (GPa)	0.32	1.5	3.4	3.5	—	2.1-2.5	0.371
Elongation at break (%)	400	150	2	6.0	2.5	27	886
Notched izod impact ($\text{J}\cdot\text{m}^{-1}$)	Not breakage	80	28	18	8.5	—	—
Flexural modulus (GPa)	0.2	1.5	3.2	3	3.8	1.7	0.18

(source: Ramani Narayan, Michigan State University)

^aLDPE: homopolymer; ^bPP: homopolymer; ^cPS: for general purpose

^dPLA: NatureWorks 2000D extrusion molding grade; ^ePLA: NatureWorks 3010D injection moulding grade;

^f Starch-based: Novamont Mater-Bi YIOI U injection moulding grade; ^g Starch-based: Novamont Mater-Bi ZF03U/A blow molding grade film.

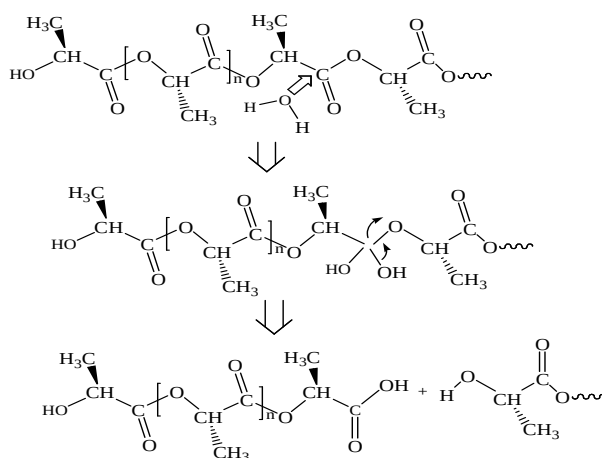
聚乳酸的热历史可以引起结晶度的变化, 因此可以通过退火处理改变晶粒尺寸和形貌, 提高其熔融温度^[24]。另外还可以通过与无机纳米材料复合^[25,31, 32]、共聚^[33]、聚合物复合^[34]来提高聚乳酸的热性能。聚合物中残留的单体、低聚物及催化剂是影响聚乳酸热稳定性的关键因素, 除去以上杂质可以延缓聚乳酸的降

解速度，提高它的热稳定性^[29]。

1.1.2.6 聚乳酸的生物降解性

聚乳酸是一种典型的可降解高分子材料，具有良好的可堆肥性、生物降解性，降解产物为二氧化碳和水，可以进入自然循环，维持自然环境的碳平衡^[1,2]。因此，聚乳酸是一种符合可持续发展要求的新型高分子材料。

聚乳酸的生物降解机理不同于纤维素类天然聚合物以及PCL、PHB等生物降解树脂的直接酶反应导致材料表面侵蚀而降解的模式^[2]。研究表明，聚乳酸的生物降解首先是发生在聚合物链上酯基的简单水解(Scheme 1.3)，高分子主链断裂导致分子量降低，但没有质量损失，这一过程最先发生在晶区与非晶区界面，聚乳酸的端羧基对其水解有自催化作用；当水解产物中较低分子量组分的分子量达到1-2万的程度时，可在酶的作用下进行生物降解，转化为二氧化碳和水，发生明显的质量损失^[2]。第一步水解的作用十分重要，水解速率不仅与聚合物的化学结构、分子量及分子量分布、形态结构和尺寸、纯度有关，而且依赖于水解环境中的温度、湿度、酸碱性等因素。一般而言，较高的分子量和结晶度的聚乳酸水解速度较慢，而较高的温度和湿度则有利于水解^[2,23]。



Scheme 1.3 The hydrolyzation of polylactide

1.1.2.7 聚乳酸的稳定性

聚乳酸是一种热塑性聚酯，分子链中含有酯基等官能团，一般可通过常规的挤出、注塑等热加工方式进行加工。然而，由于聚乳酸端基有羟基、羧基，主链中含有聚酯官能团，在水、热、氧、紫外光等多种环境因素下会发生分子链的裂解，造成分子量降低，力学性能劣化，影响聚乳酸材料的加工和使用性

能。因此，聚乳酸的稳定化研究是聚乳酸通用化过程中一项重要因素。

1.1.2.7.1 耐水解稳定性

由于聚乳酸对水分非常敏感，因此带有亲水基团有机高分子材料直接影响着聚乳酸的降解速率。杨小玲等^[35]研究发现，采用原位接枝法将淀粉加入到聚乳酸基体中，马来酸酐改性的聚乳酸-淀粉共聚物降解速率较纯聚乳酸更快。研究认为^[36]，聚乳酸的端基对分子链中酯键的水解过程有重要的影响，水解降解会产生新的羧基端基对聚乳酸的水解过程有自催化作用。Shih^[37]研究发现，末端基导致聚乳酸的水解断裂速度比自由链断裂速度快十倍。因此，末端基含量已经成为提高聚乳酸水解性能的关键因素。碳化亚二胺、异氰酸酯、环氧化合物等可以与聚乳酸分子链中的活泼氢反应，常被用作聚乳酸材料的抗水解剂，同时还有提高聚乳酸的热稳定性的作用，其中碳化二亚胺抑制水解和提高热稳定性的效果最为理想^[38]。Andersson^[39]研究发现，聚乳酸的立体络合物结构也可以有效提高聚乳酸的抗水解性能。

1.1.2.7.2 耐热稳定性

无机材料具有较高的刚性，分散在聚乳酸基体中对大分子链的活动能力有一定的限制作用，使聚乳酸分子链在受热分解时比完全自由的分子链具有更高的分解温度，从而延缓了复合材料热分解速率。因此，无机材料常用于提高聚乳酸的耐热稳定性。Qiu 和 Prakalathan 等^[40,41]制备了聚乳酸与羟基磷灰石、蒙脱土复合材料。研究表明，复合材料的热失重曲线向高温方向偏移，热分解温度得到显著提高，表现良好的热稳定性。一些聚乳酸抗水解剂也具有提高耐热性的作用，其中聚碳化二亚胺提高热稳定性的效果最为理想。Yang 等^[42]研究了不同添加量的聚碳化二亚胺对聚乳酸的稳定性的影响。当聚乳酸中引入聚碳化二亚胺后，聚碳化二亚胺中的-N=C=N-结构与聚乳酸中的羟基或者羧基端基发生封端反应，生成比较稳定的酰脲结构，从而有效地提高了聚乳酸的热稳定性。曹科军等^[38]研究发现，随着共混物中聚碳化二亚胺用量的增加，聚乳酸样品的水解稳定性和加工热稳定性逐渐提高；当聚碳化二亚胺质量分数达到 0.9%或以上时，聚乳酸样品水解稳定性和热稳定性达到比较理想的效果。李德玲^[43]等人的研究发现，聚乳酸/聚苯乙烯共混物中不同大分子链之间存在相互作用力，共混物的热氧稳定性优于纯聚乳酸，且随着聚苯乙烯的含量增加而升高。

1.1.2.7.3 耐光稳定性

太阳光中到达地面的紫外线波长在 400-290 nm 之间,紫外线的能量与聚乳酸分子链中的 C-C, C-H, C-O 键的键能相当,因此,紫外线可以破坏聚乳酸的分子链,使其发生紫外光降解,尤其在湿气、氧气等其他环境因素的共同作用下。聚乳酸在紫外光的作用下会发生分子链的断裂,生成一些低分子量的羧酸、酸酐等含羰基化合物^[44]。Gardette^[45]等研究发现 CaSO_4 加入聚乳酸中起光氧降解催化剂的作用,并且当颗粒小至 4 μm 的时候,在紫外光作用下的降解速度最快;然而当粒度达到 9 μm ,热氧降解过程趋于平稳。Man^[46]与 Wang^[47]等研究发现纳米二氧化钛对聚乳酸的耐紫外光稳定性有很大影响,其中锐钛矿型二氧化钛在紫外光的作用下表现出光降解催化剂的性能,而金红石型二氧化钛则起到光屏蔽剂的作用。Tsuiji^[48]等人的研究发现,L 型与 D 型聚乳酸共混物薄膜比纯的 L 型或者 D 型聚乳酸膜的耐紫外降解性能好,也就是在 L 型与 D 型聚乳酸共混物中的非晶及结晶区域的耐光稳定性都优于纯的 L 型或者 D 型聚乳酸。Frediani^[49]等研究则发现,聚乳酸与聚全氟醚的嵌段共聚物也可以提高耐紫外光性能,

1.1.3 聚乳酸的改性

聚乳酸具有可完全生物降解性、来源于可再生资源、环境负荷小等三大特点^[2],但仍然存在一些问题,限制了其推广应用。聚乳酸亲水性较差,降低了它与其它物质的生物相容性,往往不能满足在作为某些医用材料及亲水性药物的控释载体时的要求;聚乳酸本身为线型高分子,结晶度较高,热变形温度低,脆性高,抗冲击性差;聚乳酸的降解是一个自加速过程,一般分为水解和酶解两个阶段,降解周期难以控制;由于对热不稳定,加工性能差,即使在低于熔融温度和热分解温度下加工也会使分子量大幅度下降^[2]。所有这些问题都促使人们对聚乳酸的改性展开深入的研究。

1.1.3.1 物理改性

物理改性即在不改变聚乳酸分子结构的前提下,通过加入其他组分的方式改善其性能,常采用以下三种方式:

(1) 增塑改性:通过熔融共混或者溶液共混的方式在聚乳酸中混溶一定量的高沸点、低挥发性的低分子量物质,从而改善其机械性能与加工性能,提高聚乳酸的柔韧性和抗冲击性能^[50,51]。增塑剂一般为柠檬酸酯醚、邻苯二甲酸酯

类、甘油、甘油酯类、低分子量聚乙二醇、聚乳酸齐聚物等^[50,51]。增塑剂的加入，可以显著降低聚乳酸熔点、玻璃化转变温度、结晶温度，增强熔体流动性，改善加工性能，提高断裂伸长率，但是强度往往有一定程度的下降。

(2) 共混改性：将两种或以上的聚合物通过熔融或者溶液的方式进行物理混合，各组分不仅保留各自的性能，还可通过组分之间的协同效应而实现性能优化^[52,53]。因为各组分之间可能存在相容性差异，所以一般需要加入相容剂，提高组分间在界面的相互作用。聚乳酸可与降解高分子，如淀粉、聚糖、聚己内酯、聚氧化乙烯、聚羟基脂肪酸酯、聚 N-乙烯吡咯烷酮等进行共混；也可与不可降解高分子，如聚丙烯酸酯类、聚乙烯、聚苯乙烯等进行共混。通过与其它聚合物的共混，可以实现对聚乳酸降解性能、机械性能、成型加工性、耐热性、制品尺寸稳定性等性能的改善，并可以在一定程度上降低成本^[52,53]。由于聚乳酸与其他聚合物的相容性较差，共混体系往往是非均相体系，改性的效果受到一定的限制。

(3) 复合改性：与共混改性不同，复合改性是由两种或两种以上不同性质、不同形态的原材料，通过复合工艺组合而成的多相材料。通常复合材料中至少有两相，其中一相在复合材料中是连续的，称为基体，另一相分散在基体中，称为增强相（或增强材料）^[54,55]。复合材料既保持了原材料的主要特点，又往往具备原材料所没有的新的特性。通过复合改性，可以对聚乳酸的强度、韧性、耐热性、气体阻隔性等性能加以改善。聚乳酸的复合改性一般与纤维复合，如聚乳酸纤维、碳纤维、甲壳素纤维、亚麻纤维等，或者与无机纳米材料复合，如羟基磷灰石、碳纳米管、生物活性玻璃、层状硅酸盐、粘土等^[54,55]。

1.1.3.2 化学改性

聚乳酸化学改性一般是通过改变大分子链结构或者材料表面结构，实现改善其脆性、疏水性，调节降解性能，提高耐热性等目的。主要包括三种方式：

(1) 共聚改性：通过在聚乳酸的分子主链或者侧链中引入其它组分，使聚乳酸分子链规整性和结晶性降低，从而提高其韧性等性能，或者赋予其特殊性质^[56,57,58]。通过调节共聚组分的种类及含量，以及共聚物的分子量等，可以调控共聚物的性能，如亲水性、结晶性、降解速率等。共聚改性的实现方法一般有嵌段共聚、无规共聚、接枝共聚等，其中嵌段共聚研究的比较多。比较常见的第二嵌段常为聚酯，如聚 ϵ -己内酯（PCL）、聚乙醇酸（PGA）、聚醚、聚乙二醇（PEG）、氨基酸衍生物、丙烯酰胺类等^[56,57,58]。

(2) 交联改性：聚乳酸的交联一般是在交联剂或者辐射作用下，通过加入其他单体与聚乳酸发生交联反应，生成网状聚合物而改善其性能，如强度等^[59]。

交联剂通常为多官能度的酸酐、异氰酸酯等，交联方式或者交联程度的不同对聚乳酸性能的改变也不同^[59]。

(3) 表面改性：聚乳酸的表面改性主要是针对其生物医学应用的，聚乳酸材料生物相容性较好，但细胞亲和性较低，纯聚乳酸植入生物体后会引发一些温和的炎症反应，而材料与生物体的接触主要在表面，因此对聚乳酸表面进行改性的研究一直备受关注^[60]。表面改性即通过等离子体、仿生矿化、化学反应等手段对材料表层进行修饰，如引入氨基等功能性基团，固定其它高分子链段，如 RGD 肽段、右旋糖苷等，进而改善聚乳酸表面的亲水性和组织相容性^[60]。

1.1.4 聚乳酸的应用

聚乳酸是一种以可再生的植物资源为原料的合成可生物降解高分子，属于热塑性直链脂肪族聚酯，在室温下处于玻璃态，热性能与聚苯乙烯类似^[2]。聚乳酸的组织相容性、生物降解性良好，有良好的光泽性和透明度，与聚苯乙烯薄膜相当。聚乳酸的机械性能及物理性能良好，能够同其它高分子一样进行成型加工，如挤出、吹膜、注塑、纤维成型等^[2]。聚乳酸产品可以广泛应用在生物医学、包装、纺织服装、农林畜牧、土木建筑、环保园艺、土木建筑、办公用品、日常用品、电子电器、汽车、胶黏剂等领域。2003 年，丰田公司首次在汽车“Raum”上采用了聚乳酸和洋麻的混合材料作为备用轮胎罩和车垫材料，并计划 2015 年之前使生物塑料在汽车用塑料中占的比重达到 20%(质量比)^[2]。聚乳酸制品使用后可以通过堆肥化、物理回收、掩埋、焚烧等手段处理，进入自然循环，因此聚乳酸是一种环境友好型高分子材料。

最初聚乳酸的生产成本较高，关于聚乳酸的研究一般是基于作为生物医学材料用途的。1986 年，Lipinsky 等提出，聚乳酸是一种潜在的可以作为日用塑料替代品的降解高分子材料。1997 年，Cargill 和 Dow 化学公司联合成立了 Cargill-Dow 公司，开发出了完全商业化聚乳酸产品的生产技术，产品商业名称为“Natureworks”，目前已发展成为世界上最大的生产聚乳酸的公司，有 11-12 种不同等级的聚乳酸树脂^[2]，可适用于注塑、吹膜、双轴拉伸膜、热塑、纤维等不同的用途，

1.2 二氧化钛概述

二氧化钛 (TiO_2) 是一种过渡金属氧化物，常呈白色粉末状，又称钛白。二氧化钛因其突出的生物相容性好、抗各种化学腐蚀，对人体无毒害等特点，在油漆、塑料、造纸、颜料、化妆品等领域应用非常广泛。20 世纪 80 年代后期，纳米二氧化钛以其高稳定性、无毒、抗菌以及独特的光学、电学性能而在

光催化、能量存储、紫外线屏蔽剂、太阳能电池、功能材料、自清洁以及食品包装用塑料薄膜等众多领域具有广阔的应用前景^[61,62,63]。

1.2.1 二氧化钛的结构与性能

二氧化钛有多种晶体结构，比较常见的三种是金红石型(rutile，四方晶系)、锐钛矿型(anatas，四方晶系)和板钛矿型(brookite，正交晶系)^[64,65,66,67]。这三种晶型均是以(TiO_6)为单元构筑的，其基本结构单元为八面体；三种晶体结构区别在于八面体的变形和组合连接方式，金红石和锐钛矿分别是通过相邻八面体的共边、共顶点相连构成，而板钛矿为两种连接方式共存^[64,66,67]。锐钛矿实际上可以看作一种四面体结构，而板钛矿和金红石则是畸变的八面体(Figure 1.2)。金红石晶胞含有两个二氧化钛分子，晶格小而紧密，所以是三种晶型中最稳定的，金红石型的折射率、硬度、介电常数和密度也较高(Table 1.3)。锐钛型在低温下很稳定，但可在温度高于 950 K 条件下转化为金红石型^[64,66,68]。金红石型二氧化钛单位晶格较小，原子堆积密度更紧密，因此它的折射率和遮盖力都比锐钛矿型高，金红石型的散射能力要比锐钛型高 20%左右。在一定程度上吸收处于光谱中远蓝端的短波光，使金红石型二氧化钛粉末呈淡黄色。

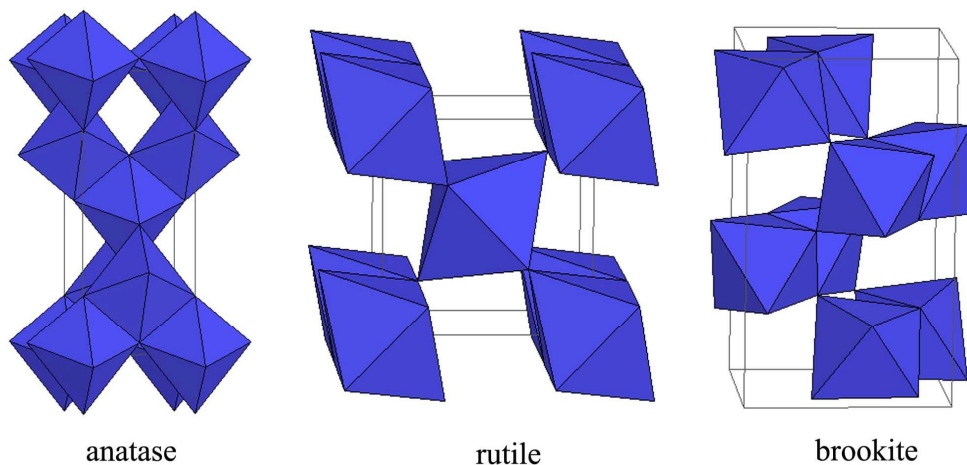


Figure 1.2 Crystal structures of anatase (a), rutile (b), and brookite (c) ^[69]

二氧化钛的化学性质非常稳定，不溶于水和稀酸，仅微溶于氢氟酸、碱和热硝酸在长时间煮沸下溶于浓硫酸。 TiO_2 热稳定性也比较好的，常温下几乎不与有机化合物反应，在高温下可以与一些还原剂反应生成低价钛。二氧化钛粒子表面可以吸附水、氧气等分子并发生化学反应，生成羟基等^[67]。

纳米 TiO_2 是一种 n 型半导体，电导率受氢气或者氧气非常敏感，因此也可

以用作气体传感器的材料。二氧化钛非常显著的一个特点是它的光化学作用，它的禁带宽度较宽，其中锐钛矿为 3.2 eV，金红石为 3.0 eV。在 400 纳米以下的光波辐照下，价带中的电子被激发到导带，价带形成带正电的空穴，同时在导带上产生带负电的高活性电子。光生空穴有很强的氧化性，可氧化表面羟基及吸附的水，形成羟基自由基，并进一步氧化、催化降解吸附到二氧化钛表面的有机物质。锐钛矿结构中的 Ti-O 键比金红石结构中对应键长要短，而 Ti-Ti 键却比之长^[68,70]。金红石型二氧化钛对氧分子的吸附能力差，比表面积较小，因而光生电子和空穴容易复合，从而使其催化活性受到一定影响。两者晶型结构的差异导致锐钛矿型二氧化钛具有更好的光催化能力，因而受到了较多的研究^[64]。

Table 1.3 Some bulk properties of TiO₂ (anatase, rutile, and brookite) ^[66,68,69]

Crystal	System	Space group	Lattice constants (nm)			
			a	b	c	c/a
rutile	Tetragonal	D ¹⁴ _{4h} -P4 ₂ /mmm	0.4584	-	0.2953	0.644
anatase	Tetragonal	D ¹⁹ _{4h} -I4 ₁ /amd	0.3733	-	0.937	2.51
brookite	Rhombohedral	D ¹⁵ _{2h} -Pbca	0.5436	0.9166	-	0.944
Density (Kg/m ³)						
rutile	4240					
anatase	3830					
brookite	4170					
Dielectric properties	Frequency (Hz)	Temperature (K)	Dielectric constant			
rutile , perpendicular to optical c-axis	10 ⁸	290-295	86			

rutile , parallel to optical c-axis	-	290-295	170
rutile , perpendicular to optical c-axis	10^4	298	160
rutile , along c-axis	10^7	303	100
anatase , average	10^4	298	55
Band gap (eV)			
rutile	3.05		
anatase	3.26		
Refractive index			
	n_g	n_p	
rutile	2.9467	2.6506	
anatase	2.5688	2.6584	
brookite	2.809	2.677	

1.2.2 二氧化钛的主要应用

二氧化钛具有稳定的物理、化学性质和独特的光学、电学、光化学等性质，在涂料、颜料、塑料、橡胶、化学纤维、造纸、油墨、化妆品、食品、耐火材料等很多领域都有十分广泛的应用。二氧化钛的折射率高、着色力强、遮盖力大、分散性好、化学稳定性好、耐光性和耐候性好，因此二氧化钛最广泛的用途是作为涂料、颜料，用来提高涂料的物化性能、增强漆膜的力学强度和附着力、防止裂纹、防止紫外线老化，延长漆膜寿命，广泛应用于建筑、汽车、船舶、家具等。在塑料、橡胶、化纤中加入钛白粉，可以改善制品的物化性能，提高制品的耐热、耐光、耐候性、耐酸碱，防老化，增强制品的机械强度，延长使用寿命^[70]。

随着资源、能源、污染等社会问题的加剧，以及纳米科技的出现和发展，人们对二氧化钛的研究不断加深，二氧化钛在光催化、太阳能电池、功能材料等

领域的应用研究受到越来越多的关注。光催化是纳米二氧化钛的独特性能之一。1972 年,人们发现二氧化钛在紫外线作用下可以光诱导氧化还原反应降解污染物,二氧化钛在光催化领域应用研究^[71]。二氧化钛光催化技术利用太阳能,不需要化学添加剂,无二次污染,在降解工业废水中有机污染物、净化重金属离子废水、抗菌除臭、大气净化等环境处理问题上有较广泛的研究和应用^[62,63,64,66,67,69]。纳米二氧化钛光催化技术已经成为环境治理中最具前景的方法之一。利用纳米 TiO_2 光催化活性可以使废弃聚合物在阳光的作用下进行固相光催化降解。聚合物被光降解以后,剩余的低分子量残余物可进一步被生物降解,逸出的主要挥发性气体是二氧化碳和水,达到废弃聚合物被彻底降解的目的,因此是控制白色污染的一条理想路径^[72,73,74]。由于二氧化钛无毒、生物相容性好、制造容易、良好的电性能、造价低等性能,使其在染料敏化太阳能电池研究方面与硅太阳能电池相比有很多优点,但光电转换效率有待于进一步提高^[75,76]。另外,二氧化钛在能量储存材料、气体传感器、杀菌、超亲水表面及自清洁材料、光催化制氢等方面也有潜在的应用前景^[64,66,67,77,78,79,80]。

1.3 壳聚糖的概述

甲壳素(chitin)是一种天然高分子,广泛存在于昆虫、甲壳纲动物的外壳、植物中的低等藻类及真菌的细胞壁中,每年地球上生物合成量达到百亿吨以上,是自然界中产量仅次于纤维素的第二大可再生资源。壳聚糖(chitosan)是甲壳素经过一定程度的脱乙酰化处理后的衍生物,是目前发现的唯一带正电荷的氨基多糖,化学名称为(1,4)-2-氨基-2-脱氧- β -D-葡聚糖。壳聚糖(甲壳素)在自然界中含量丰富,且制备工艺简单,具有良好的物理化学性能和功能良好的生理活性,并可与蛋白质、金属离子等结合,在造纸工业、纺织工业、农业、食品工业、医药、环境保护、生物工程及化妆品等领域具有广阔的应用前景^[81,82,83]。

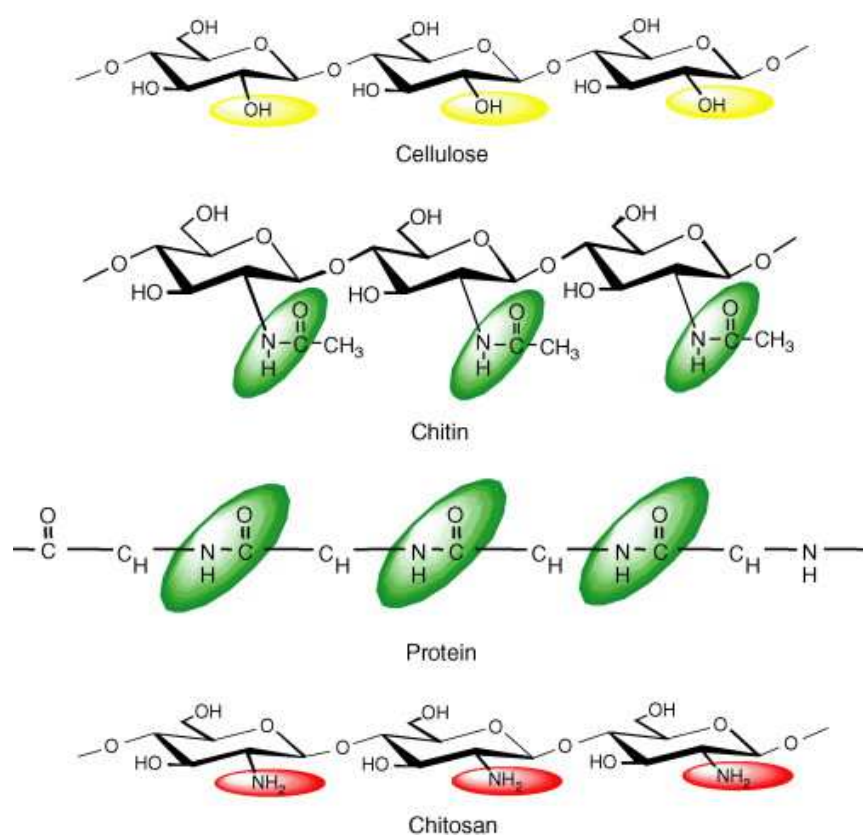
1.3.1 壳聚糖的结构与性能

甲壳素分子链中的乙酰基在强碱或酶作用下发生脱除反应,得到的脱乙酰度大于 50%的甲壳素衍生物称为壳聚糖,也叫脱乙酰甲壳素或可溶甲壳素。壳聚糖是分子量为 12-59 万的生物大分子,外观为白色或灰白色半透明片状固体或粉末,其分子链中因脱乙酰基不完全通常含有 2-乙酰氨基葡萄糖和 2-氨基葡萄糖两种结构单元。分子结构特点为:多个 D-葡胺糖通过 β -(1,4)糖苷键连接成直链状高分子,每个葡糖胺结构单元中含有两个羟基和一个氨基^[84]。壳聚糖与纤维素、甲壳素在分子结构上的区别仅在于葡萄糖元 C2 位置上的功能基团(Scheme 1.4),甲壳素分子中的酰胺基也存在于同为生命体构成材料的蛋白质

中，而甲壳素(壳聚糖)也是自然界中含量仅次于蛋白质的含氮生物大分子^[85]。

壳聚糖是一种半结晶高分子，分子间存在着-O...H-O-以及-O...H-N-型氢键的强烈作用，使其大分子间有序程度高，具有紧密的晶体结构，不溶于水、乙醇、丙酮及碱溶液中，也不溶于硫酸和磷酸；但在盐酸、醋酸、乳酸、苯甲酸、甲酸等稀酸溶液中，氨基-NH₂可发生质子化而提高溶解度，常用的溶剂是1%的醋酸水溶液^[86]。壳聚糖在稀酸溶液中会发生缓慢降解，可缓慢水解为氨基葡萄糖、壳二糖、壳三糖等低分子氨基糖，黏度也随着溶液放置时间的延长而降低。

壳聚糖分子链中含有化学性质较为活泼的氨基和羟基，可进行修饰、活化和偶联：(1)壳聚糖分子中的活性侧基-NH₂，可酸化或成盐类，导入羧基官能团，制备具有水溶性、醇溶性、有机溶剂溶解性、表面活性以及纤维性等各种衍生物；(2)壳聚糖分子中-OH和-NH₂具有配位螯合功能；(3)壳聚糖分子中-OH和-NH₂均可与交联剂进行交联接枝改性成网状聚合物^[86]。化学修饰的壳聚糖衍生物在微球、微囊、纳米球等等药物缓释剂领域有广泛应用前景



Scheme 1.4 Chemical structures of chitin-related polymers. ^[85]

壳聚糖的结晶度较高，具有良好的化学稳定性、成膜性等物理机械性能；壳聚糖分子带有正电荷，赋予其很好的吸附性、选择通透性、吸湿性、抗菌抗病毒活性、抗肿瘤活性、止血止痛作用等；壳聚糖来源于生物体，使其具有良好的生物活性、生物相容性、可生物降解性^[86]。

1.3.2 壳聚糖的主要应用

壳聚糖作为一种天然的碱性高分子多糖，来源于可再生资源，可生物降解，且具有很多独特的物理化学性能，在食品、医药、水处理、化妆品和功能材料等很多领域有广阔应用前景。

(1) 在食品工业中的应用

壳聚糖具有抑菌、无毒、成膜性、生物降解性、生物相容性等，在食品中得到了广泛的应用。目前已被美国等多个国家食品管理局批准为用作增稠剂和稳定剂等食品添加剂，控制黏度，增加纤维含量等^[87]。壳聚糖可与体内的脂类物质等形成络合物，阻止消化系统吸收胆固醇，促进这些物质由体内排除，所以可添加于减肥食品中^[88]。由于壳聚糖含有羟基，具有对不同气体选择性透过率的特点，而壳聚糖膜的氧气透过率和二氧化碳透过率的比值均小于 1，从而控制了果蔬周围微环境中的气体浓度，使果蔬的呼吸强度下降，起到保鲜的作用；壳聚糖良好的成膜性以及广谱抗菌活性，对多种微生物具有抑制作用，是理想的涂膜保鲜剂^[87,89,90,91]。

(2) 在医疗医药领域中的应用

壳聚糖无毒、可被人体吸收降解、生物相容性良好、较强的膜吸附特性以及一定的抗菌活性，可用于制备药物缓释载体、药物控释膜材料、药物增效剂等^[92,93,94]。壳聚糖强度高，柔韧性好，抗菌消炎，能够促进伤口愈合，具有良好的渗液效果，可以减少出血，伤口粘连度小，降低疼痛，促进上皮细胞生长、抑制纤维细胞生长，已被广泛应用于外科手术中抗凝血剂、伤口包扎材料、缝合线等^[93,95]。壳聚糖被广泛地应用于骨组织工程，具有良好的生物相容性、生物降解性、骨诱导性、生物再吸收性，易于形成多孔结构，可促进造骨细胞成长和骨质沉积^[93,96,97]。壳聚糖通过阻断营养物质运输及破坏细菌的细胞壁起到抑菌作用；壳聚糖所带的正电荷能与巨噬细胞、T 淋巴细胞表面的负电荷相互吸引，激活这些免疫细胞从而调节和增强机体免疫功能，起到抑制病毒传染，抑制肿瘤细胞生长与转移，甚至直接杀伤癌细胞的作用^[92,98,99,100]。壳聚糖与人体细胞不会产生排斥反应，可以与带负电的 DNA 通过静电作用相互结合，用作基因治疗中基因载体^[93,101]。

(3) 在水处理领域中的应用

壳聚糖分子中含有羟基和氨基等孤对电子基团，可以通过螯合作用捕集重金属离子；壳聚糖是带正电荷高分子，可吸附带负电污染物微粒；壳聚糖可与蛋白质、氨基酸等以氢键结合，凝集食品加工废水中的固形物^[84,102,103,104]。因此，壳聚糖来自天然、无毒无害、可生物降解、不产生二次污染，可以用于印染废水的脱色处理、凝集悬浮水中的生活污水等固体微粒、分离回收食品加工废水中蛋白质、净化饮用水、铀富集等。

(4) 在新型包装材料领域中的应用

壳聚糖具有一定的机械强度、良好的成膜性、抗菌性、阻油性、气体阻隔性、力学强度、稳定性等，并且壳聚糖是一种完全生物降解高分子材料，壳聚糖还可以通过与淀粉、聚乙烯醇、聚己内酯等结合制备可以取代目前广泛使用的不易降解的塑料薄膜的环境友好绿色包装材料，从而减轻白色污染等给自然环境带来的压力^[105,106,107]。

(5) 在其他领域中的应用

在农业上，壳聚糖可以作为土壤改良剂，减少污染土壤中重金属含量，促进有益菌生长；壳聚糖还可以作为提高植物作物免疫性，提高抗病抗虫能力^[108]。壳聚糖在纺织行业作为织物整理剂可以提高织物的坚牢度，抗皱和耐磨性，抗菌防霉，良好的吸湿性，防静电和防尘性，且对皮肤无毒、无刺激性^[109]。在化妆品工业上被广泛用来制香波、润肤剂、固发摩丝、护发素、香皂等^[84]。在造纸工业中，甲壳素和壳聚糖由于与纤维素的结构十分相似，用于开发絮凝剂、复合施胶剂、纸张增强剂、抗溶剂、纸张表面改性剂等^[110]。

1.4 聚乳酸基共混/复合材料的研究进展

聚乳酸来源于可再生资源，具有优良的机械性能、透明性、可加工型、完全生物降解性、生物相容性等特点，有替代传统石油基高分子材料的潜力，被认为是最具应用前景的生物降解高分子之一^[2]。聚乳酸仍然有一些性能上的缺陷，比如韧性较差、稳定性不好、加工窗口窄，限制了其作为通用高分子材料而进一步推广应用。聚乳酸的改性成为聚乳酸材料研究领域的一项主要内容，其中通过将聚乳酸与其他材料进行共混/复合改性是研究较多的一种改性方法。

1.4.1 聚乳酸合金

聚乳酸合金是通过共混的方法，调节聚乳酸与其他组分比例、加工手段以及组分间相容性，得到多组分聚乳酸基共混材料。根据共混组分的生物降解性的不同，可以将聚乳酸合金分为完全生物降解体系和部分生物降解体系两类。

常用于完全生物降解体系的共混组分有生物合成的聚羟基脂肪酸酯(PHA)^[111]，化学合成的聚(ϵ -己内酯) (PCL)^[112,113,114]、聚丁二酸丁二醇酯 (PBS)^[115]、聚乙烯醇 (PVAc)^[116]、聚氧化乙烯(PEO)^[117]、聚 N-乙烯基吡咯烷酮(PVP)^[118]，以及天然大分子，如淀粉^[119]、壳聚糖^[120]等。这类共混材料在自然环境中可以被完全降解成小分子，避免了传统塑料造成的白色污染等环境问题。

共混体系中不同共混组分间的相容性影响着结晶组分的结晶行为。如果在共混过程中发生酯交换反应，生成界面相容剂，可以促进组分均匀分布，提高体系的机械性能。为了改善不相容组分相界面之间的粘结力，在混合过程中可以加入催化剂，通过组分之间发生化学反应来改善不相容共混体系的相容性。比如在 PLLA/PCL 体系中加入三嵌段共聚物 PLLA-PCL-PLLA，用以增进两组分间的相容性。

