

聚乙交酯非等温结晶行为研究

喻祖圣¹, 郑翔睿¹, 奚桢浩^{1,2*}, 赵玲^{1,2}

(1.华东理工大学上海市多相结构材料化学工程重点实验室, 上海 200237;

2.过程系统工程教育部工程研究中心(华东理工大学), 上海 200237)

摘要: 利用差示量热扫描热分析仪(DSC)测得了不同降温速率下聚乙交酯的非等温结晶的温度-热焓曲线。分别通过Ozawa法、Jeziorny法和莫志深法对聚乙交酯的非等温结晶机理进行了分析。Ozawa法结果表明: 在给定的温度范围内, Ozawa法并不适用于描述聚乙交酯的非等温结晶行为; Jeziorny法结果表明: 不同降温速率下聚乙交酯结晶过程的Avrami指数 n 值接近4, 聚乙交酯非等温结晶为均相成核、晶粒三维增长的过程; 莫志深法结果表明: Avrami指数与Ozawa指数的比值 a 基本无变化, 动力学参数 $f(T)$ 的值随降温速率增加逐渐增大, 即在更快的降温速率下, 聚乙交酯结晶更充分, 可获得更高的结晶度。通过Kissinger方程计算得到聚乙交酯结晶扩散活化能为-66.9 kJ/mol。

关键词: 聚乙交酯; 非等温结晶; Jeziorny法; 莫志深法; 活化能

中图分类号: TQ317.9

文献标志码: A

Nonisothermal Crystallization Behavior of Biodegradable Polyglycolide

YU Zu-sheng¹, ZHENG Xiang-rui¹, XI Zhen-hao^{1,2*}, ZHAO Ling^{1,2}

(1. Shanghai Key Laboratory of Multiphase Materials Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China; 2. Research Center of Process System Engineering (East China University of Science and Technology), Ministry of Education, Shanghai 200237, China)

Abstract: The nonisothermal crystallization temperature-enthalpy curves of polyglycolide (PGA) were obtained by Differential Scanning Calorimeter (DSC) at different cooling rate ranged from 2.5 °C/min to 20 °C/min. The relation of relative crystallinity of PGA and crystallization time at different cooling rate were also obtained as S shape curves, which showed that crystallization rate increased with the increase of cooling rate. Compared with Ozawa method, the Jeziorny method and Mo's method were both successfully applied to describe the nonisothermal crystallization behavior of PGA, respectively. The results of Jeziorny method showed that the Avrami exponent (n) at different cooling rate ranged from 3.72 to 3.96, which was apparently close to 4, indicating

收稿日期: 2018-07-13

基金项目: 十三五国家重点研发计划(2016YFB0302701); 国家自然科学基金(21676083); 上海市启明星计划项目(16QB140130); 中央高校基本科研业务费专项资金(22221817014)和111项目(B08021)

作者简介: 喻祖圣(1991-), 男, 山东泰安人, 硕士, 研究方向为聚合反应工程。E-mail: Yu-Zusheng@foxmail.com

通信联系人: 奚桢浩, 副教授, E-mail: zhxi@ecust.edu.cn

that the nonisothermal crystallization of PGA was a process of homogeneous nucleation with three-dimensional growth. The results of Mo's method showed that the specific value of Avrami exponent and Ozawa exponent "a" kept invariant regardless of the change of cooling rate. The kinetic parameter "f(T)" increased gradually with the increasing of cooling rate, revealing higher degree of crystallinity can be obtained at higher cooling rate. The value of activation energy of crystallization of PGA, calculated by Kissinger equation for the linear relationship between $\ln(\phi/T_p^2)$ and $1/T_p$, was -66.9 kJ/mol.

Key words: polyglycolide; nonisothermal crystallization; Jeziorny method; Mo's method; activation energy

聚乙交酯(PGA)是最简单的线形脂肪族聚酯^[1]。聚乙交酯的合成方法主要有乙醇酸的缩聚、乙交酯的开环聚合以及卤代乙酸酯的固相缩聚,其中乙交酯开环聚合是合成高分子量聚乙交酯最常用的方法。聚乙交酯结晶度高达45%,高于大部分高分子材料^[2],除高氟化溶剂外几乎不溶于所有常见的有机溶剂,其纤维制品等具有高强度、高模量等优异的理化性能^[3];同时聚乙交酯因其独特的生物相容性和降解性^[4],目前被广泛应用于医用缝合线、药物传送载体和细胞培养支架等,在生物医学领域具有极高价值^[5]。在聚乙交酯的加工过程中,如挤出^[6]、熔融纺丝^[7]等,均伴随着聚合物复杂的结晶过程。因此,研究聚乙交酯的非等温结晶行为对于控制聚合物结晶度、调节制品的力学性能等具有十分重要的意义。

