

改性纳米 SiO₂ 填充 PLA/PBAT 复合体系的 结晶动力学研究

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2017.03.002

周志斌¹ 刘跃军^{1,2}
刘小超¹

1. 湖南工业大学

包装新材料与技术重点实验室
湖南 株洲 412007

2. 厦门理工学院

聚合物加工原理与应用重点实验室
福建 厦门 361024

摘要: 利用 Avrami 方程, 研究 PLA 及 PLA/PBAT/SiO₂ 复合材料的等温结晶动力学, 研究结果表明: PLA 及其共混物的 Avrami 指数 n 值分别为 2.06~2.29 和 1.91~3.05; 样品的结晶常数 $K(T)$ 、半结晶时间 $t_{1/2}$ 和结晶速率 $\tau_{1/2}$ 均随结晶温度的升高先增大后减小; 在相同的结晶温度条件下, PLA/PBAT/SiO₂ 样品的 $K(T)$ 和 $t_{1/2}$ 均高于纯 PLA 的。采用改进的 Avrami 方程, 分析 PLA 及 PLA/PBAT/SiO₂ 复合材料样品的非等温结晶过程。研究结果表明: PLA 及其共混物的 Avrami 指数 n_1 数值范围为 1.31~4.88, 表明晶体生长模式均为二维生长和三维生长并存; 所有样品的 n_1 均随着升温速率的增大而增大, 且 n_1 均小于 n_2 , Z_{c1} 和 Z_{c2} 也随升温速率的增大而增大。基于 Mo 方程分析结果与基于改进的 Avrami 方程分析结果一致, 进一步证实了纳米 SiO₂ 的引入提高了 PLA 的结晶速率; 且 PLA/PBAT/SiO₂ 样品的结晶活化能 ΔE 均大于纯 PLA 的, 说明 PBAT 及 SiO₂ 的引入阻碍了 PLA 主链的链段向晶体生长表面的迁移过程。
关键词: 聚乳酸; 聚乙二酸-对苯二甲酸-丁二酯; 纳米二氧化硅; 结晶动力学

中图分类号: TB332

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2017)03-0009-16

0 引言

聚合物的结晶是材料加工成型过程中一个极为重要的过程。聚合物的结晶过程通常分为两个阶段: 成核和增长, 其中结晶速率包含成核速率和晶粒生长速率, 两者共同决定聚合物的全程结晶速率。对于结晶性或半结晶性热塑性高聚物, 如果其分子链的结构

及结晶条件不同, 其结晶速率会有较大不同。结晶速率对材料的结晶形态和结晶度影响极大, 而结晶形态及结晶度对材料制品的力学性能有着直接影响, 因此, 研究聚合物的结晶动力学对于聚合物的加工及其应用具有理论和实践上的指导意义^[1-2]。

聚乳酸 (polylactic acid, PLA) 是半结晶性热塑性高分子聚合物, 在成型加工过程中, 其结晶速

收稿日期: 2016-09-14

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (11372108), 湖南省自然科学基金资助项目 (14JJ5021), 厦门理工学院高层次人才基金资助项目 (YKG14035R)

作者简介: 周志斌 (1989-), 男, 湖南衡阳人, 湖南工业大学硕士生, 主要研究方向为生物降解材料,
E-mail: 1163750946@qq.com

通信作者: 刘跃军 (1970-), 男, 湖南攸县人, 湖南工业大学教授, 博士, 主要从事包装新材料与技术方面的教学与研究,
E-mail: yjliu_2005@126.com

率极慢^[3-7]。本文采用差示扫描量热仪 (differential scanning calorimeter, DSC), 研究 PLA 及 PLA/ 聚己二酸 / 对苯二甲酸丁二酯 (poly(butyleneadipate-co-terephthalate), PBAT) /SiO₂ 复合材料在等温条件和非等温条件下的熔融行为及结晶动力学。利用 Avrami 方程对 PLA 及 PLA/PBAT/SiO₂ 复合材料的等温结晶动力学进行分析, 并采用 Hoffman-Weeks 理论计算其平衡熔点; 采用经 Jeriorny 修正的 Avrami 方程和 Mo 方程研究 PLA 及 PLA/PBAT/SiO₂ 复合材料的非等温结晶动力学, 并用 Kissinger 理论计算其结晶活化能。

1 实验材料及方法

1.1 材料与仪器

材料: PLA, 4032D, 美国 Nature Works LLC 公司; PBAT, Ecoflex F Blend C1200, 德国 BASF 公司; 纳米 SiO₂, 粒度为 15 nm, 纯度 >99.5%, 长沙晶康新材料科技有限公司。

仪器: 差示扫描量热仪, Q20, 美国 TA 仪器公司; 真空干燥箱, ZKG-4048, 上海实验仪器厂有限公司。

1.2 测试与表征

样品的等温结晶与非等温结晶过程在 N₂ 气氛下进行。等温结晶过程为: 首先, 从室温以 20 °C /min 的升温速率升温至 190 °C, 熔融 5 min, 以消除热历史; 然后, 以 10 °C /min 的降温速率冷却至某一温度 (85, 95, 105, 115, 125 °C) 进行等温结晶 30 min; 其后, 以 20 °C /min 的升温速率升温至 190 °C。非等温结晶过程为: 首先, 从室温以 20 °C /min 的升温速率升温至 190 °C, 熔融 5 min, 以消除热历史; 然后, 以 20 °C /min 的降温速率冷却至室温; 其后, 分别以 1.25, 2.50, 5.00, 7.50, 10.00 °C /min 的升温速率升温至 190 °C。

实验中, PLA 与 PBAT 的质量比皆为 85:15, 复合材料 PLA/PBAT/SiO₂ 的配方设计如表 1 所示。

表 1 复合材料 PLA/PBAT/SiO₂ 的配方设计
Table 1 Recipes of PLA/PBAT/SiO₂ composites %

实验组	PLA	PBA	nano-SiO ₂
1	85.0	15.0	0
2	84.1	14.9	1.0
3	82.4	14.6	3.0
4	80.7	14.3	5.0
5	79.1	13.9	7.0

2 结果与讨论

2.1 PLA 及 PLA/PBAT/SiO₂ 复合材料等温结晶动力学分析

2.1.1 基于 Avrami 方程的等温结晶

聚合物的等温结晶过程通常采用 Avrami 方程来分析其球晶在相互碰撞之前的生长过程。Avrami 方程为:

$$X(t) = 1 - \exp[-K(T)t^n] \quad (1)$$

式中: $X(t)$ 为结晶时间为 t 时的相对结晶度; n 为常数, 其数值由结晶成核以及生长模式决定; $K(T)$ 为速率, min^{-1} 。

$X(t)$ 等于结晶时间为 t 时产生的总热量 (Q_t) 与结晶时间为无穷大时产生的总热量 (Q_∞) 的比值, 其方程为:

$$X(t) = Q_t / Q_\infty = \int_0^t (dH/dt) dt / \int_0^\infty (dH/dt) dt \quad (2)$$

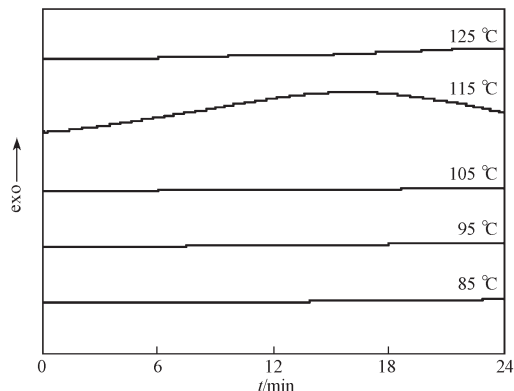
式中 dH/dt 为结晶放热速率。

式 (2) 可变换为:

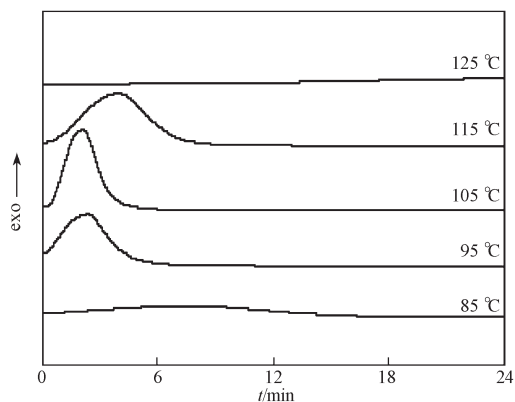
$$\lg[-\ln(1-X(t))] = n \lg t + \lg K(T) \quad (3)$$

$\lg[-\ln(1-X(t))]$ 对 $\lg t$ 作图将产生 1 条直线, 由该直线的斜率和截距可分别计算得到 Avrami 指数 n 以及结晶速率常数 $K(T)$ 的值。

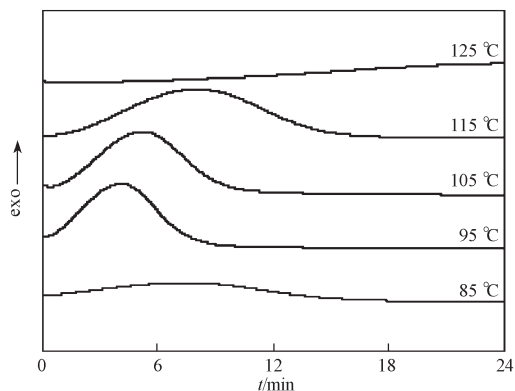
图 1 为 PLA 及 PLA/PBAT/SiO₂ 复合材料在不同结晶温度下热流随时间的变化曲线。由图 1 可知, 当结晶温度升高时, 结晶放热峰变宽, 结晶完成所需要的时间变长。同时, 复合材料样品即使在更高的温度下等温结晶, 其结晶完成所需的时间也较 PLA 短。所有样品的热流曲线随着结晶温度的升高均先向左移动然后向右移动, 表明结晶温度不同程度地影响其结晶过程。