PEO 是一种结晶的热塑性聚合物，许多研究者使用不同分子量的 PEO 同 PLLA 共混，用以改善 PLLA 的机械性能和加工性能。Martin^[121]等选用三种不同分子量的 PEO 同 PLLA 进行共混，随着增塑剂含量的增加，结晶度增加。这是增塑后的热塑性聚合物的普遍行为，其原因主要是由于增塑剂的加入，增强了分子链的活动性，提高了结晶动力学能力。从力学性能上也可以看出，小分子量 PEO 对 PLLA 有良好的增塑效果。纯 PLLA 是具有高模量、低断裂伸长率的脆性材料，加入小分子量 PEO 后，断裂伸长率随小分子量 PEO 含量的增加显著的提高，达到 160%。然而，PEO 的加入也会促进 PLLA 的降解。Zhang 等^[122]利用溶液浇铸的方法制备 PLLA、PDLLA 与 PVP 的共混物，红外光谱结果表明 PDLLA 的含量从 0 到 40%，PVP 的 C=O 伸缩振动峰向高波数移动了 12 cm^{-1} ，表明 PDLLA 与 PVP 分子之间存在着一定的相互作用。但是从 DSC 结果上判断 PDLLA/PVP 共混体系中两组分是相分离的，因此认为 PDLLA 和 PVP 分离的两相之间，在界面处还存在某些相互作用。PLLA 与 PVAc 是相容的共混体系，含有不同比例的两组分的共混物都只表现出单一的玻璃化转变温度；随着 PVAc 含量的增加，共混体系的玻璃化转变温度逐渐降低，熔点降低，热焓也降低^[123]。

PLLA 的另一种共混体系是部分生物降解体系，即共混物的另一组分是非生物降解性聚合物。这类聚合物主要包括聚对乙烯基苯酚(PVPh)、聚乙酸乙烯酯(PVAc)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚丙烯酸甲酯(PMA)、线性低密度聚乙烯(LLDPE)等。在 PLLA 发生降解后，共混体系的第二组分仍以微小的固体颗粒形式存在，不能被环境逐渐同化，这些微小碎片仍有可能造成二次污染。因此，这类共混体系只能在一定程度上减轻环境污染问题。

采用溶解/沉降的方法制备 PDLA、PLLA 与 PMMA、PMA 的共混物。由 DSC

实验得到, PDLA/PMMA 是相容的共混体系^[124]。PDLA、PMMA 不同比例时, 共混物都只表现出单一的玻璃化转变温度。随着 PMMA 含量的增加, 玻璃化转变温度不断增加。在共混物中含有 70%~80% PMMA 时表现出较宽的玻璃化转变范围。PDLA/PMA 共混体系也是相容的, 在 DSC 曲线上表现出单一的玻璃化转变温度。共混体系的玻璃化转变温度随着 PMA 含量的增加而不断降低。PDLA/PMA 共混体系的玻璃化转变范围比 PDLA/PMMA 的玻璃化转变范围要窄。这表明 PDLA 同 PMA 的相容性比同 PMMA 的相容性要好。

1.4.2 聚乳酸复合材料

将高分子材料与无机纳米填料进行复合, 制备纳米复合材料对高分子材料进行改性的一个重要手段^[125]。是对碳纤维是常用的增强纤维之一, 与其他纤维增强聚乳酸复合材料不同的是, PLLA/碳纤维复合材料具有良好的组织相容性和血液相容性, 不会引起组织的过敏和排异现象。通过测试发现, 用碳纤维增强的 PLLA 初始弯曲强度高达 412 MPa。进一步研究发现, 三维碳纤维增强 PLLA 的复合材料具有更高的拉伸和冲击强度, 降解速率更低, 二次施压后材料孔隙率变小, 可进一步增加机械强度^[126]。玻璃纤维是目前增强塑料的常用材料之一, 将玻纤与聚乳酸复合, 不但能有效增强聚乳酸, 还能降低成本。Felfel^[127]等通过采用层叠法制备了玻璃纤维/聚乳酸复合材料, 随着玻璃纤维含量的增加, 复合材料的力学性能和结晶度显著提高。天然植物纤维可自然降解, 比强度、比模量高、密度低, 与玻纤相比对机器的磨损小, 尤其当基体为可降解树脂时, 所开发的复合材料为完全可降解材料。陈芬珍等发现在聚乳酸复合材料中添加孟买麻纤维, 当含量在 15wt%以上时, 热变形性大幅改善, 弯曲弹性模量大幅提高。羟基磷灰石(HAp)是生物活性无机材料, 具有良好的生物相容性和骨诱导性, HAp 常被用作骨替代材料, PLLA/HAp 复合材料将是一种很有潜力的人体组织材料。Lin^[128]等发现当 PDLA 和 HAp 的质量比例为 6:4 时, 材料的弯曲强度接近最大, 弯曲弹性模量随着 HAp 的加入逐渐减小。Aleksendrić^[129]等通过等离子喷涂法将 HAp 复合在 PLLA 表面, HAp 作为一道疏水屏障, 能够延缓 PLLA 的降解。对聚乳酸而言, 能否通过合适的界面设计, 得到综合性能优异的增强聚乳酸复合材料, 尤其是界面设计对复合材料宏观性能的影响规律, 是聚乳酸复合材料研究的重点问题。另外, 聚乳酸结晶速度慢, 降温时不易结晶, 且目前常用的成核剂对其结晶速率影响不明显。如何提高聚乳酸复合材料结晶速率, 缩短生产周期, 也是聚乳酸复合材料材料的研究热点。

1.5 本文研究意义及主要研究内容

1.5.1 研究意义

聚乳酸是一种来源于可再生资源的可生物降解高分子材料，在生物医药、绿色包装材料、纺织服装等领域有着广阔的应用前景。由于聚乳酸的降解过程受到很多环境因素的影响，比如温度、湿度、氧气、紫外线等，因此聚乳酸的降解过程以及稳定化研究对于聚乳酸的商业化应用的推广具有重要意义。

太阳光由波长范围很广的电磁波组成，主要波长范围在 150-4000 nm，其中波长小于 380 nm 的是紫外光，380-760 nm 是可见光，大于 760 nm 是红外光。紫外光占太阳光能量的 7%，波长小于 290 nm 的紫外光被大气层吸收，只有波长 290-380 nm 之间的紫外光可以达到地面。紫外光可以起到杀菌消毒、促进种子萌发等作用，然而由于紫外光的波长短，能量高，也会对生物起到伤害和致癌作用。高分子材料是一种有机材料，化学键能较低，容易被紫外光破坏。因此，为了提高高分子材料制品的耐候性，延长在户外的使用寿命，就必须提高高分子材料的光稳定性，特别是耐紫外光性能。目前，工业中普遍采用的提高高分子材料耐紫外光性能的方法是添加有机光屏蔽/吸收剂，如二苯甲酮类光吸收剂等，可以明显提高高分子材料的耐候性。然后，小分子有机光吸收剂常具有一定的毒性，不适用于人体接触或者食品相关的高分子制品；并且小分子添加剂在使用过程中容易迁移，导致耐紫外光性能丧失，对制品的库存时间有限制。

聚乳酸作为一种来源于植物资源并且可以生物降解的高分子聚酯，其紫外光稳定性劣于常见的石油基高分子；聚乳酸目前主要应用于生物医药制品中，为了进一步推广其在食品包装、日常用品等领域的应用，需要改善其耐紫外光性能。聚乳酸具有优良的生物相容性、无毒等独特性能，因此，在改善聚乳酸的紫外光稳定性的同时，应该同时保持或者尽量减小损失聚乳酸的其他性能，这样对于提高聚乳酸材料的综合性能，拓展聚乳酸的应用范围，有很重要的意义。

1.5.2 研究思路及研究目标

二氧化钛具有突出的生物相容性、高稳定性、无毒、抗菌以及独特的光学性能，二氧化钛可以吸收紫外光，并且金红石型二氧化钛对紫外光的散射能力较强。本文拟通过共混法、原位聚合法制备聚乳酸/二氧化钛复合材料，通过不同晶型二氧化钛的光催化/光屏蔽竞争作用、聚乳酸的分子量大小等对复合材料

的化学结构、结晶性、热性能、耐紫外光性能的研究和分析，提高聚乳酸的耐紫外光性能，得到紫外辐照下降解可控的聚乳酸基复合材料。

壳聚糖作为一种生物高分子材料，来源广泛、无毒、可生物降解，并且分子链中带有正电荷，可以中和聚乳酸降解过程中的酸性环境，有望减缓聚乳酸的降解。通过三元混合溶剂体系中的溶液共混法制备聚乳酸/壳聚糖共混复合材料，改变两种组分比例，研究共混材料在紫外光辐照下的结构及性能变化，以求得到提高聚乳酸与壳聚糖之间的相容性，减缓聚乳酸在紫外辐照下的降解过程。

1.5.3 研究内容

本文研究内容主要包括以下三个方面：

一、拟通过溶液共混法制备聚乳酸/二氧化钛 (PLLA/TiO₂) 复合材料，研究复合材料的结构、热稳定性、紫外稳定性以及不同分子量的聚乳酸、不同结晶结构的二氧化钛粒子对复合材料性能的影响。

(1) 以三氯乙醇为引发剂、辛酸亚锡为催化剂，通过丙交酯的开环聚合制备得到了一系列不同分子量聚乳酸。通过傅立叶变换红外吸收光谱 (FTIR)、核磁共振氢谱 (¹H-NMR)、差示扫描量热法 (DSC) 和热失重分析 (TGA) 研究聚乳酸的化学结构、结晶性及热稳定性。

(2) 通过旋转涂膜法和溶液浇铸法制备 PLLA/TiO₂ 复合薄膜。在 PLLA/TiO₂ 复合材料中，采用两种不同晶型纳米 TiO₂ 粒子，金红石型与锐钛矿型。利用 FTIR、X-射线衍射 (XRD)、电子扫描显微镜 (SEM) 等测试手段研究 PLLA/TiO₂ 复合薄膜的化学结构、结晶度和薄膜表面形貌。

(3) 将不同分子量的聚乳酸薄膜和含有两种不同晶型 TiO₂ 的 PLLA/TiO₂ 复合薄膜，在紫外灯 (波长：254 nm，25 W×2) 下辐照不同时间，每隔一定时间取样，通过 FTIR、SEM、XRD、TGA 和紫外吸收光谱 (UV-vis) 研究紫外光辐照条件下聚乳酸薄膜和 PLLA/TiO₂ 复合薄膜的降解，揭示 TiO₂ 的晶体结构及聚乳酸分子量对 PLLA/TiO₂ 复合材料紫外光稳定性的影响。

二、原位聚合法制备 PLLA/TiO₂ 复合材料，研究复合材料的结构、热稳定性、紫外稳定性以及制备方法及 TiO₂ 粒子的晶体结构对复合材料性能的影响。

(1) 拟利用二氧化钛粒子表面的氢键作为引发剂，通过原位聚合的方法制备 PLLA/TiO₂ 复合材料。通过旋转涂膜法和溶液浇铸法制备 PLLA/TiO₂ 复合薄膜。通过 FTIR、XRD、TGA、SEM 研究了复合材料的化学结构、热稳定性及二氧化钛在复合材料中的分散状况。

(2) 将原位聚合法制备的 PLLA/TiO₂ 复合薄膜，在紫外灯下辐照不同时

间,通过 FTIR、SEM、XRD、TGA 和 UV-vis 研究不同紫外光辐照时间和二氧化钛晶型对 PLLA/TiO₂ 复合薄膜的紫外光稳定性、结晶性能和薄膜表面形貌的影响,考察原位聚合法制备的复合材料中 PLLA 和 TiO₂ 粒子之间的相互作用对 PLLA/TiO₂ 复合材料紫外光稳定性的影响。

三、通过溶液共混法制备聚乳酸/壳聚糖 (PLLA/chitosan) 复合材料,研究复合材料的结构、紫外光稳定性以及不同组分构成对材料性能的影响。

(1) 通过滴定的方法绘制水-醋酸-氯仿三元溶剂体系的共溶相图,以确定共溶状态下三种溶剂的相对比例,为制备聚乳酸和壳聚糖的共混溶液提供依据。根据三元溶剂相图,在混合溶剂中利用两步法制备聚乳酸和壳聚糖的共混物薄膜。利用 FTIR、XRD 和 SEM 研究了 PLLA/chitosan 复合材料的组成与结构。

(2) 通过旋涂方法制备的 PLLA/chitosan 共混薄膜,在 254 nm 的紫外线下辐照不同时间,通过 FTIR、SEM、XRD、TGA 和 UV-vis 研究共混物薄膜的热性能和紫外光稳定性,揭示壳聚糖及共混物的组成对共混物紫外光稳定性的影响。

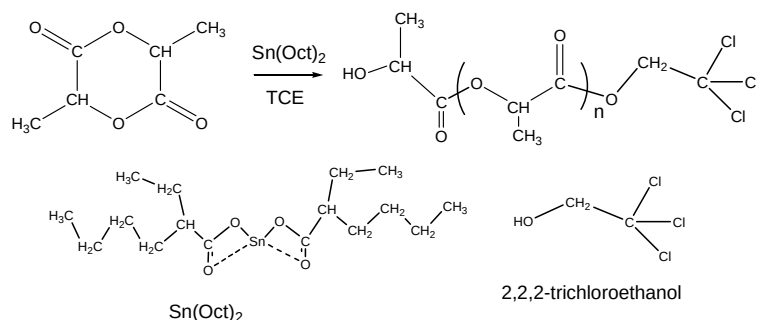
第二章 共混法制备聚乳酸/二氧化钛复合材料

2.1 引言

聚乳酸来源于可再生资源，并且可以完全生物降解，并且生产过程低能耗，碳排放低，是一种新型的绿色高分子材料，在生物医药、包装材料、电子电器、建筑材料等领域有很好的发展前景^[130,131,132,133,134]。目前，基于聚乳酸的生物相容性、生物降解性、可吸收性、无毒等性能，聚乳酸主要应用用药物缓释、缝合线、组织工程支架等生物医药领域；然而聚乳酸造价高、热加工稳定性差、耐紫外光性能差、降解难以控制等不利因素，限制了其作为日常制品材料的推广使用^[135,136]。近年来，随着聚合工艺技术的开发提高，以及产能的提高，聚乳酸的价格已经和商用石油基高分子材料基本处于同一水平，因此价格已经不是限制聚乳酸材料推广应用的主要障碍。然而，聚乳酸稳定性问题，比如耐紫外光稳定性，依然是制约聚乳酸进一步推广应用的重要因素。因此，聚乳酸的抗紫外光性能是进一步推广聚乳酸的商品化、扩展其在日常制品领域的应用必须要解决的问题^[137]。

二氧化钛是一种在光催化、太阳能电池等领域广泛使用的无机化合物，常见的三种晶体结构，包括锐钛矿型、金红石型和板钛矿型。其中锐钛矿型二氧化钛一般用作光催化领域，而金红石型二氧化钛长用在紫外光屏蔽颜料^[135,138]。通过对聚乳酸与二氧化钛复合材料的研究，有望得到在紫外辐照下具有可控降解性能的聚乳酸材料。

本章我们拟先通过丙交酯的开环聚合制备不同分子量的聚乳酸，然后将聚乳酸与二氧化钛进行溶液共混，制备聚乳酸/二氧化钛复合材料；通过凝胶渗透色谱(GPC)分析、傅立叶红外吸收光谱(FTIR)分析、核磁共振氢谱($^1\text{H-NMR}$)分析、差示扫描量热(DSC)分析、热失重(TG)和扫描电子显微镜(SEM)分析等手段表征聚乳酸及聚乳酸/二氧化钛复合材料的结构，分析复合材料经紫外光辐照后的结构与性能变化，研究聚乳酸分子量、二氧化钛晶型对复合材料抗紫外光性能的影响。



Scheme 2.1 The one-step synthesis strategy for the halogen-terminated poly(L-lactide)

2.2 实验部分

2.2.1 实验原料

丙交酯(L-LA) (纯度>99.5%), 深圳市光华伟业实业有限公司 ; 辛酸亚锡 (Sn(Oct)_2) (分析纯), Sigma-Aldrich 公司 ; 2,2,2-三氯乙醇 (TCE) (分析纯), 四氢呋喃 (分析纯), 上海晶纯化学试剂有限公司 ; 乙酸乙酯 (分析纯), 乙醇 (分析纯), 成都市科龙化工试剂厂 ; 三氯甲烷 (分析纯), 成都长联化工试剂有限公司 ; 二氧化钛 (金红石型 , 粒径<100 nm ; 锐钛矿型 , 粒径<25 nm), Sigma-Aldrich。

2.2.2 不同分子量聚乳酸的合成

2.2.2.1 丙交酯的提纯

将丙交酯 (L-LA) 在 70 °C 下快速溶解于干燥的乙酸乙酯中 (浓度约为 1.25 g/mL), 得到丙交酯在乙酸乙酯中的饱和溶液 , 迅速进行减压抽滤 , 除去不溶性杂质 , 在温度降低前立即将滤液转移至洁净结晶皿中 , 室温下密封静置 12 h 待丙交酯结晶析出 , 减压抽滤后得到一次提纯的白色丙交酯晶体。重复进行溶解-抽滤-重结晶-过滤过程 , 然后将提纯后的丙交酯晶体于 40°C 下在真空烘箱中

干燥至少 24 h，取出后密闭保存。提纯后的丙交酯需要尽快使用，放置时间较长会发生潮解，低温下可放置较长时间。晶体发粘时需要重新进行提纯处理。

2.2.2.2 聚乳酸的合成

不同分子量聚乳酸的合成示意如 **Scheme 2.1** 所示。称取一定量 *L*-LA 加入聚合瓶中，将 TCE 溶解在适量四氢呋喃中滴入聚合瓶；用高纯氩气将聚合瓶内空气置换，然后抽真空，反复三次，排除空气及四氢呋喃；将 $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ 溶解在适量的四氢呋喃中加入聚合瓶，抽真空 1 小时，使反应体系保持在高真空环境，用酒精喷灯将聚合瓶口熔断封口；将聚合瓶置于 120-130 °C 油浴中，反应一定时间后取出，用冰浴将聚合瓶迅速冷却，将得到的聚合产物用三氯甲烷溶解后在足量乙醇中沉淀，过滤后将聚合产物在 40 °C 真空烘箱中干燥至少 48 h，称重计算产率，密闭保存。改变丙交酯/引发剂比例，合成得到不同分子量聚乳酸 (**Table 2.1**)。

Table 2.1 Molecular weight characteristics of macroinitiators (PLLA-Cl) prepared by ring-opening polymerization using trichloroethanol as initiator ($M/\text{catalyst}=2000:1$)

PLLA	[M]/[I]	T (°C)	t (h)	C (%)	M_n^a ($\times 10^{-4}$)	M_n^b ($\times 10^{-4}$)	M_n^c ($\times 10^{-4}$)	$\frac{(M_n^c - M_n^a)}{M_n^a}$	$\bar{D}_M^b$
PLLA1	10	120	4.5	92.4	0.13	0.22	0.13	-0.04	1.50
PLLA2	30	120	5	79.6	0.34	0.78	0.45	0.32	1.21
PLLA3	50	130	5	95.1	0.68	1.43	0.83	0.22	1.26
PLLA4	100	130	5.5	88.4	1.27	3.80	2.20	0.73	1.37
PLLA5	500	130	12	93.3	6.70	10.3	6.00	-0.10	1.65
PLLA6	1000	120	5	89.9	12.95	43.6	25.27	0.95	1.19

aM_n : theoretical value, $^aM_n = \text{molecular weight of initiator} + ([M]/[I] \times 144 (\text{molecular weight of lactide}) \times \text{conversion})$;

bM_n : GPC data;

cM_n : the correct M_n obtained from the GPC results being multiplied by a correcting coefficient, $^cM_n = ^bM_n \times 0.58$.

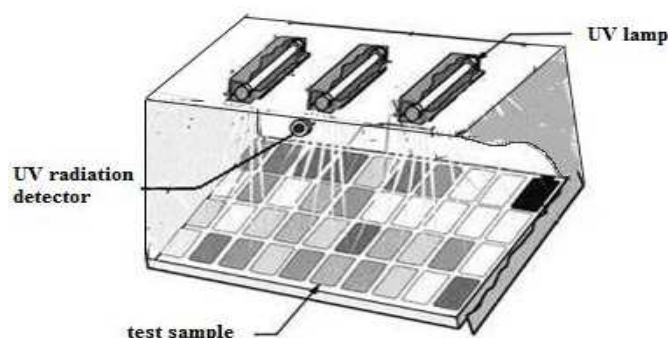
2.2.3 溶液共混法制备聚乳酸/二氧化钛复合材料

2.2.3.1 旋转涂膜法

将 0.018 g 纳米二氧化钛粒子(金红石、锐钛矿)分散于 10 mL 氯仿中,超声处理 10 分钟。将 0.09 g 聚乳酸加入 2 mL 氯仿中,磁力搅拌 24 小时。然后取 1 mL 二氧化钛分散液加入聚乳酸溶液中,搅拌,超声处理 10 分钟。二氧化钛在聚乳酸中的浓度为 2 wt%。利用旋转涂膜机(转速 1500 rpm)将聚乳酸/二氧化钛复合材料的混合溶液涂覆到洁净的玻璃、石英基板上,室温下自然干燥 48 小时,真空干燥器保存。

2.2.3.2 溶液浇铸法

将 0.025 g 二氧化钛(金红石、锐钛矿)分散于 5 mL 氯仿中,超声处理 10 分钟。将 0.25 g 不同分子量的聚乳酸加入 3 mL 氯仿中,磁力搅拌 24 小时。然后取 1 mL 二氧化钛分散液加入聚乳酸溶液中,超声处理 10 分钟。二氧化钛在聚乳酸中的浓度为 2 wt%。将聚乳酸/二氧化钛复合材料的混合溶液倾倒入洁净的培养皿上,室温下自然干燥 48 小时,取下复合材料膜,剪切成 15×10 mm 尺寸,真空干燥器保存。



Scheme 2.2 UV irradiation device

2.2.4 紫外辐照

将旋涂在基板上的薄膜样品和浇铸膜,分别置于紫外灯(25 W×2)下进行、辐照处理,每隔一定时间取出试样进行测试表征。紫外光辐照装置如 Scheme 2.2 所示。

2.2.5 测试与表征

2.2.5.1 凝胶渗透色谱测试

使用 Agilent 1100 型凝胶渗透色谱仪，色谱柱填料为苯乙烯-二乙烯苯交联型，孔径为 10 000，100 Å，柱温 35℃，以单分散聚苯乙烯为标样，四氢呋喃为淋洗液，流速 1 mL/min，测定聚合物的相对分子质量及其分布。

2.2.5.2 傅立叶变换红外光谱测试

将聚合物溶于适量氯仿中，然后将溶液在溴化钾晶体上涂膜，红外灯照射使氯仿挥发后，使用 Nicolet 560 傅里叶变换红外光谱仪进行红外吸收光谱测试，波数范围 400-4000 cm^{-1} ，分辨率 0.5 cm^{-1} 。

2.2.5.3 核磁共振波谱测试

使用 Bruker ARX400 型核磁共振波谱仪对聚合物样品进行核磁共振氢谱测试，氘代溶剂为 CDCl_3 ，内含 0.03 % TMS 内标，质子共振频率 600 MHz。

2.2.5.4 紫外-可见吸收光谱测试

将辐照不同时间的旋涂在石英基片上薄膜样品在 Perkin-Elmer Lambda UV/vis/NIR 紫外可见光谱仪上测试。扫描步长 0.5 nm，区间 180-600 nm。

2.2.5.5 扫描电子显微镜测试

薄膜样品用 Pt 镀膜后，在 JEOL JSM -7600F 型扫描电子显微镜下观察薄膜样品的表面形貌，工作距离 3-4 mm，加速电压 2 kV，放大倍数为 20 000×。

2.2.5.6 X 射线衍射测试

用 Siemens D5000 型 X 射线衍射仪表征复合材料的结晶结构，X 射线源为 Cu 靶 1.5406 Å，步长 0.016°，扫描范围 $2\theta=3-80^\circ$ ，测试温度为 25 °C。

2.3 结果与讨论

2.3.1 聚乳酸分子结构的确认

Figure 2.1 是丙交酯(LLA)的 FT-IR 谱图，波数在 2996 、 2932 cm^{-1} ， 1450 、 1356 cm^{-1} 分别是分子链上 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}-$ 基团中的 C-H 伸缩振动峰及 C-H 弯曲振动峰； 1761 cm^{-1} 处是酯基中 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动峰； 1273 、 1095 cm^{-1} 是 C-O-C 伸缩振动峰； 934 、 650 cm^{-1} 是丙交酯环状结构的骨架振动峰。聚乳酸的 FTIR 谱图 (Figure 2.2a) 中，波数 3505 cm^{-1} 是 $-\text{OH}$ 吸收峰， 2998 、 2947 cm^{-1} 、 1453 、 1382 cm^{-1} 分别是分子链上 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}-$ 基团中的 C-H 伸缩振动峰及 C-H 弯曲振动峰； 1758 cm^{-1} 处是酯基中 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动峰； 1265 、 1186 、 1131 、 1092 cm^{-1} 是 C-O-C 伸缩振动峰。丙交酯的红外吸收光谱中的 934 、 650 cm^{-1} 的环骨架振动峰在聚乳酸谱图中已经消失，说明丙交酯已经开环形成了聚乳酸的链状结构；同时，聚乳酸的谱图中在 757 cm^{-1} 、 871 cm^{-1} 出现了强烈的吸收，归属为聚乳酸的结晶区和非晶区的特征吸收。进一步对照三氯乙醇的红外吸收 (Figure 2.2 b)，聚乳酸在 810 cm^{-1} 处出现了 C-Cl 的特征吸收峰，表明引发剂三氯乙醇片段进入聚乳酸分子链中。

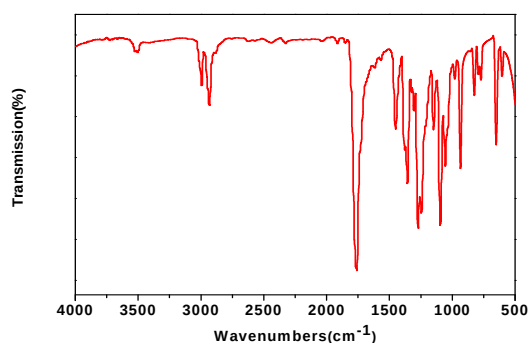


Figure 2.1 FT-IR spectrum of the L-LA

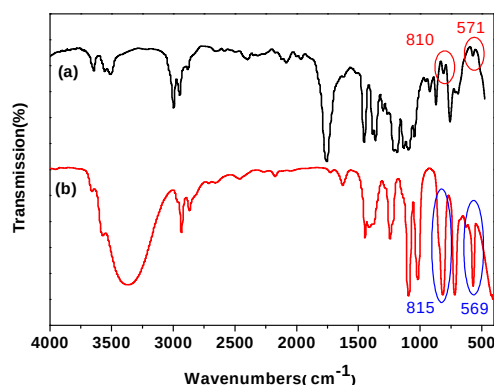


Figure 2.2 FT-IR spectra of (a) PLLA-Cl and (b) TCE

为了进一步确认聚乳酸的结构，我们对聚乳酸做了核磁共振氢谱测试。Figure 2.3 中 5.14-5.19 ppm 是聚乳酸链中-O-CH-上的氢的化学位移峰，1.57, 1.59 ppm 是-CH₃上的氢化学位移峰，4.34-4.37 ppm 处则是与聚乳酸链端-OH 相连的次甲基-CH-上的质子峰，1.49、1.50 ppm 处是聚乳酸链端-CH₃上的氢化学位移峰。聚乳酸分子链端的 CCl₃-CH₂-O-上的氢原子在 4.9 ppm 处出现化学位移峰，说明三氯乙醇片段已经进入聚合物大分子链端，与红外分析结果一致。

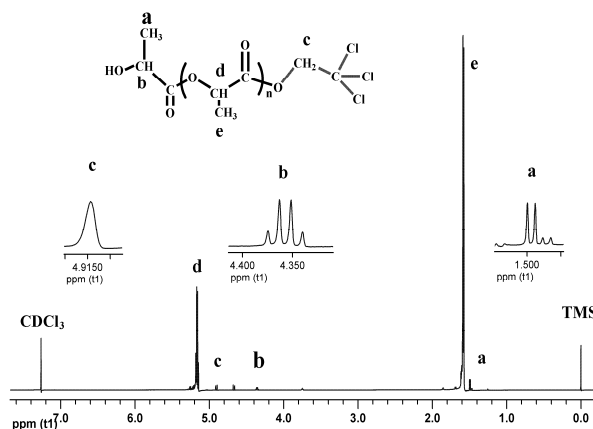


Figure 2.3 ¹H-NMR spectrum of PLLA-Cl

根据 Figure 2.3 中 d 与 b 化学位移峰积分面积计算出 PLLA-Cl 的分子量为 3800，与经过换算后的 GPC 数据 3200 比较接近 (Table 2.1)。表明利用三氯乙醇引发丙交酯的开环聚合能够得到具有明确结构的聚乳酸。

2.3.2 分子量对紫外辐照下聚乳酸分子结构的影响

在紫外光辐照下，聚乳酸分子链中的酯基-COO-会断裂生成新的端羟基与端羧基。一般来说，羧基(RCOOH)的极性大于酯基(R1COOR2)，并且羧基可以有更远的共轭，因此羧基一般有较强的紫外吸收强度。根据 Lamberte-Beer 定律，紫外辐照前的聚乳酸薄膜的紫外吸收强度 A_0 可以表示为：

$$A_0 = \varepsilon_E \cdot b \cdot c_{E,0} \quad (2.1)$$

其中 ε_E 是酯基中的羰基的摩尔吸光系数， b 是薄膜的厚度， $c_{E,0}$ 是辐照前的薄膜中的酯基的浓度。

紫外辐照后，聚乳酸薄膜的吸光度 A_t 为：

$$A_t = \varepsilon_E \cdot b \cdot c_{E,t} + \varepsilon_A \cdot b \cdot c_{A,t} \quad (2.2)$$

其中 ε_A 是羧基基团中羰基的摩尔吸光系数， b 是薄膜的厚度， $c_{E,t}$ 与 $c_{A,t}$ 分别是紫外辐照后薄膜中酯基、羧基的浓度。假设聚乳酸在紫外光辐照下仅发生酯基断裂生成羧基的过程，而没有进一步降解成小分子，则薄膜中羧基与酯基的浓度之和是保持恒定的，即：

$$c_{E,0} = c_{E,t} + c_{A,t} \quad (2.3)$$

对辐照后薄膜的吸光度进一步变换，

$$A_t = \varepsilon_E \cdot b \cdot (c_{E,0} - c_{A,t}) + \varepsilon_A \cdot b \cdot c_{A,t} \quad (2.4)$$

$$A_t = b \cdot [\varepsilon_E \cdot c_{E,0} + c_{A,t} \cdot (\varepsilon_A - \varepsilon_E)] \quad (2.5)$$

假设一系列参数 b , ε_E , $c_{E,0}$, ε_A 在测试过程中没有发生变化。羧基中羰基的吸光系数 ε_A 高于酯基中羰基的吸光系数 ε_E ，因此辐照后聚乳酸的紫外吸光度应该会升高。本文中，由于聚乳酸的分子量不同，因此在同样的制作条件下，聚乳酸薄膜的厚度不会完全一致。由于分子量比较高的聚乳酸溶液粘度比较大，

在进行旋涂成膜的过程中，流延速度不同，造成较高分子量聚乳酸薄膜厚度较大。因此，我们利用相对吸光度($A_{t/0}$)来尽量消除薄膜厚度对测试结果的影响。

$$\begin{aligned} A_{t/0} &= \frac{A_t - A_0}{A_0} = \frac{\varepsilon_E \cdot b \cdot (c_{E,0} - c_{A,t}) + \varepsilon_A \cdot b \cdot c_{A,t} - \varepsilon_E \cdot b \cdot c_{E,0}}{\varepsilon_E \cdot b \cdot c_{E,0}} \\ &= \frac{c_{A,t} \cdot (\varepsilon_A - \varepsilon_E)}{\varepsilon_E \cdot c_{E,0}} \end{aligned} \quad (2.6)$$

从中可以看出，相对吸光度 $A_{t/0}$ 与薄膜中羧基浓度 $c_{A,t}$ 相关，因此利用吸光度可以表征薄膜中的羧基浓度，进而评估紫外光降解过程。

Figure 2.8 中显示的是不同分子量聚乳酸紫外光辐照后的紫外-可见吸收光谱。对每一种分子量的聚乳酸样品而言，经过紫外光辐照后，紫外-可见吸收光谱中的吸收峰表现出蓝移现象，吸收峰峰值从大约 207 nm 处移向低波长方向；并且吸收峰强度也随着辐照时间的延长而升高，也即是在紫外光辐照后出现了增色效应。在紫外辐照下聚乳酸在空气中水汽的作用下发生降解，生成端羧基^[135]，随着辐照时间延长，越来越多的聚乳酸分子链断裂，羧基的浓度升高。羧基(RCOOH)的极性大于酯基(R₁COOR₂)，并且羧基可以有更远的共轭，因此羧基一般有较强的紫外吸收强度。

从 Figure 2.8，Figure 2.9 中还可以发现，紫外辐照前，较高分子量的聚乳酸的吸收峰强度明显高于较低分子量样品，根据前面的分析，紫外吸收光谱的强度与薄膜中羧基的浓度相关，可以推测这可能是由于薄膜厚度不同导致的。本文中使用的不同分子量聚乳酸的 PLLA 的溶液浓度是相同的，而 PLLA 溶液的粘度随着分子量的升高而增大^[139]。在利用旋转涂膜的方法制备聚乳酸薄膜的过程中各个参数也是一致的，因此，在相同旋转速度下粘度较大的聚乳酸溶液制备得到的薄膜厚度会较大。薄膜厚度的增加，意味着吸光度也会升高(式 2.5)，在可见光区域(400-600 nm)内，吸光度基本保持一致，说明薄膜厚度的增加主要是增大了羧基的浓度而导致 207 nm 处吸收峰强度的增加；由于薄膜的厚度很薄，大约在 200 nm 左右，因此晶粒的大小对光的透过性没有造成明显影响。Figure 2.8 中还可以看出，辐照前聚乳酸样品的在 207nm 处的吸收峰强度明显高于辐照 2h 的吸光度，但是波长基本一致，说明化学结构没有发生变化，强度的增加可能是由于薄膜中溶剂没有完全挥发或者薄膜表面吸附杂质早晨的；随后，薄膜的吸光度随着紫外辐照时间的延长而增加，不同分子量的 PLLA 膜的变化趋势是类似的。

从 Table 2.4 中可以看出，虽然不同分子量聚乳酸样品的最大吸光度与最小

吸光度的差值比较接近，然而，从相对吸光度的结果可以明显看出，低分子量的聚乳酸薄膜的最大相对吸光度明显高于高分子量的聚乳酸膜的最大相对吸光度，并且最大相对吸光度随着分子量的升高而不断降低。比如，最低分子量的 P1 的最大相对吸光度为 0.63，而最高分子量的 P6 的最大相对吸光度为 0.32，这说明较低的分子量的聚乳酸在紫外光作用下更容易发生降解。在聚乳酸的分子结构中，端基是比较脆弱的部分，容易在外界作用下发生降解；分子量较低的聚乳酸薄膜中端基的含量也较高，导致在紫外光作用下不够稳定。具有最大分子量的 P6 的最大相对吸光度相对于 P5 显示出增大的现象，这可能是由于 P6 中结晶度较低，并且 P6 薄膜的厚度最大造成的。从纯聚乳酸的紫外-可见吸收光谱的结果，我们可以得出结论，较高分子量的聚乳酸具有更好的抗紫外线性能。