对于聚乙交酯结晶方面的研究多集中于晶体结构及共聚物结晶两个方面。Chatani^[8]通过X射线衍射研究表明聚乙交酯晶胞为包含两条平面锯齿构象分子链的斜方晶系。De Oca^[9]等对聚乙交酯样品进行广角X射线衍射(WAXS)和X射线小角散射(SAXS)研究,结果表明随着过冷度的增大结晶速率显著加快。王雨民^[10]等利用DSC法研究了聚乙丙交酯共聚物的结晶行为,表明乙交酯质量分数的增加可有效增加共聚物的结晶速率。

对于聚合物非等温结晶行为的分析,多数是通过差示扫描量热法(DSC)^[11-13]。非等温结晶过程较为复杂,目前可见于文献报道的数据处理方法多种多样^[14],如Jeziorny法^[15-16]、Ozawa法^[17]、莫志深法^[18-19]等,这些方法可适用于不同的聚合物体系。前人研究表明,Jeziorny法、莫志深法运用于聚乙丙交酯共聚物及聚乳酸的结晶行为研究效果较好^{[4][20-21]}。本文针对乙交酯开环聚合所得的聚乙交酯产品(特性黏度 0.849 dL/g,系统研究了其非等温结晶行为,并运用Jeziorny法、莫志深法对结晶过程进行分析,拟合获得了结晶动力学参数,研究结果可为聚乙交酯的应用加工提供重要的数据支持。

1 实验部分

1.1 原料

乙交酯($C_4H_4O_4$, 质量分数 99%, 笛柏化学),辛酸亚锡($C_{16}H_{30}O_4Sn$, 质量分数 99%, Adamas),月桂醇($C_{12}H_{26}O$, 质量分数 95%, Adamas)。

1.2 聚乙交酯合成

用微量进样器取一定量辛酸亚锡的甲苯溶液及月桂醇注入反应器(辛酸亚锡与月桂醇的物质的量均为乙交酯摩尔量的 0.05‰), 将反应器放入真空烘箱中, 在 60 °C、1 mmHg 条件下烘 30 min 以脱除甲苯。之后取出, 向反应器中持续通入氮气(1 L/min), 并快速加入 20 g 乙交酯, 将反应器放入恒温油浴槽中加热至 200 °C 使乙交酯熔融, 同时开启机械搅拌, 15 min 后即可得到聚乙交酯产物^[22](熔点为 224 °C, 以六氟异丙醇为溶剂时聚乙交酯的特性黏度值为 0.849 dL/g, 黏均分子量约为 72000^[23])。

1.3 表征

采用差式扫描量热仪(美国 TA 公司 DSC2910, 温度范围-170~350 °C)测定聚乙交酯非等温结晶过程中热焓随温度的变化。取聚乙交酯粉末 5 mg 于试样皿, 均匀铺满后压封, 在氮气氛中以 10 °C/min 的速率升温至 245 °C, 保温 5 min 以消除热历史, 然后分别以 2.5 °C/min、5 °C/min、10 °C/min、15 °C/min、20 °C/min 的降温速率(ϕ)降至 25 °C 并记录不同降温速率下的结晶过程热行为曲线。

2 结果与讨论

2.1 聚乙交酯的非等温结晶行为

聚乙交酯样品在不同降温速率下的非等温结晶曲线如图 1 所示。由图 1 得到的聚乙交酯非等温结晶过程的初始结晶温度(T_0)、结晶时间(t_{max})、结晶焓变(ΔH)及结晶峰值温度(T_p)数据列于表 1。聚乙交酯样品的放热结晶峰在不同冷却速率下均为单峰, 且随着降温速率的增大 T_0 从 201 °C 降至 193 °C, T_p 从 188 °C 降至 179 °C, t_{max} 从 11.9 min 降至 1.49 min, ΔH 从 -70.1 J/g 降至 -79.1 J/g。上述现象的出现是由高分子链运动的松弛特性决定的。聚乙交酯结晶过程中, 高分子链段从无规线团变为规整晶格需要消耗一定的时间对其自身构象进行调整。高分子链段的运动能力与温度有关, 温度越高, 运动能力越强, 链段的构象调整便越迅速。在非等温结晶过程中, 降温速率越慢, PGA 分子链段运动能力降低得越慢, 规整排列越快, 晶核生成和晶体成长越快, 且由于在高温区间停留时间较长, 越容易生成完整的晶体。从下表中数据可以看出, T_0 、 T_p 、 t_{max} 和 ΔH 均受到了 ϕ 的影响。 ϕ 越大, T_0 和 T_p 越低, t_{max} 越短, ΔH 越大。