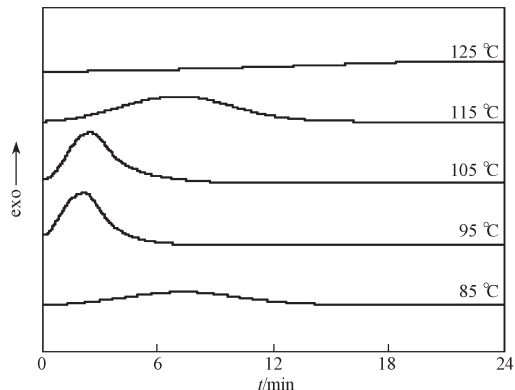
a) 纯 PLA



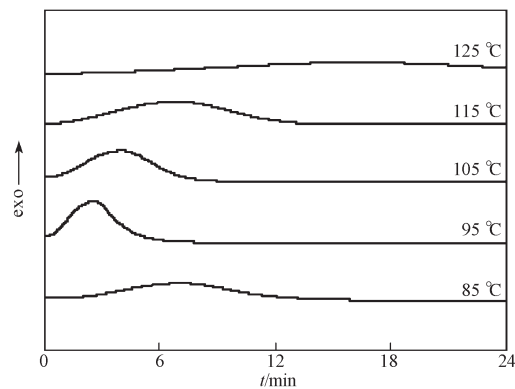
b) 实验组 1



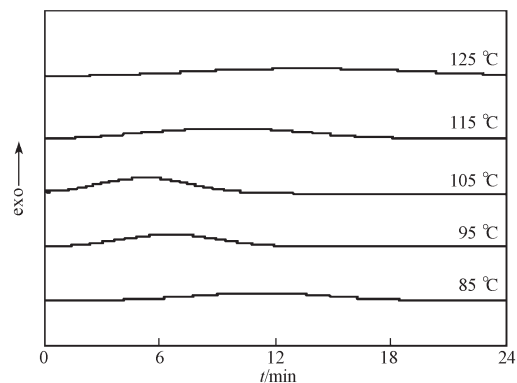
c) 实验组 2



d) 实验组 3



e) 实验组 4



f) 实验组 5

图 1 PLA 及其复合材料等温结晶热流随时间的变化曲线

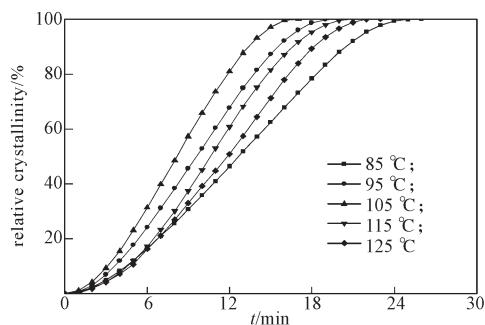
Fig. 1 Heat flow versus time curves on isothermal crystallization of PLA and its composite

对放热曲线求积分, 可得到某时刻 t 的相对结晶度, 用 $X(t)$ 表示:

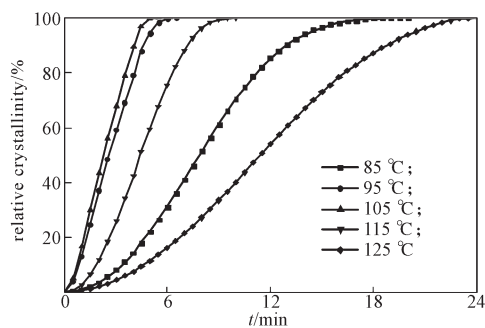
$$X(t) = \frac{X_c(t)}{X_c(t \rightarrow \infty)} = \frac{\int_0^t \frac{dH_c(t)}{dt} dt}{\int_0^\infty \frac{dH_c(t)}{dt} dt} \quad (4)$$

式中: $X_c(t)$ 及 $X_c(t \rightarrow \infty)$ 分别为 t 时刻及结晶完成时的相对结晶度; dH/dt 为 t 时刻结晶热流率。

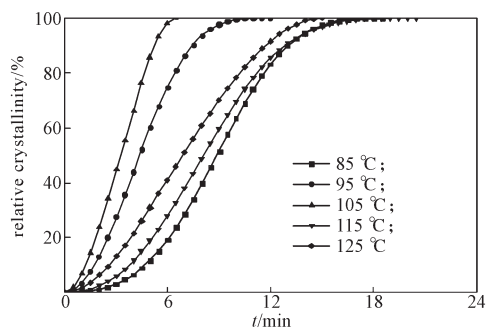
图 2 为 PLA 及 PLA/PBAT/SiO₂ 复合材料在不同结晶温度下相对结晶度随时间的变化曲线。从图 2 中可以看出, 随结晶温度的升高, 结晶时间先缩短后延长, 表明样品的结晶速率先升高后降低。



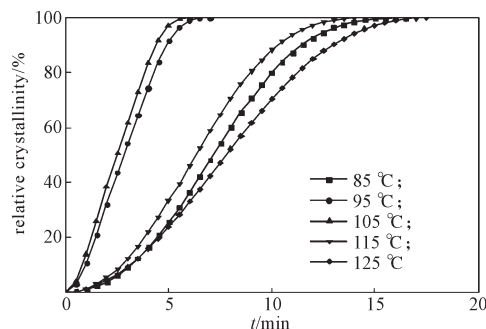
a) 纯 PLA



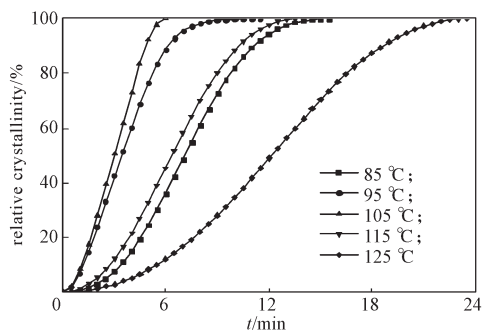
b) 实验组 1



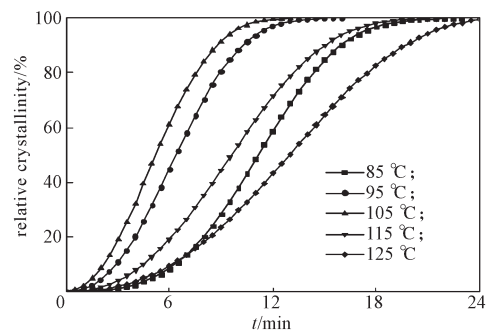
c) 实验组 2



d) 实验组 3



e) 实验组 4



f) 实验组 5

图2 PLA及其复合材料等温结晶时
相对结晶度随时间的变化曲线Fig. 2 Relative crystalline versus time curves on
isothermal crystallization of PLA and its composite

图3所示为 $\lg[-\ln(1-X(t))]$ 与 $\lg t$ 的关系曲线,根据图中直线的斜率和截距可以计算得到样品的Avrami指数 n 以及结晶速率常数 $K(T)$,其数值列于附表1中。

$K(T)$ 数值随结晶温度的升高先增大后减小,说明随着结晶温度的升高,样品的成核和生长速率先升高后下降。在相同的结晶温度下,复合材料样品的 $K(T)$ 值均高于PLA的,表明PBAT与 SiO_2 的加入均提高了PLA的结晶速率,晶体生长对时间的依赖性降低。

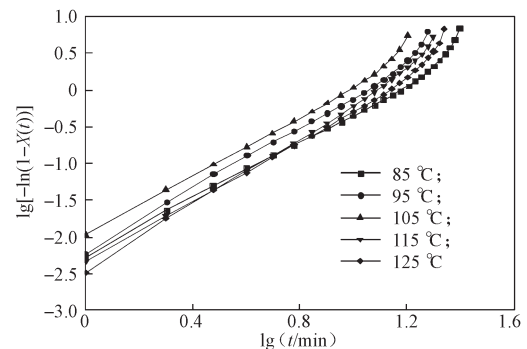
由附表1可知,PLA及其复合材料的Avrami指数 n 的范围分别为2.06~2.29和1.91~3.05, n 值为非整数,表明结晶的成核和生长有多个模式^[8]。复合材料样品的 n 值均大于纯PLA的,表明复合材料样品的成核机理主要是异相成核,而纯PLA为均相成核和异相成核相结合。

均相成核是由链的聚集自发产生,需要的时间较长,而异相成核在样品达到等温结晶温度的同时就已经形成^[9]。因此,均相成核需要更长的时间以及更低的结晶温度。

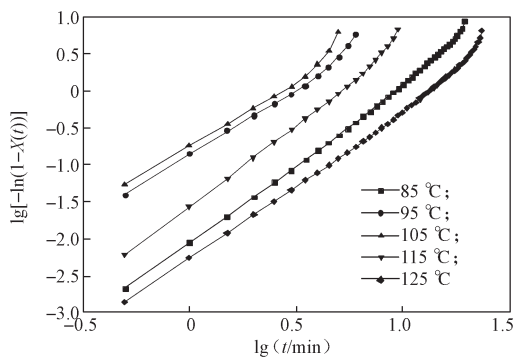
半结晶时间($t_{1/2}$)是指聚合物结晶度达到其最终结晶度的一半所需要的时间。 $t_{1/2}$ 的数值越大,说明其结晶速率越慢。 $t_{1/2}$ 与结晶速率参数 $K(T)$ 之间的关系为:

$$K(T) = \ln 2 / t_{1/2}^n \quad (5)$$

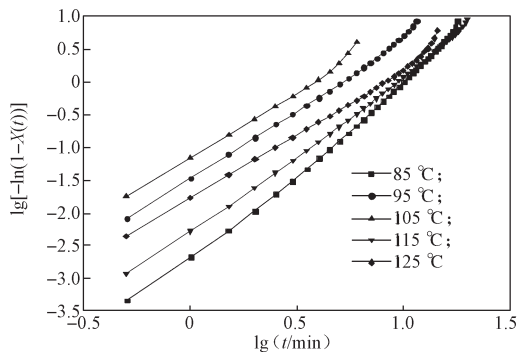
根据方程(5)计算得到的 $t_{1/2}$ 值与从图2得到的 $t_{1/2}$ 值相同,表明Avrami方程能准确分析PLA以及复合材料的等温结晶过程。对所有样品来讲, $t_{1/2}$ 值均随着等温结晶温度的升高先减小后增大。复合材料样品的 $t_{1/2}$ 值均小于纯PLA的,表明纳米 SiO_2 可起到异相成核作用。