Table 2.4 UV absorption results of PLLA/TiO₂ composites

	PLLA	Rutile TiO ₂	Anatase TiO ₂	Irradiation time of A_{max} (h)	$A_{max}-A_{min}^*$	$\frac{(A_{max}-A_{min})}{A_{min}}$
P1	●			40	0.06	0.63
P2	●			30	0.07	0.55
P3	●			30	0.06	0.50
P4	●			30	0.08	0.26
P5	●			40	0.05	0.19
P6	●			20	0.12	0.32
PR1	●	●		40	0.01	0.18
PR2	●	●		30	0.03	0.34
PR3	●	●		30	0.04	0.49
PR4	●	●		30	0.06	0.75
PR5	●	●		20	0.08	0.90
PR6	●	●		20	0.26	0.55

PA1	●	●	40	0.07	0.57
PA2	●	●	20	0.32	2.88
PA3	●	●	20	0.74	4.72
PA4	●	●	30	0.33	2.66
PA5	●	●	30	0.26	1.44
PA6	●	●	30	0.36	1.34

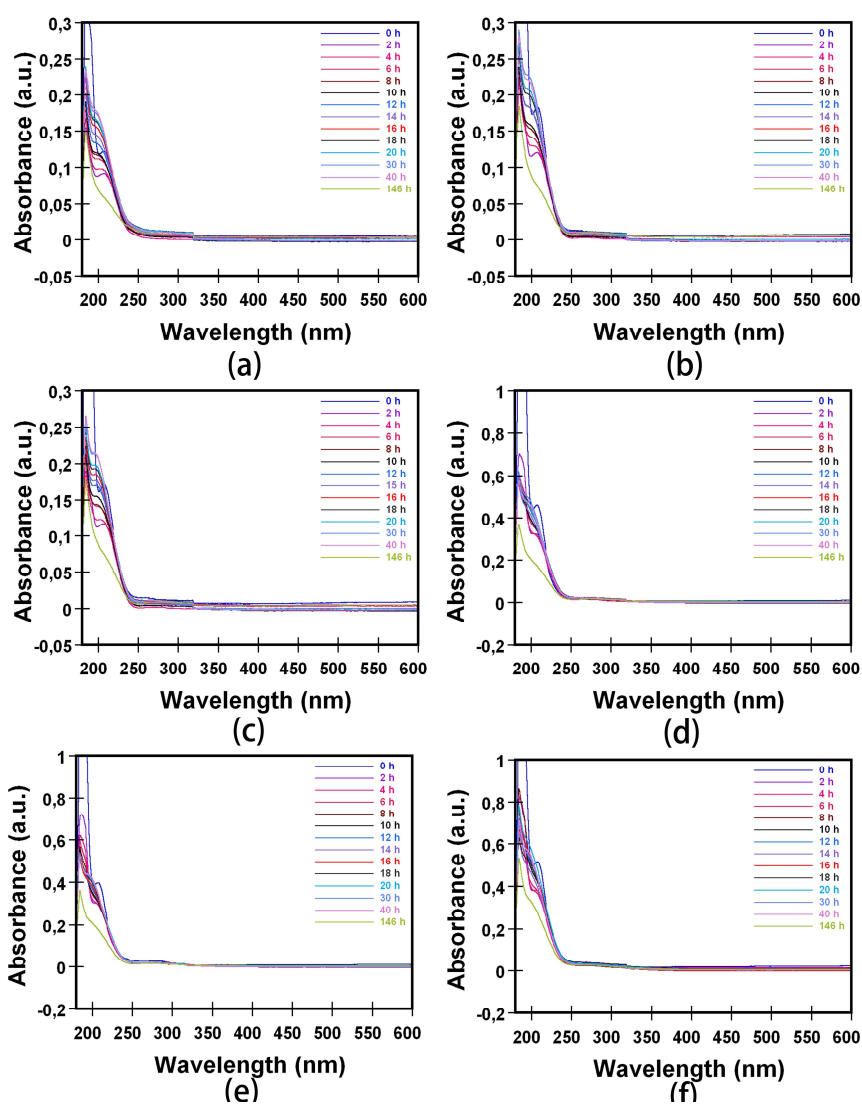


Figure 2.8 UV absorption spectra of polylactide with different molecular weight for different irradiation time. (a) P1, Mn=2 200; (b) P2, Mn=7 800; (c) P3, Mn=14 000; (d) P4, Mn=38 000; (e) P5, Mn=103 000; (f) P6, Mn=436 000

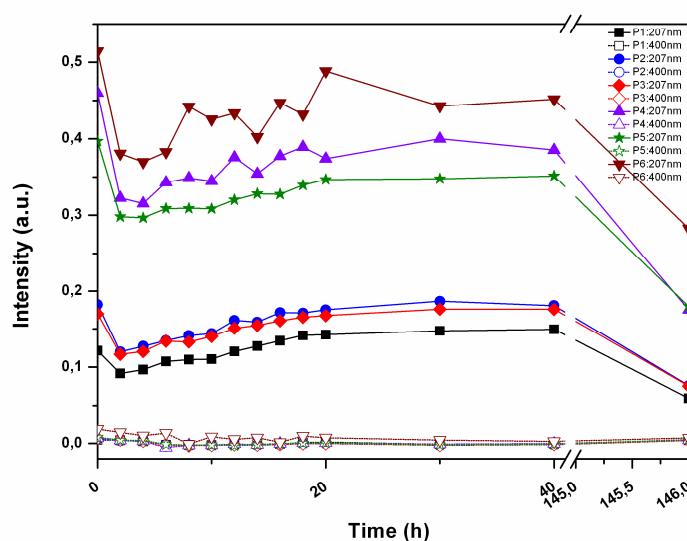
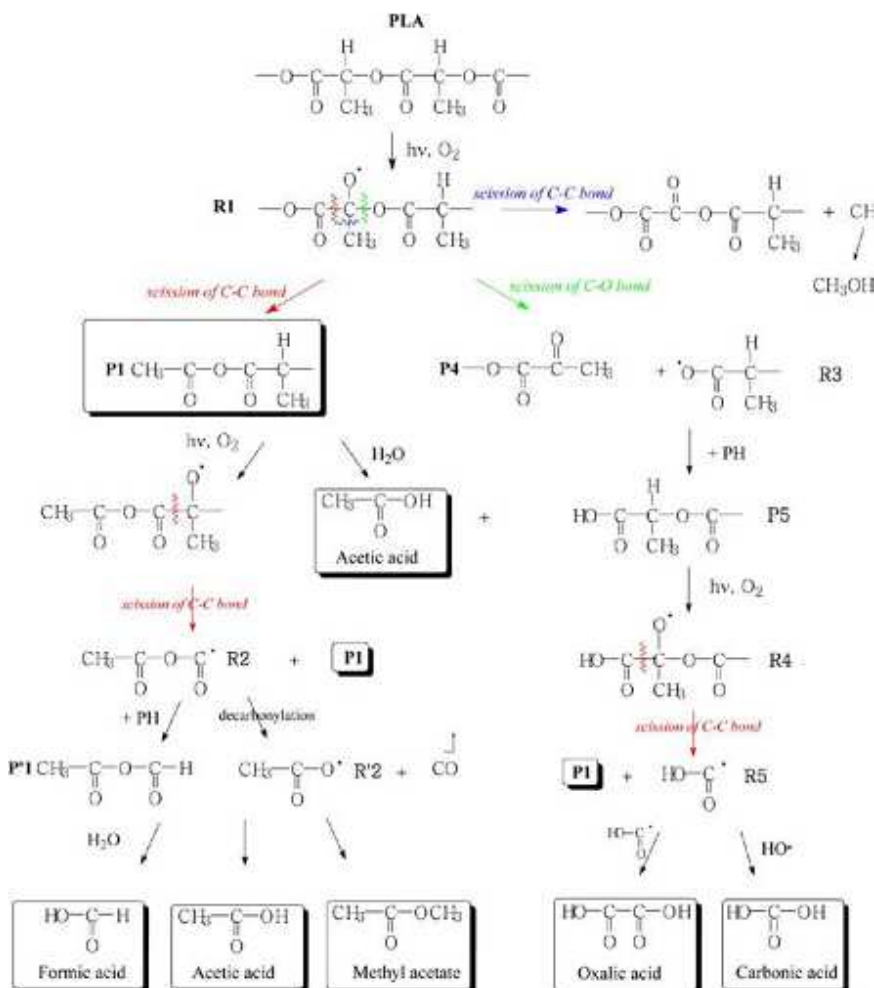


Figure 2.9 Absorbance at 207, 400 nm basing on UV absorption spectra of polylactide with different molecular weight for different irradiation time. (a) P1, Mn=2 200; (b) P2, Mn=7 800; (c) P3, Mn=14 000; (d) P4, Mn=38 000; (e) P5, Mn=103 000; (f) P6, Mn=436 000

当紫外线辐照时间超过 20 小时，聚乳酸薄膜的吸光度上升趋势不明显，并且随着辐照时间的不断延长显示出减少趋势。虽然前面在推导聚乳酸薄膜的相对吸光度的过程中，假设在辐照过程中羰基的含量保持不变，只是从酯羰基裂解成羧羰基，然而实际上在紫外光辐射或者自然环境下，通过多重光降解/光氧化反应机制(Scheme 2.3)，聚乳酸在紫外光辐照下会发生包括酯基裂解在内的一系列复杂光化学过程，生成许多新的化学结构或低分子量的光降解产物，如草酸，碳酸，酸酐和其它光解产物。这些光降解产物可以进一步降解成 CO_2 ， CO ， H_2O 等挥发性产物，这些过程都会降低 PLLA 薄膜的羰基浓度，导致在 207 nm 处的吸光度降低。从 Figure 2.8，Figure 2.9 中还可以发现，虽然聚乳酸薄膜在紫外辐照作用下的紫外可见吸收光谱在 250 nm 以下的区域发生较大变化，在 250-600 nm 范围内却没有明显变化。



Scheme 2.3. Completed photooxidation mechanism of PLA with the formation of low-molecular-weight photoproducts.

从 PLLA/锐钛矿型 TiO_2 复合材料薄膜的紫外-可见光谱 (Figure 2.10)中可以看出,与纯聚乳酸样品相比较,复合材料薄膜的紫外吸收强度有明显的提高。Figure 2.11 是 PLLA/锐钛矿型 TiO_2 复合材料薄膜的紫外-可见光谱中在波长 207 nm 和 400 nm 处的吸收强度随辐照时间的变化曲线。结合 Figure 2.11 和 Table 2.4 中的数据可以看出,PLLA/锐钛矿型 TiO_2 复合薄膜在 207 nm 处的紫外吸收强度随着辐照时间的变化趋势与和纯聚乳酸相比存在显著不同。首先,复合薄膜在 207 nm 处的吸收强度随着辐照时间的延长发生急速增长,并且在 20-30 h 时达到最大值;其次,对纯聚乳酸而言,相对于其他样品样品, P6 的分子量的最大,紫外-可见吸收光谱中在 207 nm 处表现出最强的吸收强度,然而对于 PLLA/锐钛矿型 TiO_2 复合材料,含有中等分子量聚乳酸的复合材料 PA3 则在 207 nm 处表现出最强的紫外吸收强度。复合材料薄膜吸光度的快速增长说明锐钛矿型 TiO_2 的加入致使聚乳酸在紫外辐照作用下的降解过程加剧,锐钛矿型 TiO_2

起到光催化降解的作用。随着聚乳酸分子量的增大，复合材料薄膜的厚度也随着增加，二氧化钛的含量也会增加，导致降解产物浓度增大，导致吸光度升高；然而，聚乳酸的抗紫外光性能会随着分子量的增大而增大，导致吸光度增长变慢。因此，高分子量聚乳酸的耐紫外光性与锐钛矿 TiO_2 的光催化降解性之间互相影响，当分子量达到一个适当的数值，比如 PA3，复合材料表现出最快的降解速度。从 Table 2.4 中的最大相对吸光度数值可以看出，当复合材料中聚乳酸的分子量低于 PA3 中聚乳酸分子量的时候，样品的最大相对吸光度随着分子量的升高而升高；当复合材料中聚乳酸分子量高于 PA3 中聚乳酸分子量的时候，样品的最大相对吸光度则随着分子量的升高而降低。这可能是由于聚乳酸的分子量、复合材料薄膜厚度、锐钛矿 TiO_2 共同作用造成的。

当辐照时间达到 146 h 的时候，在 207 nm 处的吸光度值发生了明显的下降，基本与辐照前的数值相当或者更低。由于 207 nm 处的吸收峰主要是由于聚乳酸分子中的羰基引起的，因此吸光度的变化可以表征样品中羰基含量的变化。吸光度随着辐照时间的延长而升高，说明薄膜中发生高分子链的断裂或者解聚，形成了羧羰基，引起吸收峰位置及强度的变化；随着辐照时间进一步延长，吸光度再次发生降低，甚至低于辐照前，则说明薄膜中羰基含量降低。从 Figure 2.10 中可以发现，辐照时间 146 h 的样品的紫外可见光谱中在 207 nm 处已经观察不到明显的吸收峰。这是由于紫外辐照进一步使降解反应加深，生成可挥发性小分子物质，导致薄膜发生质量损失。

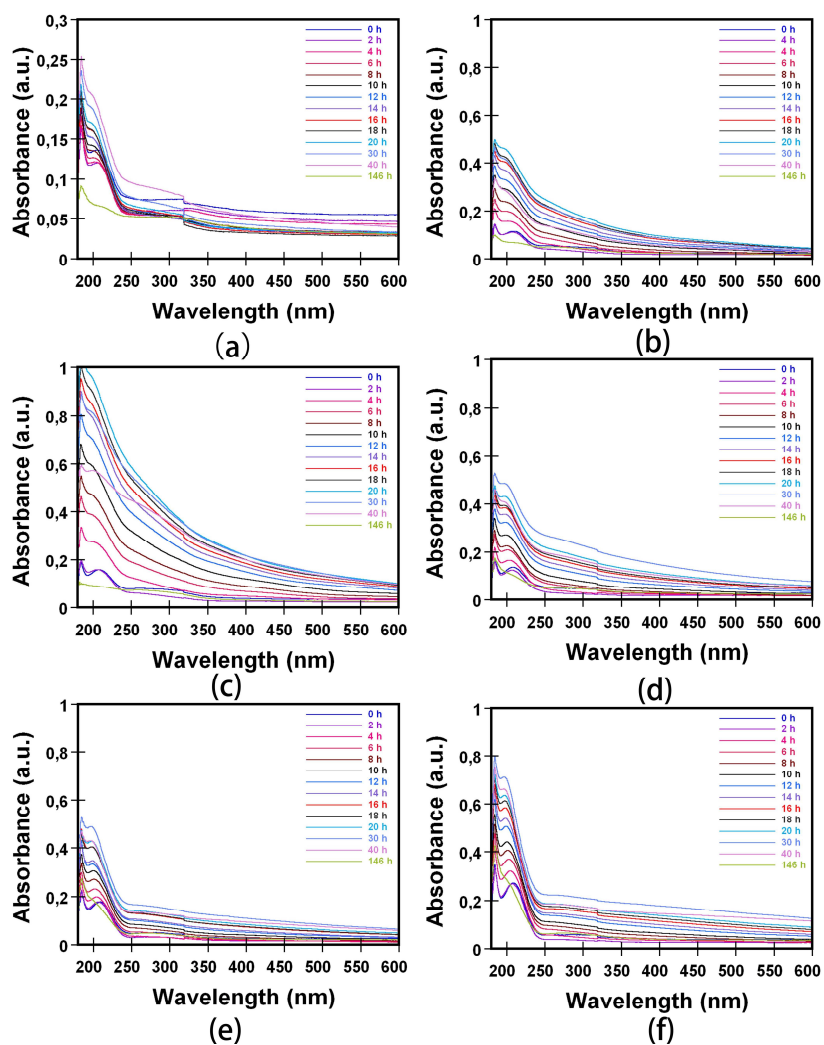


Figure 2.10 UV absorption spectra of polylactide/anatase TiO_2 composites with different molecular weight for different irradiation time. (a) P1, $M_n=2\,200$; (b) P2, $M_n=7\,800$; (c) P3, $M_n=14\,000$; (d) P4, $M_n=38\,000$; (e) P5, $M_n=103\,000$; (f) P6, $M_n=436\,000$;

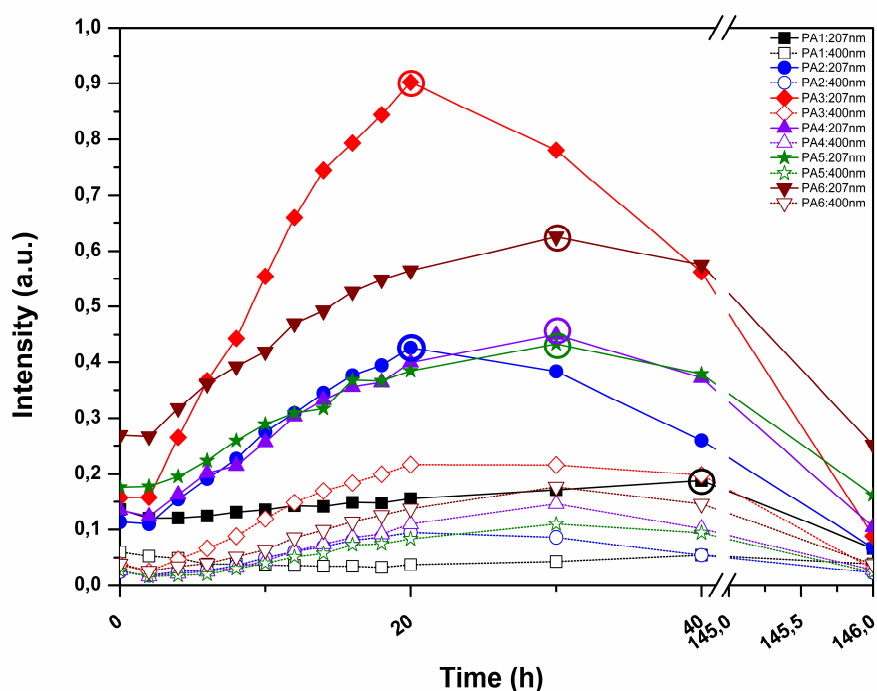


Figure 2.11 Absorbance at 207, 400 nm basing on UV absorption spectra of PLLA/anatase TiO_2 with different molecular weight for different irradiation time. (a) PA1, $M_n=2\ 200$; (b) PA2, $M_n=7\ 800$; (c) PA3, $M_n=14\ 000$; (d) PA4, $M_n=38\ 000$; (e) PA5, $M_n=103\ 000$; (f) PA6, $M_n=436\ 000$

与纯聚乳酸的紫外-可见吸收光谱 (Figure 2.8) 比较发现, 辐照前的 PLLA/锐钛矿型 TiO_2 复合材料的紫外-可见吸收光谱 (Figure 2.10) 在整个波长范围 (180-600 nm) 内都高于纯聚乳酸薄膜。这是由 TiO_2 的光化学作用导致的。二氧化钛是一种禁带较宽的半导体, 其中锐钛矿型为 3.2 eV, 金红石型为 3.0 eV, 价带中的电子在辐照下可以被激发到导带, 激发光谱的边界波长分别是 387, 413 nm, 也就是说 TiO_2 可以吸收低于 400 nm 的紫外光, 在价带形成带正电的空穴, 同时在导带上产生带负电的高活性电子, 这也是二氧化钛光催化作用的原因。

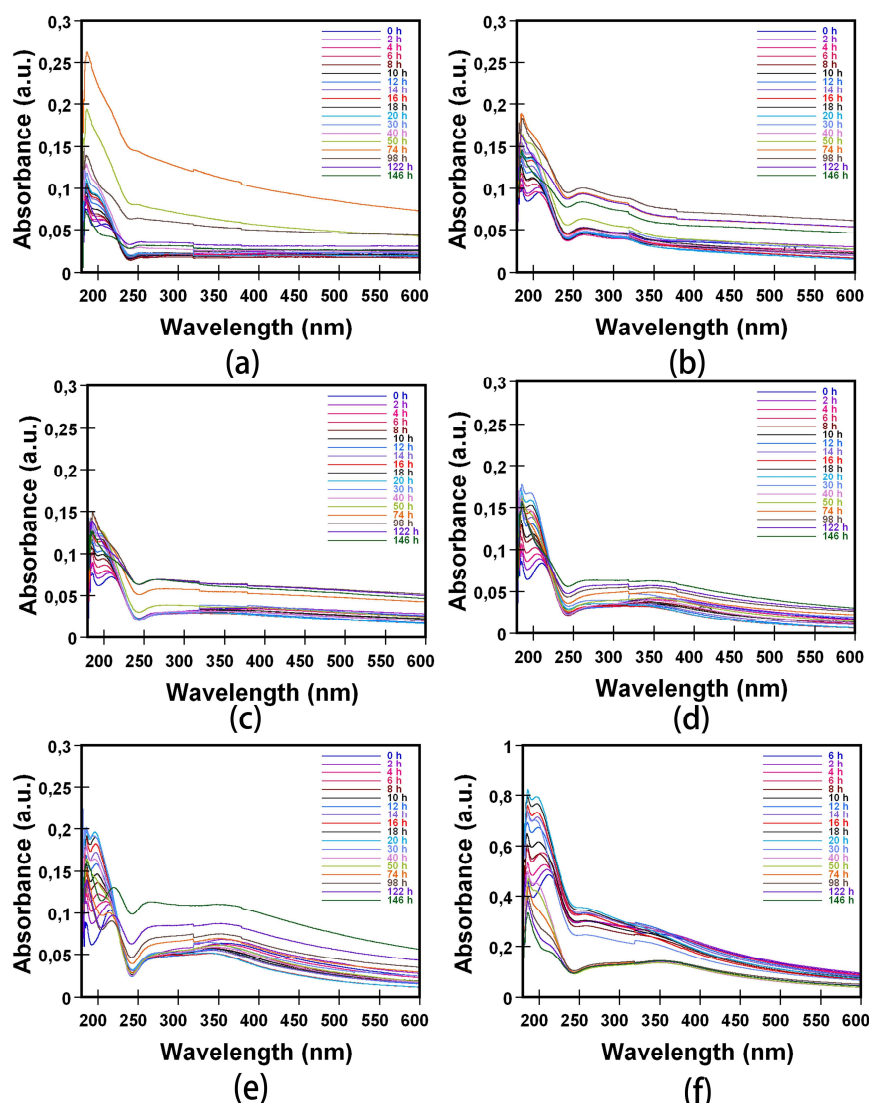


Figure 2.12 UV absorption spectra of polylactide/rutile TiO_2 composites with different molecular weight for different irradiation time. (a) P1, Mn=2 200; (b) P2, Mn=7 800; (c) P3, Mn=14 000; (d) P4, Mn=38 000; (e) P5, Mn=103 000; (f) P6, Mn=436 000

从 Figure 2.10 中还可以看出，复合材料薄膜在 400-600 nm 可见光区域的吸光度也高于纯聚乳酸，这是由于二氧化钛粒子对可见光有散射作用。紫外光辐照后，复合材料的吸光度在波长范围 250-600 nm 内随着辐照时间的延长而升高。造成这种现象可能有两个方面的因素：首先，随着紫外光辐照时间的延长，聚乳酸在紫外光作用下的光降解过程进一步深入，生成更多不同结构的光分解产物，比如羧酸、酸酐、二酸、不饱和醛酮等，新的化学结构的形成也会在测试波长范围内产生新的紫外可见吸收，造成在 250-600 nm 范围内的吸光度的升高；另外，随着聚乳酸降解的加剧，越来越多的原本被包埋在薄膜基体内部的二氧化钛粒子被暴露出来，使薄膜表面的对光的散射能力增强，在紫外可见光

谱上也表现为吸光度的增加。

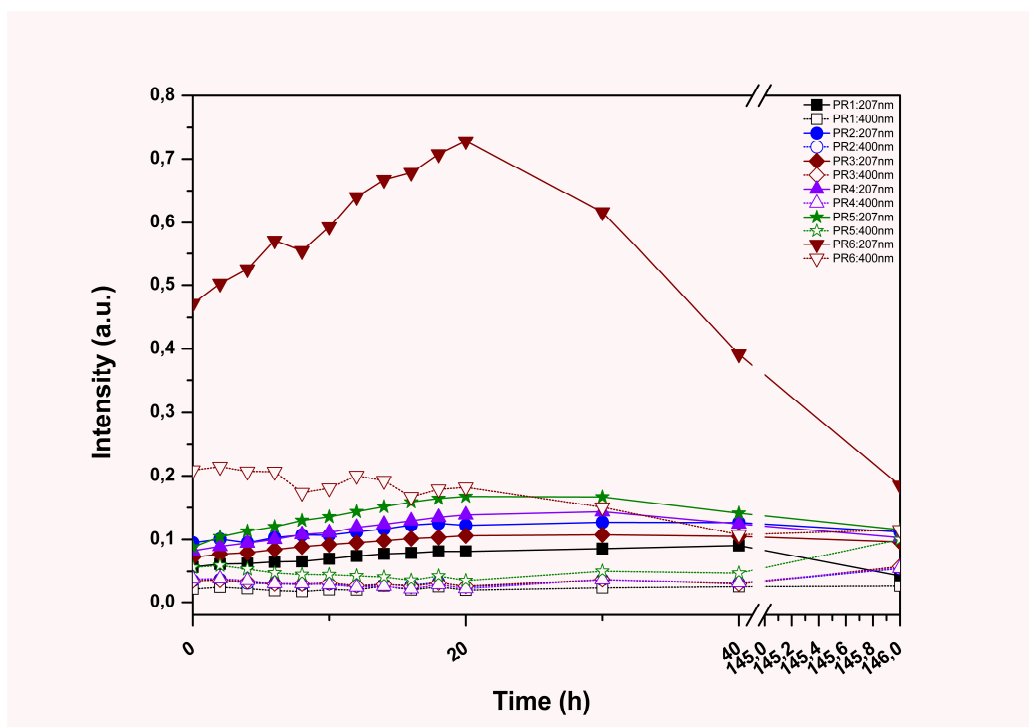


Figure 2.13 Absorbance at 207, 400 nm on UV absorption spectra of PLLA/rutile TiO_2 with different molecular weight for different irradiation time. (a) PR1, $M_n=2\ 200$; (b) PR2, $M_n=7\ 800$; (c) PR3, $M_n=14\ 000$; (d) PR4, $M_n=38\ 000$; (e) PR5, $M_n=103\ 000$; (f) PR6, $M_n=436\ 000$

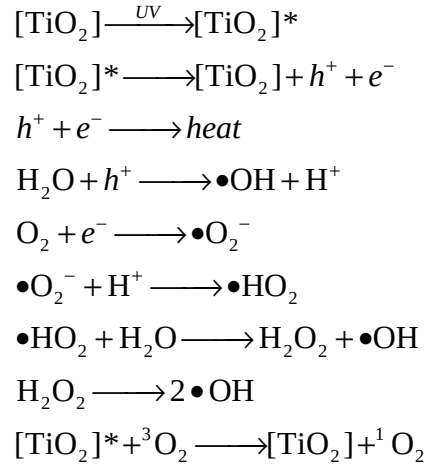
Figure 2.12 是 PLLA/金红石型 TiO_2 复合薄膜的紫外-可见吸收光谱。从图中可以看出，辐照前复合材料的紫外吸收随着聚乳酸分子量增大而升高，这是由于分子量较高的聚乳酸复合材料薄膜的厚度较大导致的。与纯聚乳酸、聚乳酸/锐钛矿型二氧化钛复合材料相比，PLLA/金红石型 TiO_2 复合材料薄膜在 207 nm 处的紫外吸收强度随着紫外辐照时间延长增长幅度较小 (**Figure 2.13**)。这说明金红石型 TiO_2 具有削弱紫外辐照对聚乳酸降解影响的作用。从 **Table 2.4** 中吸光度增长的绝对值及最大相对吸光度数值来看，聚乳酸分子量的增大，复合材料的吸光度增长的绝对值与相对值都随着增大，这说明金红石型 TiO_2 没有加强聚乳酸的降解，薄膜厚度的影响更大。样品 PR6 表现出与其他样品不一样的结果，虽然相对吸光度的增幅低于 PR5，但是吸光度增幅的绝对值却远高于其他样品，这是由薄膜厚度与金红石型 TiO_2 的含量综合作用引起的。从纯聚乳酸、PLLA/ TiO_2 复合材料的紫外可见光谱结果中，我们可以得出结论，金红石型二氧化钛主要表现出光屏蔽剂的作用，而锐钛矿型二氧化钛则起到光催化剂的效果。

不同晶型 TiO_2 在紫外辐照下对聚乳酸产生不同的效果，金红石型 TiO_2 可

以起到屏蔽紫外光的作用，而锐钛矿型 TiO_2 催化聚乳酸光催化降解 (Scheme 2.4)。纳米 TiO_2 中由充满电子的 O^{2p} 分子轨道形成价带(VB)，由没有电子的空轨道 Ti^{3d} 形成导带(CB)，形成 n 型半导体的典型的禁带间隙特征，存在带隙能。通常锐钛型纳米 TiO_2 的吸收波长阈值 λ_g 在紫外光区，其紫外吸收带始于 387 nm，而金红石型纳米 TiO_2 的紫外吸收带始于 413 nm，吸收波长阈值 λ_g 已宽化到了可见光区。由于 TiO_2 的宽频带强吸收特性，在紫外光照射下，光子(波长小于 410 nm 的紫外光)能量大于禁带宽度时，紫外光的能量会转化为激发能克服带隙能，价带电子 e^- 则被激发，由低能价带跃迁到高能导带，产生电子(e^-)-空穴(h^+)对。电子/空穴对可能原位发生复合，也可能分开并迁移到纳米粒子表面，形成光生载流子，与表面吸附物质发生化学反应，或者在粒子表面发生电子/空穴对复合。

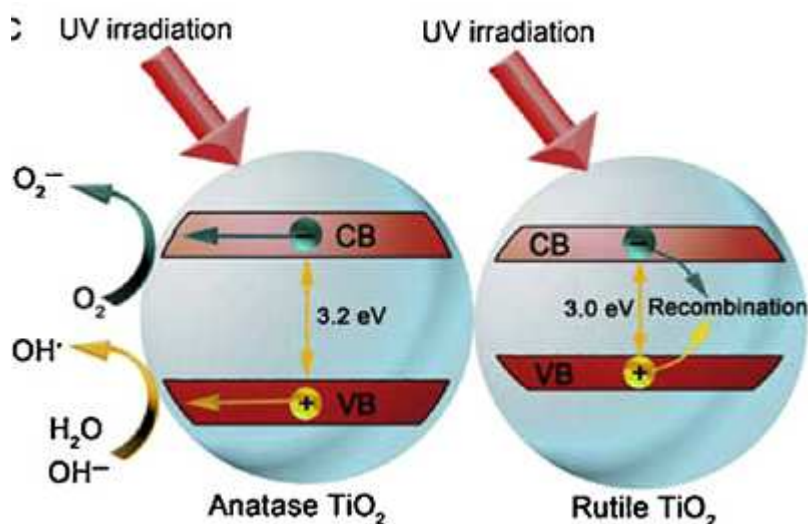
锐钛矿型纳米 TiO_2 在紫外光照作用下能够产生活性氢氧自由基，这主要有两个途径。一方面是 TiO_2 在紫外光作用下产生光生载流子迁移到纳米粒子表面，与表面的吸附水和氧气充分接触，产生活性氢氧自由基 ($\cdot\text{OH}$) 和超氧阴离子自由基，攻击和降解吸附在纳米粒子表面的小分子，也使聚合物分子链发生断裂，发生一定的降解。另一方面，光化学活性使二氧化钛的晶格缺陷受激释放新生态氧 $[\text{O}]$ ，这种新生态氧通过物质迁移，与纳米 TiO_2 表面接触的复合材料内部的某些物质和组分反应，进一步生成活性氢氧自由基、过氧羟基游离基等氧化基团，导致基体物质-有机聚合物氧化、降解，最终造成涂膜的粉化和质量损失。

金红石型纳米 TiO_2 对紫外光的屏蔽作用主要由光吸收，散射，反射构成。金红石型纳米 TiO_2 比表面积较小，对氧分子的吸附能力比锐钛矿型纳米 TiO_2 差，在粒子表面光生载流子与吸附氧发生反应产生活性氢氧自由基数量较少，并且金红石型 TiO_2 的禁带宽度比锐钛矿型 TiO_2 窄，光生电子与光生空穴发生复合的几率较大，同时将能量以热量的方式释放，实现屏蔽紫外光的效果。并且纳米 TiO_2 粒子在紫外光区的吸光作用比普通颜料级 TiO_2 强，纳米粒子特有的小尺寸效应导致 TiO_2 粒子的比表面积增大，使到达粒子界面的光波增加，与界面接触几率增大，致使 TiO_2 粒子界面的漫反射加剧，最终表现为粒子的总吸光度增加以及透光率降低，从而赋予 TiO_2 优异的紫外线吸收能力，这也是复合材料薄膜在可见光区域的吸光度也高于纯聚乳酸的原因。



Scheme 2.5 Some reactions on the surface TiO_2 under UV irradiation

另外,金红石型纳米 TiO_2 晶格缺陷大大低于锐钛矿型 TiO_2 ,晶格缺陷激发生成的新生态氧[O]含量锐钛矿型 TiO_2 少,因此金红石型 TiO_2 光催化能力远低于锐钛矿 TiO_2 。金红石型纳米 TiO_2 结晶结构紧密,具有较高的折射率,对紫外光具有较强的吸收和散射能力。由于纳米 TiO_2 粒子尺寸小于紫外线的波长,当紫外光能量以电磁波的形式传播到纳米 TiO_2 粒子时,纳米 TiO_2 粒子中的电子受到能量攻击以入射紫外光波的频率被迫振动,成为电磁波的二次传播源,并同时向各个方向散射紫外光波,使得基体树脂受到保护。从上述分析可以看出,金红石型纳米 TiO_2 不仅可以吸收紫外光还能反射、散射紫外光,起到一定的紫外线屏蔽作用,可以在一定程度上削弱紫外线对聚合物的光降解破坏作用,可以减缓聚乳酸在紫外光辐照下发生的光催化降解过程。因此,金红石型纳米 TiO_2 的加入聚乳酸基体在一定程度上有助于提高材料的耐老化性,提高聚合物抗紫外光能力。



Scheme 2.4 Photocatalytic reaction behaviors of anatase and rutile TiO_2 under UV irradiation

2.3.3 分子量对紫外光辐照下聚乳酸结晶的影响

聚乳酸是一种半结晶聚合物，其结晶性能受到分子量、结晶温度等因素影响。Figure 2.14 是不同分子量聚乳酸在紫外辐照前后的 X 射线衍射图谱，从中可以看出聚乳酸主要有两个衍射峰， $2\theta=16.8^\circ$ 和 19.2° ，前者对应于 α 晶型的 (200)、(110)、(100) 晶面的衍射，后者则对应于 α 晶型的 (203) 晶面的衍射。因此，可以得出本文合成的聚乳酸具有 α 晶型，属于正交晶胞结构。从 Figure 2.15 可以看出低分子量聚乳酸(P1, P2, P3)的结晶度明显高于较高分子量聚乳酸，并且较高分子量聚乳酸样品的结晶度随着分子量升高而降低(P4, P5, P6)。紫外辐照时间 10 h 后，不同分子量聚乳酸的 X 射线衍射峰强度升高。样品 P1 的分子量最低，并且在紫外辐照作用下发生明显的降解 (Figure 2.4)，但是其衍射峰 (16.8°) 强度依然表现出明显的增长。这说明聚乳酸的结晶不够完善，在紫外辐照过程中，聚乳酸的结晶与聚乳酸的降解同时发生，这也是半结晶高分子的特征。对于具有最高分子量的样品 P6，紫外辐照前的衍射峰强度最低，因为高分子量降低了链节的活动自由度，进而限制了聚乳酸分子链的活动能力，使分子链规则排列的能力下降。然而，在紫外辐照时间达到 10 小时后，一些聚乳酸分子链在紫外线作用下断裂，生成小分子量的光解产物，在基体中可以起到增塑剂的作用，进而提高 P6 的结晶能力。

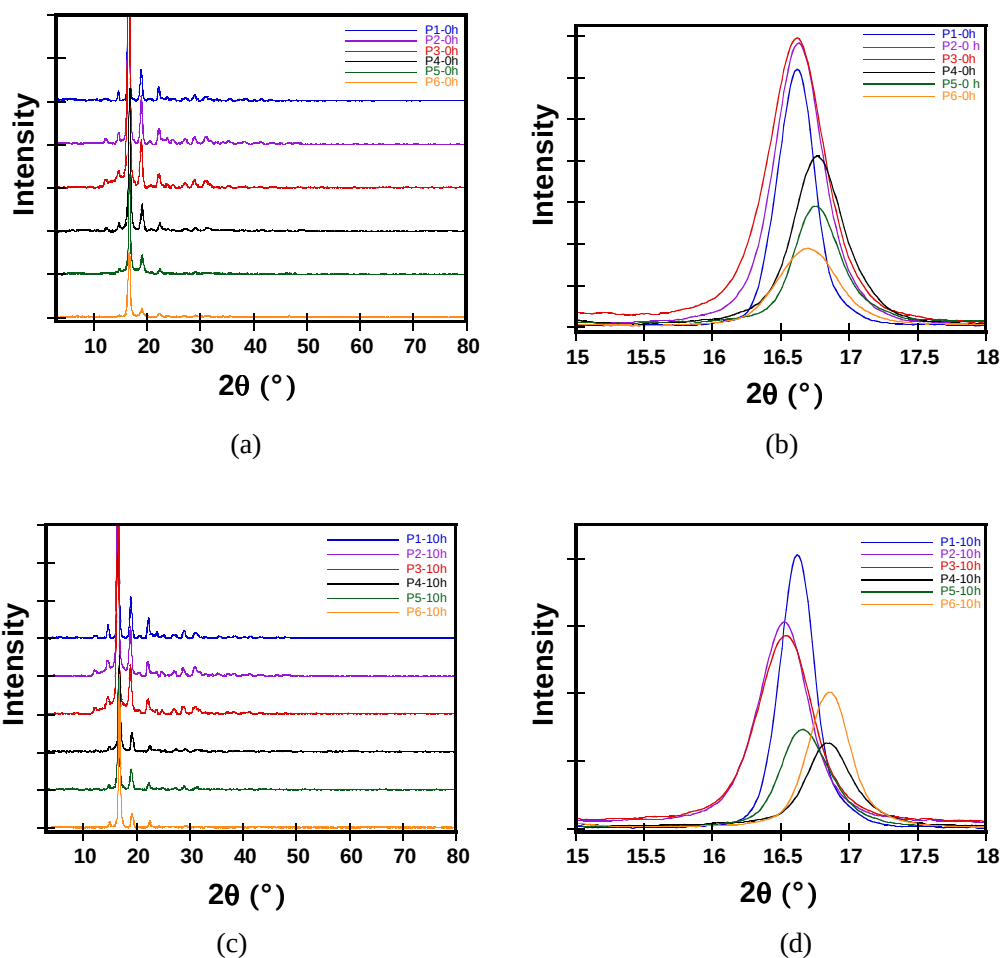


Figure 2.14 XRD patterns of polylactide with different molecular weight for different irradiation time. (a)(b):0h; (c)(d): 10h.