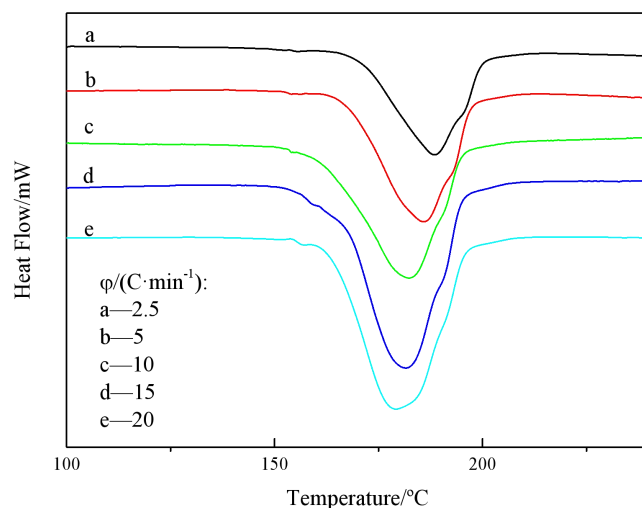


图 1 聚乙交酯的非等温结晶曲线

Fig. 1 Nonisothermal crystallization curves of PGA

表 1 聚乙交酯的非等温结晶参数

Table 1 Nonisothermal crystallization parameters of PGA

$\phi / (^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1})$	$T_0/^{\circ}\text{C}$	$T_p/^{\circ}\text{C}$	t_{\max}/min	$\Delta H / (\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$
2.5	201	188	11.9	-70.1
5	197	185	5.85	-75.0
10	195	182	3.17	-75.9
15	193	181	1.93	-78.9
20	193	179	1.49	-79.1

2.2 聚乙交酯相对结晶度与时间的关系

假定聚乙交酯开始结晶的时刻为 t_0 ，则达到某一结晶度时所对应的时刻 t 及该时刻的相对结晶度 (X) 可以通过公式 (1)、(2) 求得，继而求得聚乙交酯相对结晶度 X 与时间 t 的关系，如图 2 所示。不同降温速率下聚乙交酯的相对结晶度随时间的变化均呈 S 形曲线，相对结晶度初期变化缓慢，中段迅速增大，在达到一定程度后增速变缓，直至基本不变；此外，结晶过程降温速率越大，聚乙交酯结晶速率越快，达到同样结晶度所需的时间越短，表现为中段结晶过程的斜率越大。

$$t = \frac{T_0 - T}{\phi} \quad (1)$$

$$X = \frac{\int_{t_0}^t \frac{dH}{dt} dt}{\int_{t_0}^{t_{\max}} \frac{dH}{dt} dt} \quad (2)$$

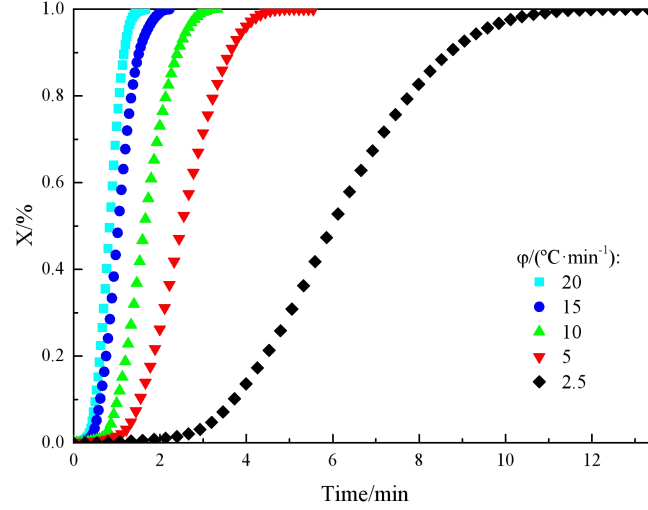


图 2 聚乙交酯相对结晶度与时间关系

Fig. 2 Relation between crystallization time and relative crystallinity of PGA

2.3 聚乙交酯结晶机理分析

(1) Ozawa 法

以晶核的产生及晶体的生长为基础, 基于 Evans 理论, 导出的温度不同时相对结晶度与降温速率之间的关系如下^[24]:

$$\ln(1 - X) = -G(T)\phi^m \quad (3)$$

上式可转换为:

$$\lg[-\ln(1 - X)] = \lg G(T) - m \lg \phi \quad (4)$$

其中, $G(T)$ 是非等温条件下结晶过程冷却函数, 与成核方式、成核速率、晶核的生长速率等因素有关, 是温度的函数, m 为 Ozawa 指数。对聚乙交酯的非等温结晶过程进行 Ozawa 分析, 得到 170 °C、175 °C、180 °C 条件下的 $\lg[-\ln(1-X)]$, 并对 $\lg \phi$ 作图, 结果见于图 3。

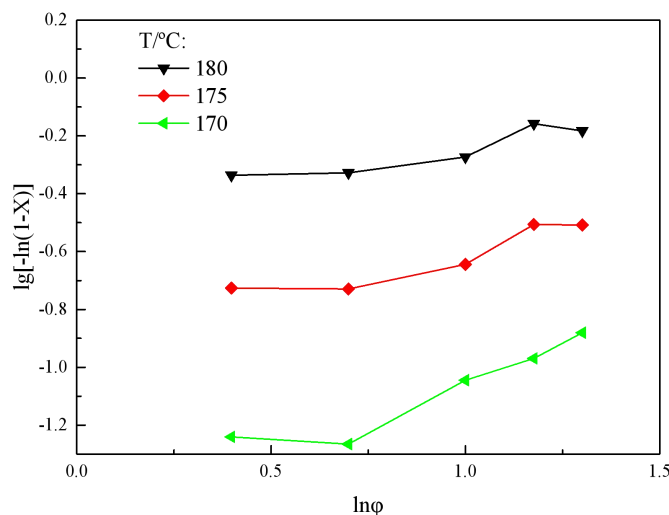


图3 聚乙交酯 $\lg[-\ln(1-X)]$ 与 $\lg\phi$ 关系

Fig. 3 Relation between $\lg[-\ln(1-X)]$ and $\lg\phi$ of PGA

相关研究表明, Ozawa 方法并不适用于所有的聚合物, 如对聚己内酯^[25]或聚 2-吡咯烷酮^[10]等物质。由图 3 可以看出, $\lg[-\ln(1-X)]$ 与 $\lg\phi$ 并无明显的线性关系, 表明 Ozawa 法也不适用于聚乙交酯非等温结晶过程的处理。

(2) Jeziorny 法

根据 Kolmogoroff-Avrami-Evans 理论, 可在特定的成核动力学、线生长速率和结晶形态条件下获得如下方程:

$$1 - X = e^{-Zt^n} \quad (5)$$

其中, Z 为复合结晶速率常数, 与晶体的线性生长速率和成核方式有关; n 为 Avrami 指数, 与结晶过程的生长维度及成核机理有关。

Jeziorny 指出^[26], 在用非等温结晶动力学常数 Z_n 对结晶速率常数 Z 进行修正之后, 可以用 Avrami 方程解析等速变温 DSC 曲线。 Z_n 与 Z 的关系如公式 (6) 所示:

$$\lg Z_n = \frac{\lg Z}{\phi} \quad (6)$$

修正后的公式 (5) 可变为:

$$\lg[-\ln(1 - X)] = \lg Z_n + n \lg t \quad (7)$$

将图 2 所示实验数据代入, 结果见图 4。拟合结果表明, $\lg[-\ln(1-X)]$ 与 $\lg t$ 线性相关性较好。相应的线性拟合所得 n 、 Z 、 Z_n 值见表 2。直线斜率即 Avrami 指数 n 的值较为接近 4, 表明聚乙交酯在非等温条件下的结晶是均相成核, 晶粒三维增长的过程。此外, Z_n 随降温速率的增大而增大, 表明降温越快, 聚乙交酯