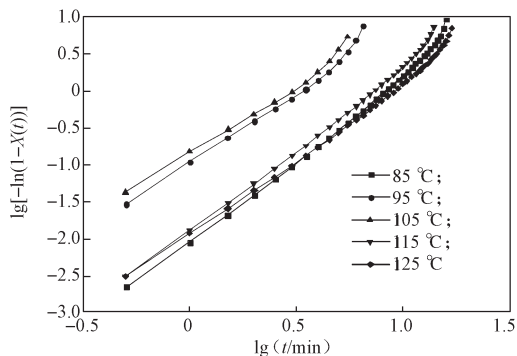
a) 纯 PLA



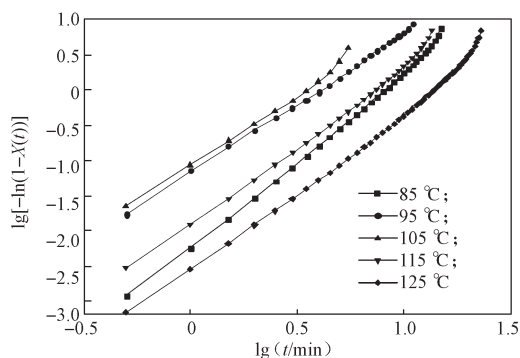
b) 实验组 1



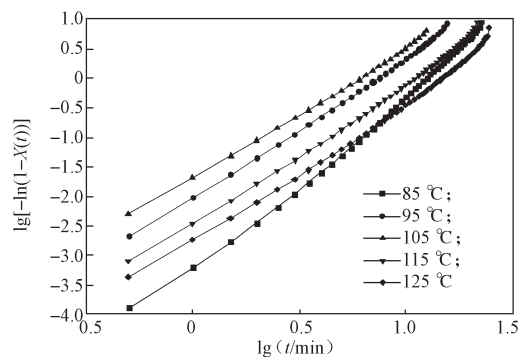
c) 实验组 2



d) 实验组 3



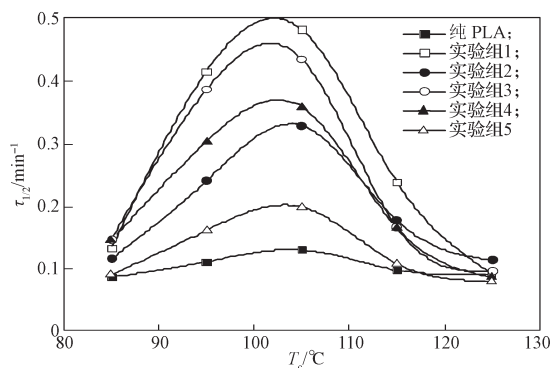
e) 实验组 4



f) 实验组 5

图 3 PLA 及其复合材料等温结晶的 $\lg[-\ln(1-X(t))]$ 随 $\lg t$ 的变化曲线Fig.3 $\lg[-\ln(1-X(t))]$ versus $\lg t$ curves on isothermal crystallization of PLA and its composite

图 4 为 PLA 及 PLA/PBAT/ SiO_2 复合材料的结晶温度 T_c 与结晶速率 $\tau_{1/2}$ 的关系曲线。由图 4 可知, 所有样品随着结晶温度的升高, 结晶速率均呈先升高后降低的趋势, 出现这种趋势的原因是: 结晶速率的两种普遍相对效应之间的平衡^[10]。结晶速率的不断变化表明了 PLA 及其复合材料在低温和高温范围内有着不同的结晶行为。这与 Yasuniwa 等^[11] 报道的 PLA 结晶行为类似。此外, 实验组样品的结晶速率均大于纯 PLA 的。

图 4 PLA 及其复合材料等温结晶的 $\tau_{1/2}$ 随 T_c 的变化曲线
Fig. 4 $\tau_{1/2}$ versus T_c curves on isothermal crystallization of PLA and its composite

2.1.2 平衡熔点

结晶性聚合物的平衡熔点 (T_m^0) 是研究其结晶行为的一个重要热力学参数。通常通过 Hoffman-Weeks 理论^[12] 线性外推法得到 T_m^0 , 其公式^[10] 为:

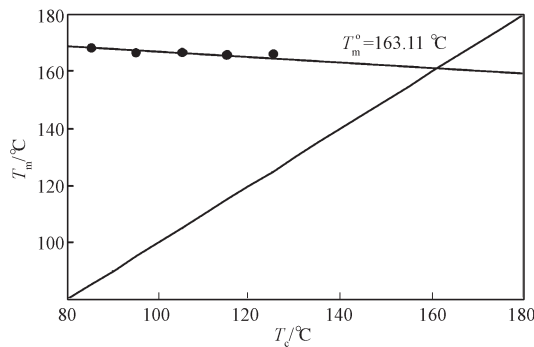
$$T_m = \frac{T_c}{2\beta} + T_m^0 \left(1 - \frac{1}{2\beta}\right), \quad (6)$$

式中: $\beta = \sigma_e / \sigma l_e$, 其中 σ 为折叠表面自由能, l 为片晶厚度, e 表示平衡条件; T_m^0 为平衡熔点; T_m 为熔融温度。

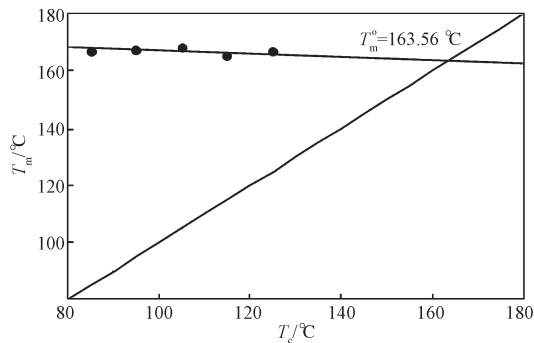
样品在一系列结晶温度 (T_c) 下等温结晶, 待结晶完成后, 以 20 °C/min 的速率从 T_c 升温到 190 °C, 测得对应的一系列熔点。 T_m 对 T_c 作图得到一条直线, 其与 $T_m = T_c$ 这条直线的交点即为 T_m^0 。

图 5 所示为 PLA 及 PLA/PBAT/SiO₂ 复合材料的线性 Hoffman-Weeks 曲线, 由此得到的 T_m^0 值列于附表 1 中。

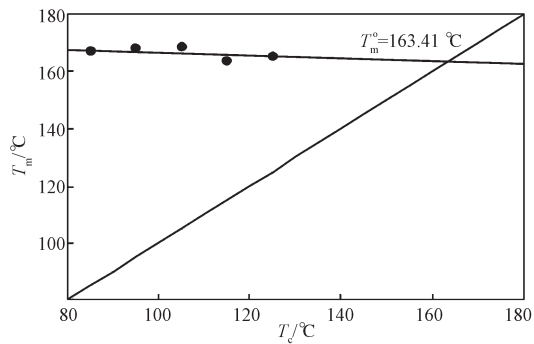
从附表 1 可以看出, PLA 及其复合材料的平衡熔点分别为 163.11, 163.56, 163.41, 165.14, 162.75, 164.74 °C。



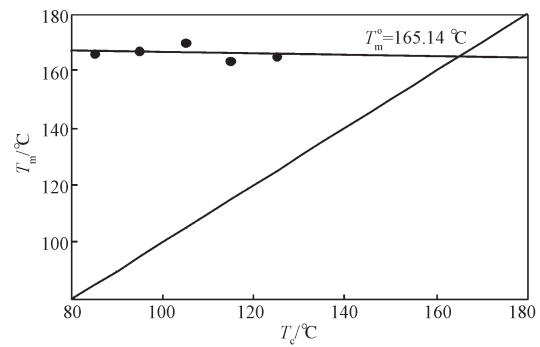
a) 纯 PLA



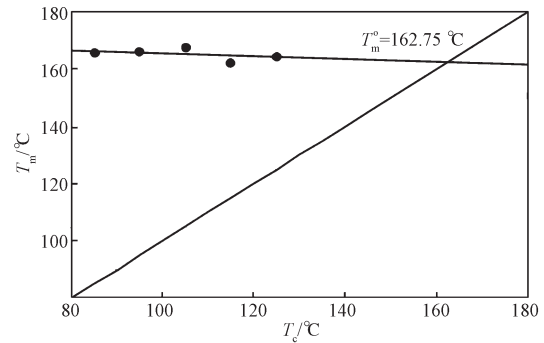
b) 实验组 1



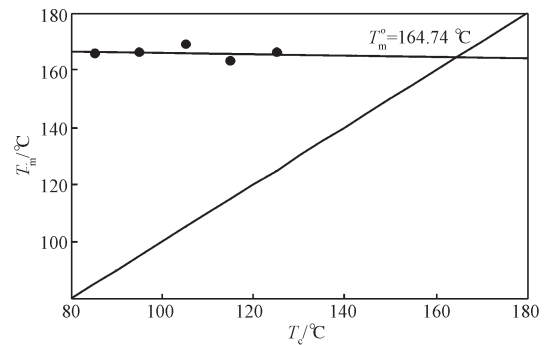
c) 实验组 2



d) 实验组 3



e) 实验组 4



f) 实验组 5

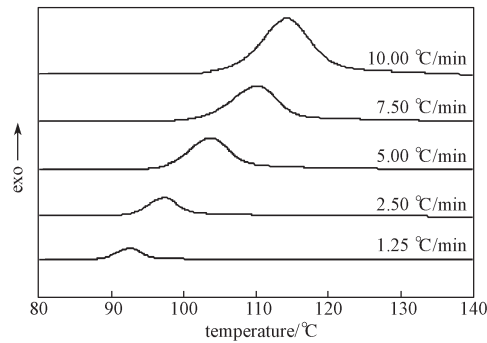
图 5 PLA 及其复合材料等温结晶的 Hoffman-Weeks 曲线

Fig. 5 Hoffman-Weeks curves on isothermal crystallization of PLA and its composite

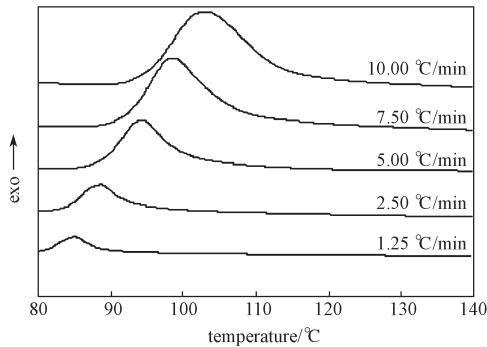
2.2 PLA 及 PLA/PBAT/SiO₂ 复合材料非等温结晶动力学分析

聚合物的非等温结晶过程更接近于其实际生产中的加工条件, 因此, 研究聚合物的非等温结晶动力学具有非常重要的意义。PLA 及其复合材料样品在不同升温速率下非等温结晶热流随温度的变化曲线如图 6 所示。由图 6 可知, 随着升温速率的加快, 所有样品的起始结晶温度 (T_0) 及峰值结晶温度 (T_p) 均向高温移动, 同时放热峰变宽, 这是由于结晶过程中形成的不完善晶体开始增多所致^[12]。所有样品的

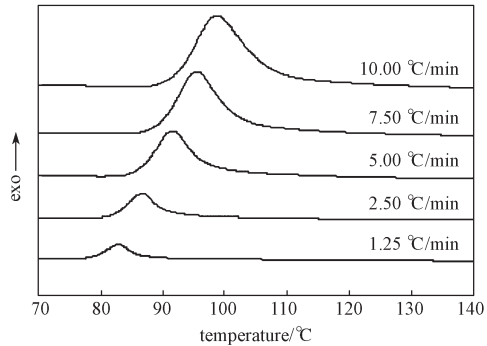
T_o 、 T_p 参数列于表 2 中。由表 2 可知, 在相同的升温速率下, 复合材料样品的 T_p 均低于纯 PLA 的。另外, 在相同的升温速率下, 复合材料样品的 T_p 随着 SiO₂ 填充量的增加而逐渐降低。该现象表明 SiO₂ 的加入能有效地促进 PLA 的冷结晶成核。