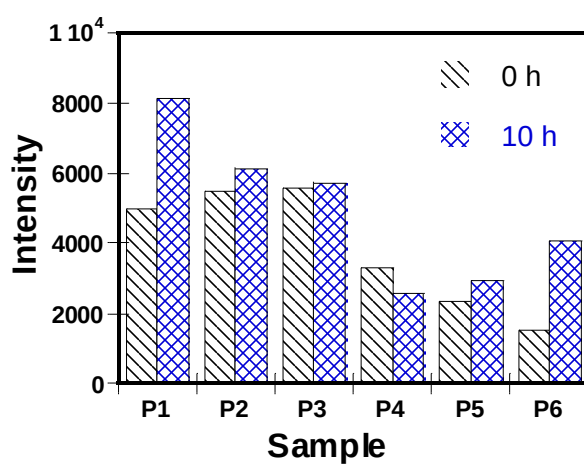


Figure 2.15 Intensity of $2\theta=16^\circ$ for different irradiation time

Table 2.5 The location of the (110/200) peak

	2 θ (°) (110/200)	
	0 h	10 h
P1	16.620	16.620
P2	16.636	16.525
P3	16.620	16.541
P4	16.762	16.841
P5	16.746	16.667
P6	16.699	16.856

从 Figure 2.14 中可以看出，不同分子量的聚乳酸的衍射峰的位置略有不同，辐照前后聚乳酸的(110/200)衍射峰的 2 θ 值列于 Table 2.5 中。辐照前，低分子量的样品 P1-P3 的衍射峰的 2 θ 值小于较高分子量样品 P4-P6，这是因为样品 P1-P3 由于分子量较低，成膜性差，是以粉末形态进行 XRD 测试；样品 P4-P6 则以薄膜的形态进行 XRD 测试。在用溶液浇铸法制备聚乳酸薄膜的过程中，随着氯仿挥发，聚乳酸从氯仿溶液中自然结晶，聚乳酸分子排入晶格，形成聚乳酸晶体。由于小分子量聚乳酸分子链活动能力较强，可以较快形成较为完善的结晶，因此小分子量聚乳酸薄膜的结晶度较高；而较高分子量的聚乳酸分子链之间有缠结，活动能力被大大削弱，形成的薄膜结晶度较低。然后小分子量的聚乳酸在结晶过程中，容易发生位错等缺陷，导致衍射峰的 2 θ 值较低。根据公式 $\lambda=2d\sin\theta$ ，衍射峰 2 θ 值降低，在晶面间距 d 值则较高。紫外辐照 10 h 后，小分子量聚乳酸的衍射峰强度略有下降，而较高分子量聚乳酸的衍射峰则稍有升高。

Figure 2.16 是纳米 TiO₂ 的广角 X 射线衍射图。金红石型纳米 TiO₂ 粒子的特征衍射峰：27.4° (110 晶面)，36.1° (101 晶面)，39.2°(200 晶面) 41.2° (111 晶面)，44.1°(201 晶面)，54.3° (211 晶面)，56.6° (220 晶面)，62.8° (002 晶面)，69.8° (112 晶面)；锐钛矿型纳米 TiO₂ 粒子的特征衍射峰：25.0°(101 晶面)，36.9°，37.8°，38.6°(112/004/111 晶面)，48°(200 晶面)，53.9°，59.0°(106/105/006/211 晶面)，62.7°(215/204 晶面)。Figure 2.17, Figure 2.19 中可以观察到对应的锐钛矿型、金红石型二氧化钛的衍射峰。

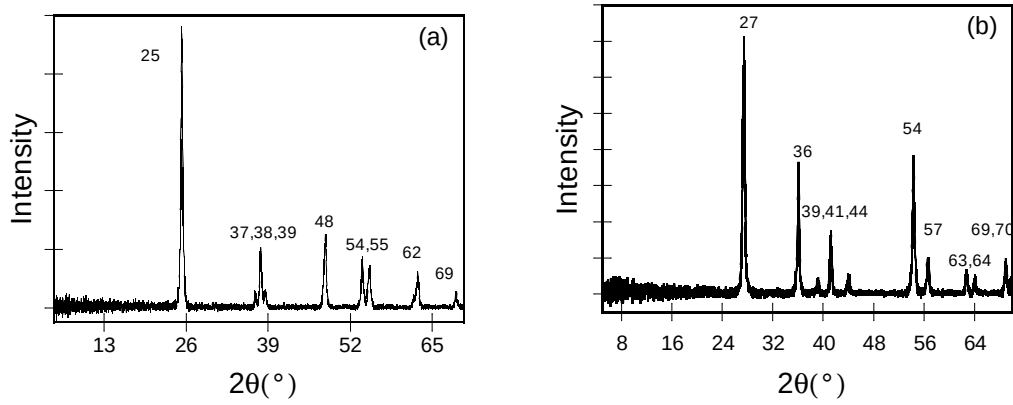
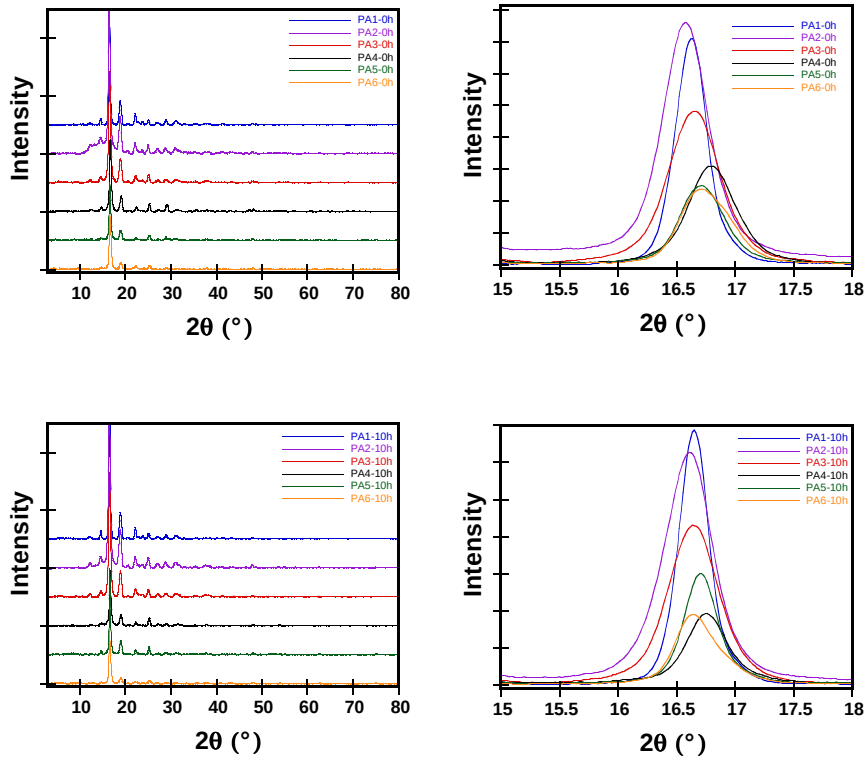

 Figure 2.16 XRD patterns of rutile and anatase TiO_2


Figure 2.17 XRD patterns of polylactide/anatase TiO_2 composites with different molecular weight for different irradiation time. (a) P1, $M_n=2\,200$; (b) P2, $M_n=7\,800$; (c) P3, $M_n=14\,000$; (d) P4, $M_n=38\,000$; (e) P5, $M_n=103\,000$; (f) P6, $M_n=436\,000$;

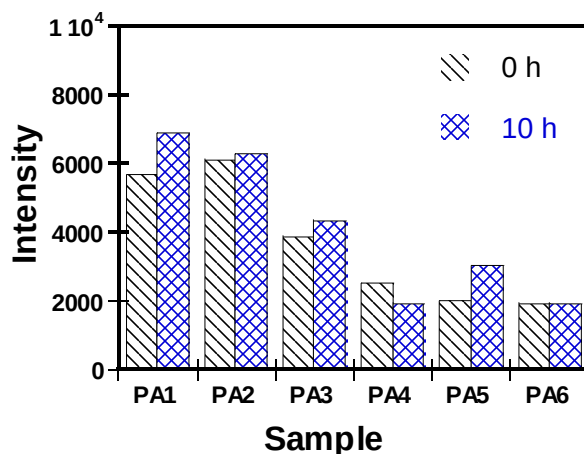


Figure 2.18 Intensity of $2\theta=16^\circ$ of polylactide/anatase TiO_2 composites for different irradiation time.

Figure 2.17 是聚乳酸/锐钛矿型二氧化钛复合材料的辐照前后的 XRD 图谱。从图中可以看出，聚乳酸的主要衍射峰的位置基本与纯聚乳酸一致，这就说明二氧化钛粒子的加入对聚乳酸的结晶结构影响不大。另外，衍射峰的强度相对于纯聚乳酸也没有发生明显增强，说明二氧化钛粒子没有表现出成核剂的效果 (Figure 2.18)。这可能是由于制造过程影响的。复合材料薄膜是通过溶液浇铸，然后在室温下溶剂缓慢挥发制备的，因此在这个过程中，聚乳酸有足够的时间发生结晶。紫外辐照过后，聚乳酸/锐钛矿型二氧化钛复合材料的衍射峰强度相较于纯聚乳酸紫外辐照后的样品仅有十分微弱的增长。这是由于锐钛矿型二氧化钛在紫外辐照下可以作为光降解催化剂，聚乳酸基体中的无定形部分在紫外辐照作用下会发生光降解。另外，二氧化钛纳米粒子的加入，会提高聚乳酸的玻璃化转变温度，这也会降低其结晶能力。在所有的样品中，二氧化钛的衍射峰非常微弱，这是由于二氧化钛的含量比较低导致的。

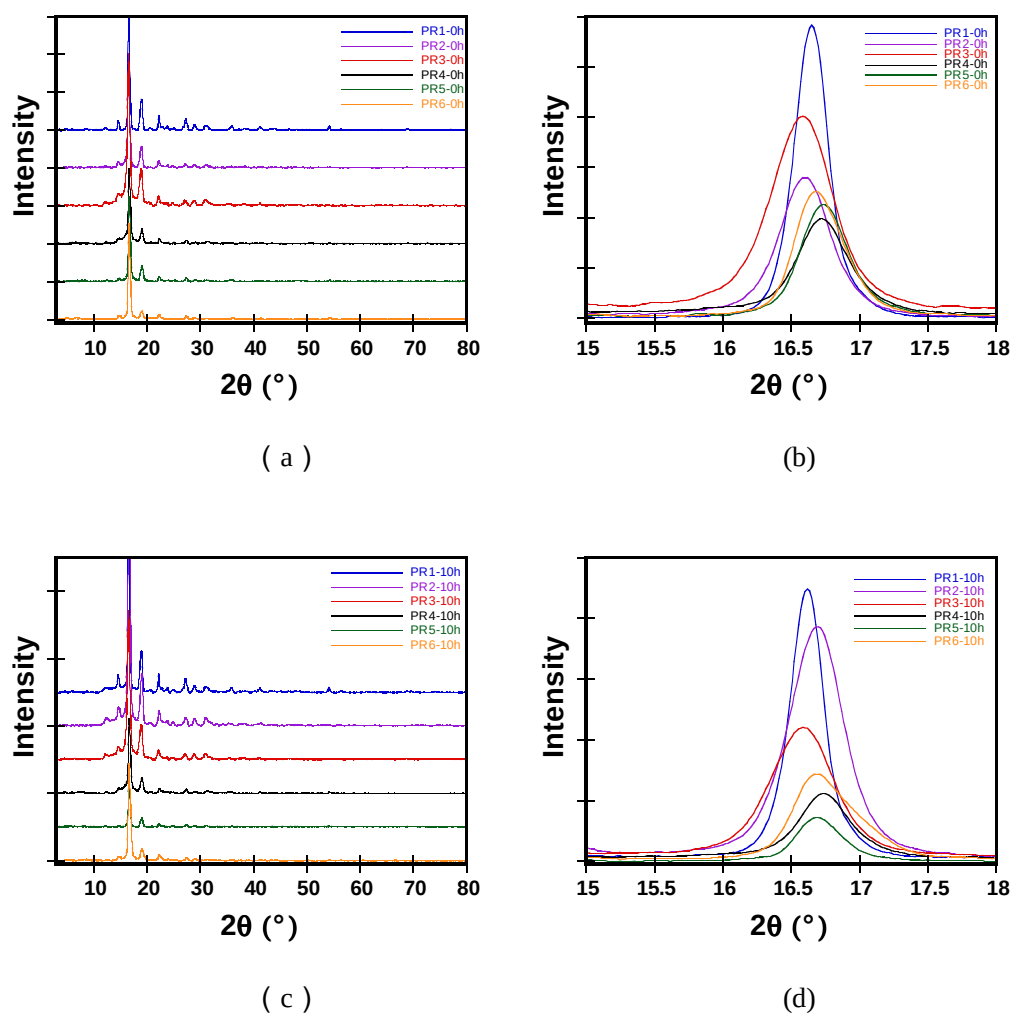


Figure 2.19 XRD patterns of polylactide/rutile TiO_2 composites with different molecular weight for different irradiation time. (a)(b) 0h; (c)(d) 10 h.

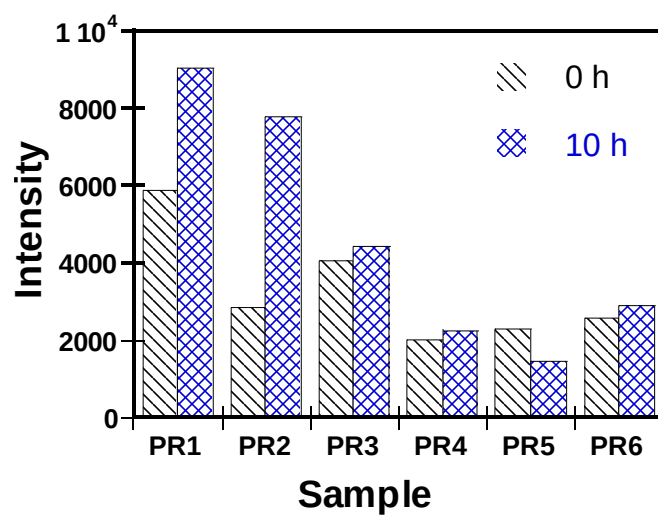


Figure 2.20 Intensity of $2\theta=16^\circ$ of polylactide/rutileTiO₂ composites for different irradiation time.

对聚乳酸/金红石型二氧化钛复合材料，紫外辐照前较低分子量样品的衍射峰强度相较于纯聚乳酸较低，这是由于金红石型二氧化钛粒子阻碍了聚乳酸分子链的运动造成的 (**Figure 2.19** , **Figure 2.20**)。而较高分子量聚乳酸/二氧化钛复合材料的衍射峰强度则没有发生明显变化。紫外辐照后，低分子量聚乳酸复合材料的衍射峰强度表现出非常明显的增强，这是由于金红石二氧化钛可以起到紫外光屏蔽剂的作用，保护聚乳酸不被紫外线破坏。

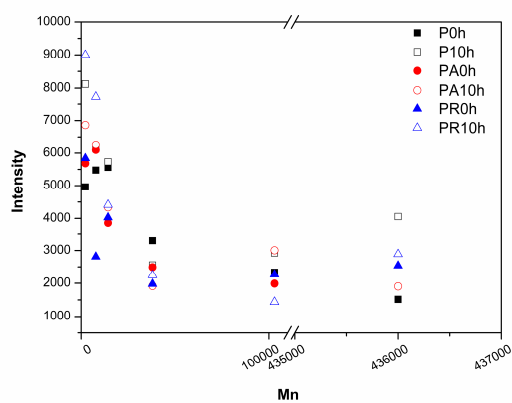


Figure 2.21 Intensity of $2\theta=16^\circ$ vs.molecular weight of polylactide

从 **Figure 2.21** 中可以看出，聚乳酸衍射峰的强度与聚乳酸的分子量有关，而较高分子量的聚乳酸的结晶能力有所下降。

2.3.4 分子量对紫外辐照下形貌影响

Figure 2.22 显示的是紫外辐照前后聚乳酸/金红石型二氧化钛复合材料的扫描电镜照片。从紫外辐照前的电镜照片中可以看到，二氧化钛粒子也分布于薄膜表面。紫外辐照后，薄膜表面的粗糙度远远大于辐照前；并且样品 PR1 的粗糙程度又大于其他样品，这是由于 PR1 中聚乳酸的分子量是最低的。从图中我们还可以看出，二氧化钛粒子的周围高于其他区域，这是因为金红石型二氧化钛可以作为光屏蔽剂保护复合材料薄膜的表面不被紫外光破坏，但是没有二氧化钛覆盖的地方，聚乳酸则被紫外光破坏。

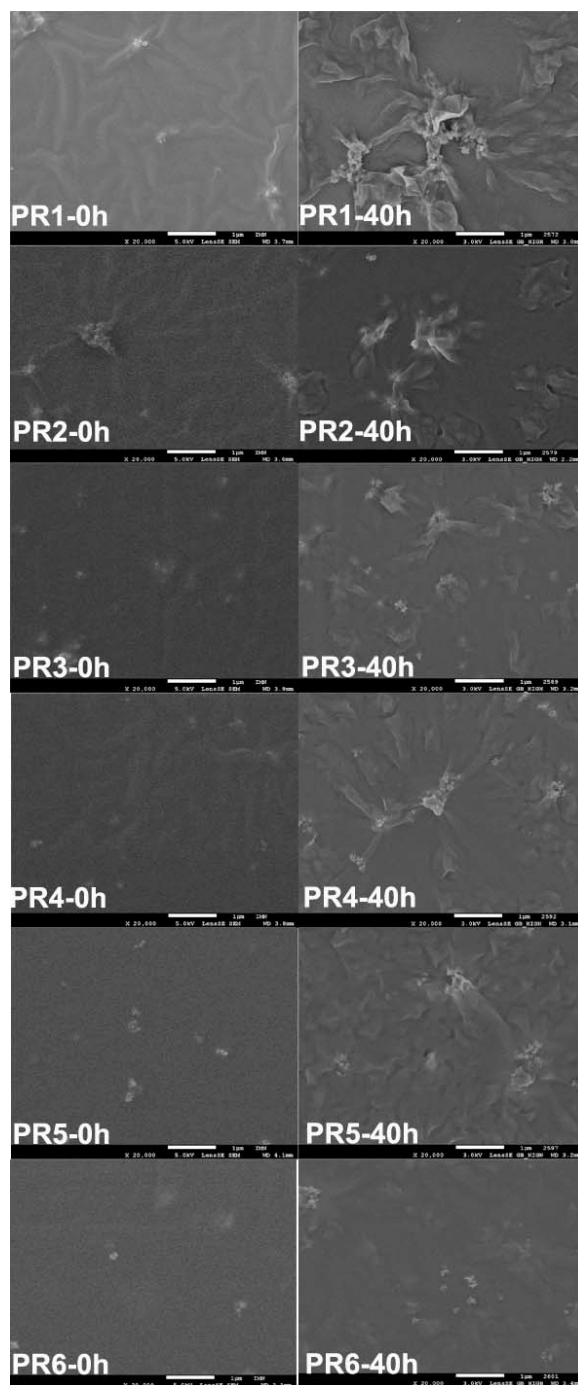


Figure 2 .22 SEM images of polylactide/rutile TiO₂ composites before and after UV irradiation

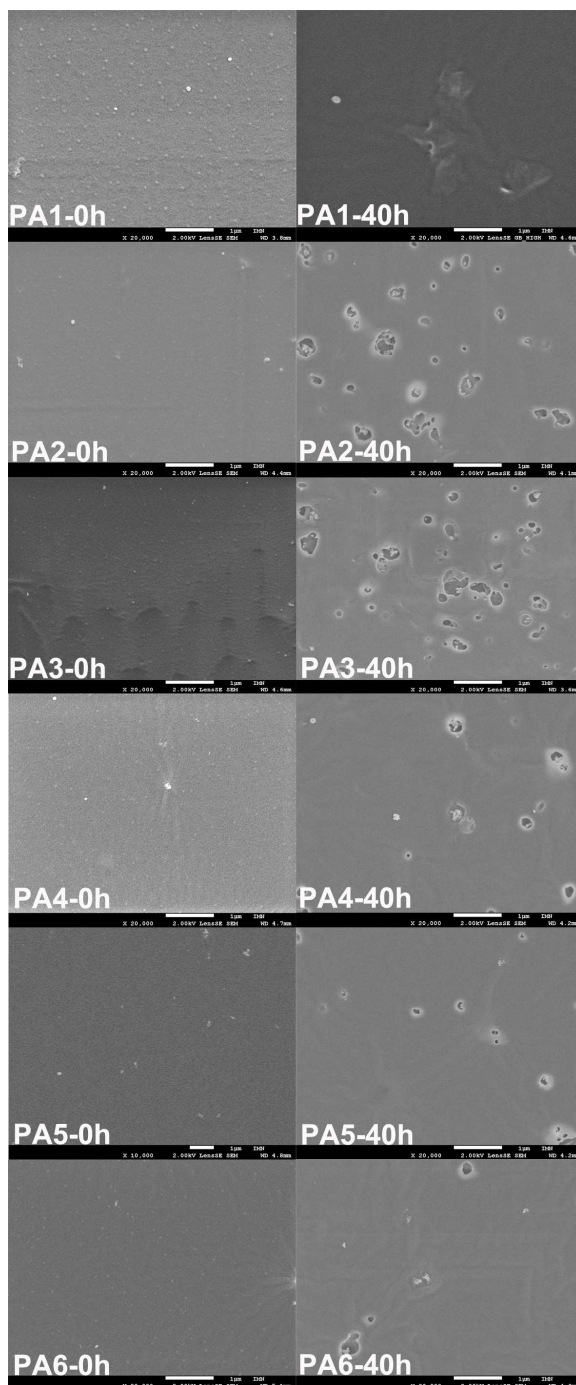


Figure 2 .23 SEM images of polylactide/anatase TiO_2 composites before and after UV irradiation

Figure 2 .23 是聚乳酸/锐钛矿型二氧化钛复合材料紫外辐照前后的扫描电镜照片。从辐照前的电镜照片上可以看出，复合材料表面分布有少量的二氧化钛粒子，更多的二氧化钛被包埋在薄膜基体内部，不同分子量的薄膜表面形貌差别不大。辐照后，薄膜表面形貌发生很大变化，在二氧化钛粒子周围出现凹槽，并且薄膜表面出现很多空洞，使基体内部的二氧化钛粒子暴露出来，这是由于聚乳酸在紫外辐照作用下降解导致的，说明在锐钛矿二氧化钛作用下，聚

乳酸的降解过程加剧，发生质量损失，这就证实了复合材料的紫外可见光谱在辐照时间超过 20 h 后吸光度发生降低的现象。

2.4 小结

本章中，我们首先通过丙交酯的开环聚合制备得到了分子量从 2 200 到 436 000 g/mol 一系列不同分子量聚乳酸；然后通过旋转涂膜或者溶液浇铸成膜的方法制备聚乳酸/二氧化钛复合薄膜，并研究了聚乳酸分子量及二氧化钛晶型对复合材料薄膜结构及紫外光稳定性影响。

(1) 利用溶液浇铸制备聚乳酸/二氧化钛复合材料，我们采用了两种不同晶型纳米 TiO_2 粒子，金红石型与锐钛矿型，纳米粒子的尺寸约 50nm。我们利用了 FTIR，X-射线衍射 (XRD)，扫描电子显微镜 (SEM) 等测试手段研究了复合薄膜的化学结构，结晶度和薄膜形态。结果表明，聚乳酸与 TiO_2 没有发生化学反应， TiO_2 的加入并没有影响聚乳酸的结晶。SEM 结果表明， TiO_2 粒子均匀分布于复合材料薄膜的表面与基体内。分子量是 PLLA 结晶性的一个重要的影响因素，较低分子量的 PLLA 相较于高分子量的 PLLA 结晶度较高，并且结晶度随着分子量的增加而减小。

(2) 通过 FTIR，SEM，XRD 和紫外吸收光谱研究了 TiO_2 的晶体结构及聚乳酸分子量对 PLLA/ TiO_2 复合材料稳定性的影响。紫外吸收光谱结果表明，金红石型二氧化钛对 PLLA 具有良好的紫外光屏蔽效果，PLLA 的抗紫外线性能得到显著提高。相反地，锐钛型纳米 TiO_2 加入 PLLA 中，与纯聚乳酸相比，在紫外辐照下复合材料表现出加速降解的过程。这种区别可以从两种晶型的二氧化钛在紫外光辐照下的光屏蔽/光催化竞争效果来解释。金红石型、锐钛矿型二氧化钛的禁带宽度分别为 3.0、3.2 eV，二氧化钛在紫外光辐照下会产生跃迁电子，前者由于禁带宽度较窄，光生电子与光生空穴复合的几率更大，从而可以将紫外光的能量以辐射的方式转换掉，起到光屏蔽效果；而锐钛矿型二氧化钛中光生电子则更容易迁移到纳米粒子表面，催化粒子表面的光化学反应，形成活泼的羟基自由基，这进而导致断链导致聚合物降解。XRD 结果表明，紫外线照射 10 小时后，复合材料中聚乳酸的特征 X 射线衍射峰强度呈现不同程度的增加，这可能是由于两种因素引起的，第一个是因为紫外灯照射下，环境温度升高，而聚乳酸是一种半结晶聚合物，不完善的结晶可能继续发生结晶；第二种原因是聚乳酸分子链裂解，生成一些低分子量光产物，在复合材料基体中起到增塑剂的作用，从而提高了结晶过程。

第三章 原位聚合法制备聚乳酸/二氧化钛复合材料

3.1 引言

聚乳酸 (PLLA) 是一种符合可持续发展、性能优良、用途广泛的绿色塑料；二氧化钛(TiO_2)是性质稳定、无毒，一种广泛应用的无机颜料，纳米级 TiO_2 具有优异光学、电学性能，因此近年来出现了越来越多的关于 PLLA/ TiO_2 复合材料的报道。基于锐钛矿型 TiO_2 的光催化作用，较多报道中使用的是锐钛矿型 TiO_2 ^[140,141,142]以及锐钛矿型 TiO_2 与金红石型 TiO_2 的混合物(P25) ^[143,144,145,146,147]。由于高分子材料与无机材料界面不相容性，以及纳米 TiO_2 高表面能的影响，直接将 PLLA 与 TiO_2 通过溶液共混或者熔融共混的方法制备得到 PLLA/ TiO_2 复合材料常发生 TiO_2 粒子的团聚，不仅影响了 PLLA 的透明性，而且尺寸较大的粒子可能会形成结构上的缺陷而降低了复合材料的力学性能，加速了 PLLA 的水解。

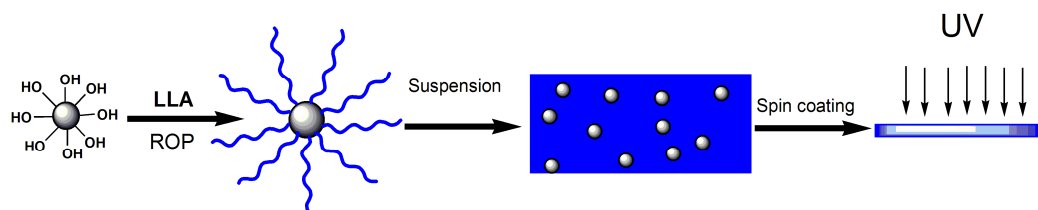
为了提高 PLLA 与 TiO_2 之间的相容性，可以对 TiO_2 粒子进行表面改性。 TiO_2 中 Ti-O 键的极性较大，表面吸附的水因极化发生解离，容易形成羟基，这种表面羟基可提高二氧化钛作为吸附各种单体的性能，为表面改性提供方便 ^[148]。 TiO_2 粒子表面羟基可以与羧酸 ^[141,149,150]、胺类 ^[141,151] 等小分子发生反应，使 TiO_2 粒子表面有机化，提高与聚合物基体的相容性；然而小分子化合物稳定性不好，容易从 TiO_2 表面脱离，对复合材料的热稳定性有不利影响。由于聚乳酸可以由乳酸或者丙交酯通过缩合聚合或者开环聚合合成，而羟基化合物可以作为聚合反应的引发剂，因此可以利用 TiO_2 粒子表面的羟基引发乳酸 ^[140,143,152] 或者丙交酯 ^[142] 的聚合物，得到聚乳酸接枝改性的 TiO_2 粒子，可以减轻团聚，改善 TiO_2 粒子在 PLLA 基体中的分散情况，并提高 TiO_2 粒子与基体之间的相容性。通过对 TiO_2 粒子表面的羟基反应引入其他官能团，还可以引发其他聚合反应 ^[153]。

聚乳酸一般有两种聚合方法，即乳酸的缩合聚合及丙交酯的开环聚合，目前开环聚合应用较多，可以得到较高分子量的聚乳酸。本章中利用二氧化钛表面的羟基引发丙交酯开环聚合，实现原位聚合方法制备聚乳酸/二氧化钛复合材料；通过旋转涂膜及溶液浇铸的方法制备得到复合材料薄膜，并研究了人工紫外辐照条件下两种晶型的二氧化钛对 PLLA 紫外光稳定性的影响。

3.2 实验部分

3.2.1 实验原料

丙交酯(L-LA) (纯度>99.5%), 深圳市光华伟业实业有限公司; 辛酸亚锡 ($\text{Sn}(\text{Oct})_2$) (分析纯), Sigma-Aldrich 公司; 乙酸乙酯 (分析纯), 乙醇 (分析纯), 成都市科龙化工试剂厂; 三氯甲烷 (分析纯), 成都长联化工试剂有限公司; 二氧化钛 (金红石型, 原生粒径<25 nm; 锐钛矿型, 原生粒径<18 nm), 宣城晶瑞; 聚乳酸 ($M_n=1.03 \times 10^5$, $D=2.5$), Sigma-Aldrich.