结晶速率越快, 与图 2 所得结果一致。

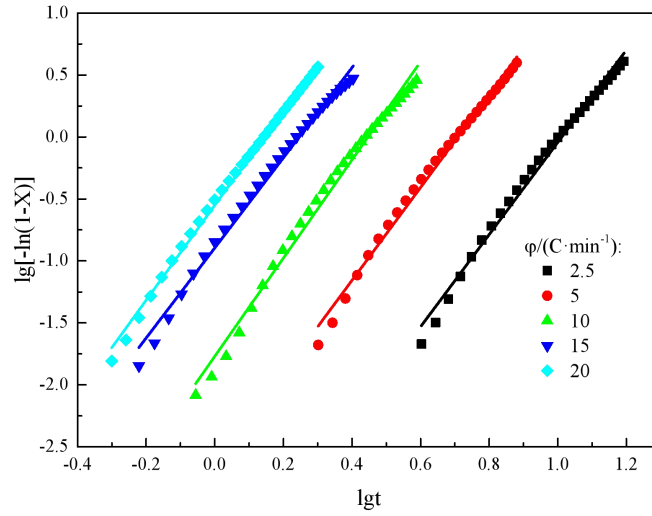


图 4 聚乙交酯 $\lg[-\ln(1-X)]$ 与 $\lg t$ 关系

Fig. 4 Relation between $\lg[-\ln(1-X)]$ and $\lg t$ of PGA

表 2 由 Jeziorny 法计算所得聚乙交酯结晶参数

Table 2 Parameters of PGA calculated by Jeziorny method

$\phi / (^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1})$	n	Z	Z_n
2.5	3.72	0.000173	0.0311
5	3.75	0.00220	0.292
10	3.96	0.0171	0.671
15	3.63	0.132	0.874
20	3.83	0.281	0.944

(3) 莫志深法

莫志深指出可将 Avrami 方程和 Ozawa 方程相结合来分析非等温结晶过程, 方程如下^[27]:

$$\lg \phi = \lg f(T) - a \lg t \quad (8)$$

$$f(T) = \left[\frac{k(T)}{Z} \right]^{1/m} \quad (9)$$

$$a = n/m \quad (10)$$

其中 $f(T)$ 为动力学参数, 表示结晶速率的快慢, $f(T)$ 越大, 聚合物的结晶速率越低, 其物理意义为在单位时间内, 聚合物要达到某一结晶度必需的冷却速率值。采用莫志深法对 DSC 数据进行拟合, 可得斜率为 $-a$,

截距为 $\lg[f(T)]$ 的 $\ln\phi$ 与 $\lg t$ 线性关系图, 见图 5。

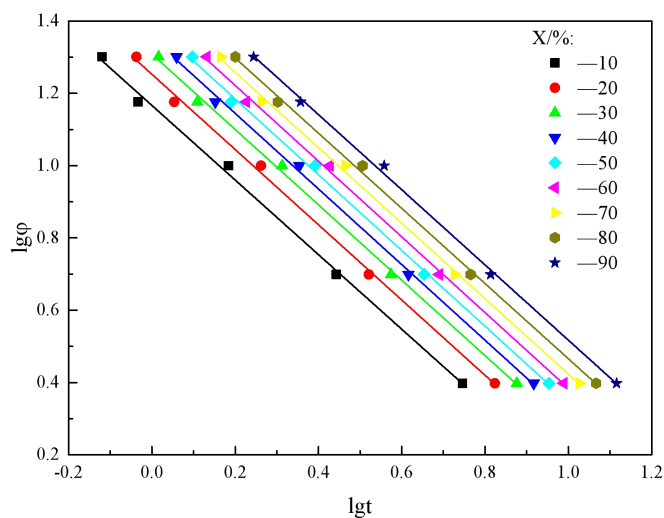


图 5 聚乙交酯 $\lg\phi$ 与 $\lg t$ 关系

Fig. 5 Relationship between $\lg\phi$ and $\lg t$ of PGA

从图 5 可以看出, $\ln\phi$ 和 $\lg t$ 具有良好的线性关系, 这说明莫志深法可以应用于聚乙交酯非等温结晶行为分析。此外, 不同温度下 a 和 $f(T)$ 的值汇总于表 3。由表 3 可知, a 几乎不变, 而 $f(T)$ 随着相对结晶度 X 的增大而逐渐增大, 这说明更高的降温速率更有利于聚乙交酯在单位时间内获得更高的结晶度。