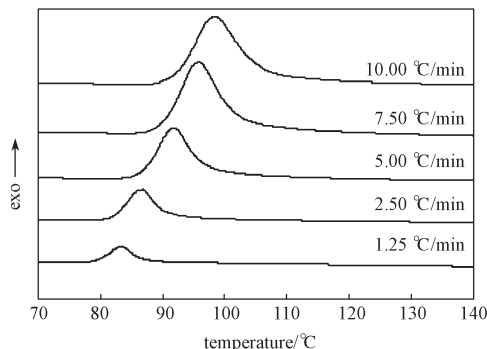
a) 纯 PLA



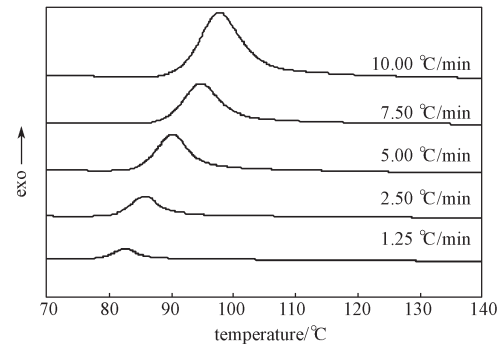
b) 实验组 1



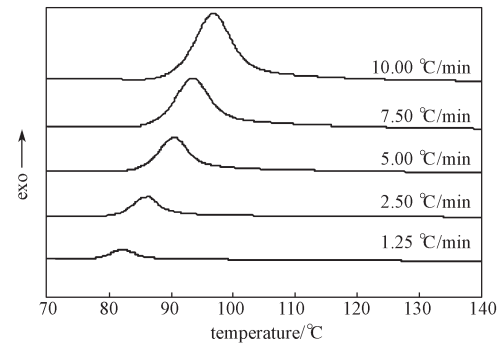
c) 实验组 2



d) 实验组 3



e) 实验组 4



f) 实验组 5

图 6 PLA 及其复合材料非等温结晶的热流随温度的变化曲线

Fig. 6 Heat flow versus temperature curves on nonisothermal crystallization of PLA and its composite

聚合物的相对结晶度 $X(T)$ 可由公式 (7) 计算得到:

$$X(T) = \frac{X_c(T_o)}{X_c(T_\infty)} = \frac{\int_0^T \frac{dH_c(t)}{dt} dt}{\int_0^\infty \frac{dH_c(t)}{dt} dt} \quad (7)$$

式中: T 是时间为 t 时的结晶温度;

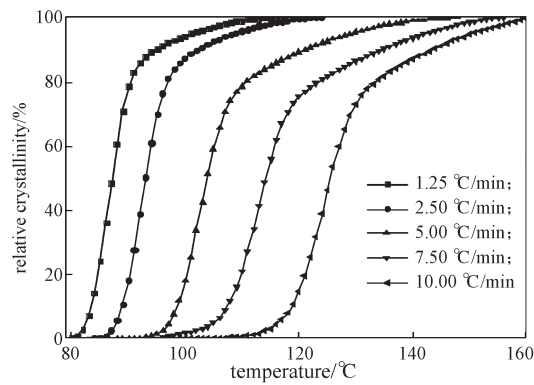
T_o 是结晶开始时的温度;

T_∞ 是结晶结束时的温度;

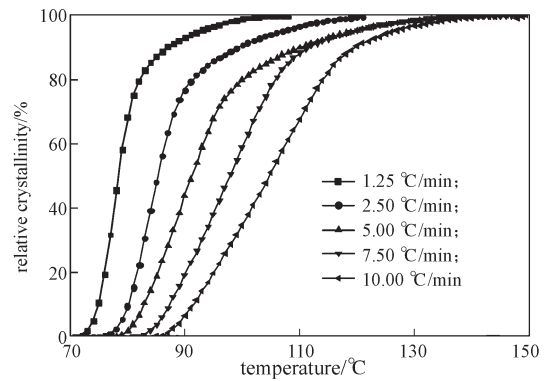
dH_c 是无穷小的 dT 温度范围内所释放的结晶焓。

图 7 为 PLA 及 PLA/PBAT/SiO₂ 复合材料在不同升温速率下非等温结晶的相对结晶度随温度的变化曲线。

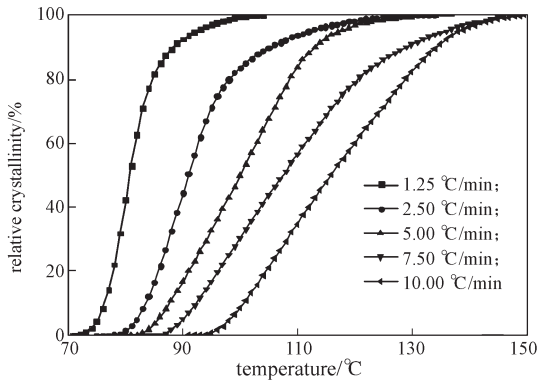
图 7 中所有曲线均表现为 S 形, 表明这些聚合物的结晶过程分为 3 个阶段: 缓慢的成核阶段、快速的初级结晶阶段以及缓慢的次级结晶阶段。同时, 随着升温速率的增大, 相对结晶度曲线向高温方向移动, 这说明升温速率的加快使基体在低温时没有充分的时间形成晶核。



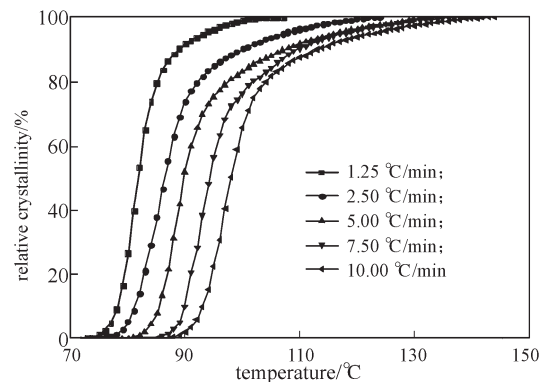
a) 纯 PLA



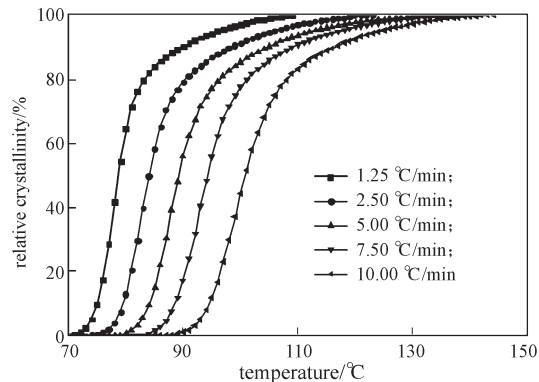
e) 实验组 4



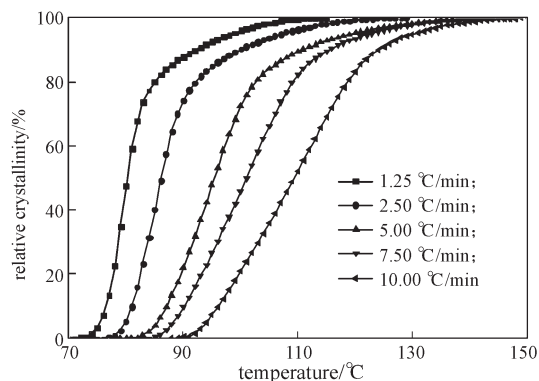
b) 实验组 1



f) 实验组 5



c) 实验组 2



d) 实验组 3

图 7 PLA 及其复合材料非等温结晶的
相对结晶度随温度的变化曲线Fig. 7 Relative crystallinity versus temperature curves
on nonisothermal crystallization of PLA and its composite

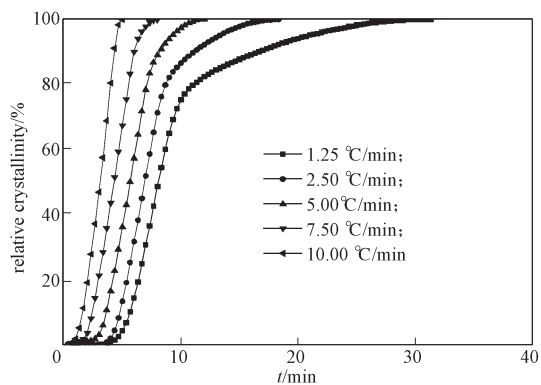
对于非等温结晶过程, 结晶温度 (T) 可通过关系式 (公式 (8)) 转化为结晶时间:

$$t = \frac{|T_0 - T|}{\phi}, \quad (8)$$

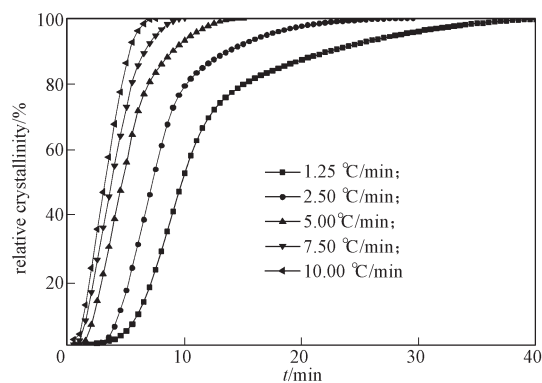
式中 ϕ 为升温速率, $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

图 8 所示为 PLA 及 PLA/PBAT/SiO₂ 复合材料在不同升温速率下非等温结晶的相对结晶度随时间的变化曲线。

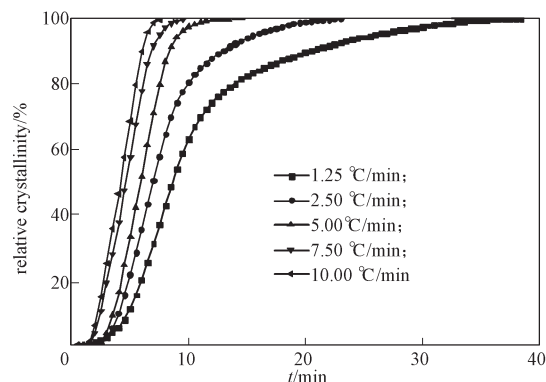
从图 8 中可以看出, PLA 及 PLA/PBAT/SiO₂ 复合材料样品的 $X_c(T)-t$ 曲线均随着升温速率的加快逐渐向左移动。其中, 样品的半结晶时间 $t_{1/2}$ 由图可直接得出, 其数值列于表 2 中。由表 2 可知, PLA 及其复合材料样品的 $t_{1/2}$ 均随着升温速率的增大而减小。在相同的升温速率下, 复合材料样品的 $t_{1/2}$ 小于 PLA 的, 表明纳米 SiO₂ 可起到异相成核的作用, 从而促进 PLA 主链的结晶。