Scheme 3.1 The preparation of PLLA/TiO₂ composites via in situ polymerization of LLA in the presence of TiO₂

3.2.2 原位聚合法制备聚乳酸/二氧化钛复合材料

两种不同晶型的二氧化钛 (锐钛矿型与金红石型) 被用来制备聚乳酸/二氧化钛复合材料 (**Scheme 3.1**)。将 TiO₂ 在真空烘箱中 80℃ 下干燥 24 h, 出去吸附水。将二氧化钛和丙交酯加入安瓿瓶中, 用氩气置换空气, 加入不同比例的辛酸亚锡, 然后将体系抽真空, 将瓶口密封, 放入 120 °C 油浴中反应不同时间。产物用三氯甲烷充分溶解后在大量乙醇中沉淀, 然后过滤, 40 °C 真空干燥后称重计算产率, 密闭保存。

3.2.3 制备复合材料薄膜

Table 3.1 Preparation of PLLA/TiO₂ composites by in situ polymerization

	TiO ₂	TiO ₂ /LLA (%)	Time (h)	Sn(Oct) ₂ /LLA (‰)	Yield (%)	TiO ₂ wt%
TP-1	rutile	5	22	5	19.3	-
TP-2	rutile	20	22	5	4.0	-
TP-3	rutile	10	10	5	31.0	46
TP-4	rutile		22	5	34.5	24
TP-5	rutile		33	5	57.1	16
TP-6	rutile		22	10	31.0	28
TP-7	rutile		33	10	36.1	9
TP-8	rutile	10	22	2	54.1	10
TP-9	rutile		33	20	92.6	11
TP-10	anatase	10	22	5	69.5	6
TP-11	anatase		42	20	74.1	16
TP-12	anatase		53	20	75.6	16

3.2.3.1 旋转涂膜法

将 0.090 g 纯聚乳酸和通过原位聚合法得到的 PLLA/TiO₂ 复合材料加入 3 mL 氯仿中，磁力搅拌 24 小时，然后超声处理 15 分钟，得到稳定的聚乳酸溶液和复合材料的分散液。利用旋转涂膜机将聚乳酸溶液和 PLLA/TiO₂ 复合材料的悬浮液涂覆到洁净的玻璃、石英基板上，室温下自然干燥 48 小时，真空干燥器保存。

3.2.3.2 溶液浇铸法

将 0.24 g 纯聚乳酸和通过原位聚合法得到的 PLLA/TiO₂ 复合材料加入 4 mL 氯仿中，磁力搅拌 24 小时，然后超声处理 30 分钟，得到稳定的聚乳酸溶液和复合材料的分散液。将 PLLA/TiO₂ 复合材料的混合溶液倾倒入洁净的培养皿 (Φ=50 mm) 上，室温下自然干燥 48 小时，取下复合材料膜，剪切成尺寸为 15×10 mm 的试样，真空干燥器保存。

3.2.4 紫外辐照

将旋涂在基板上的薄膜样品和浇铸膜，分别置于紫外灯 (25 W×2) 下进行辐照处理，每隔一定时间取出试样进行测试表征。辐照装置同第二章。

3.2.5 测试与表征

3.2.5.1 傅立叶变换红外光谱测试

将聚合物溶于适量氯仿中，然后将溶液在溴化钾晶体上涂膜，红外灯照射使氯仿挥发后，使用 Nicolet 560 傅里叶变换红外光谱仪进行红外吸收光谱测试，波数范围 400-4000 cm⁻¹，分辨率 0.5 cm⁻¹，扫描次数 100。

3.2.5.2 差示扫描量热法

使用 NETZSCH 204 F1 型差示扫描量热仪对聚合物进行 DSC 分析，样品质量为 6-7 mg, 铝制坩埚，氮气保护气氛，流速 50 mL/min。第一次升温过程，升温速率 10 °C/min，升温区间 0~200°C，在 200°C 平衡 3 min；然后降温至 0°C，降温速率 10 °C/min，第二次升温过程，升温速率 10 °C/min，升温区间 0~200°C。

3.2.5.3 热失重分析

使用 TA SDT-Q600 热重分析仪对聚合物进行热失重分析，氮气保护气氛，流速 100 mL/min，样品质量 2~4 mg，温度区间 40~450 °C，升温速率 10 °C/min。

3.2.5.4 紫外-可见吸收光谱测试

将辐照不同时间的旋涂在石英基片上薄膜样品在 Perkin-Elmer Lambda UV/vis/NIR 紫外可见光谱仪上测试。扫描步长 0.5 nm，区间 180-600 nm。

3.2.5.5 扫描电子显微镜测试

薄膜样品用 Pt 镀膜后，在 JEOL JSM -7600F 型扫描电子显微镜下观察薄膜样品的表面形貌，工作距离 3-4 mm，加速电压 2 kV，放大倍数为 20 000 $\times$ 。

3.2.5.6 X 射线衍射测试

用 Siemens D5000 型 X 射线衍射仪表征复合材料的结晶结构，X 射线源为 Cu 靶 1.5406 Å，步长 0.016°，扫描范围 $2\theta=3-80^\circ$ ，测试温度为 25 °C。

3.3 结果与讨论

3.3.1 复合材料的合成

我们采用熔融本体聚合的方法原位制备 PLLA 复合材料，Sn(Oct)₂ 用作丙交酯开环聚合催化剂，研究了不同反应时间，TiO₂/LLA 比例和 Sn(Oct)₂/LLA 比例对产物收率和复合材料中 TiO₂ 含量的影响 (Table 3.1, Figure 3.1)。Figure 3.1a 中可以看出，在 TiO₂/LLA 和 Sn(Oct)₂/LLA 相同的情况下，产物收率随着反应时间的增加而升高，产物中的 TiO₂ 含量则随着反应时间的延长而降低，但依然高于理论含量 (9.1%)，说明仍有部分丙交酯未参与反应或者由于二氧化钛表面接枝的聚乳酸链长太短或者在产物的溶解、沉淀、过滤操作中损失。接下来，我们研究了 TiO₂/LLA 对聚合反应的影响 (Figure 3.1b)，从图中可以看出，当 TiO₂/LLA 为 10% 时可以得到较高的产物收率，而 TiO₂/LLA 更低或者更高时，收率则较低。这是由于 TiO₂ 表面的羟基是丙交酯开环反应的引发剂，当 TiO₂/LLA 较低 (5%) 时，反应体系内的羟基浓度较低，降低了反应速度，导致最终的产物收率较低；而 TiO₂/LLA 较高 (20%) 时，羟基浓度较高，反应速度较快，然后较多的反应活性点也导致接枝链长较短，在产物处理中损失较多。

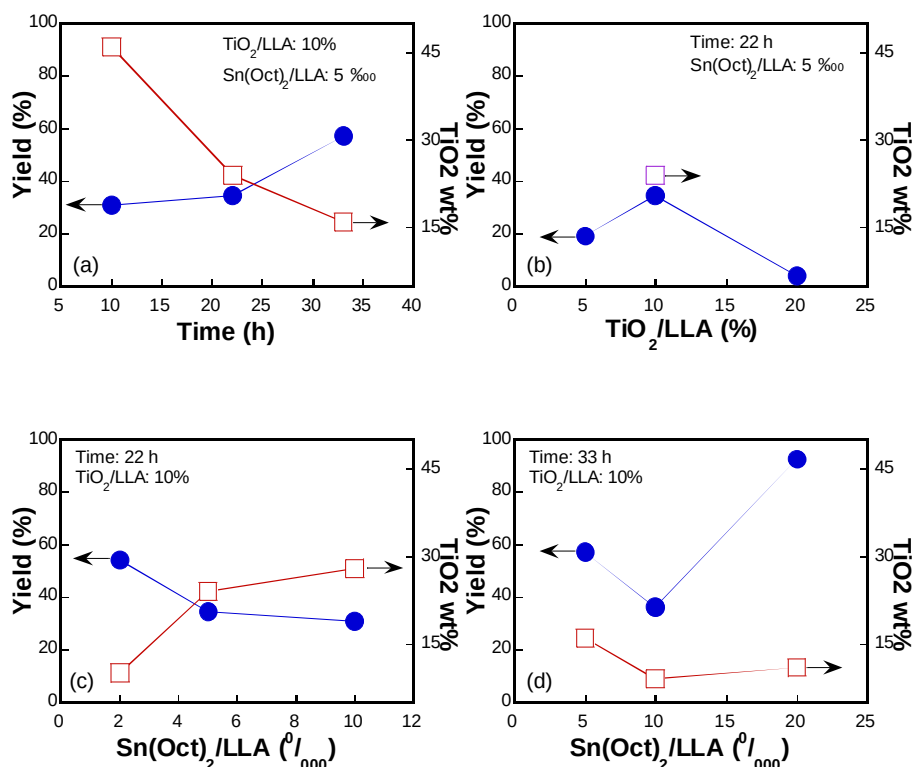


Figure 3.1 The influence of (a) reaction time, (b) TiO₂/LLA, (c) (d) Sn(Oct)₂/LLA on the yield and the TiO₂ in the composites.

在 TiO₂/LLA 为 10% 时, 我们研究了 Sn(Oct)₂/LLA 对产物的影响。从 **Figure 3.1c** 中可以看出当反应时间为 22 h 时, 产物的收率随着 Sn(Oct)₂/LLA 的升高而降低, 产物中 TiO₂ 的含量则随之升高。这是由于 Sn(Oct)₂ 在丙交酯的开环聚合中起到催化剂的作用, 一般认为是配位插入机理, 然而 Sn(Oct)₂ 同时可以催化聚乳酸的解聚反应, 因此 Sn(Oct)₂ 含量太高, 可能导致聚乳酸的解聚影响到链增长, 进而影响最终的产物收率。当反应时间为 33 h 时, Sn(Oct)₂/LLA 为 5, 10‰ 的产物收率比反应时间为 22 h 升高, 产物中 TiO₂ 的含量则降低, 接近与理论含量。

在体系中不加入 TiO₂, 保持 Sn(Oct)₂/LLA 为 10‰, 反应 22 小时后, 可以观察到体系粘度变大, 说明 LLA 发生了聚合, 因为反应装置、LLA 晶体可能含有少量吸附水, 在加热及催化剂存在情况下可能发生开环聚合。然而利用氯仿溶解-乙醇沉淀的产物纯化方式只能得到浑浊的液体, 无法收集到聚合产物, 说明在体系中残余水引发的 LLA 的开环聚合反应速度很慢。这也说明在 TiO₂ 原位聚合制备的 PLLA/ TiO₂ 中含有少量的聚乳酸均聚物。

3.3.1 复合材料的结构表征

二氧化钛粒子表面吸附水与二氧化钛结合形成羟基,而丙交酯的开环聚合中常以含羟基化合物作为引发剂。在二氧化钛粒子的红外光谱 (Figure 3.2) 中,在波数 3428 cm^{-1} 处有一个吸收峰,说明在二氧化钛粒子表面存在羟基^[154]。二氧化钛粒子表面羟基的存在为引发丙交酯开环聚合,将聚乳酸接枝到二氧化钛粒子表面提供了可能性。同时,对比锐钛矿型二氧化钛与金红石型二氧化钛的红外吸收光谱发现,两种晶型的二氧化钛的红外吸收光谱基本是一致的。因为红外吸收光谱反映的是分子振动,而不同晶型的二氧化钛其基本组成的化学键是一致的,区别仅在于晶胞的排列方式不同,所以红外吸收光谱上区别不明显。在 $400\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收带,一般归结为 Ti-O-Ti 的振动吸收^[136]。波数 1628 cm^{-1} 有一个较弱的吸收峰,可以归结为是二氧化钛表面的吸附水的特征峰^[155]。

对于纯聚乳酸的红外吸收光谱,波数在 3505 cm^{-1} 是 -OH 吸收峰, 2994 、 2941 cm^{-1} , 1458 、 1382 cm^{-1} 分别是分子链上 -CH_3 、 -CH- 基团中的 C-H 伸缩振动峰及 C-H 弯曲振动峰; 1759 cm^{-1} 处是酯基中 C=O 伸缩振动峰; 1257 、 1183 、 1150 、 1094 cm^{-1} 是 C-O-C 伸缩振动峰。同时, PLLA-Cl 的谱图中在 757 cm^{-1} , 846 cm^{-1} 出现了强烈的吸收,归属为 C-COO 的伸缩振动以及 C=O 的弯曲振动。丙交酯的红外吸收光谱中 934 、 650 cm^{-1} 的环骨架振动峰在 PLLA-Cl 谱图中已经消失,说明丙交酯已经开环形成了聚乳酸的链状结构。红外吸收光谱表明,通过二氧化钛粒子表面羟基的引发,丙交酯发生了开环聚合,生成了聚乳酸。

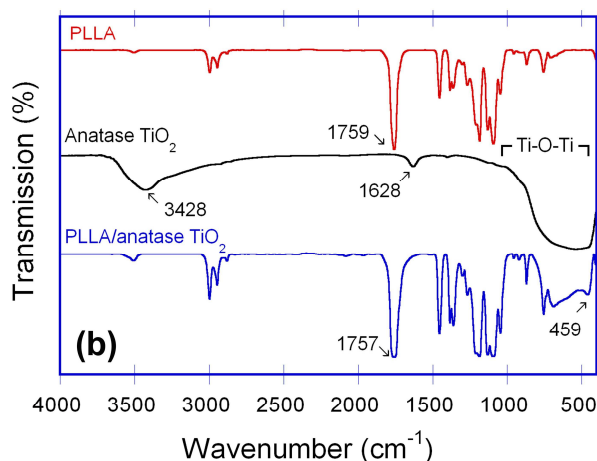
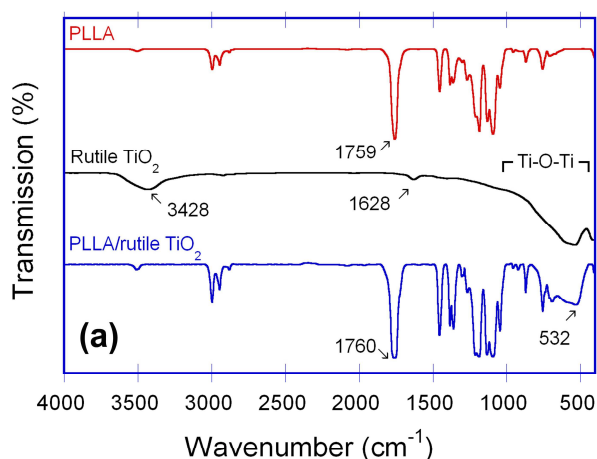


Figure 3.2 FTIR spectra of (a) pure PLLA, rutile TiO_2 and PLLA/rutile TiO_2 composite; (b) pure PLLA, anatase TiO_2 and PLLA/anatase TiO_2 composites

Figure 3.3 显示了纯聚乳酸、二氧化钛以及聚乳酸/二氧化钛复合材料的 X-射线衍射图谱。纯聚乳酸的特征衍射峰在 16.6, 19.0 和 22.3 左右, 分别对应于 (110/200)、(203) 和 (205) 晶面^[156]。金红石型与锐钛矿型二氧化钛由于晶胞排列结构的不同而表现出不同的 X-射线衍射峰。衍射峰的位置和归属见 **Table 3.2**^[157,158,159]。聚乳酸/二氧化钛复合材料的 X 射线衍射图谱中可以同时观察到聚乳酸和二氧化钛的特征衍射峰, 再次证实聚乳酸成功接枝到了二氧化钛粒子表面。另外, 复合材料中的聚乳酸的衍射峰与纯聚乳酸的衍射峰基本一致, 说明二氧化钛没有影响到聚乳酸的结晶及晶型。

Table 3.2 Assignments of XRD peaks of TiO_2

Titania	2-Theta (°)	Crystal planes
Rutile	27.4	110
	36.1	101
	39.2	200
	41.2	111
	44.1	201
	54.3	211
	56.6	220
	25.0	101
Anatase	36.9, 37.8, 38.6	112/004/111
	48	200

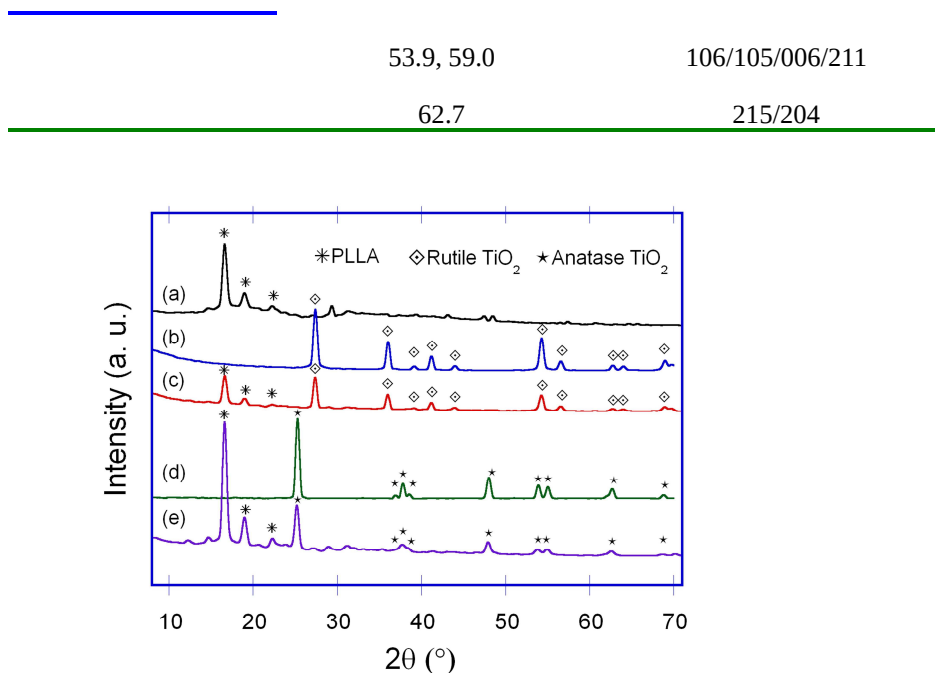


Figure 3.3 XRD patterns of pure PLLA, TiO_2 and PLLA/ TiO_2 composites

3.3.2 复合材料的热稳定性

聚乳酸是一种可生物降解聚酯，分子主链中除了 C-C 结构还有酯基 C-C(O)O-C 结构，因此聚乳酸可在很多因素，比如湿气、热、紫外线、细菌、超声等，影响下可以发生酯基水解或者分子链裂解而降解。Figure 3.4 是纯聚乳酸及两种 PLLA/ TiO_2 复合材料的热失重曲线。聚乳酸的失重率在 10% 的温度是 232 $^{\circ}\text{C}$ ，而聚乳酸/金红石型二氧化钛、聚乳酸/锐钛矿型二氧化钛复合材料的 10% 热失重温度分别为 289、274 $^{\circ}\text{C}$ 。结果表明，相较于纯聚乳酸，聚乳酸/二氧化钛复合材料的热稳定性得到明显提高。Nakayama^[136]曾经报道了不同的实验结果，聚乳酸/二氧化钛复合材料的热降解温度比纯聚乳酸低。这种区别可能来自于不同的复合材料制备过程。在 Nakayama 的研究中，二氧化钛纳米粒子首先通过表面活性剂处理，然后将改性过的二氧化钛粒子加入聚乳酸基体中，得到聚乳酸/二氧化钛复合材料。吸附在二氧化钛粒子表面的化学改性剂分子在热作用下可能发生解吸附作用或者先于聚乳酸发生热分解，并且进一步加速聚乳酸的热降解。本文中，聚乳酸/二氧化钛复合材料是通过丙交酯在二氧化钛粒子表面发生原位聚合制备得到的。热失重分析的结果也再次证明通过原位聚合的方法成功制备得到聚乳酸/二氧化钛复合材料。另外，相较于纯聚乳酸，聚乳酸/二氧化钛复合材料的终止分解温度和最快分解温度也得到明显提高。二氧化钛在复合材料中的含量为 16%。

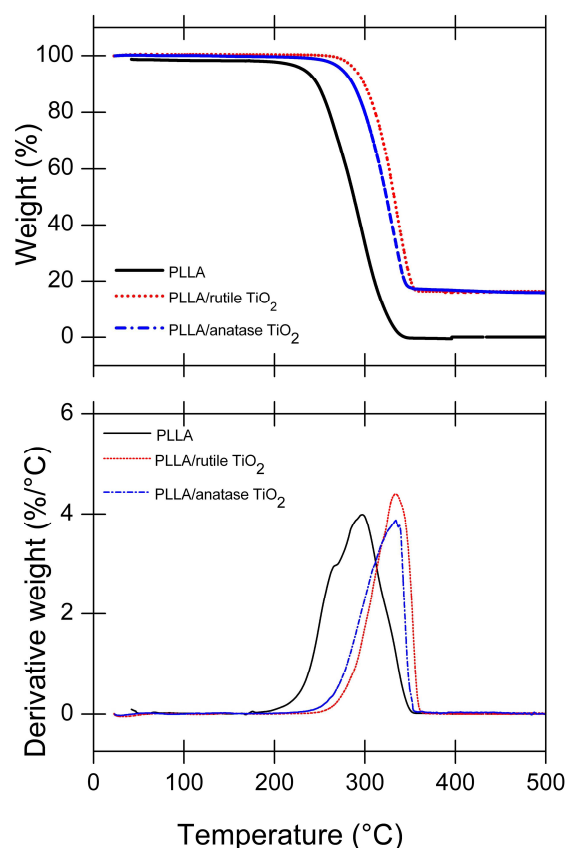


Figure 3.4 TGA curves of pure PLLA and PLLA/TiO₂ composites

3.3.3 复合材料薄膜的表面形貌

我们利用电子扫描显微镜研究了二氧化钛在复合材料中的分散以及复合材料薄膜的表面形貌。纯聚乳酸，聚乳酸/锐钛矿二氧化钛以及聚乳酸/金红石型二氧化钛的电子扫描显微镜图像如 Figure 3.5 所示。在聚乳酸薄膜的表面出现了很多波纹状凸起和凹槽结构，这是因为聚乳酸是不导电聚合物，在 X 射线作用下聚集态结构发生破坏，分子结构发生重构造成的。Figure 3.5b 和 Figure 3.5c 中，在复合材料薄膜表面也可以看到二氧化钛粒子。虽然纳米粒子在原位复合前未进行表面处理，Figure 3.5d 显示，纳米粒子分散和嵌入在聚乳酸基体中，旋涂法制备的复合材料薄膜厚度在 200 nm 左右，而嵌入在聚乳酸基体中的 TiO₂ 尺寸约 50 nm。然而，在复合材料膜的表面仍然可以看到二氧化钛粒子的聚集

体，尺寸在数百纳米。二氧化钛粒子的表面吸附水分子以后生成羟基，粒子间可以形成氢键而发生聚集。在二氧化钛粒子周围也出现了放射状的凸起结构，是接枝在二氧化钛纳米粒子表面的聚乳酸链在 X 射线作用下发生聚集形成的。

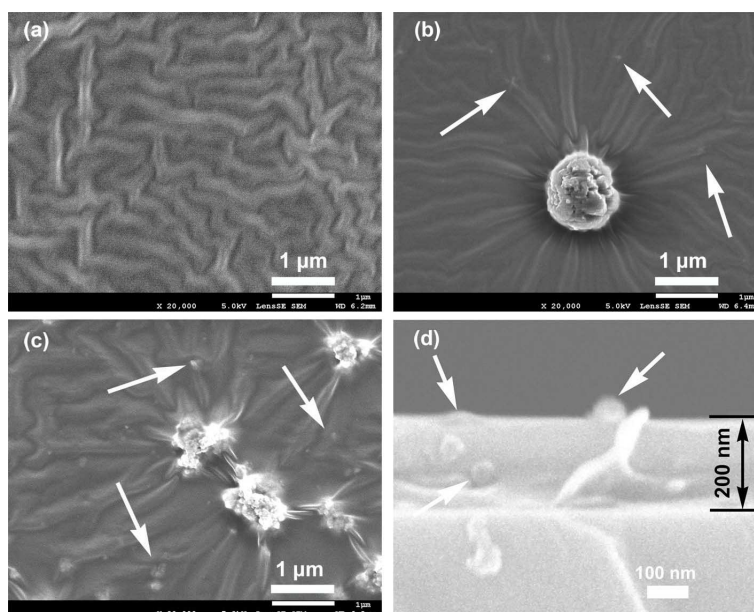


Figure 3.5 SEM images of (a) pure PLLA, (b) PLLA/rutile TiO_2 composites, (c) PLLA/anatase TiO_2 composites and (d) cross section image of composites

3.3.4 二氧化钛晶型对聚乳酸紫外光稳定性影响

3.3.4.1 红外吸收光谱分析

将聚乳酸及聚乳酸/二氧化钛复合材料薄膜置于紫外灯下 (波长 : 254 nm , 功率 25 W×2) 辐照不同时间 , 然后进行测试表征 , 研究复合材料的紫外光稳定性。Figure 3.6 是聚乳酸及 PLLA/ TiO_2 复合材料在紫外辐照前后的傅立叶变换红外光谱。为了更清楚显示紫外辐照对聚乳酸及 PLLA/ TiO_2 复合材料薄膜的红外光谱的影响 , Figure 3.6 中同时展示了辐照前后的红外差谱图 (辐照后的红外吸收-辐照前的红外吸收)。聚乳酸在紫外光辐照或者自然曝晒条件下 , 会发生光降解/光氧化过程 , 产生很多新的化学结构或者光分解产物 , 比如乙二酸、碳酸、酸酐、以及其他的小分子光解产物^[160,161,162]。一般来说 , 酸酐中的羰基的红外吸收与羧酸或酯中的羰基的红外吸收相比出现在高波数区域^[163]。在辐照后的纯聚乳酸的红外吸收光谱差谱中 , 波数 1759 cm^{-1} 的吸收峰为酯基结构中的羰基 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动 , 和辐照前的纯聚乳酸的红外吸收光谱相比 , 羰基吸收峰的

没有明显的变化。然而，辐照后羰基吸收峰在高波数方向出现了非对称变宽。辐照前后差谱显示，在波数 1800 和 1733 cm^{-1} 处出现了两个新的吸收峰。这两个吸收峰可以归属为饱和脂肪酸酸酐中的羰基的非对称与对称伸缩振动的吸收峰。饱和脂肪酸的二聚体也可能在 1733 cm^{-1} 处有吸收。差谱中的其他新吸收峰，513, 694, 1237 cm^{-1} 也可以归属为脂肪酸中的羰基的摇摆振动，变形振动以及 C-O 键的伸缩振动。

Figure 3.6b, Figure 3.6c 显示的是紫外光辐照后 PLLA/ TiO_2 复合材料的红外吸收光谱。在聚乳酸/金红石二氧化钛、聚乳酸/锐钛矿二氧化钛复合材料的红外吸收差谱中在波数 1830-2200 cm^{-1} 有一个非常明显的新吸收带，只是二者的峰值有所不同，分别在 2030 cm^{-1} 及 1933 cm^{-1} 处。这个新吸收带有可能是吸附在二氧化钛表面的一氧化碳 CO 导致的，因为 CO 也是聚乳酸一种光分解产物，而且二氧化钛的表面也易于吸收小分子。而两种复合材料中的，这个吸收带的峰值的不同则是由于小分子与二氧化钛表面原子的结合方式不同造成的。

在聚乳酸/锐钛矿二氧化钛复合材料的红外吸收差谱中，波数 1521 cm^{-1} 与 1420 cm^{-1} 处的吸收峰可以归属为乙酸或者丙酸光解产物中 COO 键的吸收，对于在聚乳酸/金红石二氧化钛复合材料而言，这一吸收峰出现在波数 1543 cm^{-1} 与 1425 cm^{-1} 处，而 1003 cm^{-1} 与 1006 cm^{-1} 处的吸收峰的归属尚不明确。

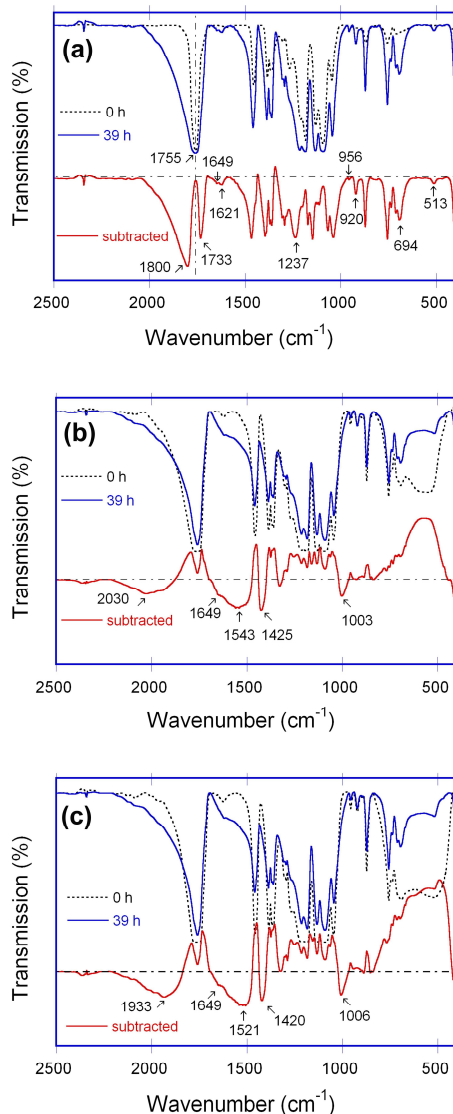


Figure 3.6 FTIR spectra of (a) pure PLLA, (b) PLLA/rutile TiO_2 and (c) PLLA/anatase TiO_2 before and after UV irradiation (subtracted spectra: $T_{39h} - T_{0h}$)

文献中,在辐照后的聚乳酸的红外吸收光谱中,波数 1650 cm^{-1} 与 1620 cm^{-1} 附近的吸收峰的归属不是很一致。有研究者将 1650 cm^{-1} 吸收峰归属为吸附水^[164]或者 $\text{C}=\text{C}$ 双键的吸收^[160],也有报道将 1620 cm^{-1} 吸收峰归属为吸附水^[136]或者 $\text{C}=\text{C}$ 双键的吸收^[165]。由于在辐照前后的复合材料的红外吸收光谱中在波数 1621 cm^{-1} 都出现了吸收峰,我们认为将其归属为吸附水的红外吸收更为妥当。根据光照条件下聚乳酸的 Norrish II 型光降解机理^[136],可能会有 α,β -不饱和酮或者丙烯酸酯结构生成。在复合材料的红外吸收差谱中,在波数 1649 cm^{-1} 处有一个新的肩峰,可以认为是不饱和 $\text{C}=\text{C}$ 双键的吸收峰。波数 920 cm^{-1} 和 956 cm^{-1} 处的吸收峰可以分别归属为聚乳酸的结晶相及非晶相^[166],但也有报道称这些吸收峰应该归属为不饱和乙烯基基团^[160]。

3.3.4.2 紫外-可见吸收光谱分析

紫外-可见吸收光谱中羧酸或者酯基中的羰基生色团一般在波长 $200\text{--}250\text{ nm}$ 处有吸收。普遍认为,羧基 RCOOH 比酯基 $\text{R}_1\text{C}(\text{O})\text{OR}_2$ 有更强的极性、更远的共轭性,因为羧基有更强烈的紫外吸收。Figure 3.7 显示的是紫外辐照前后纯聚乳酸和 PLLA/ TiO_2 复合材料的紫外-可见吸收光谱。纯聚乳酸及复合材料薄膜的紫外吸收光谱中在 210 nm 附近有一个较强的吸收峰,可以归属为羰基生色团^[135]。对纯聚乳酸而言,这个吸收峰在紫外辐照后随着辐照时间的延长表现出了明显的蓝移现象和增色效应,也就是吸收峰的位置移向低波长方向并且吸收峰强度也有明显的增强。这种变化是由于聚乳酸在紫外辐照下发生光降解而导致薄膜中羧酸基团数量增多造成的。在整个波长范围内,聚乳酸/二氧化钛复合材料薄膜的紫外吸收光谱强度比纯聚乳酸有所增强,这是由于二氧化钛较强的光子吸收能力以及反射、折射作用造成的。聚乳酸/锐钛矿二氧化钛复合材料的紫外吸收光谱强度的提高最为明显,其次为纯聚乳酸,而聚乳酸/金红石二氧化钛复合材料最不明显。从紫外吸收光谱的结果,我们基本可以得出一个结论,在紫外辐照条件下,聚乳酸/二氧化钛复合材料中锐钛矿型二氧化钛表现出光催

化降解的效果，而金红石型二氧化钛则表现出了光屏蔽剂的性能。

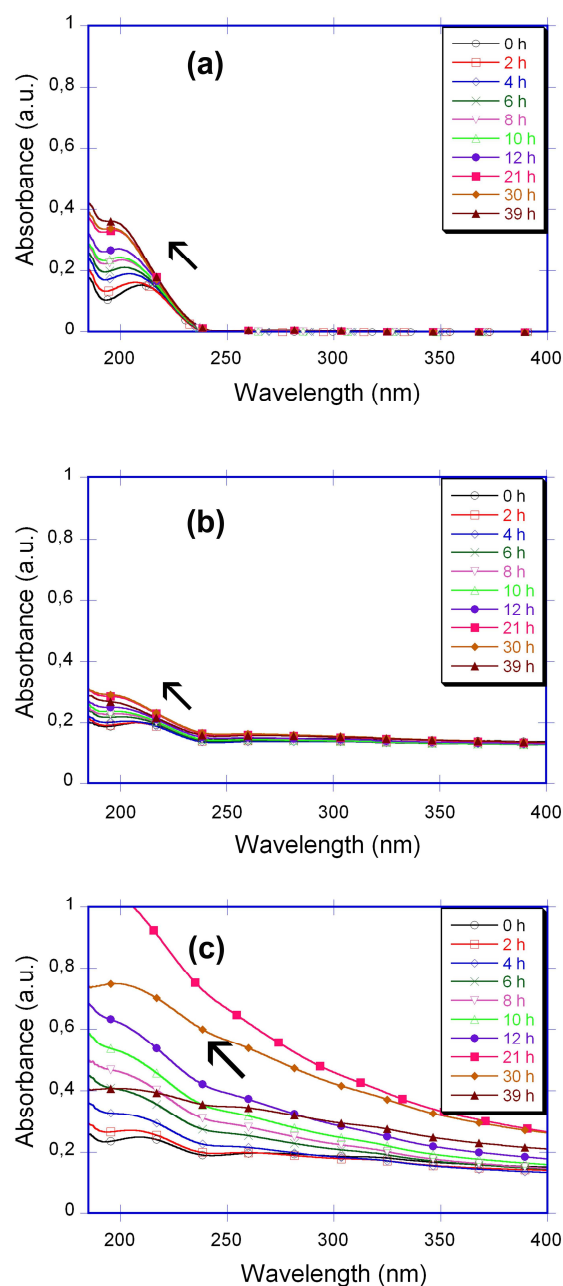
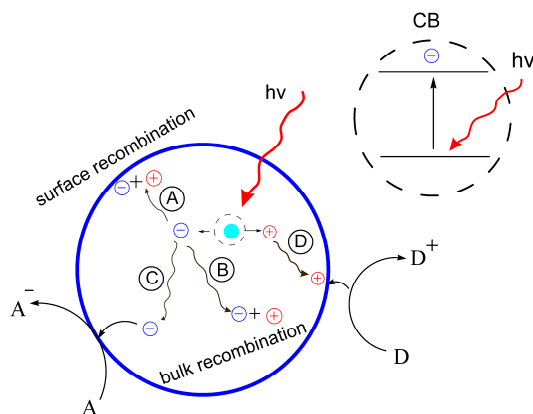


Figure 3.7 UV absorption spectra of (a) pure PLLA, (b) PLLA/rutile TiO_2 composites and (c) PLLA/anatase TiO_2 composites after UV irradiation

Scheme 3.3 是在紫外辐照条件下，二氧化钛粒子表面的几种可能出现的光化学过程示意图^[138]。锐钛矿和金红石型二氧化钛的带宽分别是 3.2 和 3.0 eV^[167]，

也就是激发波长的上限分别是 387 和 413 nm。如 Scheme 3.3 所示，当二氧化钛暴露在紫外辐照环境下，会吸收等于或者高于带宽能量的紫外线，然后紫外线的能量会转移到价带的电子上。价带电子吸收能量后被激发到导带，同时价带会形成一个带正电荷的空穴。光生电子或者光生空穴的寿命在皮秒级别。如示意图中途径 A 与 B 所示，光生电子或者光生空穴可能在二氧化钛基体内发生复合，或者迁移到粒子表面发生复合，然后以热能或者荧光的方式释放出能量，回到基态。这些载流子也可能随机迁移到粒子表面，和吸附在表面的电子受体或者电子供体发生反应，将紫外线的能量传递给其他分子^[138]。不同晶型的二氧化钛有不同的光催化活性，一般认为锐钛矿型二氧化钛的光催化效果优于金红石型，这种性能的差异可能是源自费米能级的不同以及粒子表面形态的差异^[168]。Bakardjieva^[169]等曾经报道纯金红石型二氧化钛的光催化活性非常差，而 Man 等指出对于锐钛矿型二氧化钛，粒子表面的光化学反应过程占主导地位，而对于金红石型二氧化钛而言，光生电子与光生空穴的复合过程则更容易发生。因此，在紫外辐照下，聚乳酸/金红石型二氧化钛复合材料表现出紫外光防护的效果，然后聚乳酸/锐钛矿型二氧化钛复合材料在紫外光作用下则显示出加速光降解的性能，也就是说锐钛矿型二氧化钛更多表现出光催化剂的性能^[135,138]。