表 3 聚乙交酯在不同结晶度下 $f(T)$ 及 a

Table 3 $f(T)$ and a of PGA at different crystallinity

$X/\%$	$f(T)$	a	$X/\%$	$f(T)$	a
10	1.17	-1.03	60	1.43	-1.05
20	1.25	-1.04	70	1.47	-1.04
30	1.31	-1.04	80	1.51	-1.04
40	1.35	-1.05	90	1.56	-1.04
50	1.39	-1.05			

2.4 聚乙交酯结晶扩散活化能

采用 Kissinger 方程^[28]计算了聚乙交酯结晶扩散活化能。Kissinger 方程为:

$$\frac{d[\ln(\phi/T_p^2)]}{d(1/T_p)} = -\frac{\Delta E}{R} \quad (11)$$

其中 R 为气体常数。

将上述方程进行积分, 并分别将 $\ln(\phi/T_p^2)$ 对 $1/T_p$ 作图, 得到图 6。直线的斜率即 $-\Delta E/R$, 进而求得聚乙

交酯的结晶扩散活化能为-66.9 kJ/mol。

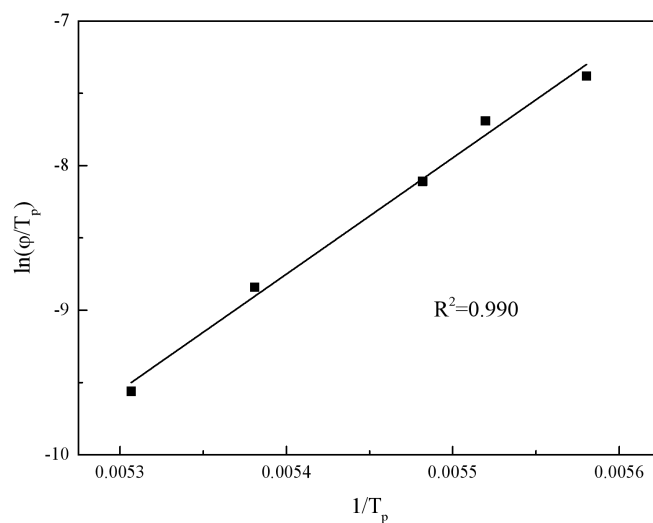


图 6 聚乙交酯 $\ln(\phi/T_p^2)$ 与 $1/T_p$ 关系

Fig. 6 Relationship between $\ln(\phi/T_p^2)$ and $1/T_p$ of PGA

3 结 论

(1) 通过DSC分析对聚乙交酯非等温结晶行为进行研究, 降温速率越大, 聚乙交酯初始结晶温度 T_0 和结晶峰值温度 T_p 越低, 结晶时间 t_{max} 越短, 结晶焓变 ΔH 越大。

(2) 通过 Jeziorny 法、莫志深法对聚乙交酯的非等温结晶机理进行分析, 聚乙交酯的结晶是均相成核、三维生长的过程, 且更高的降温速率更有利于聚乙交酯在单位时间内获得更高的结晶度。

(3) 计算所得聚乙交酯的结晶扩散活化能为-66.9 kJ/mol。

参考文献:

- [1] GILDING D K, REED A M. Biodegradable polymers for use in surgery polyglycolic/poly(lactic acid) homo-and copolymers: 1 [J]. Polymer, 1979, 20(12): 1459-1464.
- [2] 汪朝阳,赵耀明.聚乙醇酸类生物降解高分子[J].广州化学,2004,29(1):50-57.
- [3] 蔡晴,王常勇.乙交酯/丙交酯共聚物的体内外降解行为及生物相容性研究[J].功能高分子学报,2000,13(3):249-254.
- [4] YOU Y, MIN B M, LEE S J, et al. In vitro degradation behavior of electrospun polyglycolide, polylactide, and poly(lactide-co-glycolide) [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2005, 95(2): 193-200.
- [5] DUTTA S, W-C HUNG, B-H HUANG, et al. Recent developments in metal-catalyzed ring-opening polymerization of lactides and glycolides: preparation of polylactides, polyglycolide, and poly(lactide-co-glycolide) [M]. Berlin: Springer, 2011: 219-283.
- [6] KOVALCHUK A, FISCHER W, EPPL M. Controlled Release of Goserelin from Microporous Polyglycolide and Polylactide [J]. Macromolecular Bioscience, 2010, 5 (4): 289-298.
- [7] 杨庆,沈新元,郑志清,等.聚乙交酯纤维纺丝工艺研究[J].合成纤维,2006,35(2):18-21.
- [8] CHATANI Y, SUEHIRO K, ÔKITA Y, et al. Structural studies of polyesters. I. Crystal structure of polyglycolide[J]. Macromolecular Chemistry and Physics, 1968, 113 (1): 215-229.
- [9] OCA, H M D, WARD I M, KLEIN P G, et al. Solid state nuclear magnetic resonance study of highly oriented poly(glycolic acid) [J]. Polymer, 2004, 45 (21): 7261-7272.
- [10] 王雨民,睦伟民,屠天民,等.聚乙交酯及聚乙丙交酯的结晶行为研究[J].东华大学学报(自然科学版),1991,5(3):16-23.
- [11] Yu C, BAO J, XIE Q, et al. Crystallization behavior and crystalline structural changes of poly(glycolic acid) investigated via temperature-variable WAXD and FTIR analysis [J]. CrystEngComm, 2016, 18 (40): 7894-7902.
- [12] 徐丽,李若云,郑娜,等.聚乳酸-聚乙二醇单甲醚共混体系的调制DSC分析[J].功能高分子学报,2016,29(1):36-42.
- [13] 黄文景,陈涛,赵黎明,等.聚2-吡咯烷酮的非等温结晶动力学[J].功能高分子学报,2017,30(3):314-320.
- [14] 张桂新,任佳伟,王婷兰,等.竹纸浆纤维增强聚丁二酸丁二醇酯的非等温结晶动力学[J].功能高分子学报,2015,28(4):393-397.
- [15] SHI N, DOU Q. Non-isothermal cold crystallization kinetics of poly(lactic acid)/poly(butylene adipate-co-terephthalate)/treated calcium carbonate composites [J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2015, 119 (1): 635-642.

- [16] ACHLA, MAITI S, JACOB J. Nonisothermal crystallization and microstructural behavior of poly (ϵ -caprolactone) and granular tapioca starch-based biocomposites [J]. *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, 2017, 22 (3): 222-236.
- [17] BIN-DAHMAN O A, SHEHZAD F, AL-HARTHI M A. Influence of graphene on the non-isothermal crystallization kinetics of poly (vinyl alcohol)/starch composite [J]. *Journal of Polymer Research*, 2018, 25 (1): 5.
- [18] CHEN T, ZHANG J. Non-isothermal cold crystallization kinetics of poly (ethylene glycol-co-1, 4-cyclohexanedimethanol terephthalate)(PETG) copolyesters with different compositions [J]. *Polymer Testing*, 2015, 48(1): 23-30.
- [19] HAO Y, YANG H, ZHANG H, et al. Miscibility, Crystallization Behaviors and Toughening Mechanism of Poly (butylene terephthalate)/Thermoplastic Polyurethane Blends [J]. *Fibers and Polymers*, 2018, 19 (1): 1-10.
- [20] 边新超,冯立栋,陈志明,等.聚乳酸的非等温结晶行为[J].应用化学,2016,33(7):766-773.
- [21] JIANG L, LI Y, MA B, et al. Effect of Bamboo Fiber Length on Mechanical Properties, Crystallization Behavior, and in Vitro Degradation of Bamboo Fiber/Nanohydroxyapatite/Poly (lactic-co-glycolic) Composite [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2018, 57 (13): 4585-4591.
- [22] KAIHARA S, MATSUMURA S, MIKOS A G, et al. Synthesis of poly(L-lactide) and polyglycolide by ring-opening polymerization [J]. *Nature Protocols* 2007, 2 (11): 2767-2771.
- [23] 田俊凯,崔爱军,陆卫良,等.聚羟基乙酸(PGA)分子量测定的方法研究[J].高分子通报,2012(8):98-104.
- [24] OZAWA T. Kinetics of nonisothermal crystallization [J]. *Polymer*, 1971,12(3): 150-158.
- [25] 崔广军,王扬,李海东.聚己内酯的非等温结晶动力学研究[J].中国塑料,2008,(11):15-18.
- [26] JEZIORNY A. Parameters characterizing the kinetics of the nonisothermal crystallization of poly(ethylene terephthalate) determined by DSC [J]. *Polymer*, 1978, 19(10): 1142-1144.
- [27] 莫志深.一种研究聚合物非等温结晶动力学的方法[J]高分子学报,2008(7):656-661.
- [28] KISSINGER H E. Variation of peak temperature with heating rate in different thermal analysis [J]. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, 1956, 57(4): 217-221.