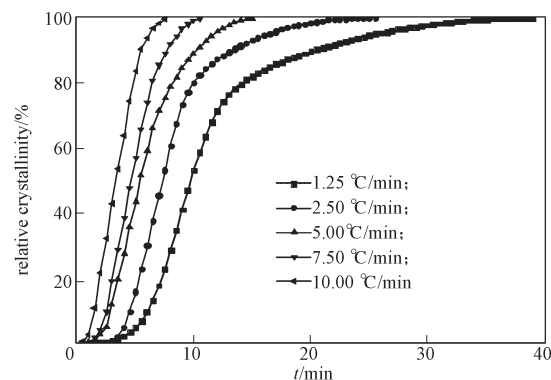
a) 纯 PLA



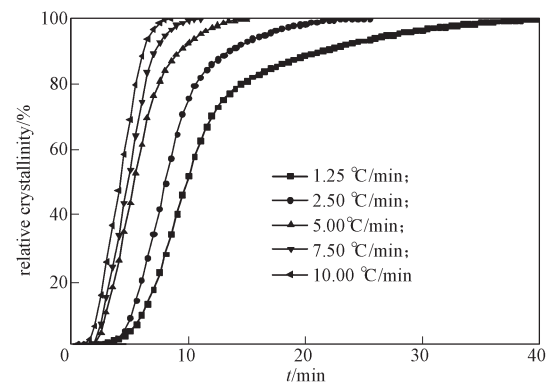
e) 实验组 4



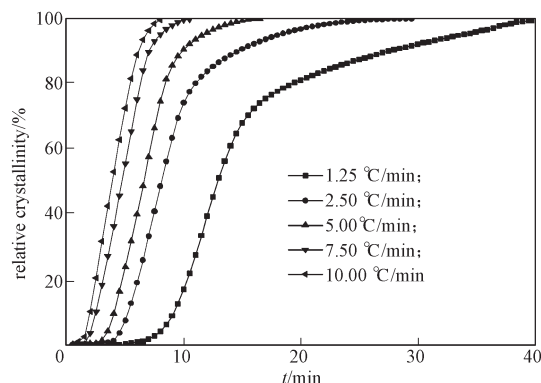
b) 实验组 1



f) 实验组 5



c) 实验组 2



d) 实验组 3

图 8 PLA 及其复合材料非等温结晶的
相对结晶度随时间的变化曲线Fig. 8 Relative crystallinity versus time curves on
nonisothermal crystallization of PLA and its composite

2.2.1 基于 Ozawa 方程的非等温结晶分析

通常, Ozawa 理论可被用来分析聚合物的非等温结晶动力学, 该理论假定非等温结晶过程由无数个小的等温结晶过程组成^[13]。根据 Ozawa 理论, 聚合物的相对结晶度 $X(T)$ 与结晶温度 T 的关系如下:

$$X(T) = 1 - \exp[-K(T)/\phi^m], \quad (9)$$

$$\lg[-\ln(1-X(T))] = \lg K(T) - m \lg \phi. \quad (10)$$

式中: m 为 Ozawa 指数, 其数值取决于结晶生长维数; $K(T)$ 为总的结晶速率, min^{-1} 。

如果 Ozawa 方程能够准确描述纯 PLA 及复合材料样品的非等温结晶动力学, 那么对其作图将产生一系列平行的直线, 由直线的斜率和截距可求得动力学参数 m 和 $K(T)$ 。

图 9 为 PLA 及 PLA/PBAT/SiO₂ 复合材料在不同温度下 $\lg[-\ln(1-X(T))]$ 对 $\lg \phi$ 的关系图。从图中可以看出, 得到的曲线均为非线性, 表明 Ozawa 方程不能准确描述 PLA 及复合材料样品的非等温结晶过程。

这是因为非等温结晶的结晶速率不再是一个常数，而是时间和升温速率的函数，因此，Ozawa 方程将非等温结晶作为类等温结晶是有问题的^[14]。此外，Ozawa 方程没有考虑到聚合物的次级结晶^[15]。后续研究发现，所有样品的非等温结晶过程中均发生了次级结晶。因此，Ozawa 方程对于研究本体系是不适用的。

表 2 纯 PLA 及 PLA/PBAT/SiO₂ 复合材料的 T_o 、 T_p 及 $t_{1/2}$
Table 2 T_o , T_p and $t_{1/2}$ on nonisothermal crystallization of PLA and its composite

实验组	$\phi / (^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1})$	$T_o / ^{\circ}\text{C}$	$T_p / ^{\circ}\text{C}$	$t_{1/2} / \text{min}$
纯 PLA	1.25	79.01	91.36	12.11
	2.50	82.90	97.56	10.34
	5.00	87.73	105.47	8.45
	7.50	93.01	110.26	6.40
	10.00	97.25	114.24	4.73
1	1.25	70.69	83.68	8.72
	2.50	74.15	89.83	6.94
	5.00	79.56	95.63	5.62
	7.50	82.36	99.33	4.77
	10.00	90.11	101.76	4.17
2	1.25	69.13	81.68	9.81
	2.50	73.59	87.84	7.35
	5.00	76.94	92.85	5.55
	7.50	81.56	95.62	4.78
	10.00	85.96	98.43	4.15
3	1.25	70.14	80.45	12.89
	2.50	73.29	84.69	8.83
	5.00	76.89	89.84	6.07
	7.50	81.21	93.21	4.76
	10.00	88.97	95.86	3.93
4	1.25	68.68	79.21	9.78
	2.50	73.12	83.88	7.22
	5.00	76.13	89.43	4.75
	7.50	80.59	92.22	3.72
	10.00	85.43	94.43	3.19
5	1.25	68.13	77.03	10.14
	2.50	71.56	81.31	7.31
	5.00	75.54	87.07	5.45
	7.50	80.02	90.71	4.53
	10.00	85.12	93.48	3.89

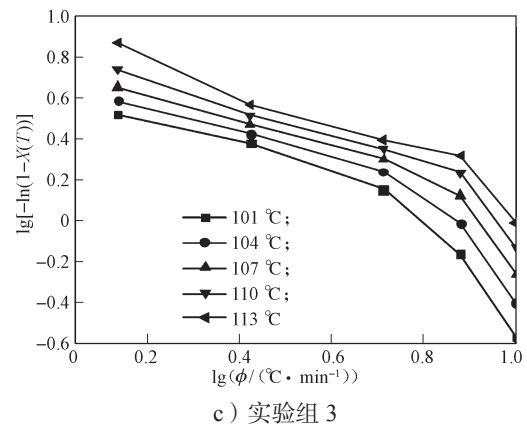
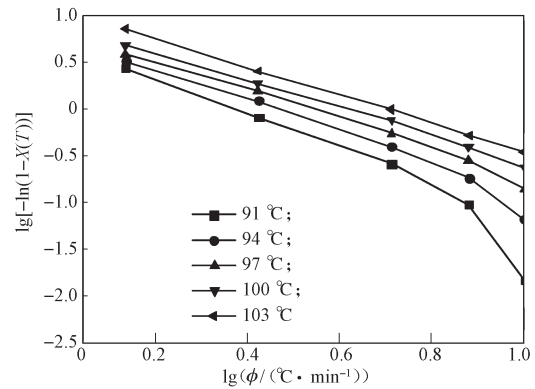
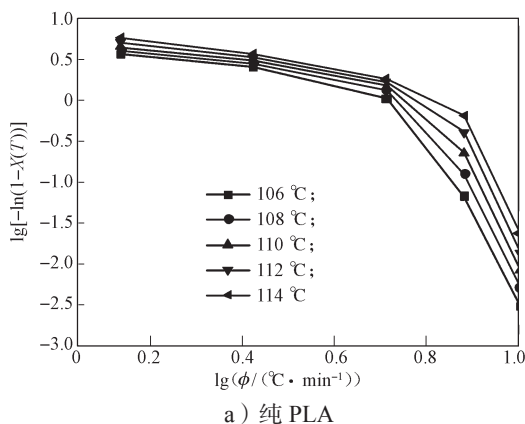


图 9 PLA 及其复合材料非等温结晶的 $\lg[-\ln(1-X(T))]$ 随 $\lg \phi$ 的变化曲线

Fig. 9 $\lg[-\ln(1-X(T))]$ versus $\lg \phi$ curves on

nonisothermal crystallization of PLA and its composite

2.2.2 基于 Avrami 方程的非等温结晶分析

聚合物的非等温结晶动力学通常可通过 Avrami 方程来分析，在这种情况下，其方程形式为：

$$1 - X(T) = \exp[-(Z_t t^n)], \quad (11)$$

$$\text{或 } \lg[-\ln(1-X(T))] = \lg Z_t - n \lg t. \quad (12)$$

式中： $X(T)$ 为相对结晶度；

n 为 Avrami 指数，其数值取决于结晶的成核和生子模式；

Z_t 为结晶速率， $^{\circ}\text{C} / \text{min}$ 。

考虑到非等温结晶特性，为了得到在归一化升温速率下的结晶速率常数，A. Jeziorny^[16] 提出需要将 Z_t 修正为 Z_c ，其公式如下：

$$\lg Z_c = \frac{\lg Z_t}{\phi}. \quad (13)$$

图 10 为 PLA 及 PLA/PBAT/SiO₂ 复合材料在不同升温速率下的 $\lg[-\ln(1-X(T))]$ 对 $\lg t$ 的关系图。由

图 10 可看出, 所有曲线均有两个不同的区域, 分别对应于聚合物的初级结晶以及次级结晶阶段。这两个结晶阶段的参数 n 和 Z_c 可从图中对应直线的斜率和截距计算得到, 计算结果列于附表 2 中, 其中, n_1 和 Z_{c1} 是初级结晶阶段的参数, n_2 和 Z_{c2} 是次级结晶阶段的参数。由附表 2 可看出, PLA 样品的 n_1 数值范围为 1.43~4.88, 复合材料样品的 n_1 数值范围为 1.31~3.71, 表明晶体生长方式均为二维生长和三维生长并存。另外, 所有样品的 n_1 均随着升温速率的增大而增大, 且 n_1 均小于 n_2 , 这是由于在次级结晶阶段, 晶体的生长模式发生了转变^[17]。此外, PLA 及其复合材料样品的 Z_{c1} 和 Z_{c2} 均随着升温速率的升高而增大, 且复合材料样品的 Z_{c1} 和 Z_{c2} 均大于 PLA 的, 尤其是在升温速率较高的情况下。