Scheme 3.3 Possible processes on bare TiO₂ particles under UV excitation

3.3.4.3 扫描电镜分析

Figure 3.8 为聚乳酸/金红石型二氧化钛、聚乳酸/锐钛矿型二氧化钛复合材料薄膜不同紫外辐照时间后的 SEM 照片。辐照 6 个小时后，聚乳酸/金红石型二氧化钛复合材料薄膜的表面仍然非常光滑，然而从聚乳酸/锐钛矿型二氧化钛复合材料薄膜的 SEM 照片上在二氧化钛粒子四周可以发现一些沟槽状或者孔状结构。随着辐照时间的延长，聚乳酸/金红石型二氧化钛复合材料薄膜的表面

形貌变化不明显,在辐照 39 小时后,除了少量的孔状结构外基本没有变化。对于聚乳酸/锐钛矿型二氧化钛复合材料而言,薄膜的表面形貌则随着辐照时间的延长发生了非常明显的变化,二氧化钛粒子四周的沟槽以及孔洞结构越来越多,并且尺寸不断增大,将复合材料薄膜基体中的二氧化钛粒子暴露出来,导致薄膜的表面变得越来越粗糙。在辐照 39 个小时以后,薄膜表面的形貌变得较为平整,说明整个薄膜的表层已经被完全破坏。从扫描电镜的结果,我们可以得出结论,金红石型二氧化钛可以作为紫外线屏蔽剂保护聚乳酸材料的表面不被紫外线破坏。

对照第二章中溶液共混法制备的 PLLA/TiO₂ 复合材料的 SEM 照片,可以发现当紫外光辐照时间 40 小时的时候,共混法制备的 PLLA/rutile TiO₂ 复合材料薄膜的表面变得非常粗糙,TiO₂ 粒子附近的聚乳酸降解不明显,而其他未被 TiO₂ 保护的区域内聚乳酸在紫外光辐照作用下发生降解,出现凹槽,而原位聚合法制备的 PLLA/rutile TiO₂ 复合材料薄膜在紫外光辐照 39 小时后,表面仍然相对比较平整,仅出现少量的孔洞结构。共混法制备的 PLLA/anatase TiO₂ 复合材料薄膜的表面在紫外光辐照 40 小时后在 TiO₂ 粒子周围出现凹槽/孔洞结构,并且随着聚乳酸分子量的升高而减少,没有暴露出 TiO₂ 粒子的区域则基本保持比较光滑的表面,而原位聚合法制备的 PLLA/anatase TiO₂ 复合材料薄膜在紫外光辐照 6 小时后,已经出现大量的空洞结构,辐照 39 小时后,孔洞结构已经连接成片,将薄膜表层完全破坏。因此,原位聚合法制备得到的 PLLA/rutile TiO₂ 复合材料比共混法得到的复合材料的紫外光稳定性更好,而原位聚合法制备得到的 PLLA/anatase TiO₂ 复合材料与共混法得到的复合材料相比,表现出更强烈的紫外光催化降解性能。

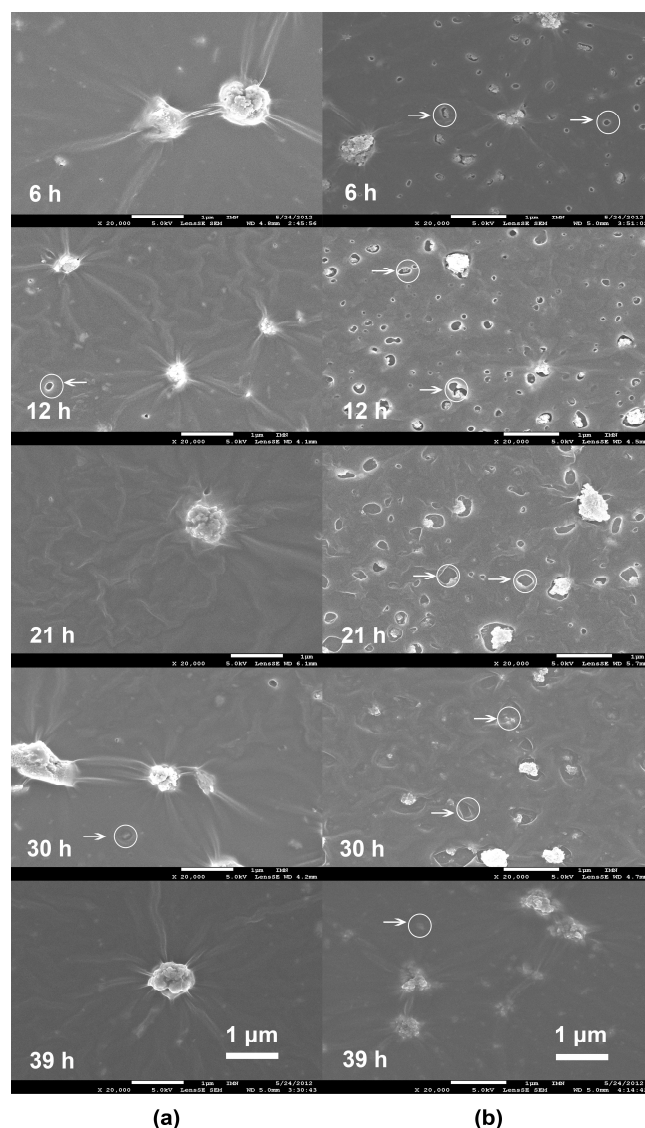


Figure 3.8 SEM images of composites (a) PLLA/rutile TiO_2 and (b) PLLA/anatase TiO_2 after UV irradiation

3.3.4.4 X-射线衍射分析

Figure 3.9 是紫外辐照不同时间后的聚乳酸/二氧化钛复合材料的 X 射线衍射图谱。聚乳酸/金红石型二氧化钛复合材料薄膜在辐照 21 小时后，其中聚乳酸的特征衍射峰强度基本保持一致，也就是聚乳酸的结晶结构在金红石型二氧化钛的保护作用下没有发生明显的变化。然而，在辐照时间超过 21 小时以后，

聚乳酸的衍射峰强度则随着辐照时间的延长而不断降低,说明复合材料薄膜中聚乳酸的结晶逐渐被紫外辐照破坏。造成这种结果的原因可能是多方面的,二氧化钛分散在薄膜的表面和基体内部,并没有覆盖整个薄膜的表面,因此没有被二氧化钛覆盖的区域仍会在紫外线作用下缓慢发生降解,而聚乳酸光降解产物会改变环境的 pH 值,进而自加速降解。另外,聚乳酸是一种半结晶聚合物,其结晶度较低,在紫外辐照下非晶部分更容易先被破坏,在 X 射线衍射图谱上不容易表现出来,然后结晶结构被破坏则表现为聚乳酸的衍射峰强度下降。

对聚乳酸/锐钛矿型二氧化钛复合材料 X 射线衍射图谱的结果则非常不同。辐照时间 12 小时之前,聚乳酸的衍射峰强度随着辐照时间的延长而降低,说明聚乳酸的结晶结构已经在紫外辐照作用下开始被破坏,锐钛矿型二氧化钛则起到了光催化降解的作用。当辐照时间超过 12 小时后,衍射峰(110/200)与 (203) 的强度变化过程不是非常一致。衍射峰(203)强度在辐照时间 30 小时之前,仍在缓慢降低,然而辐照时间超过 30 小时后显示出一定程度的提高,但是依然较之辐照前的强度要低。这可能是由于聚乳酸的光降解产生大量低分子量的光解产物,小分子在聚乳酸基体中起到增塑剂的作用,提高了聚乳酸分子量的活动能力,使聚乳酸的结晶进一步完善或者非晶部分进一步结晶。衍射峰(110/200) 的强度变化衍射峰(203)类似,然而在辐照时间 39 小时的时候与辐照时间 6 小时的时候差不多。这可能是由于复合材料薄膜表面不均一以及二氧化钛粒子的聚集造成的。

结合 SEM 的结果来看,这也可能是由于在辐照时间 39 小时之前,复合材料中的二氧化钛在紫外线作用下被逐渐催化降解,而当辐照时间达到 39 小时后薄膜的表层已经被全部降解破坏,使未被破坏的基体内部被裸露出来,而造成聚乳酸的 XRD 强度升高。

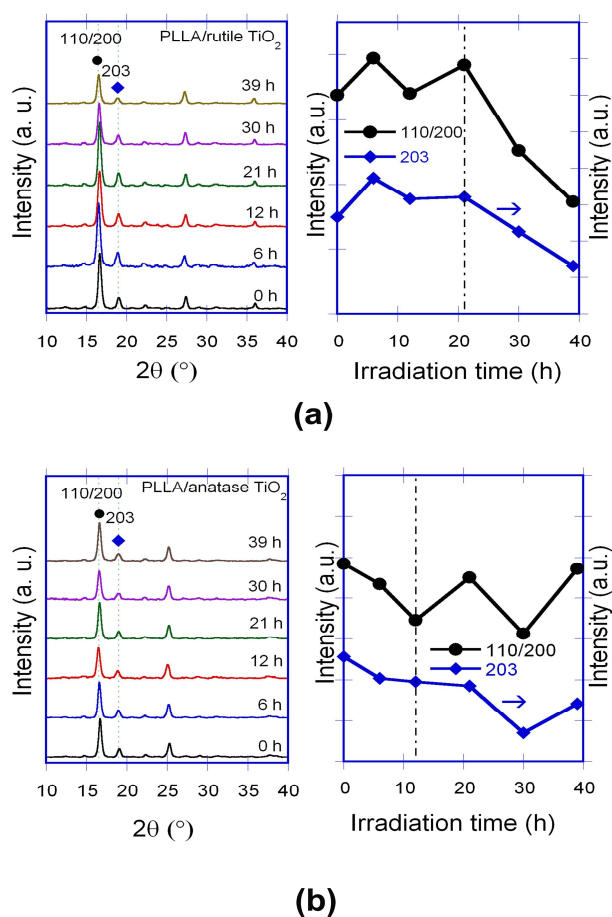


Figure 3.9 XRD patterns of composites (a) PLLA/rutile TiO_2 and (b) PLLA/anatase TiO_2 after UV irradiation; on the right are the plots of the diffraction intensity of peaks 110/200 and 203 versus the irradiation time

3.3.4.5 差示扫描量热分析

我们利用差示扫描量热法研究了复合材料经紫外光辐照前后的热性能变化。首先，通过一个加热/冷却过程消除复合材料的热历史，然后通过第二个程序升温过程研究复合材料的热历史。**Figure 3.10** 显示的是纯聚乳酸与聚乳酸/二氧化钛复合材料的冷却过程及第二次升温过程的 DSC 曲线。**Figure 3.10a** 显示的是辐照时间为 6、12、21、30 和 39 小时后的纯聚乳酸的降温过程 DSC 曲

线，从中可以看出有明显的结晶峰。随着辐照时间的延长，聚乳酸的结晶温度不断下降，说明聚乳酸分子链排列活动能力的提高。这可能是因为紫外光作用下聚乳酸的分子链发生断链或者小分子光解产物起到增塑剂作用^[170]。纯聚乳酸的结晶温度区间随着辐照时间的延长而不断加宽，起始温度基本相同，但是终止温度则明显降低，说明聚乳酸在分子量降低或者小分子增塑剂的作用下结晶能力增强。在聚乳酸的第二次升温 DSC 曲线上出现了两个放热峰。第一个放热峰在 90-125 °C 区间，是一个宽峰，可以归属为在升温过程中聚乳酸的非晶部分的冷结晶过程^[166]。第二个放热峰出现在熔融峰之前，一般被认为是聚乳酸在升温过程中结构的重排造成的。这种现象可以用聚乳酸 α 相结晶的熔融-重结晶-完善结晶的机理^[171]或者无序-有序 (α' 相- α 相) 相转变的机理来解释^[166,172,173]。有报道指出，基于不同的结晶温度，聚乳酸的无序 (α') 相和有序 (α) 相可以分别在较低结晶温度 (小于 100°C) 及较高结晶温度 (大于 120°C) 下形成。从 Figure 3.10a 中可以发现，在降温过程中聚乳酸的结晶过程发生在 80-120°C 区间，也就是说在第二次升温过程之前，聚乳酸中是有序相和无序相的混合。对于辐照时间 6 小时和 12 小时的两个样品，结构重排峰非常宽，并且其温度已经延伸到响应的冷结晶温度区间，因此，这个放热峰也可以看作是冷结晶和结构重排共同作用造成的。随着辐照时间进一步延长，在降温过程中结晶温度区间变宽，因为聚乳酸结晶更有可能得到充分的结晶时间而获得一个相对有序的结晶结构，导致在第二次升温过程中的结构重排的起始温度升高。在第二次升温的 DSC 曲线上，聚乳酸的结构重排峰的温度随着辐照时间的延长而不断变窄，这是由于熔融温度的不断降低和结构重排起始温度的不断升高造成的。

随着辐照时间的延长，纯聚乳酸的熔融温度不断降低，并且熔融峰也不断加宽。这种变化是由于聚乳酸在紫外线的作用下分子链发生断裂导致聚乳酸的分子量降低。另外，在第二次升温曲线的熔融峰的低温一侧出现了一个肩峰。文献中对于聚乳酸的多重熔融行为有很多报道，一般认为有以下几种解释：(1) 冷结晶与熔融-重结晶^[166]；(2) 重结晶程度的差异^[171]；(3) 原始晶粒与熔融-重结晶形成的晶粒等^[174,175]。在本文中，我们发现在降温过程曲线上发现了结晶峰，在第二次升温曲线上发现了冷结晶峰，因为我们认为主熔融峰主要是降温过程中形成的晶粒相关，而肩峰也主要是由于在升温过程冷结晶中形成的晶粒。

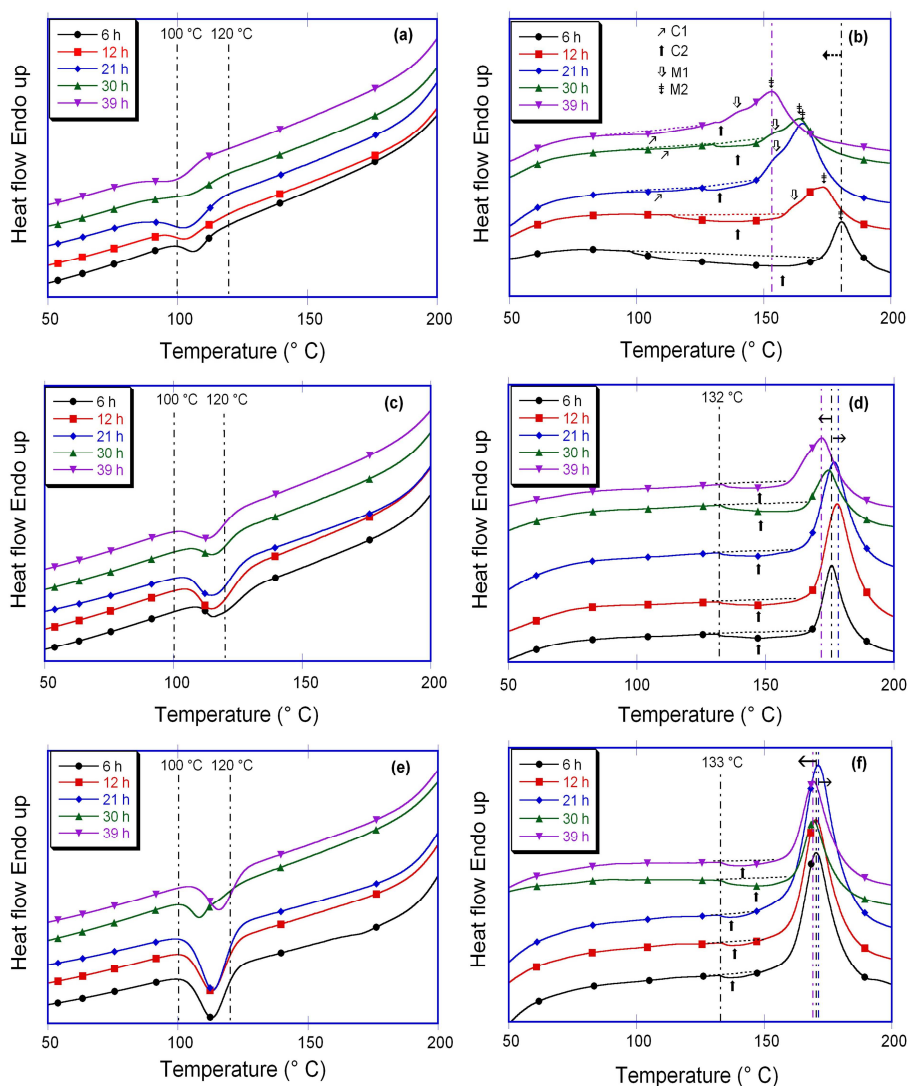


Figure 3.9 DSC curves of (a) pure PLLA, (c) PLLA/rutile TiO_2 composites and (e) PLLA/anatase TiO_2 composites after UV irradiation (a, c and e: the cooling scans; b, d and f: the second heating scans)

Figure 3.10c-f 展示的是聚乳酸/二氧化钛复合材料经紫外光辐照不同时间后的降温过程和第二次升温过程中的 DSC 曲线。从降温曲线中可以看到，复合材料中聚乳酸的结晶主要发生在 100-130°C 区间，也意味着复合材料中聚乳酸的结晶结构主要是有序 (α) 相。在第二次升温曲线上，放热峰的起始温度基本在 130°C 附近。并且，与纯聚乳酸相比较，复合材料的熔融峰基本是对称的并且熔融温度变化也不大。这些结果表明，在本文实验条件下，金红石二氧化钛与锐钛矿型二氧化钛对聚乳酸的结晶性能有着相似的作用。这与之前紫外吸收光谱的结果不是很一致。这是由于二氧化钛粒子分散在复合材料薄膜的表面和基体

内部的作用是不一样的。紫外吸收光谱和扫描电子显微镜的样品是通过旋涂在玻璃或者石英基板上的方法得到的,用于 DSC 测试的薄膜样品是用过溶液浇铸的方法在培养皿中得到的,因此后者的厚度远大于前者。分散在薄膜表面的锐钛矿型二氧化钛曝露在氧气和湿气环境中,更倾向于表现出光催化剂的效果而加速聚乳酸在紫外线作用下的降解过程,导致聚乳酸/锐钛矿型二氧化钛复合材料薄膜的紫外可见吸收光谱强度升高。对于用于 SEM 测试的样品而言,只有很少量的锐钛矿型二氧化钛分散在薄膜表面,而大部分二氧化钛粒子都分散在聚乳酸基体内部,因此在与氧气、湿气隔绝的条件下,锐钛矿与金红石型二氧化钛都体现出一定的光屏蔽效果。

3.5 小结

本章中我们利用二氧化钛粒子表面的氢键作为引发剂,通过原位聚合的方法制备了 PLLA/TiO₂ 复合材料,并且利用溶液浇铸法、旋转涂膜法制备了复合材料薄膜,并研究了紫外辐照作用下结构、性能的变化。

(1) 通过傅立叶变换红外吸收光谱 (FTIR)、X 射线衍射分析 (XRD)、热失重分析 (TGA) 及扫描电子显微镜 (SEM) 研究了复合材料的结构与性能。在 TiO₂ 纳米粒子 FTIR 光谱中,可以观察到粒子表面羟基的吸收峰,说明在纳米粒子表面羟基存在的条件下,通过原位聚合的方法在 TiO₂ 粒子表面接枝聚乳酸的可行性。另外,本文中使用的两种不同结晶结构的 TiO₂ 纳米粒子,金红石型 (rutile) 与锐钛矿型 (anatase), FTIR 光谱基本一致,但是通过拉曼光谱可以看到两者的吸收峰的不同。复合材料的红外光谱中出现了 PLLA 和 TiO₂ 的特征吸收峰,证明了丙交酯在 TiO₂ 纳米粒子表面羟基的作用下发生开环聚合得到了聚乳酸。

(2) XRD 图谱显示, rutile TiO₂ 和 anatase TiO₂ 显示出不同的 XRD 衍射峰,并且晶型并未随着表面接枝上聚乳酸而发生改变。TGA 结果显示, PLLA/TiO₂ 复合材料的起始分解温度及最快分解温度皆高于纯聚乳酸,即二氧化钛纳米粒子的存在有利于提高聚乳酸的热稳定性。SEM 结果显示,二氧化钛粒子分散于聚乳酸基体中,粒子尺寸约 50 nm,通过旋转涂膜法制备得到的薄膜的厚度大约 200 nm。然而在薄膜的表面仍然可以观察到少量的纳米粒子的团聚,这可能是由于纳米粒子表面的羟基作用导致的。

(3) 在复合材料中使用了两种晶型的二氧化钛纳米粒子,锐钛型和金红石型,并研究了不同紫外辐照时间长度下的二氧化钛对纳米复合材料的紫外稳定性的影响。FTIR、X 射线衍射 (XRD)、紫外吸收光谱,差示扫描量热法 (DSC) 结果表明,金红石型二氧化钛颗粒起到光屏蔽剂的作用,而锐钛矿二氧化钛可

以作为光降解催化剂。DSC 的结果显示，包埋在薄膜基体中的锐钛矿型二氧化钛，与金红石型二氧化钛中表现出同样的光屏蔽的效果。

第四章 聚乳酸/壳聚糖复合材料的制备及性能研究

4.1 引言

纳米二氧化钛粒子对聚乳酸紫外光稳定性的影响主要是基于二氧化钛对紫外光的吸收、转化、屏蔽等作用，而单纯的聚乳酸在降解过程中，由于水解过程会形成羧基，因此在局部形成一个酸性环境，进一步催化降解。壳聚糖是一种可生物降解的聚合物，通过脱乙酰处理的甲壳素，广泛存在于昆虫和海洋甲壳类动物的贝壳、菌类中。壳聚糖具很多独特性能，包括生物可降解性，生物活性，无毒性，以及良好的粘合性和吸附性，并且壳聚糖是已知天然多糖中唯一的碱性多糖。因此利用壳聚糖和聚乳酸复合成膜，有望控制生物降解高分子的降解过程。基于可持续发展及环境问题的日益关注，天然高分子材料由于源于自然资源、成本低等优点，引起越来越多的研究者的关注。聚乳酸是一种来自植物的生物高分子，成为生物高分子家族中最具有实际应用价值的成员，已被广泛用于在生物医学应用领域。壳聚糖作为一种天然高分子，在生物医学材料，可生物降解的包装和化妆品等很多领域有广泛应用前景。因此，研究聚乳酸和壳聚糖共混膜的制备与紫外光稳定性对于综合利用天然高分子，拓展天然高分子的应用领域有重要意义。

相转化法的用途很广，可用于制备各种形态的膜，相转化是以某种控制方式使聚合物从液态转化为固态的过程，相转化法包括许多不同的方法，如溶剂蒸发、控制蒸发沉淀、蒸气相沉淀及浸没沉淀等。相转化法中最简单的就是溶剂蒸发，这种方法是将聚合物溶于某种溶剂，然后将聚合物溶液刮涂在适当的支撑板上，如玻璃或其他支撑物，在一定的环境中使溶剂蒸发而得膜，除了刮涂外，也可以采用浸涂法或喷涂法，使聚合物溶液沉积在某种物体上，然后再蒸发，本方法操作简单，实验条件要求较低，适用范围最为广泛。

聚合物共混物或复合材料常用来制备具有各种性能聚合物材料，而无需完全合成新材料。其他的优点则包括操作简单、通用性、成本低等。壳聚糖与聚乳酸的结合有望得到结合两种成分优点，可用于保护性涂层和薄膜的复合材料。本章中，我们通过三元溶剂体系中两步法制备得到聚乳酸/壳聚糖共混物材料。通过旋涂方法制备得到共混物薄膜，并研究了在254 nm处的UV光稳定性。通过红外光谱，紫外-可见吸收光谱和差示扫描量热法的共混薄膜的化学结构和性质进行了研究。

4.2 实验材料

聚乳酸 (2002D , 分子量 $M_n=12.3\times 10^4$ g/mol), Natureworks LLC, 美国 ;
壳聚糖 (低分子量 , Brookfield 粘度 20 cps); 三氯甲烷 (99.8%), Alfa Aesar ;
醋酸 (99.7%), Alfa Aesar ; 乙醇 (99%), Sigma-Aldrich ; 氢氧化钠 (99%),
Sigma-Aldrich ; 去离子水 , 实验室自制。

4.3 实验过程

4.3.1 绘制混合溶剂的三元相图

壳聚糖不溶于大多数有机溶剂, 仅在某些稀酸溶液中可以溶解, 而聚乳酸可以溶解在某些有机溶剂中, 如氯仿, 四氢呋喃等。一般情况下, 制备壳聚糖和聚乳酸的共混物需要先将两者分别在不同溶剂中溶解, 然后再将两种溶液混合。例如, 将壳聚糖和聚乳酸分别溶解在乙酸水溶液和氯仿中, 然后强力搅拌下按照一定的比例将两种溶液混合、均匀化以后, 让溶剂蒸发得到聚乳酸/壳聚糖共混材料。然而, 由于氯仿与水是不相容的溶剂, 并且聚乳酸与壳聚糖也是不相容的高分子, 因此比较难得到均一的共混材料。

氯仿与醋酸是互溶的, 醋酸与水是互溶的, 因此氯仿、水、醋酸存在三相共溶区。我们利用滴定的方法绘制三元溶剂相图, 操作步骤如下。取 6 mL 氯仿和 2 mL 醋酸于干燥洁净的锥形瓶中, 震荡使其充分互溶, 然后缓慢滴加去离子水, 并不停摇晃锥形瓶, 使溶液快速达到相平衡, 接近终点时要逐滴加入, 至溶液由清变浑即为终点, 记下滴加去离子水的体积; 再向锥形瓶中加入 2 mL 醋酸, 震荡, 体系又成透明均相, 继续用去离子水滴至终点, 记下去离子水体积; 重复上一步骤, 依次加入 3.5 mL、6.5 mL 醋酸, 并分别用去离子水滴

定，记录每次去离子水的用量。另取一干燥洁净的锥形瓶，用移液管加入 1 mL 氯仿和 3 mL 醋酸；用去离子水滴至终点后，依次添加 2 mL、5 mL、6 mL 醋酸。分别用去离子水滴至终点，并记录下每次去离子水的用量。

4.3.2 制备聚乳酸/壳聚糖共混薄膜

将聚乳酸溶解在氯仿中 (1 wt%)，将壳聚糖溶解在根据三元相图共溶区中氯仿对应的醋酸与水的比例配制的混合溶剂中；然后根据共混材料中壳聚糖与聚乳酸的不同比例，混合两种溶液，充分搅拌，倾倒在聚四氟乙烯培养皿中，在室温下自然干燥一个星期，然后将共混膜用 0.5 % 的氢氧化钠乙醇溶液浸泡 24 小时中和残余的醋酸，再用大量的乙醇浸泡、冲洗，除去残留的氢氧化钠，最后用大量去离子水浸泡、冲洗后，自然干燥 24 小时，真空干燥 24 小时，密闭保存。

4.3.3 紫外辐照

将旋涂在基板上的薄膜样品和浇铸膜，分别置于紫外灯 (25 W×2) 下进行辐照处理，每隔一定时间取出试样进行测试表征。辐照装置同第二章。

4.4 测试与表征

4.4.1 衰减全反射-傅立叶变换红外光谱测试

将共混物薄膜测试面房子衰减全反射 (ATR) 采样器的折射晶体上，用固定钮压紧，使用 Nicolet 560 傅里叶变换红外光谱仪进行衰减全反射-傅立叶变换红外光谱测试，扫描波数范围 $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ ，扫描次数 100 次，分辨率 0.5 cm^{-1} 。

4.4.2 差示扫描量热法

使用 NETZSCH 204 F1 型差示扫描量热仪对聚合物进行 DSC 分析，样品质量为 6-7 mg，铝制坩埚，氮气保护气氛，流速 50 mL/min。第一次升温过程，

升温速率 10 °C/min ,升温区间 0 ~ 200°C ,在 200°C平衡 3 min ,然后降温至 0°C ,降温速率 10 °C/min ,第二次升温过程 ,升温速率 10 °C/min ,升温区间 0 ~ 200°C。

4.4.3 热失重分析

使用 TA SDT-Q600 热重分析仪对聚合物进行热失重分析 ,氮气保护气氛 ,流速 100 mL/min ,样品质量 2 ~ 4 mg, 温度区间 30 ~ 450 °C ,升温速率 10 °C /min。

4.4.4 紫外-可见吸收光谱测试

将辐照不同时间的旋涂在石英基片上薄膜样品在 Perkin-Elmer Lambda UV/vis/NIR 紫外可见光谱仪上测试。扫描步长 0.5 nm , 区间 180-600 nm。

4.4.5 扫描电子显微镜测试

薄膜样品用 Pt 镀膜后 ,在 JEOL JSM-7600F 型扫描电子显微镜下观察薄膜样品的表面形貌 ,工作距离 3-4 mm ,加速电压 2 kV ,放大倍数为 20 000 $\times$ 。

4.4.6 X 射线衍射测试

用 Siemens D5000 型 X 射线衍射仪表征复合材料的结晶结构 ,X 射线源为 Cu 靶 1.5406 Å ,步长 0.016° ,扫描范围 $2\theta=3-80^\circ$,测试温度为 25 °C。

4.5 结果与讨论

4.5.1 样品制备

壳聚糖和聚乳酸是两种不相容的聚合物。前者常用的溶剂是稀酸溶液 ,一般是乙酸水溶液 ;后者常用的溶剂是氯仿、四氢呋喃等有机溶剂。两种聚合物的溶剂也是不相容的。因此 ,制备聚乳酸/壳聚糖共混物一般先将壳聚糖 (1 wt%)、聚乳酸 (1 wt%) 分别溶解于乙酸水溶液 (1% , v/v) 和氯仿中 ,然后通过机械力剪切作用混合两种溶液 ,制备共混物。然而 ,由于乙酸水溶液与氯仿不相容 ,两种聚合物成分容易发生相分离 ,很难获得均匀的共混物。

Table 4.1 Preparation of PLLA/chitosan blends using ternary-solvent system

	Chitosan (g)	CH ₃ COOH (mL)	H ₂ O (mL)	PLLA (g)	CHCl ₃ (mL)
PL0CH100	0.1	0.1	9.9	0	0
PL10CH90	0.09	5.0	4.0	0.01	1
PL20CH80	0.08	5.5	2.5	0.02	2
PL30CH70	0.07	5.25	1.75	0.03	3
PL40CH60	0.06	4.75	1.25	0.04	4
PL50CH50	0.05	4.25	0.75	0.05	5
PL100CH0	0	0	0	0.1	10

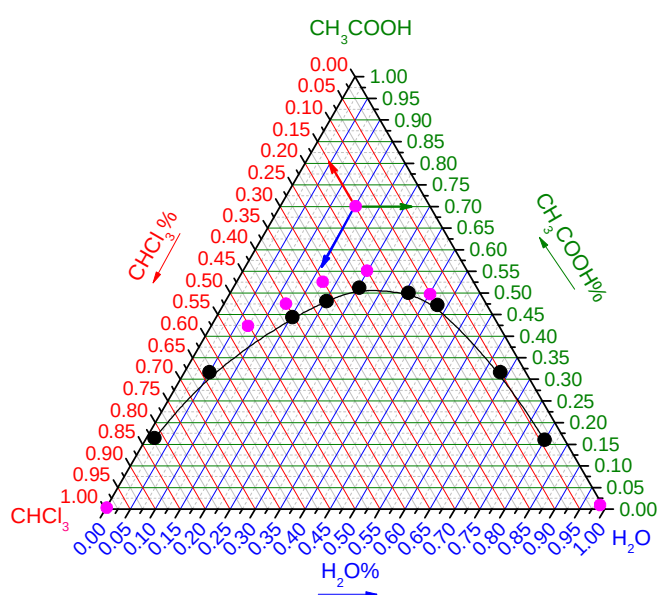


Figure 4.1 Phase diagram of water–acetic acid–chloroform ternary-solvent system

为了找到水-乙酸-氯仿三元溶剂体系的在室温下的共溶点，我们绘制了三元溶剂体系相图，如 Figure 4.1 所示。曲线上方的区域是这三种溶剂可以相容的区域，选取这个区域内的一点，向三角形三边作平行线，与对应边的交点处的截距则是对应于这一点的该溶剂的含量。根据相图，调节三种溶剂的比例，制备不同聚乳酸/壳聚糖质量比例的共混物(聚乳酸/壳聚糖=PL0/CH100，PL10/CH90，PL40/CH60，PL50/CH50，PL100/CH0，w/w)，在室温下空气中自然溶剂挥发、冲洗、干燥后，获得均匀的共混物薄膜。

4.5.2 聚乳酸/壳聚糖共混物的结构

傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 是一种常用的表征聚合物结构的技术，也可

用于研究在聚合物共混物中的组分内或不同组分间的相互作用。衰减全反射-傅立叶变换红外光谱(ATR-FTIR)是一种用于分析难以制样的样品、无损检测、获取表面信息等方面的红外光谱方法,对研究薄膜样品非常有效。**Figure 4.2** 是纯壳聚糖、纯聚乳酸,及不同聚乳酸/壳聚糖比例 (PL10/CH90 , PL40/CH60 , PL50/CH50) 共混物的 ATR-FTIR 谱图。在波数 3400 cm^{-1} 处 (胺和羟基基团) 的吸收峰和 1634 、 1536 cm^{-1} 处 (酰胺 I 带, 酰胺 II 带) 的吸收峰,是壳聚糖组分的特征峰。在聚乳酸的 FTIR-ATR 谱图中,在 3510 cm^{-1} 处出现了-OH 伸缩振动带 (**Figure 4.3a**), 在 2941 和 2993 cm^{-1} 处是-CH 和-CH₃ 的伸缩振动带。在聚乳酸/壳聚糖共混物薄膜的 FTIR-ATR 谱图中, 1755 cm^{-1} 的处是复合材料中聚乳酸的羰基 C=O 的特征吸收峰。复合材料的 FTIR-ATR 谱图中,可以观察到两种组分的相应特征峰,因此可以推测说两种聚合物分子间没有发生化学反应,生成新的化学键。**Figure 4.2** 在 756 和 869 cm^{-1} 显示特征吸收峰,一般认为是聚乳酸的结晶和非晶相的特征吸收峰。两峰的强度降低表明 PLLA 在共混物中的含量减少。

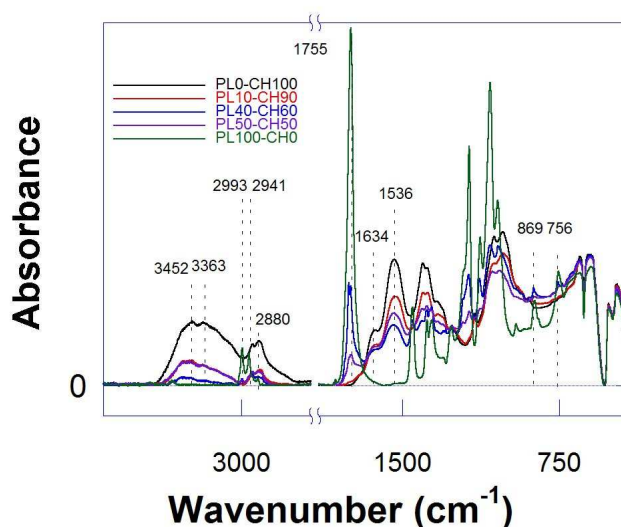


Figure 4.2 FTIR-ATR spectra of PLLA and composites (subtracted): (a) $2400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$, (b) $400\text{--}1900\text{ cm}^{-1}$