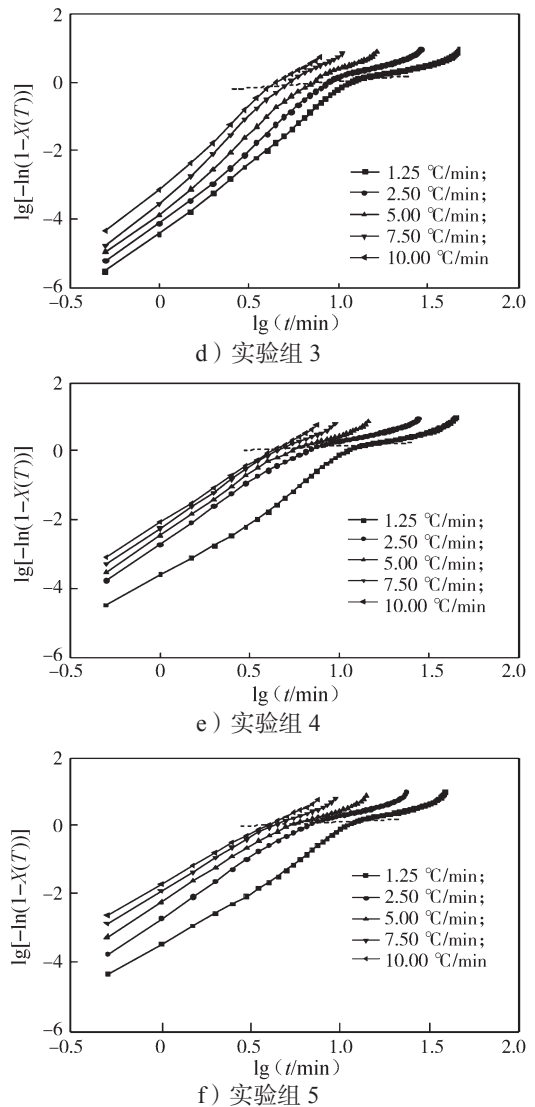
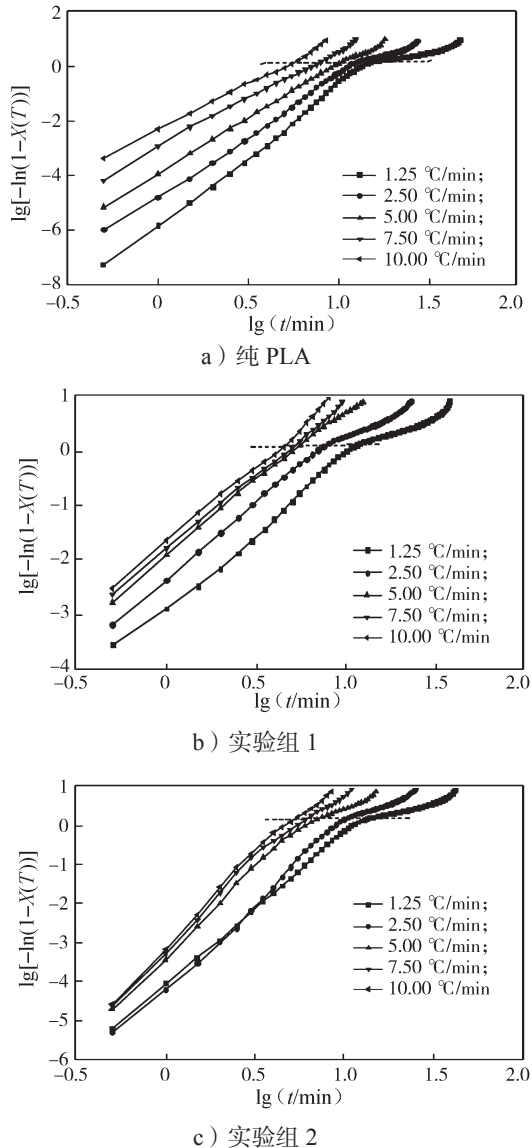


图 10 PLA 及其复合材料非等温结晶的 $\lg[-\ln(1-X(T))]$ 随 $\lg t$ 的变化曲线

Fig. 10 $\lg[-\ln(1-X(T))]$ versus $\lg t$ curves on nonisothermal crystallization of PLA and its composite

2.2.3 基于 Mo 方程的非等温结晶分析

为了找到一种可精确分析聚合物非等温结晶过程的方法, LIU 等人将 Avrami 方程与 Ozawa 方程结合起来, 提出一个新的动力学方程^[18]:

$$\ln Z_i + n \ln t = \ln K(T) - m \ln \phi, \quad (14)$$

$$\text{或 } \ln \phi = \ln F(T) - \alpha \ln t. \quad (15)$$

式中: $F(T) = [K(T)/Z_i]^{1/m}$ 为聚合物在单位结晶时间内达到一定的相对结晶度所需的升温速率; $\alpha = n/m$, 为 Avrami 指数 n 与 Ozawa 指数 m 的比值。

图 11 所示为在不同的相对结晶度下, PLA 及 PLA/PBAT/SiO₂ 复合材料的 $\ln \phi$ 对 $\ln t$ 的关系曲线。从图 11 中可以看出, 在不同的相对结晶度下, 所有

样品的关系曲线均是一条直线,表明 Mo 方程可用来准确分析样品的非等温结晶过程。动力学参数 α 和 $F(T)$ 可从图中直线的斜率和截距计算得到,结果列于表 3。从表 3 可以看出, $F(T)$ 随着相对结晶度的升高而增大,表明在单位时间内,样品达到较高的相对结晶度需要较大的升温速率。然而,参数 α 几乎不变。在相同的结晶度下, $F(T)$ 越大,说明需要的升温速率越高,这意味着聚合物的结晶速率越慢^[19]。在相同的相对结晶度下,复合材料样品的 $F(T)$ 小于纯 PLA 的,即复合材料样品的实际结晶速率大于纯 PLA 的实际结晶速率,表明 SiO₂ 提高了 PLA 的结晶速率。这些结果与利用 A. Jeziorny 改进的 Avrami 方程分析结果一致,进一步证实了纳米 SiO₂ 起到了异相成核的作用,并提高了 PLA 的结晶速率。

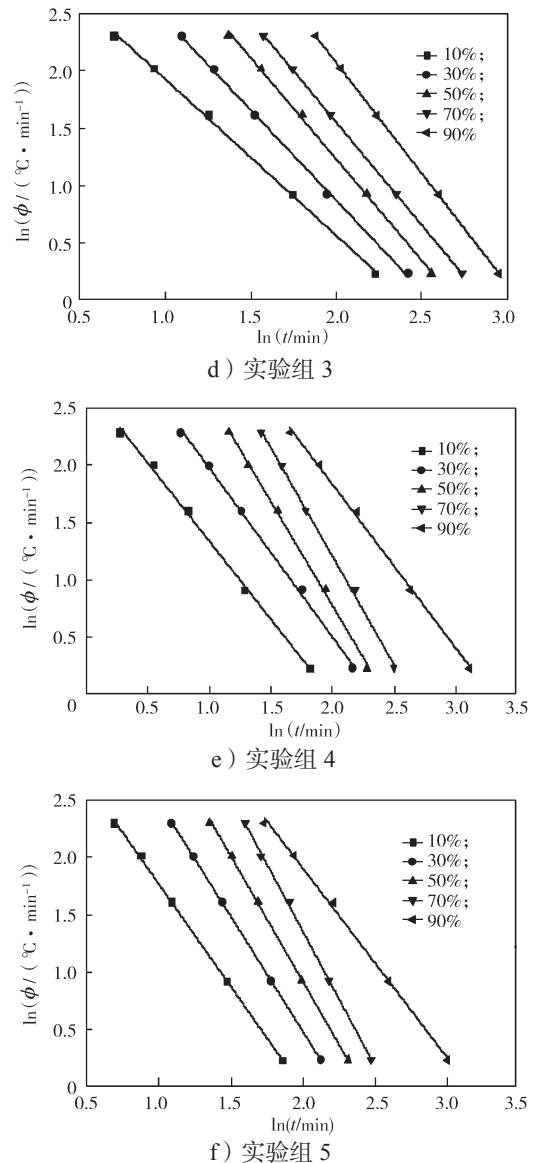
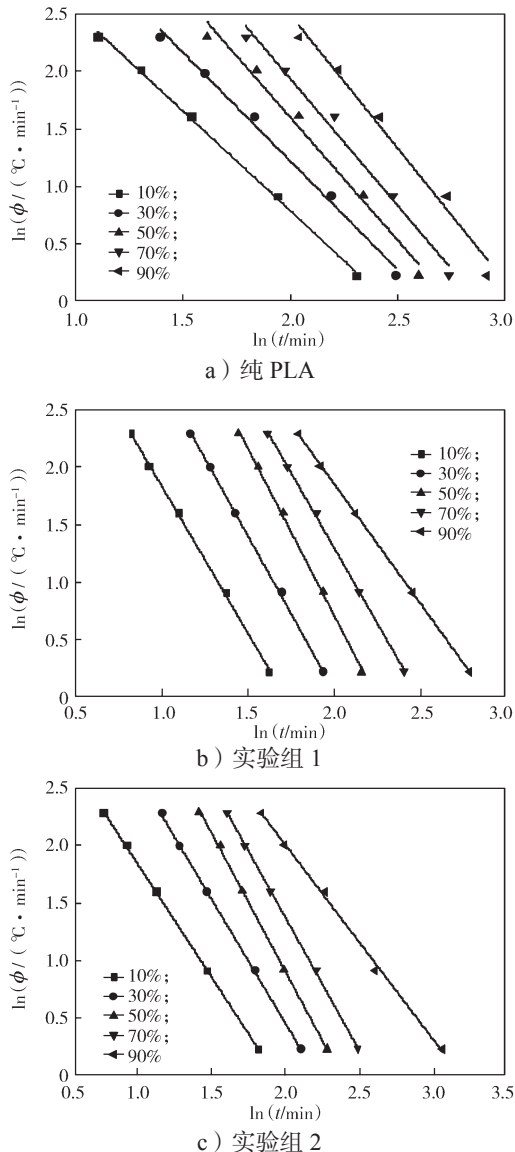


图 11 PLA 及其复合材料非等温结晶 $\ln \phi$ 随 $\ln t$ 的变化曲线

Fig. 11 $\ln \phi$ versus $\ln t$ curves on nonisothermal crystallization of PLA and its composite

2.2.4 结晶活化能

聚合物的非等温结晶活化能 (ΔE) 可用 Kissinger 方程^[20]来计算:

$$\frac{d[\ln(\phi/T_p^2)]}{d(1/T_p)} = \frac{\Delta E}{R} \quad (16)$$

式中: ϕ 为升温速率, $^{\circ}\text{C}/\text{min}$;

R 为理想气体常数, $\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$;

T_p 为结晶峰值温度, $^{\circ}\text{C}$ 。

图 12 为 PLA 及 PLA/PBAT/SiO₂ 复合材料的 $\ln(\phi/T_p^2)$ 对 $1/T_p$ 的关系曲线。由直线斜率可计算出 ΔE , 计算结果列于表 3 中。从图 12 和表 3 可知,

复合材料样品的 ΔE 数值均大于纯 PLA 的, 表明 PBAT 及 SiO₂ 的引入阻碍了 PLA 主链的链段向晶体生长表面的迁移过程。此外, 随着 SiO₂ 含量的增大, 样品的 ΔE 数值增大。 ΔE 由迁移活化能 (ΔE^*) 和成核活化能 (ΔF) 组成。 ΔE^* 是指大分子链段通过界面迁移到晶体生长表面所需的活化能, 而 ΔF 是指形成达到临界尺寸的晶核所需的活化能^[21]。该现象产生的原因主要为: 1) PBAT 聚合物中苯环结构的存在增加了链缠结, 使得 PLA 分子链段晶体生长表面的迁移受到了限制, 导致 ΔE^* 增大; 2) SiO₂ 纳米粒子可以起到异相成核的作用, 使得 ΔF 减小。复合材料样品的 ΔE 数值随着 SiO₂ 填充量的增大而增大, 表明 SiO₂ 含量的增大对 ΔE^* 增大的贡献大于其对 ΔF 减小的贡献。

表 3 PLA 及 PLA/PBAT/SiO₂ 复合材料的非等温结晶动力学参数 (基于 Mo 及 Kissinger)

实验组	$X_i/\%$	α	$F(T)$	$\Delta E/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$
纯 PLA	10	1.74	90.58	-84.71
	30	1.89	149.23	
	50	2.14	358.35	
	70	2.21	576.23	
	90	2.33	1 273.20	
1	10	2.57	83.11	-103.93
	30	2.71	136.49	
	50	2.92	305.16	
	70	2.62	408.63	
	90	2.09	425.01	
2	10	2.01	48.26	-114.64
	30	2.20	127.95	
	50	2.45	273.37	
	70	2.35	343.13	
	90	1.72	387.80	
3	10	1.36	26.61	-121.38
	30	1.58	55.42	
	50	1.77	116.20	
	70	1.79	169.26	
	90	1.93	374.35	
4	10	1.38	15.20	-122.37
	30	1.49	32.35	
	50	1.84	85.29	
	70	1.91	153.46	
	90	1.44	212.60	
5	10	1.80	14.63	-126.22
	30	2.02	25.81	
	50	2.20	84.53	
	70	2.37	141.84	
	90	1.66	186.67	

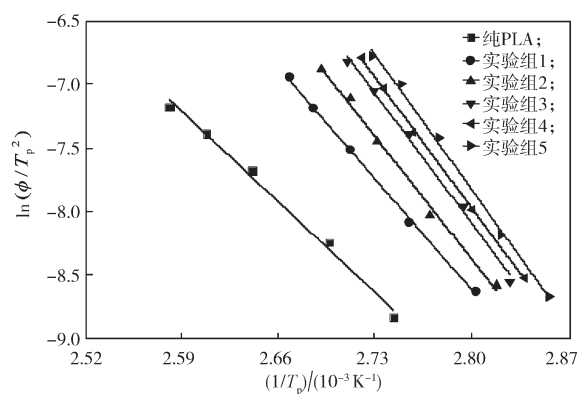


图 12 PLA 及其复合材料非等温结晶的 $\ln(\phi/T_p^2)$ 随 $1/T_p$ 的变化曲线

Fig. 12 $\ln(\phi/T_p^2)$ versus $1/T_p$ curves on nonisothermal crystallization of pure PLA and its composite

3 结论

1) 利用 Avrami 方程, 研究 PLA 及 PLA/PBAT/SiO₂ 复合材料的等温结晶动力学。研究结果表明: PLA 与其共混物的 Avrami 指数 n 值分别为 2.06~2.29 和 1.91~3.05; 样品的 $K(T)$ 、 $t_{1/2}$ 和 $\tau_{1/2}$ 均随结晶温度的升高先增大后减小, 且在低温和高温条件有着不同的结晶行为; 在同一结晶温度下, 复合材料样品的 $K(T)$ 和 $t_{1/2}$ 均高于纯 PLA 的, 说明 SiO₂ 的加入提高了 PLA 的结晶速率, 并起到了异相成核的作用, 降低了晶体生长对时间的依赖性。根据 Hoffman-Weeks 理论计算得到 PLA 及复合材料样品的平衡熔点 T_m^0 分别为 163.11, 163.56, 163.41, 165.14, 162.75, 164.74 °C。

2) 用 A. Jeziorny 改进的 Avrami 方程, 分析 PLA 及其复合材料样品的非等温结晶过程, 其 n_1 数值范围为 1.31~4.88, 表明晶体生长模式均为二维生长和三维生长并存。所有样品的 n_1 均随着升温速率的增大而增大, 且 n_1 均小于 n_2 , Z_{c1} 和 Z_{c2} 随升温速率的升高而增大, 且复合材料的 Z_{c1} 和 Z_{c2} 均大于纯 PLA 的。基于 Mo 方程分析结果与利用 A. Jeziorny 改进的 Avrami 分析结果一致, 进一步证实了纳米 SiO₂ 的引入提高了 PLA 的结晶速率。复合材料样品的结晶活化能 ΔE 均大于 PLA 的, 说明 PBAT 及 SiO₂ 的引入阻碍了 PLA 主链的链段向晶体生长表面的迁移过程。此外, 随着 SiO₂ 的含量增大, 样品的 ΔE 数值增大, 说明 SiO₂ 含量的增大对 ΔE^* 增大的贡献大于其对 ΔE 减小的贡献。

参考文献:

- [1] 金日光, 华幼卿. 高分子物理 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2000: 114.
JIN Riguang, Hua Youqing. Polymer Physics[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2001: 114.
- [2] 沈兆宏. 生物降解塑料聚乳酸的结晶改性研究 [D]. 杭州: 浙江工业大学, 2008.
SHEN Zhaohong. The Crystallization Modification Study on the Biodegradable Thermoplastic Polylactic Acid[D]. Hangzhou: Zhejiang University of Technology, 2008.
- [3] LEE Y, PORTER R S. Double-Melting Behavior of Poly (Ether Ether Ketone)[J]. Macromolecules, 1987, 20(6): 1336-1341.
- [4] 周志斌, 刘跃军, 谭海英. PLA/PBAT/PLA-g-MAH 可生物降解复合材料的形态结构与性能分析 [J]. 包装学报, 2016, 8(2): 8-14.
ZHOU Zhibin, LIU Yuejun, TAN Haiying. Morphological Structure and Properties of PLA/PBAT/PLA-g-MAH Biodegradable Composites[J]. Packaging Journal, 2016, 8(2): 8-14.
- [5] GUPTA B, REVAGADE N, HILBORN J. Poly(Lactic Acid) Fiber: An Overview[J]. Progress in Polymer Science, 2007, 32(4): 455-482.
- [6] 董丽婷, 马桃林, 罗 桥. 石墨烯 / 氧化石墨烯 - 聚乳酸的制备与表征 [J]. 包装学报, 2015, 7(1): 23-29.
DONG Liting, MA Taolin, LUO Qiao. Preparation and Characterization of Graphene/PLA and Graphene Oxide/PLA[J]. Packaging Journal, 2015, 7(1): 23-29.
- [7] RAHUL M R, AMOL V J, DOUGLAS E H. Poly(Lactic Acid) Modifications[J]. Progress in Polymer Science, 2010, 35(3): 338-356.
- [8] JONSSON H, WALLGREN E, HULT A, et al. Kinetics of Isotropic Smectic Phase Transition in Liquid Crystalline Polyethers[J]. Macromolecules, 1990, 23(4): 1041-1047.
- [9] JANIMAK J J, CHENG S Z D, ZHANG A, et al. Isotacticity Effect on Crystallization and Melting in Polypropylene Fractions: 3. Overall Crystallization and Melting Behaviour[J]. Polymer, 1992, 33(4): 728-735.
- [10] 林 彬. 聚乳酸 / 聚 (己二酸 - 对苯二甲酸 - 丁二酯) 共混物材料的制备与性能研究 [D]. 太原: 中北大学, 2012.
LIN Bin. Preparation and Properties of Biodegradable PLA/Poly(Butylene Adipate-co-Terephthalate) Blends[D]. Taiyuan: North University of China, 2012.
- [11] YASUNIWA M, TSUBAKIHARA S, IURA K, et al. Crystallization Behavior of Poly(L-Lactic Acid)[J]. Polymer, 2006, 47(21): 7554-7563.
- [12] HOFFMAN J D, WEEKS J J. Melting Process and the Equilibrium Melting Temperature of Polychlorotrifluoroethylene[J]. Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology, 1962, 66(1): 13-28.
- [13] OZAWA T. Kinetics of Non-Isothermal Crystallization[J]. Polymer, 1971, 12(3): 150-158.
- [14] WENG W G, CHEN G H, WU D J. Crystallization Kinetics and Melting Behaviors of Nylon 6/Foliated Graphite Nanocomposites[J]. Polymer, 2003, 44(26): 8119-8132.
- [15] ADDONIZIO M L, MARTUSCELLI E, SILVESTRE C. Study of the Nonisothermal Crystallization of Poly (Ethylene Oxide) /Poly(Methyl Methacrylate) Blends[J]. Polymer, 1987, 28(2): 183-188.
- [16] JEZIORNY A. Parameters Characterizing the Kinetics of the Non-Isothermal Crystallization of Poly(Ethylene Terephthalate) Determined by DSC[J]. Polymer, 1978, 19(10): 1142-1144.
- [17] DHANVIJAY P U, SHERUKDE V V, KALKAR A K. Isothermal and Nonisothermal Crystallization Kinetics of Poly(Epsilon-Caprolactone)[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2012, 124(2): 1333-1343.
- [18] LIU T, MO Z, WANG S, et al. Nonisothermal Melt and Cold Crystallization Kinetics of Poly(Aryl Ether Ether Ketone Ketone)[J]. Polymer Engineering & Science, 1997, 37(3): 568-575.
- [19] JIAO C, WANG Z, LIANG X, et al. Non-Isothermal Crystallization Kinetics of Silane Crosslinked Polyethylene[J]. Polymer Testing, 2005, 24(1): 71-80.
- [20] KISSINGER H E. Variation of Peak Temperature with Heating Rate in Differential Thermal Analysis[J]. Journal of Research of the National Bureau of Standards, 1956, 57(4): 217-221.
- [21] ALBANO C, PAPA J, ICHAZO M, et al. Application of Different Macrokinetic Models to the Isothermal Crystallization of PP/Talc Blends[J]. Composite Structures, 2003, 62(3): 291-302.