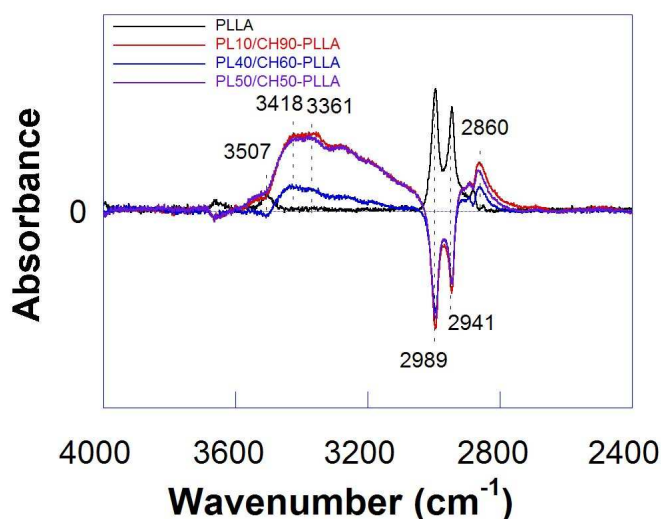


Figure 4.3 FTIR spectra of PLLA and composites (subtracted) : 2400-4000 cm^{-1}

4.5.3 聚乳酸/壳聚糖共混物的紫外光稳定性

4.5.3.1 衰减全反射-傅立叶变换红外光谱分析

经紫外光辐照后的壳聚糖的ATR-FTIR谱图依然可以观察到壳聚糖的特征吸收峰，但也出现了一些差异 (Figure 4.5a,b)：在波数 1200 cm^{-1} 处对应糖环醚键的振动吸收带的被削弱，这表明， β -糖苷键可能发生破裂导致壳聚糖分子链的糖苷键的量减少，分子链出现裂解。经紫外光辐照后的聚乳酸的ATR-FTIR谱图 (Figure 4.5c,d)显示，紫外光辐照后PLLA的在波数 1845 cm^{-1} 出现了一个较小的吸收峰，可以归属为聚乳酸的光氧化降解过程中产生的酸酐的吸收带。在辐照前后的ATR-FTIR差谱中，波数 1650 cm^{-1} 附近出现了一个微弱的吸收，这可以归因于通过的Norrish II型机理所产生PLLA的光致降解的 α,β -不饱和酮或丙烯酸中的 $\text{C}=\text{C}$ 双键酯。Figure 4.5结果表明，壳聚糖比聚乳酸更能经受紫外光的作用。

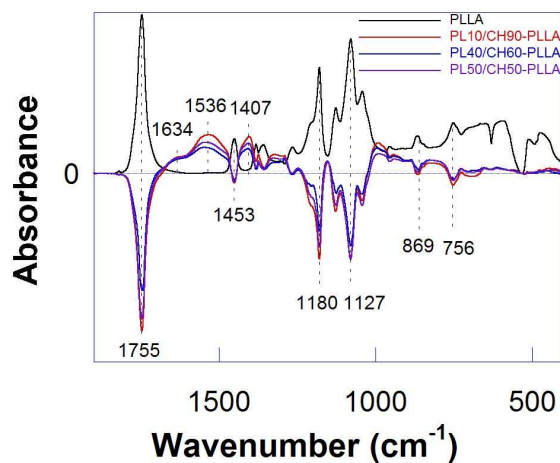


Figure 4.4 FTIR spectra of PLLA and composites (subtracted): 400-1900 cm^{-1}

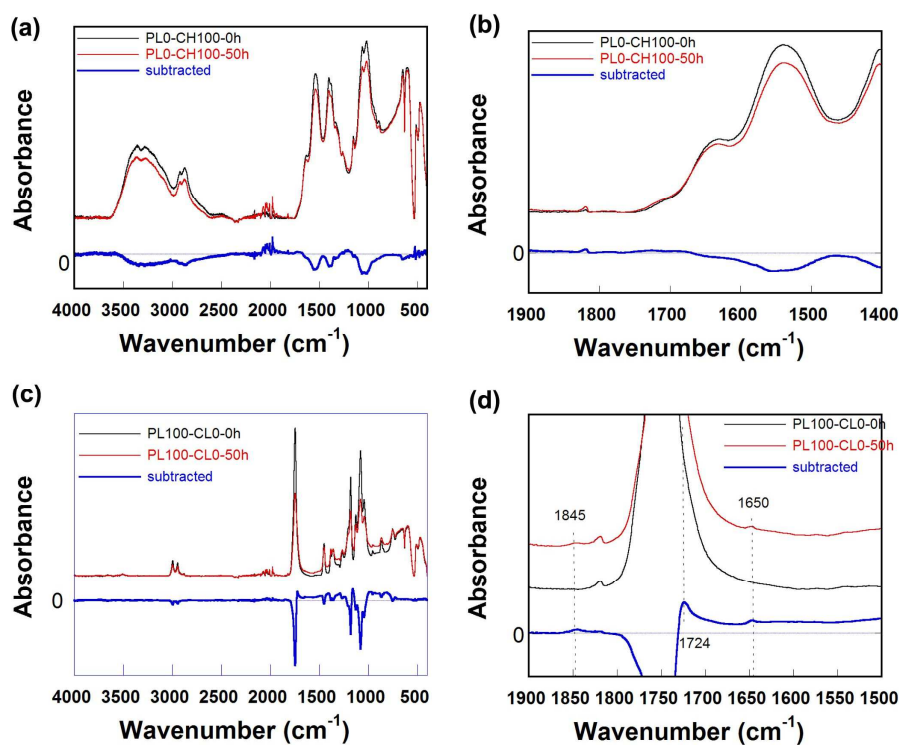
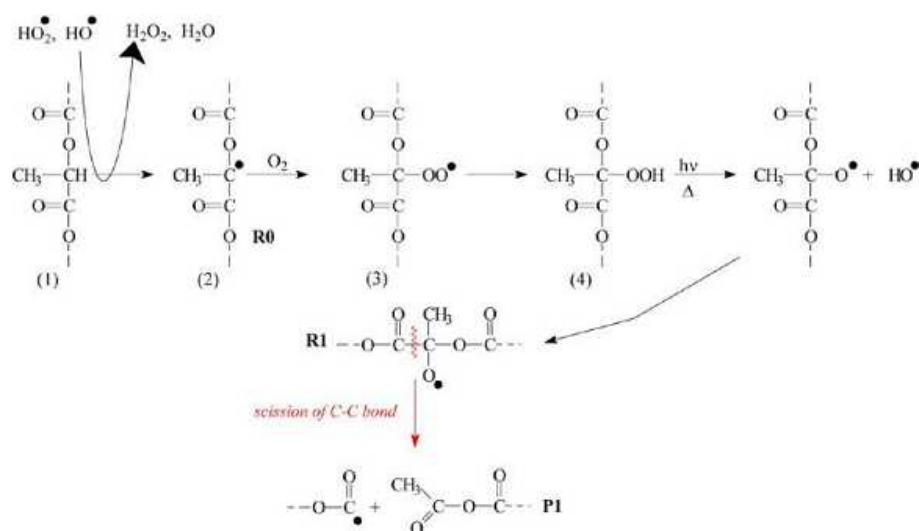


Figure 4.5 FTIR spectra of (a) PL0-CH100, 400-4000 cm^{-1} , (b) PL0-CH100, 1400-1900 cm^{-1} , (c) PL100-CH0, 400-4000 cm^{-1} and (d) PL100-CH0, 1500-1900 cm^{-1}



Scheme 4.1 Photooxidation mechanism of PLLA

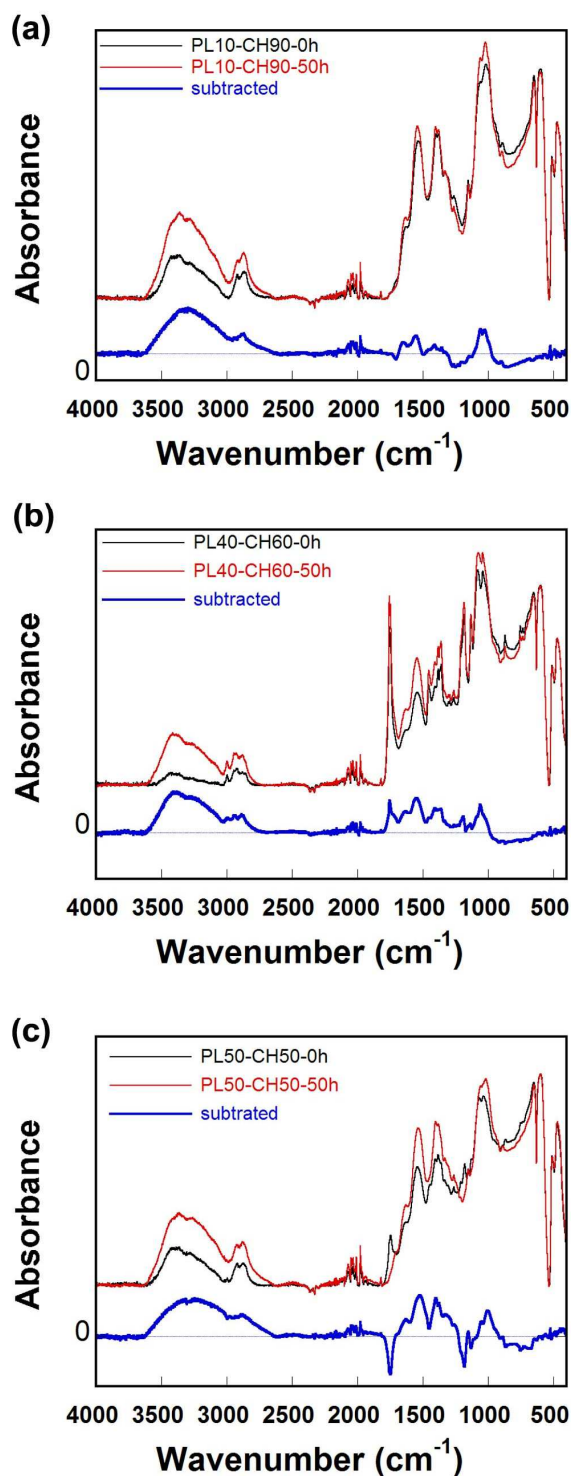


Figure 4.6 FTIR spectra of (a) PLLA10-CHS90, (b) PLLA40-CHS60, and (c) PLLA50-CHS50

4.5.3.2 紫外-可见吸收光谱分析

为了研究壳聚糖的 β -D-(1 $\rightarrow$ 4)糖苷键断裂后是否形成羧基或醛基,我们测试了紫外光辐照前后的聚乳酸/壳聚糖共混物薄膜的紫外-可见吸收光谱。通常壳聚

糖的在紫外可见区没有明显的特征吸收峰。**Figure 4.7**显示紫外光辐照前后的聚乳酸/壳聚糖共混物薄膜的紫外-可见光谱。对于辐照前的纯壳聚糖，200 nm左右出现了比较强的吸收带，这是由于壳聚糖中的酰胺基团 $n \rightarrow \sigma^*$ 跃迁的引起的。经过紫外灯辐照后，壳聚糖薄膜的紫外-可见吸收光谱中在250-300 nm区间而形成一个新的吸收带，峰值出现在300 nm，这可以归属为羧基或醛基中的羰基的 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁，这可能是紫外光辐照后的壳聚糖形成的新的侧基。从**Figure 4.7a**还可以观察到300 nm处吸收峰的强度随着辐照时间的延长而升高，这是由于增加紫外光辐照后壳聚糖薄膜中的的羰基和醛基的浓度升高导致的。

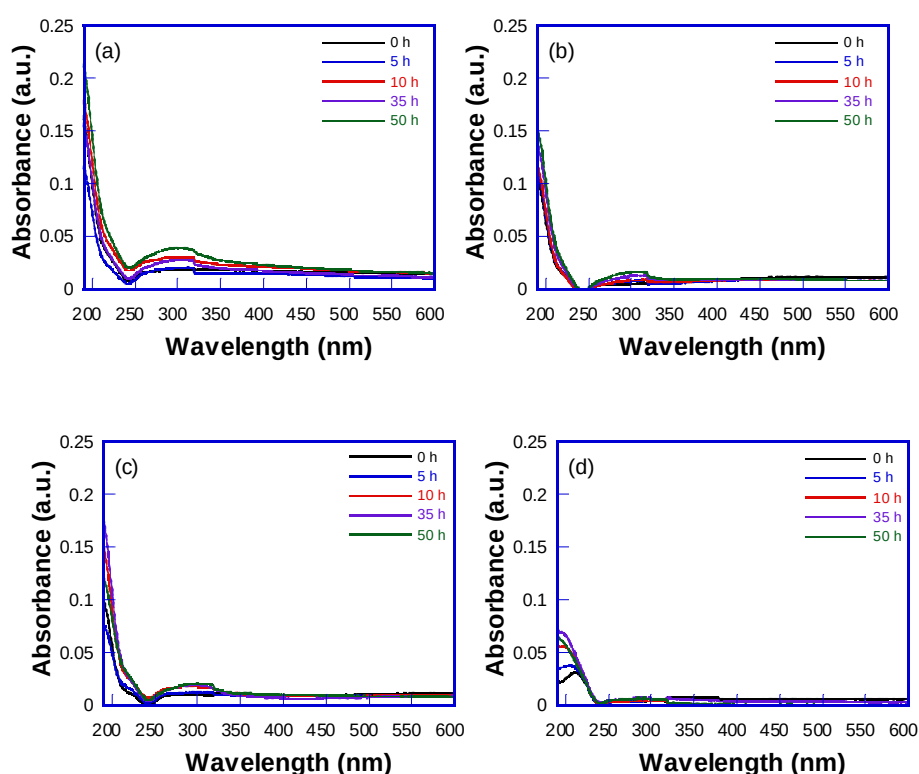
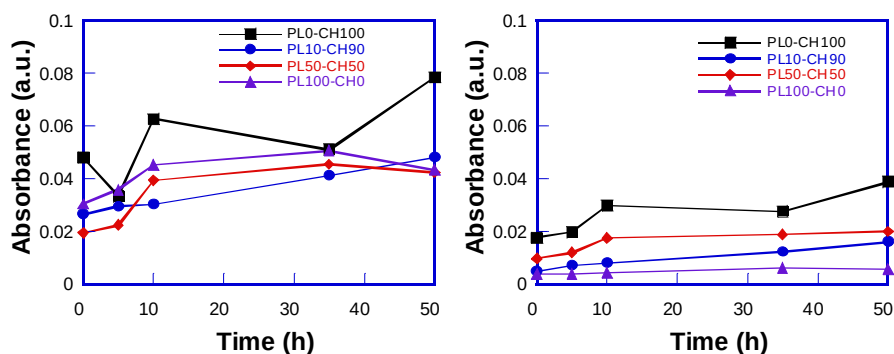


Figure 4.7 UV absorption spectra of PLLA/chitosan composites of different ratio (a)0/100, (b)10/90, (c)50/50 and (d)100/0



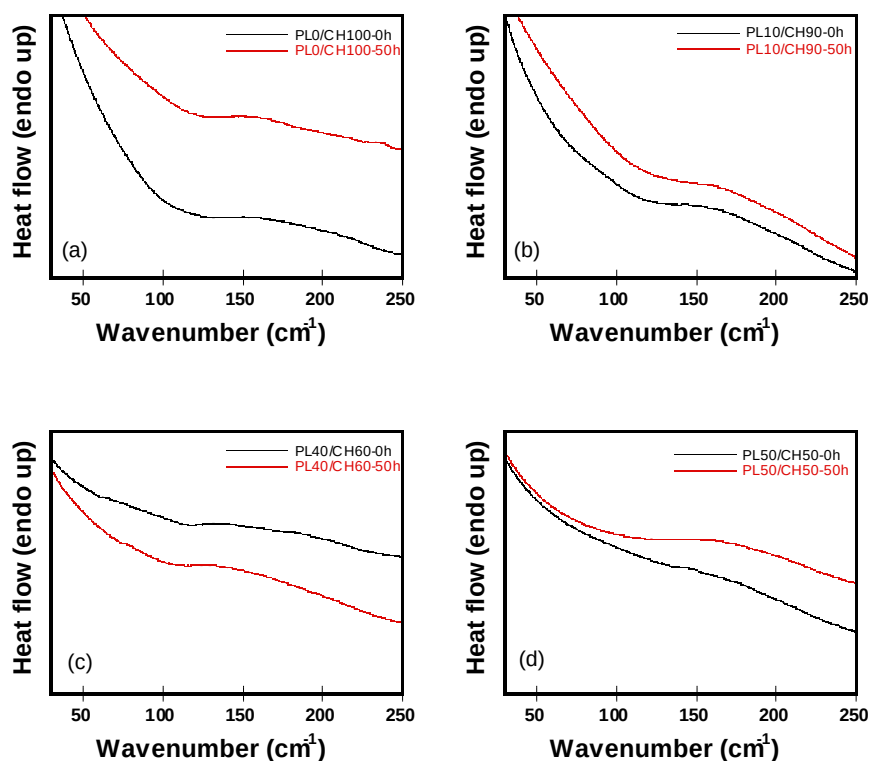
(a) (b)

Figure 4.8 UV absorbance vs. irradiation time at (a) 207 nm and (b) 300 nm of blends thin films with different PLLA/chitosan ratio.

Figure 4.8显示的是共混物薄膜紫外光辐照后在207 nm和300 nm处的吸光度随着辐照时间的延长的变化。结果表明CHS的紫外稳定性通过掺入的PLLA改善，共混物中PLLA的含量的对复合材料的UV稳定性有很大的影响。

4.5.3.3 差示扫描量热分析

Figure 4.9显示的是纯聚乳酸、纯壳聚糖和具有不同组合比例的聚乳酸/壳聚糖共混物的DSC曲线。在聚乳酸DSC曲线上观察到的熔融峰，峰值温度为157 °C左右。纯壳聚糖的DSC曲线中则没有观察到玻璃化转变温度和熔融峰，在温度升高到300 °C以上时，出现了热分解峰。紫外光辐照后，纯壳聚糖、聚乳酸/壳聚糖共混物的DSC曲线的变化不大，然而纯聚乳酸的熔融峰出现了削弱，以至在DSC曲线上不容易观察到。



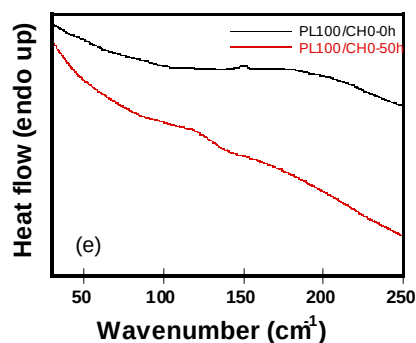


Figure 4.9 DSC curves of PLLA/chitosan composites of different ratio (a)PL0/CH100, (b)PL10/CH90, (c)PL50/CH50 and (d)PL100/CH0

4.6 小结

在第三部分中,我们在三元混合溶剂中利用两步法制备了壳聚糖和 PLLA 共混物薄膜。根据水-乙酸-氯仿三元溶剂体系的相图,获得透明均匀的共混物薄膜。利用 FTIR 研究了聚乳酸/壳聚糖复合材料的结构,在共混物薄膜的 IR 光谱中可以观察到纯壳聚糖和纯 PLA 的特征峰,没有新的吸收峰出现。因此我们可以得出结论,两种组分之间没有发生化学反应。通过旋涂方法制备的共混物薄膜,在 254nm 的紫外线下照射不同时间,研究了共混物薄膜的紫外光稳定性。通过红外光谱,紫外-可见吸收光谱,热重分析,扫描型电子显微镜,X-射线衍射和差示扫描量热法等测试手段研究了共混物薄膜的化学结构,形貌和性质。聚乳酸、壳聚糖薄膜是透明的,但是因为这个组分之间的不相容性,共混物薄膜中在两个组件之间存在相分离,影响到薄膜的透明度。紫外吸收光谱结果表明聚乳酸的加入可以改善壳聚糖的紫外稳定性,通过调节聚乳酸壳聚糖不同的比例,可以调节在共混物在紫外光作用下的降解过程。

第五章 主要结论

本文通过丙交酯在引发剂、催化剂作用下的开环聚合制备得到了分子量从 2 200 到 436 000 g/mol 一系列不同分子量聚乳酸；然后通过溶液共混方法制备聚乳酸/二氧化钛 (PLLA/TiO₂) 复合薄膜，研究了复合材料的制备、结构、热性能、结晶性能及紫外光稳定性。不同晶型的纳米 TiO₂ 粒子在复合薄膜中起到光屏蔽剂或者光降解催化剂的作用，聚乳酸的分子量也对提高聚乳酸的紫外光稳定性有积极作用。然后，我们通过原位聚合法制备 PLLA/TiO₂ 复合材料，研究复合材料的结构、热稳定性、紫外稳定性。原位聚合的方法制备步骤较为简洁，并且改善了 TiO₂ 粒子表面与聚乳酸基体之间的界面作用，可以更好地发挥 TiO₂ 粒子在紫外光作用下效果。PLLA/TiO₂ 复合材料复合材料紫外光稳定性的研究为提高聚乳酸的耐紫外光性能以及紫外光催化降解提供一些思路，拓展聚乳酸材料在包装材料薄膜等领域的应用前景。本文还通过溶液共混法制备聚乳酸/壳聚糖 (PLLA/chitosan) 复合材料，研究复合材料的结构、紫外光稳定性以及不同组分构成对材料性能的影响。主要结论如下：

1. 不同分子量聚乳酸的制备以及聚乳酸/PLLA/TiO₂ 复合材料复合材料的共混法制备、结构以及不同晶型 TiO₂ 粒子在复合材料的紫外光稳定性中的作用：

(1) 可以通过改变反应时间和单体/引发剂比例调控聚乳酸分子量和分子量分散度。反应时间过长，PLLA 的分子量会由于发生副反应或降解过程而降低。聚乳酸是半结晶性聚合物，玻璃化转变温度随分子量的增加，最后基本稳定在 62 °C。随着聚乳酸分子量增加，初始分解温度增加和终止的分解温度先升高，然后逐渐下降。

(2) 通过共混法制备的聚乳酸/二氧化钛复合材料中，TiO₂ 粒子均匀分布于复合材料薄膜的表面与基体内，纳米 TiO₂ 粒子的尺寸约 50 nm，TiO₂ 粒子的晶型没有因为共混过程而发生改变。聚乳酸与 TiO₂ 之间没有发生化学反应，TiO₂ 的加入对聚乳酸的结晶影响不大，聚乳酸的分子量对聚乳酸的结晶有较大的影响，较低分子量的 PLLA 相较于高分子量的 PLLA 结晶度较高，并且结晶度随着分子量的增加而减小。

(3) 紫外光辐照后，低分子量的聚乳酸薄膜的最大相对吸光度变化明显高于高分子量的聚乳酸膜的最大相对吸光度变化，并且最大相对吸光度随着分子

量的升高而不断降低,这说明较低的分子量的聚乳酸在紫外光作用下更容易发生降解。在聚乳酸的分子结构中,端基是比较脆弱的部分,容易在外界作用下发生降解;分子量较低的聚乳酸薄膜中端基的含量也较高,导致在紫外光作用下不够稳定,较高分子量的聚乳酸具有更好的抗紫外线性能。

(4) 金红石型纳米 TiO_2 粒子对 PLLA 具有良好的紫外光屏蔽效果,PLLA 的抗紫外线性能得到显著提高。相反地,锐钛型纳米 TiO_2 加入 PLLA 中,与纯聚乳酸相比,在紫外辐照下复合材料表现出加速降解的过程。这种区别可以从两种晶型的纳米 TiO_2 粒子在紫外光辐照下的光屏蔽/光催化竞争效果来解释。金红石型、锐钛矿型二氧化钛的禁带宽度分别为 3.0、3.2 eV,二氧化钛在紫外光辐照下会产生跃迁电子,前者由于禁带宽度较窄,光生电子与光生空穴复合的几率更大,从而可以将紫外光的能量以辐射的方式转换掉,起到光屏蔽效果;而锐钛矿型二氧化钛中光生电子则更容易迁移到纳米粒子表面,催化粒子表面的光化学反应,形成活泼的羟基自由基,这进而导致断链导致聚合物降解。另外,金红石型纳米 TiO_2 粒子结晶结构紧密,缺陷少,表面吸附水等小分子能力差,这也导致了其光催化性能没有锐钛型纳米 TiO_2 强。

(5) 紫外线辐照 10 小时后,复合材料中聚乳酸的特征 X 射线衍射峰强度呈现不同程度的增加,这可能是由于两种因素引起的,第一个是因为紫外灯照射下,环境温度升高,而聚乳酸是一种半结晶聚合物,不完善的结晶可能继续发生结晶;第二种原因是聚乳酸分子链裂解,生成一些低分子量光产物,在复合材料基体中起到增塑剂的作用,从而提高了结晶过程。

2. 聚乳酸/PLLA/ TiO_2 复合材料复合材料的原位聚合法制备、结构以及不同晶型 TiO_2 粒子在复合材料的紫外光稳定性中的作用:

(1) 纳米/ TiO_2 粒子表面羟基的吸收峰,说明在纳米粒子表面羟基存在的条件下,通过原位聚合的方法在 TiO_2 粒子表面接枝聚乳酸的可行性。通过 FTIR 光谱和热失重分析等证明了丙交酯在 TiO_2 纳米粒子表面羟基的作用下发生开环聚合得到了聚乳酸。

(2) 纳米/ TiO_2 粒子分散于聚乳酸基体中,粒子尺寸约 50 nm,通过旋转涂膜法制备得到的薄膜的厚度大约 200 nm。然而,在薄膜的表面仍然可以观察到少量的纳米粒子的团聚,这可能是由于纳米粒子表面的羟基作用导致的。金红石型、锐钛矿型纳米/ TiO_2 粒子的晶型并未随着表面接枝上聚乳酸而发生改变。原位聚合法得到的 PLLA/ TiO_2 复合材料的起始分解温度达到 289 $^{\circ}\text{C}$,高于纯聚乳酸的 232 $^{\circ}\text{C}$,最快分解温度也都高于纯聚乳酸,纳米 TiO_2 粒子的存在有利于提高聚乳酸的热稳定性。

(3) 随着辐照时间的延长,含有锐钛矿型纳米 TiO_2 粒子复合材料的紫外

区吸光度快速增长,明显高于纯聚乳酸薄膜,说明锐钛矿型纳米 TiO_2 粒子起到光降解催化剂的作用,加速了聚乳酸在紫外光作用下的降解过程。而含有金红石型纳米 TiO_2 粒子复合材料的紫外区吸光度随着辐照时间的增长则明显比纯聚乳酸薄膜慢,说明金红石型纳米 TiO_2 粒子起到光屏蔽剂的作用。

(4) 与共混法制备的 PLLA/ TiO_2 复合材料相比,原位聚合法制备得到的 PLLA/ TiO_2 复合材料中,金红石型纳米 TiO_2 粒子表现出更明显的紫外光屏蔽作用,而锐钛矿型纳米 TiO_2 粒子则表现出更强烈的光催化降解效果,说明纳米 TiO_2 粒子与聚乳酸之间的相互作用增强有利于提高纳米 TiO_2 粒子紫外光作用下对聚乳酸紫外光稳定性的效果。

(5) 聚乳酸在紫外光作用下熔融温度下降,结晶结构被严重破坏,而含有金红石、锐钛矿型纳米 TiO_2 粒子的 PLLA/ TiO_2 复合材料则表现出比较一致的效果,熔融温度的变化不大,由于大部分纳米 TiO_2 粒子被包埋在聚乳酸基体内,仅有少量分布在薄膜表面与水空气接触,这说明包埋在薄膜基体中的锐钛矿型二氧化钛,与金红石型二氧化钛中表现出同样的光屏蔽的效果。

3. 在三元混合溶剂中制备聚乳酸/壳聚糖共混物以及共混物薄膜的紫外光稳定性。

(1) 绘制了水-醋酸-氯仿三元溶剂体系相图,并根据相图利用两步法制备得到较为均一的聚乳酸和壳聚糖的共混物薄膜。

(2) 聚乳酸/壳聚糖复合材料衰减全反射红外光谱中可以观察到纯壳聚糖和纯聚乳酸的特征峰,没有明显的新吸收峰出现,说明两种组分之间没有发生化学反应。

(3) 聚乳酸、壳聚糖薄膜是透明的,但因为两组分之间的不相容性,虽然共混物溶液是均一透明的,但是通过溶剂蒸发的方法得到共混物薄膜中在两个组分之间存在一定程度的相分离,影响到薄膜的透明度。聚乳酸/壳聚糖复合材料的紫外光稳定性优于纯聚乳酸或者纯壳聚糖材料。

参考文献

1. 戈进杰.生物降解高分子材料及其应用.北京:化学工业出版社,2002, 2-3.
2. 杨斌.绿色塑料聚乳酸.北京:化学工业出版社,2007,1-16,196-202,305-307.
3. 全生物降解塑料制品奥运会上全面应用.塑料科技,2008, 9: 36.
4. The Freedonia Group. (a) World Bioplastics:Industry Study with Forecasts for 2013 & 2018. 2009.(b) World Bioplastics: Industry Study with Forecasts for 2015 & 2020. 2011.
5. Policies for bioplastics. www.european-bioplastics.org
6. Galaev I, Mattiasson B.Smart polymers: applications in biotechnolog and biomedicine. CRC Press, Talor & Francis group. 2007, 2 ed, 376.
7. 赵文元,王亦军.功能高分子材料.北京:化学工业出版社,2008, 315-316.
8. 陈佑宁,樊国栋. 熔融缩聚法直接合成聚乳酸的研究.化工新型材料. 2009, 37(9):106-108.
9. Woo SI, Kin BO, Jun HS,Chang HN. Polymerization of aqueous lactic acid to prepare high molecular weight poly (lactic acid) by chain-extending with hexamethylene diisocyanate. Polym. Bull.1995, 35(4): 415-421.
10. 封瑞江,时维振. 聚合方法和扩链剂对乳酸聚合物相对分子质量的影响.石油化工.2001, 30(2):103-105.
11. Moon SI, Lee CW, Taniguchi I, Miyamoto M, Kimura Y. Melt/solid polycondensation of L-lactic acid: an alternative route to poly(L-lactic acid) with high molecular weight. Polymer. 2001, 42: 5059-5062.
12. 汪朝阳,赵耀明,麦杭珍,王俊,严冰. 熔融-固相聚合法中固相聚合对聚乳酸合成的影响.材料科学与工程.2002, 20(3): 403-406.
13. 余木火,徐红,滕翠青,罗明华,谢斯,王龙海.用双螺杆反应挤出机制备聚乳酸嵌段共聚物的方法.CN 1769317 A.
14. 梁晓磊,翁凌,考松波,刘立柱. 溶液聚合法制备聚乳酸的研究. 化学与黏合.2010, 32(1):17-20.
15. 梁博. 溶液直接缩聚法合成聚乳酸的特点.中国组织工程研究与临床康复.2009, 12(25): 4916-4918.
16. 黎莉,唐颂超,王庆海,潘泳康,王婷兰. 溶液共沸法直接合成较高分子量的聚乳酸.华东理工大学学报(自然科学版).2006, 32(6): 672-675.
17. Ajioka M, Suizu H, Higuchi C, Kashima T. Aliphatic polyesters and their copolymers

- synthesized through direct condensation polymerization. *Polym. Degrad. Stab.* 1998, 59:137–143.
18. Kricheldorf HR. Syntheses and application of polylactides. *Chemosphere.* 2001, 43: 49-54.
19. Ryner M, Finne A, Albertsson AC, Kricheldorf HR. l-Lactide macromonomer synthesis initiated by new cyclic tin alkoxides functionalized for brushlike structures. *Macromolecules.* 2001, 34(21): 7281-7287.
20. Divid R, Witzke, Ramani N. Reversible kinetics and thermodynamics of the homopolymerization of l-lactide with 2-ethylhexanoic acid tin(II) salt. *Macromolecules.* 1997, 30(23): 7075–7085.
21. Kricheldorf HR, Kreiser SI, Carolinne B. Polylactones. 31. Sn(II)octoate-initiated polymerization of L-lactide: a mechanistic study. *Polymer.*1995, 36(6): 1253–1259.
22. Masahiro YF, Saito C, Takeoka Y, Rikukawa M. Lipase-catalyzed polymerization of L-lactide in ionic liquids. *Polym. Adv. Technol.* 2008, 19: 1396-1400.
23. 土肥義治,A. 斯坦因比歇尔 主编,陈国强 主译.生物高分子第四卷, 聚酯三, 应用与商品. 北京:化学工业出版社, 2004, 177-188,155,362-367.
24. Auras R, Harte B, Selke S. An overview of polylactides as packaging materials. *Macromol. Biosci.* 2004, 4:835–864.
25. 张普玉,彭李超,张予东,郭有钢. 聚乳酸/纳米 SiO₂ 共混物的热性能. *高分子通报.*2010, 2: 107-111.
26. 彭李超,柴云,刘洋,张普玉. 可完全生物降解的聚乳酸共混体系研究进展. *中国塑料.* 2008, 22(11):1-8.
27. Cohn D, Salomon A H. Designing biodegradable multiblock PCL/PLA thermoplastic elastomers. *Biomaterials.*2005, 26: 2297–2305.
28. Gupta A P, Kumar V. New emerging trends in synthetic biodegradable polymers polylactide: A critique. *Eur. Polym. J.* 2007, 43: 4053–4074.
29. 赵衡柱,杨青芳,艾莉,马强.聚 DL-乳酸的合成及其热性能研究. *合成化学.* 2005, 13(4):3 68-371.
30. 高勤卫,李明子,董晓. 聚乳酸立构选择性聚合的研究进展. *现代化工.*2007, 27(10): 20-24.
31. 康宏亮,陈成,庄宇刚,董丽松. 聚乳酸/蒙脱土纳米复合材料的结构和热性能. *应用化学* 2005, 22(3): 346-348.
32. 曹延生,张丽叶. 纳米碳酸钙改性聚乳酸材料性能的研究. *中国塑料.* 2007, 21(10): 45-48.
33. Maglio G, Migliozi A, Palumbo R. Thermal properties of di- and tri-block copolymers of