附表 1 PLA 及 PLA/PBAT/SiO₂ 复合材料等温结晶的动力学参数及平衡熔点Table 1 Kinetic parameter and T_m^0 on isothermal crystallization of PLA and its composite

实验组	$T_c/^\circ\text{C}$	n	$K(T)/\text{min}^{-1}$	$t_{1/2}/\text{min}$	$\tau_{1/2}/\text{min}^{-1}$	t_{\max}/min	$T_m/^\circ\text{C}$	$T_m^0/^\circ\text{C}$
纯 PLA	85	2.06	4.58×10^{-3}	11.47	0.09	9.92	168.09	163.11
	95	2.20	5.59×10^{-3}	8.89	0.11	7.99	166.79	
	105	2.13	9.13×10^{-3}	7.64	0.13	6.74	166.86	
	115	2.29	3.54×10^{-3}	10.02	0.10	9.16	164.82	
	125	2.28	1.52×10^{-3}	10.82	0.09	9.88	166.15	
1	85	2.25	7.48×10^{-3}	7.51	0.13	6.81	166.81	163.56
	95	1.91	1.30×10^{-2}	2.41	0.42	1.98	167.24	
	105	1.92	2.91×10^{-2}	2.08	0.48	1.71	168.19	
	115	2.31	2.53×10^{-2}	4.19	0.24	3.84	165.44	
	125	2.13	1.37×10^{-2}	10.79	0.09	9.52	166.97	
2	85	2.81	1.67×10^{-2}	8.57	0.12	8.34	167.11	163.41
	95	2.18	3.13×10^{-2}	4.15	0.24	3.71	168.05	
	105	2.09	6.78×10^{-2}	3.04	0.33	2.66	168.75	
	115	2.45	4.55×10^{-2}	7.80	0.18	7.31	163.83	
	125	2.04	1.52×10^{-2}	6.48	0.11	5.58	165.19	
3	85	2.36	7.65×10^{-3}	6.69	0.15	6.26	165.85	165.14
	95	2.04	9.99×10^{-2}	2.58	0.39	2.22	166.08	
	105	1.92	1.40×10^{-1}	2.30	0.46	1.89	169.77	
	115	2.29	1.15×10^{-2}	5.99	0.17	5.48	163.26	
	125	2.13	9.99×10^{-3}	7.29	0.10	6.44	165.00	
4	85	2.54	5.20×10^{-2}	6.86	0.15	6.51	165.78	162.75
	95	1.98	6.57×10^{-2}	3.29	0.30	2.77	166.42	
	105	2.06	8.35×10^{-2}	2.79	0.36	2.42	167.75	
	115	2.31	1.11×10^{-2}	6.02	0.17	5.51	162.59	
	125	2.36	2.19×10^{-3}	11.44	0.09	10.59	164.60	
5	85	3.05	4.62×10^{-3}	10.97	0.09	10.86	165.68	164.74
	95	2.41	8.60×10^{-3}	6.16	0.16	5.75	166.49	
	105	2.21	2.97×10^{-2}	5.02	0.20	4.51	169.25	
	115	2.48	3.87×10^{-3}	9.17	0.11	8.63	163.52	
	125	2.47	2.38×10^{-3}	12.38	0.08	11.64	166.08	

附表 2 PLA 及 PLA/PBAT/SiO₂ 复合材料的非等温结晶动力学参数

Table 2 Kinetic parameter on nonisothermal crystallization of PLA and its composite

实验组	$\phi/(^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1})$	n_1	Z_{r1}	Z_{c1}	n_2	Z_{r2}	Z_{c2}
纯 PLA	1.25	1.43	2.49×10^{-2}	5.22×10^{-4}	5.28	1.16×10^{-6}	1.79×10^{-5}
	2.50	1.94	1.01×10^{-2}	1.59×10^{-1}	4.57	1.45×10^{-5}	1.16×10^{-2}
	5.00	3.01	1.21×10^{-3}	2.61×10^{-1}	4.05	1.23×10^{-4}	1.65×10^{-1}
	7.50	4.12	2.63×10^{-3}	3.33×10^{-1}	3.51	1.13×10^{-3}	4.05×10^{-1}
	10.00	4.88	4.71×10^{-4}	4.37×10^{-1}	3.31	4.77×10^{-3}	5.86×10^{-1}
1	1.25	1.31	4.78×10^{-2}	8.79×10^{-2}	2.89	1.21×10^{-3}	4.62×10^{-3}
	2.50	1.55	4.98×10^{-2}	3.01×10^{-1}	3.03	3.34×10^{-3}	3.01×10^{-1}
	5.00	2.09	4.06×10^{-2}	5.27×10^{-1}	2.75	1.25×10^{-2}	1.02×10^{-1}
	7.50	2.94	9.82×10^{-3}	5.40×10^{-1}	2.70	1.62×10^{-2}	4.16×10^{-1}
	10.00	3.71	4.26×10^{-2}	5.79×10^{-1}	2.73	2.19×10^{-2}	6.82×10^{-1}
2	1.25	1.35	3.83×10^{-2}	7.35×10^{-2}	3.93	8.40×10^{-5}	5.49×10^{-4}
	2.50	1.77	2.24×10^{-2}	2.19×10^{-1}	4.44	6.20×10^{-5}	2.07×10^{-2}
	5.00	1.96	2.94×10^{-2}	4.94×10^{-1}	4.47	4.54×10^{-4}	2.14×10^{-1}
	7.50	2.74	1.03×10^{-2}	5.43×10^{-1}	4.67	6.33×10^{-4}	3.75×10^{-1}
	10.00	3.45	1.19×10^{-1}	5.81×10^{-1}	4.86	7.87×10^{-4}	4.89×10^{-1}

续表

实验组	$\phi /(^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1})$	n_1	Z_{t1}	Z_{c1}	n_2	Z_{t2}	Z_{c2}
3	1.25	1.32	3.62×10^{-2}	7.03×10^{-2}	4.19	3.53×10^{-5}	2.74×10^{-4}
	2.50	1.54	3.76×10^{-2}	2.69×10^{-1}	4.35	7.43×10^{-5}	2.23×10^{-2}
	5.00	2.08	1.91×10^{-2}	4.53×10^{-1}	4.46	1.65×10^{-4}	1.75×10^{-1}
	7.50	2.65	1.19×10^{-2}	5.56×10^{-1}	4.95	3.32×10^{-4}	3.44×10^{-1}
	10.00	2.91	8.44×10^{-2}	6.42×10^{-1}	4.66	8.29×10^{-4}	4.92×10^{-3}
4	1.25	1.38	3.37×10^{-2}	6.63×10^{-2}	3.50	3.37×10^{-2}	1.08×10^{-3}
	2.50	1.29	9.19×10^{-2}	3.85×10^{-1}	3.33	9.19×10^{-2}	8.63×10^{-2}
	5.00	1.77	4.91×10^{-2}	5.47×10^{-1}	3.43	4.91×10^{-2}	3.24×10^{-1}
	7.50	2.23	3.52×10^{-2}	6.40×10^{-1}	3.53	3.52×10^{-2}	5.01×10^{-1}
	10.00	2.97	1.29×10^{-2}	6.47×10^{-1}	3.41	1.29×10^{-2}	6.16×10^{-1}
5	1.25	1.44	3.14×10^{-2}	6.27×10^{-2}	3.36	2.76×10^{-4}	1.42×10^{-3}
	2.50	1.45	6.54×10^{-2}	3.36×10^{-1}	3.36	2.01×10^{-3}	8.33×10^{-2}
	5.00	1.90	3.67×10^{-2}	5.16×10^{-1}	3.16	5.82×10^{-2}	3.57×10^{-1}
	7.50	2.16	4.05×10^{-2}	6.52×10^{-1}	3.06	1.21×10^{-2}	5.55×10^{-1}
	10.00	2.59	2.77×10^{-2}	6.99×10^{-1}	2.94	1.88×10^{-2}	6.72×10^{-1}

Crystallization Kinetics Research on PLA/PBAT Composites System Filled with Modified Nano-SiO₂

ZHOU Zhibin¹, LIU Yuejun^{1,2}, LIU Xiaochao¹

(1. Key Laboratory of New Materials and Technology for Packaging, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China;

2. Key Laboratory of Polymer Processing Principle and Application, Xiamen University of Technology, Xiamen Fujian 361024, China)

Abstract: The isothermal crystallization kinetics of PLA and PLA/PBAT/SiO₂ composites were investigated by Avrami equation. The results showed that Avrami Indexes(n) of PLA and PLA/PBAT/SiO₂ composites were 2.06~2.29 and 1.91~3.05 respectively. The crystallization constant $K(T)$, semi-crystallization time $t_{1/2}$ and crystallization rate $\tau_{1/2}$ were firstly increased and then decreased with the increasing crystallization temperature. The $K(T)$ and $t_{1/2}$ of PLA/PBAT/SiO₂ composites were higher than those of pure PLA at the same crystallization temperature. Simultaneously, the non-isothermal crystallization kinetics of PLA and PLA/PBAT/SiO₂ composites were investigated by Avrami equation with Jeziorny improvement, while n_1 values were ranged from 1.31 to 4.88, indicating the coexistence of two-dimensional and three-dimensional growth in crystal growth pattern. The n_1 , Z_{c1} and Z_{c2} of all samples were increased with increasing heating rate, and n_1 was less than n_2 . The result of analysis based on Mo equation was coincident with Avrami equation with Jeziorny improvement, which further indicated that the introduction of nano-SiO₂ increased the crystallization rate of PLA. The crystallization activation energy ΔE of PLA/PBAT/SiO₂ composites was greater than that of pure PLA, indicating that the introduction of PBAT and nano-SiO₂ hindered the migration process of the segment in the main chain of the PLA to the crystal growth on the surface.

Keywords: poly(lactic acid); poly (butylene adipate-co-terphthalate); nano-SiO₂; crystallization kinetics