- poly(L-lactide) with poly(oxyethylene) or poly(ϵ -caprolactone). *Polymer*. 2003, 44: 369–375.
34. Tsuji H, Fukui I. Enhanced thermal stability of poly(lactide)s in the melt by enantiomeric polymer blending. *Polymer* 2003, 44(10):2891–2896.
35. 杨小玲, 李仲谨, 陈佑宁, 赵维. 复合淀粉微球的合成与表征. *食品与生物技术学报*. 2010, 29(2): 197-200.
36. Lee SH, Hyun Kim S, Han YK, Kim Y H. Synthesis and degradation of end-group-functionalized polylactide. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem*. 2001, 39: 973–985.
37. Shih C. Chain-end scission in acid catalyzed hydrolysis of poly (d,l-lactide) in solution. *J. Control. Release*. 1995, 34: 9–15.
38. 曹科军, 严玉蓉, 徐旭峰, 赵耀明. 聚碳化二亚胺对聚乳酸湿热稳定性的影响. *塑料工业*. 2010, 38: 11-14.
39. Andersson SR, Hakkarainen M, Inkinen S, Södergård A, Albertsson A C. Polylactide stereocomplexation leads to higher hydrolytic stability but more acidic hydrolysis product pattern. *Biomacromolecules*, 2010, 11 (4): 1067–1073.
40. Qiu X, Chen L, Hu J, Sun J, Hong Z, Liu A, Chen X, Jing X. Surface-modified hydroxyapatite linked by L-lactic acid oligomer in the absence of catalyst. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem*. 2005, 43: 5177–5185.
41. K. P, Mohanty S, Nayak SK. Polylactide/Transition Metal Ion Modified Montmorillonite Nanocomposite—A Critical Evaluation of Mechanical Performance and Thermal Stability. 2012, *Polym Compos*, 33: 1848–1857.
42. Yang L, Chen X, Jing X. Stabilization of poly(lactic acid) by polycarbodiimide. *Polym. Degrad. Stab*. 2008, 93: 1923–1929.
43. 李德玲, 王丽红, 刘会元, 申思思. 聚乳酸/聚苯乙烯共混物的热氧稳定性研究. *化学研究与应用*. 2011, 23 : 1333-1336.
44. Therias S, Larché J-F, Bussière P-O, Gardette J-L, Murariu M, Dubois P. Photochemical behavior of polylactide/ZnO nanocomposite films. *Biomacromolecules* 2012; 13: 3283-3291.
45. Gardette M, Thérias S, Gardette J-L, Murariu M, Dubois P. Photooxidation of polylactide/calcium sulphate composites. *Polym. Degrad. Stab*. 2011, 96: 616–623.
46. Man C, Zhang C, Liu Y, Wang W, Ren W, Jiang L, Reisdorffer F, Nguyen TP, Dan Y. Poly (lactic acid)/Titanium dioxide composites: Preparation and performance under ultraviolet irradiation. *Polymer Degradation and Stability*. 2012, 97(6): 856–862
47. Wang W-W, Man C-Z, Zhang C-M, Jiang L, Dan Y, Nguyen T-P. Stability of

- poly(l-lactide)/TiO₂ nanocomposite thin films under UV irradiation at 254 nm. *Polymer Degradation and Stability*. 2013, 98(4), 885–893
48. Tsuji H, Sugiyama H, Sato Y. Photodegradation of Poly(lactic acid) Stereocomplex by UV-Irradiation. *J. Polym. Environ.* 2012, 20:706–712.
49. Frediani M, Rosi L, Camaiti M, Berti D, Mariotti A, Comucci A, Vannucci C, Malesci, I. Polylactide/perfluoropolyether block copolymers: potential candidates for protective and surface modifiers. *Macromol. Chem. Phys.* 2010, 211: 988–995.
50. Martin O, Avérous L. Poly(lactic acid): plasticization and properties of biodegradable multiphase systems. *Polymer*. 2001, 42:6209–6219.
51. Ljungberg N, Wessleén B. Tributyl citrate oligomers as plasticizers for poly(lactic acid): Thermo-mechanical membrane properties and aging. *Polymer*. 2003, 44:7679–7688.
52. Park JW, Im SS. Phase behavior and morphology in blends of poly(L-lactic acid) and poly(butylene succinate). *J. Appl. Polym. Sci.* 2002, 86: 647–655.
53. Zhang G, Zhang J, Wang S, Shen D. Miscibility and phase structure of binary blends of polylactide and poly(methyl methacrylate). *J Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* 2003, 41:23–30.
54. Teramoto N, Urata K, Ozawa K, Shibata M. Biodegradation of aliphatic polyester composites reinforced by abaca fiber. *Polym. Degrad. Stab.* 2004, 86: 401–409.
55. 吴选军,袁继祖,余永富. 可生物降解聚乳酸纳米复合材料的研究进展. *硅酸盐通报*.2009, 28(1) :128-131.
56. Dorati R, Genta I, Colonna C, Modena T, Pavanetto F, Perugini P, Conti B. Investigation of the degradation behaviour of poly(ethylene glycol-co-D,L-lactide) copolymer. *Polym.Degrad. Stab.* 2007, 92:1660–1668.
57. Lee CT, Huang CP, Lee YD. Preparation of amphiphilic poly(L-lactide)-graft-chondroitin sulfate copolymer self-aggregates and its aggregation behavior. *Biomacromolecules*. 2006, 7:1179–1186.
58. Tsuji H, Sugiura Y, Sakamoto Y, Bouapao L, Itsuno S. Crystallization behavior of linear 1-arm and 2-arm poly(l-lactide)s: Effects of coinitiators. *Polymer*. 2008, 49:1385–1397.
59. Zhang YL, Won CY, Chu CC. Synthesis and characterization of biodegradable hydrophobic–hydrophilic hydrogel networks with a controlled swelling property. *J polym. Sci .Part A: Polym. Chem.* 2000, 38: 2392–2404.
60. Inagaki N, Narushima K, Lim S K. Effects of aromatia groups in polymer chains on plasma surface modification. *J Appl. Polym. Sci.* 2003, 89(1): 96–103.
61. (a)A. Kudo: Recent progress in the development of visible light-driven powdered

- photocatalysts for water splitting. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2007, 32, 2673 .(b)K. Maeda and K. Domen: Photocatalytic water splitting: Recent progress and future challenges. *J. Phys. Chem. Lett.* 2010.1, 2655.
62. Ochiai T, Fujishima A. Photoelectrochemical properties of TiO₂ photocatalyst and its applications for environmental purification. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. 2012, 13: 247-262.
63. Nakata K, Ochiai T, Murakami T, Fujishima A. Photoenergy conversion with TiO₂ photocatalysis: New materials and recent applications. *Electrochimica Acta*. 2012, 84: 103-111.
64. Chen X, Mao SS. Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications. *Chem Rev*. 2007, 107(7):2891-959
65. Linsebigler AL, Lu G, Yates Jr JT. Photocatalysis on TiO₂ surfaces: Principles, mechanisms, and selected results. *Chem. Rev.* 1995:735-758.
66. Gupta SM, Tripathi M. A review of TiO₂ nanoparticles. *Chinese Science Bulletin*. 2011, 56(16) : 1639-1657.
67. Fujishima A, Zhang X, Tryk DA. TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena. *Surface Science Reports*. 2008, 63:515-582.
68. Diebold, U. The surface science of titanium dioxide. *Surf. Sci Rep*. 2003,48,53-229
69. Carp O, Huismanb CL, Rellerb A. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Progress in Solid State Chemistry*. 2004, 32:33-177.
70. 高濂,郑珊,张青红,纳米氧化钛光催化剂材料及应用.2002.化学工业出版社.
71. Fujishima A, Honda K, Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature*. 1972, 238: 37-38
72. Cho S, Choi W. Solid-phase photocatalytic degradation of PVC-TiO₂ polymer composites. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2001, 143: 221-228.
73. Shang J, Chai m, Zhu Y. Solid-phase photocatalytic degradation of polystyrene plastic with TiO₂ as photocatalyst. *Journal of Solid State Chemistry*. 2003, 174: 104-110.
74. Zhao X, Li Z, Chen Y, Shi L, Zhu Y. Enhancement of photocatalytic degradation of polyethylene plastic with CuPc modified TiO₂ photocatalyst under solar light irradiation. *Applied Surface Science*. 2008, 254:1825-1829.
75. Bouclé J, Ackermann J. Solid-state dye-sensitized and bulk heterojunction solar cells using TiO₂ and ZnO nanostructures: recent progress and new concepts at the borderline. *PolymInt* 2012; 61: 355-373.
76. Baraton M-I. Nano-TiO₂ for Dye-Sensitized Solar Cells. *Recent Patents on*

- Nanotechnology 2012, 6, 10-15.
77. Qiu J, Zhang S, Zhao H. Recent applications of TiO₂ nanomaterials in chemical sensing in aqueous media. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2011, 160: 875–890.
 78. Moon J, Kemell K, Kukkola J, Punkkinen R, Hedman H-P, Suominen A, Mäkilä E, Tenho M, Tuominen A, Kim H. Gas sensor using anodic TiO₂ thin film for monitoring .Hydrogen. *Procedia Engineering*. 2012, 47:791-794.
 79. Xiong L, Li J, Yu Y. Energy Storage in Bifunctional TiO₂ Composite Materials under UV and Visible Light. *Energies* 2009, 2:1009-1030.
 80. Kavan L. Electrochemistry of Titanium Dioxide: Some Aspects and Highlights. *The Chemical Record*, 2012, 12: 131–142.
 81. Tripathi S, Mehrotra GK, Dutta PK. Chitosan based antimicrobial films for food packaging applications. *e-Polymers*. 2008, 093: 1-7.
 82. Rabea EI, Badawy MET, Stevens CV, Smagghe G, Steurbaut W. Chitosan as antimicrobial agent: Applications and mode of action. *Biomacromolecules*. 2003, 4(6): 1457-1465.
 83. Nguyen S, Hisiger S, Jolicoeur M, Winnik FM, Buschmann MD. Fractionation and characterization of chitosan by analytical SEC and ¹H NMR after semi-preparative SEC. *Carbohydrate Polymers*. 2009, 75: 636-645.
 84. Kumar MNVR. A review of chitin and chitosan applications. *Reactive and Functional Polymers*. 2000; 46:1-27.
 85. Kamerling JP. *Comprehensive Glycoscience: From Chemistry to Systems Biology*. 2007: Elsevier B.V. Tokura S, Tamura H. p449–475.
 86. Rinaudo M. Chitin and chitosan: Properties and applications. 2006. *Prog. Polym. Sci.* 31 :603–632.
 87. Kanatt SR, Rao MS, Chawla SP, Sharma A. Effects of chitosan coating on shelf-life of ready-to-cook meat products during chilled storage. *LWT - Food Science and Technology*. 2013, DOI <http://dx.doi.org/10.1016/j.lwt.2013.01.019>.
 88. Jull AB, Mhurchu CN, Bennett DA, Dunshea-Mooij CAE, Rodgers A. Chitosan for overweight or obsity. *Cochrane Database of Systematic Reviews*. 2008, 3: CD003892.
 89. Dutta PK, Tripathi S, Mehrotra GK, Dutta J. Perspectives for chitosan based antimicrobial films in food applications. *Food Chem*. 2009, 114: 1173-1182.
 90. Aider M. Chitosan application for active bio-based films production and potential in the food industry: Review. *Food Sci. Technol. Res*. 2010, 43(6): 837-842 .
 91. Kurek M, Ščetar M, Voilley A, Galić K, Debeaufort F. Barrier properties of chitosan coated

- polyethylene. *Journal of Membrane Science*. 2012, 403–404: 162–168.
92. Tan H, Ma R, Lin C, Liu Z, Tang T. Quaternized Chitosan as an Antimicrobial Agent: Antimicrobial Activity, Mechanism of Action and Biomedical Applications in Orthopedics. *Int. J. Mol. Sci.* 2013, 14: 1854–1869.
93. Dash M, Chiellini F, Ottenbrite RM, Chiellini E. Chitosan—A versatile semi-synthetic polymer in biomedical applications. *Progress in Polymer Science* 2011, 36: 981–1014.
94. Bernkop-Schnürch A, Dünnhaupt S. Chitosan-based drug delivery systems. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics* 2012, 81: 463–469.
95. Jayakumar R, Prabakaran R, Kumar PTS, Nair SV, Tamura H. Biomaterials based on chitin and chitosan in wound dressing applications. *Biotechnology Advances* 2011, 29 :322–337.
96. Kim I-Y, Seo S-J, Moon H-S, Yoo M-K, Park I-Y, Kim B-C, Cho C-S. Chitosan and its derivatives for tissue engineering applications. *Biotechnology Advances* 2008, 26:1–21.
97. Muzzarelli RAA, Francesco Greco F, Busilacchi A, Sollazzo V, Gigante A. Chitosan, hyaluronan and chondroitin sulfate in tissue engineering for cartilage regeneration: A review. *Carbohydrate Polymers* 2012, 89:723–739.
98. Goy RC, Britto D, Assis OBG. A Review of the Antimicrobial Activity of Chitosan. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 2009, 19(3):241–247.
99. Chirkov SN. The Antiviral Activity of Chitosan (Review). *Applied Biochemistry and Microbiology* 2002, 38(1):1–8.
100. Xu Q, Guo L, Gu X, Zhang B, Hu X, Zhang J, Chen J, Wang Y, Chen C, Gao B, Kuang Y, Wang S. Prevention of colorectal cancer liver metastasis by exploiting liver immunity via chitosan-TPP/nanoparticles formulated with IL-12. *Biomaterials* 2012, 33(15): 3909–3918.
101. Saranya N, Moorthi A, Saravanan S, Devi MP, Selvamurugan N. Chitosan and its derivatives for gene delivery. *International Journal of Biological Macromolecules* 2011, 48: 234–238.
102. Ngaha WSW, Teonga LC, Hanafiah MAK. Adsorption of dyes and heavy metal ions by chitosan composites: A review. *Carbohydrate Polymers* 2011, 83:1446–1456.
103. Muzzarelli RAA. Potential of chitin/chitosan-bearing materials for uranium recovery: An interdisciplinary review. *Carbohydrate Polymers* 2011, 84: 54–63.
104. Liu Y, Shi X-W, Kim E, Robinson LM, Nye CK, Ghodssi R, Rubloff GW, Bentley WE, Payne GF. Chitosan to electroaddress biological components in lab-on-a-chip devices. *Carbohydrate Polymers* 2011, 84:704–708.
105. Tripathi S, Mehrotra GK, Dutta PK. Physicochemical and bioactivity of cross-linked chitosan–PVA film for food packaging applications. *International Journal of Biological*

- Macromolecules 2009, 45: 372–376.
106. Bordenave N, Grelier S, Coma V. Hydrophobization and Antimicrobial Activity of Chitosan and Paper-Based Packaging Material. *Biomacromolecules* 2010, 11: 88–96.
107. P.K. Dutta PK,, Tripathi S, Mehrotra GK, Dutta J. Perspectives for chitosan based antimicrobial films in food applications. *Food Chemistry* 2009, 114: 1173–1182.
108. Bautista-Baños S, Hernandez-Lopez M, Bosquez-Molina E, Wilson CL. Effects of chitosan and plant extracts on growth of *Colletotrichum gloeosporioides*, anthracnose levels and quality of papaya fruit. *Crop Protect.* 2003, 22: 1087–1092
109. Lim S-H, Hudson SM. Application of a fiber-reactive chitosan derivative to cotton fabric as an antimicrobial textile finish. *Carbohydrate Polymers* 2004, 56: 227–234.
110. Chi H, Li H, Liu W, Zhan H. The retention- and drainage-aid behavior of quaternary chitosan in papermaking system. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 2007, 297:147–153.
111. Gerard T, Budtova T. Morphology and molten-state rheology of polylactide and polyhydroxyalkanoate blends. *European Polymer Journal* 2012, 48(6):1110–1117.
112. Sarazin P, Li G, Orts WJ, Favis BD. Binary and ternary blends of polylactide, polycaprolactone and thermoplastic starch. *Polymer* 2008, 49(2): 599–609.
113. Wu D, Zhang Y, Zhang M, Zhou W. Phase behavior and its viscoelastic response of polylactide/poly(ϵ -caprolactone) blend. *European Polymer Journal* 2008, 44(7): 2171–2183.
114. Wu D, Zhang Y, Zhang M, Yu W. Selective Localization of Multiwalled Carbon Nanotubes in Poly(ϵ -caprolactone)/Polylactide Blend. *Biomacromolecules* 2009, 10 (2):417–424.
115. Wu D, Yuan L, Laredo E, Zhang M, Zhou W. Interfacial Properties, Viscoelasticity, and Thermal Behaviors of Poly(butylene succinate)/Polylactide Blend. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2012, 51 (5): 2290–2298
116. Li Y, You J. Micro-phase separation and crystallization behavior of amorphous oriented PLLA/PVAc blends during heat treatment under strain. *Polymer* 2011, 52(13):2964–2969.
117. Whited BM, Whitney JR, Hofmann MC, Xu Y, Rylander MN. Pre-osteoblast infiltration and differentiation in highly porous apatite-coated PLLA electrospun scaffolds. *Biomaterials* 2011, 32(9):2294–2304.
118. Savva I, Constantinou D, Evaggelou L, Marinica OM, Taculescu A, Vekas L. PEO/PLLA and PVP/PLLA-Based Magnetoresponse Nanocomposite Membranes: Fabrication via Electrospinning, Characterization and Evaluation in Drug Delivery. *Procedia Engineering* 2012, 44:1052–1053.

-
119. Hwang SW, Shim JK, Selke S, Soto-Valdez H, Matuana L, Rubino M, Auras R. Migration of α -tocopherol and resveratrol from poly(L-lactic acid)/starch blends films into ethanol. *Journal of Food Engineering* 2013, 116(4): Pages 814–828.
 120. Duarte ARC, Mano JF, Reis RL. Novel 3D scaffolds of chitosan–PLLA blends for tissue engineering applications: Preparation and characterization. *The Journal of Supercritical Fluids* 2010, 54(3):282–289.
 121. Martin O, Avérous L. Poly(lactic acid): plasticization and properties of biodegradable multiphase systems. *Polymer* 2001, 42(4):6209–6219.
 122. Zhang G, Zhang J, Wang S, Shen D. Miscibility and phase structure of binary blends of polylactide and poly(methyl methacrylate). *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 2003, 41(1):23–30.
 123. Gong G, Pyo J, Mathew AP, Oksman K. Tensile behavior, morphology and viscoelastic analysis of cellulose nanofiber-reinforced (CNF) polyvinyl acetate (PVAc). *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 2011, 42(9):1275–1282.
 124. Eguiburu JL, Iruin JJ, Fernandez-Berridi MJ, Román JS. Blends of amorphous and crystalline polylactides with poly(methyl methacrylate) and poly(methyl acrylate): a miscibility study. *Polymer* 1998, 39(26):6891–6897.
 125. Nguyen TP. *Polymer Composites: Nanocomposites*. Chapter 11. Applications of Polymer-Based Nanocomposites. 2013. Wiley-VCH Verlag GmbH; Volume 2.
 126. Han H, Wang X, Wu D. Preparation, crystallization behaviors, and mechanical properties of biodegradable composites based on poly(L-lactic acid) and recycled carbon fiber. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 2012, 43(11):1947–1958.
 127. Felfel RM, Ahmed I, Parsons AJ, Rudd CD. Bioresorbable screws reinforced with phosphate glass fibre: Manufacturing and mechanical property characterisation. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials* 2013, 17:76–88.
 128. Lin P-L, Fang H-W, Tseng T, Lee W-H. Effects of hydroxyapatite dosage on mechanical and biological behaviors of polylactic acid composite materials. *Materials Letters* 2007, 61(14-15):3009–3013.
 129. Aleksendrić D, Balać I, Tang CY, Tsui CP, Uskoković PS, Uskoković DP. Surface characterisation of PLLA polymer in HAp/PLLA biocomposite material by means of nanoindentation and artificial neural networks. *Advances in Applied Ceramics* 2010, 109(2): 65-70(6).
 130. Nampoothiri KM, Nair NR, John RP. An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research. *Bioresour Technol* 2010; 101: 8493-8501.

131. Lasprilla AJR, Martinez GAR, Lunelli BH, Jardini AL, Filho RM. Poly-lactic acid synthesis for application in biomedical devices - A review. *Biotechnol Adv* 2012; 30: 321-328.
132. Jamshidian M, Tehrany EA, Imran M, Jacquot M, Desobry S. Poly-lactic acid: production, applications, nanocomposites, and release studies. *Comp Rev Food Sci Food Saf* 2010; 9: 552-571.
133. Kumari A, Yadav SK, Yadav SC. Biodegradable polymeric nanoparticles based drug delivery systems. *Colloid Surf B: Biointerfaces* 2010; 75: 1-18.
134. Bax B, Müssig J. Impact and tensile properties of PLA/Cordenka and PLA/flax composites. *Compos Sci Technol* 2008; 68: 1601-1607.
135. Man C, Zhang C, Liu Y, Wang W, Ren W, Jiang L, Reisdorffer F, Nguyen TP, Dan Y. Poly (lactic acid)/titanium dioxide composites: Preparation and performance under ultraviolet irradiation. *Polym Degrad Stab* 2012; 97: 856-862.
136. Nakayama N, Hayashi T. Preparation and characterization of poly(L-lactic acid)/TiO₂ nanoparticle nanocomposite films with high transparency and efficient photodegradability. *Polym Degrad Stab* 2007; 92: 1255-1264.
137. Salla J, Pandey KK, Srinivas K. Improvement of UV resistance of wood surfaces by using ZnO nanoparticles. *Polym Degrad Stab* 2012; 12: 592-596.
138. Fujishima A, Zhang X, Tryk DA. TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena. *Surf Sci Rep* 2008; 63: 515-582.
139. Schindler A, Harper D. Polylactide. II. Viscosity-molecular weight relationships and unperturbed chain dimensions. *J Polym Sci Polym Chem ED*. 1979, 17:2593-2599.
140. Yan-Bing Luo, Wen-Da Li, Xiu-Li Wang, Da-Yun Xu, Yu-Zhong Wang. Preparation and properties of nanocomposites based on poly(lactic acid) and functionalized TiO₂. *Acta Materialia* 2009, 57:3182–3191.
141. Norio Nakayama, Toyoharu Hayashi. *Polymer Degradation and Stability* 2007, 92(7), 1255-1264. Preparation and characterization of poly(L-LACTIC acid)/TiO₂ nanoparticle nanocomposite films with high transparency and efficient photodegradability
142. Wei Zhuang, Jing Liu, Jian Hua Zhang, Bai Xing Hu, Jian Shen. *Polymer Composites* 2009, 30(8), 1074–1080. Preparation, characterization, and properties of TiO₂/PLA nanocomposites by in situ polymerization
143. Yonghui Li, Caihong Chen, Jun Li, Xiuzhi Susan Sun. Synthesis and characterization of bionanocomposites of poly(lactic acid) and TiO₂ nanowires by in situ polymerization. *Polymer* 2011, 52: 2367-2375.
144. Yunfeng Zhu, Giovanna G. Buonocore, Marino Lavorgna, Luigi Ambrosio. Poly(lactic

- acid)/Titanium Dioxide Nanocomposite Films: Influence of Processing Procedure on Dispersion of Titanium Dioxide and Photocatalytic Activity. *Polymer composites* 2011, 32: 519-528.
145. Aleksandra Buzarovska, Anita Grozdanov. Biodegradable Poly(L-Lactic Acid)/TiO₂ Nanocomposites: Thermal Properties and Degradation. *J App Polym Sci* 2012, 123: 2187-2193.
 146. (a)A.R. Boccaccini, L.-C. Gerhardt, S. Rebeling, J.J. Blaker. Fabrication, characterisation and assessment of bioactivity of poly(D,L lactid acid) (PDLLA)/TiO₂ nanocomposite films. *Composites: Part A* 2005, 36 :721–727.(b)Aldo R. Boccaccini, Jonny J. Blaker, Véronique Maquet, Wendy Chung, Robert Jérôme and Showan N. Nazhat. *Journal of Materials Science* 2006, 41(13), 3999-4008. Poly(D,L-lactide) (PDLLA) foams with TiO₂ nanoparticles and PDLLA/TiO₂-Bioglass® foam composites for tissue engineering scaffolds
 147. L.-C. Gerhardt, G. M. R. Jell and A. R. Boccaccini. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* 2007, 18(7), 1287-1298. Titanium dioxide (TiO₂) nanoparticles filled poly(d,l lactid acid) (PDLLA) matrix composites for bone tissue engineering
 148. E. Nanayakkara CE, Pettibone J, Grassian VH. Sulfur dioxide adsorption and photooxidation on isotopically-labeled titanium dioxide nanoparticle surfaces: roles of surface hydroxyl groups and adsorbed water in the formation and stability of adsorbed sulfite and sulfate. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2012,14, 6957-6966
 149. AchanaiBuasri, Nattawut Chaiyut, Chanon Kritsanakun, Chettha Phatkun, Tiwiwan Khunsri. Preparation and Properties of Nanocomposites Based on Poly (Lactic Acid) and Modified TiO₂. *Advanced Materials Research* 2012, 463-464: 519-522
 150. Aleksandra Buzarovska. PLA Nanocomposites with Functionalized TiO₂ Nanoparticles. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 2013, 52: 280-286.
 151. Ryoichi Hiroi, Suprakas Sinha Ray, Masami Okamoto, Takashi Shiroi. *Macromol. Rapid Commun.* 2004, 25, 1359–1364. Organically Modified Layered Titanate: A New Nanofiller to Improve the Performance of Biodegradable Polylactide
 152. Xili Lu, Xiuqian Lv, Zhijie Sun, Yufeng Zheng. *European Polymer Journal* 2008, 44(8), 2476-2481. Nanocomposites of poly(L-LACTIDE) and surface-grafted TiO₂ nanoparticles: Synthesis and characterization
 153. Park JT, Koh JH, Seo JA, Cho YS, Kim JH. Synthesis and characterization of TiO₂/Ag/polymer ternary nanoparticles via surface-initiated atom transfer radical polymerization. *Applied Surface Science* 2011, 257(20):8301–8306.
 154. Xu JZ, Zhao WB, Zhu JJ, Li GX, Chen HY. Fabricating gold nanoparticle–oxide nanotube

- composite materials by a self-assembly method. *J Colloid Interface Sci* 2005; 290: 450-454.
155. Cao Y, Yang W, Chen Y, Du H, Yue P. Effect of chemisorbed surface species on the photocatalytic activity of TiO₂ nanoparticulate films. *Appl Surf Sci* 2004; 236: 223-230.
156. Qiu Z, Pan H. Preparation, crystallization and hydrolytic degradation of biodegradable poly(L-lactide)/polyhedral oligomeric silsesquioxanes nanocomposite. *Compos Sci Technol* 2010; 70: 1089-1094.
157. Novak S, Druce J, Chen QZ, Boccaccini AR. TiO₂ foams with poly-(d,l-lactic acid) (PDLLA) and PDLLA/Bioglass® coatings for bone tissue engineering scaffolds. *J Mater Sci* 2009; 44: 1442-1448.
158. Jaroenworarluck A, Pijarn N, Kosachan N, Stevens R. Nanocomposite TiO₂-SiO₂ gel for UV absorption. *Chem Eng J* 2012; 181-182: 45-55.
159. Cheng P, Yang Z, Wang H, Cheng W, Chen M, Shangguan W, Ding G. TiO₂-graphene nanocomposites for photocatalytic hydrogen production from splitting water. *Int J Hydrogen Energy* 2012; 37: 2224-2230.
160. Zaidi L, Kaci M, Bruzaud S, Bourmaud A, Grohens Y. Effect of natural weather on the structure and properties of polylactide/Cloisite 30B nanocomposites. *Polym Degrad Stab* 2010; 95: 1751-1758.
161. Gardettea M, Thériasa S, Gardettea J-L, Murariuc M, Dubois P. Photooxidation of polylactide/calcium sulphate composites. *Polym Degrad Stab* 2011; 96: 616-623.
162. Therias S, Larché J-F, Bussiére P-O, Gardette J-L, Murariu M, Dubois P. Photochemical behavior of polylactide/ZnO nanocomposite films. *Biomacromolecules* 2012; 13: 3283-3291.
163. G. Socrates. Infrared and raman characteristic group frequencies: tables and charts (3rd edition). Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2001.
164. Lu X, Lv X, Sun Z, Zheng Y. Nanocomposites of poly(l-lactide) and surface-grafted TiO₂ nanoparticles: Synthesis and characterization. *Eur Polym J* 2008; 44: 2476-2481.
165. Ogino K, Chen J-S, Ober CK. Synthesis and characterization of thermally degradable polymer networks. *Chem Mater* 1998; 10: 3833-3838.
166. Chen H, Chen J, Chen J, Yang J, Huang T, Zhang N, Wang Y. Effect of organic montmorillonite on cold crystallization and hydrolytic degradation of poly(L-lactide). *Polym Degrad Stab* 2012; 97: 2273-2283.
167. Mo SD, Ching WY. Electronic and optical properties of three phases of titanium dioxide: Rutile, anatase, and brookite. *Phys Rev B* 1995; 51: 13023-13032.
168. Yin S, Hasegawa H, Maeda D, Ishitsuka M, Sato T. Synthesis of visible-light-active

- nanosize rutile titania photocatalyst by low temperature dissolution–reprecipitation process. *J Photochem Photobiol A: Chemistry* 2004; 163: 1-8.
169. Hirakawa T, Yawata K, Nosaka Y. Photocatalytic reactivity for $O_2^{\bullet-}$ and $OH^{\bullet}$ radical formation in anatase and rutile TiO_2 suspension as the effect of H_2O_2 addition. *Appl Catal A: Gen* 2007; 325: 105-111.
 170. Yasuda N, Wang Y, Tsukegi T, Shirai Y, Nishida H. Quantitative evaluation of photodegradation and racemization of poly(L-lactic acid) under UV-C irradiation. *Polym Degrad Stab* 2010; 95: 1238-1243.
 171. Di Lorenzo ML. Calorimetric analysis of the multiple melting behavior of poly(L-lactic acid). *J Appl Polym Sci* 2006; 400: 3145-3151.
 172. Zhang J, Tashiro K, Tsuji H, Domb AJ. Disorder-to-order phase transition and multiple melting behavior of poly(L-lactide) investigated by simultaneous measurements of WAXD and DSC. *Macromolecules* 2008; 41: 1352-1357.
 173. Wasanasuk K, Tashiro. Structural regularization in the crystallization process from the glass or melt of poly(L-lactic acid) viewed from the temperature-dependent and time-resolved measurements of FTIR and wide-angle/small-angle X-ray scatterings. *Macromolecules* 2011; 44: 9650-9660.
 174. Tsuji H, Tsuruno T. Accelerated hydrolytic degradation of poly(L-lactide)/poly(D-lactide) stereocomplex up to late stage. *Polym Degrad Stab* 2010; 95: 477-484.
 175. Delabarde C, Plummer CJG, Bourban P-E, Månson J-AE. Accelerated ageing and degradation in poly-L-lactide/hydroxyapatite nanocomposites. *Polym Degrad Stab* 2011; 96: 595-607.

附录一 发表和待发表的学术论文

- 王维维, 义正, 江龙, 淡宜. 聚乳酸大分子引发剂的一步法合成. 高分子材料科学与工程, 2010, 26(1): 12-15.
- W.-W. Wang, W.-Y. Ren, L. Jiang, Y. Dan. Synthesis and characterization of AB-type copolymers poly(L-lactide)-block-poly(methyl methacrylate) via a convenient route combining ROP and ATRP from a dual initiator. Journal of Applied Polymer Science 2010, 118(4): 2379–2388.
- W.-W. Wang, C.-Z. Man, C.-M. Zhang, L. Jiang, Y. Dan, T.-P. Nguyen. Stability of poly(l-lactide)/TiO₂ nanocomposite thin films under UV irradiation at 254 nm. Polymer Degradation and Stability 2013, 98(4): 885–893.
- W.-W. Wang, W.-Y. Ren, C.-M. Zhang, C.-Z. Man, . Jiang, T.-P. Nguyen, Y. Dan. Effects of (meth)acrylate blocks on the crystallinity, thermal properties and microscopic morphology of block copolymers of L-lactide and (meth)acrylate. Submitted to Journal of Macromolecular Science, Part B.
- W. Wang, C. Man, L. Jiang, Y. Liu, T. P. Nguyen, Y. Dan. The 6~(th) International Symposium on High-Tech Polymer Materials. 2010, Nov., Xiamen, China.
- C. Zhang, W. Wang, Y. Huang, Y. Pan, L. Jiang, Y. Dan, Y. Luo, Z. Peng. Thermal, mechanical and rheological properties of polylactide toughened by expoxidized natural rubber. Materials & Design 2013, 45: 198-205.
- 满长阵, 王维维, 任伍杨, 江龙, 淡宜. TiO₂ 与聚乳酸基体相互作用的研究. 2010 年全国高分子材料科学与工程研讨会学术论文集 (下册), 2010 年, 中国, 南昌.
- W. Ren, L. Jiang, W. Wang, Y. Dan. The application of copper(II) deactivator on the single-electron transfer living radical polymerization of tert-butyl acrylate, Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry 2010, 48(13): 2793–2797.
- C. Zhang, C. Man, W. Wang, L. Jiang, Y. Dan. Degradation of poly(L-lactide) films under ultraviolet irradiation and water bath. Polymer-Plastics Technology and Engineering 2011, 50: 810–817.
- 满长阵, 张春梅, 王维维, 江龙, 淡宜. 聚乳酸/TiO₂杂化薄膜的抗紫外光性能. 高分子

材料科学与工程, 2010, 26(12): 99-102, 107.

- C. Zhang, C. Man, Y. Pan, **W. Wang**, L. Jiang, Y. Dan. Toughening of polylactide with natural rubber grafted with poly(butyl acrylate). Polymer International 2011, 60(10):1548–1555.
- C. Man, C. Zhang, Y. Liu, **W. Wang**, W. Ren, L. Jiang, F. Reisdorffer, T. P. Nguyen, Y. Dan. Poly (lactic acid)/Titanium dioxide composites: Preparation and performance under ultraviolet irradiation. Polymer Degradation and Stability 2012, 97(6):856–862.
- Y. Huang, C. Zhang, Y. Pan, **W. Wang**, L. Jiang, Y. Dan. Study on the effect of dicumyl peroxide on structure and properties of poly(lactic acid)/natural rubber blend. Journal of Polymers and the Environment 2013, 21:373-387.
- 淡宜, 满长阵, 张春梅, **王维维**, 刘一鸣, 江龙. 聚乳酸环境降解规律及调控. 2010 年全国高分子材料科学与工程研讨会学术论文集 (下册), 2010 中国江西南昌.

附录二 声 明

本人声明所呈交的学位论文是本人在导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。据我所知，除了文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得四川大学或其他教育机构的学位或证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示谢意。

本学位论文成果是本人在四川大学读书期间在导师指导下取得的，论文成果归四川大学所有，特此声明。

指导老师：

学生：

致 谢

本论文是在我的导师淡宜教授与 Thien-Phap Nguyen 教授的悉心指导下完成的。两位导师知识渊博、治学严谨、待人宽厚、诲人不倦，不仅传授给我专业知识和科研技能，也在生活上给予细致的关怀，教导为人处事之道，让我终生受益。本论文从课题的提出、实验方案的确定，到结论的讨论分析、论文修改成稿，两位老师无不倾注了大量的心血，做出了大量的辛苦工作，在此，谨向两位老师致以最真挚的感谢和崇高敬意。

在四川大学工作期间得到了陈山玉、江龙老师以及课题组其他同事的大力支持和帮助。任伍扬博士、陈姝帆博士、徐守斌博士在开展实验及完成论文的过程中，开展了积极的讨论，使我的研究工作能够继续进行，特致深深谢意。感谢课题组满长阵、杨海刚、徐腊梅、宋远卿、张春梅、王聪、陈冲、黄云等同学在研究工作中给予的帮助；同时，感谢高分子材料工程国家重点实验室、四川大学高分子研究所刘艳、羊彦衡老师，四川大学分析测试中心核磁实验室，华西药学院核磁实验室以及高分子科学与工程学院赵凌老师的大力协助与指导给对本论文测试方面的支持和协助。

在法国工作期间得到了 Philippe Le Rendu 教授，Frederic Reisdorffer，徐俨等博士生的大力帮助，感谢法国南特大学，法国国家科研中心 IMN 研究所的老师对于本论文测试方面的支持和协助。

本论文工作得到国家自然科学基金 (NO.50873067)、教育部博士点专项基金 (NO.20110181110032)、2011 年中法合作项目 NSFC-CNRS (NO. 51011130288)、2012 年中法合作项目 NSFC-CNRS (NO. 51211130101) 的资助。

最后，谨将此论文献给我的父母、家人，感谢他们在我们求学生涯中不仅给予我物质上的支持，也在精神上不断鼓励我，让我不断努力奋进！谢谢你们！

